

DEPOSICION DE CATALIZADORES SOBRE FIBRAS Y ESTRUCTURAS FIBROSAS. CARACTERIZACION MEDIANTE XPS.

Magdalena Fontanini

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
INCAPE (FIQ, UNL – CONICET).*

Director: Viviana Milt. - Co-Director: Sabrina Leonardi.
Área: Ingeniería.

Palabras clave: ALD, catalizadores, XPS.

INTRODUCCION

La técnica ALD se basa en la deposición química de compuestos organometálicos volátiles producidos a partir de sustancias que subliman sobre diferentes soportes, los cuales son capaces de anclar el elemento de interés. Esta técnica, permite, además, controlar el crecimiento de películas delgadas a nivel atómico a través de un proceso autocontrolado. Utiliza reactivos en condiciones termodinámicas en las que ocurre la saturación (reacción) superficial entre el reactante y la superficie (ciclo de reacción). En cada uno de estos ciclos se adiciona una capa sobre la superficie de crecimiento, dando lugar a un arreglo final que depende del sustrato utilizado, la temperatura de sublimación, el tiempo de exposición de cada uno de los reactantes y la temperatura de calcinación final del sistema. (Martínez, Flores, Pérez, Tejerina, 2010). Este trabajo se centró en la preparación de catalizadores activos para las reacciones de oxidación utilizando como material soporte fibras de circonia u óxido de circonio (ZrO_2). Los precursores de cobalto que pueden utilizarse con la técnica ALD son diversos, en este trabajo se optó por el uso de acetilacetonato de cobalto ($Co(acac)_3$), cuya temperatura de sublimación es de $165^\circ C$. (Milt, Lombardo, Ulla, 2001). Para caracterizar las muestras se recurrió a la técnica Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS), que proporciona información de los elementos presentes en la muestra a nivel superficial (10 nm). (Parrot, Erasmus, 2018)

OBJETIVOS

- Desarrollar y optimizar la deposición de catalizadores mediante la técnica de Deposición de Capa Atómica (ALD), considerando diferentes variables del sistema.
- Estudiar el crecimiento de la película catalítica con el aumento de número de ciclos de deposición
- Caracterizar superficialmente las películas depositadas mediante Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS).

“Catalizadores soportados sobre fibras metálicas y cerámicas para la eliminación de contaminantes del ambiente y la obtención de productos de interés petroquímico”, CAI+D 2016, ANPCyT. Directora Viviana Milt.

METODOLOGÍA

Para emplear la técnica de crecimiento epitaxial se construyó un equipo de flujo en vacío que consta de un sistema que contiene el compuesto volátil que se ha de sublimar (sublimador) y del reactor que contiene al soporte, que opera a una presión de aproximadamente 10 mmHg, lo que se logra con el empleo de una bomba mecánica. Para el control de la temperatura el equipo consta de una estufa con marcador de temperatura en donde está contenido el sublimador, y un horno, el cual cubre al reactor, a su vez conectado a un controlador de temperatura que se programó para lograr la temperatura adecuada en el horno en cada etapa de la reacción. (Figura 1).

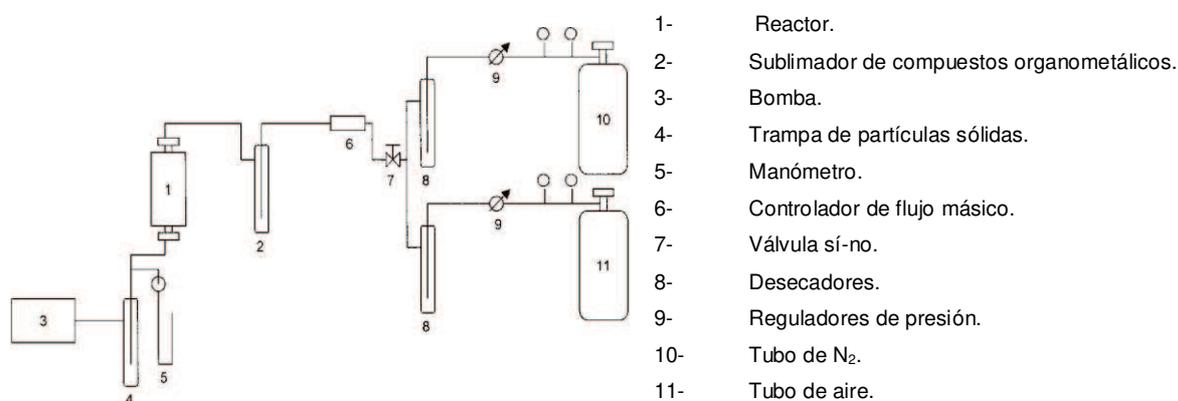


Figura 1: Esquema general equipo ALD con un sublimador.

Cada ciclo de reacción ALD se dividió en cuatro etapas, con distintas condiciones de operación:

1. Pre-tratamiento del soporte: 250°C, N₂, QN₂:70ml/min, 1h, P_T: 10 mmHg.
2. Sublimación de Co(acac)₃: 155°C, N₂, Q N₂: 70 ml/min, 1h, P_T: 10 mmHg.
3. Purga: 155°C, N₂, Q N₂: 70ml/min, 40-45 min, P_T: 10 mmHg.
4. Calcinación: 500°C, aire, Q aire: 60 ml/min, 1h, P_T: 760 mmHg.

Se armó el reactor de cuarzo colocando en la parte inferior aproximadamente 2 cm de lana de cuarzo, dos papeles de Al₂O₃ para darle sostén al soporte y en la parte superior 0,5 g de fibras de circonia comercial. En el sublimador se colocó 0,1g de Co(acac)₃. Se realizaron uno, dos, tres y cuatro ciclos de reacción ALD, de modo que se sintetizaron cuatro muestras independientes entre sí. Las muestras así preparadas se denominaron Co(x)/ZrO₂-f, donde "x" indica la cantidad de ciclos ALD realizados y "f" se refiere a fibras. La caracterización de las muestras fue llevada a cabo principalmente mediante la técnica Espectroscopía Electrónica de Rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis XPS de señales de Co y Zr

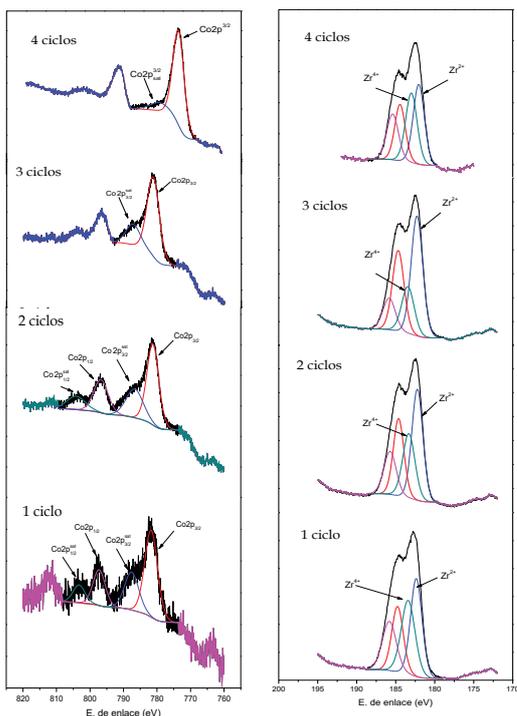


Figura 2. Espectros XPS, región Co2p (izquierda) y región Zr3d (derecha) de los catalizadores obtenidos por deposición de Co sobre fibras comerciales de circonia.

Para las muestras Co(1)/ZrO₂-f y Co(2)/ZrO₂-f se puede observar la presencia de cuatro picos, dos pertenecientes a Co2p_{3/2}, los cuales aparecen a energías de enlace de 781,8 eV y 787,6 eV y dos correspondientes a Co2p_{1/2} a 797,3 eV y 803,3 eV. La presencia de la señal de menor energía de enlace, junto con la aparición del pico satélite a aproximadamente 6 eV más arriba en energía de enlace, es indicativa de la presencia de Co²⁺. Lo mismo se observa para el pico Co2p_{1/2}, el cual se presenta con su satélite a una energía de enlace 6 eV mayor. A pesar de que las posiciones de los picos de Co²⁺ y Co³⁺ son muy similares, la presencia de Co²⁺ también está evidenciada porque la distancia de separación entre los máximos de las señales correspondientes a Co2p_{3/2} y Co2p_{1/2} (splitting) es de 15,5 eV. Este valor es

intermedio entre el valor típico de compuestos paramagnéticos (16 eV) y el valor presentado por compuestos de cobalto diamagnéticos, característicos de Co³⁺ (15,2 eV). Para las muestras Co(3)/ZrO₂-f y Co(4)/ZrO₂-f la deconvolución de las señales de cobalto se realizó solo para Co2p_{3/2}, los cuales aparecen a 781,33 eV y 781 eV para ambas muestras respectivamente y para Co2p_{3/2}^{sat} a 787,33 eV y 785,9 eV. El splitting para Co(3)/ZrO₂-f resultó ser de 6 eV, lo que indica la presencia de Co²⁺ y para Co(4)/ZrO₂-f fue de 4,5 eV, menor que en los ciclos anteriores y más cercano al valor característico de Co³⁺ (Figura 2).

Tabla 1

Abundancia relativa superficial Co/Zr en fibras comerciales de ZrO₂ y relación Co²⁺/Co total (relaciones atómicas).

Muestra	Co/Zr	Co ²⁺ /Co
Co(1)/ZrO ₂ -f	0,05	0,32
Co(2)/ZrO ₂ -f	0,20	0,27
Co(3)/ZrO ₂ -f	0,21	0,26
Co(4)/ZrO ₂ -f	0,97	0,18

Relación atómica superficial Co/Zr y Co²⁺/Co

Habiendo analizado los espectros de circonia, se procedió a calcular la abundancia relativa del cobalto respecto a circonia (Tabla 1, segunda columna) para los cuatro ciclos realizados, pudiéndose inferir, que a medida que aumenta el número de ciclos, aumenta la abundancia relativa del cobalto respecto a la circonia, acorde a lo esperado. Por otro lado se calculó el cociente entre el área del pico satélite de $\text{Co}2p_{3/2}$ respecto del área total de la señal $\text{Co}2p_{3/2}$ (Tabla 1, tercera columna) para determinar la presencia de Co^{2+} en cada muestra. Los picos satélites son indicadores de la presencia de la especie Co^{2+} . Varios autores reportaron relaciones de intensidades entre el pico satélite y el pico principal y encontraron que cuando este valor es cercano a 0,3, la especie Co^{3+} está presente en la superficie en mayor proporción que la especie Co^{2+} , mientras que cuando este valor es cercano a la unidad, existe más cantidad de Co^{2+} en la superficie (Gómez, Tiscornia, Boix, Miró, 2001). Como puede observarse en la Tabla 1, los valores obtenidos de la relación de intensidades de picos indicarían que existe una mayor proporción de Co^{3+} en la superficie del catalizador.

CONCLUSIONES

- Se lograron optimizar las condiciones experimentales, tales como tiempo y temperatura de pre-tratamiento del precursor y del soporte, tiempo y temperatura de sublimación del precursor, tiempo de purga, tiempo y temperatura de calcinación de la muestra, como así también se logró una condición de vacío casi completa.
- Se pudo determinar mediante el análisis por XPS la presencia de cobalto en las muestras y sus estados de oxidación mediante los valores característicos de energía de enlace de cada uno de ellos. Se corroboró que, a mayor número de ciclos realizados por ALD, se logra la deposición de mayor cantidad de $\text{Co}(\text{acac})_3$ sobre el soporte.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Gómez, L,E; Tiscornia, I, S; Boix, A, V; Miró, E,E.** (2011). Oxidación preferencial de Co (COPROX) y oxidación total de CO (COTOX) sobre catalizadores monolíticos a base de Co/ZrO_2 y Co/CeO_2 .
- Martínez, E; Flores, J,A y Pérez Tejerina, E.** (2010). Depósito de películas ultradelgadas de óxido de zinc (ZnO). *Ciencia ULAM* 8, 247-252.
- Milt, V,G; Lombardo, E, A; Ulla, M,A.** (2001). Stability of cobalt supported on ZrO_2 catalysis for methane combustion. *Journal of Catalysis* 37, 63-73.
- Parrot, L,K; Erasmus, E.** (2018). Metal hexacyanometallate nanoparticles: Spectroscopic Investigation on the influence of oxidation state of metals of catalytic activity. *Catalysis Letters* 14,2008-2018.