

# Influencia de la adición de galio en las propiedades estructurales y texturales de óxidos de Mn y Al

E. FERNÁNDEZ<sup>1</sup>, P. SÁNCHEZ<sup>1</sup>, M. PANIZZA<sup>2</sup>, V. SÁNCHEZ<sup>1</sup>, J. M. GALLARDO-AMORES<sup>3</sup>, G. BUSCA<sup>2</sup>, E. TEJEDOR<sup>1</sup>, C. RESINI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, F<sup>a</sup> de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca.

<sup>2</sup>Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo, I-16129 Genova (Italy).

<sup>3</sup>Laboratorio Complutense de Altas Presiones, Departamento de Química Inorgánica I, U. Complutense, Ciudad Universitaria, E-28040 Madrid

Se han obtenido óxidos mixtos de los sistemas Mn-Ga y Al-Ga en todo el intervalo de composiciones mediante un método de coprecipitación convencional y posteriores tratamientos térmicos. En el sistema Al-Ga, se observan soluciones sólidas hasta el 50% de Ga<sup>3+</sup> identificándose la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por debajo de 800 °C y la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para temperaturas superiores. Las superficies específicas BET disminuyen con el incremento del contenido de Ga. La adición de Ga (10% en moles y 400 °C) al óxido de manganeso origina la obtención de fases termodinámicamente inestables, como el MnO<sub>2</sub> (pirolusita), interesantes desde el punto de vista catalítico. El aumento de temperatura conduce a mezclas de fases Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmannita) y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bixbyita) para contenidos de Ga mayores del 20%. Estos datos se complementan por las variaciones observadas en los espectros FT-IR y electrónicos.

*Palabras clave.- óxido de galio, óxido de manganeso, solución sólida, FT-IR.*

## Influence of the Ga<sup>3+</sup> doping in the textural and structural properties of the Mn and Al oxides

Mn-Ga and Al-Ga mixed oxides have been prepared in all compositional range by a conventional co precipitation method and subsequent thermal treatments. In the Al-Ga mixed oxide system, solid solutions are observed for samples up to 50% Ga content, identifying only the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase below 800 °C and the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase for temperatures above 800 °C. BET specific surface decreases significantly as Ga addition increases. Ga-addition to manganese oxide produce phases no thermodynamically stable, but very interesting from the catalytic point of view, i.e. MnO<sub>2</sub> in samples with 10% Ga content and treated at 400 °C. Increasing the temperature, biphasic materials composed by Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmannita) and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bixbyita) phases are identified in the X-ray patterns for Ga contents > 20%. These data are complemented by the evolution of FT-IR and electronic spectra.

*Keywords.- gallium oxide, manganese oxide, solid solution, FT-IR*

## 1. INTRODUCCIÓN.

El manganeso es un elemento que presenta un sistema de óxidos complejos entre los que destacan las siguientes formulaciones: MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub> (1). Esta variabilidad de valencia ha atraído el interés en los últimos años para utilizarlo como fase activa de distintos catalizadores (Mn-Fe (2), Mn-Al (3) y Mn-Zr (4)) preparados por distintos métodos. Por otra parte, el óxido de aluminio en sus variedades,  $\gamma$  y  $\alpha$ , es muy utilizado como soporte de fases activas y dopado convenientemente, se aprovecha su acidez superficial en procesos catalíticos. Además, el galio sirve para generar sitios ácidos Brønsted en estructuras abiertas como las zeolitas intercambiándolo por el Al (5). Estos materiales encuentran aplicaciones en catálisis heterogénea en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (6). Teniendo en cuenta estas bases, se emprendió el estudio de los sistemas de óxidos mixtos Mn-Ga y Al-Ga con objeto de ver las posibles sinergias que generaba este catión. En el presente trabajo, se presentan algunos de los resultados preliminares obtenidos.

## 2. EXPERIMENTAL.

Se prepararon diferentes muestras de los sistemas de óxidos mixtos de Mn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> (x = 1, 0.9, 0.8, 0.5, 0.2 y 0) y de (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 y 1) por un método de coprecipitación convencional descrito en previos trabajos (2). Los tratamientos térmicos posteriores de diferentes porciones fueron de 373, 723, 873, 1073 y 1223 K para el sistema Mn-Ga y de 373, 673, 1073 y 1473 K para el sistema Al-Ga. Las muestras se caracterizaron por técnicas convencionales de estado sólido: Difracción

de rayos X de polvo (DRX), espectroscopías FT-IR, Raman y RD-UV-Vis, análisis TG-ATD y medidas de superficie específica.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Sistema Mn-Ga

Los parámetros cristalográficos de los precipitados y de las muestras calcinadas así como las fases identificadas mediante DRX se enumeran en la Tabla I. Los precipitados puros de Mn y Ga son materiales monofásicos formados por Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmannita) y  $\beta$ -GaOOH, respectivamente. La adición de Ga da lugar a la aparición de las fase HMnO<sub>2</sub> (grouitita) y MnOOH (manganita) hasta composiciones por debajo del 50% de Ga, observándose posteriormente una solución sólida de oxohidróxidos tipo  $\beta$ -(Mn,Ga)OOH, donde el volumen y los parámetros de celda no varían sustancialmente debido a la similitud de los radios catiónicos de ambos metales. Por lo que respecta a los espectros FT-IR (no mostrados aquí), son consistentes con los aportados en la literatura para las muestras puras y en los óxidos mixtos se produce un desplazamiento notable hacia las bandas típicas de la fase  $\beta$ -GaOOH con el aumento del contenido Ga, ya observado en las soluciones sólidas totales del sistema de óxidos mixtos de Fe-Ga (7). Por lo que se refiere a los espectros electrónicos, presentan una gran disminución de la intensidad con el contenido de Ga, debido al aislamiento de las especies de Mn que tienen transiciones d $\bar{d}$ .

TABLA I.- PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS DE LAS MUESTRAS DEL SISTEMA  $Mn_xGa_{1-x}O_y$ .

Muestra	T (K)	Fases	Parámetros celda (Å)			V (Å³)
			a	b	c	
x = 1	373	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.748		9.440	312
x = 0.9		Groutita Manganita	4.505	10.29	2.891	134
x = 0.8		Groutita Manganita	4.519	10.23	2.898	134
x = 0.5		β-GaOOH	4.519	10.07	2.914	133
x = 0.2		β-GaOOH	4.513	9.835	2.942	131
x = 0		β-GaOOH	4.519	9.810	2.973	132
x = 1	723	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.755		9.459	313
x = 0.9		MnO <sub>2</sub>	4.371		2.860	54.8
x = 0.8		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> δ-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.553 9.971		9.472	292 991
x = 0.5		δ-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.978			994
x = 0.2		δ-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.986			996
x = 0		α-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.979		13.43	288
x = 1		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.406	8.809	9.779	810
x = 0.9		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.990 12.24	2.951 (102)	9.473 5.743	340 202
x = 0.8		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.937 12.15	2.960 (102)	9.551 5.683	337 200
x = 0.5		β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12.35	2.977 (104)	5.862	209
x = 0.2	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12.36	2.962 (10)	5.949	211	
x = 0	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.38	2.968 (104)	6.017	214	
x = 1	873	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.364	9.348	9.352	818
x = 0.9		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.399	9.387	9.382	828
x = 0.8		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.788 9.388	9.368	9.372 9.377	314 825
x = 0.5		Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.373 12.14	9.408 3.009 (107)	9.443 5.693	833 198
x = 0.2		β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.22	3.045 (104)	5.812	210
x = 0		β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.26	3.033 (104)	5.808	210

El incremento de la temperatura hasta 723 K conduce a la estabilización del MnO<sub>2</sub> (pirolusita) en óxidos mixtos con contenidos de Ga < 10%, hecho muy significativo y que sólo puede explicarse por la presencia en la estructura del catión Ga<sup>3+</sup>. Para composiciones entre el 10-50% de Ga, se identifican mezclas de fases de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y δ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este polimorfo del óxido de Ga de simetría cúbica se observa también para mayores contenidos, presentando de nuevo una solución sólida tipo δ-(Ga,Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para contenidos de Ga > 50%. Por lo que se refiere a los espectros FT-IR (Figura 1), la muestra pura de Mn muestra las características típicas de la fase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 415, 510 y 615 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas se van ensanchando progresivamente con el aumento del contenido de Ga hasta obtener las bandas típicas de la fase α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; los óxidos mixtos muestran bandas adicionales que sugieren la presencia de una estructura α-corindón distorsionada relacionada con la sustitución de Mn por Ga en la estructura. Mayores incrementos de temperatura dan lugar a la transición de fase αβ del óxido de Ga, manteniendo soluciones sólidas tipo α-(Mn,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para contenidos de Ga < 20% y tipo β-(Ga, Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para contenidos de Ga > 80%.

### 3.1. Sistema Al-Ga

Los parámetros estructurales de los precipitados junto con aquellos de las muestras calcinadas y las fases identificadas del sistema Al-Ga se muestran en la Tabla II. En general, los precipitados y las muestras calcinadas a temperaturas moderadas se caracterizan por ser materiales con baja cristalinidad, donde se detectan las fases α-GaOOH y α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para altos contenidos de Ga. A temperaturas de 473 K y superiores se detecta la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta contenidos de Ga < 50%. Incrementando la temperatura hasta 1073 K, se produce la transición αβ del óxido de Ga y se observan mezclas de fases para contenidos de Ga > 50%. Estos datos se ven corroborados por los espectros FT-IR y electrónicos (Figura 2). En la figura 2, se comparan los espectros electrónicos de las muestras calcinadas a 1073 K, donde se observa la banda asignada a la transferencia de carga O<sup>2-</sup> → Al<sup>3+</sup> típica de espinelas defectivas, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

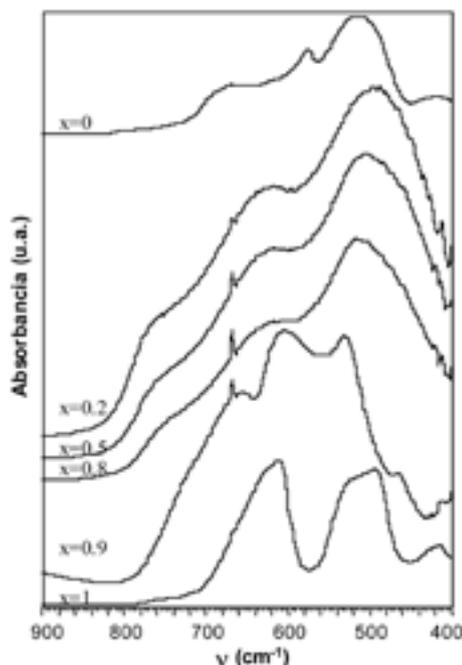


Figura 1. Espectros FT-IR de las muestras  $Mn_xGa_{1-x}O_y$  a 723 K

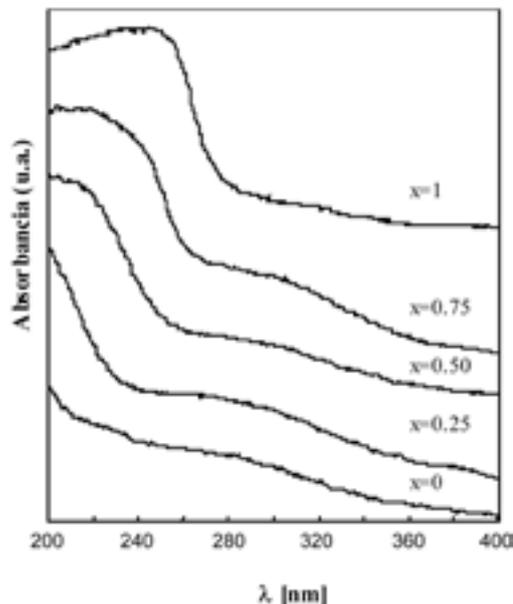


Figura 2. Espectros RD-VIS-UV de las muestras  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  a 1073 K

Con el aumento del contenido de Ga<sup>3+</sup> se produce una disminución de la intensidad y el desplazamiento del máximo hacia menores longitudes de onda relacionadas con transferencias de cargas del O<sup>2-</sup>Ga<sup>3+</sup> en un entorno octaédrico distorsionado.

TABLA II. PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS DE LAS MUESTRAS DEL SISTEMA (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Muestra	T (K)	Fases	Parámetros celda (Å)			V (Å <sup>3</sup> )
			a	b	c	
x = 1	373	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>				
x = 0.75		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>				
x = 0.50		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>				
x = 0.25		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> GaOOH	4.549	9.755	2.953	131
x = 0		GaOOH	4.569	9.811	2.973	133
x = 1	673	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
x = 0.75		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
x = 0.50		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
x = 0.25		α-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.957		13.37	284
x = 0		α-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.979		13.43	288
x = 1	1073	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
x = 0.75		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
x = 0.50		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
x = 0.25		β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.19	3.020 (104)	5.789	207
x = 0		β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.26	3.033 (104)	5.808	210
x = 1	1473	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.756		12.97	254
x = 0.75		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.786		13.04	259
x = 0.50		β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.59	2.989 (106)	5.885	196
x = 0.25		β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.01	3.001 (103.78)	5.729	201
x = 0		β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.19	3.044 (104)	5.789	209

TABLA III. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE LAS MUESTRAS DEL SISTEMA (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Muestra	T [K]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>poro</sub> [ml/g]	Diámetro medio poro [nm]
x = 1	673	227	0.14	1.68
x = 0.75		157	0.08	0.63
x = 0.50		167	0.06	1.08
x = 0.25		171	0.09	1.60
x = 0		50	0.11	1.56
x = 1	1073	147	0.19	2.09
x = 0.75		98	0.07	1.61
x = 0.50		108	0.11	1.61
x = 0.25		64	0.07	1.71
x = 0		24	0.03	2.05

## 4. CONCLUSIONES

- 1.- A temperaturas moderadas el Ga es un elemento muy efectivo en la estabilización de óxidos e hidróxidos de Mn que no son estables termodinámicamente.
- 2.- A altas concentraciones de Ga se tiende a favorecer las fases isoestructurales, mientras que a bajas concentraciones se favorecen fases con valencia reducida (MnO<sub>2</sub>), de difícil estabilización incluso a temperaturas moderadas.
- 3.- A temperaturas moderadas los óxidos e hidróxidos mixtos de Mn-Ga presentan una solubilidad recíproca, mientras que a altas temperaturas ésta parece depender de la simetría del óxido de Ga (fase β). La solución sólida modifica sustancialmente los espectros electrónicos.
- 4.- En el sistema Al-Ga, el galio modifica notablemente las propiedades texturales.
- 5.- A temperaturas inferiores a 800 °C se forman soluciones sólidas con estructura γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta el 50% de contenido en Ga. Al aumentar la temperatura se produce la transición γ/α sin la segregación del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MCYT (España) por la financiación mediante el proyecto (Mat. 2000-1153) y al INFM (Génova, Italia) por su apoyo. También se agradece la colaboración de D. Leonardo Hernández Delgado SALA-DIESEL (España). E. F. L., M. P. y V.S.E. agradecen a la JCYL (España), a la U. Génova y al MECED (España, Pr-2002-0164), respectivamente, por la concesión de becas de investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A.M. Potter, G.R. Rossmann. «The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy». Am. Mineralogist 64, 1199-1200 (1979).
2. M. Baldi, V. S. Escribano, J. M. Gallardo, F. Milella, G. Busca. «Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene». Appl. Catal. B, Environ. 17, L175-L182 (1998).
3. E. Finocchio, G. Busca. «Characterization and hydrocarbon oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>». Catal. Today 70, 213-225 (2001).
4. E. Fernández, V. S. Escribano, C. Resini, J. M. Gallardo, G. Busca. «A study of coprecipitated Mn-Zr oxides and their behaviour as oxidation catalysts». Appl. Catal. B, Environ. 29, 251-261 (2001).
5. K. Shimizu, A. Satsuma and T. Hattori, «Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts». App. Catal. B: Environ. 16, 319-326 (1998).
6. M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca. «Catalytic combustion of C3 hydrocarbons and oxygenates over Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>». Appl. Catal. B, Environ. 16 43-53 (1998).
7. J.M. Gallardo-Amores, V.S. Escribano and G. Busca. «Synthesis and characterization of Fe-Ga mixed hydroxide powders». J. Mater. Chem. 9, 1161-1168 (1999).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03