



Simposio sobre Adsorción Adsorbentes y sus Aplicaciones



APLICACIONES DE XPS EN LA CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES Y CATALIZADORES

Enrique Rodríguez Castellón

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga

Técnicas Relevantes de Análisis de Superficie

técnica	in	out	prof.	sensi.	enla.	comp.
XPS	h.v	e ⁻	2 nm	0.5%	Si	Si
AES	e ⁻	e ⁻	2	0.5	Si	Si
ISS	A ⁺	A ⁺	0.3	1	No	Si

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

AES: Auger electron spectroscopy

ISS: Inelastic scattering spectroscopy

* **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)**

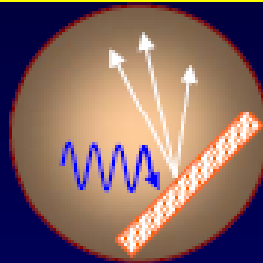
100-10.000 eV

fuentes: MgK α , AlK α , CrK α , CuK α

EFECTO FOTOELÉCTRICO

Cuando la materia interacciona con luz de suficiente energía se produce ionización

El fenómeno:

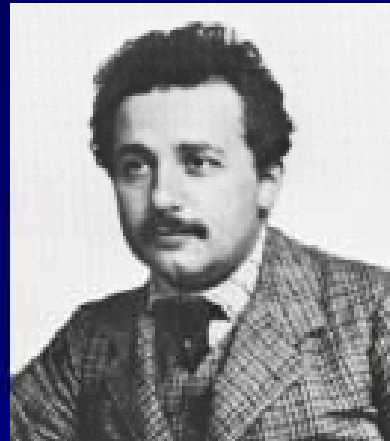


$$h\nu = KE + BE$$

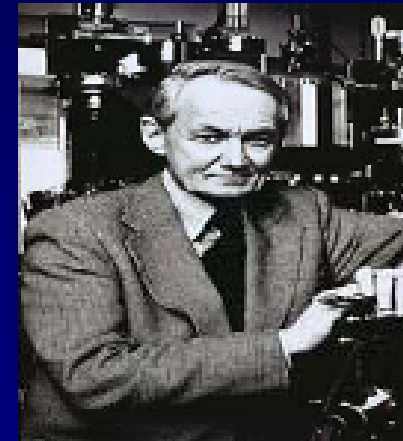
descubrimiento



interpretación



medida



H. Hertz (1886)

A. Einstein. *Ann. Phys. Leipzig* 17 (1905) 132

C. Nordling E. Sokolowski, K. Siegbahn, *Phys. Rev.* 105 (1957) 1676

Base física e interpretación del proceso

Base física

La energía de los fotones de rayos X se invierte en vencer el potencial atómico y el exceso se suministra como energía cinética

Interpretación cuántica del efecto fotoeléctrico

$$h\nu = BE + KE + F$$

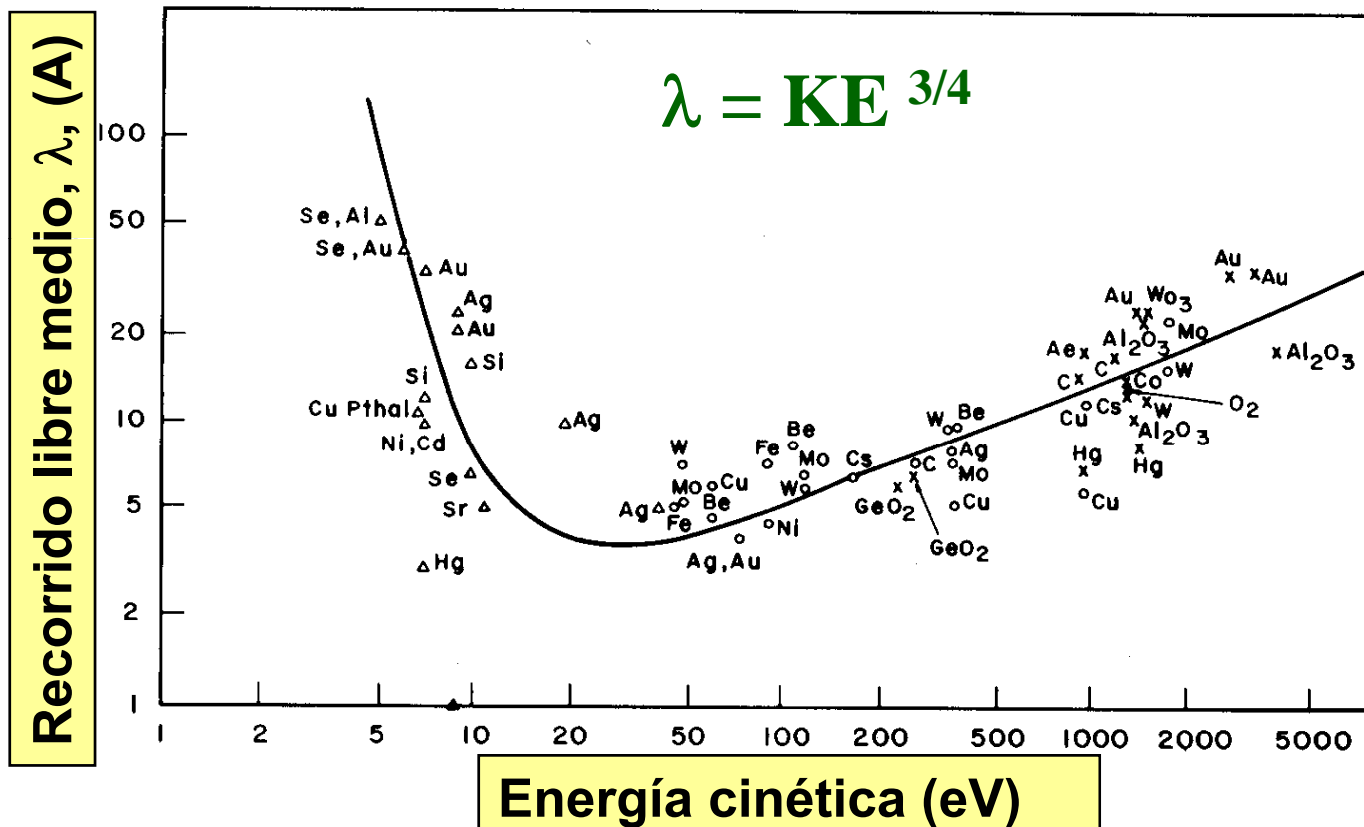
BE, energía de ligadura

KE, energía cinética F,

función de trabajo del espectrómetro

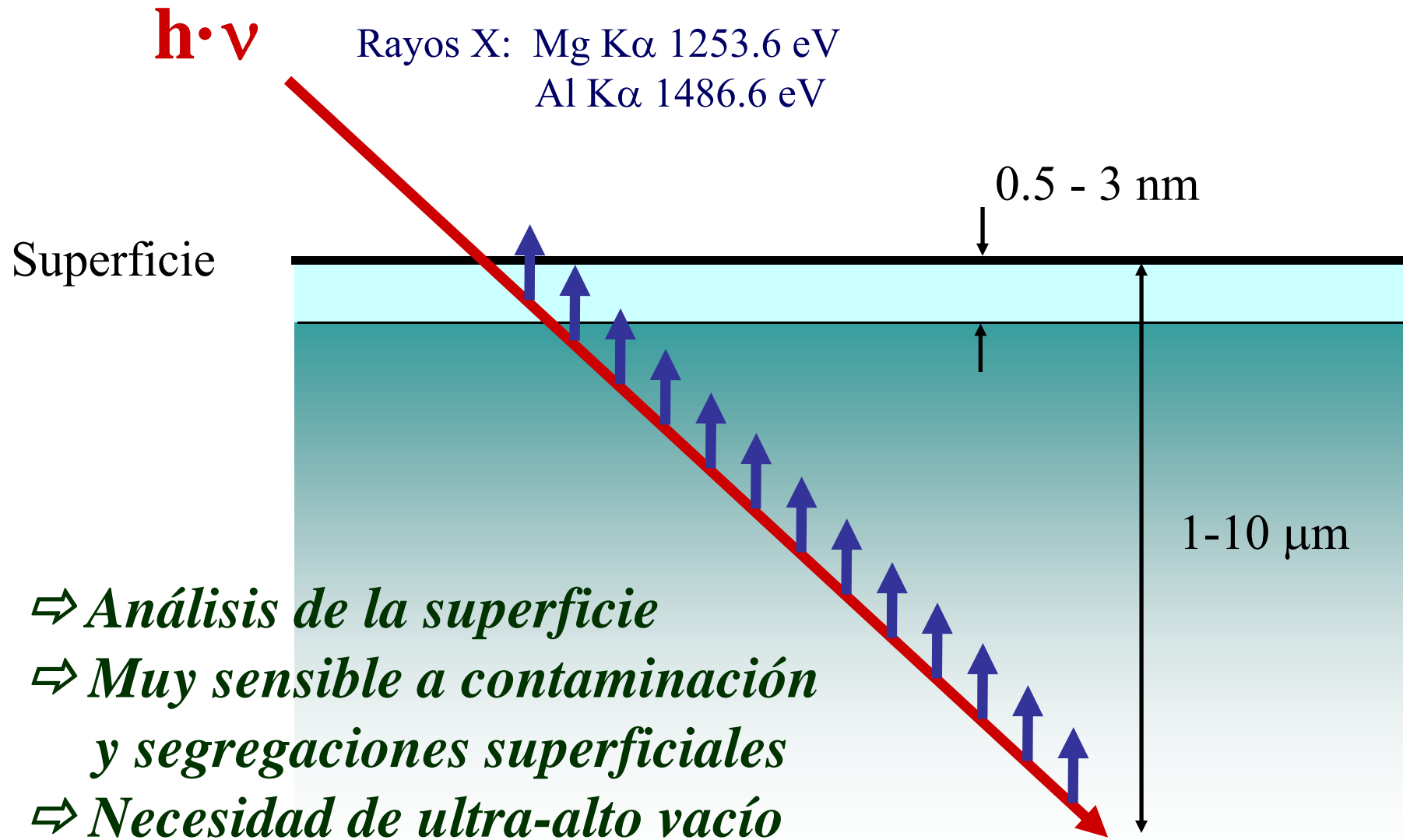
Sensibilidad Superficial

La distancia que los electrones pueden viajar en el interior de un sólido depende de su energía cinética (y de la naturaleza del sólido).



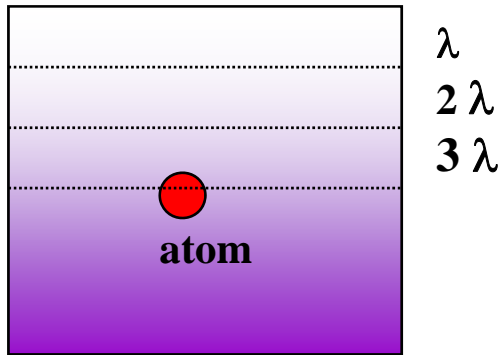
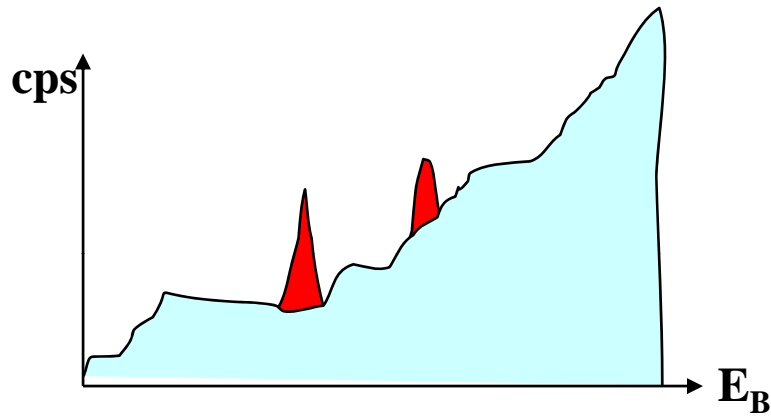
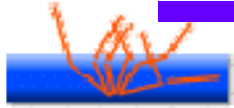
La sensibilidad superficial depende de la energía cinética (depende del orbital y de la energía de excitación), siendo máxima (mínima profundidad analizada) para KE entre 50 y 100 eV ($5 < \lambda < 10$ Å)

Sensibilidad Superficial

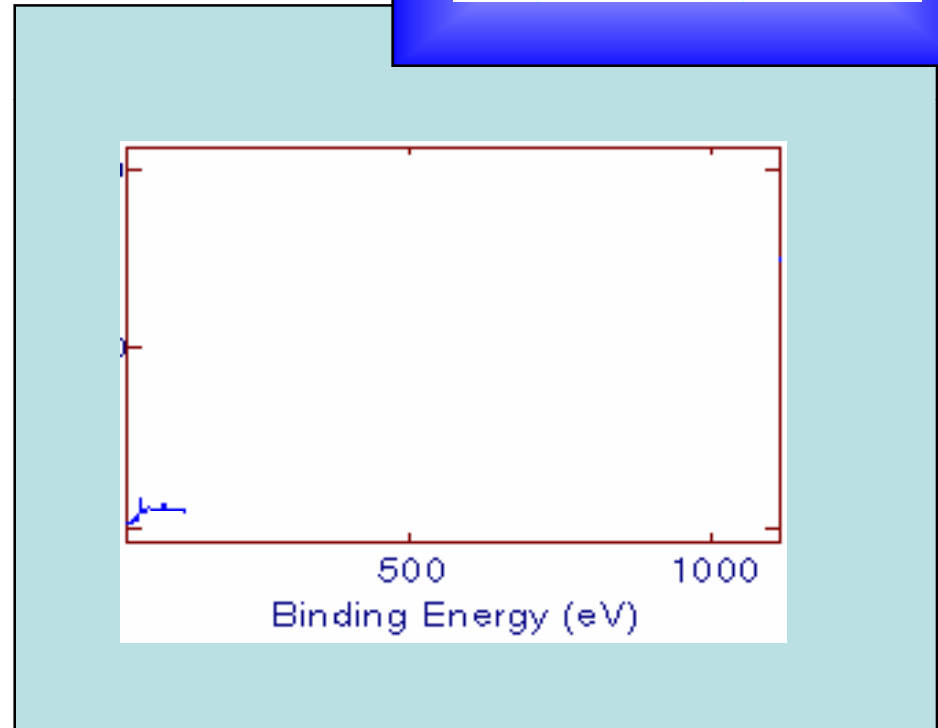
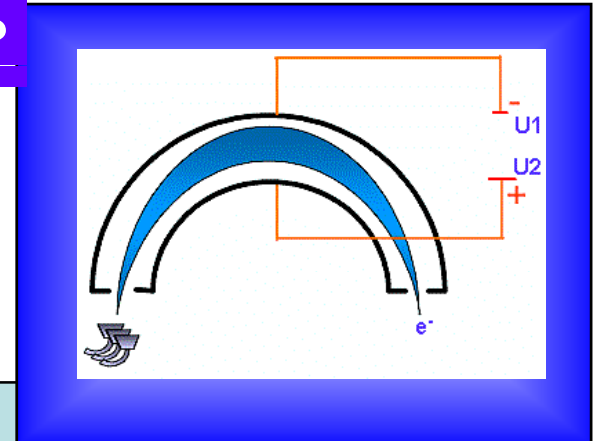


Espectros XPS

Recorrido medio libre inelástico: IMFP



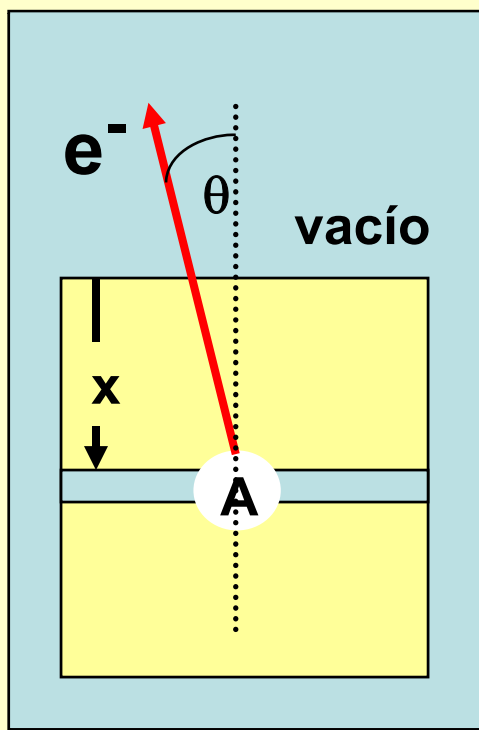
Matter



Sensibilidad Superficial

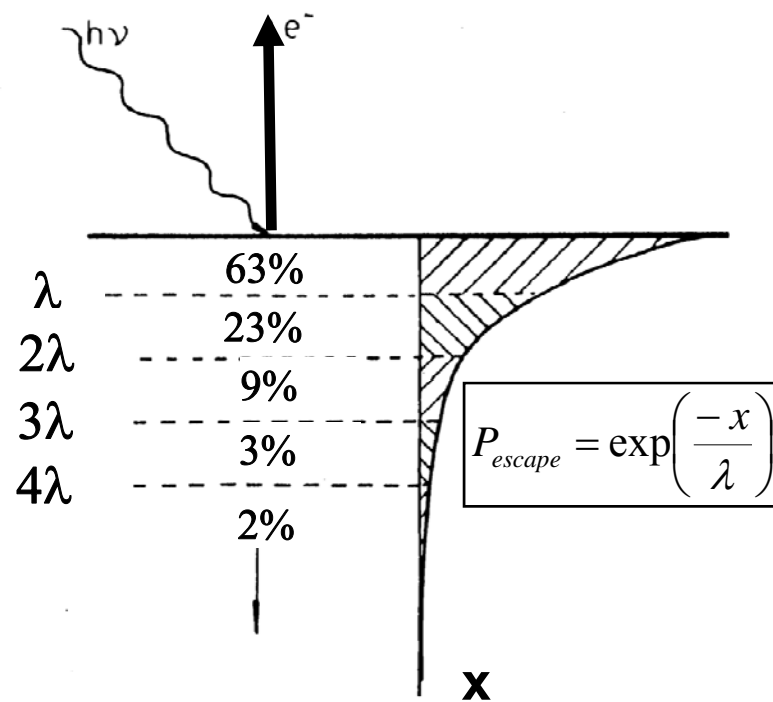
Probabilidad del electrón de alcanzar la superficie, P_{escape}

$$P_{\text{escape}} = \exp\left(\frac{-x}{\lambda \cos \theta}\right)$$

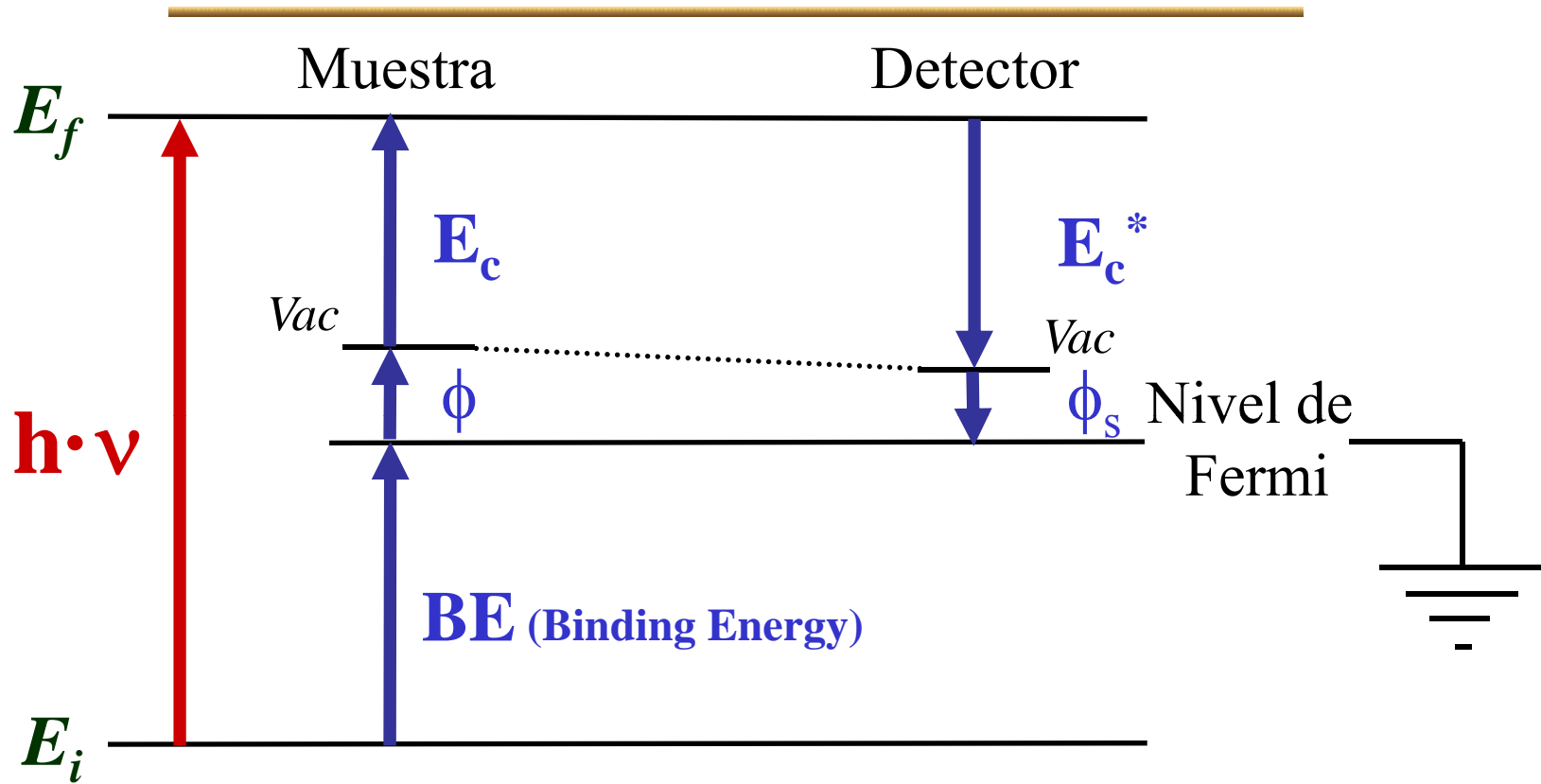


Intensidad de señal procedente de una rodaja superficial de grosor d

$$I_{Ad} = K_A \int_0^d P dx = K_A \int_0^d \exp\left(\frac{-x}{\lambda \cos \theta}\right) dx$$



XPS. Fundamentos



$$h \cdot \nu = E_f - E_i = BE + \phi + E_c$$

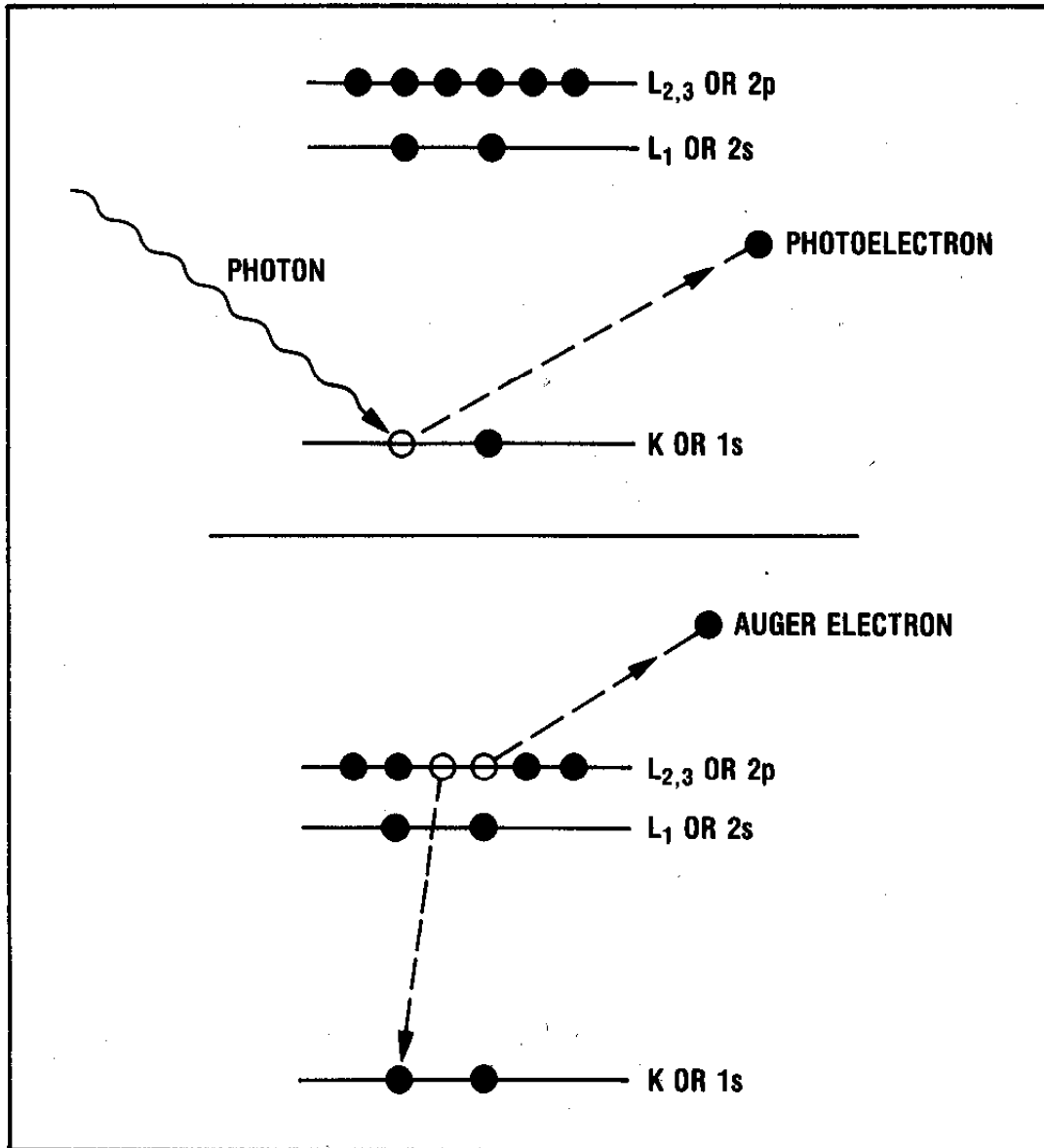
$$E_c^* + \phi_s = h \cdot \nu - BE$$

$$KE = h \cdot \nu - BE$$



$$KE = E_c^* + \phi_s$$

XPS. Fundamentos



➤ Fotoelectrón

$$KE = h \cdot \nu - BE (1s)$$

Probabilidad de fluorescencia rayos X < 1%

10^{-14} s

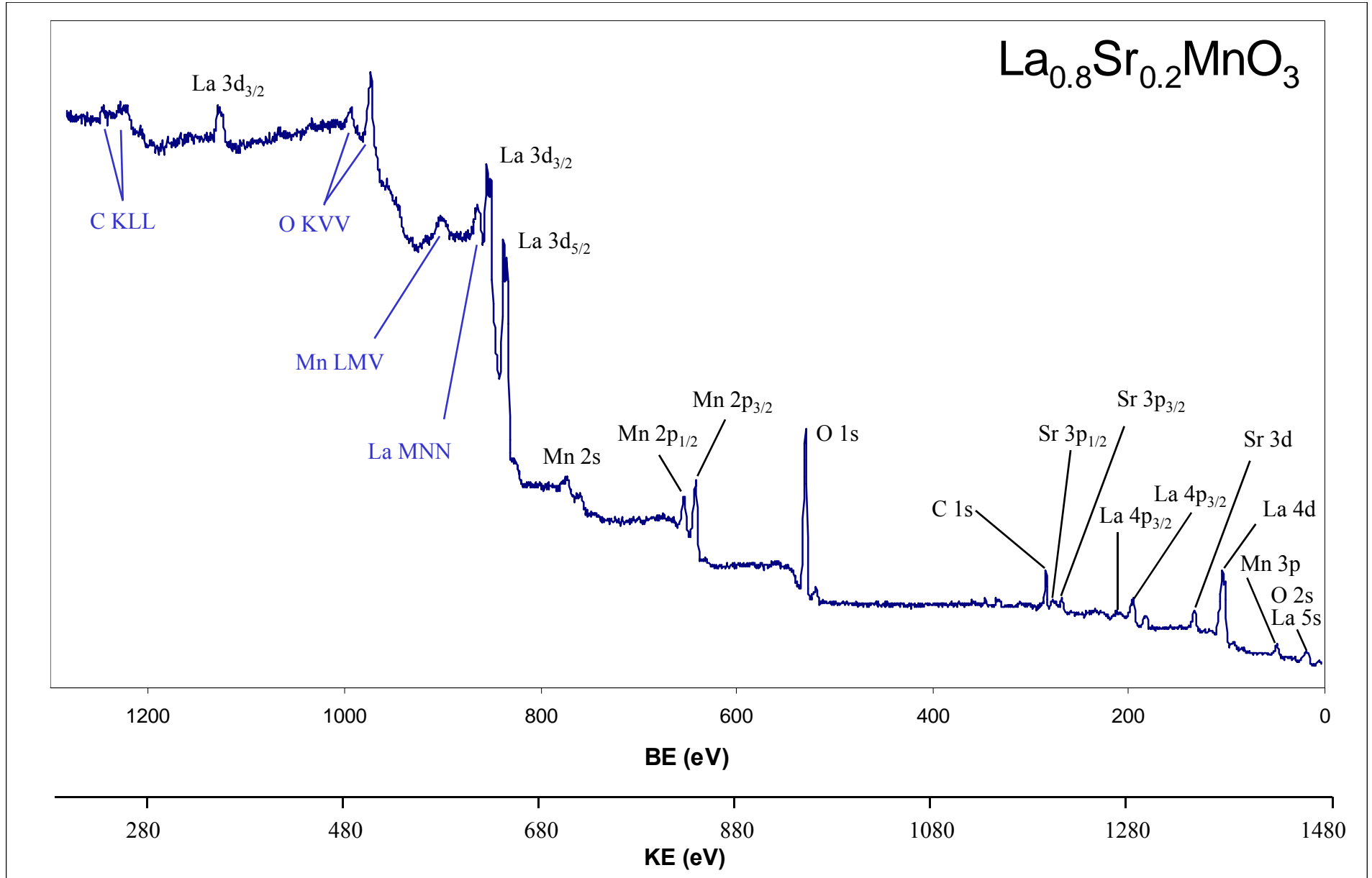
➤ Electrón Auger

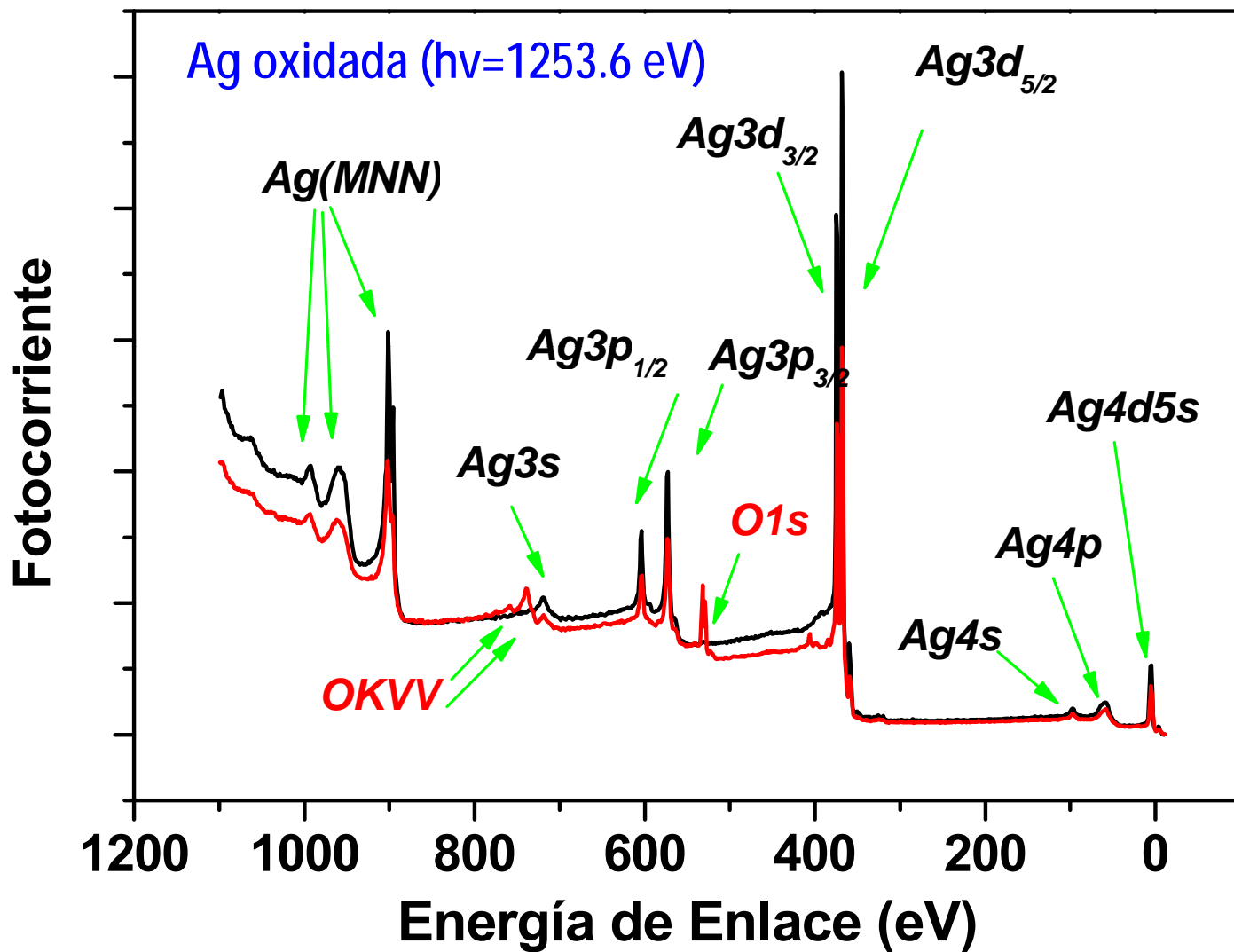
KE depende de:

- Nivel del hueco
- Nivel del e⁻ que decae
- Nivel del e⁻ emitido

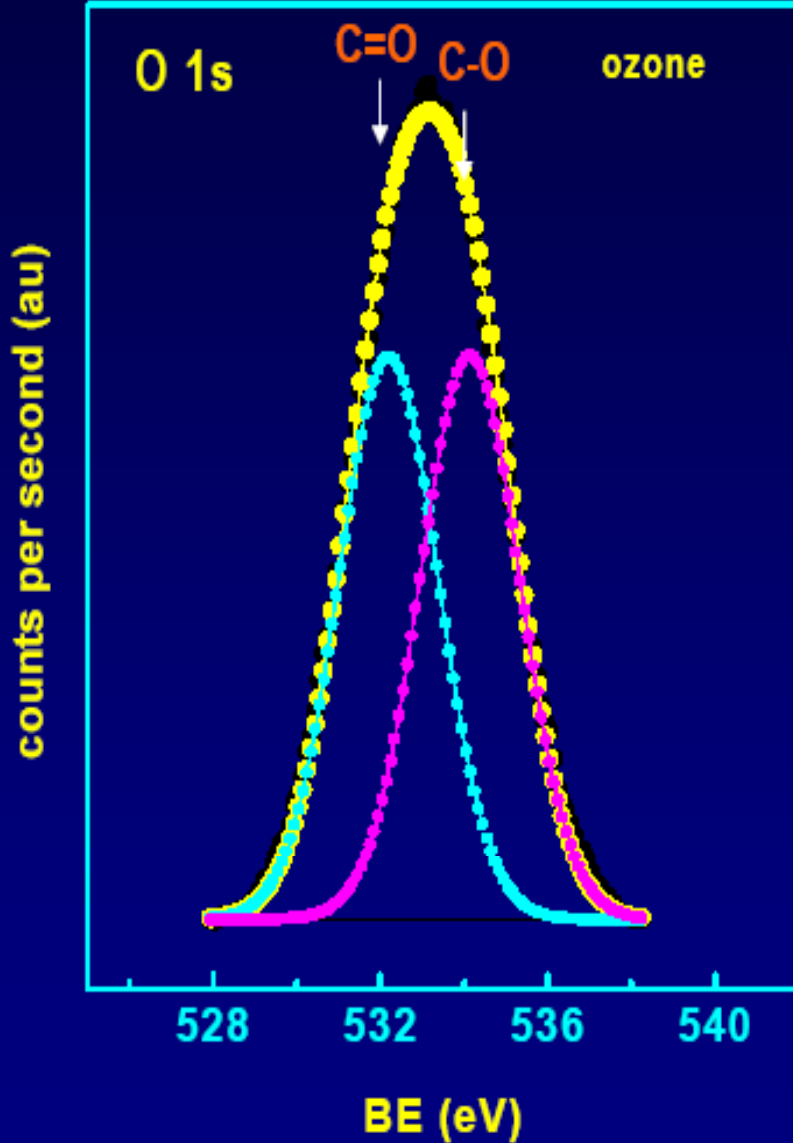
KE es independiente de la energía del fotón incidente $h \cdot \nu$

Espectro general. Al $K\alpha$: 1483.6 eV

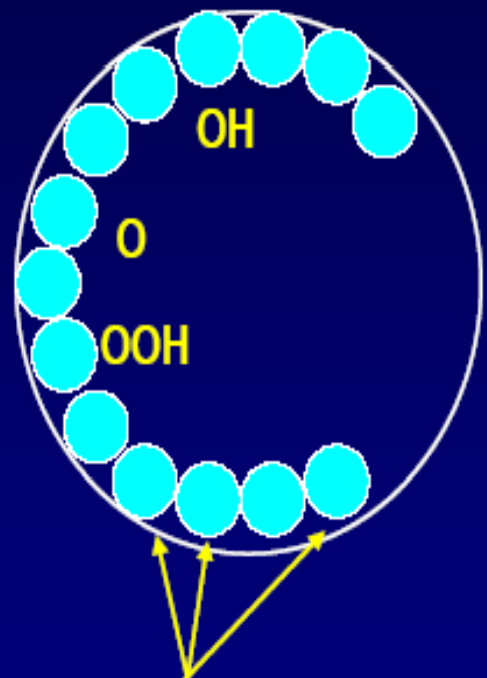




Tipos de especies oxígeno en carbonos funcionalizados

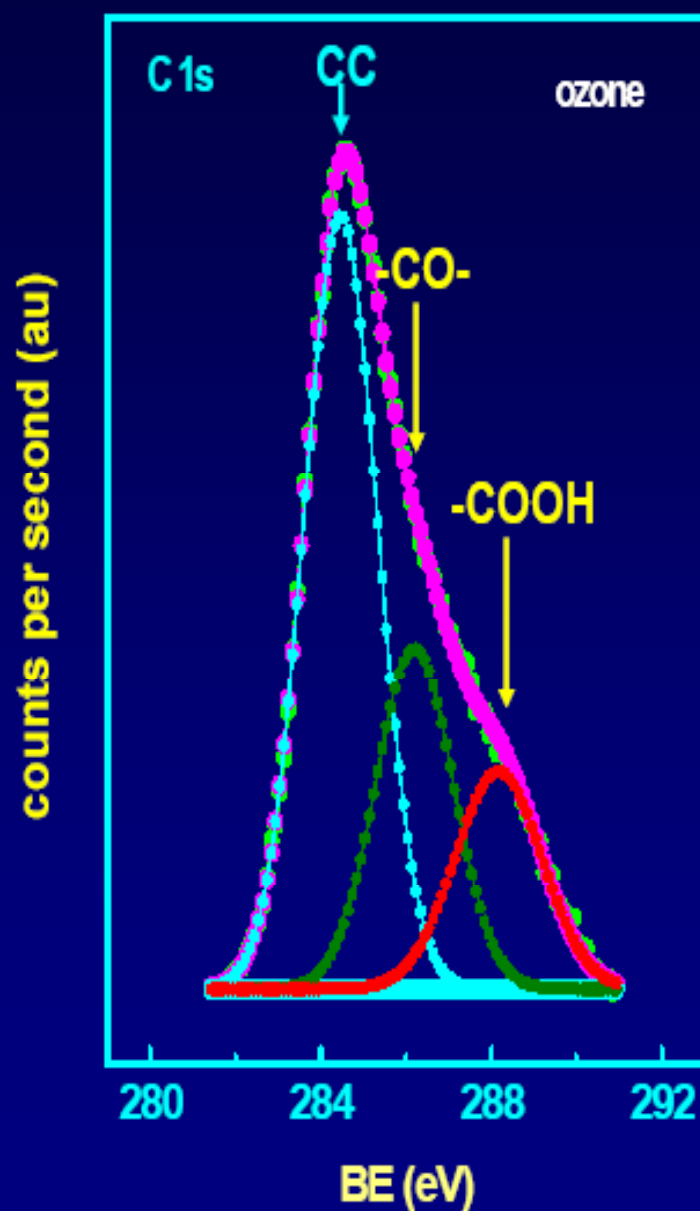


especies de oxígeno

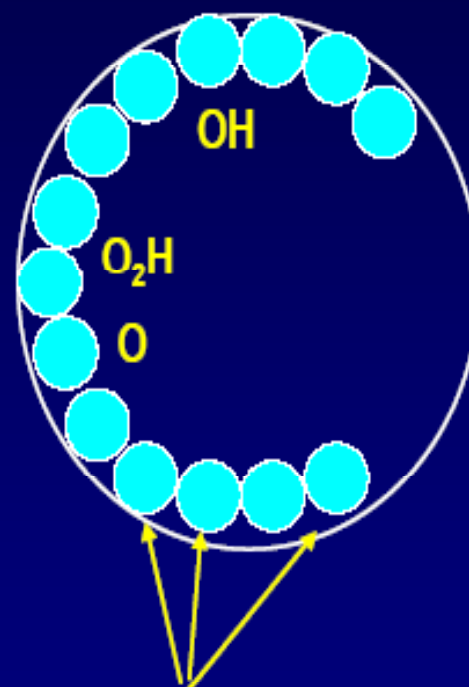


última capa de carbono

Tipos de especies oxígeno en carbonos funcionalizados

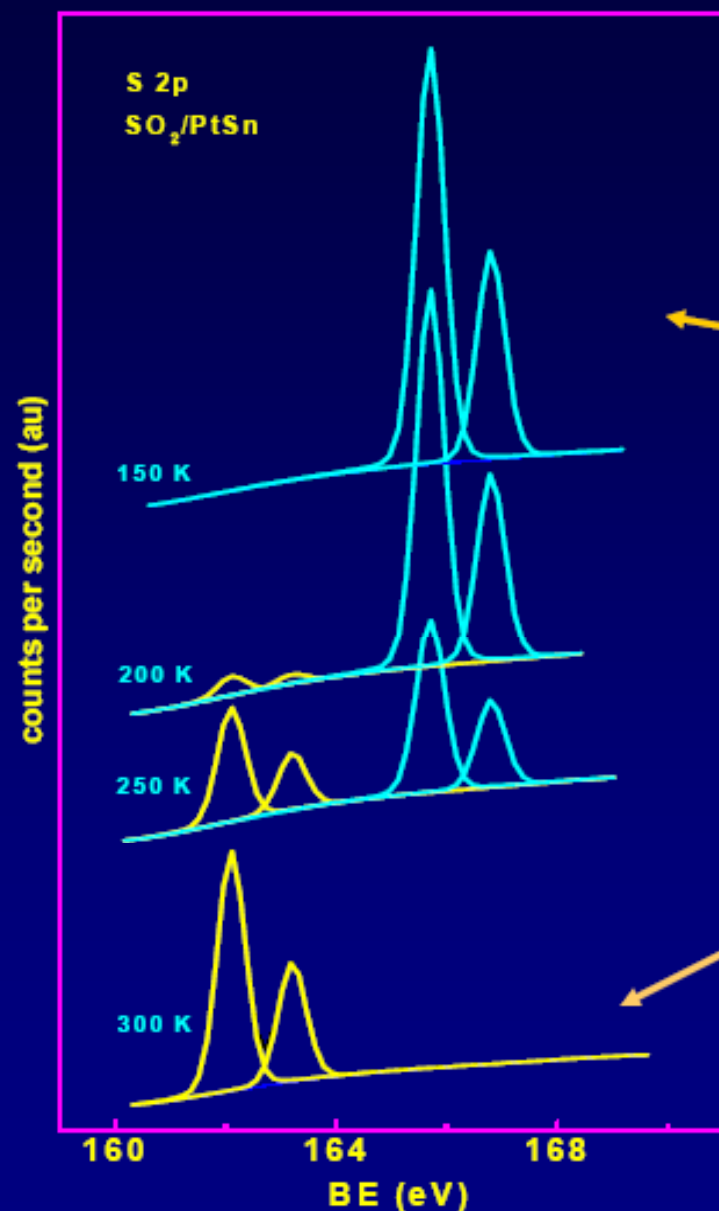


especies oxidadas
de carbono



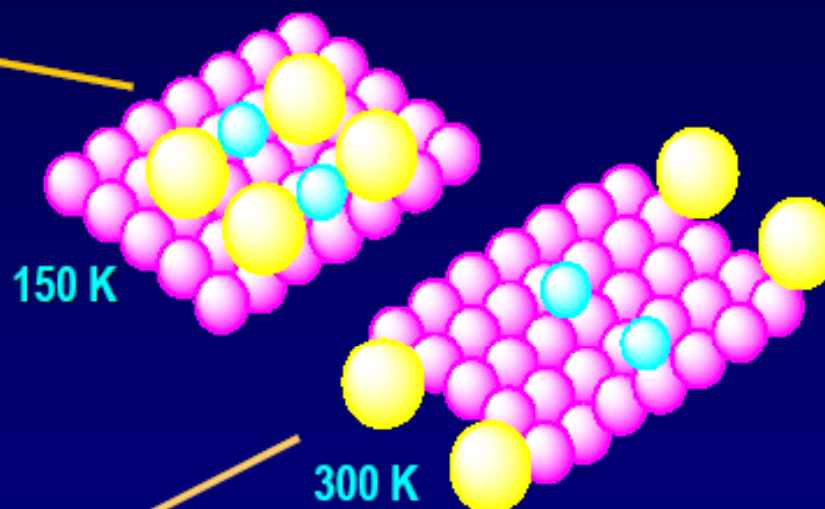
última capa de carbono

PES spectra of SO₂ on Sn/Pt surface



X-ray synchrotron source
Excellent resolution of S2p doublet

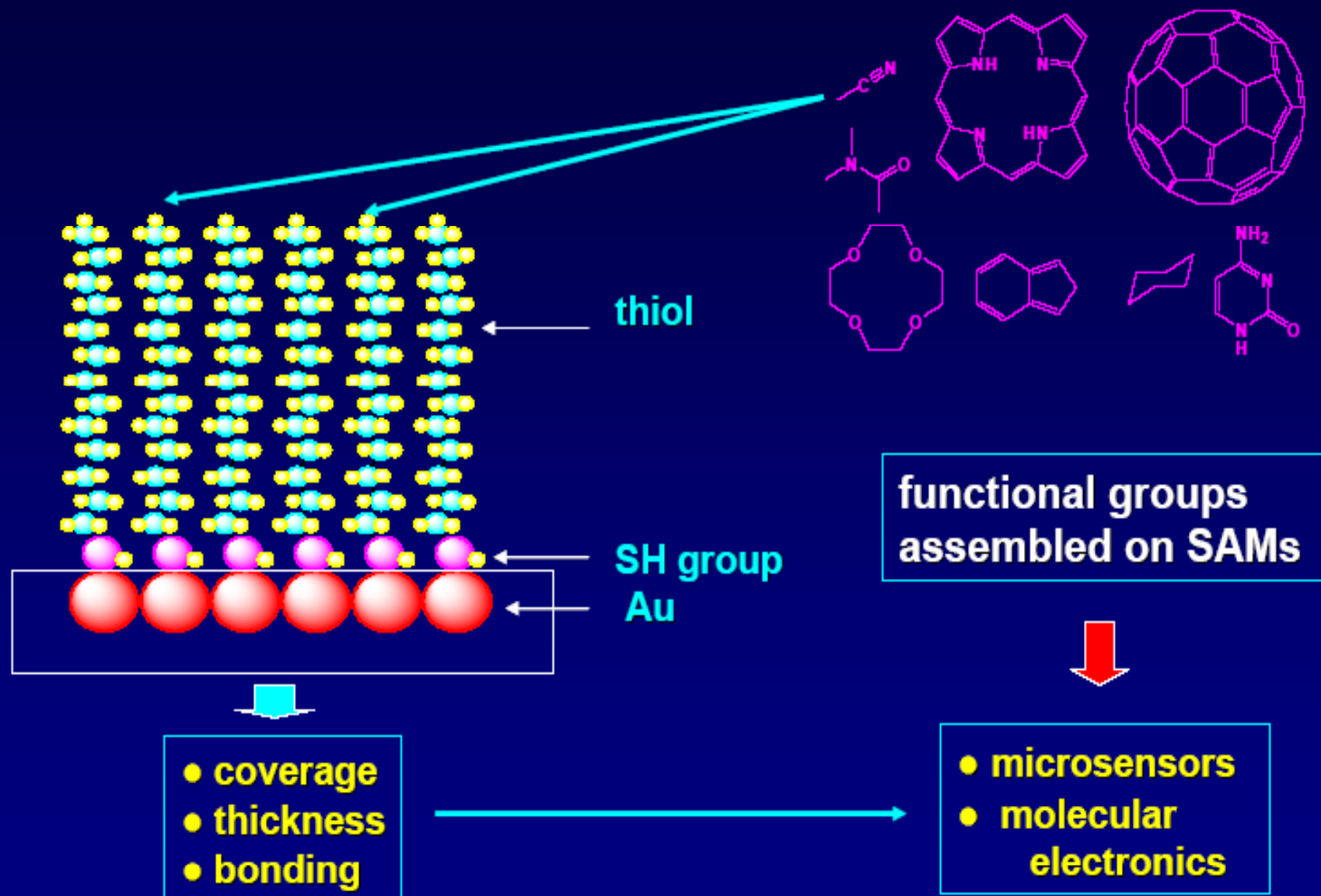
Adsorption temperature of SO₂ = 150 K



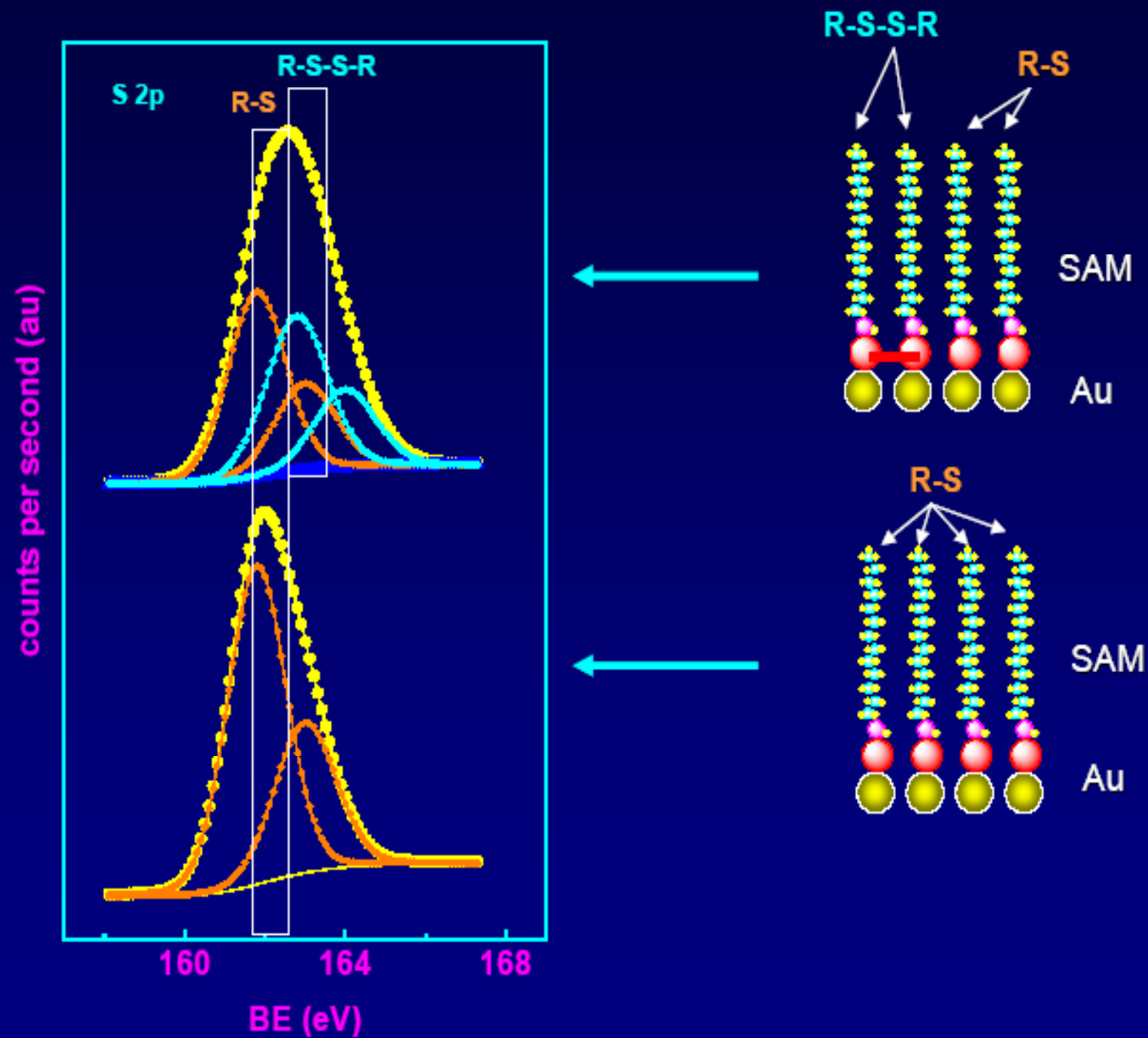
Surface oxidation upon heating at 300 K
 $\text{Pt(Sn)} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Pt-O (Sn-O)} + \text{Pt-S}$

J.A. Rodriguez, *Prog. Surf. Sci.* 81 (2006) 141

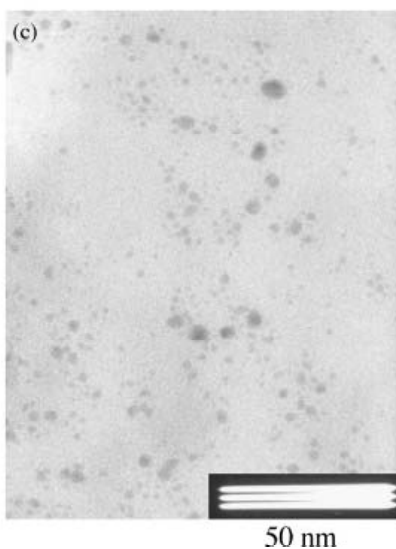
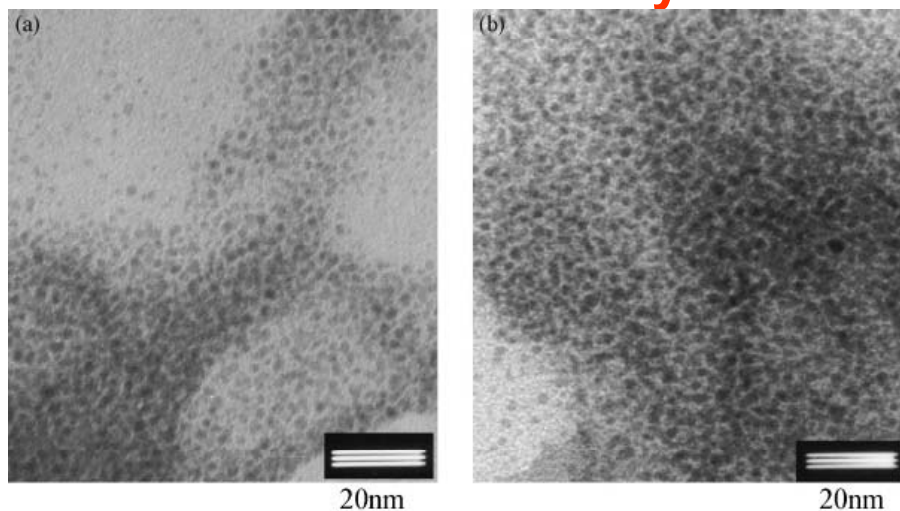
XPS analysis of SAM microarrays



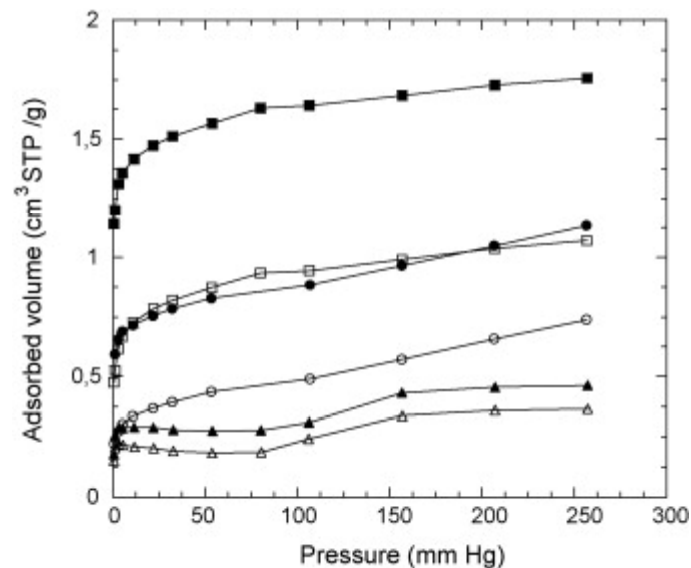
Naturaleza del enlace Au-S en SAMs



Novel mesoporous aluminosilicate supported palladium-rhodium catalysts for diesel upgrading



Transmission electron microscopy images of PdRh-Imp before (a) and after (b) simulated coking and regeneration process, PdRh-IE (c).



H₂ adsorption isotherms of PdRh-Dir (▲, △), PdRh-Imp (■, □) and PdRh-IE (●, ○).

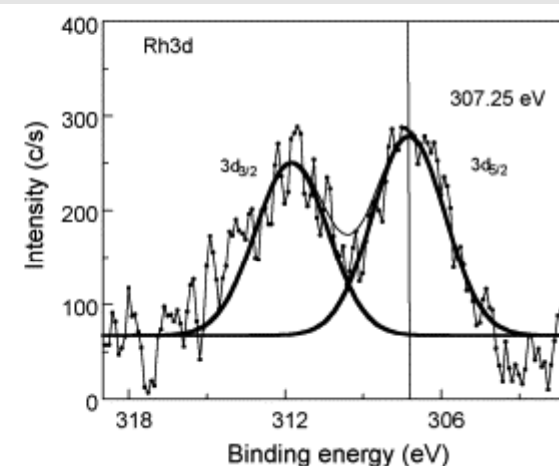
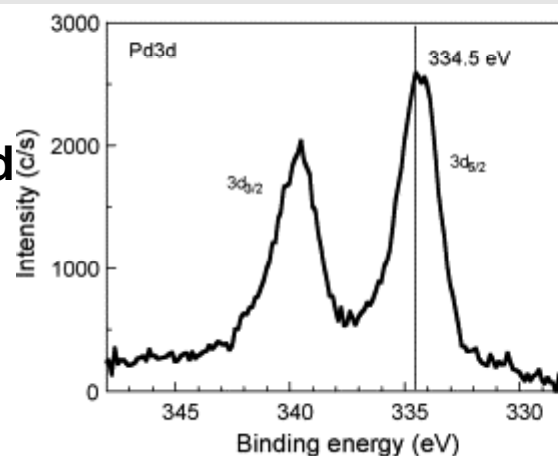
	Direct incorporation PdRh-Dir	Impregnation PdRh-Imp		Ion-exchange PdRh-IE
		Fresh	Regenerated ^a	
Surface area (m ² g ⁻¹)	552	733	756	580
Pore diameter (nm)	1.96	1.98	2.01	2.4
Metal dispersion (%)	8.5	72	47	23
Metal surface area (m ² g ⁻¹ catalyst)	0.75	6.4	4.1	1.9
Metal surface area (m ² g ⁻¹ metal)	38	322	206	103
Particle diameter (nm)				
From H ₂ chemisorption	11.9	1.4	2.1	43
From TEM		13	2.0	1.5 and 3.0–6.0

^a After simulated coking and regeneration.

XPS data of supported PdRh catalysts

Sample	Binding energy (eV)					Surface atomic ratio	
	O 1s	Si 2p	Al 2p	Rh 3d _{5/2}	Pd 3d _{5/2}	O/(Si + Al)	Pd/Rh
PdRh-Dir	532.4	102.6	73.9	307.1 (70%), 308.7 (30%)	334.6	2.21	0.75
PdRh-Imp	532.4	102.6	74.2	307.3	334.5	2.07	6.3
PdRh-IE	532.4	102.6	74.2	307.2 (75%), 309.0 (25%)	334.6	2.14	1.0

X-ray photoelectron spectra of PdRh-Imp, in the Pd 3d and Rh 3d regions.



Los datos de XPS indican:

En todas las muestras el Pd está sólo como Pd metálico

Los valores observados de la B.E. son ligeramente menores que el observado para Pd metálico (335.0 eV), y compatibles con un carácter intermetálico de las partículas.

El Rodio está como Rh metálico en la muestra preparada por cambio iónico. En las preparadas por impregnación o por incorporación directa también hay Rh(III) debido a la formación superficial de Rh_2O_3 difícilmente reducible.

Las relaciones atómicas superficiales Pd/Rh son diferentes a la teórica (2.0). Bien por la segregación superficial de un metal en forma metálica o bien formando un óxido. Para las muestras preparadas por incorporación directa y por cambio iónico las relaciones Pd/Rh son menores (0.75 y 1.00) sugiriendo la formación de partículas superficiales ricas en Rh, parcialmente presentes como Rh_2O_3 . En el caso de la muestra preparada por impregnación la relación Pd/Rh es más alta (6.3), indicando un enriquecimiento en Pd. Esto es compatibles con los datos TEM.

Estudios EXAFS confirman que los materiales preparados por incorporación directa y por cambio iónico presentan partículas intermetálicas además de Pd metálico segregado. La impregnación da lugar a partículas de aleación PdRh pequeñas y muy dispersas con el Pd localizado preferencialmente en la superficie de las partículas

M. Jacquin, J. Roziere, D. Jones, E. Rodríguez-Castellón , Appl. Catal. A 340 (2008) 250

Parámetro Auger

Calibración del espectro: Referencia interna

Parámetro Auger, α : diferencia de energía entre la señal Auger y la señal de fotoelectrones.

$$\alpha = E_k(jkl) - E_b(i) \quad (\text{depende de } h\nu)$$

Parámetro Auger modificado, α'

$$\alpha' = E_k(jkl) - E_b(i) + h\nu$$

$$\alpha' = E_k(jkl) + E_b(i) \quad (\text{no depende de } h\nu)$$

E_k : energía cinética de la transición Auger jkl

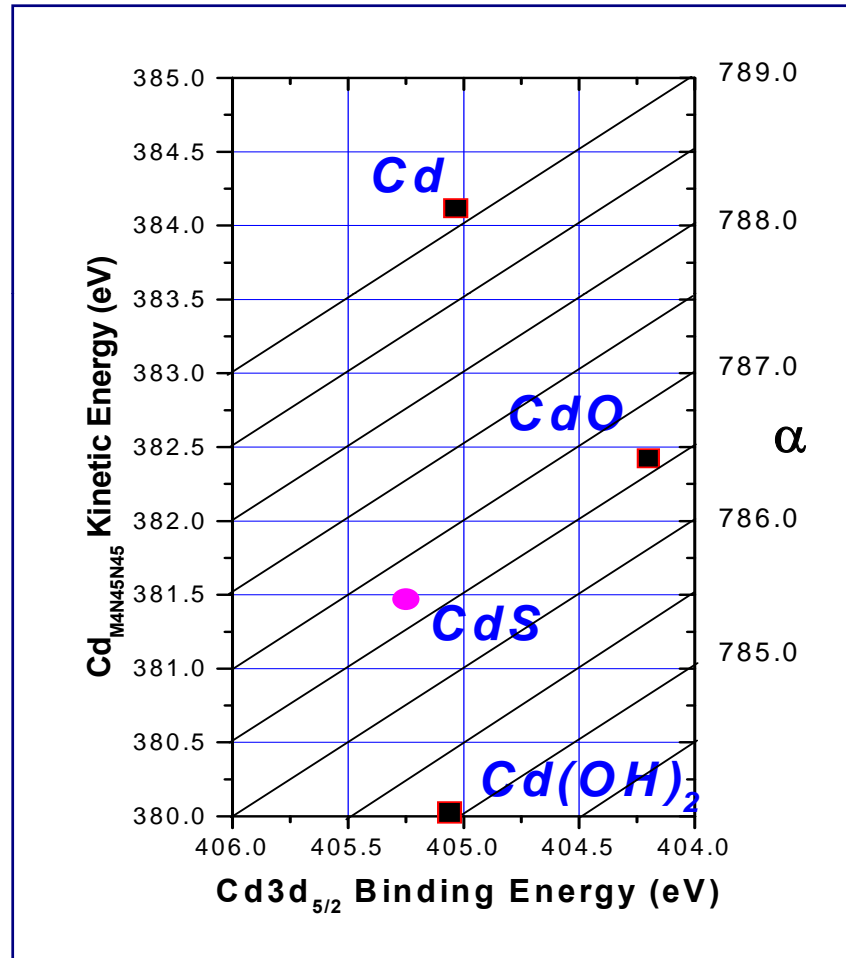
$E_b(i)$: energía de enlace del fotoelectron emitido desde el nivel atómico i

Independiente de errores en la calibración.

Wagner (Faraday Discuss. Chem. Soc. 60 (1975) 291).

Parámetro Auger

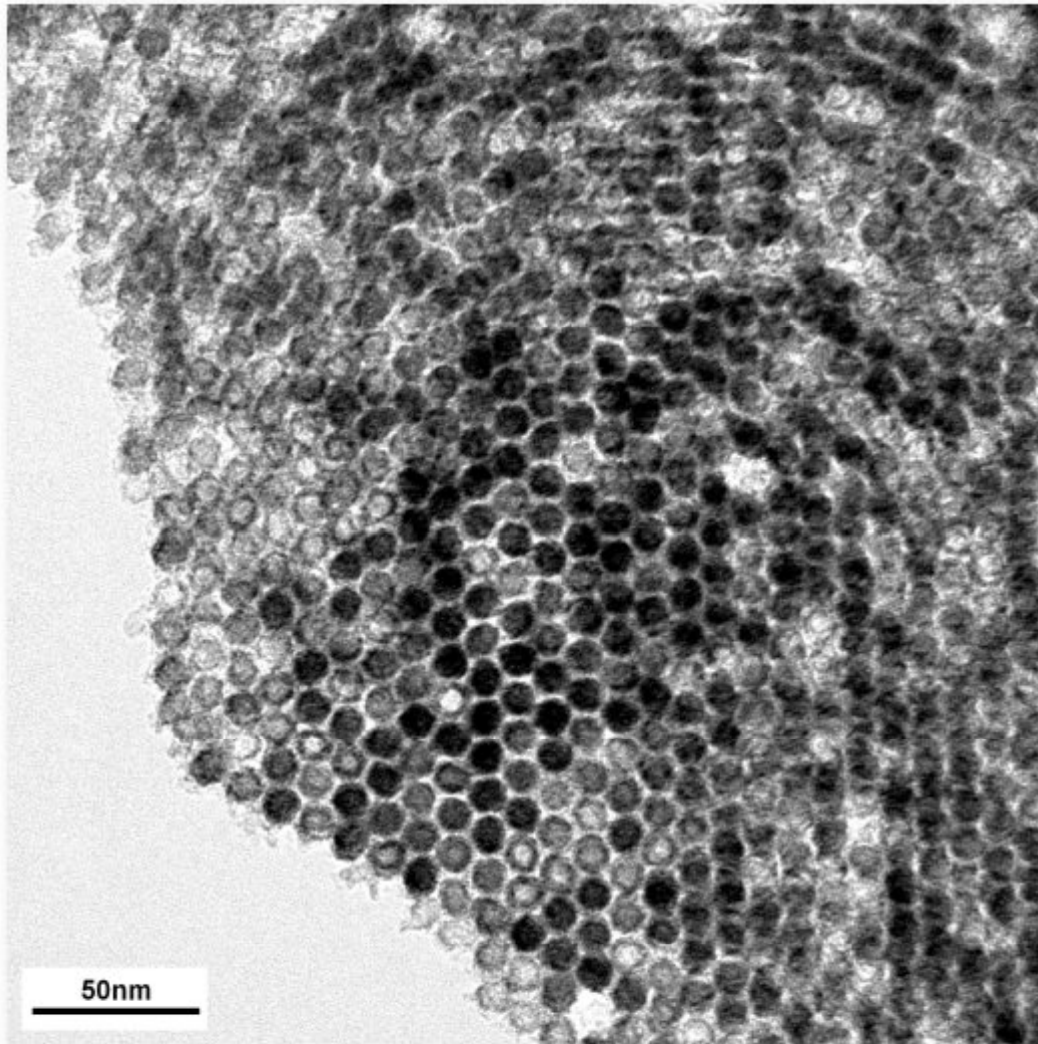
Diagrama de Wagner para Cd



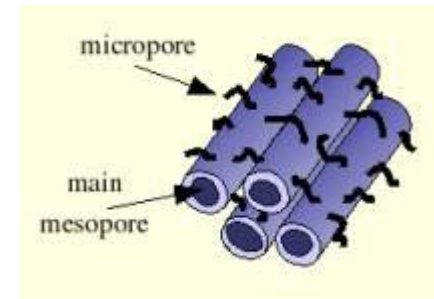
Uso del parámetro Auger para identificar distintas coordinaciones

SBA-15 posee una alta área superficial ($600-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Poros ($5.0 - 30.0 \text{ nm}$) mayores que HMS y MCM-41



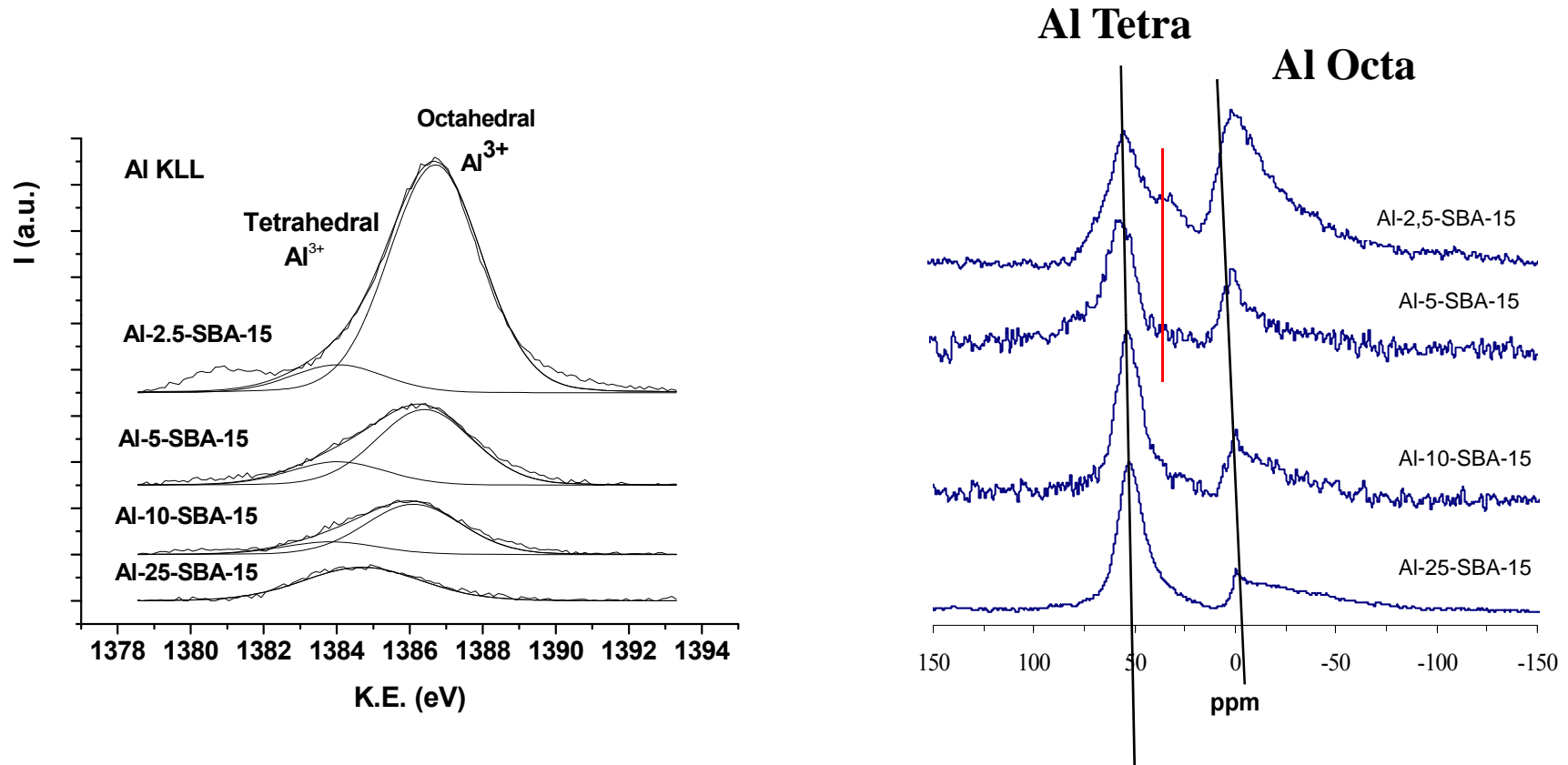
SBA-15



Las paredes de los poros de SBA-15 son más gruesas y más estables térmicamente.

Estable al menos durante 24 h en agua hirviendo

Preparation of acidic Al-SBA-15 materials by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica

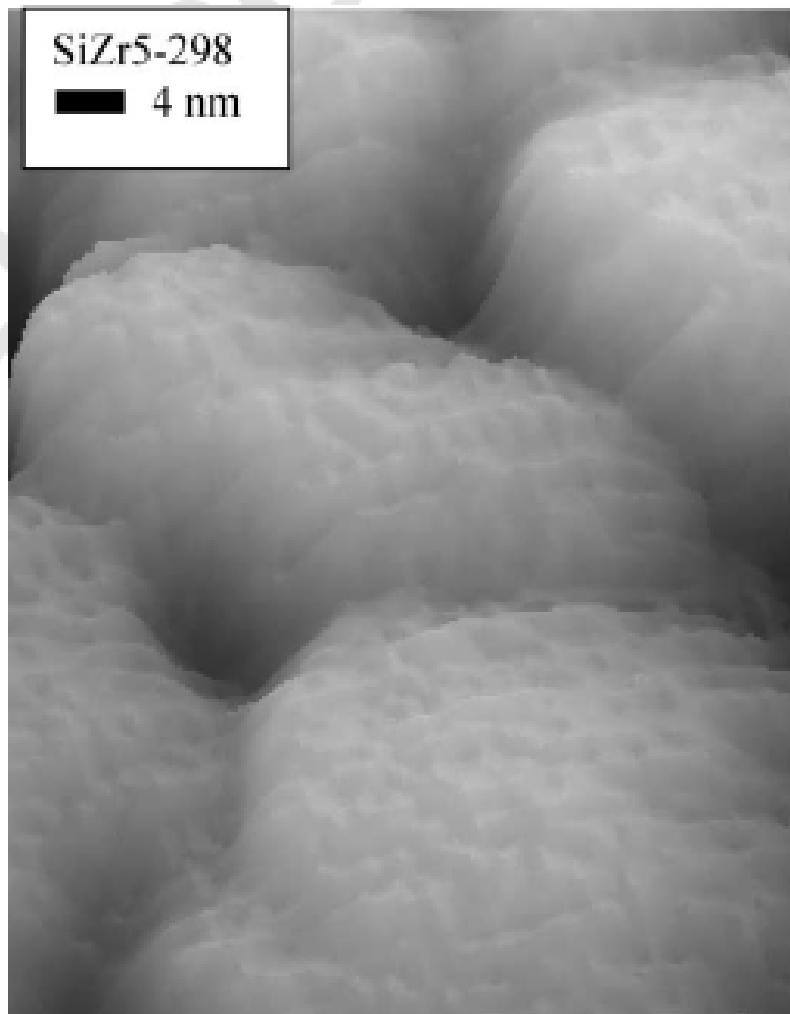


$$\alpha' = 1253.6 + \text{KE}(\text{AlKLL}) - \text{KE}(\text{Al } 2p)$$

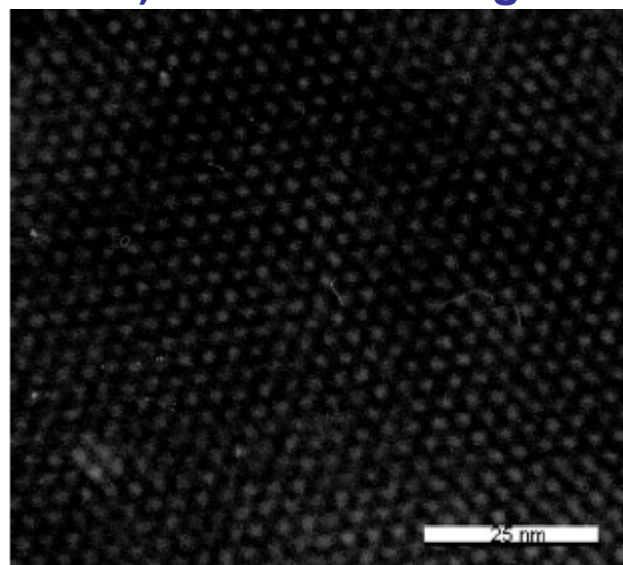
Parámetro modificado Auger

M. Gómez-Cazalilla, et al., J. Solid State Chem. 180 (2007) 1130

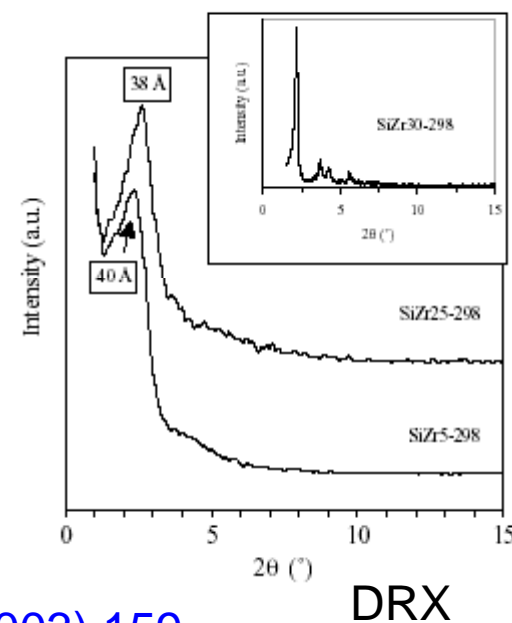
Zirconium doped mesoporous silica (Zr-MCM-41) exhibits a high surface area, mild acidity and high stability.



AFM of Zr-MCM-41 (Si/Zr=5)



TEM of non calcined Zr-MCM-41 (Si/Zr=30)

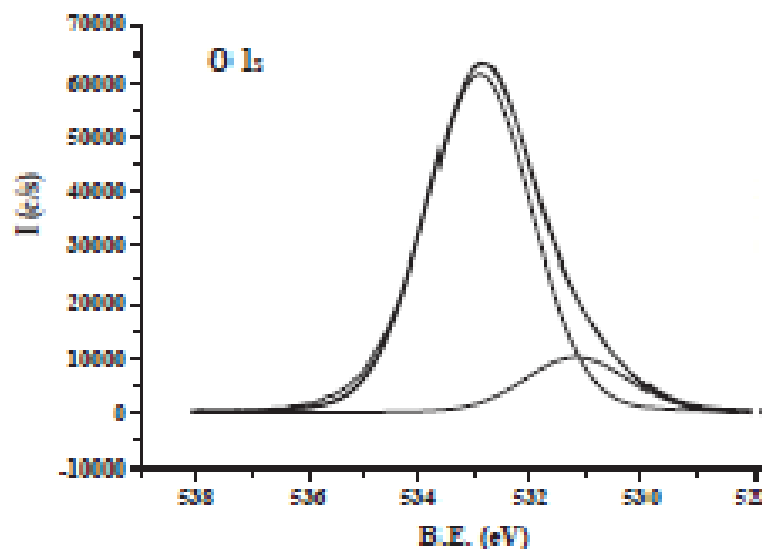


E. Rodríguez-Castellón et al., J. Solid State Chem. 175 (2003) 159.

Table 2
Binding energy (eV) and Si/Zr atomic ratio determined by XPS

Sample	Si/Zr synthesis ratio	Si/Zr AAS ^a	O 1s		Zr 3p _{3/2}	Si 2p	Si/Zr XPS
SiZr25-298	25	23.2	531.0	1%	182.8	103.3	98.9
			533.0	99%			
SiZr5-298	5	4.8	531.0	14%	182.8	102.9	7.5
			533.0	86%			
SiZr5-373	5	4.9	531.0	11%	182.8	102.8	7.5
			532.8	89%			

^aAAS – Atomic absorption spectroscopy.



the O 1s peak, for the materials containing zirconium, shifts to lower BE values with respect to the pure silica (Fig. 7) which is indicative of two different environments, Si-O-Si at ca. 533 eV and Si-O-Zr at ca. 531 eV

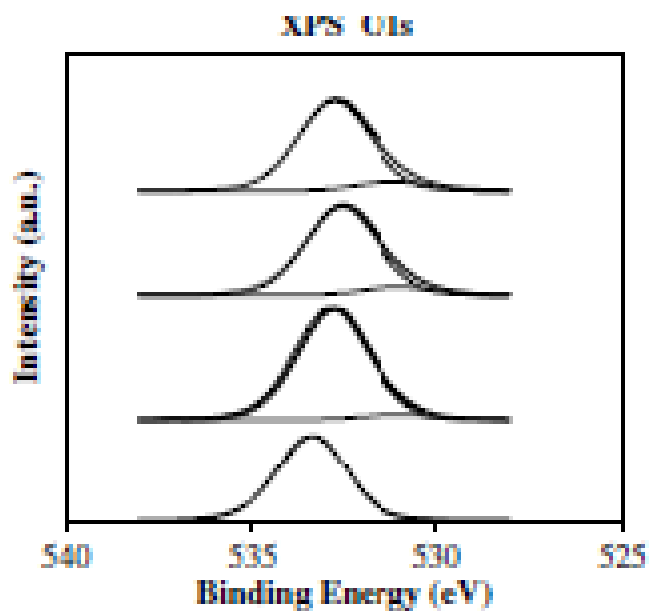


Fig. 7. XPS spectra in the O 1s region for (a) MSU-Si, (b) SiZr10, (c) SiZr7 and (d) SiZr5 samples.

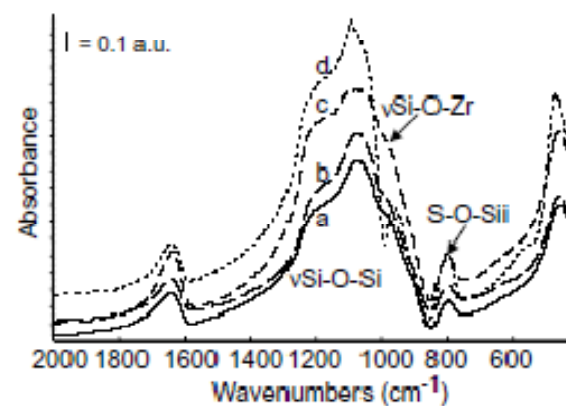
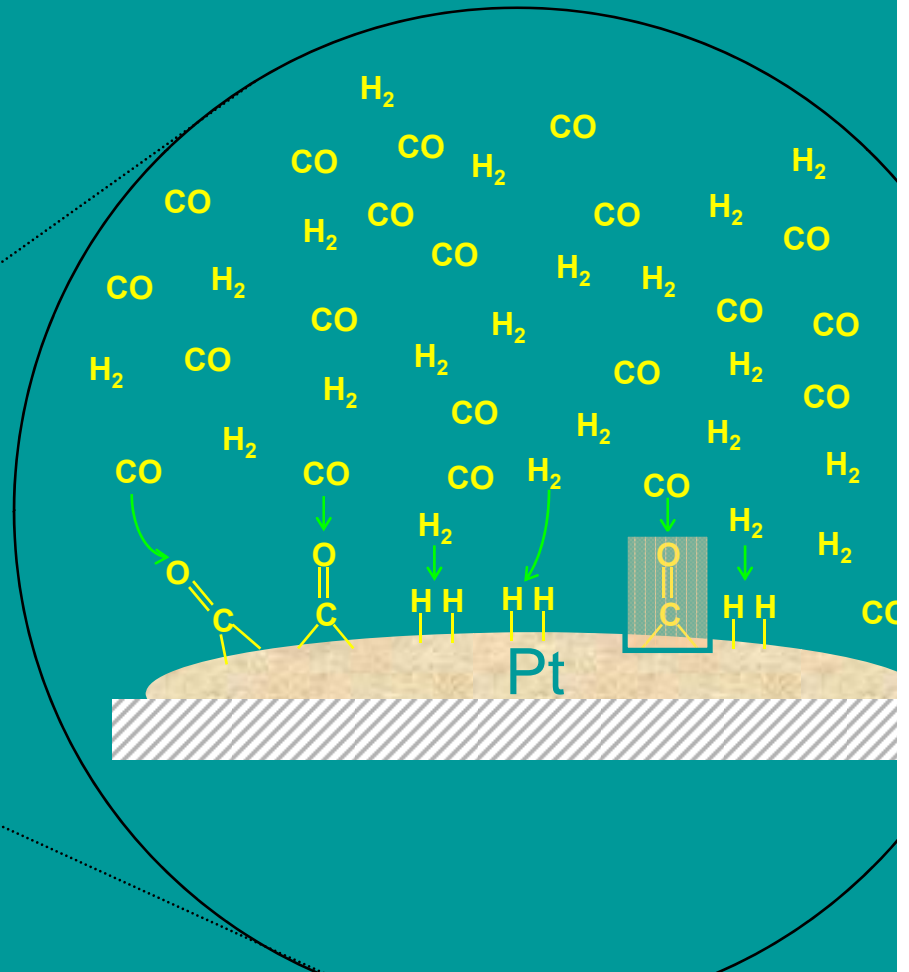
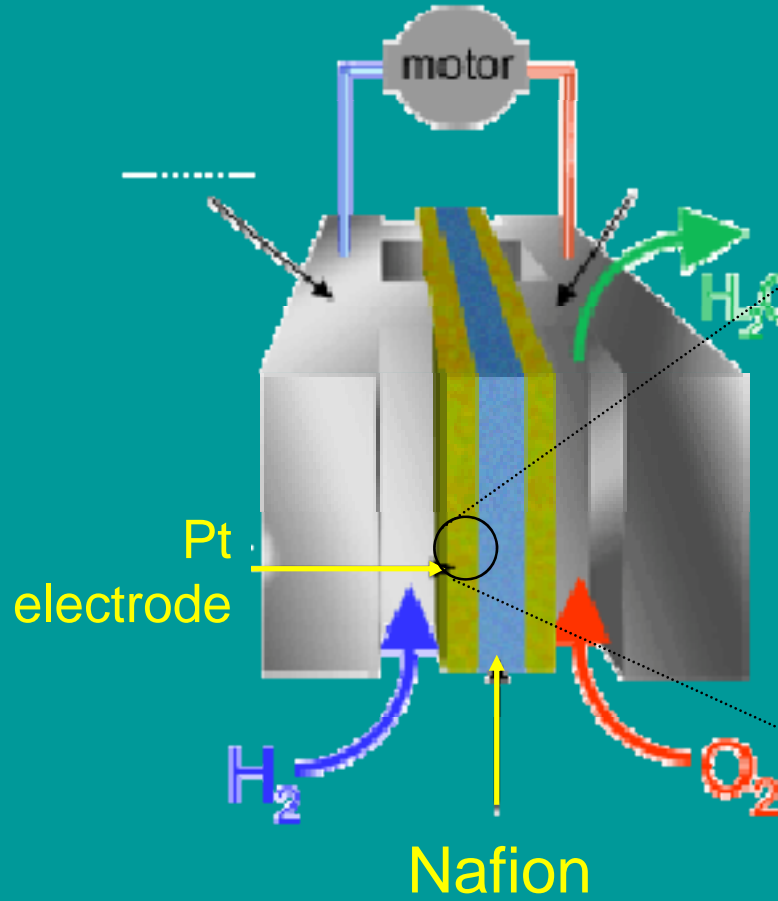


Fig. 9. FTIR skeletal spectra of SiZr samples in KBr: (a) SiZr10, (b) SiZr7, (c) SiZr5 and (d) MSU-Si.

**HYDROGEN TO BE USED WITH PEMFCs MUST BE
VIRTUALLY CO FREE
FOR NOT POISONING THE PLATINUM ANODES**



POISONING WITH CO



HYDROGEN PURIFICATION

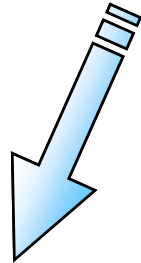
HYDROGEN STREAMS CAN BE PURIFIED FROM CARBON MONOXIDE IMPURITIES (0.5-2%) by :

CO-PROX

PREFERENTIAL CARBON MONOXIDE OXIDATION



The most active CO-PROX catalysts ...



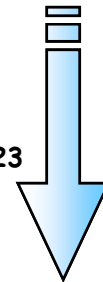
• Pt, Ru, Rh/oxides

- M.M. Schubert et al., *Phys. Chem.Chem.Phys.* 3 (2001) 1123
- F. Mariño et al., *Appl. Catal. B: Environ*, 54 (2004) 59
- S. Zhou et al., *Int.J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 924



• Au, Ag, Cu/oxides

- M. Haruta et al., *Appl. Catal. A*, 222 (2001) 427
- G. Avgouropoulos et al., *Catal. Today*, 75 (2002) 157
- P. K. Cheekatamarla et al., *J. Power Sources*, 147 (2005) 178



• CuO-CeO₂/oxides

- A. Martínez-Arias et al., *J. Catal.*, 195 (2000) 207
- Y. Liu et al., *Catal. Today*, 93-95 (2004) 241

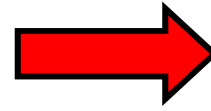


**Cu/Ce/Al system with ordered mesoporosity and high surface area
in a single step**

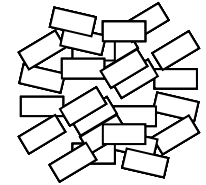
E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. B* 72 (2007) 149.

CATALYSTS PREPARATION

Incipient wetness method



Pelletized Support

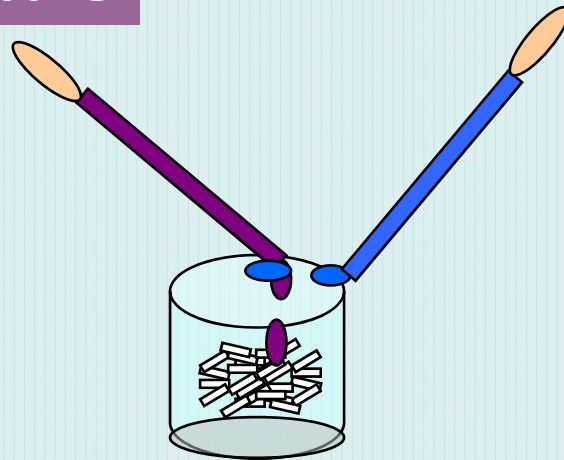


Cerium-copper Catalysts

1.- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
and calcination 500°C

Ce = 20 wt%
Cu = 6 and 12 wt%

2.- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
and calcination
 500°C

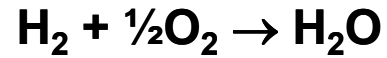


TEXTURAL PROPERTIES

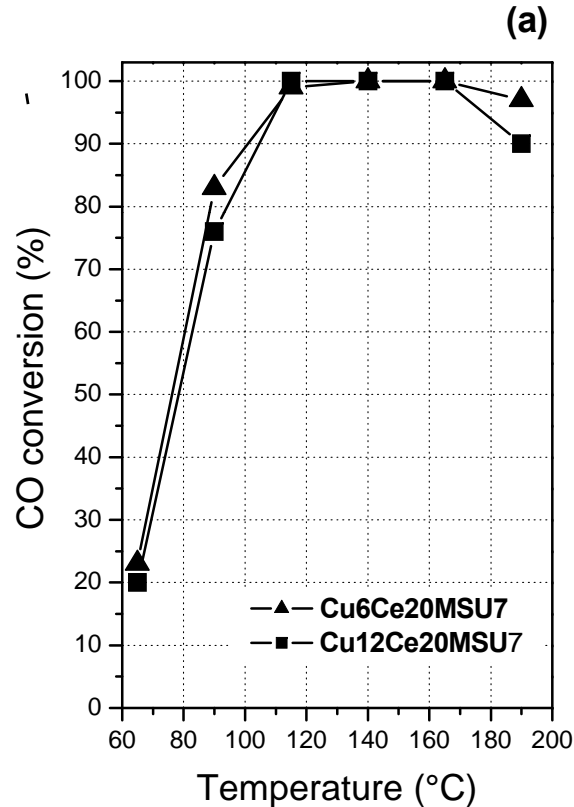
Catalysts	S_{BET} (m²g⁻¹)	V_p (cm³g⁻¹)	d_p (nm)
MSU-7	496	0.250	1.8
Cu6Ce20MSU-7	223	0.161	1.9
Cu12Ce20MSU-7	219	0.166	2.0
MCM-5	683	0.495	2.9
Cu6Ce20MCM5	374	0.266	2.3
Cu12Ce20MCM5	341	0.244	2.3

E. Moretti, et al. Catal. Lett. (2009) In press

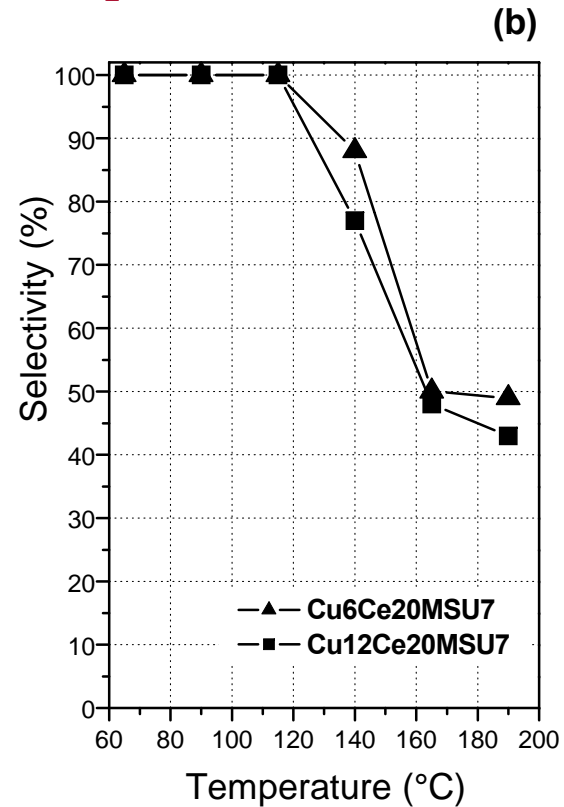
CATALYTIC ACTIVITY IN THE CO-PROX REACTION



CO conversion vs. reaction temperature



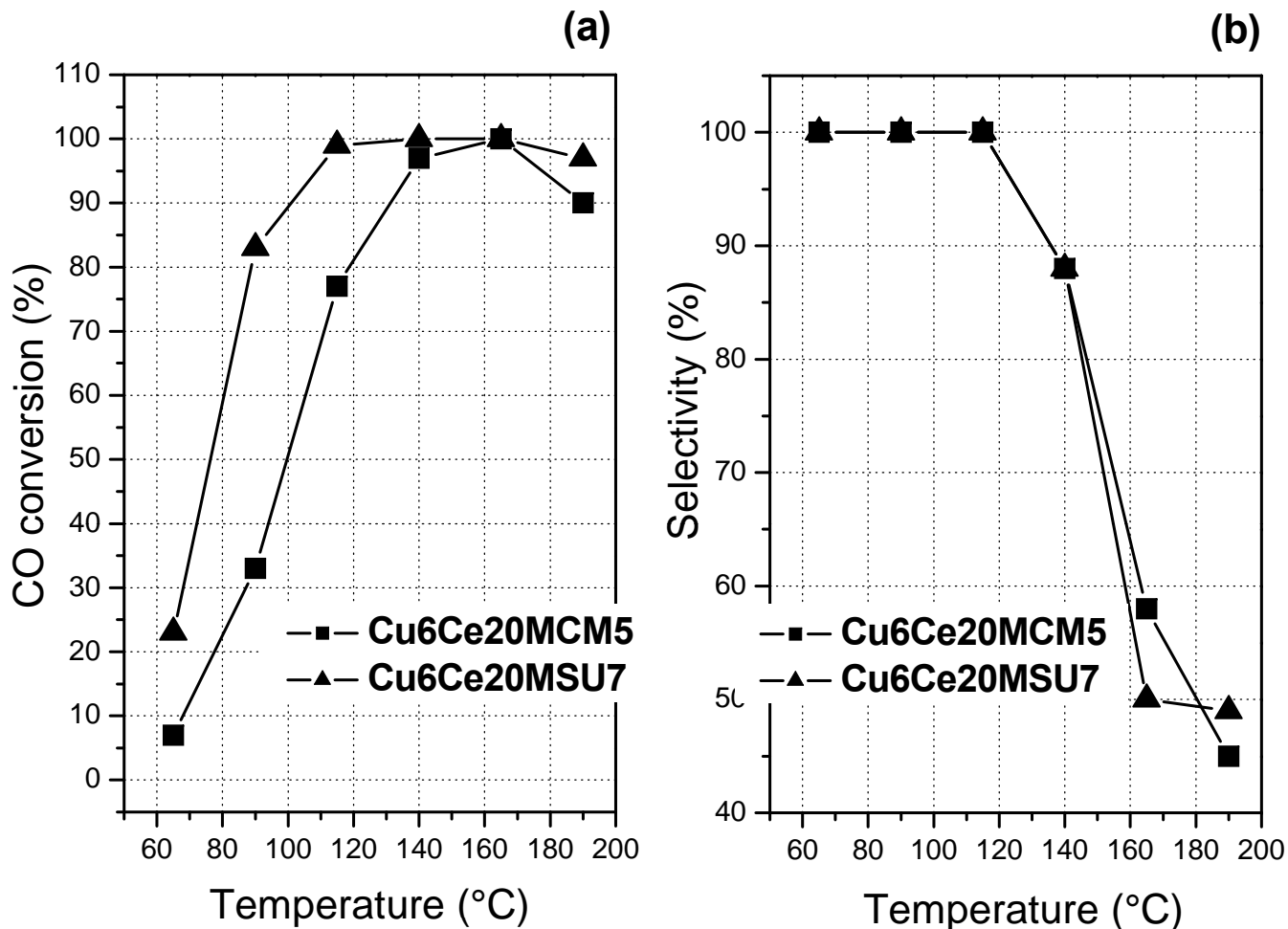
CO₂ selectivity vs. reaction temperature



BOTH SHOWS GOOD ACTIVITY AND SELECTIVITY IN THE 100-150°C RANGE

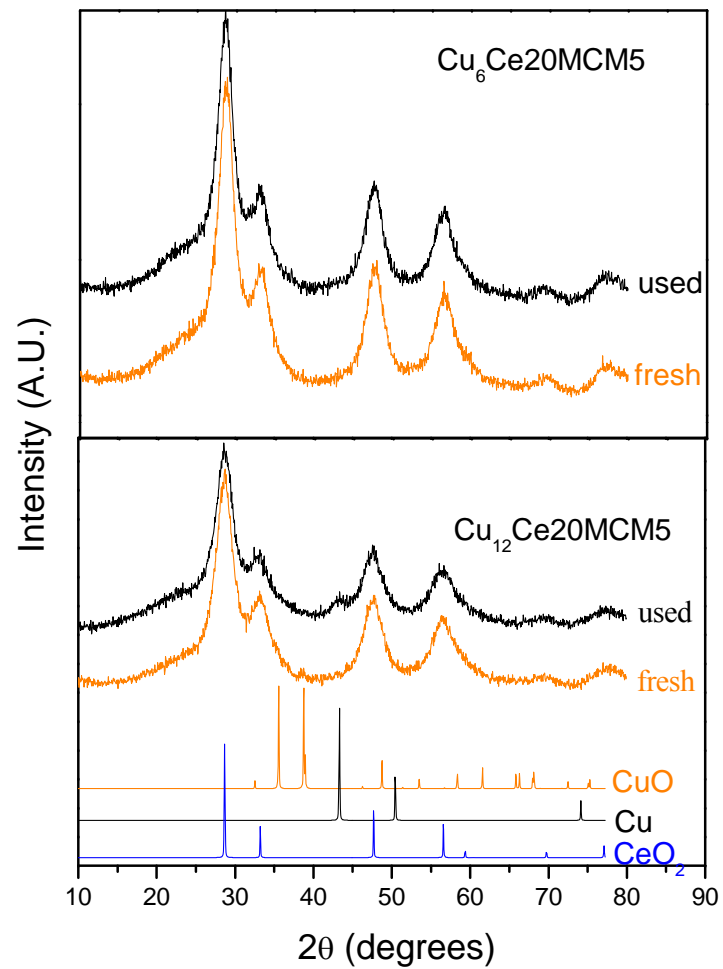
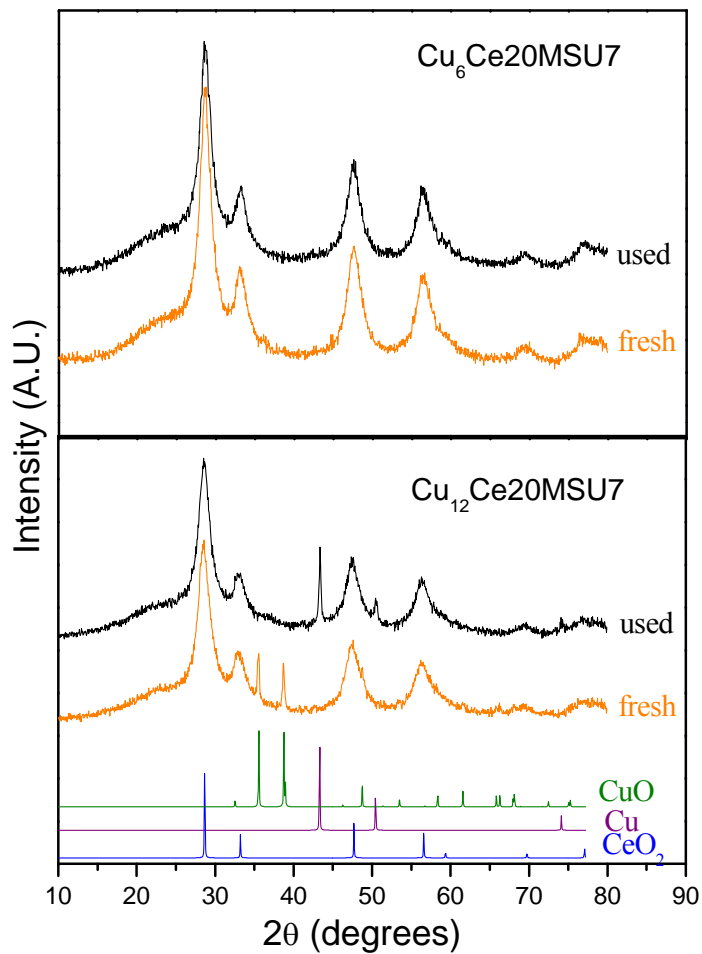
$$\text{CO Conversion (\%)} = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{in}} - n_{\text{CO}}^{\text{out}}}{n_{\text{CO}}^{\text{in}}} \cdot 100$$

$$\text{CO Selectivity (\%)} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{2(n_{\text{O}_2}^{\text{in}} - n_{\text{O}_2}^{\text{out}})} \cdot 100$$

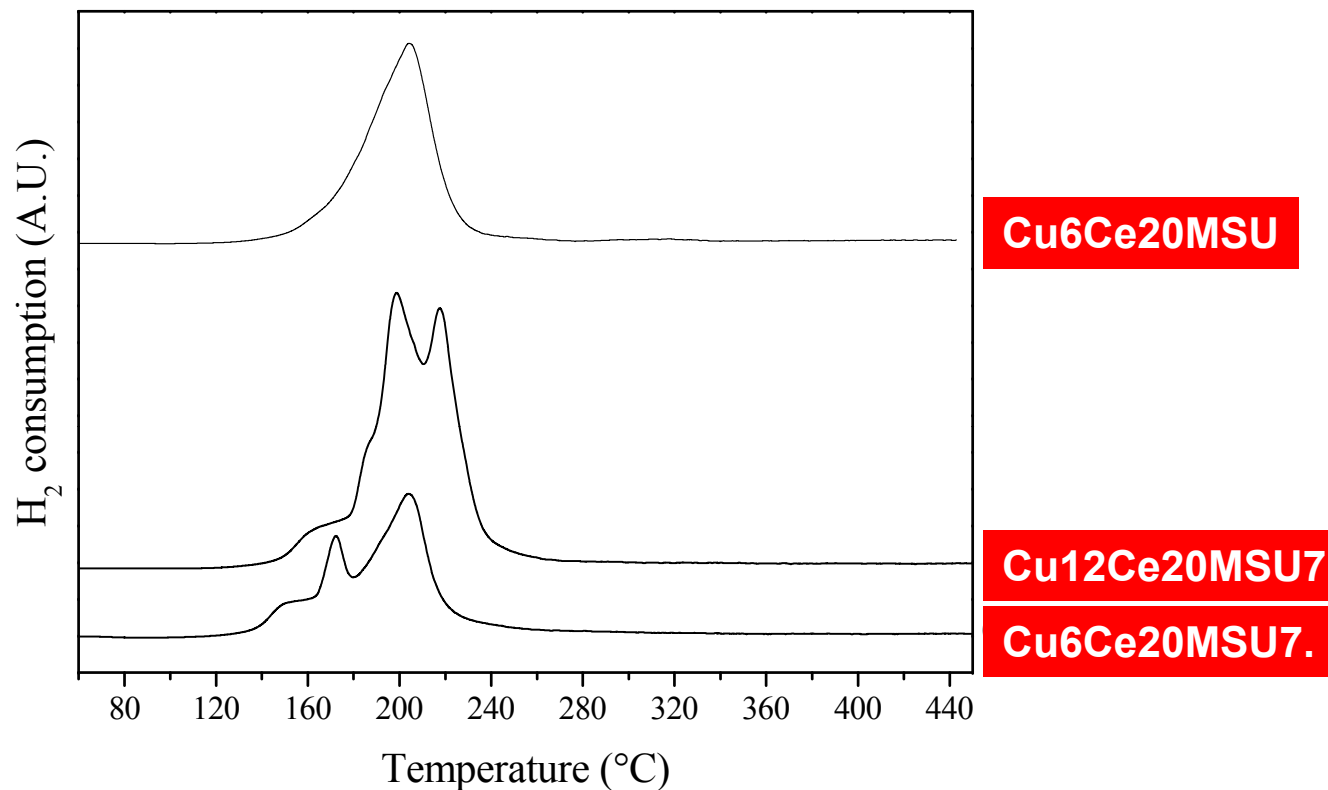


Dependencies of: (a) CO conversion and (b) selectivity toward CO₂ as a function of temperature over two catalysts with a constant copper (6 wt.%) and cerium (20 wt.%) oxide content, but with supports with different Si/Zr ratios.

XRD

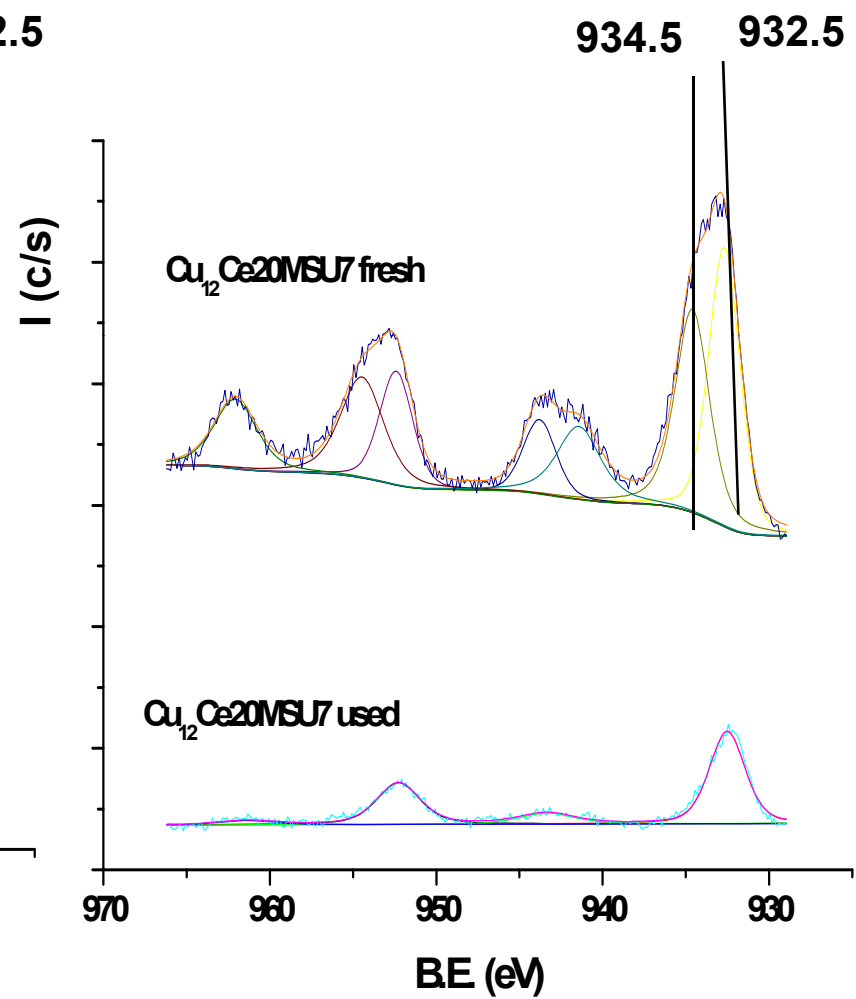
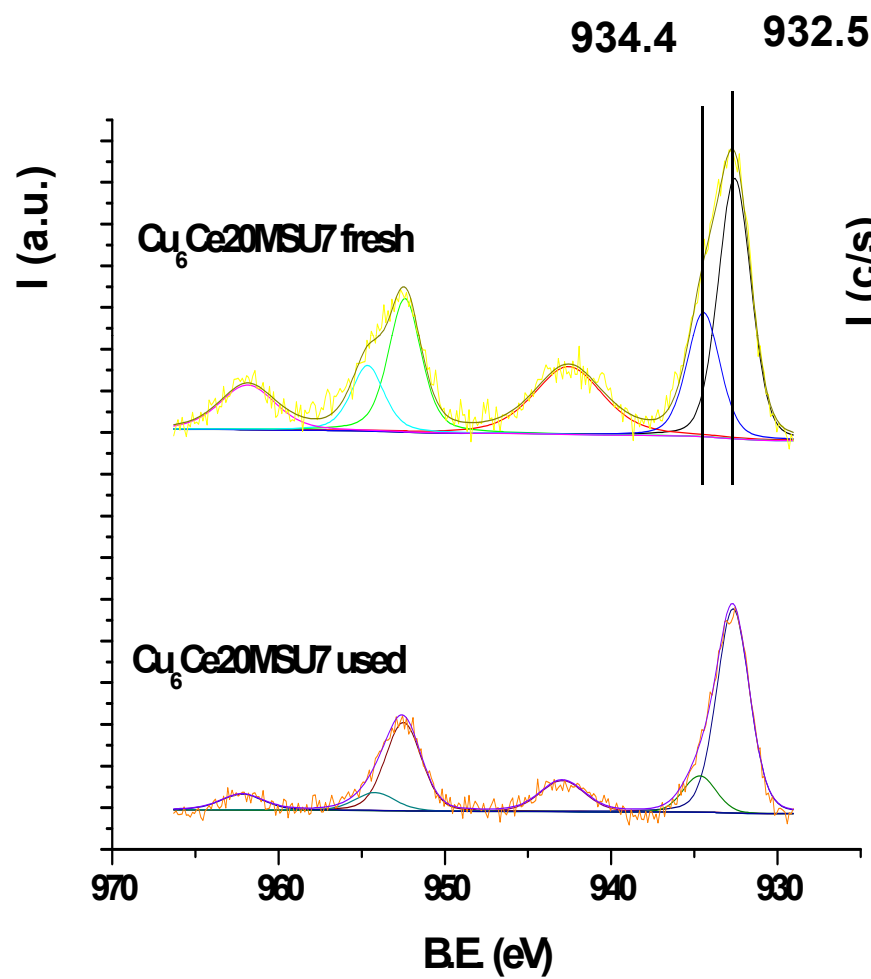


H₂-TPR



H₂-TPR profiles of the catalysts with a different amount of Cu (6-12 wt.%) over MSU-7 and Si supports

XPS



Conclusions

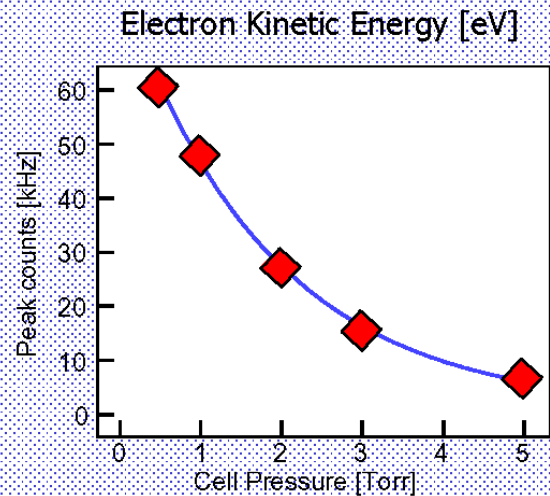
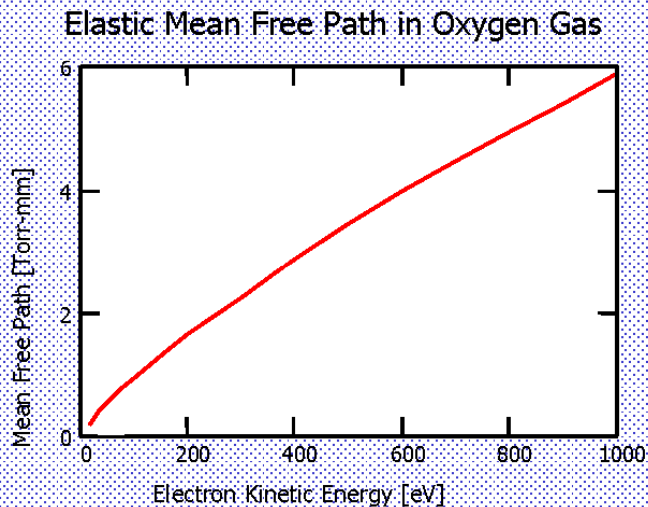
In the reaction environment, the exceeding copper amount present as bulk CuO species reduced to metallic Cu (as shown by X-ray diffraction), that is known to be no more active in the PROX reaction.

Cu6Ce20Si catalyst even if it seems to assure a better dispersion of the CuO phase shows to be less active in the PROX reaction than the Cu-Ce/MSU7 ones.

These results emphasize the role of the SiO₂-ZrO₂ support, not only on the copper dispersion, but above all, the presence of Zr gives the peculiar redox properties to the final catalyst. As evidenced by H₂-TPR and XPS, the CuO species active in the preferential CO oxidation are those strongly interacting with CeO₂ clusters, mainly present in the MSU-7 support,

FOTOEMISION A PRESIONES ELEVADAS

Problem: Scattering of electrons by gas phase molecules



For 500 eV electrons:

$P \sim 4$ Torr for a 1 mm travel

$P \sim 45$ Torr for a 0.1 mm travel

1 Torr-mm of gas
 ≈ 3.3 monolayers of
condensed phase

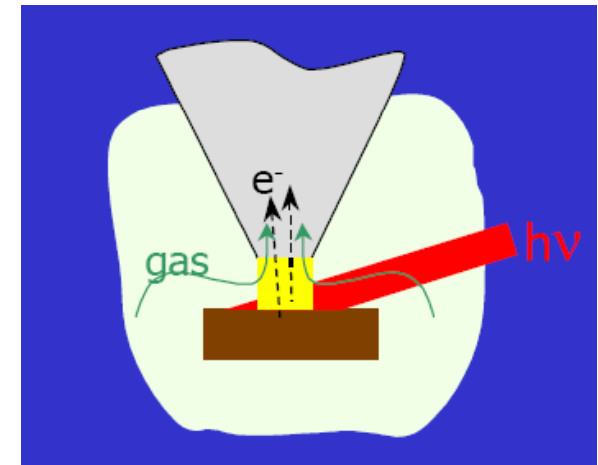
Salmeron et al. (2002)
Fotoemisión a alta
presión
(hasta 10/100 mbar)
con radiación sincrotrón

Siegbahn et al. (1969-1981) \rightarrow fotoemisión de gases y líquidos

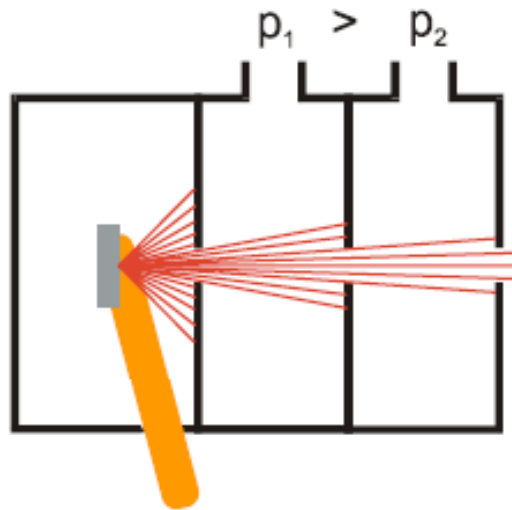
Joyner et al. (1979), Ruppender et al. (1990), Kelly et al. (2001) \rightarrow gas-sólido

FOTOEMISION A PRESIONES ELEVADAS

ZONA DE CONEXION (PORO) CON LA CAMARA DE VACIO DIFERENCIAL Y LAS LENTES ELECTROSTATICAS

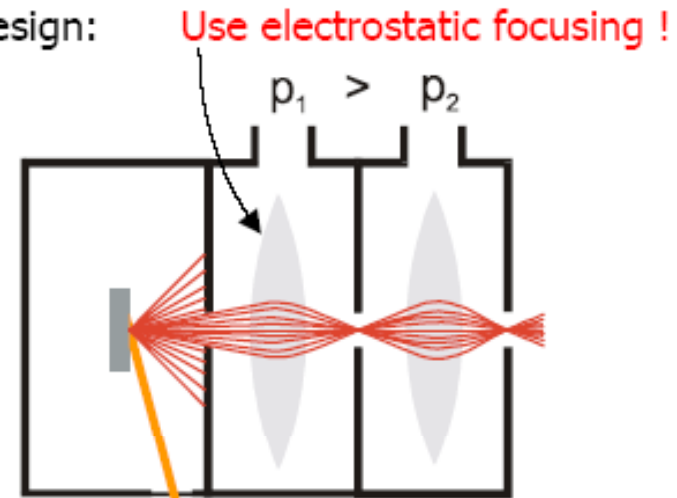


previous designs:



conventional X-ray source

our design:



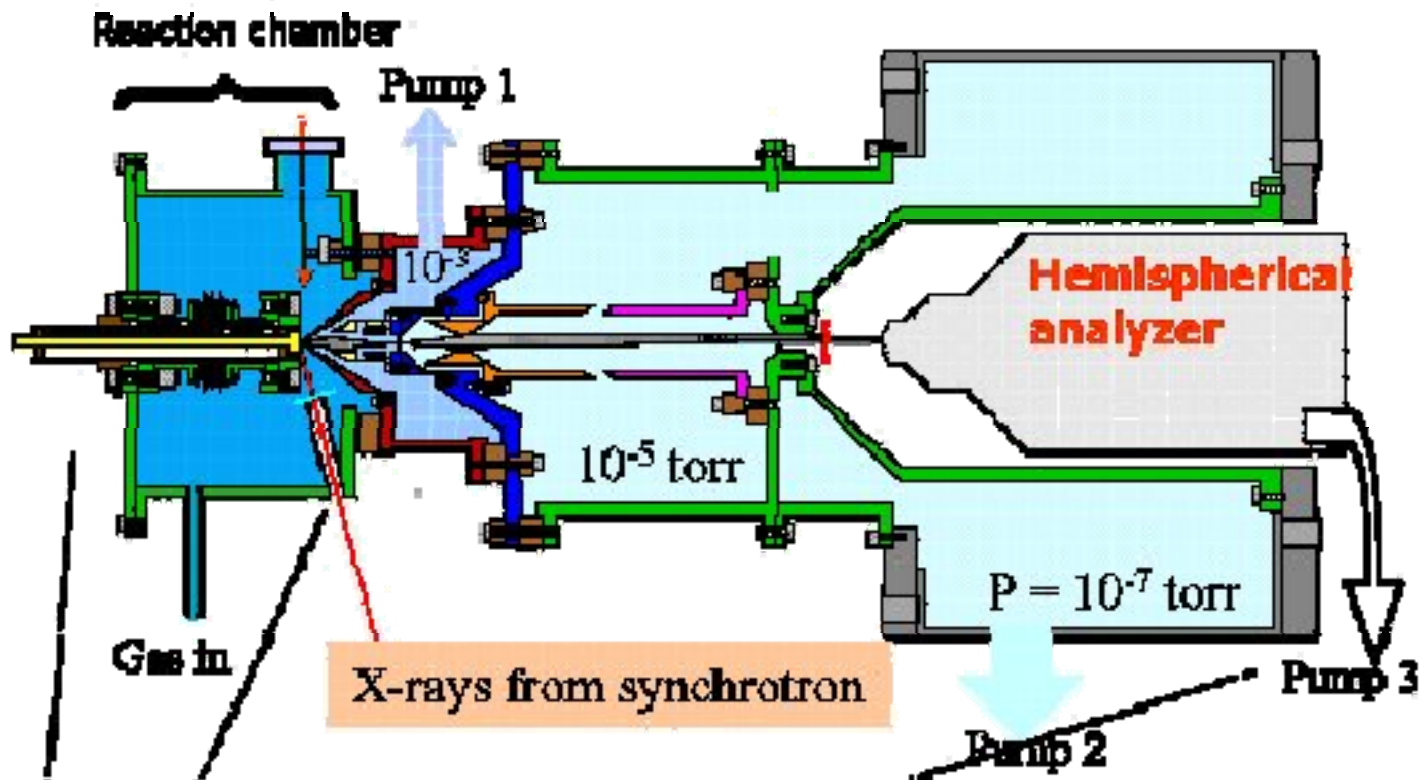
X-rays from synchrotron

Facilmente adaptable a entornos especificos (altas y bajas temperaturas, gases corrosivos, condiciones de flujo o estáticas, celdas de combustible, etc).

FOTOEMISION A PRESIONES MODERADAS

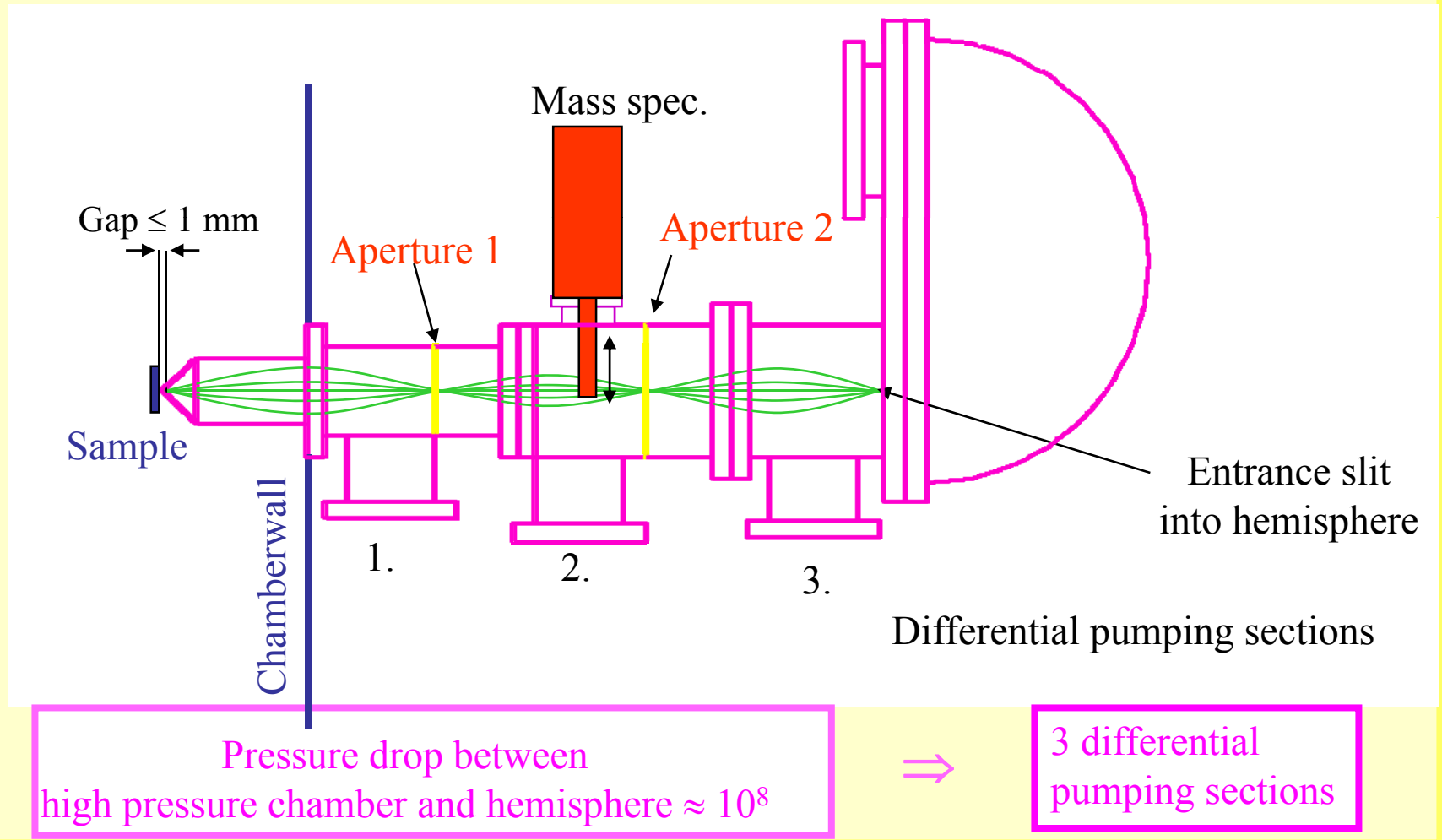
Sistema de vacío diferencial entre la zona de alta presión (cámara de reacción) y la de UHV (analizador de electrones)

Mark I



Mark II

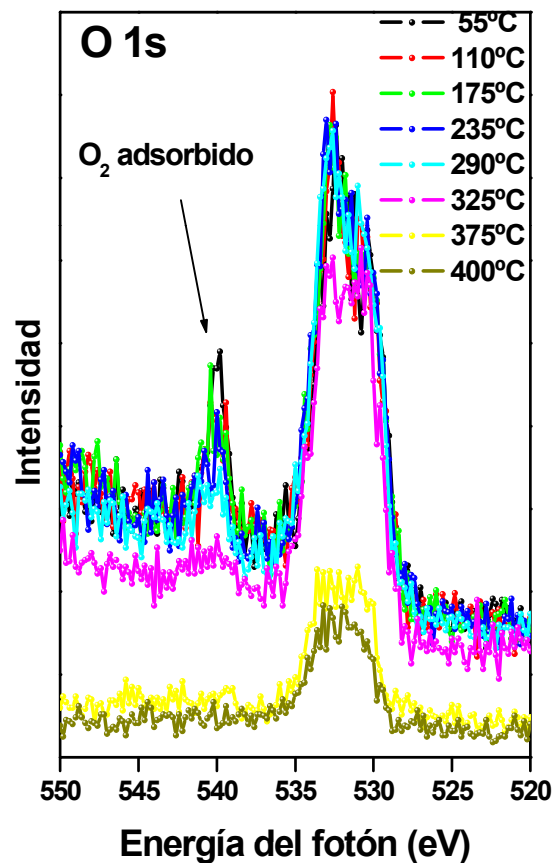
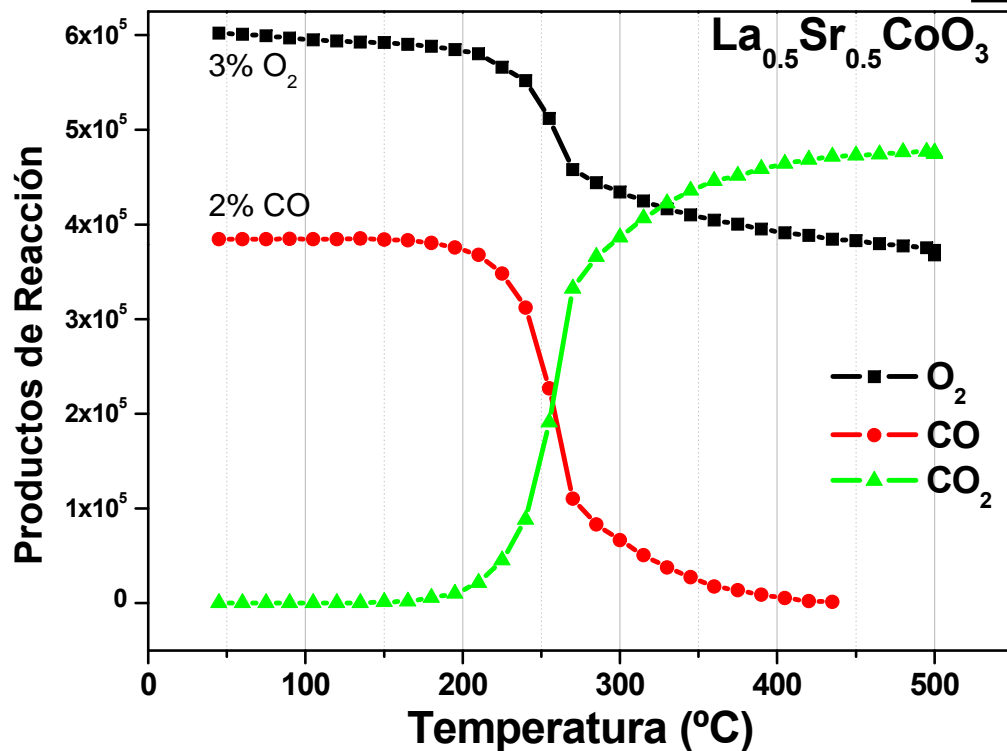
HPPEES at Beamline 11.0.2



La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ - HPXPS de la zona C 1s y O 1s
 Advanced Light Source, *line 9.3.2*



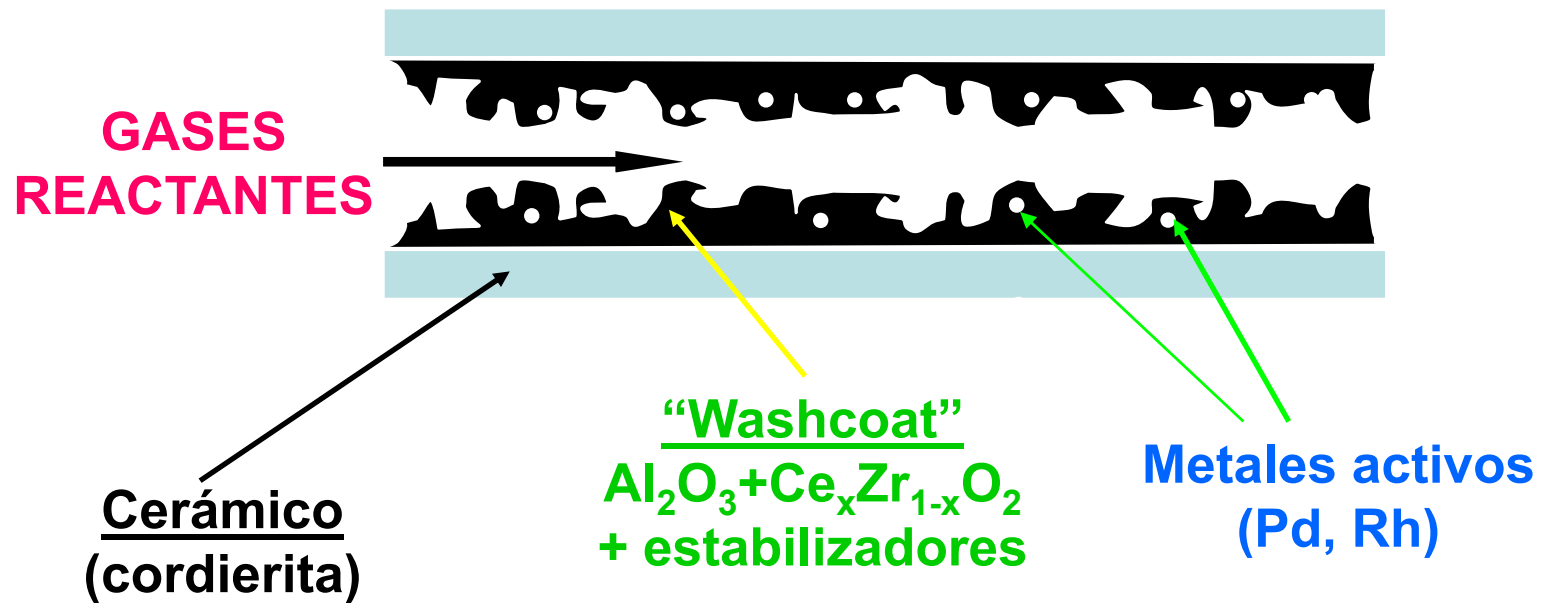
**Calentamiento en O₂ hasta 400°C
 a una presión de 10 torr**



Especies O₂ en superficie afectan a la actividad oxidante

O₂ adsorbido en superficie en equilibrio con la fase gaseosa

Componentes del catalizador monolítico (TWC)



➤ Catalizador comercial (Ford Focus 2.0) envejecido durante 30.000 Km

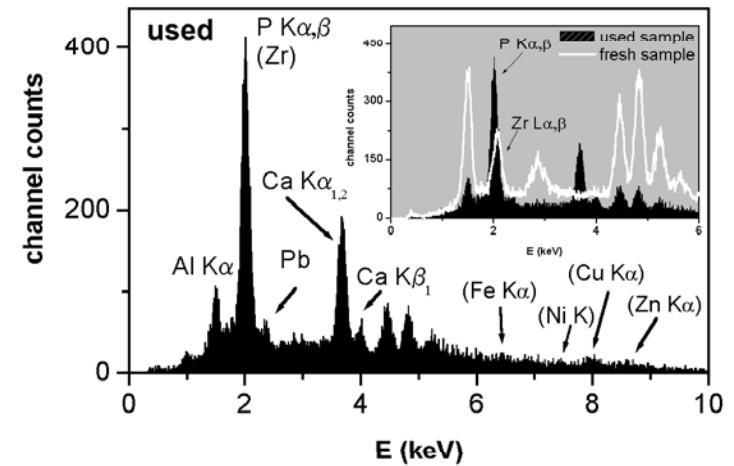
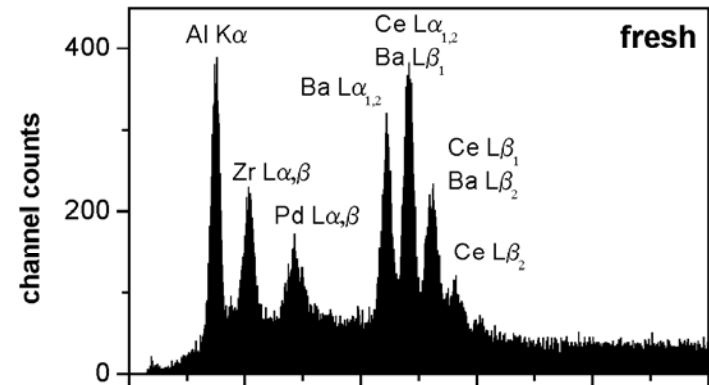
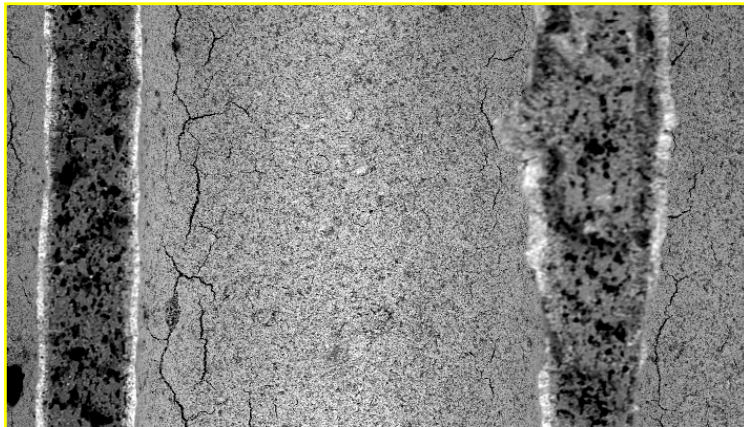
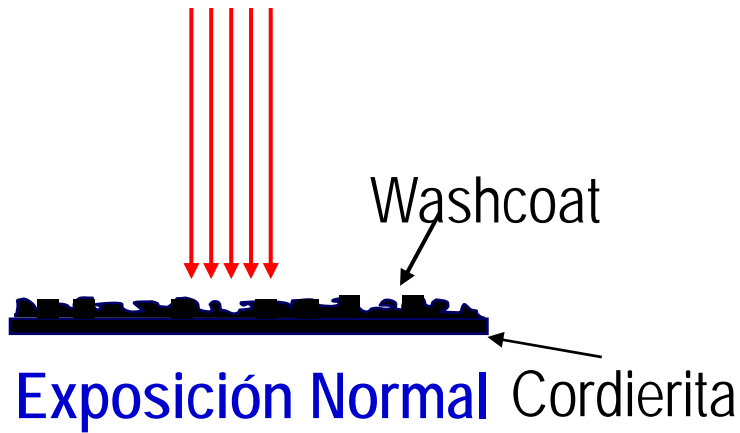
R. Mariscal et al., Appl. Catal. B: Env.40 (2003) 305-317 y 48 (2004) 113-123.

**Análisis Químico por Fluorescencia de rayos-X Reflexión
Total (TXRF) de las muestras frescas y usadas
(los valores son relativos a Si = 100)**

Elemento	FI-SE00 (Fresco)	FI-SE30 (Usado)
Si	100±1	100±1
P	0.15±0.03	3.9±0.7
Ca	0.71±0.05	1.09±0.08
Zn	0.093±0.001	0.41±0.01
Pb	0.034±0.001	0.42±0.02
Cr	0.10±0.01	0.17±0.02
Cu	0.041±0.002	0.091±0.004
Ni	0.020±0.002	0.05±0.01

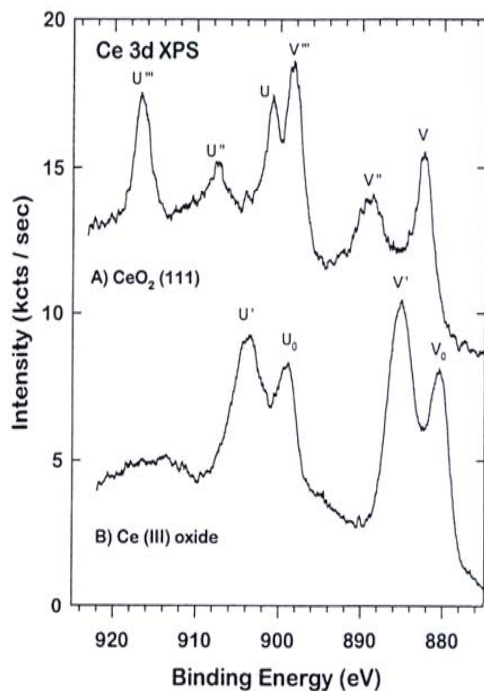
Análisis SEM-EDS

Haz de electrones

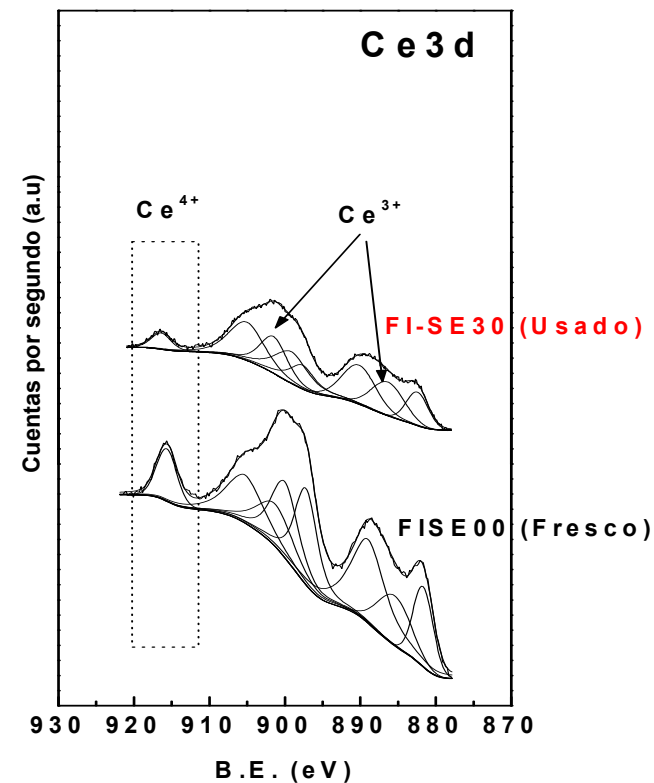


Análisis por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) de las muestras fresca y usada

Óxidos de Ce puros

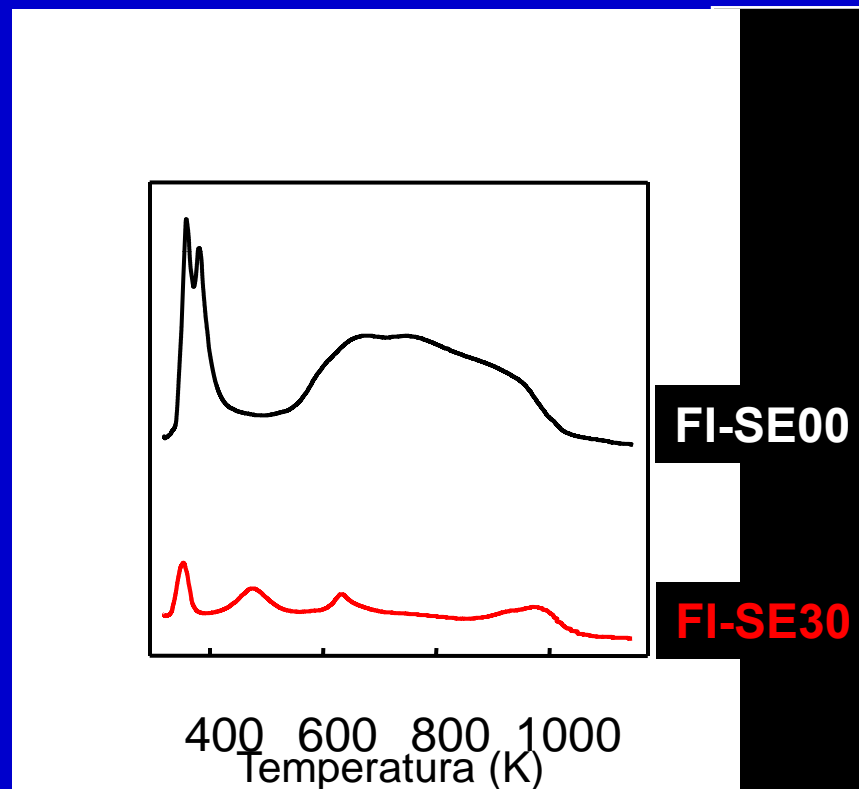


Catalizador TWC comercial



Enriquecimiento de Ce³⁺ en la superficie → CePO₄

Reducción a temperatura programada (TPR) de las muestras fresca y usada



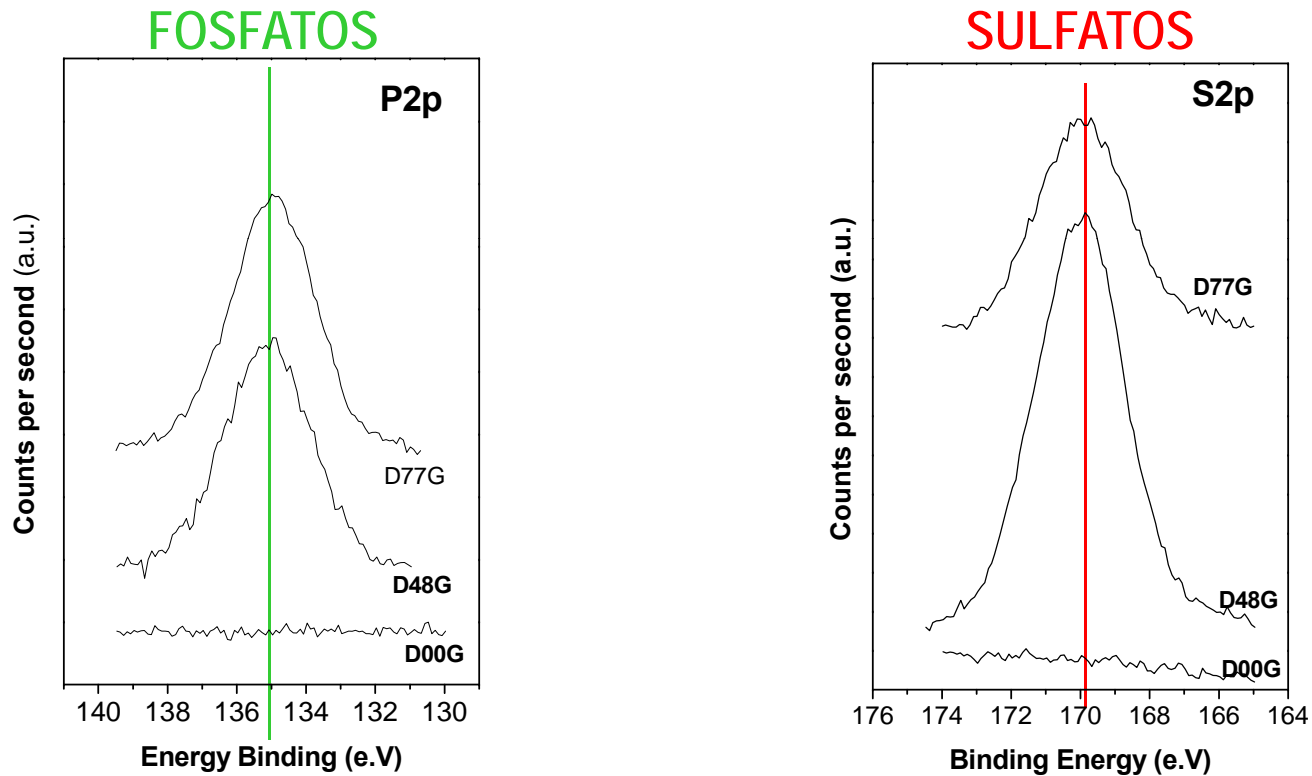
Un marcado descenso del consumo de H₂ en la muestra usada

Identificación, localización y naturaleza química de los venenos encontrados en DOC comerciales

Fluorescencia de Rayos-X por Reflexión Total (TXRF)

Elemento	D00G	D48G	D77G	Origen
Al	83.39	82.24	78,9	Componentes del Catalizador
Si	100	100	100	
Ti	1.12	1.11	1.10	
Pt	0.44	0.63	0.54	
Fe	1.21	1.65	1.44	
S	0.57	11.86	5,34	Combustible
Zn	0.12	0.29	0.10	Lubricante
P	0	0.70	1.23	
Ca	0.53	1.74	0.61	

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)



La formación de sulfatos y fosfatos superficiales provoca la desactivación parcial del convertidos





*Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga
castellon@uma.es*

Málaga

CIUDAD





Personal

Prof. Dr. Antonio Jiménez López

Prof. Dr. Enrique Rodríguez Castellón

Dr. Pedro Maireles Torres

Dr. José Santamaría González

Dra. Josefa Mérida Robles

Dr. José Jiménez Jiménez

Dra. Pilar Braos Garcia

Dra. Diana C. Azevedo (estancia sabática)

Dr. Ramón Moreno Tost

Dra. Antonia Infantes Molina

Ing. María del Valle Martínez de Yuso

Ing. Quim. Manuel Gómez Cazalilla

Lic. Juan Antonio Cecilia

Lic. Álvaro Romero Pérez

Lic. Ignacio Jiménez Morales

Ing. Quim. Cristina García Sancho

Colaboraciones con Grupos de Investigación en temas de catálisis y adsorción

Instituto de Catálisis, CSIC, (Prof. J.LG. Fierro)

Universidad de Alicante (Profs. F. Rodríguez Reinoso y A. Sepúlveda)

ITQ-CSIC-UPV (Prof. J.M. López Nieto)

Universidad de Génova (Prof. G. Busca)

Universidad de Bolonia (Prof. A. Vaccari)

Universidad de Venecia (Prof. M. Lenarda)

Universidad de Peugia (Prof. U. Costantino)

Universidad de Montpellier II (Profs. J. Roziere, D.J. Jones)

Universidad de la Habana (Dr. M. Autié)

Universidad Federal de Ceará (Prof. C. Cavalcante)

Universidad de Puebla (Prof. G. Aguilar)

Universidad Nacional de Córdoba (Dra. Mónica Crivello)

Universidad Nacional de San Luís (Prof. Marta Ponzi)

CINDECA (Dra. Elena Basaldella)

Repsol-YPF

ENI

UOP

Süd Chemie

Snam Progetti S.p.A

IKO-Erbslöh GmbH

Viana S.A



Mari y Giorgio