

2.2.4. Algunos aspectos de la forma del espectro

La teoría cuántica indica que la energía absorbida debida a cualquier transición entre niveles de energía discretos tienen un ancho finito natural debido al principio de incertidumbre. Este ancho es insignificante en comparación con el ancho generado por el equipo debido a la capacidad de resolución finita de éste. La interacción con el ambiente químico también puede alterar el ancho de la banda. Ahora bien, experimentalmente se encuentra que la Absorbancia vs. el número de onda para cualquier banda de absorción tiene *usualmente* la forma ya sea de una función del tipo Lorentz o del tipo Gaussiana:

$$A = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} \quad (2.39) \qquad A = A_0 e^{-l(\nu - \nu_0)^2} \quad (2.40)$$

En donde a , b , A_0 y l son constantes, ν y ν_0 son la frecuencia de la radiación incidente y natural del sistema.

Estas ecuaciones tienen un máximo cuando $\nu = \nu_0$, la cual es el valor de referencia del pico de la banda. La cuantificación de bandas es importante porque de allí se puede estimar el valor de c , la concentración. Para estimar c , definimos la Absorbancia Integral A_I , que tiene la forma:

$$A_I = \int_{\hat{\nu}_a}^{\hat{\nu}_b} A_{\hat{\nu}} d\hat{\nu} \quad (2.41)$$

En donde A_I representa el área bajo la banda de absorción de la frecuencia $\hat{\nu}$ que se desvanece en $\hat{\nu}_a$ y $\hat{\nu}_b$ y $A_{\hat{\nu}}$ es la absorbancia de la frecuencia $\hat{\nu}$. Un computador calcula el valor de A_I , que es proporcional a c . Para los cálculos que se presentan en el Capítulo IV, se ha supuesto que $\epsilon(\hat{\nu})$ no varía en gran medida en el rango espectral de integración.

2.2.5. Montaje y Procedimiento Experimental

Un plano del montaje experimental es mostrado en la figura 2.16. En la figura 2.16 se observa que el montaje experimental está constituido básicamente por dos cámaras: La cámara de tratamiento y análisis y la cámara de pre-admisión de gases. La cámara de tratamiento y análisis, mostrada en la figura 2.17, está constituida por un tubo de vidrio, el cual tiene acoplado un medidor dual, una grúa magnética y una región en donde se hace incidir la radiación infrarroja sobre la muestra. La cámara de pre-admisión de gases, mostrada en la figura 2.18, está constituida por un tubo metálico, el cual tiene acoplado básicamente dos medidores de vacío, una manta térmica y llaves de paso. La cámara de tratamiento y análisis es usada para calentar la muestra, registrar los espectros y tanto adsorber

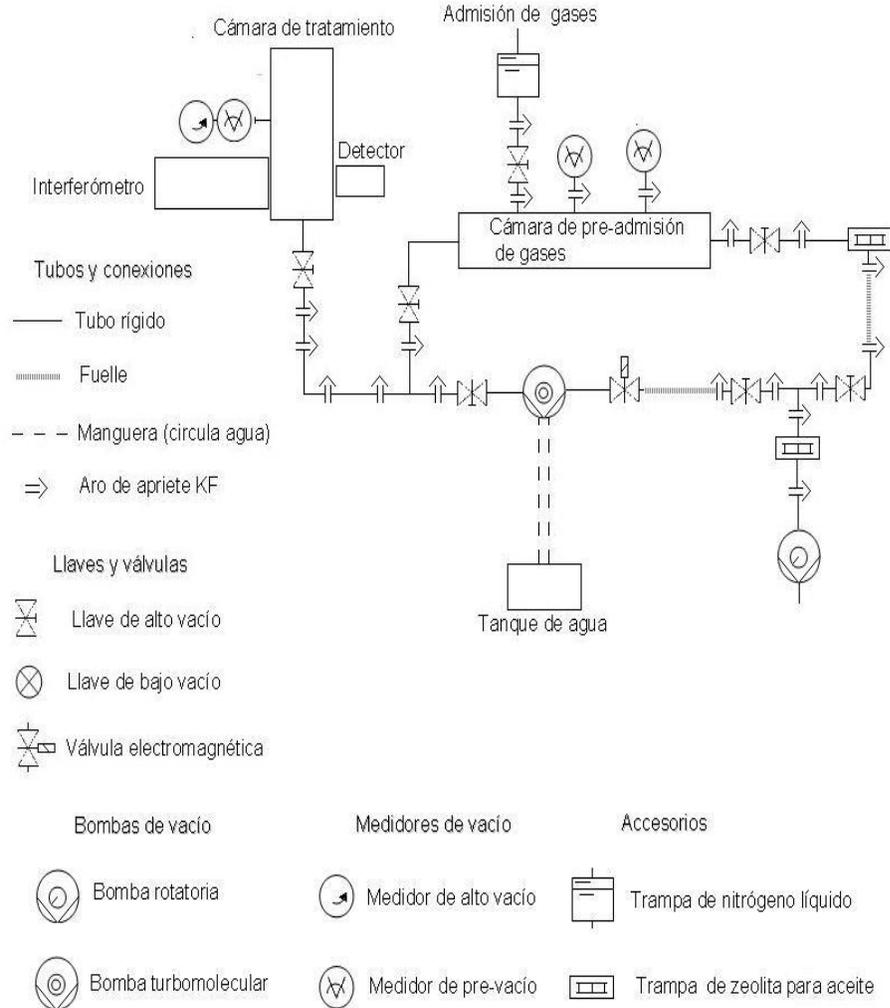


Figura 2.16: Plano del montaje experimental empleado para llevar a cabo Espectroscopía infrarroja en el Laboratorio de Física de Superficies de la ULA

CO sobre, reducir u oxidar la muestra. La cámara de pre-admisión de gases es usada tanto para controlar la cantidad de CO como de H₂ que es admitida a la cámara de tratamientos y análisis. Estas dos cámaras emplean dos bombas de vacío: una bomba turbomolecular y una bomba mecánica, que soporta la bomba turbomolecular. Con estas bombas se puede lograr un vacío de hasta 10⁻⁷ torr. La cámara de pre-admisión de gases hace uso de dos medidores de presión: un Balzers del tipo Pirani Apr 260, que es empleado para medir hasta presiones de 10⁻³ torr, situada a la izquierda figura 2.17, y otro Pirani pero de la Leybold, que es empleado para medir la presión del gas admitido a esta cámara. La figura 2.18 muestra la cámara de tratamiento y análisis. Esta cámara hace uso de un medidor dual, el cual está compuesto de dos medidores en uno: uno de ellos es del tipo Pirani, mientras que el segundo es uno de Catodo Frío. Este medidor emplea al

Pirani para presiones que van desde la presión ambiente hasta presiones alrededor de 10^{-2} torr. Por debajo de esta presión, el medidor de catodo frío es activado ya que éste funciona desde presiones alrededor de 10^{-3} torr hasta presiones alrededor de 10^{-7} torr.

La cámara de tratamiento y análisis hace uso de una grúa magnética para llevar la muestra a la región de análisis y para elevarla al horno. Para admitir CO a la cámara de pre-admisión de gases, se hace pasar el gas por una trampa de nitrógeno, para congelar las moléculas de agua que contenga el CO. Esto no se hace con el hidrógeno molecular.

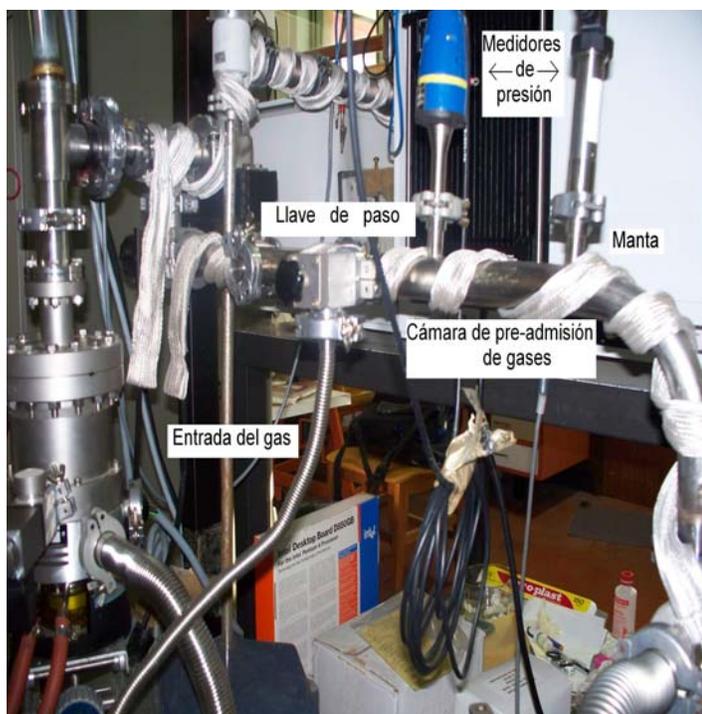


Figura 2.17: Cámara de pre-admisión de gases con medidores y llave de paso

Hecha esta descripción general se explica a continuación cada uno de los procedimientos llevados a cabo en este trabajo:

Tratamiento Térmico

En el tratamiento térmico, la muestra es llevada, utilizando la grúa magnética, a la región de análisis para registrar los espectros de la muestra, I y de la fuente de radiación I_0 . Ésto se hace a temperatura y presión ambiente. Luego se evacúa la cámara de tratamiento y análisis hasta una presión alrededor de 10^{-6} torr

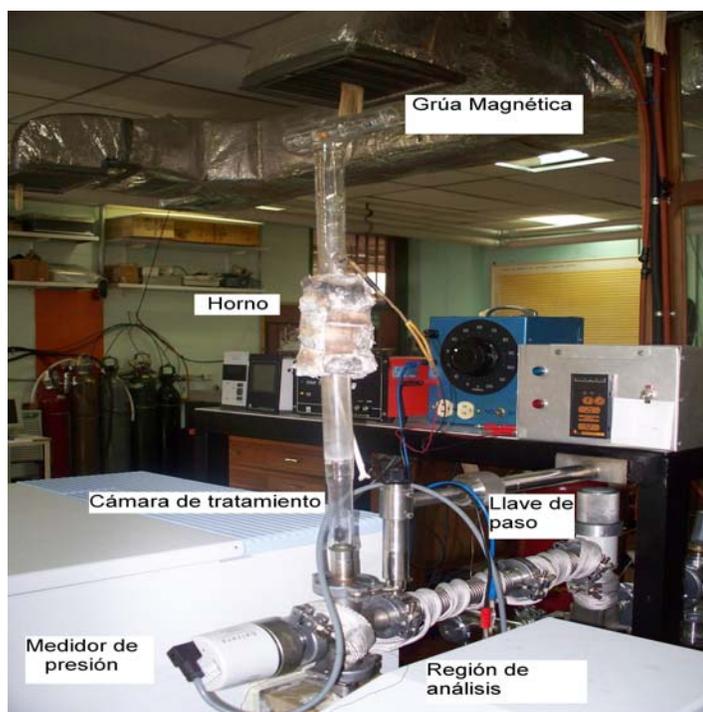


Figura 2.18: Cámara de tratamiento e análisis

y se registran los mismos espectros arriba descrito, I e I_0 . Después se eleva la muestra al horno, calentándola a una temperatura pre-establecida por dos horas, en vacío. Después de dejarla enfriar un tiempo prudencial, se registran los espectros respectivos, I e I_0 . Esto último se repite para cada temperatura de calentamiento.

Adsorción de CO

En adsorción de CO , la muestra es llevada al horno, calentándola a $500\text{ }^{\circ}C$, a una presión de alrededor de 10^{-6} torr, por 4 horas. Luego, la muestra es llevada, utilizando la grúa magnética, a la región de análisis para registrar los espectros de la muestra e el espectro de la fuente de radiación. Mientras esto se realiza, la cámara de pre-admisión de gases es evacuada hasta una presión de alrededor de 10^{-6} torr, con la manta térmica activada para desorber las impurezas que hayan sido adsorbidas sobre las paredes internas de esta cámara. Luego se admite CO a la cámara de pre-admisión de gases, fijando una presión específica. Luego se admite parte del CO a la cámara de tratamiento y análisis. Se deja en contacto el CO y la muestra por 20 minutos aproximadamente. Se registran espectros de la muestra cada cinco minutos, aproximadamente. Esto se repite para distintas cantidades de CO en contacto con la muestra. Después, es evacuada la cámara de tratamiento y análisis, por una hora. Se registran los espectros de la muestra y de la fuente de radiación. Luego se procede a realizar un tratamiento térmico,

alcanzando una temperatura tal que desorba el CO adsorbido sobre la muestra.

Proceso de Oxidación y Oxido-Reducción

Para oxidar la muestra, ésta es calentada a 500 °C a presión ambiente, por tres horas. El procedimiento que sigue es repetir el proceso de adsorción de CO arriba descrito.

Para oxido-reducir la muestra, primero se calienta la muestra a 500 °C por tres horas. Luego se evacúan las cámaras de tratamiento y análisis y pre-admisión de gases a una presión de 10^{-6} torr. Se admite H_2 a la cámara de pre-admisión de gases, a una presión dada. Se admite parte de este gas a la cámara de tratamiento y análisis, dejando en contacto el CO y la muestra, que está a una temperatura de 500 °C en el horno, por 10 minutos. Este procedimiento se repite por cuatro horas. El paso que sigue es adsorber CO sobre la muestra, con el procedimiento arriba descrito.

En el Capitulo Resultados, en el tratamiento térmico, la muestra Ni/SiO_2 con pH=12 será etiquetada como Ni/SiO_2 pH=12. De la misma manera la muestra Ni/SiO_2 con pH=5,6 será etiquetada como Ni/SiO_2 pH=5,6. Cuando se adsorbe CO sobre estas muestras, éstas son etiquetadas de la misma manera. Cuando se adsorbe CO sobre estas muestras, pero oxido-reducidas, éstas serán etiquetadas como Ni/SiO_2 pH=12 oxidoreducido y Ni/SiO_2 pH=5,6 oxido-reducido. Cuando se adsorbe CO sobre estas muestras, pero solo oxidadas, éstas se etiquetarán como Ni/SiO_2 pH=12 oxidado y Ni/SiO_2 pH=5,6 oxidado.

Capítulo 3

Preparación de la muestra

Los catalizadores de níquel fueron sintetizados con el Método del Amonio Modificado (M.A.M). El método del amonio original propuesto por Babier y col [6], consiste en poner en contacto sílice de alta area superficial con la solución de nitrato de níquel y una solución de hidróxido de amonio, el proceso se realiza en una atmosfera inerte por espacio de dos horas, después se centrifuga, se lava y se seca. Este procedimiento es empleado en el Laboratorio de Cinética y catálisis en la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, pero han modificado los siguientes pasos: No se usa una atmosfera inerte, el tiempo de contacto entre las soluciones y la sílice se varía y el sólido no se centrifuga ni se lava.

3.1. Procedimiento para la síntesis de catalizadores de níquel con pH básico usando el M.A.M

A continuación se enumeran los paso a seguir para sintetizar los catalizadores Ni/SiO_2 con pH=12

1. Disolver la cantidad previamente calculada y pesada de la sal precursora $N(NO_3)_2 * 6H_2O$ en agua desionizada (18 Ω) y agitar fuerte y contantemente.
2. Agregar gotas de solución amoniacal para que el metal se precipite bajo la forma de hidróxidos.
3. Adicionar un exceso de la solución amoniacal para la disolución del precipitado, la relación $H_2O : NH_3$ debe mantenerse 1 : 1. Esto es para que el pH permanezca en un valor de 12.
4. Se agita la solución por una hora.

5. Pasado este tiempo se agrega una cantidad determinada de sílice Aerosil $200m^2/g$ (DEGUSA), utilizada como soporte y la solución resultante se agita 24 horas.
6. Secar la solución en una estufa a $80^{\circ}C$ por 72 horas.
7. Triturar, envasar, rotular y caracterizar el sólido resultante.

3.2. Procedimiento para la síntesis de catalizadores ácidos de níquel con pH ácido usando el M.A.M

A continuación se enumeran los pasos a seguir para sintetizar los catalizadores Ni/SiO_2 con pH=5.6

1. Disolver la cantidad previamente calculada y pesada de la sal precursora $N(NO_3)_2 * 6H_2O$ en agua desionizada (18Ω) y agitar fuerte y constantemente.
 2. Se agita la solución por una hora.
 3. Pasado este tiempo se agrega una cantidad determinada de sílice Aerosil $200m^2/g$ (DEGUSA), utilizada como soporte y la solución resultante se agita 24 horas.
 4. Secar la solución en una estufa a $80^{\circ}C$ por 72 horas.
 5. Triturar, envasar, rotular y caracterizar el sólido resultante.
-

Capítulo 4

La estructura de un Filosilicato

4.1. La sílice

La sílice está constituida por tetraedros SiO_4 , como los mostrados en la figura 4.1, los cuales están formados por cuatro oxígenos y un silicio en el centro y son mantenidos unidos por enlaces covalentes. Esta estructura tiene la formula SiO_4 . Este compuesto se utiliza como reactivo en el Método del Amonio Modificado con el fin de obtener estructuras filosilicato. La figura 4.1 muestra un esquema de la sílice, en la cual se aprecia que los tetraedros están enlazados unos con otros en una estructura amorfa.

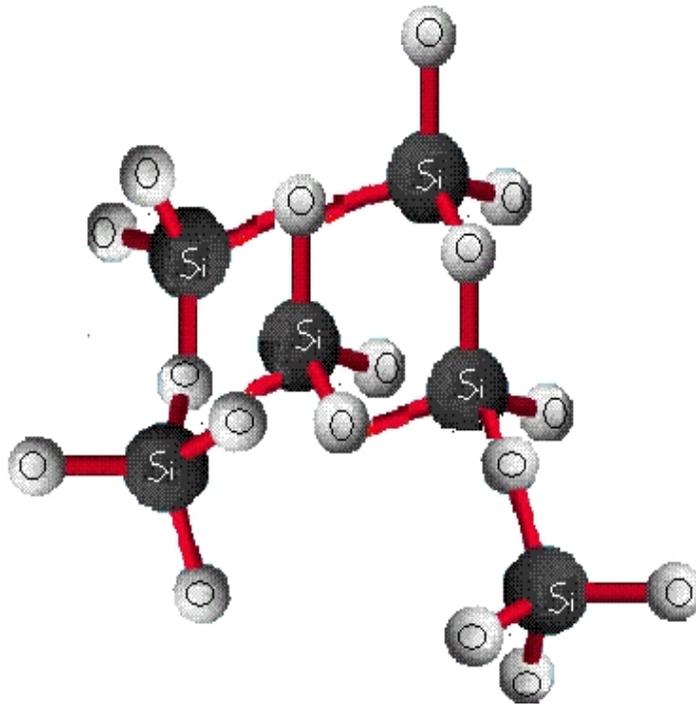


Figura 4.1: Sílice formada por tetraedros de SiO_4

4.2. Filosilicatos

La palabra filosilicato se deriva del griego *phyllon* que significa *hoja* ([7]). Los filosilicatos, o capas de silicatos, son un importante grupo de minerales que incluyen las micas, talco, y arcillas.

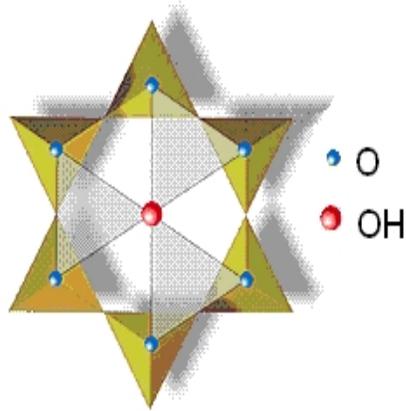


Figura 4.2: Unión de seis tetraedros que forman el anillo de Filosilicato

La estructura básica de los filosilicatos está basada en la interconexión de seis tetraedros que forman un anillo hexagonal como se muestra en la figura 4.2. Tres de los cuatro oxígenos forman tetraedros que son compartidos con otros tetraedros. Esto conduce a una estructura básica estructural de $Si_2O_5^{-2}$ como la mostrada en la figura 4.3

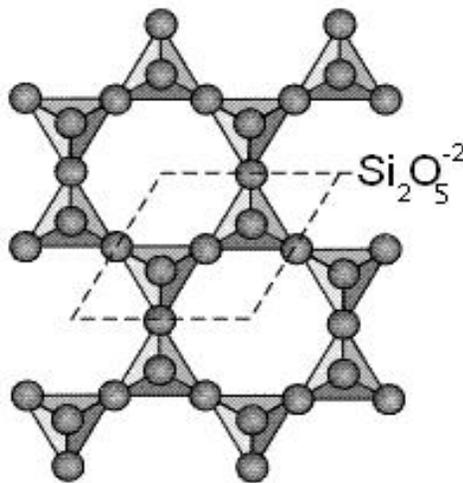


Figura 4.3: Celda unidad de la estructura filosilicato

La mayoría de los filosilicatos contienen iones hidroxilos, OH^- con los OH localizados en el centro de un anillo tetraedral, como se muestra en la figura 4.4. Así, la celda se convierte en $Si_2O_5(OH)^{-3}$. Cuando otros cationes son enlazados

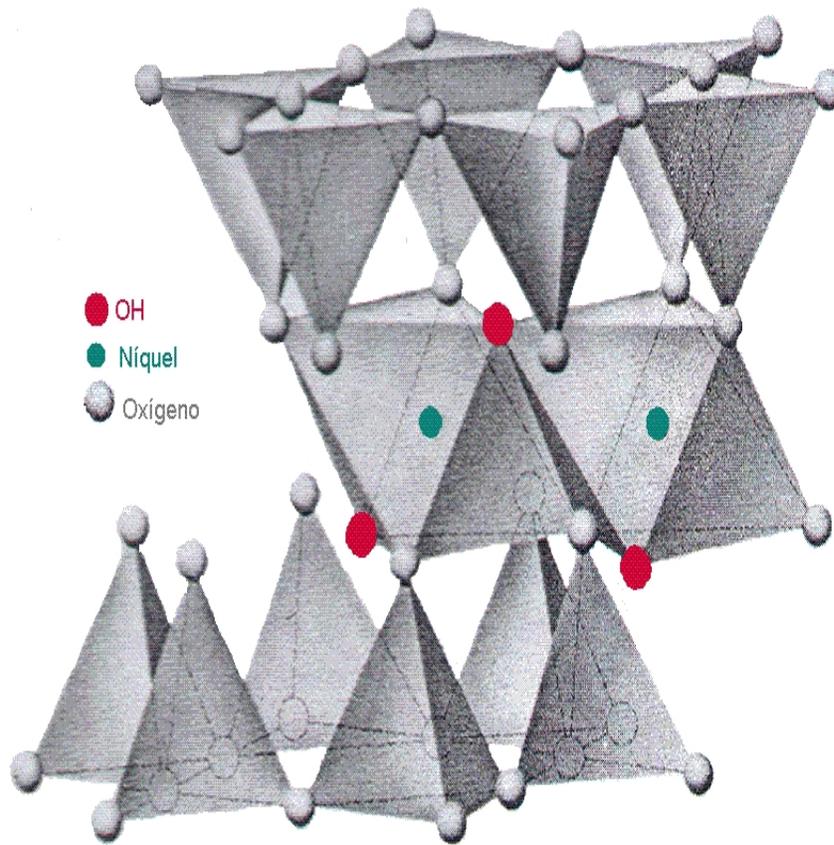


Figura 4.4: Estructura Filossilicato

a las capas de SiO_4 , ellos comparten oxígenos apicales y los iones (OH) los cuales enlazan a otros cationes en coordinación octaedral. Esto forma una capa de cationes, *usualmente* de $Fe^{+2,+3}$, Mg^{+2} o Al^{+3} (en nuestro caso deben ser de Ni^n , con n algún número entero), que están en coordinación octaedral con los iones de oxígenos y los iones de los OH de la capa tetraedral. En la figura 4.4 se observa la estructura filossilicato tipo talco o T:O:T, la cual es la que nos interesa para esta trabajo. Suponemos que los átomos de níquel de la capa octaedral (no mostrada) tiene estado de oxidación +2, aunque *podiera* sucitarse el caso en que sea +1 o incluso 0 como defecto de la estructura.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1. Tratamiento Térmico de Ni/SiO_2 con pH=12

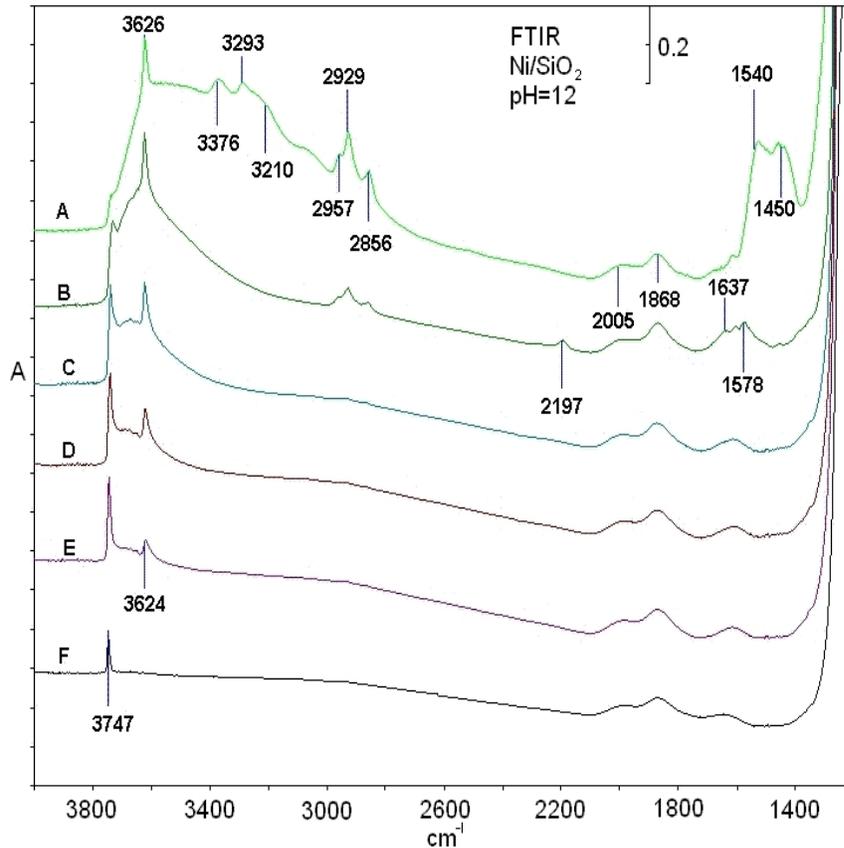


Figura 5.1: Espectros Infrarrojo de Ni/SiO_2 pH=12 en el tratamiento térmico realizado en vacío (alrededor de 10^{-6} torr), (A)100 °C, (B) 250 °C,(C) 400 °C, (D) 500 °C, (E) 600 °C, (F) 700 °C

En la figura 5.1 se muestran espectros de Ni/SiO_2 pH=12 sometida a distintas temperaturas en el rango espectral $4000-1200\text{ cm}^{-1}$. En esta figura se observa en los espectros A, B, C, D y E una banda ubicada a 3626 cm^{-1} , la cual, según Kermarec et col [1], es característica de filosilicatos de níquel tipo talco y representa

la vibración de estiramiento de los OH cuya forma de vibración es mostrada en la figura 5.2.

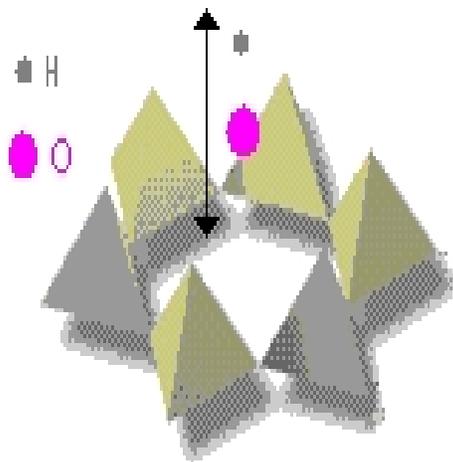


Figura 5.2: Modo de vibración de la banda 3626cm^{-1}

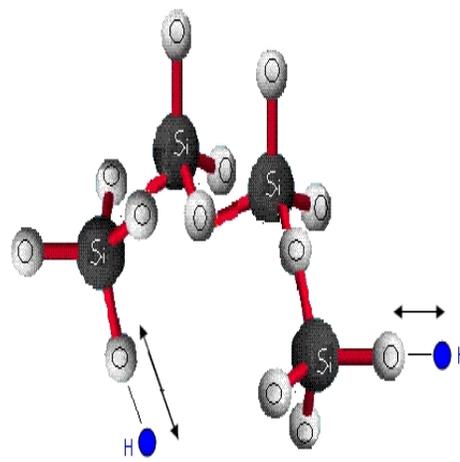


Figura 5.3: Modo de vibración de la banda 3747cm^{-1}

Las bandas ubicadas a: 3376 , 3293 , 3210 , 2929 , 2957 , 2056 , 2197 , 1578 , 1540 , y 1450cm^{-1} conforman bandas de vibración de aminas y sales de amonio, Lobo [26], producto del proceso de síntesis. Estas bandas desaparecen prácticamente a una temperatura de 300°C . La banda ubicada alrededor de 3747cm^{-1} es característica de grupos OH de la sílice. La forma de vibración de esta banda es mostrada en la figura 5.3. Las bandas ubicadas a 2005 , 1871 y 1639cm^{-1} , cuya intensidad no es alterada con el tratamiento térmico, representan sobretonos de las vibraciones de la sílice, Hoffmann [33].

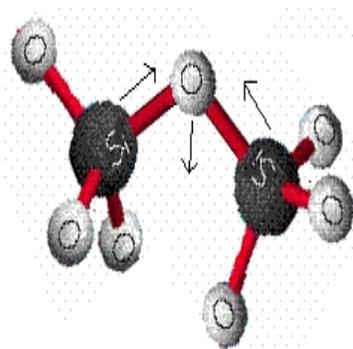


Figura 5.4: Modo de vibración de la banda 810cm^{-1}

La figura 5.5 muestra los mismos espectros de Ni/SiO_2 $\text{pH}=12$ exhibidos en la figura 5.1, pero en el rango espectral $600\text{-}900\text{cm}^{-1}$. La banda ubicada alrededor de 810cm^{-1} es asignada, según Kermarec et col [1], a la vibración de la sílice en la que grupos $Si-O-Si$ vibran simétricamente. La forma de vibración

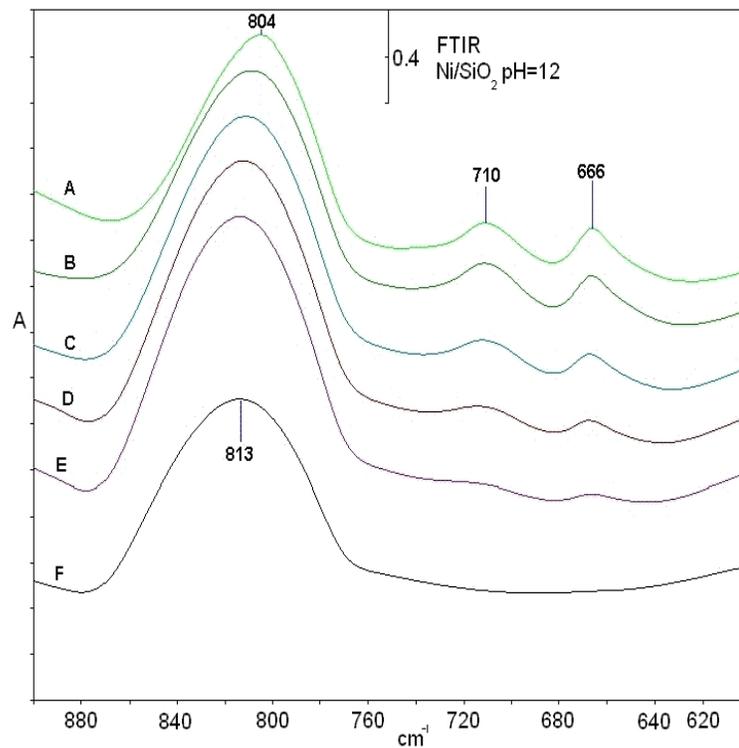


Figura 5.5: Espectro Infrarrojo del tratamiento termico hecho sobre Ni/SiO_2 pH=12 en vacío (alrededor de 10^{-6} torr), (A) $100^\circ C$, (B) $250^\circ C$, (C) $400^\circ C$, (D) $500^\circ C$, (E) $600^\circ C$, (F) $700^\circ C$

de este modo es mostrada en la figura 5.4. Junto a esta banda en la figura 5.5, se observan dos bandas: una ubicada a 710 cm^{-1} y otra ubicada a 666 cm^{-1} , que son características de filosilicatos de níquel tipo talco. La banda ubicada a 710 cm^{-1} es asignada a una vibración de flexión de un grupo OH enlazado a un silicio, Kermarec et col, Géral [1, 27], y cuya frecuencia es afectada por la cercanía de tres átomos de níquel de la estructura filosilicato. La banda ubicada a 666 cm^{-1} es asignada a una vibración de estiramiento $Si - O$ de la estructura laminar filosilicato, cuya forma de vibración es mostrada en la figura 5.6: tres de los cuatro átomos del tetraedro observado en la figura 5.6 están compartidos por otros tetraedros del hexágono de la estructura filosilicato mostrada en la figura 4.2, por lo tanto el oxígeno apical tiene un ambiente químico distinto a los otros oxígenos, así la vibración de este oxígeno y el silicio es característico de filosilicatos. En las figuras 5.5 y 5.1 también se observa que al elevarse la temperatura, las bandas 3626 , 710 y 666 cm^{-1} desaparecen; este hecho indica que pertenecen al mismo material, corroborando nuestra suposición de que éstas representan bandas características de filosilicato. El corrimiento de la banda correspondiente a las vibraciones simétricas de los grupos $Si-O-Si$ de 804 cm^{-1} a 813 cm^{-1} se puede explicar de la siguiente manera: es de esperar que los filosilicatos presenten una banda cerca de esa posición, Hoffmann [33]. La banda que se observa es la

superposición de la banda correspondiente a la sílice y la banda perteneciente al filosilicato. Este comportamiento está en concordancia con el comportamiento experimentado con las bandas 3626 , 710 y 666 cm^{-1} , ya que éstas al desaparecer, también lo hace la banda ubicada a 800 cm^{-1} .

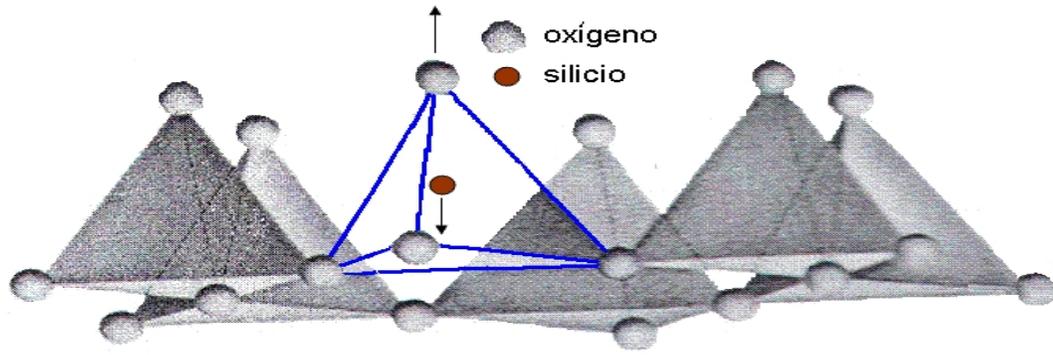


Figura 5.6: Modo de Vibración 666 cm^{-1}

5.2. Tratamiento Térmico sobre Ni/SiO_2 de $pH=5,6$

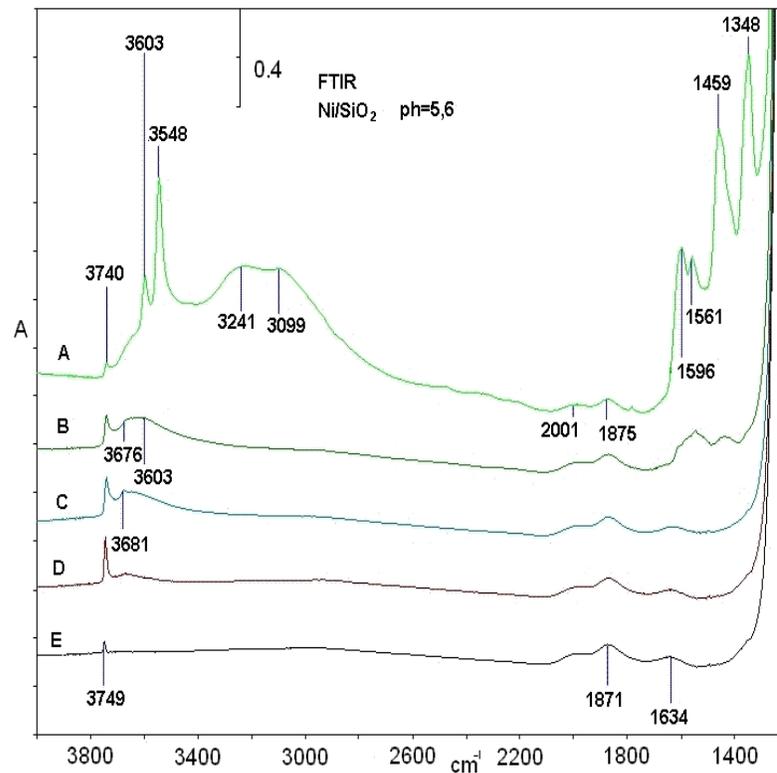


Figura 5.7: Espectro infrarrojo del tratamiento térmico hecho sobre Ni/SiO_2 $pH=5,6$ en vacío (alrededor de 10^{-6} torr) a (A) 100°C , (B) 250°C , (C) 300°C , (D) 500°C , (E) 800°C

La figura 5.7 muestra espectros de Ni/SiO_2 pH=5,6 sometido a varias temperaturas en el rango espectral 4000-1200 cm^{-1} . Esta figura no muestra la banda ubicada a 3626 cm^{-1} característica de filosilicato. En la figura 5.7 se observan bandas, 3603, 3548, 3241, 3099, 1596, 1561, 1459 y 1348 cm^{-1} , que son asignadas al igual que el caso anterior, Lobo [27] y desaparecen a una temperatura de 250 °C. A medida que se eleva la temperatura, solo prevalece la banda ubicada a 3747 cm^{-1} de los OH de la sílice. También prevalecen las bandas ubicadas a 2005, 1868 y 1632 cm^{-1} respectivamente, como en los espectros mostrados en la figura 5.1. La figura 5.8 muestra los mismos espectros de Ni/SiO_2 pH=5,6 de la figura 5.7 pero en el rango espectral 900-600 cm^{-1} . Estos espectros no muestran bandas características de filosilicatos. La figura 5.8 muestra una banda ancha ubicada a 810 cm^{-1} que no cambia con la temperatura y que se asigna a la vibración simétrica del grupo $Si-O-Si$, Kermarec et col [1]. También se observan tres bandas: 800, 754 y 734 cm^{-1} que se asignan a sales de amonio y aminas producto del proceso de síntesis, Lobo, Hoffmann [26, 33]. Éstas desaparecen a una temperatura de 250 °C.

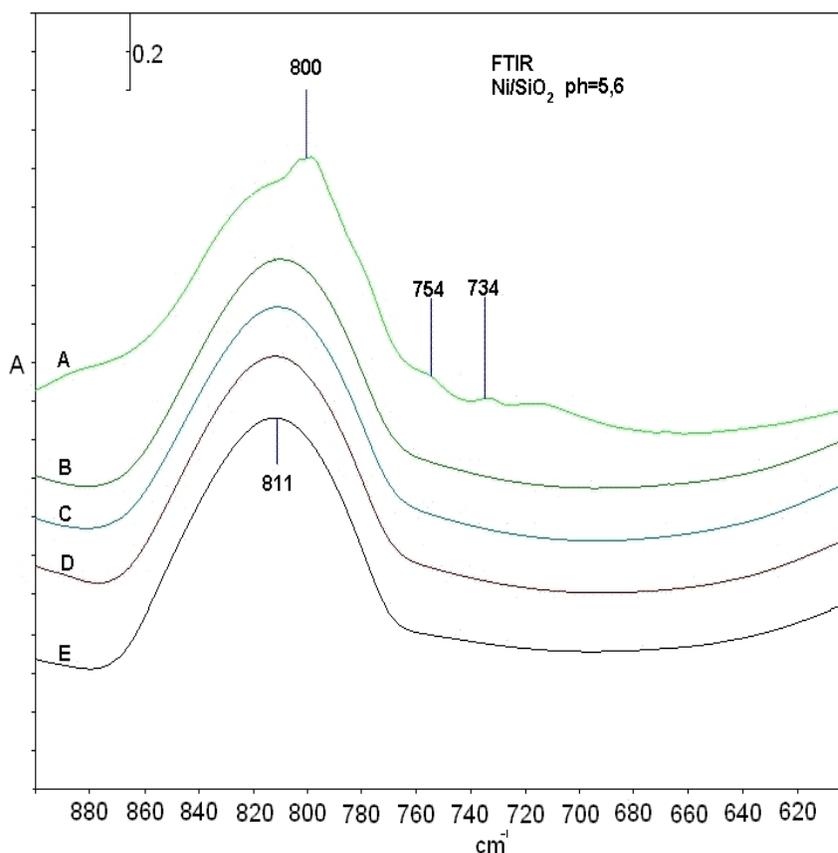


Figura 5.8: Espectros infrarrojo del tratamiento térmico realizado sobre Ni/SiO_2 pH=5,6 en vacío (alrededor de 10^{-6} torr) a (A) 100 °C, (B) 250 °C, (C) 300 °C, (D) 500 °C, (E) 800 °C

5.3. Ni/SiO_2 pH=12 y 5,6 en KBr

A continuación se presentan dos espectros que corresponden a Ni/SiO_2 pH=12 y Ni/SiO_2 pH=5,6 soportadas en KBr en el rango espectral 2000-340 cm^{-1} . Las muestras fueron calcinadas a una temperatura de 300 °C para desorber los productos de síntesis. La figura 5.9 muestra dos espectros: uno corresponde a Ni/SiO_2 pH=5,6 (A) y otro a Ni/SiO_2 pH=12 (B). En (A) se observan cuatro bandas características de sílice: 1229, 1109, 810 y 468 cm^{-1} : la banda 1229 es asignada a una vibración de estiramiento $Si-O$, Kermarec et col [1], como se muestra en la figura 5.12. La banda ubicada a 1109 cm^{-1} es asignada a la vibración del sólido en la que grupos $Si-O-Si$ realiza una vibración asimétrica, como se muestra en la figura 5.11. La banda ubicada a 810 ya fue asignada en las dos secciones anteriores. La banda ubicada a 468 cm^{-1} es asignada a una vibración de flexión $O-Si-O$. En el espectro (B), además de las bandas de la sílice y de las bandas 712 y 666 cm^{-1} , se observa una banda ubicada a 1030 cm^{-1} , característica de filosilicato de níquel tipo talco. Ésta es asignada a la vibración simétrica $Si-O-Si$ de dos tetraedros unidos del anillo hexágono mostrado en las figuras 4.2 y 5.10, Kermarec et col [1].

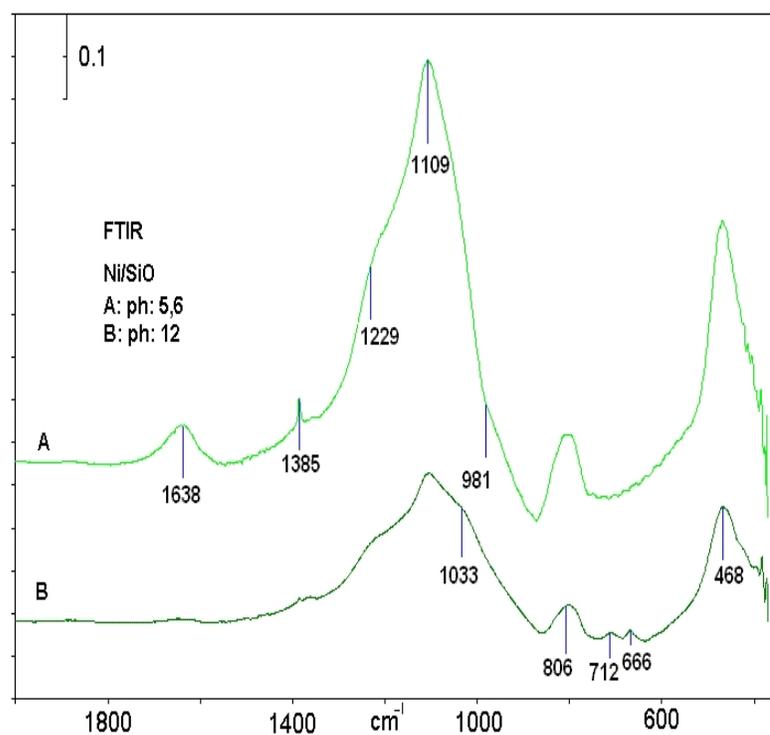


Figura 5.9: Muestras de Ni/SiO_2 pH=12 y 5,6 soportadas en KBr, (A) Ni/SiO_2 pH=5,6, (B) Ni/SiO_2 pH=12

La intensidad de las bandas 666-710 cm^{-1} son similares, según Kermarec et

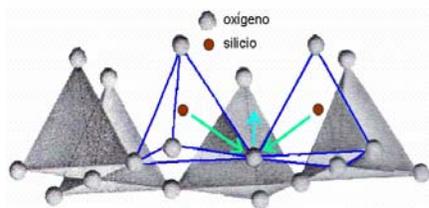


Figura 5.10: Modo de vibración 1030 cm^{-1}

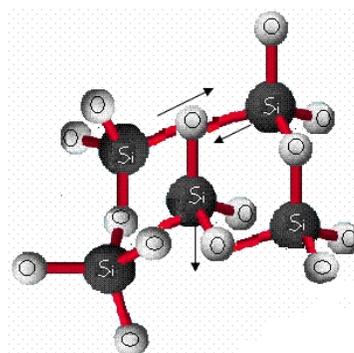


Figura 5.11: Modo de vibración 1110 cm^{-1}

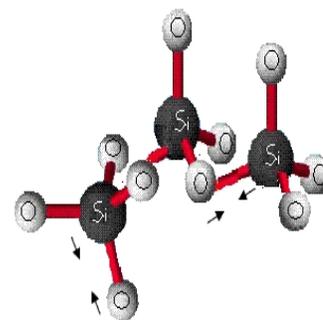


Figura 5.12: Modo de vibración 1260 cm^{-1}

col [1], ésto nos estaría indicando la presencia de filossilicatos mal formados o/y no completamente formados. La banda alrededor de 1638 cm^{-1} aun no se ha logrado identificar, pero probablemente representa un modo de vibración de agua absorbida en KBr. La banda ubicada a 1383 cm^{-1} , según [5], representa la vibración de estiramiento de $N - O_3^-$.

5.4. Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12

A continuación en la figura 5.13 se muestran algunos espectros de adsorción de CO, en el rango espectral $2350\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, sobre una pastilla autosoportada de Ni/SiO_2 pH=12 de 12 mg. Se ha dejado en contacto la muestra con varias presiones de CO, por 20 min para cada presión. Los espectros que se muestran en la figura 5.13 corresponden a los 5 primeros minutos de contacto de CO de distintas presiones. De ahora en adelante se estudiará las bandas de los espectros en dos regiones: todas aquellas bandas que se encuentren en la región espectral arriba de 2000 cm^{-1} será llamada región A, mientras que todas aquellas bandas que se encuentran por debajo de la región espectral de 2000 cm^{-1} será llamada región B. En la figura 5.13 observamos básicamente dos bandas en la región A: una a 2195 y otra a 2074 cm^{-1} . En la región B se observa una banda ubicada alrededor de 1609 cm^{-1} . Según Primet et col [2], la banda ubicada a 2195 cm^{-1} representa la adsorción del CO sobre Ni^{+2} o/y NiO . Es muy probable que este sitio de adsorción corresponde a CO adsorbido sobre el Ni el cual forma parte de la capa interlamina de la estructura filossilicato (vease figura 4.4) y sobre NiO proveniente de la descomposición de la estructura filossilicato producto del calentamiento a $500\text{ }^\circ\text{C}$. La banda ubicada a 2074 cm^{-1} es asignada a adsorción de CO sobre Ni en la forma representada en las figuras 5.14 y 5.16. El estado de oxidación de este sitio será hecha en la sección de cuantificación. La banda ubicada alrededor de 1609 cm^{-1} , según Bouwman et Freriks [3], es adscrita a

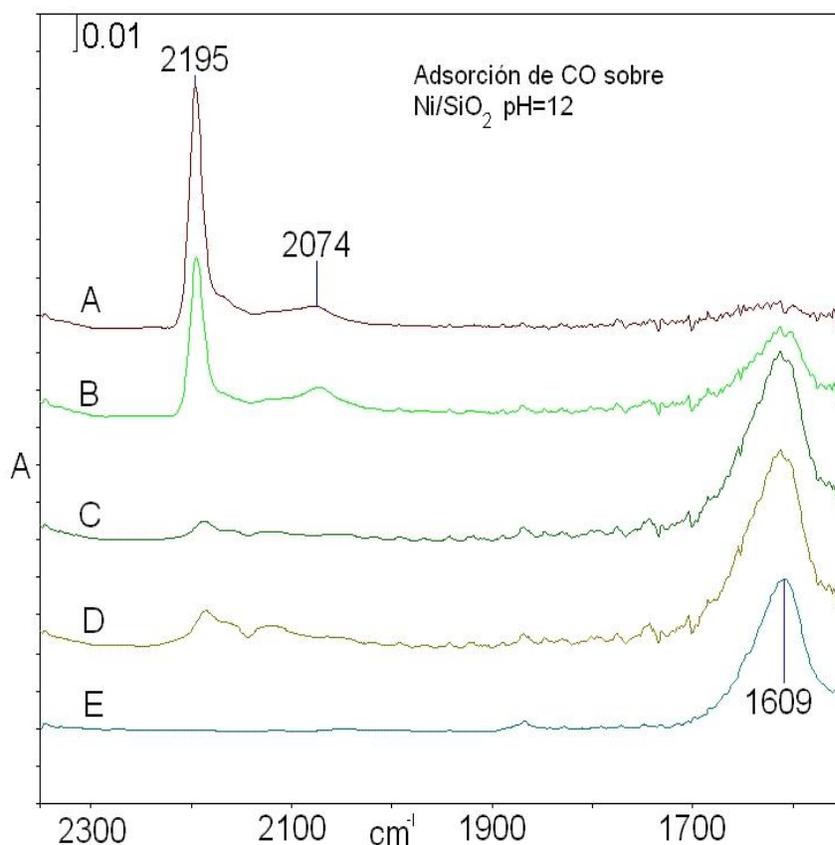


Figura 5.13: Adsorción de Co sobre *Ni/SiO₂* pH=12, (A) $P < 0.1$ torr 8 min, (B) $P = 0.7$ torr 5 min, (C) $P = 10.9$ torr 5min, (D) $P = 35.7$ torr 3min, (E) evacuación 10^{-6} torr

una vibración de estiramiento y cuya manera de adsorción pudiera tener la forma mostrada en la figura 5.15. En esta figura se observa al CO adsorbido de una manera tal que el oxígeno del CO interactúa con el níquel.

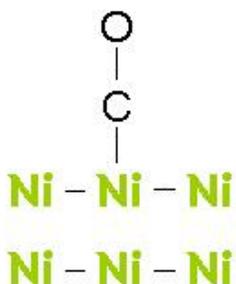


Figura 5.14: CO adsorbido sobre *Ni*

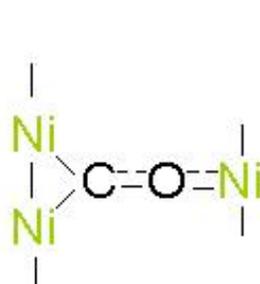


Figura 5.15: CO adsorbido sobre *Ni*

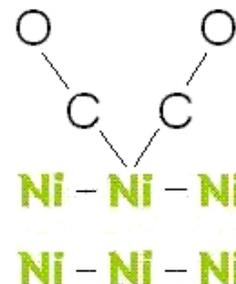


Figura 5.16: CO adsorbido *Ni*

En la figura 5.13, se observa que la banda ubicada en 2195 cm^{-1} tiende a transformarse en la banda 1609 cm^{-1} . Esto será corroborado en la sección referente a la cuantificación.

5.5. Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6

En la figuras 5.17 y se muestran algunos espectros de adsorción de CO sobre una pastilla Ni/SiO_2 pH=5,6 de masa 14 mg, en el rango espectral 2350-1550 cm^{-1} . 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.

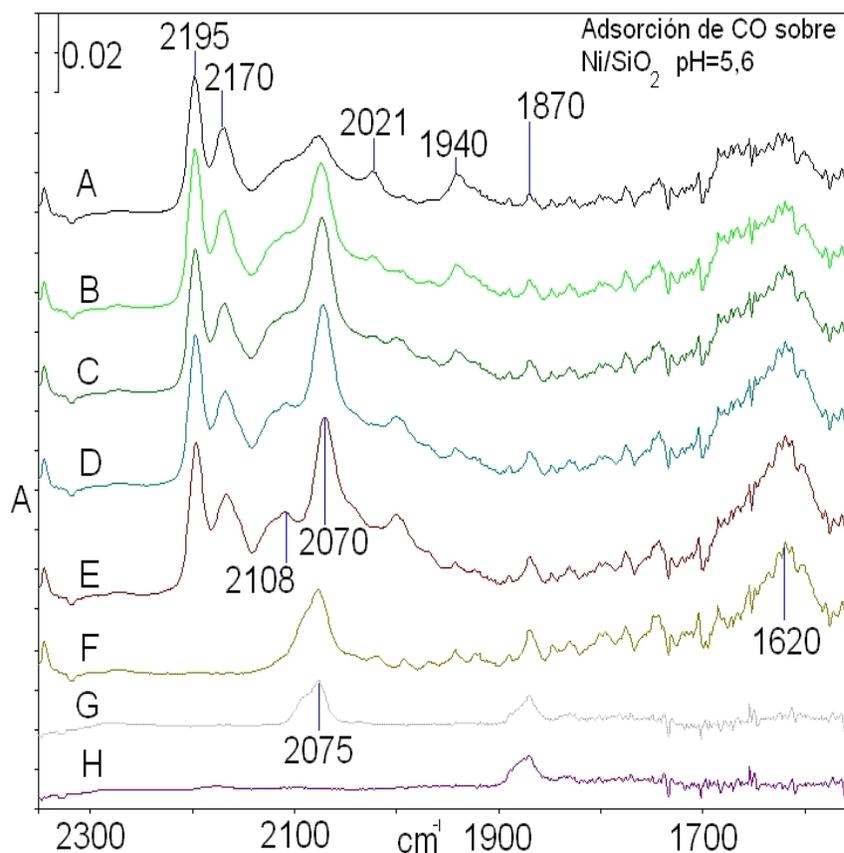


Figura 5.17: Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=5,6. (A) $P < 0.1$ torr 5 min, (B) $P = 0.4$ torr 5 min, (C) $P = 1.1$ torr 5 min, (D) $P = 4.7$ torr 5 min, (E) $P = 10.4$ torr 5 min, (F) Evacuación Temperatura ambiente, (G) Evacuación $T = 100$ °C, (H) Evacuación $T = 200$ °C

Las bandas que se observan en la región A son: 2195, 2170, 2108 y 2070 cm^{-1} . La banda ubicada a 2195 cm^{-1} , en este caso a causa que esta muestra no exhibe rasgos característicos de filosilicato, se asigna a CO adsorbido sobre NiO . La asignación de las bandas 2170, 2108 y 2070 cm^{-1} se discutirá en la sección referente a la cuantificación. Las bandas que se observan en la región B son: 1942, 1870 y 1620 cm^{-1} . Los autores Bouwman et Freriks y Primet et col [3, 2], coinciden en afirmar que aquellas bandas que se encuentran en la región 1940-1870 indican que el CO está fuertemente enlazado a la superficie, pero no afirman

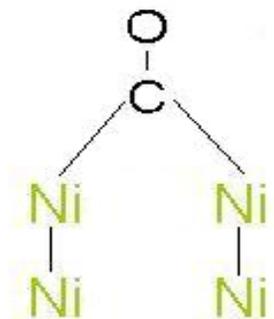


Figura 5.18: El carbono está enlazado a dos átomos de níquel (Ni_2CO)

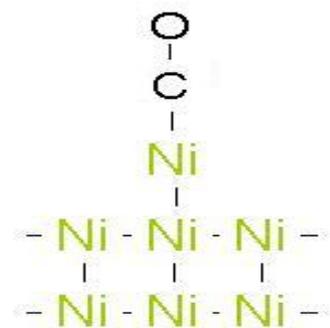


Figura 5.19: La intensidad del enlace entre el carbono y el níquel es más fuerte ya que el número de coordinación del níquel es bajo

con certeza si estas bandas corresponden a CO adsorbido en forma de puente, como se muestra en la figura 5.18, o adsorbido sobre un níquel el cual tiene bajo número de coordinación, como en la figura 5.19. Por lo tanto las bandas 1942 y 1870 cm^{-1} pueden representar CO adsorbido ya sea en la forma representada en la figura 5.18 o en la forma representada en la figura 5.19. La banda ubicada a 1620 cm^{-1} es asignada a CO sobre níquel en la forma representada en la figura 5.15, de la misma manera que en la sección anterior.

5.6. Adsorción de CO sobre Ni/SiO_2 pH=12 y pH=5,6 después de oxidar

Las figuras 5.20 y 5.21 muestran algunos espectros de adsorción de CO sobre pastillas de Ni/SiO_2 pH=5,6 oxidada de 20 mg y Ni/SiO_2 pH=12 oxidada respectivamente. Se han dejado las pastillas 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. En las figuras 5.20 y 5.21, en la región B, se observan una banda ubicada alrededor de 1620 y 1626 cm^{-1} que pudiera representar CO adsorbido en la forma representada en la figura 5.15. En la región A se observa una banda ubicada a 2343 cm^{-1} que es asignada a adsorción de CO_2 , Primet et col [2]. Esta banda no tiene relevancia en este trabajo.

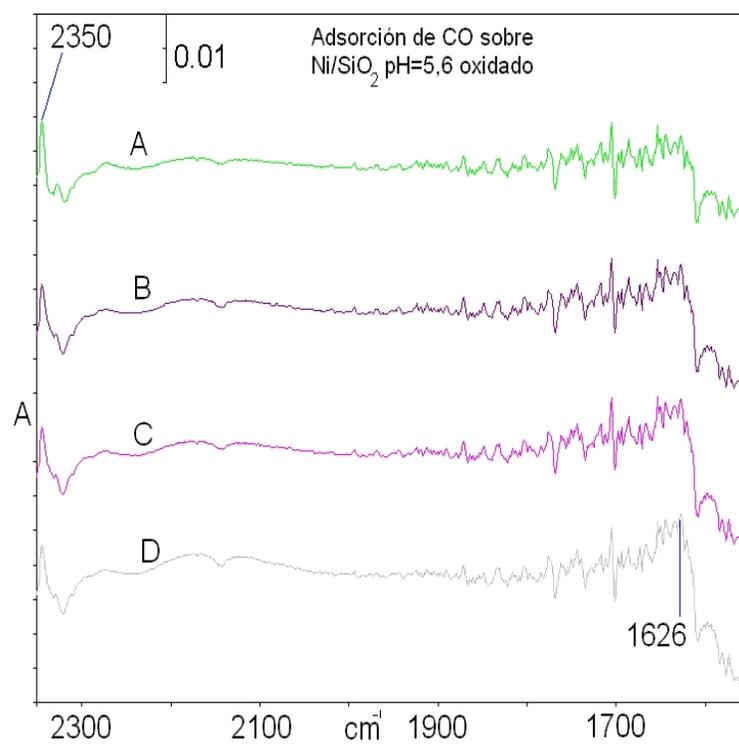


Figura 5.20: Adsorción de CO sobre *Ni/SiO₂* pH=5,6. (A) P<0.1 torr 5 min, (B) P=0.5 torr 5 min, (C) P=1.1 torr 5 min, (D) P=5.1 torr 5 min

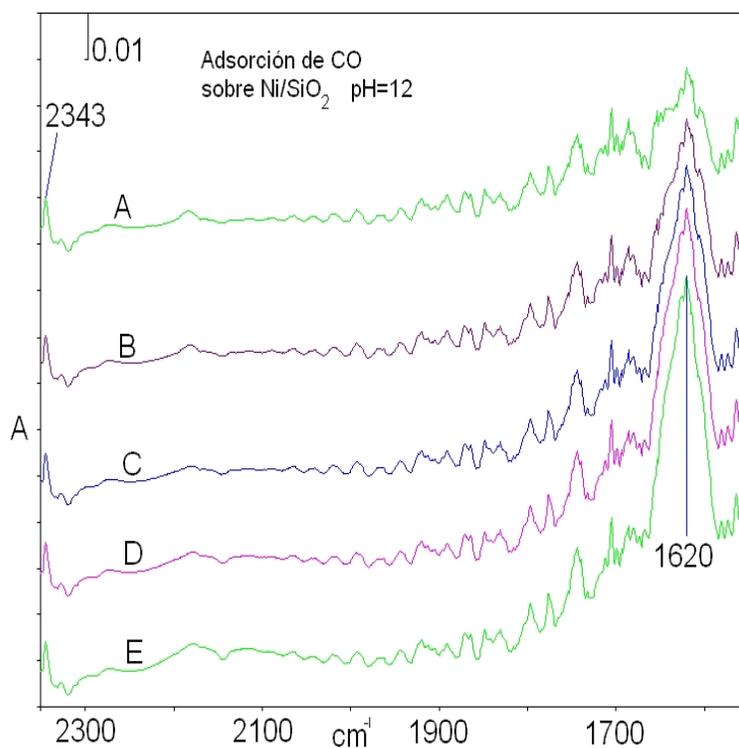


Figura 5.21: Adsorción de CO sobre *Ni/SiO₂* pH=12 solamente oxidado. (A) P<0.1 torr 5 min, (B) P=0.2 torr 5 min, (C) P=1.1 5min, (D) 4.8 torr 5min, (E) 10.6 torr 5 min