



# MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003



## APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

N Nava<sup>1\*</sup>, J Salmones<sup>2</sup>

Instituto Mexicano del Petróleo; <sup>1</sup>Programa de Ingeniería Molecular, <sup>2</sup>Programa de Tratamiento de Crudo Maya. Eje Lázaro Cárdenas 152, México D. F. 07730 MEXICO.

\*Noel Nava E, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Tel: 30038380, Fax 30036239, E-mail: tnava@imp.mx

### RESUMEN

Se describe brevemente tanto el principio de la espectroscopia Mössbauer. Así como los diferentes tipos de información química que pueden ser obtenidos de un espectro Mössbauer, de particular importancia en catálisis aunado a una aplicación directa, con la finalidad de determinar las fases presentes en un sistema catalítico platino-estaño soportado en alúmina.

### ABSTRACT

It is described the principle of the Mössbauer spectroscopy shortly, as well as the different types of chemical information that can be obtained from a Mössbauer spectrum, of particular importance in catalysis joined to a direct application, with the purpose of determining the present phases in a system catalytic platinum-tin supported on alumina.

### INTRODUCCION

El efecto Mössbauer consiste en la absorción nuclear resonante de rayos gamma sin retroceso, y fue descubierta en 1957 por Rudolf L. Mössbauer (1). Este fenómeno evolucionó rápidamente a una técnica espectroscópica llamada "Espectroscopia Mössbauer" por ser sensible a cambios de energía del orden de  $10^{-8}$  eV, la cual, puede proporcionar información única sobre el comportamiento nuclear y electrónico de los átomos en la materia. La aplicación de la técnica Mössbauer en la actualidad abarca diversas ramas de la ciencia tales como: a) Bioquímica, para la determinación de



estructuras de proteínas, enzimas, aminoácidos a base de hierro, etc. b) Metalurgia, para el estudio de transformaciones de fases en estudios de corrosión y aleaciones. c) Física del estado sólido, para estudios de magnetismo, paramagnetismo, relajación, difusión, implantación de iones, etc

### **ASPECTOS BASICOS**

El elemento más comúnmente empleado para la aplicación del efecto Mössbauer es el fierro, debido a la baja energía del primer estado excitado, alto coeficiente de conversión interna estrecho ancho de línea, que lo hacen muy adecuado para el análisis de energías del orden de las de los enlaces químicos de los compuestos que contienen este elemento. Se ha encontrado que alrededor de 92 isótopos de 45 elementos (entre ellos Sn, Ni, Zn, Te, Ru, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, etc.) experimentan transiciones gamma sin retroceso en las condiciones adecuadas. Sin embargo, no todos estos elementos se han utilizado en la práctica, ya que además de las características ya mencionadas, se debe tener un precursor de vida media convenientemente larga.

El núcleo excitado de  $^{57}\text{Co}$  decae al núcleo estable de  $^{57}\text{Fe}$  mediante una captura electrónica, seguida de la emisión de un rayo gamma. La radiación emitida por la fuente puede ser absorbida sin retroceso (esto es, sin pérdida de energía) por átomos de  $^{57}\text{Fe}$  estables presentes en la muestra por analizar, produciéndose así el efecto Mössbauer (2-5).

### **ESPECTRO MOSSBAUER Y SU INTERPRETACION**

En espectroscopía Mössbauer se trabaja con distintos parámetros, los cuales se clasifican en la siguiente forma:



1. Los parámetros que dependen de la dinámica de los núcleos emisores y absorbedores en sólidos, los cuales incluyen la probabilidad del efecto y su dependencia con la temperatura.

2. Los parámetros conocidos como corrimiento isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y magnético (H) que dependen, respectivamente, de la interacción de la carga  $Z_e$  del núcleo, del cuadrupolo eléctrico  $Q$  y del momento magnético dipolar del núcleo con campos eléctricos y magnéticos intercrystalinos e intermoleculares (6).

Estos parámetros tienen un significado y proporcionan la siguiente información:

**a) Corrimiento Isomérico (IS).** Es una función lineal de la densidad de los electrones "s" alrededor del núcleo y es causado directamente por la interacción de los electrones "s" con el núcleo, lo cual resulta diferente para el estado excitado (fuente) respecto al estado base (absorbedor). El corrimiento isomérico (Fig 1) disminuye con el aumento de la densidad de electrones "s" alrededor del núcleo, es decir, que cualquier incremento en la densidad de electrones "s" causa un corrimiento del pico de resonancia a valores negativos de velocidad (6). Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , la magnitud del corrimiento isomérico está determinada por la ocupación de los orbitales  $3d$  y  $4s$ , esto significa que, por ejemplo, el corrimiento del  $\text{Fe}^{+2}$  es mayor que el del  $\text{Fe}^{+3}$ , debido a que los electrones  $3s$  están blindados por el electrón adicional de la capa  $3d$  del  $\text{Fe}^{+2}$ . Así, mediante este parámetro se determinan el (los) estado(s) de oxidación del elemento.

El estudio de aleaciones en los catalizadores metálicos puede realizarse también utilizando este parámetro, determinándose así la presencia (o ausencia) de aleaciones o agregados bimetálicos entre sus componentes (7).



# MEMORIAS

CONGRESO NACIONAL DE EDUCACION QUIMICA

Ixtapa, Guerrero del 21 al 25 de septiembre de 2003

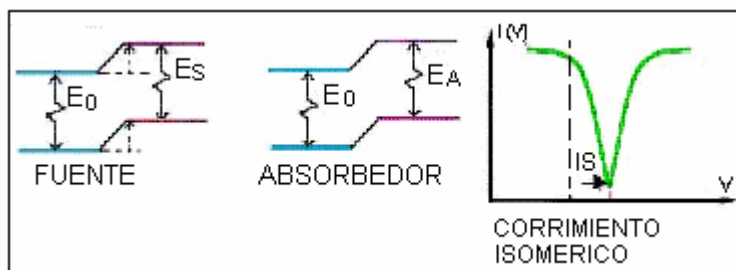


Figura 1. Representación del corrimiento isomérico

**b) Desdoblamiento Cuadrupolar (QS).** Se debe a la interacción del gradiente de campo eléctrico alrededor del núcleo con el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo excitado (Fig 2). El gradiente de campo eléctrico alrededor del núcleo depende de la configuración electrónica del átomo, de su simetría cristalina y de su entorno químico. La información que proporciona este parámetro está relacionada con la simetría alrededor del núcleo del átomo estudiado. En catálisis este parámetro está relacionado también con el tamaño de partícula dentro, o depositada en el seno del catalizador (7), lo que nos conlleva a asumir que partículas de tamaños definidos y constantes nos permiten alcanzar un grado de conversión alto, si se le compara con depósitos metálicos de diferentes tamaños. Así también, cuando se da una interacción de la fase activa metálica con el soporte (8).

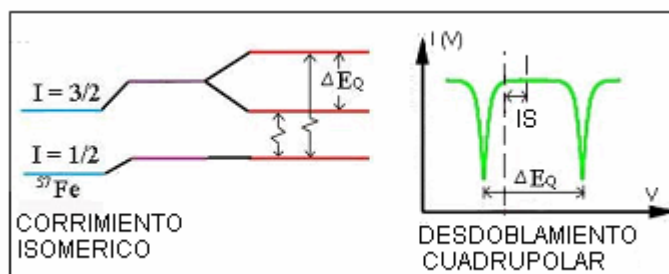


Figura 2. Representación del desdoblamiento cuadrupolar

**c) Interacción magnética hiperfina (H).** Además de los desdoblamientos cuadrupolares, los niveles de energía del núcleo pueden también desdoblarse por la interacción del

momento magnético nuclear ( $\mu$ ) con el campo magnético producido por los electrones (Fig 3). El efecto Zeeman Nuclear o interacción magnética hiperfina, ocurre cuando un núcleo con estado energético E, número cuántico de spin  $I > 0$ , y momento magnético dipolar  $\mu > 0$ , se coloca en un campo magnético externo  $H_{ext}$ . El efecto Zeeman divide los estados nucleares con número cuántico de spin I en  $2I + 1$ , con igual espaciamiento. Así, en el caso del  $^{57}\text{Fe}$  el estado fundamental ( $I = 1/2$ ) y el estado excitado ( $I = 3/2$ ) se desdoblan en dos y cuatro niveles de energía, respectivamente, y las transiciones en ellos ocurren de acuerdo a las reglas de selección ( $\Delta m = 0, \pm 1$ ) dando lugar a seis líneas espectrales. La magnitud del desdoblamiento (H) es proporcional a la magnitud del campo magnético (interno y/o externo). Además de la información que proporciona este parámetro en estudios de magnetismo, en los estudios de catálisis proporciona información de la interacción del átomo Mössbauer con su soporte y las especies adsorbidas.

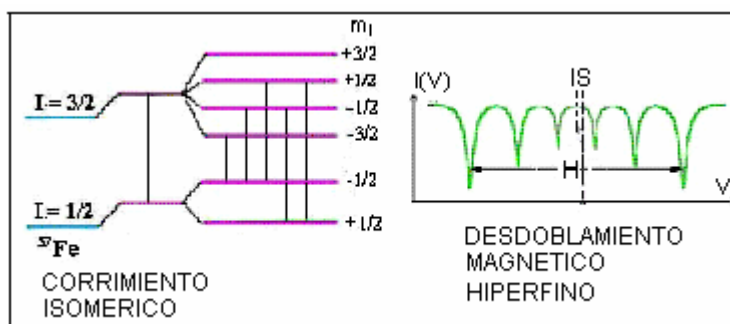


Figura 3. Representación del desdoblamiento magnético hiperfino

**d) Ancho de pico ( $\Gamma$ ).** Cuando el ancho del pico es mayor que el ancho natural de línea, puede ser indicativo de que el núcleo se encuentra en un medio inhomogéneo; así, en el caso de los catalizadores puede deberse a la presencia de diferentes especies químicas alrededor de los átomos resonantes en la muestra o debido a interacciones del soporte



con ellos. El área del pico puede ser una aproximación de la concentración del átomo resonante en la fase correspondiente.

### **ESTUDIO DE UN SISTEMA EN CATÁLISIS.**

Uno de los campos de aplicación de la Espectroscopia Mossbauer es la catálisis (7) si el catalizador contiene alguno de los átomos Mössbauer, por ejemplo Fe y Sn, puede ser estudiado por medio de esta técnica.

Como un ejemplo de aplicación de esta espectroscopia se describe el tipo de interacción entre el Sn y la gamma alúmina. El sistema estudiado es Pt-Sn soportado en alúmina, el seguimiento del estaño es tomar espectros después de la oxidación y reducción.

El espectro Mössbauer obtenido a 12 K de la muestra oxidada de Pt-Sn en alúmina se muestra en la figura 4a y consiste de un pico ancho con un  $IS = -0.001$  mm/s y un  $QS = 0.650$  mm/s, el cual corresponde al  $SnO_2$ . El espectro Mössbauer obtenido a 12 K después de ser tratada en hidrógeno a 723 K (figura 4b) consiste de 5 subespectros cuyas estructuras corresponden a  $Sn^{+4}$ ,  $Sn^{+2}$  y  $Sn^0$ . El primer pico de la izquierda con un  $IS = 0.159$  mm/s y un  $QS = 0.601$  mm/s corresponde al  $SnO_2$  aun presente después de la reducción en hidrógeno. La segunda línea de mayor intensidad, con un  $IS = 1.550$  mm/s y  $QS = 0.000$  mm/s corresponde a la aleación  $Pt_3Sn$  (9), la tercera línea más intensa con un  $IS = 2.100$  mm/s y  $QS = 0.000$  mm/s corresponde a la aleación PtSn, el cuarto doblete con un  $IS = 2.940$  mm/s y  $QS = 2.210$  mm/s corresponde al SnO. El último singulete de baja intensidad con un  $IS = 2.500$  mm/s y un  $QS = 0.00$  mm/s es debido a la presencia del  $Sn^0$ . La contribución espectral para cada especie de estaño y los parámetros obtenidos se muestran en las tablas 1y 2.

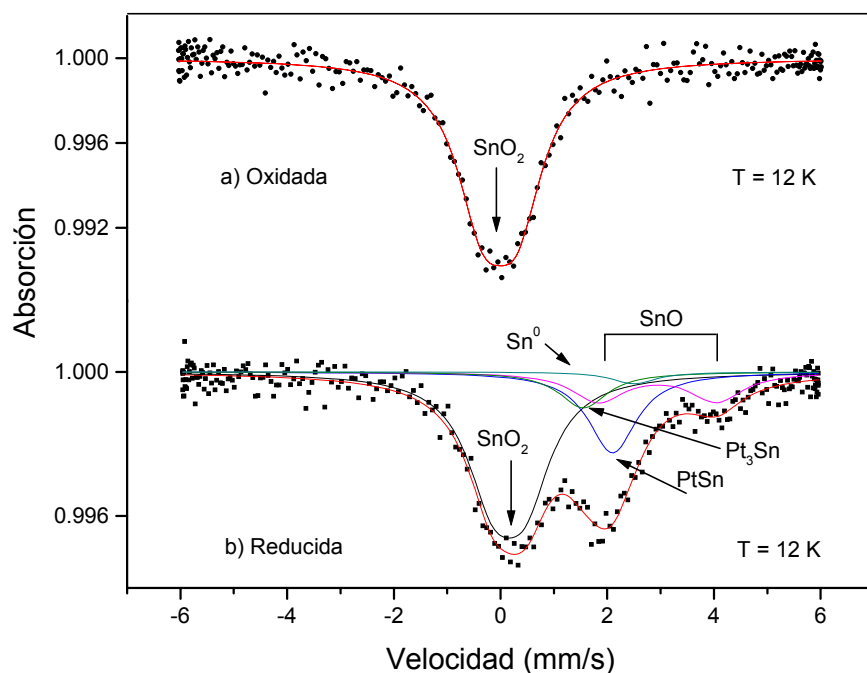


Figura 4 Espectros Mössbauer de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en alúmina tomados a 12 K; a) Muestra oxidada a 773 K, b) Muestra reducida a 673 K.

Tabla 1 Parámetros Mössbauer de la muestra de Pt- Sn en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies	Area (%) de
12	-0.001	0.650	1.200		SnO <sub>2</sub>
					100.0

La determinación de las diferentes estructuras de estaño en este sistema catalítico es importante ya que estas influyen en la fase activa del catalizador. Así vemos de las tablas 1 y 2 las diferentes especies asociadas al tratamiento específico de las muestras, es decir cuando se someten a un grado de oxidación o de reducción controlada.



Tabla 2 Parámetros Mössbauer de la muestra de Pt- Sn en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies	Area (%) de estaño
12	0.159	0.601	1.200	SnO <sub>2</sub>	54.2
	1.550	0.000	1.100	Pt <sub>3</sub> Sn	8.6
	2.100	0.000	1.100	PtSn	19.4
	2.940	2.210	1.200	SnO	15.3
	2.500	0.000	1.000	Sn <sup>0</sup>	2.5

## CONCLUSIONES

El ejemplo aquí presentado es un problema típico de gran importancia, el cual se presenta comúnmente en la preparación de catalizadores, donde la intercalación de ciertos elementos por ejemplo Sn, Zn, Mn, Zr, Mg, etc, en la red cristalina de un soporte modifica la acidez de este último y, con ello, su actividad catalítica. Así, el seguimiento "in situ" o la verificación a posteriori de la intercalación deseada, puede efectuarse confiablemente por la Espectroscopia Mössbauer.

En general, la aplicación de esta técnica en catálisis ha sido de gran utilidad por el tipo de información que proporciona: estados de oxidación, determinación de aleaciones, estudios de simetría de configuración del núcleo, tamaño de partícula del catalizador, interacción de la especie activa con el soporte, estudio de la naturaleza de primeros vecinos, etc. Todo lo anteriormente mencionado en cuanto al estado del arte de la Espectroscopia Mössbauer, no la hace excluyente, sino por el contrario complementaria a otras técnicas de caracterización de amplio uso en el campo de la catálisis, como es: la DRX (Difracción de rayos-X), la espectroscopia de infrarrojo (FTIR), la microscopia





electrónica de transmisión y de barrido (MET y SEM), solo por mencionar las interacciones más cercanas.

Ahora bien, consideramos que para llevar a cabo la interpretación de los espectros son necesarios conocimientos de química y física del estado sólido. Por otro lado, es indispensable tener un estricto control en la preparación de la muestra, ya que el procedimiento seguido y el balance de los componentes es de primordial importancia para obtener un grado de confiabilidad y de repetibilidad de las muestras.

## REFERENCIAS

- 1.- Mössbauer, R.L., Z. Physik, 1958, 151, 124
- 2.- G. K. Wertheim, Mössbauer Effect, Principles and applications, Academic Press. New York 1964.
- 3.- V. I. Goldanskii, Herber, Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1968.
- 4.- U. Gonser, Topics in Applied Physics, Mössbauer Spectroscopy, Springer-Verlag, 1975.
- 5.- Greenwood, N.N., Chem. Brit., 1967, 3, 56
- 6.- N. N. Greenwood, T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd. London, 1971.
- 7.- J. A. Dumesic, H. Topsoe, Advances in Catalysis 1976, Vol. 26.
- 8.- Nava, E. N., Tesis Doctoral El sistema Pt Sn y su interacción con diferentes soportes, UAM-I 2002.



9.- J. S. Charlton, M. Cordey-Hayes, I. R. Harris, *Journal of the Less-Common Metals* 1970, 20, 105-112.