



Influencia del grupo alcoxi en la síntesis de óxido cobaltosico para la reducción de óxidos de nitrógeno

Influence of the alkoxy group on the synthesis of cobaltosic oxide for the reduction of nitrogen oxides

Quintana Melgoza Juan Manuel , Flores Sánchez Luis Antonio 

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, C.P. 22390. Tijuana, Baja California, México

Autor de correspondencia: Juan Manuel Quintana Melgoza, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional C.P. 22390. Tijuana, Baja California, México. E-mail: quintana@uabc.edu.mx. ORCID: 0000-0002-3738-0612

Recibido: 20 de Septiembre del 2017 **Aceptado:** 23 Noviembre del 2017 **Publicado:** 01 de Enero del 2018

Resumen. - Presentamos una nueva metodología para la síntesis de óxido cobaltosico (Co_3O_4). Los materiales se prepararon haciendo reaccionar alcoholes de un carbono (C_1) a cuatro carbonos (C_4) de cadena lateral con sodio metálico y nitrato de cobalto hexahidrato, respectivamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ con flujo de helio. Como efecto de los hidrocarburos de cadena larga, C_4 es el mejor precursor de Co_3O_4 , debido a su área superficial más alta que la obtenida por precursores C_1 , C_2 , C_3 . Y todos los catalizadores alcanzaron la conversión de NO a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en el intervalo de 69.9% a 97.5% . Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), tamaño promedio de los cristales, área superficial, espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras clave: Óxido Cobaltosico; Alcoholes; Área Superficial; Reducción de Óxido Nítrico.

Abstract. - We present a new methodology for cobaltosic oxide (Co_3O_4) synthesis. The materials were prepared by reacting alcohols of one-carbon (C_1) to four-carbons (C_4) of lateral chain with metallic sodium and cobalt nitrate hexahydrate, respectively at $600\text{ }^\circ\text{C}$ under helium stream. As effect of long chain hydrocarbons, C_4 is the best precursor of Co_3O_4 , because of its higher surface area than the obtained by C_1 , C_2 , C_3 precursors. And all the catalysts achieved NO conversion at $400\text{ }^\circ\text{C}$ in the range of 69.9% to 97.5% . The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), average crystal size, surface area, energy dispersive spectroscopy (EDS), and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Cobaltosic Oxide; C_1 - C_4 Alcohols; Surface Area; Nitric Oxide Reduction.



1. Introducción

La estructura tipo espinela de Co_3O_4 se ha estudiado en sus posibles aplicaciones como depósito sobre películas semiconductoras y ferromagnéticas [1], soporte en la mezcla $\text{CuO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ para la producción de hidrógeno [2], como soporte en el sistema $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ para la degradación compuestos orgánicos tóxicos presentes en agua [3], como soporte catalítico de óxido de cerio $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ para la oxidación de CO [4]. Además, se han reportado algunos métodos para la síntesis de Co_3O_4 , por ejemplo: descomposición térmica del hidrato de cobalto [1, 3], co-precipitación [2], impregnación húmeda incipiente de Co_3O_4 en un soporte catalítico [5], precipitación [6], sol-gel [3] e hidrotérmico [7]. Como podemos ver en este trabajo, la síntesis de óxidos de cobalto por reacción de desplazamiento de Na por Co, seguido de tratamiento térmico se puede obtener Co_3O_4 por un método fácil, barato y con posible actividad en la reducción de óxido nítrico NO con monóxido de carbono CO, los contaminantes mayoritarios del aire (72 %) [8].

El objetivo de este trabajo es sintetizar Co_3O_4 por reacción de desplazamiento de Na por Co en metóxido de Na, etóxido de Na, propóxido de Na y butóxido de Na, seguido de tratamiento térmico para obtener 4 materiales con actividad variable en la reducción de NO con CO a CO_2 y N_2 .

2. Metodología

2.1. Síntesis de óxidos de cobalto

Los óxidos de cobalto se sintetizan a partir de 3.0 g de los compuestos: metóxido, etóxido, propóxido y butóxido de cobalto a $600\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, durante 1 h en flujo de helio a $20\text{ mL}/\text{min}$. Los materiales obtenidos se etiquetan como catalizadores: Co_1 , Co_2 , Co_3 y Co_4 .

2.2. Caracterización del material

La composición elemental y estructura morfológica de las partículas sintetizadas se analizan por EDS y SEM en un JEOL 5300. Las muestras se recubren con oro para evitar los efectos de acumulación de carga sobre la superficie. XRD se utiliza para identificar las fases cristalinas y para medir sus tamaños de cristal, para

ello, se emplea un difractómetro Philips con radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ (40 kV, 30 mA), con una longitud de onda de 0.154 nm . Las fases cristalinas se corroboran en la base de datos cristalográficos JCPDS-ICDD de difracción de polvo [9]. El tamaño promedio cristalino de los catalizadores Co_1 , Co_2 , Co_3 y Co_4 se estima a partir del ancho medio de pico (311), respectivamente, utilizando un análisis estándar de Scherrer [10]. La superficie se mide con un equipo Gemini 2360 de Micromeritics por adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando la isoterma BET [11].

3. Resultados

3.1. Difracción por rayos-X

En la Figura 1 se presenta los patrones por XRD del material Co_1 , Co_2 , Co_3 y Co_4 y el patrón por XRD de Co_3O_4 (T) de referencia cristalográfica en la base de datos JCPDS-ICDD 42-1467 [9]. Como se puede ver, la concordancia de señales entre los espectros de síntesis $\text{Co}_1 - \text{Co}_4$ y reportado T es excelente y conduce a la confirmación de la fase cristalina de Co_3O_4 sintetizado. En la Figura 2 se muestra la celda unitaria cúbica centrada de cara del Co_3O_4 tipo espinela normal, simulada en el programa PCW versión 2.4 [12].

3.1. Características de los cristales Co_3O_4

El tamaño cristalino, el área superficial, el tamaño de partícula y la actividad catalítica en la reducción de NO con CO en relación $\text{NO}/\text{CO} = 1/5$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a los materiales sintetizados se muestran en Tabla 1. Los resultados de área superficial, tamaño de cristal y actividad catalítica son consistentes con la longitud de la cadena del grupo alquilo de 1 carbono a 4 carbonos usando metanol, etanol, propanol, butanol como intermediarios de cadena lateral para la síntesis de Co_3O_4 . Porque al aumentar el número de carbonos en el precursor de Co_3O_4 se obtiene catalizadores más activos, con mayor área y con menor tamaño cristalino en el siguiente orden: $\text{Co}_1 < \text{Co}_2 < \text{Co}_3 < \text{Co}_4$, tal como se indica en la Tabla 1. Las etapas del mecanismo para la reducción catalítica de NO con



CO a CO₂ y N₂ sobre la superficie de Co₃O₄ (ads) se propone en el esquema 1 de reacciones parciales.

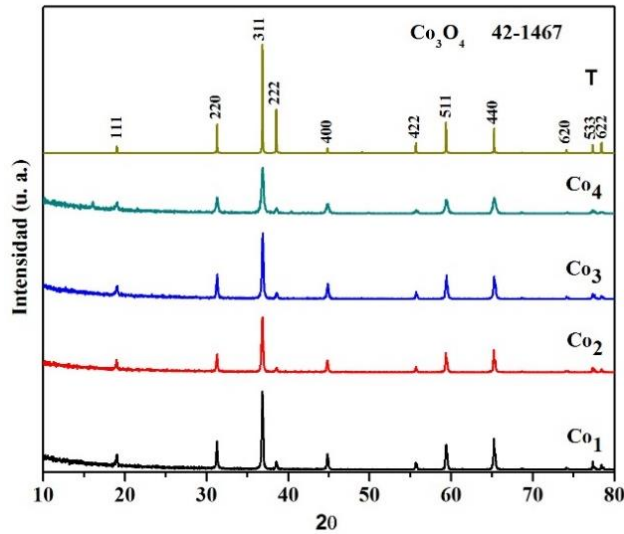


Figura 1. Patrones por XRD indexados de los materiales Co₁, Co₂, Co₃, Co₄ sintetizados en este trabajo y Co₃O₄ reportado (T) en JCPDS-ICDD 42-1467 [9].

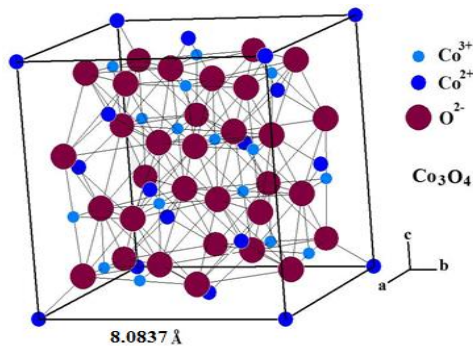
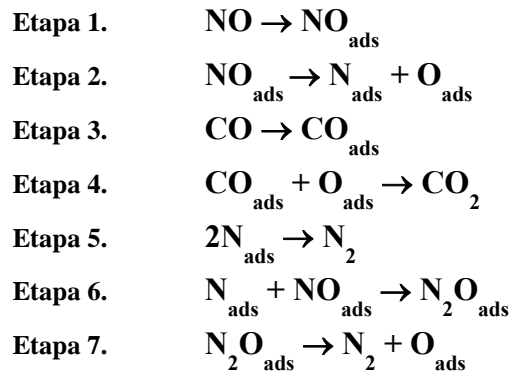


Figura 2. Celda unitaria cubica centrada de cara del Co₃O₄ tipo espinela normal.

Tabla 1 Tamaño de cristal (C_{XRD}), área superficial (S_{BET}), tamaño de partícula (P_{SEM}) y grado de conversión de NO (%) determinado en los materiales sintetizados (M).

M	C _{XRD} Å	S _{BET} m ² /g	P _{SEM} µm	Conversión NO 400 °C (%)
Co ₁	1580	2.2	2.35x1.58	69.9
Co ₂	1250	3.9	4.90x3.94	74.5
Co ₃	947	8.6	0.44x0.33	78.5
Co ₄	429	17.1	3.22x2.47	97.5



Esquema 1. Reacciones parciales de la reducción catalítica de NO con CO a los productos CO₂ y N₂.

4. Conclusiones

Se confirmó la síntesis de Co₃O₄ por variación de la cadena lateral desde 1 carbono a 4 carbonos, obteniéndose materiales a base cobalto Co₁, Co₂, Co₃ y Co₄ con diferencias físicas significativas en área superficial (2.2 – 17.1) m²/g, tamaño de cristal (1580 – 429) Å y actividad (69.9 – 97.5) %, en ese orden. Por lo anterior, se recomienda el método de 4 carbonos para sintetizar Co₃O₄ con mejor actividad en la reducción de NO con CO a N₂ y CO₂ con potencial aplicación para control de NO_x industrial.

5. Agradecimientos



Los autores agradecen la financiación de esta investigación con los proyectos 300/1377, 300/1474 y 300/6/N/84/19 de las convocatorias internas UABC. Además, se agradece a UABC y CNYN por proporcionar soporte de laboratorio en síntesis y caracterización de los materiales. Estamos muy agradecidos con M. en C. Martha Eloísa Aparicio Ceja, M. en C. Israel Gradilla Martínez, Antonio Gómez y Gabriela Díaz por sus contribuciones a este trabajo de investigación.

Referencias

- [1] Shuxiang M., Zhanpeng W., Yue W., Shengli Q., Xiaoping Y., Dezhen W. "Formation and characterization of cobalt oxide layers on polyimide films via surface modification and ion-exchange technique," *Thin Solid Films* vol. 518, pp. 4175-4182, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.004>
- [2] Yusuke Y., Kentaro Y., Qiang X. and Shunichi F. "Cu/Co₃O₄ Nanoparticles as Catalysts for Hydrogen Evolution from Ammonia Borane by Hydrolysis," *J. Phys. Chem. C* vol. 114, pp.16456-16462, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp104291s>
- [3] Alanís R. and Jiménez J. "Titanium Oxide Modification With Oxides of Mixed Cobalt Valence for Photocatalysis," *J. Mex. Chem. Soc.* Vol. 54(3), pp. 164-168, 2010. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2010000300007&lng=en&nrm=iso
- [4] Chih T., Ming K., Chin L., Chen W., Shu C. "Evaluation of carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts: Effect of ceria loading," *Catalysis Today*. Vol. 131, pp. 520-525 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.026>
- [5] Rausch K., Steen., V., Roessner F. "New aspects for heterogeneous cobalt-catalyzed hydroamination of ethanol," *Journal of Catalysis*. Vol. 253, pp. 111-118, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.013>
- [6] Wu H., Pantaleo G., Di Carlo G., Guo S., Marci G., Concepción P., Venezia. M. and Liotta F. "Co₃O₄ particles grown over nanocrystalline CeO₂: influence of precipitation agents and calcination temperature on the catalytic activity for methane oxidation". *Catal. Sci. Technol.* Vol. 5, pp. 1888-1901, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4CY01158A>
- [7] Sun S., Zhao X., Yang M., Ma L. and Shen X. "Facile and Eco-Friendly Synthesis of Finger-Like Co₃O₄ Nanorods for Electrochemical Energy Storage," *Nanomaterials* vo. 5, pp. 2335-2347, 2015. <https://doi.org/10.3390/nano5042335>
- [8] National Emissions Inventory (2008) version 2 U.S. Environmental Protection Agency 2012, North Carolina. <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/2008-national-emissions-inventory-nei-data>
- [9] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)-International Centre for Diffraction Data. (ICDD). 15-0755, 44-1159, 43-1035, 1996. <https://www.icdd.com/>
- [10] Cullity D. Elements of X-ray Diffraction, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Notre Dame, Indiana, U.S.A. 1978. <https://www.pearson.com/us/higher-education/product/Cullity-Elements-of-X-Ray-Diffraction-2nd-Edition/9780201011746.html>
- [11] Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [12] W. Kraus and G. Nolse. Federal Institute for Materials Research and Testing Rudower Chausse 5, 12489 Berlin, Germany. Powder Cell for Windows version 2.4. 2000. http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir—copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento—remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciente o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)