



Espectroscopia Mössbauer para la caracterización de fases magnéticas en catalizadores del tipo MCM-41 modificados

Natalia I. Cuello^{1*}, Verónica R. Elias¹, Silvina M. Gerbaudo¹, Claudia E. Rodriguez Torres²,
Mónica E. Crivello¹, Marcos I. Oliva³, Griselda A. Eimer¹

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, 5016

²Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET), FaMAF, UNC, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, 5000

³Instituto de Física de La Plata, CCT La Plata, CONICET-Dpto de Física, Fac. Cs. Exactas, UN de La Plata, Argentina

*ncuello@cbasicas.frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: Espectroscopia Mössbauer, Magnetismo, Mesoporos

Resumen

Se prepararon silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con hierro, mediante el método de impregnación húmeda. Se determinaron las distintas especies metálicas formadas según el contenido de hierro. Para esto se debió utilizar la técnica de espectroscopia Mössbauer, la cual nos dio información acerca de las fases presentes y el comportamiento magnético derivado de las mismas.

Abstract

Mesoporous silica MCM-41 modified with iron, by the method of wet impregnation were prepared. Different metallic species formed by the iron content were determined. This was due to using Mössbauer spectroscopy technique, which gave information about the phases present and the magnetic behavior derivative thereof.

Introducción

Los compuestos de sílice del tipo MCM-41, son un gran descubrimiento en el área de materiales nanoestructurados inorgánicos con una distribución de tamaño de poro controlado. Sin embargo, los materiales mesoporosos silíceos puros no tienen actividades intrínsecas suficientes como catalizadores ni propiedades magnéticas interesantes. Respecto a esto, se ha encontrado que se pueden implantar iones metálicos en MCM-41 por diferentes métodos de síntesis extendiendo el campo de aplicación de estos materiales. En particular, los catalizadores magnéticos permitirían un fácil y eficiente separación del medio luego de su uso en catálisis heterogénea. En este sentido, además de presentar un método post-síntesis para funcionalizar silicatos MCM-41 con hierro, en el presente escrito se estudia la evolución de la especiación del hierro, dependiente de la carga de metal y asociada con un comportamiento magnético en particular, a través de una caracterización por espectroscopia Mössbauer. Por lo tanto, la naturaleza de las diferentes especies de hierro obtenidas como consecuencia de los procesos de “clustering” y de anclaje en la superficie de MCM-41, en función de la carga de metal, se describen en estrecha relación con su comportamiento magnético, en la búsqueda de nanocompuestos potencialmente adecuados como catalizadores magnéticos.

Experimental

La matriz silícea MCM-41 libre de metales se sintetizó según el procedimiento ya reportado [1] utilizando CTMABr como agente moldeante y TEOS como fuente de silicio. Para retirar el plantilla de los poros de la estructura, las muestras se sometieron al proceso de desorción-calcinación. La matriz así obtenida, previamente calcinada en mufla a 500 °C, se modificó con hierro por el método de impregnación húmeda [2]. Para alcanzar las cargas de metal deseadas fueron utilizadas diferentes concentraciones de una solución acuosa del precursor del metal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,009; 0,018; 0,039; 0,062 M correspondientes a 2,5; 5; 10 y 15 % p/p, respectivamente). Finalmente, el material se calcinó durante 9 h a 500 °C. Estos sólidos se designan como Fe/M(x) donde M indica la estructura mesoporosa MCM-41 y x indica la carga teórica de metal en % p/p. Luego las muestras se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (DRX). Los patrones se recogieron en un difractómetro, con radiación Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Finalmente se determinaron las fases magnéticas presentes por medio de la Espectroscopia Mössbauer correspondientes a todas las muestras.

Resultados y discusión

Los patrones de DRX de bajo ángulo ($1,5^\circ$ a 7°), de todas las muestras modificadas con hierro indican una leve pérdida de definición y ensanchamiento de los picos característicos aunque sus patrones son aún comparables con los de la MCM-41 pura [3], lo que indica que la estructura mesoporosa del soporte mantiene significativamente dicha estructura luego de aplicar los procesos de impregnación y calcinación.

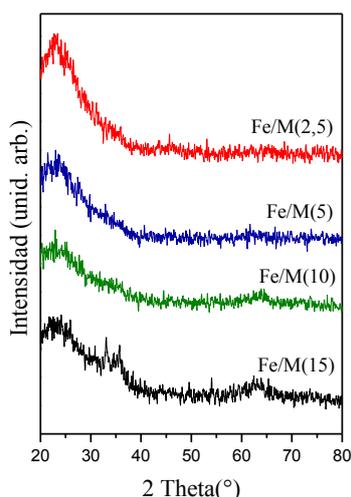


Figura 1: DRX a alto ángulo

Por otro lado, cuando se caracterizaron los sólidos por DRX a alto ángulo (20° a 80°) en el caso de las muestras con cargas teóricas de hierro entre 2,5 y 10 %p/p, no se pudieron detectar picos bien definidos característicos de fases cristalinas de óxidos de hierro (Figura 1). Por lo tanto, si las especies de óxido de hierro están presentes en estas muestras, son nanoclusters o nanopartículas con tamaño de dominio cristalino por debajo del límite de detección (DRX $<6-8 \text{ nm}$). Mientras que alrededor $2\theta = 33, 35,6$ y 63° en la muestra Fe/M(15), se pueden observar picos más amplios que apenas se insinúan probablemente indicativos de nanopartículas de Fe_2O_3 finamente dispersas en la superficie externa con el tamaño de dominio cristalino apenas por encima del límite de detección de la técnica. Sin embargo, la bibliografía indica que existen al menos cuatro fases cristalinas del óxido Fe_2O_3 [4], estas son: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por lo cual se requiere la utilización de otra técnica para determinar cuál es la presente.

La espectroscopia Mössbauer es una herramienta muy útil para identificar las especies de óxido de hierro soportadas en tamices moleculares como MCM-41 y estudiar su comportamiento magnético. Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente para las muestras Fe/M(2,5), Fe/M(5), Fe/M(10), Fe/M(15) se presentan en la Figura 2 y los correspondientes parámetros hiperfinos obtenidos ajustando los espectros, se enumeran en la Tabla 1.

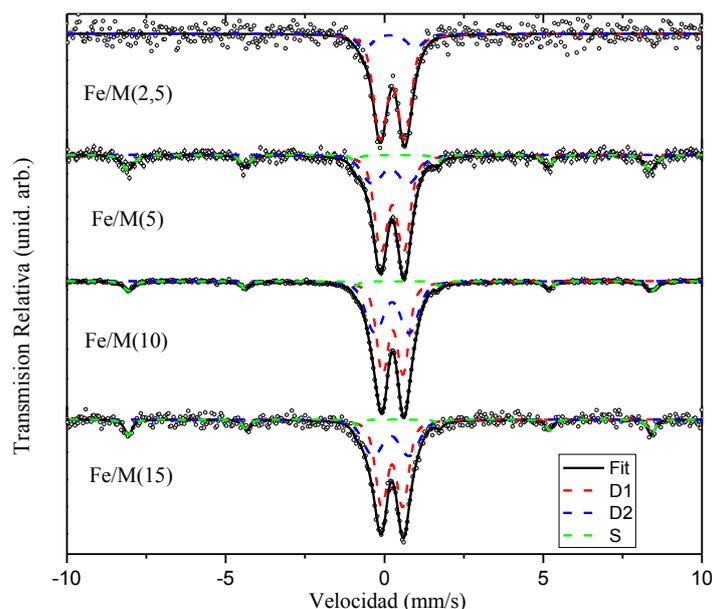


Figura 2: Espectro Mössbauer de las muestras sintetizadas con diferente contenido de Fe, donde D1, D2 y S corresponden a las señales de doblete 1, doblete 2 y sextete en el espectro.

Tabla 1: Parámetros obtenidos del ajuste a los espectros Mössbauer a temperatura ambiente.

Parámetros		Fe/M(2,5)	Fe/M(5)	Fe/M(10)	Fe/M(15)
D1	δ (mm/s)	0,360	0,355	0,367	0,348
	ΔQ (mm/s)	0,76	0,72	0,68	0,67
	A (%)	86	57	50	52
D2	δ (mm/s)	0,28	0,29	0,34	0,32
	ΔQ (mm/s)	1,6	1,2	1,0	1,1
	A (%)	14	26	40	34
S	H (T)	-	51,1	51,2	51,4
	δ (mm/s)	-	0,37	0,39	0,41
	ε (mm/s)	-	-0,23	-0,21	-0,26
	A (%)	-	17	10	14

δ : corrimiento isomérico relativo a α -Fe, ΔQ : Desdoblamiento cuadrupolar, ε : corrimiento cuadrupolar, A: área subspectral relativa. D1, D2 y S corresponden a las señales de doblete 1, doblete 2 y sextete en el espectro.

Todas las muestras presentan dos dobletes que se asignan tanto a las especies de óxido de hierro superparamagnéticas, así como a iones Fe^{3+} aislados en la red paramagnéticos. En el caso de la muestra con menor carga, el doblete (D1) con el corrimiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ) de 0,360 mm/s y 0,76 mm/s, respectivamente, característico de los iones de hierro trivalente (Fe^{3+}) en coordinación octaédrica, estaría asociado a nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético de muy pequeño tamaño [5]. En tanto, el doblete (D2) con $\delta = 0,28$ mm/s y $\Delta Q = 1,6$ mm/s se puede atribuir a la presencia de *nanoclusters* $(\text{FeO})_n$ superparamagnéticos con menor coordinación de oxígeno, a juzgar por su menor valor de corrimiento isomérico [5, 6]. En el espectro correspondiente a la muestra Fe/M(5) se observa, además de los dos dobletes ya presentes en la muestra de menor carga, un sextete (S), con un campo hiperfino magnético (H) de 51,1 T; un corrimiento isomérico (δ) de 0,37 mm/s y un desplazamiento cuadrupolar (ε) de -0,23 mm/s, que es típico de especies Fe^{3+} bloqueadas magnéticamente asignado a nanopartículas de hematita (α - Fe_2O_3) de mayor tamaño (aunque siempre cercano al límite de detección de DRX). Los espectros correspondientes a las muestras Fe/M(10) y Fe/M(15) también muestran un sextete y los dos dobletes

mencionados; sin embargo, ambos dobletes tienen corrimientos isoméricos superiores a 0,3 mm/s, probablemente debido a un incremento en la coordinación de oxígeno de los *nanoclusters*. Esta característica estaría dando cuenta de un proceso de *clustering* más avanzado, el cual finalmente conduce a la formación de nanopartículas de óxido de hierro como consecuencia de la mayor carga. Vale la pena señalar que, para todas las muestras, los porcentajes de área más altos (Tabla 1) corresponden a las señales de doblete que son característicos de los sistemas con relajación superparamagnética. En concordancia de los conocimientos previos acerca de los resultados de esta síntesis se puede concebir que existiendo una contribución paramagnética esta es depreciable respecto a la contribución superparamagnética. Sin embargo, para discernir con certeza la existencia y porcentaje de las distintas especies no bloqueadas magnéticamente sería necesario complementar el estudio con medidas a bajas temperatura. Por otro lado, desde que δ es muy diferente de 1 mm/s se excluye la presencia de Fe^{2+} en las muestras sintetizadas.

Conclusiones

Se logró sintetizar materiales mesoporosos del tipo MCM-41 y modificarlos por medio de un método postsíntesis manteniendo las características estructurales del material puro pero afectando las propiedades magnéticas de los mismos. Se evidenció la presencia de cationes de Fe^{+3} aislados en la red de sílice, *nanoclusters* y pequeñas nano-partículas de óxidos de hierro por espectroscopia Mössbauer. Se confirmó una contribución superparamagnética para bajas cargas de metal, atribuida a óxidos de menor tamaño finamente dispersos probablemente dentro de los poros y se determinó fehacientemente la presencia de nanopartículas de hematita magnéticamente bloqueadas para las muestras de mayor carga. De esta manera se estudió la evolución de la especiación del hierro, dependiente de la carga de metal y asociada con un comportamiento magnético en particular, a través de una técnica específica como lo es la espectroscopia Mössbauer.

Agradecimientos

Este trabajo fue soportado financieramente por CONICET y por UTN-FRC.

Referencias

- [1] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. *J. Non Cryst. Solids* 350 (2009) 1269-1273
- [2] S. Alam, C. Anand, R. Logudurai, V. Balasubramanian, K. Ariga, A. Bose, T. Mori, P. Srinivasu, A. Vinu, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 178-184.
- [3] Y. Do, J. Kim, J. Park, S. Hong, C. Suh, G. Lee, *Catal.Today*101 (2005) 299-305
- [4] L. Machala, J. Tuček, R. Zboril; *Chem. Mater.* 23 (2011) 3255–3272.
- [5] N. Fellenz, J. Bengoa, S. Marchetti, A. Gervasini, *Appl. Catal. A* 435-436 (2012) 187-196.
- [6] S. Liu, Q. Wang, P. Van Der Voort, P. Cool, E. Vansant, M. Jiang, *J. Magn. Mater.* 280 (2004) 31-36.