

5.7. Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 oxido-reducido

La figura 5.22 muestra algunos espectros de adsorción de CO sobre una pastilla Ni/SiO_2 pH=12 oxido-reducida de 21 mg. Se ha dejado la pastilla y el CO en contacto a varias presiones, por unos 20 min para cada presión. Los espectros que se muestran corresponden a los 5 primeros minutos del tiempo de contacto entre el CO y la pastilla a una presión dada. Las bandas en la región A son:

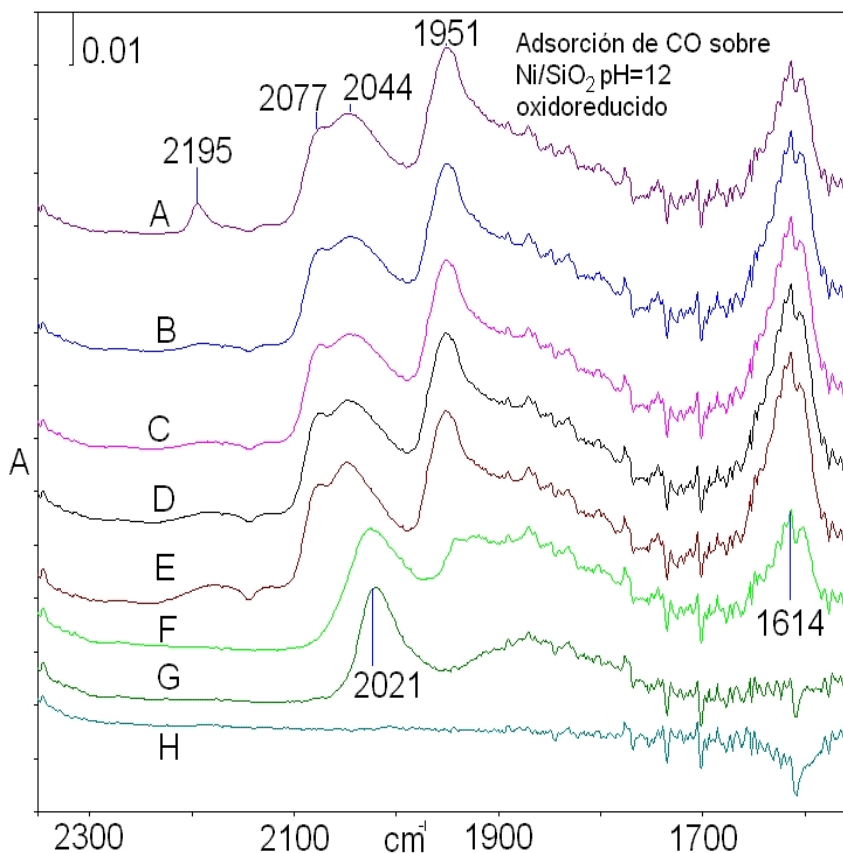


Figura 5.22: Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12, después de haber sido ésta oxidada y luego reducida, (A) $P < 0.1$ torr 5 min, (B) $P = 0.3$ 5 min, (C) $P = 1.1$ torr 5 min, (D) $P = 4.4$ torr 5 min, (E) $P = 10.5$ torr 5 min, (F) evacuación, Temperatura ambiente, (G) evacuación, $T = 100$ °C, (H) evacuación, $T = 200$ °C

2195, 2077 y 2044 cm^{-1} . La banda ubicada a 2195 cm^{-1} Primet et col la asignan a CO adsorbido sobre Ni^{+2} . Al igual que en la sección referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12, es de suponer que el CO se ha adsorbido sobre el níquel octaédrico de la estructura filosilicato y sobre NiO . Las bandas ubicadas a 2077 y 2044 cm^{-1} serán asignadas en la sección de cuantificación. En la figura 5.22 se observa que la banda 2195 cm^{-1} tiene una intensidad menor que la banda 2077 cm^{-1} , en contraposición con los espectros referentes a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12, figura 5.13, en donde la intensidad de la banda 2195 cm^{-1} es mayor que la banda 2074 cm^{-1} . También se observa que la banda 2044

cm^{-1} experimenta un corrimiento a 2021 cm^{-1} con la evacuación, cuestión no observada con las otras bandas, lo cual indica que el enlace Ni-CO de esta banda es más fuerte que los otros enlaces. En la región B se observan dos bandas: una ubicada a 1951 cm^{-1} y otra ubicada a 1614 cm^{-1} . La banda ubicada a 1951 cm^{-1} se asigna, aunque está un poco alejada de la región $1870\text{-}1940 \text{ cm}^{-1}$, a CO adsorbido sobre níquel en forma de puente, figura 5.18, o sobre un níquel que tiene un bajo número de coordinación, figura 5.19. La banda ubicada a 1614 cm^{-1} se asigna de la misma manera que en los casos anteriores. La figura 5.22 exhibe que la banda ubicada alrededor de 1614 cm^{-1} decrece al transcurrir el tiempo e incrementar la presión, la figura 5.13 muestra que esta banda eleva su intensidad a medida que se incrementa la presión y el tiempo de contacto.

5.8. Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 oxido-reducido

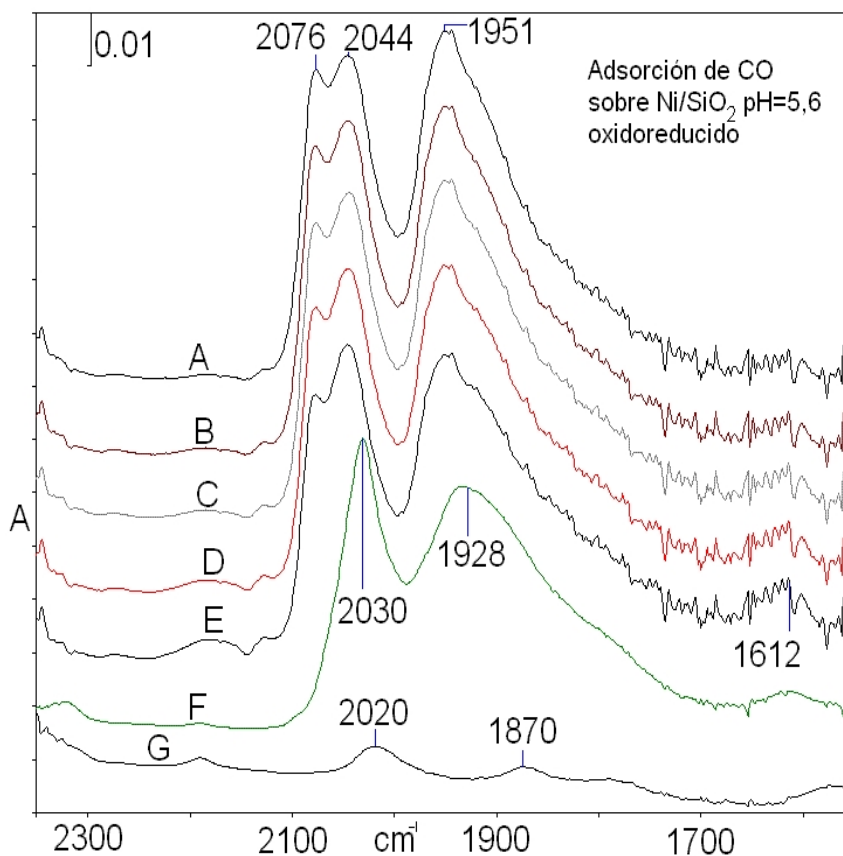


Figura 5.23: Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6, después de oxidar en aire y reducir con hidrogeno molecular, (A) $P < 0.1$ torr 5 min, (B) $P = 0.2$ torr 5 min, (C) $P = 1.2$ torr 5 min, (D) $P = 4.9$ torr 5 min, (E) $P = 10.5$ torr 5 min, (F) evacuación Temperatura Ambiente, (G) evacuación $T = 100^\circ \text{C}$.

Los espectros mostrados en la figura 5.23 corresponden a CO adsorbido sobre una pastilla Ni/SiO_2 pH=5,6 de 22 mg. Se ha dejado la pastilla y el CO en

contacto a varias presiones, por unos 20 min para cada presión. Los espectros que se muestran corresponden a los 5 primeros minutos del tiempo de contacto entre el CO y la pastilla a una presión dada. Las bandas que se observan en la región A son: 2076 y 2044 cm^{-1} . La asignación de estas bandas será realizada en la sección de cuantificación. En la región B se observan *basicamente* dos bandas: una ubicada a 1951 y otra a 1612 aproximadamente. Estas bandas se asignan a los mismos sitios y formas de adsorción presentados en la sección anterior referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 oxido-reducido. Si se observan los espectros referentes a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6, figura 5.17, y adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 oxido-reducido, figura 5.23, se observa que producto de la oxido-reducción desaparecieron las bandas ubicadas a 2195, 2170 y 2108 cm^{-1} . También se observa que la banda ubicada a 1940 cm^{-1} experimentó un corrimiento a 1951 cm^{-1} . Al igual que en la sección anterior referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 oxido-reducido, se observa que producto de la evacuación y calentamiento, la banda ubicada a 2044 cm^{-1} tiene un corrimiento hacia 2020 cm^{-1} , lo cual indica que la naturaleza de este sitio de adsorción es el mismo en ambos casos.

5.9. Comparación general

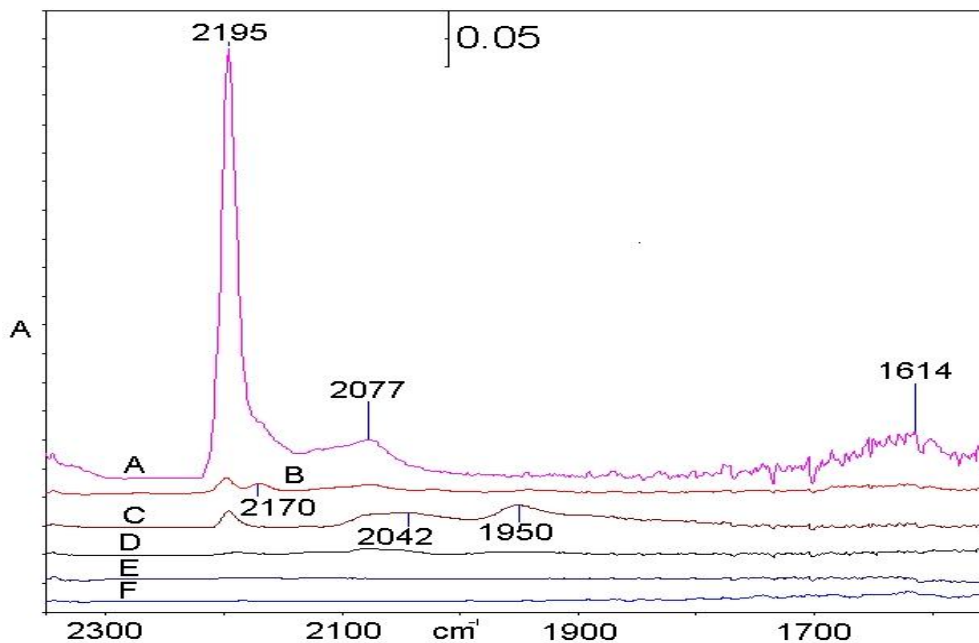


Figura 5.24: Comparación de espectros, (A) adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 P<0.1 torr 8 min (B) adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 P<0.1 torr 5 min (C) adsorción sobre Ni/SiO_2 oxido-reducido pH=12 5 min (D) adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 oxido-reducido pH=5,6 5 min, (E) adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 oxidado 5 min, (F) adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 oxidado 5 min

La figura 5.24 muestra una comparación general entre los distintos de las muestras Ni/SiO_2 pH=12 y pH=5,6 sometidas a distintos tratamientos. Se ha multiplicado por un factor a cada espectro, con el fin de igualar la cantidad de sitios de adsorción de CO. En el espectro (A) apreciamos que la intensidad de la banda 2195 cm^{-1} es más intensa que en el (B), sugiriendo que existen mayor cantidad de Ni^{+2} en (A) que en (B). Mientras que en el espectro (C) se observa que las bandas $2070\text{--}2040\text{ cm}^{-1}$ son más intensas que las mostradas en el espectro D. En los espectros de oxidación, E y F, se observa que las muestras adsorben muy poco CO en comparación con los otros espectros. Después de la oxido-reducción de la muestra Ni/SiO_2 pH=12, se observa que el Ni^{+2} se ha reducido en gran parte.

5.10. Cuantificación de las bandas de adsorción de CO

A continuación se muestran la cuantificación de algunos espectros de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 y pH=5,6. Para hacer esto, se ha calculado el área bajo las bandas de adsorción con el programa Origin 7.5. Para realizar ésto se filtraron los espectros para suavizar la curva, a la vez que fue sustraída una línea base, correspondiente al *background* presente en todos los espectros. Del Capítulo II se conoce que el area bajo una banda de adsorción a una frecuencia determinada es proporcional a la concentración de moléculas adsorbidas sobre un sitio específico. Por lo tanto, si observamos la evolución en el tiempo de estas areas, se conocerán las posible relaciones que tengan los distintos sitios de adsorción entre si, si éstas se comportan de manera paralela u opuestas.

5.10.1. Cuantificación de las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12

La figura 5.25 muestra un ejemplo de la deconvolución aplicada a las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 para una presión de CO <0.1 torr después de 5 min. Todas las bandas han sido modeladas de acuerdo a una función Gaussiana para todos los espectros empleados en la cuantificación. La figura 5.26 muestra la evolución en el tiempo de las distintas bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 para una presión de CO <0.1 torr en un periodo de 40 min. Producto de la deconvolución, se han encontrado tres bandas nuevas: 1669 , 2117 y 2177 cm^{-1} . Así, las bandas en la región A son: 2195 , 2177 , 2117 y 2074 cm^{-1} . La banda ubicada a 2195 cm^{-1} ya fue asignada en la sección referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12. En la figura 5.26 se observa la *tendencia* de las

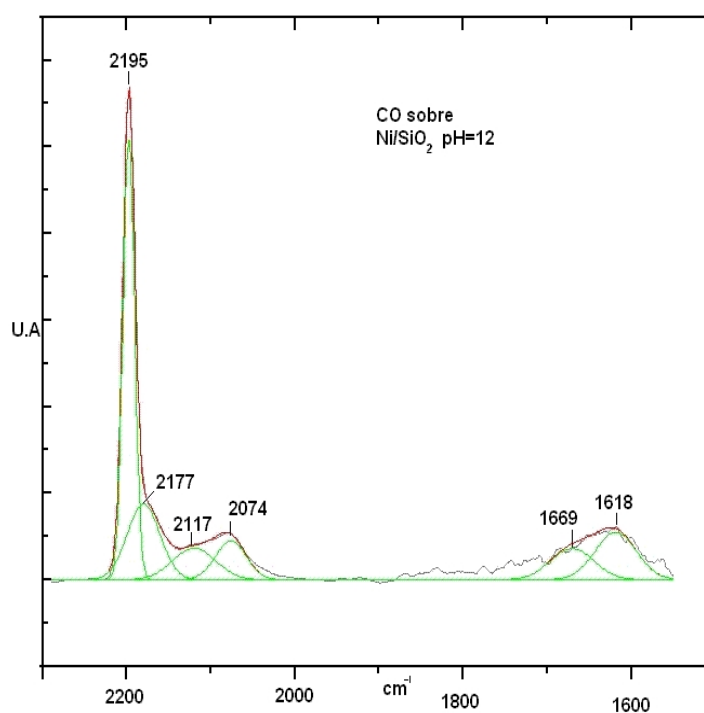


Figura 5.25: Desconvolución de las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 para $P < 0.1$ torr después de 10 min

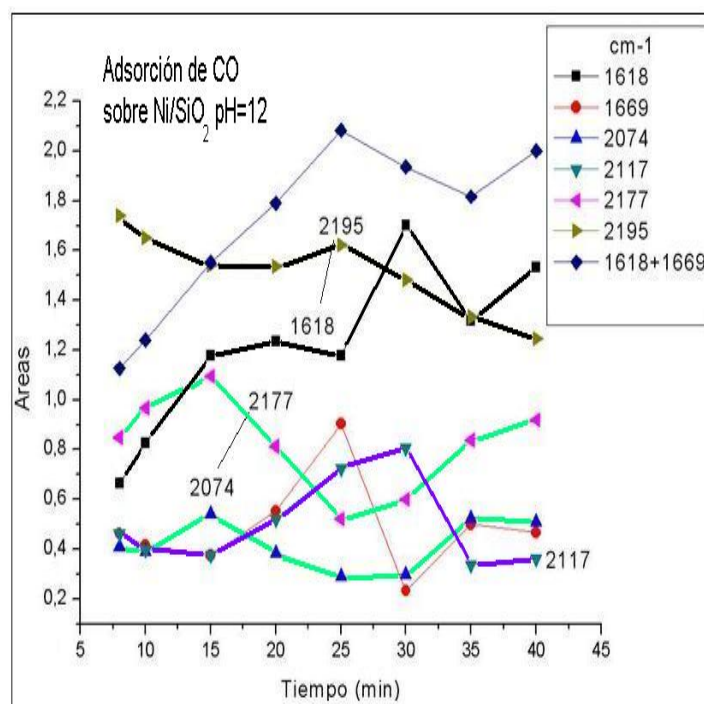


Figura 5.26: Evolución en el tiempo de las distantes bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 con $P < 0.1$ torr en un periodo de 40 min

bandas 2177 y 2074 cm^{-1} a evolucionar en el tiempo de manera paralela. Según Mihaylov et col [35], la región espectral entre 2145-2080 cm^{-1} es característica

de adsorción de CO en forma de dicarbonilos sobre Ni^{+1} , figura 5.16, mientras que Bouwman et Freriks [3] afirman que la banda de adsorción ubicada alrededor de 2070 cm^{-1} es característica de adsorción de CO sobre níquel metálico ya sea en forma lineal, figura 5.14, o en forma de dicarbonilos 5.16. A causa de la tendencia en el comportamiento paralelo entre las bandas 2177 y 2074 cm^{-1} , en este trabajo se asignan estas bandas, en este caso, a adsorción de CO en forma de dicarbonilos sobre Ni^{+1} . En los experimentos llevados a cabo por Mihaylov et col [35], se encuentra que los sitios de adsorción de CO sobre Ni^{+1} en forma de dicarbonilos se convierten en CO linealmente enlazado a Ni^{+1} . Ellos reportan que la banda de este sitio de adsorción se encuentra en 2134 cm^{-1} . Si se observa cuidadosamente la figura 5.26, se encuentra que la banda ubicada a 2117 cm^{-1} tiende a evolucionar de manera opuesta con respecto a las bandas 2177 y 2074 cm^{-1} . Por lo tanto, se asigna la banda ubicada a 2117 cm^{-1} a adsorción de CO linealmente enlazado sobre Ni^{+1} . En la región B se encuentran dos bandas: una ubicada a 1618 y otra a 1669 cm^{-1} . La banda ubicada a 1618 cm^{-1} ya fue asignada en la sección referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12. La banda ubicada a 1669 no es reportada en la literatura. En la figura 5.26 se observa que los cambios en las áreas en estas dos últimas bandas al transcurrir el tiempo no permiten establecer relación entre éstas. Se ha sumado las áreas de estas bandas para verificar si su suma tiene relación con otras bandas, encontrándose que tampoco se puede establecer relación. Ahora bien, sí se observa una tendencia a comportarse de manera opuesta las bandas 2195 y 1618 cm^{-1} . Se desconoce el mecanismo por medio del cual esto sucede.

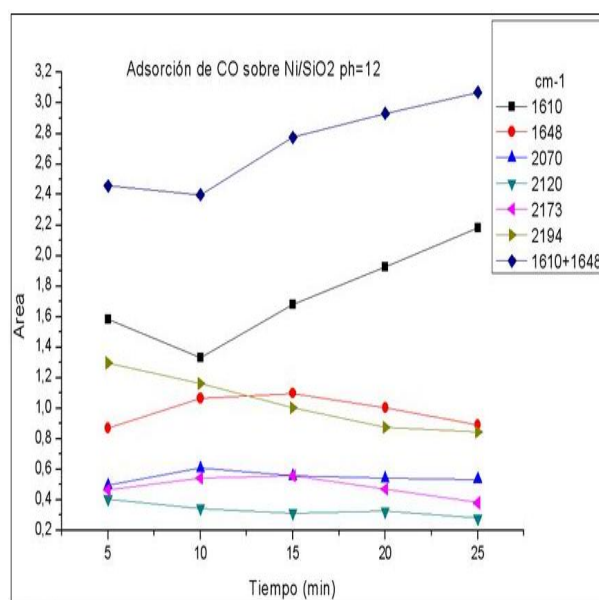


Figura 5.27: Comportamiento de las áreas de las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12

La figura 5.27 muestra las áreas de las mismas bandas arriba expuestas pero una presión mayor que en el caso anterior y un tiempo de contacto de unos 20 min: En la figura 5.27 no se aprecian cambios significativos en las áreas de las bandas, en consecuencia no se pueden establecer relaciones entre éstas. Es muy probable que esto se deba a que ya se saturaron los sitios de adsorción de CO de esta muestra.

5.10.2. Cuantificación de las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6

La figura 5.28 muestra un ejemplo de la deconvolución aplicada a las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 para una presión de CO <0.1 torr después de 5 min. Todas las bandas han sido modeladas de acuerdo a una función Gaussiana. La figura 5.29 muestra la evolución en el tiempo de las distintas bandas

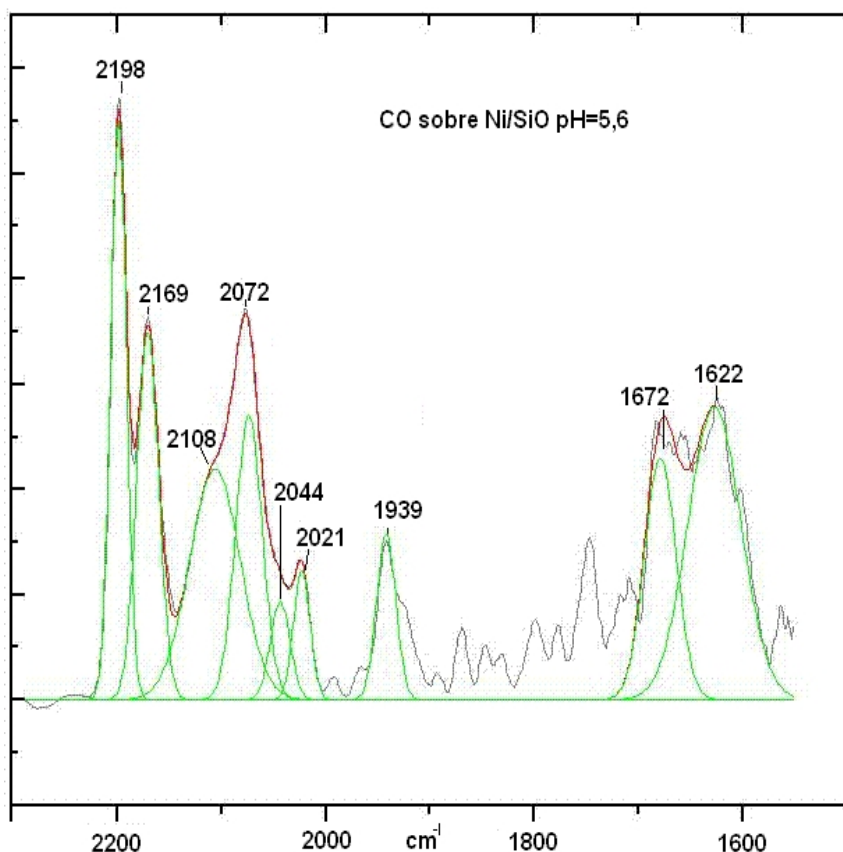


Figura 5.28: Ejemplo de desconvolución de una espectro de adsorción de CO de Ni/SiO_2 pH=5,6 $P < 0.1$ torr después de 5 min

de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 para una presión de CO <0.1 torr en un periodo de 20 min. No se han cuantificado las bandas en el rango 1700-1900 cm^{-1} por varias razones: producto de la adsorción de CO en este experimento,

la cantidad de agua en la cámara de tratamiento y análisis no era la misma en el momento de registrar los espectros de adsorción de CO con respecto al espectro de la muestra justo antes de adsorber CO, generando en la región $1900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, lo que se denomina incompensaciones. Además que en esta región se reportan bandas de adsorción de CO_3 , que no interesan en este trabajo. Producto de la deconvolución, se han encontrado las siguientes bandas en la región A: 2198, 2169, 2108, 2072, 2044 y 2021 cm^{-1} . La banda ubicada a 2198 cm^{-1} ya fue asignada en la sección referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 a CO adsorbido sobre NiO . La banda ubicada a 2169 cm^{-1} tiende a tener un comportamiento opuesto con respecto a la banda 2198 cm^{-1} . Aunque esta banda se encuentra fuera de la región espectral de CO adsorbido sobre Ni^{+1} , Mihaylov et col [35], ésta se asigna a adsorción de CO linealmente enlazado a Ni^{+1} . La banda ubicada a 2108 cm^{-1} , no presenta una evolución en el tiempo asociada a las bandas 2198 y 2169 cm^{-1} . A causa de esto y por ubicarse esta banda en la región espectral de CO adsorbido sobre Ni^{+1} , Mihaylov et col [35], esta banda se asigna a CO adsorbido sobre Ni^{+1} , pero en un ambiente químico distinto al sitio de adsorción correspondiente a 2169 cm^{-1} . La banda ubicada a 2072 cm^{-1} tiende a evolucionar en el tiempo de manera opuesta a la banda 2108 cm^{-1} . A la vez que la banda

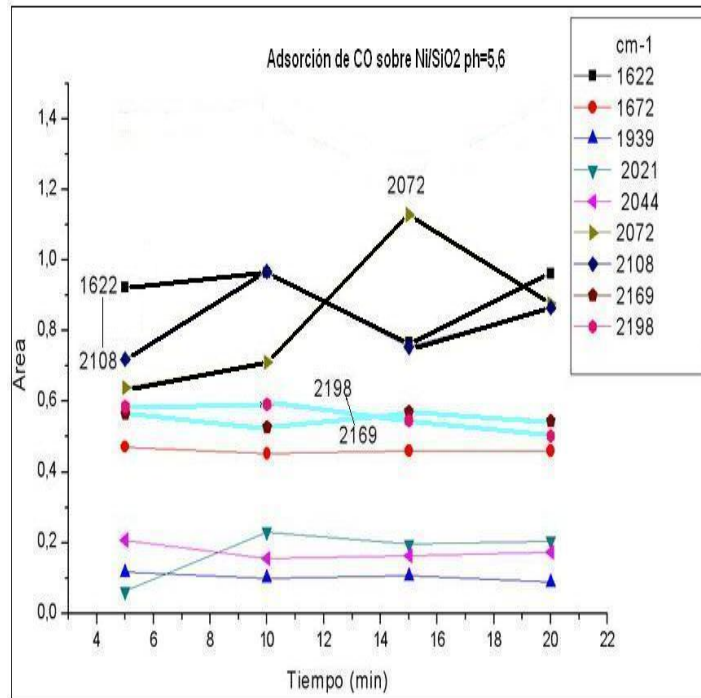


Figura 5.29: Evolución en el tiempo de las áreas de las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6

2072 cm^{-1} , no presenta un comportamiento paralelo a cualquier otra banda. Según Kermarec et col [1] y Primet et col [2], esta banda representa adsorción de CO sobre níquel metálico. Así, esta banda se asigna a adsorción de CO sobre

níquel metálico pero interaccionando con fases óxido, Primet et col [2]. De esto se deduce que estos dos sitios de adsorción se están transformando entre ellos. A causa que la banda ubicada a 2044 cm^{-1} no presenta una evolución en el tiempo asociada a otras bandas, ésta se asigna a CO adsorbido sobre níquel metálico. En la región B se encuentran dos bandas: una ubicada a 1622 cm^{-1} que ya fue asignada en la sección referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6, otra banda ubicada a 1672 cm^{-1} que no se reporta en la literatura. Ésta última no presenta un comportamiento en el tiempo asociado a otras bandas. Ahora bien, en la figura 5.29 se observa una tendencia de las bandas 2108 y 1622 cm^{-1} a comportarse de manera paralela. A causa de la gran distancia que existe entre estas bandas, es de suponer que este comportamiento es fortuito.

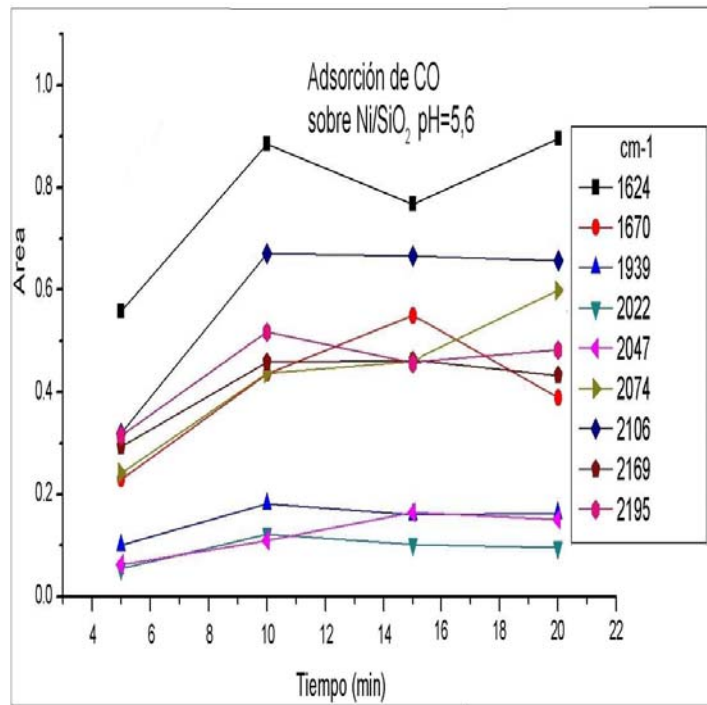


Figura 5.30: Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 con $P=0.4$ torr

En la figura 5.30 muestra la evolución en el tiempo de las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 para una presión de CO de unos 0.4 torr. En esta figura observamos que ocurre la saturación a los 10 minutos después de haber sido admitido el CO a la cámara de tratamiento, por lo tanto, no se observa dependencia alguna entre estas bandas. La banda ubicada a 2021 cm^{-1} no es reportada en la literatura, además de no presentar vinculación alguna con otras bandas en la evolución de su área al transcurrir el tiempo.

5.10.3. Cuantificación de las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 óxido-reducido

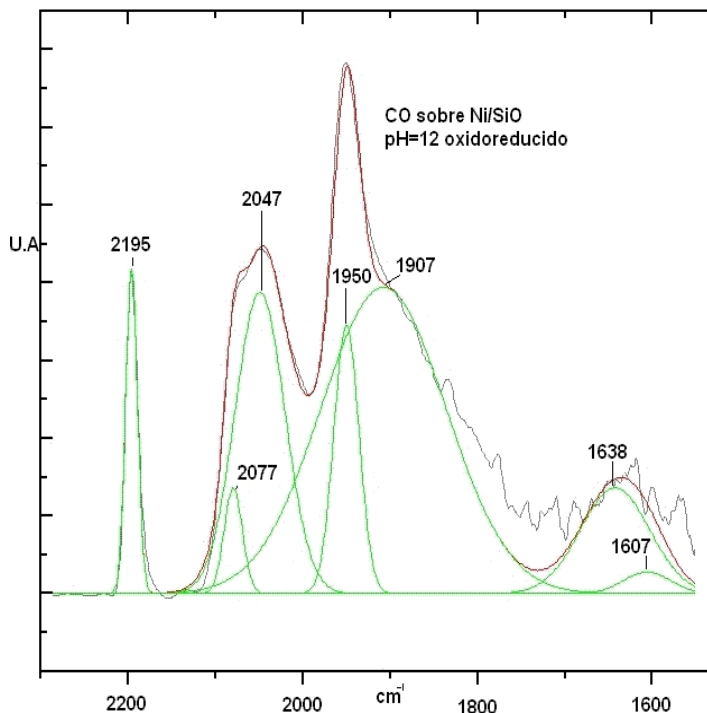


Figura 5.31: Adsorción de Co sobre Ni/SiO_2 pH=12 despues de oxido-reducir a una presion de $P < 0,1$ torr.

La figura 5.31 muestra un ejemplo de la deconvolución aplicada a las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 óxido-reducido para una presión de CO < 0.1 torr despues de 5 min. Todas las bandas han sido modeladas de acuerdo a una función Gaussiana. La figura 5.32 muestra la evolución en el tiempo de las distintas bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 para una presión de CO < 0.1 torr en un periodo de 20 min.

Producto de la deconvolución, figura 5.31, se encuentran en la región A las siguientes bandas: 2195, 2078 y 2047 cm^{-1} . La banda ubicada a 2195 cm^{-1} ya fue asignada en la sección referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 óxido-reducido. La figura 5.32 no muestra relación entre las bandas 2078 y 2047 cm^{-1} al transcurrir el tiempo, ni éstas con la banda 2195 cm^{-1} . Por lo tanto, estas bandas se asignan a adsorción de CO sobre níquel metálico, figura 5.14, donde el sitio de adsorción de la banda 2078 cm^{-1} interactua con fases óxido, Primet et col [2] y Bouwman et Freriks [3]. Las bandas que se encuentran en la región B son: 1948, 1907, 1641 y 1604 cm^{-1} . La banda ubicada a 1948 cm^{-1} ya fue asignada en la misma sección donde fue asignada la banda 2195 cm^{-1} . La banda ubicada a 1907 cm^{-1} seguramente representa adsorción de CO en forma de puente, figura 5.18, además que se ha extraído de la gráfica de la evolución en el tiempo, figura

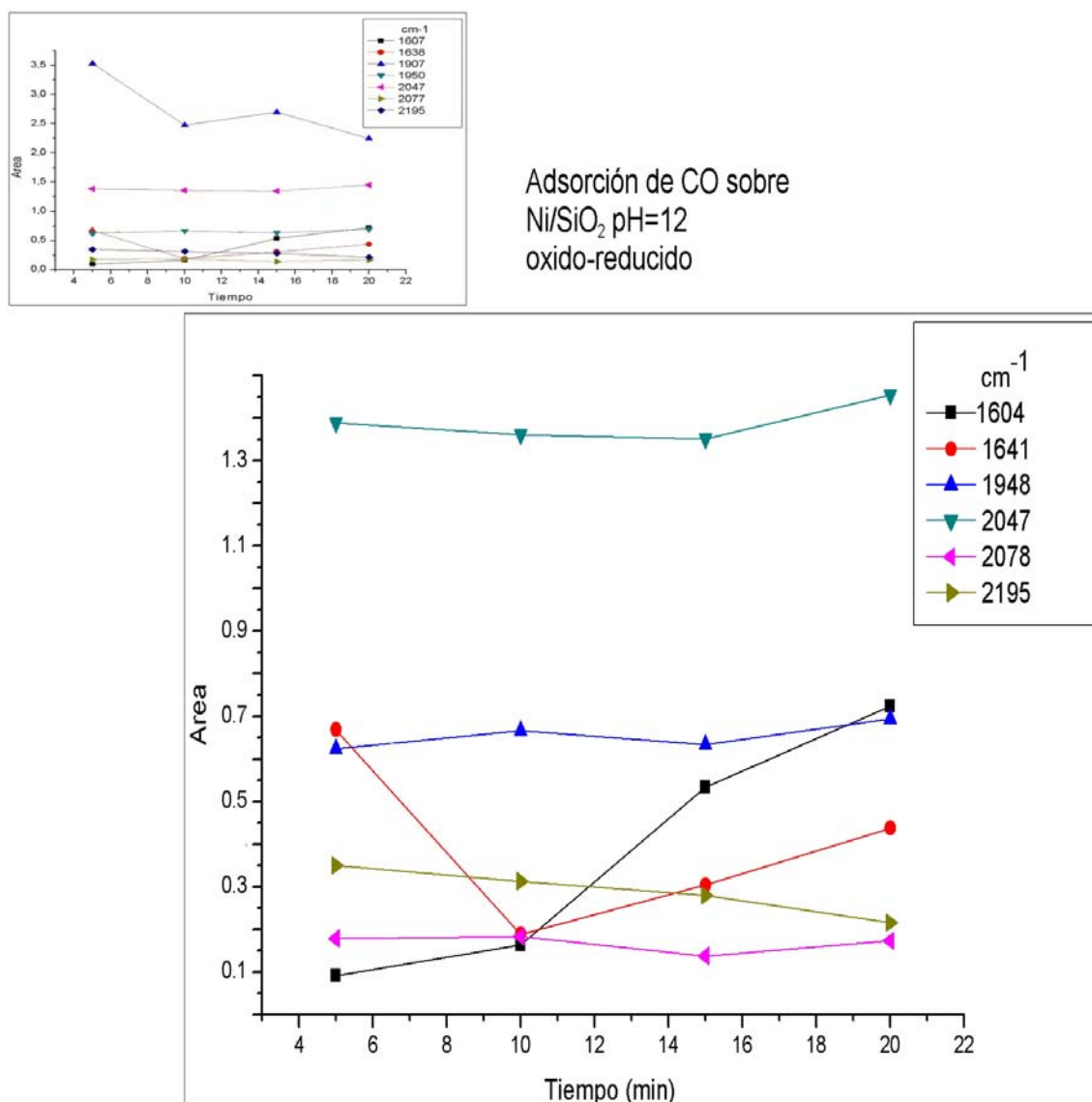


Figura 5.32: Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 después de oxido-reducir a una presión de $P < 0,1$ torr

5.32, porque las áreas de esta banda son mucho más grandes comparadas con las áreas de las otras bandas. A pesar de esto, en la figura 5.32 no se logra apreciar comportamientos asociados entre las bandas. La banda ubicada a 1604 cm^{-1} , se supone que es la misma banda ubicada a 1614 cm^{-1} en la sección referente a adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 óxido-reducido. La banda ubicada a 1641 cm^{-1} no es reportada en la literatura. La figura 5.33 corresponde a la evolución en el tiempo de las mismas bandas arriba descritas en esta sección, pero con una presión de CO mayor que en el caso anterior. En la figura 5.33, se han obviado otra vez los valores de las áreas de la banda 1907 cm^{-1} por las razones arriba expuestas. La única relación observada en esta figura está entre las bandas 1948 y 1641 cm^{-1} que tienden a comportarse de manera paralela. A pesar de esto, no

se puede obtener información.

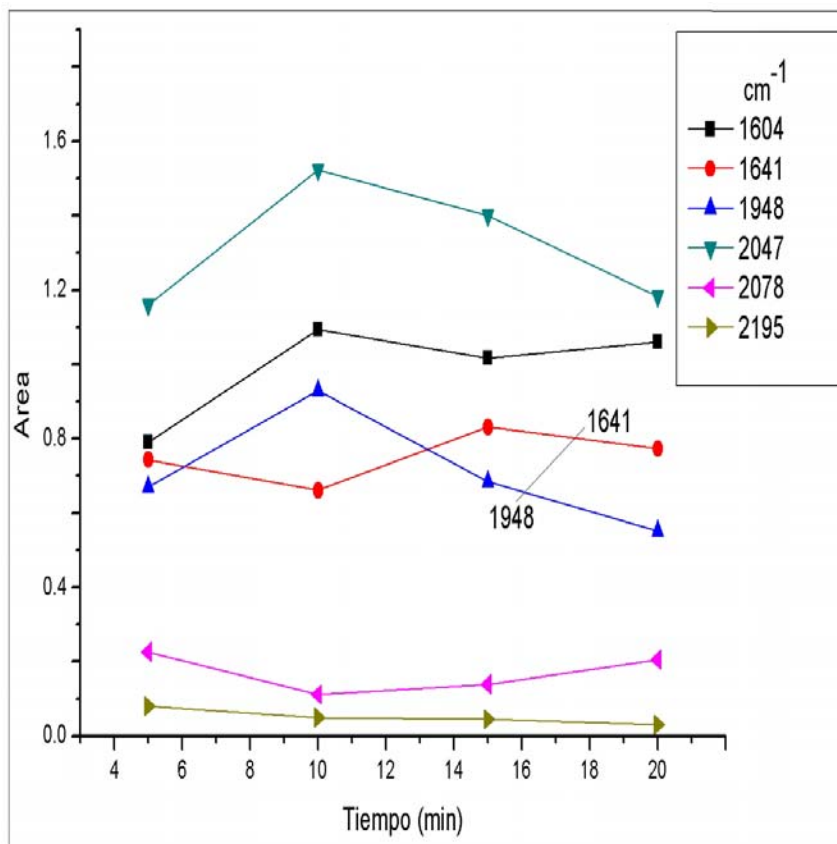


Figura 5.33: Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 óxido-reducido a una presión mayor que en el caso anterior

5.10.4. Cuantificación de algunas bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 óxido-reducido

La figura 5.34 muestra un ejemplo de la deconvolución aplicada a las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 óxido-reducido para una presión de CO <0.1 torr después de 5 min. Todas las bandas han sido modeladas de acuerdo a una función Gaussiana. La figura 5.35 muestra la evolución en el tiempo de bandas de adsorción de CO adsorbido sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 óxido-reducido a una presión de CO <0.1 torr en un periodo de 20 min. En la figura 5.35, en la región A se observan las siguientes bandas: 2079, 2045 y 2000. Mientras que en la región B se observan las siguientes bandas: 1951, 1925 y 1623 cm^{-1} . Se observa que las bandas 2079 y 2000 cm^{-1} tienden a comportarse de una manera paralela, lo cual pudiera sugerir que éstas representan adsorción de CO sobre níquel metálico en forma de dicarbonilo, donde el níquel interactúa con fases óxido. Las bandas ubicadas a 1958 y 2045 cm^{-1} también tienden a comportarse de manera paralela, por

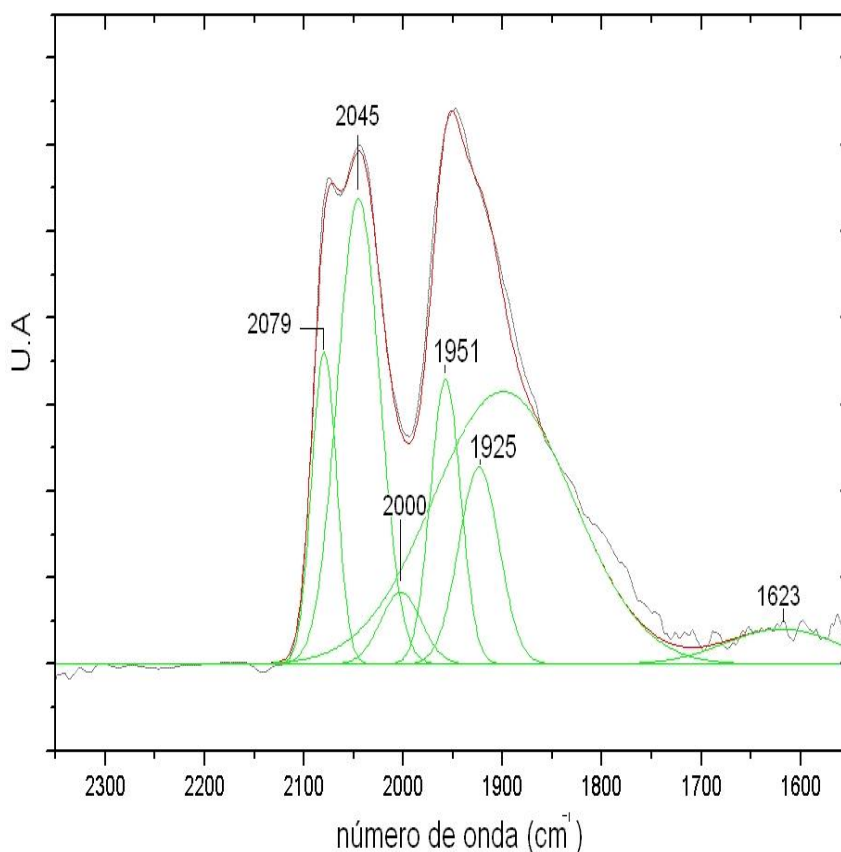


Figura 5.34: Ajuste de las áreas corespondientes a las bandas de adsorción de CO sobre *Ni/SiO₂* pH=5,6

lo que se sugiere la presencia de níquel metálico en un ambiente químico distinto al caso anterior. Las bandas ubicadas a 1851 y 1925 cm^{-1} tienden a comportarse de manera opuesta. En secciones anteriores se estableció que el rango espectral 1850-1940 cm^{-1} es una región característica de CO adsorbido ya sea en forma de puente, figura 5.18, o en donde el níquel tiene un bajo número de coordinación, figura 5.19, por lo que estas bandas deben representar adsorción de CO sobre níquel metálico en estas dos formas, además que existe una inter-conversión entre éstas. La figura 5.36 muestra la evolución de las áreas de las bandas de adsorción de CO sobre *Ni/SiO₂* pH=5,6 óxido-reducido para una presión de 0.2 torr por un periodo de 20 min. En la figura 5.36 se sigue observando un comportamiento opuesto entre las bandas 1851-1925 cm^{-1} al igual que en el caso anterior. En lo que respecta a las demás bandas, no se observan variaciones significativas que permitan establecer relaciones.

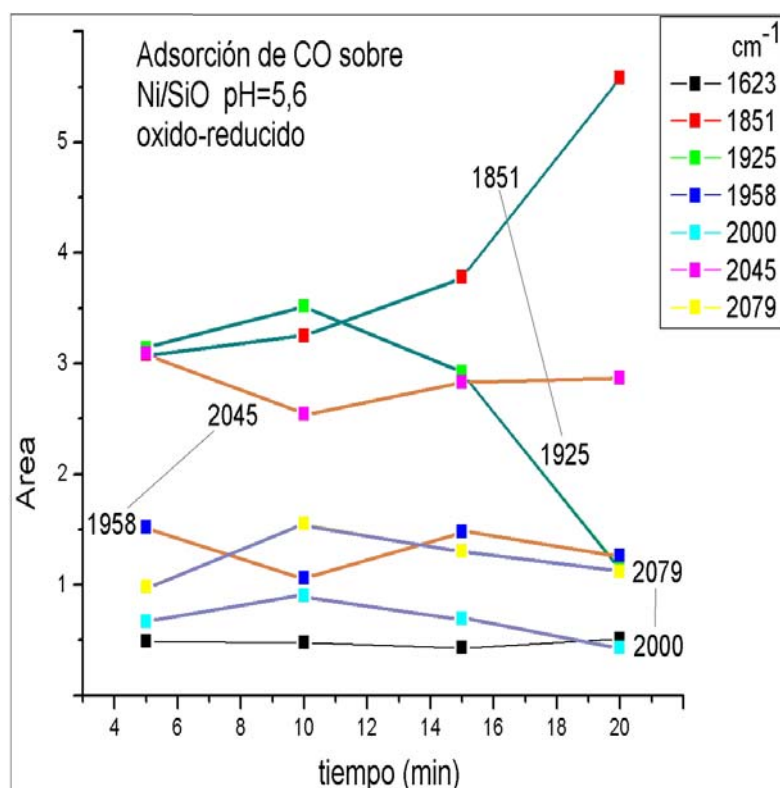


Figura 5.35: Evolución de las ares de las bandas para una presión de CO < a 0.1 torr

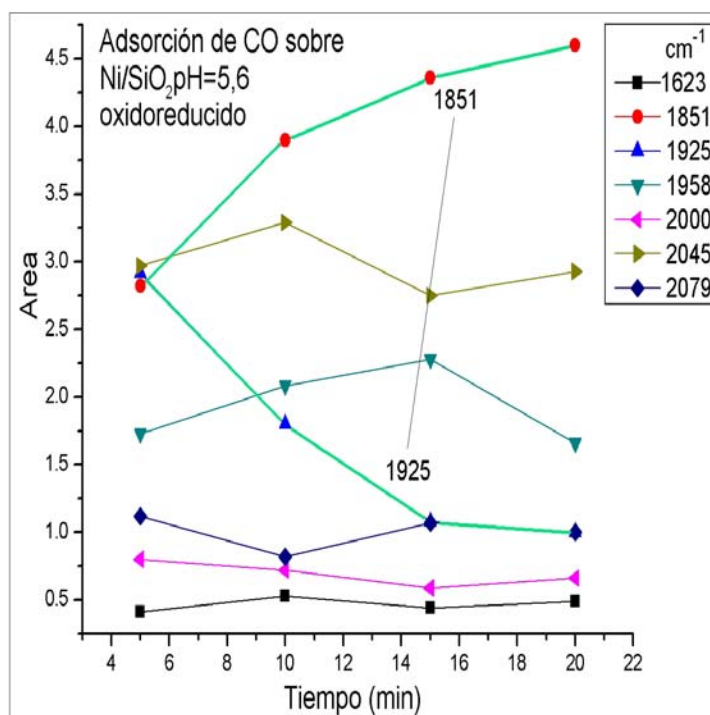


Figura 5.36: Evolución de las ares de las bandas para una presión de CO igual a 0.2 torr

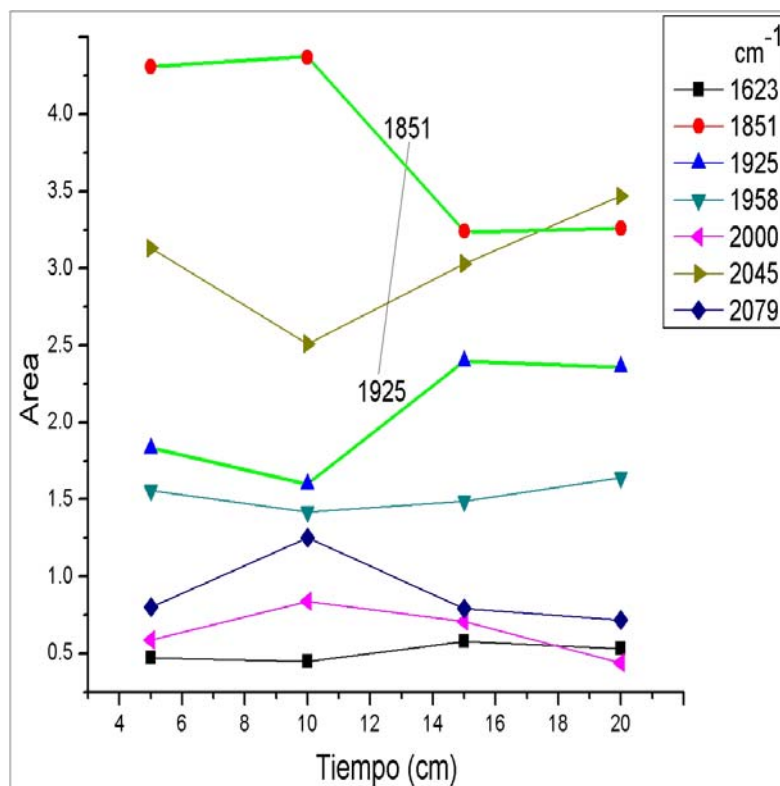


Figura 5.37: Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 óxido-reducido para una presión de CO de 1.2 torr

La figura 5.37 muestra la evolución de las áreas de las bandas de adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 óxido-reducido para una presión de 1.2 torr por un periodo de 20 min. Ahora para una presión de CO de 1.2 torr, obtenemos la siguiente evolución de bandas con respecto al tiempo: En la figura 5.37 las bandas 1851 y 1925 cm^{-1} siguen manteniendo, igual que los dos casos anteriores, una dependencia opuesta. En lo que respecta a las demás bandas, no se observa variaciones significativas de las áreas de las bandas para establecer relaciones.

5.11. Resultados preliminares de XPS: Espectro de XPS de la muestra Ni/SiO_2 pH=12

La figura 5.38 se muestra el único espectro de interés que se ha logrado obtener, hasta ahora, de la medidas de XPS. Este espectro es de la muestra Ni/SiO_2 pH=12, sometida a tratamiento térmico a $T=230\text{ }^{\circ}C$ por 48 horas, en una presión de alrededor 10^{-8} torr. El espectro fue tomado con el ánodo de Al y tiene como referencia la energía de enlace del carbono 1s, ubicada a 285.0 eV. El espectro que se muestra no es característico de níquel metálico, por lo que se supone que este espectro es característico del Ni^{+2} octaédrico de la estructura filosilicato

tipo talco. En este espectro no se muestran rasgos determinantes que indiquen la presencia de NiO . En el espectro 19 se encuentra un leve hombro ubicado alrededor de 853 eV, lo cual sugiere la presencia de Ni^0 .

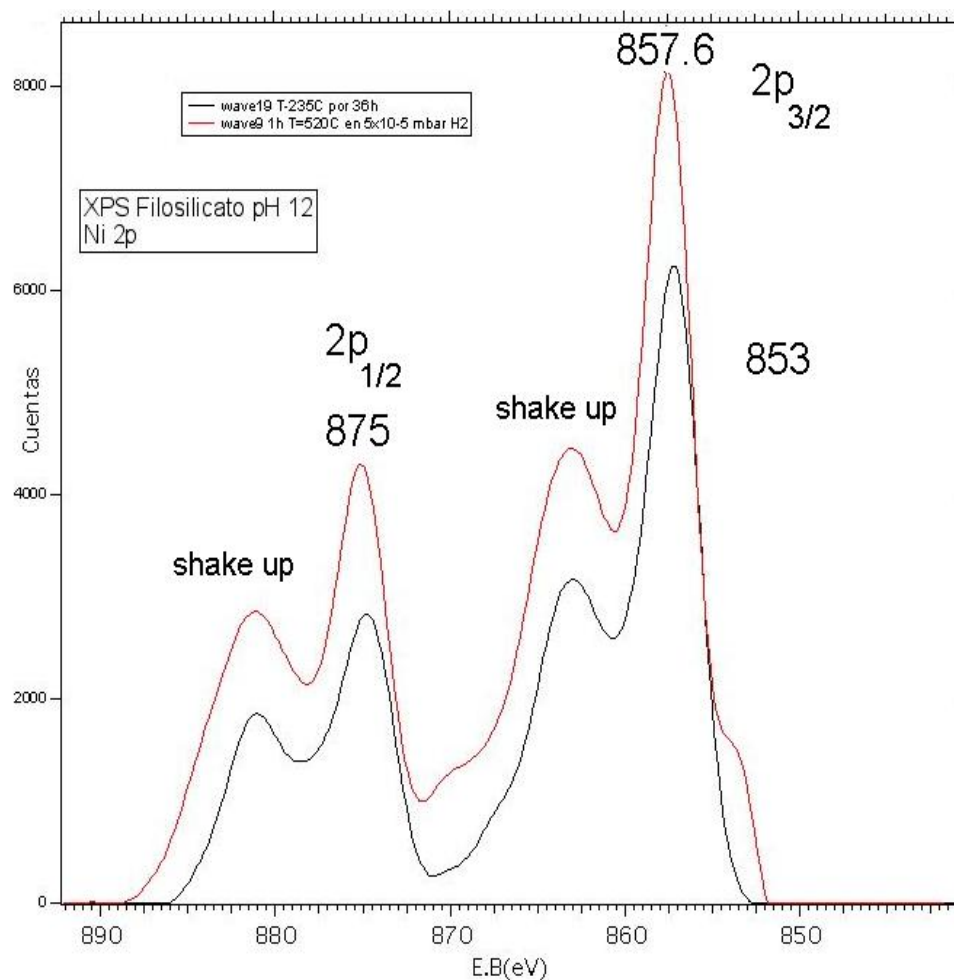


Figura 5.38: Espectro de XPS del Ni 2p de la muestra Ni/SiO_2 pH=12

Capítulo 6

Conclusiones

En primer lugar se ha demostrado que para valores altos de pH en la preparación de los catalizadores se forman filosilicatos, en este caso tipo talco, mientras que si el pH es bajo esto no ocurre. Las bandas ubicadas a 3626 , 711 y 666 cm^{-1} que se observan en los espectros de la muestra Ni/SiO_2 pH=12, tomados en el proceso de tratamiento térmico, y la banda ubicada a 1030 cm^{-1} en el espectro de la muestra Ni/SiO_2 pH=12 en KBr son muestra de ello. También el hecho que las tres primeras bandas desaparezcan a la misma temperatura así lo indican. Estas bandas no se observan en los espectros de la muestra Ni/SiO_2 pH=5,6. De esta muestra únicamente se ve el espectro característico de la sílice. También en el caso de la muestra Ni/SiO_2 pH=12 se observan todas las bandas características de la sílice, lo que indica que parte de ésta se transformó en un filosilicato.

Los resultados obtenidos de la adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 muestran una banda ubicada a 2195 cm^{-1} , la cual es característica de adsorción de CO sobre níquel +2. Es de esperar que el este níquel se ubica en la capa octaédrica de la estructura filosilicato tipo talco, aunque no se descarta la adsorción de CO sobre NiO , proveniente del proceso de calentamiento de la muestra. Esto pudiera ser soportado parcialmente con los resultados obtenidos de XPS que se incluirán posteriormente, el cual exhiben que el níquel, a $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, pudiera presentar rasgos característicos de NiO . Los espectros infrarrojos de esta muestra también exhibe que el níquel tiene un estado de oxidación +1. Es de suponer que esto es producto de la reducción del níquel +2 por parte del CO. En la oxido-reducción de la muestra Ni/SiO_2 pH=12, se encuentra que el níquel tiene estados de oxidación +2, +1 y 0, como era de esperar, producto de la reducción hecha por el H_2 y el CO.

En adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 se encuentran que el estado de oxidación del níquel es +2, +1 y 0. Dada la baja intensidad de la banda 2195 cm^{-1} , característica de adsorción de CO sobre níquel +2, y al hecho que esta muestra no forma una estructura filosilicato, se supone que esta banda corresponde únicamente a adsorción de CO sobre NiO . También se espera que los estados

de oxidación +1 y 0 sean producto de la reducción del NiO al adsorber CO. En adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 se observa que el estado de oxidación del níquel es 0, como era de esperar.

Recomendaciones

- Extender el tiempo de calentamiento en el tratamiento térmico, para asegurar la desorción de todos los productos de síntesis.
- Reducir la temperatura de calentamiento en la adsorción de CO, incluyendo la oxido-reducción, a 300 °C, para evitar parte de la destrucción de la estructura filosilicato.
- Reducir las muestras sin oxidar, para luego adsorber CO, para observar los cambios en los estados de oxidación.
- Tomar espectros de XPS a ambas muestras a distintas temperaturas, incluida 130 °C, para verificar la presencia de óxidos a altas temperaturas.

Apéndice A

XPS

A.1. El efecto fotoeléctrico

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS por sus siglas en ingles, está basada en el efecto fotoeléctrico. Éste tiene su origen en 1886 y 1887 cuando Hertz observó en sus experimentos que una descarga eléctrica entre dos electrodos ocurre más fácilmente cuando sobre uno de ellos incide luz ultravioleta. Posteriores experimentos mostraron que sin importar la intensidad de la luz incidente, en el rango del visible y el ultravioleta, la cantidad de electrones emitidos era el mismo. También mostraron que para frecuencias bajas, no se producía emisión de electrones sin importar que tan intensa era la radiación incidente. Einstein explicó esto argumentando que la radiación electromagnética está cuantizada en paquetes de energía $h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación incidente. Los electrones emitidos poseen una energía cinética E_c y son llamados *fototelectrones*. E_c depende del átomo desde donde es emitido. Para propósitos de esta técnica, la radiación incidente es de los rayos X, con dos energías: una de 1486.6 eV que corresponde a la línea de emisión del *Al* y la otra a 1253.6 eV que corresponde a la línea de emisión del *Mg*. Este tipo de radiación es capaz de extraer electrones de las capas electrónicas profundas del átomo. Si se extrae un fotoelectrón de un átomo y éste es emitido con una energía cinética E_c , parte de la energía de la radiación incidente tuvo que ser empleada para extraer a ese fotoelectrón desde un estado ligado de alguna capa electrónica de energía E_e , donde E_e es la energía de enlace del fotoelectrón. Por lo tanto, escribiendo la Ley de Conservación de Energía encontramos:

$$h\nu = E_e + E_c \quad (\text{A.1})$$

Al ser emitido el fotoelectrón, se producen fenómenos de relajación en el átomo, tales como saletelites shake-off y shake-up, electrones auger y otros, que no son tratados en este trabajo porque no son necesarios para extraer la información que se quiere obtener. En A.1, E_e es la energía de enlace del electron emitido desde

algún nivel de energía del átomo referido al nivel de vacío. Como cada átomo posee una carga nuclear característica, a la vez que éste está ligado a otro o varios átomos y por lo tanto cede o comparte electrones, las capas electrónicas también son características y únicas. Si se mide E_c y se conoce la energía de la radiación incidente, se puede encontrar desde cuál especie química y en qué estado de oxidación está esta especie química desde donde es emitido el fotoelectrón. En base a esto, podemos caracterizar una muestra de acuerdo al espectro de velocidades de los fotoelectrones emitidos.

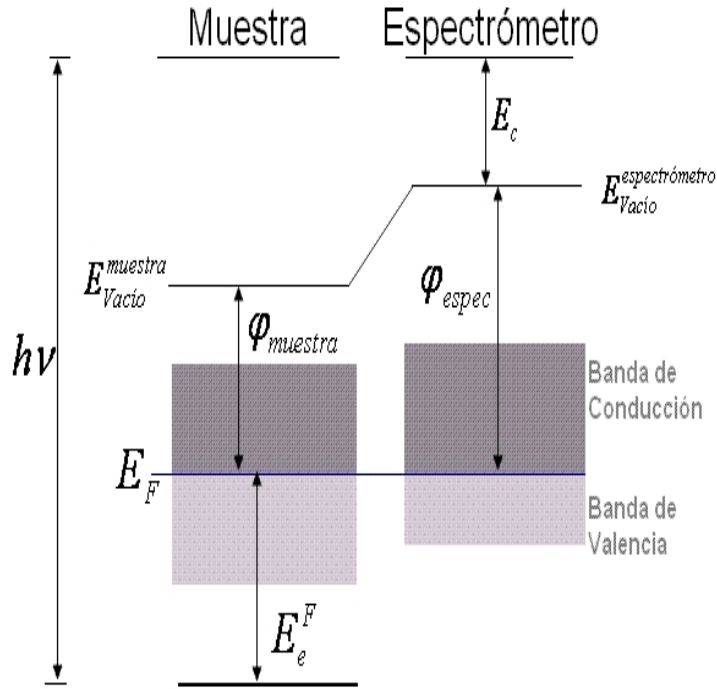


Figura A.1: La muestra y el espectrómetro puestos en contacto

La muestra que se estudia en este trabajo es un catalizador sólido. Al llevar a cabo los experimentos, la muestra y el espectrómetro son colocados en contacto, tal y como se muestran en la figura A.1, bajo estas condiciones, la energía de enlace E_e debe ser definida como la energía necesaria para sacar un electrón, desde alguna capa electrónica del átomo, y llevarlo hasta el nivel de Fermi E_F . Luego la energía necesaria para llevarlo desde allí hasta el nivel de vacío $E_{Vacío}^{muestra}$ justo fuera de la muestra a una distancia de la superficie libre de cualquier influencia es lo que se denomina la función trabajo de la muestra $\phi_{muestra}$. El espectrómetro también tiene una función trabajo. Al colocar en contacto el espectrómetro y la muestra, éstos alcanzan el equilibrio electroquímico produciéndose una transferencia de carga desde uno hacia el otro hasta que los niveles de Fermi de ambos se igualen. Como consecuencia, se genera una diferencia de potencial que debe ser tomada

en cuenta. También hay que tener presente que los fotoelectrones al ser emitidos, generan una carga positiva en la muestra, a este efecto se le denomina *efecto de carga* δE . Así, la ecuación A.1 se transforma en:

$$E_c = h\nu + E_e - \varphi_{espec} - \delta E \quad (\text{A.2})$$

El valor de φ_{espec} fue determinado en el Laboratorio, por lo tanto es un valor conocido. El valor de δE debe ser calculado despues de los distintos tratamientos a que es sometida la muestra. Esto se hace registrando E_c de los fotoelectrones emitidos desde la capa electrónica del carbono 1s de contaminación sobre la muestra la cual tiene una energía de enlace de 285 eV.

Bibliografía

- [1] M. Kermarec, J. Carriat, P. Buratin, and M. Che. *J. Phys. Chem.*, vol. 98 pag. 12008-12017 (1994).
- [2] M. Primet, J. A. Dalmon and G. A. Martin, *Journal of Catalysis*, vol 46 pag. 25-36 (1977).
- [3] R. Bouwman and I.L.C Freriks, *Applications of Surface Science*, vol 4 pag. 21-36 (1980)
- [4] Hoffman, Lobo, y *Microporous and mesoporous materials*, vol 106, pag. 122-128 (2004)
- [5] Mauricio, Melo, Fernando, Oliveira, Claudio, *Apply Clay Science*, vol 106, pag 122-128 (2008)
- [6] A. Barbier, A. Hanif, J. Dalmon, G. Matín, *Appl. Catal. Appl. Catal. A*. vol 168 pag. 333-343 (1998) .
- [7] <http://es.wikipedia.org/wiki/Filosilicato>
- [8] P. Burattin et col, *J. Phys. Chem. B*. vol 102 2722-2732 (1998)
- [9] R. Eisberg-R. Resnick, *Física Cuántica Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*, Limusa. Cap 8 y 2, (1994)
- [10] D. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall. Cap 6 y 8, (1995)
- [11] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Prentice Hall. Cap 1 (1950)
- [12] C. Cohen, B. Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics*, John Wiley Sons. Cap 1 (1977)
- [13] F. Mandl, *Statistical Physics*, John Wiley. Cap 2 (1971)
- [14] L. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press. Cap 1, 2 y 3 (1966)

-
- [15] H. Goldstein, Classical Mechanics, Addison-Wesley. Cap 7 (1980)
 - [16] J. Marion, Dinámica clásica de las partículas y sistemas, Reverte. Cap 8 (1975)
 - [17] R. Resnick, D. Halliday, Física Vol 2, Trans-Editions., Cap 27 (1985)
 - [18] S. Keith, Mechanics, Addison-Wesley, Cap 8 (1960)
 - [19] M. Consenza, Notas de Mecánica Clásica.
 - [20] P. Hoffmann, Introducción a la espectroscopía infrarroja
 - [21] C. Kittel, Mechanics, McGraw-Hill. Cap 10 (1973)
 - [22] Manual del equipo Perkin Elmer GX
 - [23] E. Hech, Óptica, Fondo Educativo Interamericano. Cap 5 (1977)
 - [24] Pantoja, Notas de Métodos matemáticos para físicos III
 - [25] Li et col, Appl. Catal B: Environ, vol 1, pag 31, (1992)
 - [26] Lobo J. A., Tesis de Maestría (2008) pp 77
 - [27] Géral P. Herbillon , A. J Clays Miner. vol 31 pag 143 (1983)
 - [28] M. Primet, J. A. Dalmon and G. A. Martin, Journal of Catalysts vol 46, pag. 25-36 (1977)
 - [29] <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/oscilaciones/morse/morse.htm>
 - [30] Torres H., Tesis de Pregrado (2007)
 - [31] Blundler and Backer, Basic concept of XPS, Academic Press, Cap 1 (1995)
 - [32] Blyholder, G., J. Physics. vol 68, pag. 2722 (1964)
 - [33] Conversaciones privadas con el Prof. Hoffmann P. Laboratorio de Física de Superficie de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes
 - [34] K. Hadjiivanov, E. Ivanova, M. Daturi, J. Saussey, J. -C. Lavalley, Phys. Chem, vol 370 pag 712-718 (2003)
 - [35] M. Mihaylov, Chakarova, Hadjiivanov, Journal of Catalysis vol 228 pag. 273-281 (2004)
-

-
- [36] Shin-ichi Ishi, Yuichi Ohno, B. Viswanathanet, Surface Science vol 161 pag. 349-372(1985)
-