

ZIRCONIA EN POLVO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL: INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS

J. Quiñones¹ y Y. Ng Lee²

¹Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar

²Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela

A.P. 48174. Los Chaguaramos, Caracas 1041 A. Venezuela

E-mail: 98-80371@usb.ve; ynglee@física.ciens.ucv.ve

Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto de los parámetros de síntesis, tales como, el agente precipitante, tiempo de digestión a 100 °C, método de secado, y temperatura de calcinación del hidróxido, sobre el área superficial y la estructura cristalina de la zirconia en polvo. Se utilizó el método de precipitación de una solución acuosa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, sobre las bases KOH, NaOH o NH_4OH (muestras K, Na y NH_4 respectivamente). Las muestras K presentaron los mayores valores de área superficial específica, siendo la máxima de 204 $m^2 \cdot g^{-1}$, correspondiente a la muestra K-20-500 (precipitada sobre KOH, con 20 h de digestión a 100 °C, y calcinada a 500 °C durante 12 horas). La digestión de los precipitados en la solución madre, es el proceso clave para obtener polvos de zirconia de alta área superficial. La fase cristalina de la zirconia depende tanto del agente precipitante, como del tiempo de digestión. Las muestras K y Na poseen estructura tetragonal. El secado por liofilización del precipitado sobre NH_4OH , sin digestión, aumentó el área superficial y promovió la formación de la fase tetragonal.

Palabras claves: Síntesis de ZrO_2 , ZrO_2 precipitada, digestión de $Zr(OH)_2$, ZrO_2 como soporte catalítico

Abstract

In this work the effect of parameters such as precipitating agent, digestion time at 100 °C, drying method and calcination temperature of the zirconia hydroxide on the surface area and the crystal structure of zirconia was studied. Samples were prepared by precipitation from aqueous solutions of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, with KOH, NaOH or NH_4OH (K, Na and NH_4 series, respectively). Sample K-20-500 (KOH precipitation, 20 h digestion at 100 °C, calcined at 500 °C for 12 h) had the higher specific surface area, 204 $m^2 \cdot g^{-1}$. Digestion of the hydroxide precursors is the key to produce high surface zirconia. The crystal phase of zirconia depends on digestion and the precipitating agent. Series K and Na digested showed tetragonal structure. The freeze drying of NH_4 samples without digestion, increased the surface area and promoted the tetragonal phase.

Keywords: ZrO_2 synthesis, precipitated ZrO_2 , digestion of $Zr(OH)_2$, ZrO_2 as a catalyst support.

1. Introducción

El óxido de zirconio es un material cerámico con un alto punto de fusión (2700 °C), baja conductividad térmica, alta resistencia a la corrosión y estable bajo condiciones oxidantes o reductoras [1]. Dopada se utiliza en aplicaciones estructurales y eléctricas, tales como, cubrimientos de barrera térmica, sensores de oxígeno, celdas de combustibles de óxidos sólidos, catalizadores y soportes catalíticos [1,2,3].

En particular, es un importante soporte catalítico porque posee propiedades ácidas y básicas. Por ejemplo, la zirconia sulfatada S- ZrO_2 , es un catalizador superácido adecuado para las reacciones de isomerización de hidrocarburos, acoplamiento oxidativo de metano, reacción de Fischer-Tropsch, manufactura de peróxido de hidrógeno, alquilación

y otras reacciones de importancia industrial [4,5].

Además, se ha estudiado su uso en reacciones de hidrotratamiento, en la obtención de gas de síntesis o de productos oxigenados [5,6,7,8,9].

Una de las limitaciones del uso de zirconia como soporte catalítico, es la baja área superficial, < 50 $m^2 \cdot g^{-1}$, del material disponible comercialmente [10]. Otra limitación es que la fase cristalina afecta la actividad catalítica, y la zirconia sufre una transformación de tetragonal a monoclinica (fase estable) por encima de 600-700 °C, por lo que es necesario prepararla con estabilidad estructural a más alta temperatura.

Mercera y col. [1], mostraron que se puede obtener zirconia de alta área superficial específica, con una estructura mesoporosa bien desarrollada, mediante la precipitación de geles preparados a partir de sales de zirconio. Sin embargo, la estabilidad térmica de las muestras de zirconia

predominantemente monoclinica, no resultó ser satisfactoria.

El área superficial específica BET obtenida después de una calcinación a 450 °C, ($111 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), disminuyó marcadamente de su valor original cuando se calcinó por encima de 850 °C. Esto fue explicado a través de dos procesos que pueden ocurrir al aumentar la temperatura de calcinación: (1) crecimiento de cristales, junto con la transformación de la fase tetragonal (metaestable) a monoclinica y (2) sinterización inter-cristalina, es decir, aglomeración, formación de cuellos entre partículas y crecimiento.

Chuah y col. [10,11,12], reportan que con la variación de los parámetros en el proceso de precipitación, (como por ejemplo, el orden en que se adicionan los reactantes, el pH de la solución, tiempo y temperatura de la digestión y envejecimiento de los precipitados en la solución madre), se puede obtener una zirconia en polvo de alta área superficial y estable térmicamente hasta la temperatura de 1000 °C, sin necesidad de agregar otros óxidos o dopantes.

En el método de precipitación, el pH de la solución tiene influencia sobre las fases cristalinas de la zirconia. Denkwicz y col. [13], indican que bajo tratamiento hidrotérmico de nitrato de zirconio, entre 110 y 200 °C, se forma zirconia con estructura monoclinica cuando se hace la precipitación a pH bajos, < 2, mientras que a pH altos, >10, se forma zirconia tetragonal.

El desarrollo de una metodología para obtener ZrO_2 de alta área superficial controlando las condiciones del proceso de síntesis, permite hacer adaptaciones a las necesidades particulares de la reacción a catalizar, lo cual brinda al mismo tiempo, la posibilidad de obtener mejoras en los procesos catalíticos de industrias tan importantes, como la petrolera y petroquímica.

El objetivo de la presente investigación fue la obtención de ZrO_2 en polvo, de alta área superficial y fases cristalinas estables, adecuados para ser usados como soportes catalíticos de metales, a través del estudio de la influencia de las condiciones de preparación, tales como el agente precipitante, tiempo de digestión a 100 °C, método de secado del precipitado y temperatura de calcinación del hidróxido.

2. Procedimiento Experimental

2.1. Preparación

El hidróxido de Zirconio, se obtuvo a partir de una solución al 10% de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Riedel Haën, 99,5%) en agua desionizada, la cual fue agregada a una solución 5M de las bases precipitantes NaOH, KOH o NH_4OH , de pH 14, 14 y 10 respectivamente. Se tomaron muestras sin digerir, y otras se dejaron en digestión en la solución madre a 100°C. Cada uno de los precipitados fue filtrado con una solución de nitrato de amonio diluido, hasta la verificación de la

ausencia de iones cloruros, mediante una prueba con nitrato de plata al 0,1N. Posteriormente se lavaron los precipitados con agua desionizada. Todas las muestras fueron secadas por evaporación en estufa a 100°C por 24 h, a excepción de los hidróxidos precipitados con NH_4OH , donde se tomó una muestra sin digerir para ser secada por la técnica de liofilización. Los hidróxidos obtenidos fueron sometidos a calcinaciones sucesivas en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, dejándolas por 12 h en las temperaturas finales alcanzadas en el intervalo de 500 °C a 850 °C. En la Figura 1 se muestra en forma esquemática el procedimiento seguido en la preparación de ZrO_2 por el método de precipitación utilizado.

2.2. Caracterización

La caracterización estructural de los óxidos se realizó mediante difracción de rayos x de polvo (DRX), con un difractómetro Philips PW 1050/25, y radiación Cu K α . La velocidad de barrido fue de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. La identificación de las fases se llevó a cabo por comparación de los patrones de difracción de rayos x obtenidos con aquellos de las fichas de la base de datos JCPDS Powder Diffraction File. El área superficial específica, se determinó por el método de adsorción de N_2 de un punto a 77 K (método BET). Las medidas se realizaron en un equipo marca Ströhlein. Las muestras fueron pre-tratadas, antes de realizar las medidas de área, calentándolas a 200°C por 2 h, en flujo de nitrógeno. Los contenidos de potasio y sodio fueron determinados mediante la técnica de emisión atómica de llama, usando un espectrómetro marca GBC, modelo Avanta.

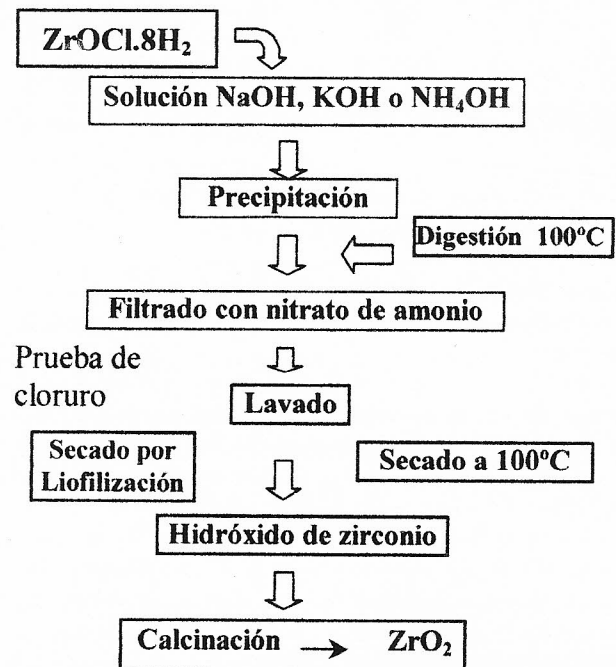


Fig. 1: Esquema de preparación de ZrO_2 por el método de precipitación

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los valores de las áreas superficiales específicas y las fases cristalinas de las ZrO_2 en polvo obtenidas por precipitación con las bases estudiadas, bajo diferentes tiempos de digestión y método de secado (evaporación y liofilización) del hidróxido precursor, sometido a calcinaciones en el intervalo de temperaturas de 500°C-850°C.

Tabla 1: Áreas BET y fases cristalinas de las ZrO_2 en polvo obtenidas a diferentes condiciones de preparación

Muestra (A-1L-2)	Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Fases
K-0-500	25	T
K-20-500	204	T
K-30-500	191	T
K-48-500	200	T
K-0-850	2	M
K-20-850	49	T
Na-0-500	22	T
Na-20-500	165	T
Na-0-850	17	M
Na-20-850	32	T
NH_4 -0-500	19	M
NH_4 -20-500	45	M + T
NH_4 -30-500	58	M + T
NH_4 -0-650	12	M
NH_4 -0-850	9	M
NH_4 -0-950	5	M
NH_4 -0L-500	58	T
NH_4 -0L-650	38	M
NH_4 -0L-850	24	M
NH_4 -0L-950	29	M

La nomenclatura (A-1L-2) utilizada para las muestras, es: A, corresponde al agente precipitante (K, Na y NH_4); 1, es el tiempo de digestión a 100°C (horas); L, se coloca cuando el precipitado es secado por liofilización, sin símbolo en el caso del secado por evaporación; 2 es la temperatura de calcinación en °C. La notación dada a las fases estructurales encontradas por DRX, son: T cuando la muestra posee estructura tetragonal [14] y M para la monoclinica [15].

3.1 Efecto del agente precipitante

Las muestras K-0-500 y Na-0-500 tienen estructura tetragonal, mientras que la NH_4 -0h-500 presentó estructura monoclinica. Estas diferencias, indican que el agente precipitante tiene influencia sobre la estructura de la zirconia final, lo cual podría estar relacionado con el pH dado por los agentes precipitantes. Esto coincide con lo planteado por Denkwicz y col [13], en donde a pH

alcalinos la estructura del gel posee una condición de energía que favorece la formación de la fase metaestable tetragonal. Otra posible explicación es que el hidróxido de zirconio es un intercambiador de cationes a pH alcalinos. De modo que, los cationes Na y K además de actuar como iones contrarios, pueden permanecer después de la calcinación, lo cual podría favorecer la estabilidad de la fase tetragonal [12].

3.2 Efecto de la digestión y calcinación a 500°C

En la Figura 2 se presentan los valores de área superficial específica en función del tiempo de digestión de las muestras ZrO_2 en polvo, obtenidas con los tres agentes precipitantes y calcinadas a 500 °C. En todos los casos, la digestión del hidróxido precursor, produce un gran aumento del área superficial de la ZrO_2 .

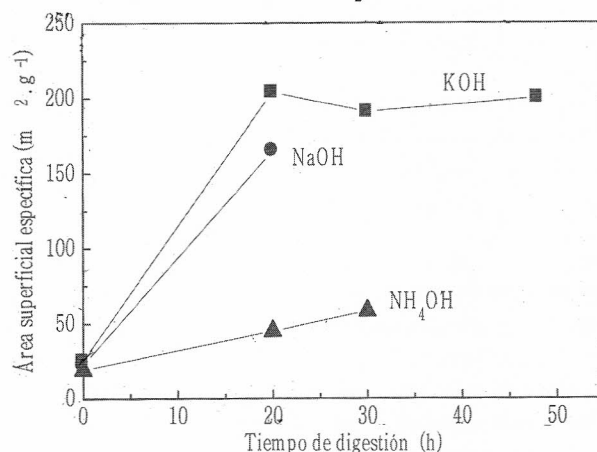


Fig. 2: Áreas superficiales específicas en función del tiempo de digestión, de las muestras ZrO_2 obtenidas por precipitación sobre KOH, NaOH o NH_4OH , calcinadas a 500 °C

Al comparar las áreas superficiales específicas de los óxidos obtenidos con 20 h de digestión y calcinados a 500 °C, se tiene la siguiente relación de áreas BET de las muestras: $K > Na > NH_4$, presentando la muestra K-20-500 el mayor valor, de 204 $m^2 \cdot g^{-1}$.

El efecto de la digestión también se evidencia en los patrones de difracción de rayos x de las muestras K, (Figura 3) donde se observa un ensanchamiento de los picos con tiempos de digestión de 20, 30 y 48 horas, con respecto al de 0 h de digestión. Este hecho sugiere una disminución de la cristalinidad, o del tamaño de cristales con la digestión. Sin embargo, la digestión a tiempos mayores de 20 horas, no produce un mayor ensanchamiento de los picos de los patrones de difracción de rayos x, tampoco se tienen cambios significativos en los valores de área superficial específica.

En el caso de la muestra Na-20-500 el área BET fue de 165 $m^2 \cdot g^{-1}$. El efecto de la digestión sobre la cristalinidad para las muestras Na, Figura 4, es similar al observado para las muestras K.

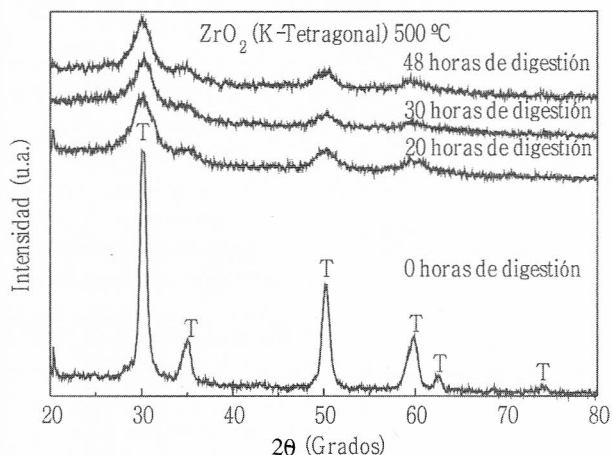


Fig. 3: Patrones de difracción de rayos x de las muestras ZrO_2 (K), con 0, 20,30, y 48 horas de digestión, calcinadas a 500°C.

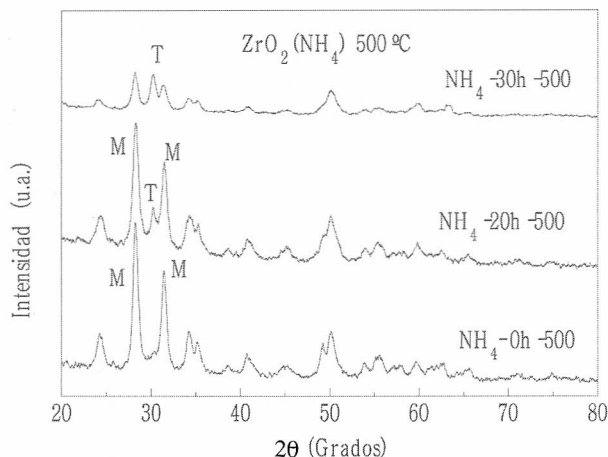


Fig. 5: Patrones de difracción de rayos x de las muestras ZrO_2 (NH_4) a 0h, 20h y 30h de digestión calcinadas a 500 °C.

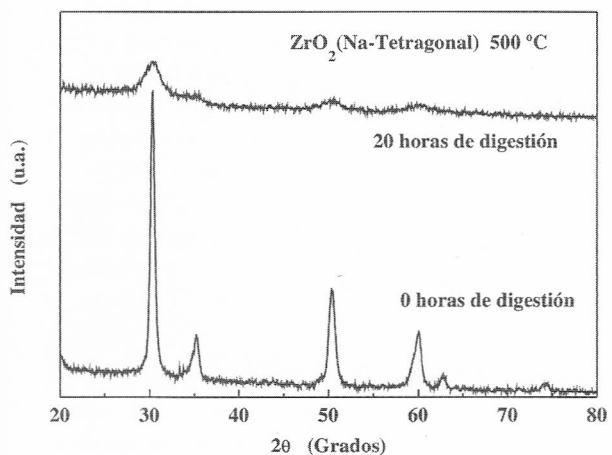


Fig. 4 : Patrones de difracción de rayos x de las muestras ZrO_2 (Na), con 0 y 20 horas de digestión, calcinadas a 500°C.

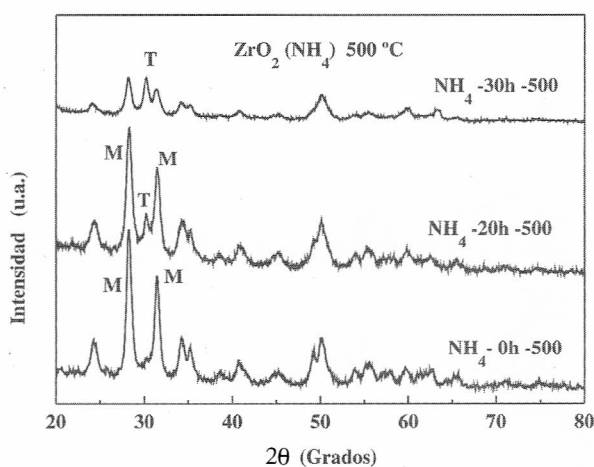


Fig. 6: Patrones de difracción de rayos X de las muestras: a) NH_4 -0-500 y b) NH_4 -0L-500.

Para las muestras NH_4 es interesante notar que, a la temperatura de 500°C, la digestión por 20 y 30 h produce la presencia de la fase tetragonal junto con la monoclinica, Figura 5. También se observa el aumento en las áreas superficiales de 19 $m^2.g^{-1}$ a 45 y 58 $m^2.g^{-1}$, respectivamente.

3.3 Efecto del método de secado

Para estudiar el efecto del método de secado del precipitado sobre las propiedades de la zirconia, las muestras precipitadas sobre NH_4 sin digestión, fueron secadas mediante dos métodos diferentes, evaporación a 100 °C y liofilización. En la Figura 6 se muestran los patrones de difracción de rayos x de las muestras ZrO_2 : (a) NH_4 -0-500, secada por evaporación a 100 °C y (b) NH_4 -0L-500, secada por liofilización. La muestra de zirconia obtenida por liofilización del precipitado y calcinada a 500 °C, tiene un valor de área superficial de 58 $m^2.g^{-1}$ y estructura tetragonal, mientras que la obtenida por evaporación, posee un área mucho menor, 19 $m^2.g^{-1}$ y estructura monoclinica.

En efecto, el secado por liofilización del precipitado sobre la base NH_4OH , permite la obtención de ZrO_2 de estructura tetragonal, constituido por partículas de menor tamaño, con una relación superficie/volumen mayor y de alta área superficial.

3.4 Efecto de la temperatura de calcinación

En la Figura 7, se grafica los valores de área superficial específica en función de la temperatura de calcinación, de la muestra NH_4 -0 secada por evaporación, y NH_4 -0L, secada por liofilización. Aunque la liofilización permite la obtención de mayores áreas superficiales en las muestras sin digestión, hay un efecto de disminución de los valores cuando aumenta la temperatura de calcinación, debido probablemente a la sinterización y crecimiento de granos en los polvos de zirconia.

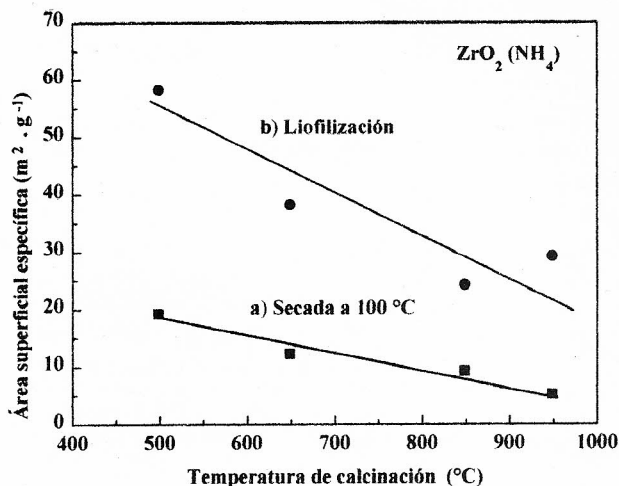


Fig. 7: Áreas superficiales específicas de las muestras NH_4 calcinadas a 500 °C, precipitadas sin digestión, secadas a) por evaporación a 100°C, b) por liofilización

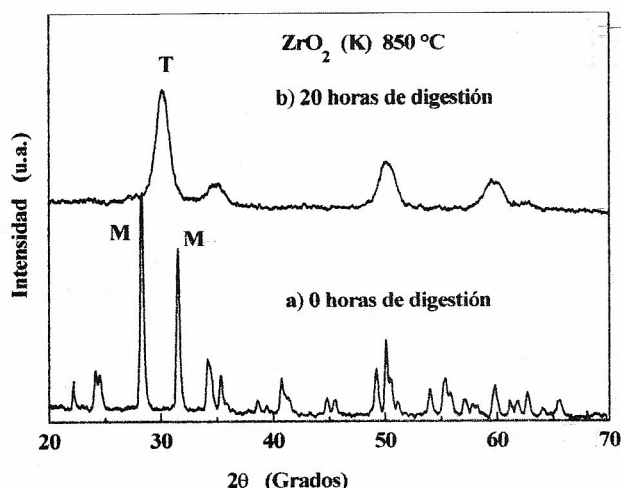


Fig. 8a: Patrones de difracción de rayos x de las muestras ZrO_2 (K) sin digestión y digerida 20 h, calcinadas a 850 °C.

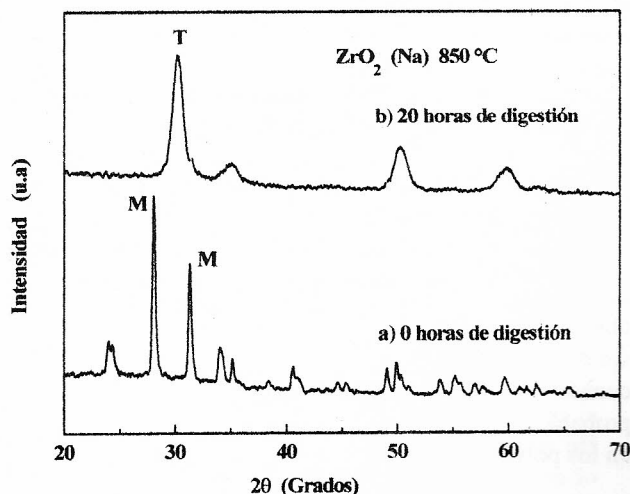


Fig. 8b: Patrones de difracción de rayos x de las muestras ZrO_2 (Na) sin digestión y digerida 20 h, calcinadas a 850 °C.

De manera similar, para las muestras K y Na después de una calcinación a 850 °C, el área superficial disminuye. Los valores de área superficial para las muestras K-20-850 y Na-20-850, disminuyeron (en comparación con los obtenidos después de calcinar a 500°C, Tabla 1) a 32 y 49 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, esta disminución fue menos marcada que para el caso de las muestras sin digestión.

3.5 Efecto de la digestión y calcinación a 850 °C

En las Figuras 8a y 8b se muestran los patrones de difracción de rayos x de las muestras K y Na, sin digestión y con 20 h de digestión, calcinadas a 850 °C. Se puede observar, que la muestra sin digestión a 850 °C se ha transformado totalmente a monoclínica, mientras que el ZrO_2 de la muestra con digestión, posee estructura tetragonal en un 100 %. La digestión favorece la presencia de ZrO_2 monofásica con estructura tetragonal cuando se calina hasta 850 °C. Este hecho notable estaría asociado a la presencia de los cationes K y Na. En efecto, el análisis químico del hidróxido K-0 fue de 3% K y para el hidróxido Na-0, fue de 1% Na. En las muestras con 20 h de digestión, se incrementan los porcentajes de potasio y sodio a 5 %. La digestión de los hidróxidos en las bases NaOH y KOH, favoreció la introducción de contenidos más altos de los cationes K y Na en la estructura final de la zirconia, los

4. Conclusiones

Zirconia en polvo de alta área superficial ($>100\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ha sido preparada por el método de precipitación, usando hidróxido de potasio o de sodio como agente precipitante. La digestión del precipitado en la solución madre a 100 °C, es el proceso clave para obtener polvos de zirconia de alta área superficial. La fase cristalina de la zirconia depende del agente precipitante y del tiempo de digestión. La presencia de K y Na, tiene un efecto importante en la estabilización de la fase tetragonal y el área superficial a alta temperatura. El secado por liofilización del precipitado sobre NH_4OH , sin digestión, aumentó el área superficial y promovió la formación de la fase tetragonal. El efecto del aumento de la temperatura de calcinación fue el de una disminución del área superficial debido probablemente a efectos de sinterización en el material.

5. Referencias

1. P.D.L. Mercera, J.G. van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf y J.R.H. Ross, *Applied Catalysis*, 71 (1991) 363-391.
2. T. Yamaguchi, *Catalysis Today*, 20 (1994) 199-218.
3. K. Tanabe y T. Yamaguchi, *Catalysis Today*, 20 (1994), 185-198.
4. G. D. Yadav y J. J. Nair, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, (1999), 1-48.

5. C. Su, J. Li, D. He, Z. Cheng y Q. Zhu, *Applied Catalysis A: General*, 202 (2000), 81-89.
6. Y. Ma, Q. Sun, D. Wu, W. Fan, Y. Zhang y J. Deng., *Applied Catalysis A: General* 171 (1998), L:45-55.
7. M.E.S. Hegarty, A.M. O'Connor y J.R.H. Ross, *Catalysis Today* 42 (1998) 225-232.
8. H.Y.Wang y E. Ruckenstein, *Applied Catalysis A: General* 204 (2000)143-152.
9. J. Wei, B. Xu, J. Li, Z. Cheng y Q. Zhu, *Applied Catalysis A: General* 196 (2000) L167-L172.
10. G.K. Chuah y S. Jaenicke, *Applied Catalysis A: General* 163 (1997) 261-273.
11. G.K. Chuah , S. Jaenicke, S.A. Cheong y K.S. Chan, *Applied Catalysis A: General* 145 (1996) 267-284K.
12. G.K. Chuah, *Catalysis Today*, 49, (1999),131-139.
- 13.R.P.Denkewicz Jr., K.S. TenHuisen y J.H. Adair, *J. Mater Res.*, 5 (1990), 2698.
14. CPDS Powder Diffraction File. Ficha N° 17-0923. PDFWIN versión 1.3 (1997).
15. S Powder Diffraction File. Ficha N°. 37-1484. PDFWIN versión 1.3 (1997).