

# Estudios de microgravimetría, XPS y auger de alta resolución en nanocatalizadores a base de hierro\*

*Luis Alfonso Cárdenas<sup>1</sup>, Juan Mendialdua<sup>1</sup>, Rodrigo Casanova<sup>1\*\*</sup>, Alfonso Rodríguez<sup>1</sup>, Fulgencio Rueda<sup>1</sup>, José Cristobal Valera<sup>1</sup> y Alfonso Loaiza<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Laboratorio de Física de Superficies. Depto de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida Venezuela. <sup>2</sup>Laboratorio de Cinética y Catálisis. Depto de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida Venezuela.

Recibido: 30-11-05 Ac eptado: 10-04-06

## Resumen

Los catalizadores a base de nanopartículas de Fe en una matriz de sílice de 200 m<sup>2</sup>/g fueron preparados para ser utilizados en la síntesis de alcoholes superiores a partir de la hidrogenación del monóxido de carbono. En este trabajo se estudiaron por microgravimetría, XPS y Auger de alta resolución dos catalizadores con contenido de Fe de 10% y 20% en condiciones de temperatura variable en atmósfera reductora y oxidante. Dada la alta relación entre el área superficial y el volumen en estos catalizadores se realizó una comparación entre su comportamiento microgravimétrico (técnica de volumen) y su comportamiento en XPS y Auger (técnicas de superficie). Se encontraron algunas diferencias entre las muestras con 10% de Fe y las que contienen 20% de Fe, que sugieren diferencias estructurales entre ambas muestras. Así mismo se encontró que los estados de oxidación del hierro no parecen modificarse sustancialmente con los distintos tratamientos, mientras que si se observan cambios notables en los estados de las bandas de valencia, indicando esto cambios en el entorno químico del Fe.

**Palabras clave:** Auger; banda de valencia; catalizadores; XPS.

## Microgravimetric, XPS and high resolution auger studies on iron based nanocatalysts

### Abstract

Catalysts based on Fe nanoparticles in a silica matrix of 200 m<sup>2</sup>/g were prepared to be used in the synthesis of higher alcohols from the carbon monoxide hydrogenation. In this work two catalysts with 10% and 20% Fe content were studied by microgravimetric, XPS and high resolution Auger Spectroscopy under variable temperature conditions in reducing and oxidating atmosphere. Given the high surface area to volume ratio in these catalysts a comparison between their microgravimetric behavior (bulk technique) and their behavior under XPS and Auger (surface techniques) was carried out. Some differences among the samples with 10% of iron and that with 20% of iron content were found, which suggest structural differences in both samples.

\* Trabajo presentado en el V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física, Universidad del Zulia. Nucleo Punto Fijo - Edo. Falcón, Venezuela, Noviembre 2005.

\*\* Autor para la correspondencia. E-mail: rodrigoc@ula.ve

Likewise it was found that iron oxidation states does not seem to change appreciably during different sample treatments, while important changes were observed in the valence band states, indicating changes on the chemical environment of Fe.

**Key words:** Auger; catalysts; valence band states; XPS.

## Introducción

En este trabajo se estudiaron catalizadores de base de hierro soportados sobre sílice que son muy activos a las reacciones de hidrogenación del monóxido de carbono y selectivos a la formación de olefinas y parafinas. La actividad y selectividad en estas reacciones se encuentra muy relacionada con el método de preparación, la naturaleza de los precursores empleados y la forma del pretratamiento térmico reductor previo a estas reacciones (1, 2). La síntesis de alcoholes superiores a partir de la hidrogenación del monóxido de carbono puede ser una alternativa muy atractiva desde el punto de vista industrial si se logra diseñar un catalizador adecuado para que el proceso sea económico y muy selectivo a la formación de alcoholes superiores. Además, el proceso debe tener lugar a presiones de operación intermedias pues los costos de compresión de los reactantes son muy elevados y encarecen el proceso.

Se usan las técnicas de Espectroscopía de fotoemisión XPS, Auger de alta resolución y microgravimetría sobre catalizadores con contenido de Fe de 10% y 20%, para obtener información sobre el estado de oxidación del hierro, la evolución de los "Shake-up" del Fe2p durante diferentes tratamientos térmicos. Además de poder confirmar los porcentajes de concentración de masa iniciales de Fe en cada uno de los catalizadores.

## Materiales y Métodos

El método utilizado para la preparación de las muestras es similar al descrito por Barbier y col. (3), a excepción de algunas modificaciones como la ausencia de atmósfera inerte durante el manejo y preparación de los catalizadores puesto que nuestro pre-

cursor es nitrato de hierro (III). Este método consiste en poner en contacto sílice aerosil 200 (200 m<sup>2</sup>/g, Degusa) con hidróxido de hierro III en solución obtenido por la adición de unas gotas y después un exceso de solución amoniacal (25% NH<sub>3</sub>, Riedel de-Haen) a una solución de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (J.T Baker, 100% pureza). Después de dos horas de contacto la solución es llevada a sequedad en una estufa por 48 h a 353 K.

Los análisis de XPS y de Auger de alta resolución fueron realizados en un espectrómetro VSW operado en el modo  $\Delta E = \text{Const}$ . Se tomó como referencia el pico C<sub>1s</sub> = 285 eV del carbono de contaminación a fin de tener en cuenta los dos posibles efectos de carga de la muestra en estudio. Las muestras analizadas contienen 10% y 20% de hierro y fueron sometidas a calentamiento en ultra alto vacío en el espectrómetro a las siguientes temperaturas: 134°C, 174°C, 217°C, 334°C, 589°C, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Después de la última temperatura la muestra se calentó en corriente de oxígeno ultra seco y después en hidrógeno a 500°C.

La técnica de análisis termogravimétrico TGA es una herramienta analítica extremadamente versátil, el TGA es utilizado en la actualidad en el área de física de superficies para medidas de variaciones de masa que se producen en los sólidos en distintos tratamientos, también es utilizado para determinar la estabilidad térmica del material y su fracción de componentes volátiles, supervisando el cambio de masa que ocurre mientras se calienta el sólido. El equipo usado para el análisis termogravimétrico es una microbalanza Sartorius 4400 con línea de admisión de gases de flujo controlado, y sistema de control de temperatura de la muestra a analizar.

## Resultados y Discusión

Las Figuras 1a y 1b muestran las regiones espectrales XPS del Fe 2p de los catalizadores al 10% Fe (Si-Fe10) y 20% Fe (Si-Fe20), respectivamente. Si se comparan estas regiones espectrales con las equivalentes de un óxido de hierro (III) (4-6) se pueden apreciar diferencias importantes. Las mayores diferencias que se observan residen en las estructuras satélites tipo "Shake-up", que se encuentran situadas entre los picos  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  así como las que aparecen en la zona de alta energía de enlace a la izquierda de  $Fe_{2p_{1/2}}$ . Sin embargo, las energías de enlace de ambas muestras (catalizador y  $Fe_2O_3$  comercial) son muy similares. En la Tabla 1 se observa que las energías de enlace de Fe2p corresponden a  $Fe^{+3}$ . Además, en la Figuras 1a y 1b se observa que el ancho del pico del  $Fe_{2p_{3/2}}$  medido a media altura es muy similar al pre-

sentado por las muestras de  $Fe_2O_3$  sin tratamiento, calcinada y reoxidada (7).

Las estructuras "Shake-up" mencionadas están vinculadas a los niveles de valencia y sugieren que el entorno químico de los átomos de hierro presentes en las muestras estudiadas es diferente al que existe en el  $Fe_2O_3$  e incluso en  $FeOOH$ . Esto es particularmente evidente en las muestras de catalizador sometidas a ultra alto vacío a 334°C, 589°C y reducidas en hidrógeno a 500°C. El tratamiento en oxígeno a 500°C permite recuperar las estructuras satélites.

En la Tabla 1 se presentan los valores obtenidos para las energías de enlace del pico  $O_{1s}$  de los átomos de oxígeno ligados al Fe y al Si, así como la relación cuantitativa entre la concentración de oxígeno y silicio. Se observa también que los valores de la energía de enlace de los niveles  $Si_{2s}$  y  $Si_{2p}$  en las muestras son similares a las del  $SiO_2$  (7);

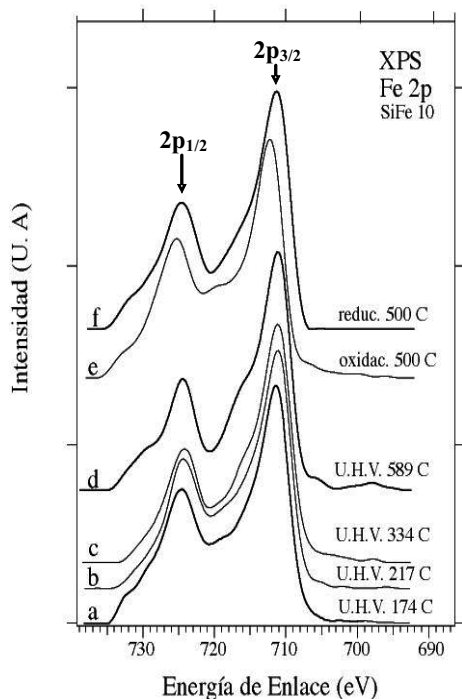


Figura 1a. XPS de la región Fe 2p de un catalizador al 10% de hierro sintetizado con el método del amonio.

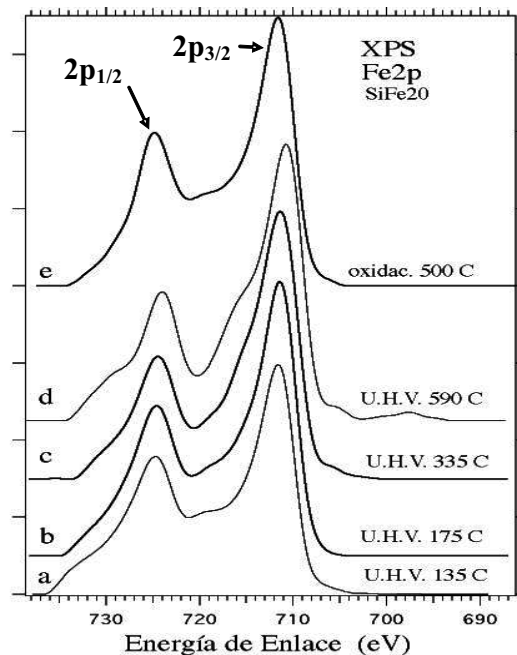


Figura 1b. XPS de la región Fe 2p de un catalizador al 20% de hierro sintetizado con el método del amonio.

Tabla 1  
Energías de Enlace Si-Fe20.

Trata.	O1s eV	Si2p eV	Si2s eV	Fe2p1/2,3/2	N <sub>O</sub> /N <sub>Si</sub>	N <sub>O</sub> /N <sub>Fe</sub>	Efecto de carga
U.H.V.	532.7	103.6	154.6	724.8	2.5	1.2	5.0
135 C	530.2			711.6			
U.H.V.	532.7	103.7	154.6	724.7	2.4	1.3	4.7
175 C	530.2			711.5			
U.H.V.	532.8	103.8		724.6	2.5	1.2	4.6
335 C	530.4			711.2			
U.H.V.	532.9	103.9	154.5	724.8	2.3	1.1	4.4
590 C	530.6			711.6			
Oxid.	532.6	103.5	154.5	724.8	2.4	1.0	5.4
500 C	530.3			711.6			

lo mismo puede decirse para la componente del pico O<sub>1s</sub> relativa al silicio.

Los valores de energía de enlace del nivel Fe<sub>2p</sub> son ligeramente superiores a los obtenidos para ese nivel en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situándose entre los de este compuesto y el FeOOH (8). La relación cuantitativa entre el oxígeno y el silicio arroja valores más cercanos a 2.5 que a 2.0.

En las muestras estudiadas los sitios catalíticamente activos están ligados al Fe. El predominio en ellas de los oxígenos ligados al Si con respecto al oxígeno ligado al Fe permite adelantar que las transformaciones que pueden ocurrir en la región de las transiciones Auger KLL del oxígeno no presenten modificaciones notables, y que así mismo presente semejanzas con la correspondiente región en SiO<sub>2</sub>. La región Auger KLL del O se presenta en la Figura 2. En ella se observa que el pronunciamiento de la transición D (KL<sub>2</sub>L<sub>2</sub>) es típico de estos materiales, y dado que no sufre modificaciones en los tratamientos efectuados (a diferencia de los cambios observados en la región espectral XPS Fe2p) ella debe estar relacionada con los átomos de oxígeno ligados al Si en forma diferente a como lo están en SiO<sub>2</sub>.

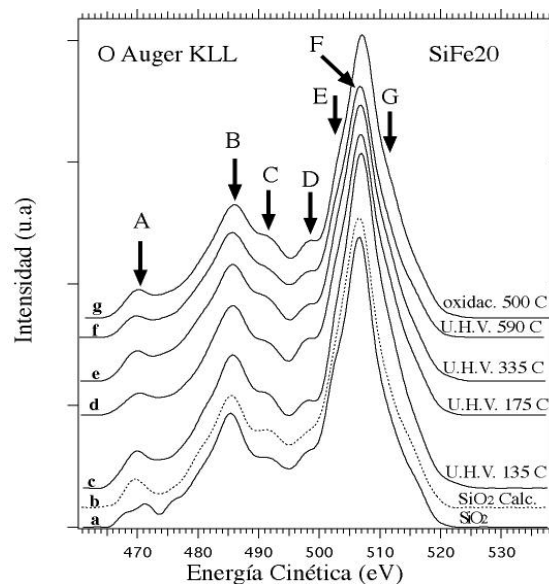


Figura 2. Espectro Auger O KLL.

En termogravimetría básicamente se realizaron dos análisis el de oxidación y reducción; para las muestras con 10 y 20% de Fe. En las Figuras 3 y 4 se presentan los resultados para la muestra con 10% de Fe. El comportamiento de la muestra con 20% de Fe fue similar al de 10% (9).

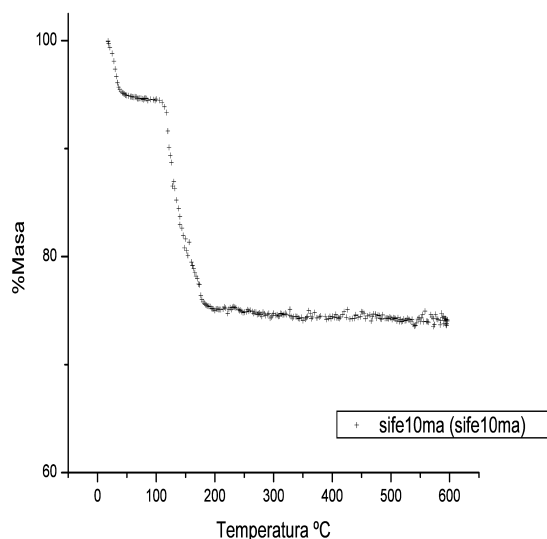


Figura 3. Termograma de la muestra (Si-Fe10) 10% de Fe en presencia de una  $P_{O_2} = 0,166$  atm.

**Análisis en presencia de oxígeno:** Dicho experimento se realizó a una presión parcial de oxígeno de 0,166 atm en un rango de temperaturas entre 20°C y 595°C, si observamos la Figura 3, es evidente que se produce una primera pérdida de masa del orden del 10% alrededor de 50°C debido a la deshidratación de la muestra, la segunda pérdida corresponde al 25% y se produce entre 100°C y 190°C, dicha disminución en atmósfera de oxígeno se atribuye a la pérdida de agua estructural, lo que coincide con los datos de espectroscopia infrarroja (10).

**Análisis en presencia de hidrógeno:** este experimento se realizó a una presión parcial de hidrógeno de 0,33 atm en un rango de temperaturas entre 20°C y 595°C. En la Figura 4, se observa que hay una primera pérdida alrededor del 5% a una temperatura aproximada de 50°C correspondiente al agua fisisorbida sobre la muestra, dicho fenómeno es de tipo superficial, y muestra que el catalizador tiene una gran tendencia

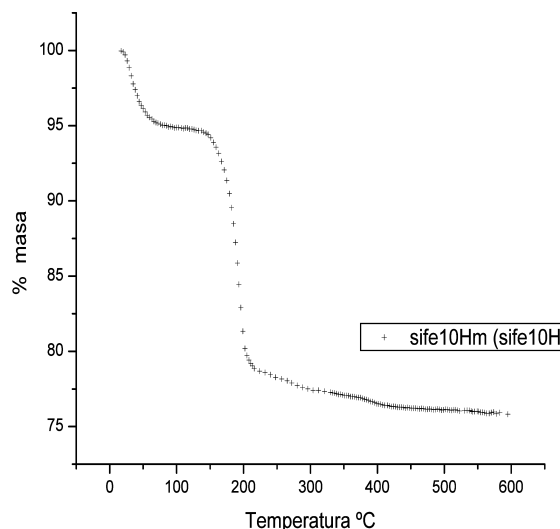


Figura 4. Termograma de la muestra (Si-Fe10) 10% de Fe en presencia de una  $P_{H_2} = 0,33$  atm.

a la adsorción de agua a temperatura ambiente, luego se produce un segundo cambio alrededor de un 20% correspondiente a la pérdida de agua estructural, con un mecanismo diferente al caso con el oxígeno lo cual podría estar relacionado al hecho de que se obtiene una pérdida del 5% entre 250°C y 400°C.

## Conclusiones

La pérdida del agua estructural mostrada en termogravimetría no va acompañada de reducción del Fe como lo muestran los resultados de XPS. El entorno químico del Fe sufre modificaciones (no reductoras) como lo demuestran los cambios en la región de los Shake-up del Fe2p. Existe algún tipo de oxígeno ligado al silicio en forma diferente a como lo está en  $SiO_2$ , como lo muestran los resultados Auger.

## Agradecimiento

A Jesús Sarmiento por su colaboración técnica.

## Referencias Bibliográficas

1. DRY M.E. "The Fischer Tropsch Synthesis" in: J.R. Anderson and Boudart, Editors, *Catalysis Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, p.1, 1981.
2. DRY M.E. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 4: p.15, 1976
3. BARBIER A., HANIF A., DELMON J.A., MARTÍN G.A. *Applied Catalysis* 168: 333-343, 1998.
4. LOAIZA A., OLIVO M., CASANOVA R., MENDIALDUA J., RUEDA F., RODRÍGUEZ A., NG LEE Y. *Latin American Journal of Metal and Mater* 22(2): 33-39, 2002.
5. LOAIZA A., RODRIGUEZ P., CASANOVA R., MENDIALDUA J., RUEDA F., RODRIGUEZ A. *Actas XVI Simp. Ibero-Am Catálisis* pp. 77-83, 2002.
6. MENDIALDUA J., CASANOVA R., RUEDA F., RODRÍGUEZ A., QUIÑONES J., ALARCÓN L., ESCALANTE E., HOFFMANN P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228: 151-162, 2005.
7. RUEDA F., MENDIALDUA J., RODRÍGUEZ A., CASANOVA R., BARBAUX Y., GENGEMBRE L., JALOWIECKI L. *Electron Spectrosc Relat Phenom* 82:135-143, 1996.
8. LOAIZA A., RODRÍGUEZ P., VELAZQUES W., GÓMEZ D., FONTAL B., REYES M., SUAREZ T. *Latin American Journal of Metal And Mater* 22 (1):47, 2002.
9. CÁRDENAS L. Monografía: Implementación de la técnica de análisis termogravimétrico haciendo uso de una microbalanza Sartorius 4400. U.L.A. Mérida (Venezuela). 2005.
10. VILLARROEL M. Hidrogenación del dióxido de carbono sobre catalizadores del tipo filosilicatos de cobalto (Tesis de grado). Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela), 2004.