

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA INCLUSIÓN DEL Sm^{3+} EN ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ SINTETIZADOS POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO SOBRE LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES Y LA REDUCIBILIDAD.

Rosario Suarez Anzorena^{1*}; Fernando F. Muñoz¹; Susana Larrondo^{1,2}

¹UNIDEF, MINDEF, CONICET, Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, J.B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina..

²Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

*rosariosuarezanzorena@gmail.com

Los óxidos mixtos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ son excelentes catalizadores para reacciones de oxidación [1]. El óxido $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ mostró tener excelentes propiedades redox, catalíticas y electrocatalíticas. Asimismo, se observó la importancia de mejorar su capacidad de reducción, especialmente cuando el metano es utilizado como combustible [2]. El dopado del CeO_2 con Sm^{3+} ha sido utilizado para mejorar la movilidad de los iones oxígeno dentro de la red cristalina al formar vacancias de oxígeno [3]. Se propone, la sustitución parcial del Zr^{4+} con Sm^{3+} en la estructura del óxido mixto resultando en óxidos de composición nominal $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ con $x=0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$. El método hidrotérmico se utilizó para obtener sólidos con alta superficie específica, porosidad y lograr una distribución homogénea de los cationes en la red. Los reactivos utilizados fueron $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (urea), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las condiciones de reacción fueron 8h a 180 °C, una relación molar urea:cationes metálicos 6:1 y un grado de llenado del volumen del reactor del 57%. Los sólidos calcinados a 535 °C, fueron caracterizados por difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y reducción a temperatura programada con hidrogeno ($\text{H}_2\text{-TPR}$).

Los difractogramas muestran una fase única correspondiente a la estructura de tipo fluorita característica del CeO_2 con simetría en el pico de máxima intensidad (111) y corrimiento de la posición de este pico a menores valores de 2θ a medida que aumenta el contenido de Sm. El parámetro de red obtenido mediante el refinamiento de Rietveld muestra un incremento lineal con el contenido de Sm en la red, en concordancia con la ley de Vegard y en buen acuerdo con los valores obtenidos con la ecuación experimental de Kim [4]. Todas las muestras resultan de tamaño de cristalita nanométrico (<11 nm) y creciente con el aumento del Sm en la red, sin micro deformaciones apreciables de la estructura cristalina. Las micrografías SEM muestran que los sólidos de morfología esférica rugosa aumentan su tamaño de partícula, se desaglomeran y definen mejor su morfología con el aumento de Sm en la red. Los ensayos de $\text{H}_2\text{-TPR}$ presentan dos picos uno a bajas temperaturas (≈ 500 °C) y otro a altas temperaturas (≈ 750 °C), correspondientes a la reducción del Ce^{4+} superficial y bulk respectivamente [2]. Se observa una fuerte influencia de la incorporación de Sm^{3+} y del tamaño de cristalita nanométrico en el corrimiento del máximo del pico, relacionado con la reducción del Ce^{4+} superficial, a menores temperaturas. Es importante remarcar que, el dopado entre un 4-6% at. de Sm produce un aumento de la cinética de reducción de los óxidos en todo el rango de temperaturas ensayados (20-900 °C). Sin embargo, y por disminución del contenido de cationes reducibles, la inclusión del catión trivalente produce un detrimento del porcentaje de reducción total de las muestras.

Palabras clave: CeO_2 dopado; Zr; Sm; hidrotérmico, XRD; $\text{H}_2\text{-TPR}$.

[1] G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kašpar, M. Graziani, *Stud Surf Sci Catal.*, 116 (1998) 185-195.

[2] M.G. Zimicz, D.G. Lamas, S. A. Larrondo, *Catal. Commun.*, 15 (2011) 68-73.

[3] J. Koettgen, S. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 14291-14321.

[4] Kim D., *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (8) (1989) 1415-1421.