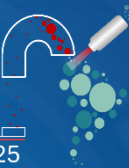


Universidad  
Industrial de  
Santander



Escuela  
Iberoamericana  
**XPS**

11 al 15 de agosto, 2025  
Piedecuesta, Colombia



# DESCUBRIENDO LA SUPERFICIE: ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) EN IBEROAMÉRICA

**COLOMBIA 2025**

# **DESCUBRIENDO LA SUPERFICIE: ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS) EN IBEROAMERICA**

Compilador: Rodrigo Valderrama-Zapata  
Sergio Andrés Rincón Ortiz  
Laboratorio Central de Ciencia de Superficies (SurfLab)  
Parque Tecnológico Guatiguará  
Universidad Industrial de Santander  
2025

© 2025 UIS. Todos los derechos reservados.

Prohibida su reproducción total o parcial por cualquier medio sin permiso del Editor.

La información reunida en estas memorias ha sido suministrada por los autores y es de su exclusiva responsabilidad.

Publicado a través de medios electrónicos en Piedecuesta, Colombia.

**DESCUBRIENDO LA SUPERFICIE: ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA  
DE RAYOS X (XPS) EN IBEROAMERICA**

**Escuela Iberoamericana de Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS) –  
Primera edicion  
11 al 15 de agosto de 2025  
Piedecuesta, Colombia**

Diseño

Ing.Rodrigo Valderrama-Zapata  
Ing.MSc.Sergio Andrés Rincón Ortiz

Compiladores

Ing. Rodrigo Valderrama-Zapata  
Ing.MSc. Sergio Andrés Rincón Ortiz  
Profesora Luz Marina Ballesteros Rueda

**Laboratorio Central de Ciencias de Superficies (SurfLab)  
Universidad Industrial de Santander**

## Organización de la Escuela Iberoamericana de XPS



### ➤ **Comité organizador**

Profesora Luz Marina Ballesteros Rueda  
Profesor Víctor Gabriel Baldovino Medrano  
Profesor Edgar Mauricio Morales Valencia  
Msc Sergio Andrés Rincón Ortiz  
Ingeniera Leonela Díaz Amado  
Ingeniera Julieth Tatiana García Sánchez  
Ingeniero Rodrigo Valderrama Zapata

### ➤ **Comité científico**

Doctora Patricia Concepción Heydorn, Instituto de Tecnología Química (ITQ) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), España  
Profesor Jorge Noé Díaz de León Hernández, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México  
Profesor Jesús Andrés Tavizón-Pozos, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México  
Doctor Carlos Eduardo Santolalla Vargas, Instituto Politécnico Nacional, México  
Profesor Ernesto David González Cruz, Universidad del Valle, Colombia  
Profesor E. Mauricio Morales Valencia, Universidad Industrial de Santander, Colombia

### ➤ **Comité logístico**

Estudiantes: Valentina Mendoza, Santiago Ortiz, Andrea Pedroza, Cristian Valencia, Natalia Suárez, Alejandra Ochoa, Juan Navarro, Jeison Pinzón, Sebastián Sarmiento.

➤ **Autores**

Santiago Ortiz Silva, Laura Valdiviezo Zárate, Fernando Martínez Ortega, Julieth T. García-Sánchez, Raúl Redondo-Serrano, Ferdaous Ben Romdhane, Josefina Schnee, Iván D. Mora-Vergara, Víctor Gabriel Baldovino-Medrano, Michell Andrey Jiménez-Caballero, Carlos Alberto Villarreal-Jaimes, Adan Yovani León-Bermúdez, Yeison Lozano, Sergio Blanco, Pedro Delvasto, Luis C. Sanabria-Ardila, Diego A. Rojas-Salcedo, Edwin A. Alarcón-Durango, Aída L. Villa-Holguín, Marcos F. Carrillo-Moreno, Clélia Monnier, Maxime Gimenez, Nicolas Durand, Ruth Janneth Lancheros Salas, David Mauricio Mosquera Narváez, Dayana Lizeth Sánchez Pinzón, Edgar M. Morales-Valencia, Tiago Albertini Balbino, Thenner S. Rodrigues, Bárbara Vallejos-Díaz, Enrique Francés-Poveda, Francisca Werlinger, Javier Martínez, Agustín Lara-Sánchez, Andrés F. Gualdrón-Reyes, Aida Liliana Barbosa L, José D Otero-López, Julio Colmenares-Zerpa, A.F. Peixoto, F. Gispert-Guirado, J.B.O. Santos, R.J. Chimentão, Ignacio Utreras-Asenjo, Iván Mora-Seró, Liz Nayibe Martínez Saavedra, Hernando Bottía Ramírez, David González Cruz, Leonela Díaz Amado, Paul S Bagus, Patricia Concepción, J. Noé Díaz de León, Francesca Mirabella, James Lallo, Sergio Andrés Rincón Ortiz, Luz Marina Ballesteros Rueda.

Patrocinadores

# SPECS™

A member of SPECSGROUP

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC



**MULTINSA**  
Soluciones industriales sostenibles.



**Guatiguará**  
PARQUE TECNOLÓGICO



Somos  
**VIE**



**feuls**  
Fondo de Empleados Amplio de la UIS

## **Agradecimientos**

*La organización de la Escuela Iberoamericana de XPS presenta un especial agradecimiento a los profesores **Fernando Rondón González** y **Jaime Alberto Camacho** por su muy destacable apoyo para la oportuna realización de este evento académico.*

## **Prefacio**

El Laboratorio Central de Ciencia de Superficies y el Centro de Investigaciones en Catálisis tuvieron la oportunidad de organizar y realizar la Primera Escuela Iberoamericana de Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS, por sus siglas del inglés X-Ray Photoelectron Spectroscopy) del 11 al 15 de agosto de 2025, en las instalaciones del Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. El evento contó con la participación de la Dra. Patricia Concepción Heydorn, Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia, España, y del Profesor Jorge Noé Díaz del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México, México. La Escuela tuvo por propósito la formación de estudiantes de pregrado y posgrado, investigadores y otros profesionales interesados en el XPS y sus aplicaciones diversas en el estudio de la superficie de materiales sólidos aplicados a diferentes industrias; catálisis, adsorbentes, polímeros, películas delgadas, entre otras.

El conocimiento de los fundamentos y aspectos prácticos de la técnica XPS son fundamentales para explorar y abordar el análisis químico de superficies a partir de lo que puede denominarse: espectroscopía de electrones para análisis químico; ESCA, del inglés Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. De manera general, los fenómenos naturales y los procesos industriales involucran la interacción entre fases de propiedades diversas que interactúan mediante la constitución de interfases; regiones del espacio donde coexisten especies químicas pertenecientes a ambas fases. El conocimiento y posterior visualización de métodos de diseño de procesos y materiales que involucren tales interfaces demanda entonces una comprensión y apropiación de conceptos fisicoquímicos y métricas pertinentes para los propósitos antes mencionados.

El XPS es una técnica basada en el aprovechamiento del efecto fotoeléctrico; por cuya comprensión y modelamiento matemático le fue concedido a Albert Einstein el premio Nobel de Física. Cuando la superficie de un material se expone a una fuente de energía lumínica, los fotones excitan electrones de los átomos que la constituyen y estos pueden someterse a análisis que correlacionan su energía cinética con el estado electrónico de los mismos en los niveles de energía atómicos de los elementos de los cuáles provienen.

Aunque la realización de un experimento XPS se ha vuelto relativamente sencilla, tanto la técnica como el equipamiento que se requieren para llevarlo a cabo son de una complejidad elevada al punto que se requiere desarrollar una experticia técnica y científica durante años. Además, una vez realizado el experimento, el investigador requiere adicionalmente desarrollar habilidades analíticas y críticas para tratar matemáticamente sus datos con sentido químico, evitando así caer en trampas lógicas y precipitarse a sacar conclusiones que, aunque muchas veces compartidas masivamente entre la comunidad científica no versada en los detalles científicos del análisis de datos XPS, carecen de sentido físico y químico.

Dentro del contexto mencionado, la Escuela Iberoamericana de XPS se ha propuesto fortalecer la formación de la comunidad Iberoamericana tanto en la técnica como en el juicio crítico de la calidad de los datos XPS y de la pertinencia y tino de la interpretación que se le da a mismos. De esta manera, se busca aportar al avance en ciencia de superficies de la región y propender por extender las mejores prácticas científico – técnicas de los investigadores a la vez que se les provee de ejemplos que buscan no solo estimular el pensamiento científico sino despertar su curiosidad, plantear preguntas relevantes e inspirar ideas, proyectos y colaboraciones que fortalezcan y consoliden nuestros procesos de investigación.

**Víctor Gabriel Baldovino Medrano**

# Índice

<b>Ponentes invitados .....</b>	<b>15</b>
<b>Ponentes Nacionales .....</b>	<b>18</b>
<b>Primera Parte: Fundamentos .....</b>	<b>19</b>
Superficies: definición y papel en la vida.....	20
Importancia de la ciencia de superficies para entender la vida de un material .....	20
Las superficies cuentan historias .....	21
“Descubrió que el agua moja” .....	21
Fundamentos de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X .....	22
Evolución histórica del estudio de superficies .....	24
Superficies y el resto.....	24
Las ondas electromagnéticas .....	25
Técnicas de análisis químico de superficies .....	25
Técnicas de análisis químico de superficies .....	26
XPS: Historia y evolución .....	27
XPS: Esencia de la técnica .....	29
Elementos del proceso de emisión.....	35
Elementos de un espectro .....	36
<i>Elementos de un espectro: escalas de medición</i> .....	36
<i>Elementos de un espectro: señales obtenidas</i> .....	36
<i>Elementos de un espectro: la banda de valencia</i> .....	37
<i>Elementos de un espectro: el fondo (background)</i> .....	37
<i>Elementos de un espectro: los picos XPS</i> .....	38
<i>Elementos del espectro</i> .....	40
<i>Elementos de un espectro: resolución</i> .....	41
Análisis de picos XPS: desapareamiento de señales .....	43
Principios de cuantificación.....	44
Señales Auger .....	46
Señales por pérdidas inelásticas .....	47
<i>Superposición de picos</i> .....	47
Efectos “indeseables” .....	48

<i>Efectos de carga</i> .....	48
<i>Efectos de carga problemáticos</i> .....	48
<i>Efectos de carga controlados</i> .....	49
<b>Segunda Parte: ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)</b> .....	<b>50</b>
¿Qué es hacer ESCA?.....	51
ESCA vs XPS .....	51
Cuantificación elemental y especiación química.....	52
Cuantificación elemental y especiación química.....	53
Cuantificación elemental y especiación química.....	54
Caso I: Análisis de TiO <sub>2</sub> .....	59
<b>Tercera parte: Instrumentación</b> .....	<b>64</b>
Espectroscopia fotoelectronica de rayos X – XPS .....	65
¿Qué es el vacío? .....	66
Clasificación del vacío.....	66
El camino medio libre.....	67
Introducción al vacío .....	67
Tecnología de vacío .....	68
<i>Bomba scroll seca</i> .....	68
<i>Bombas turbomoleculares – HiPace</i> .....	69
<i>Bombas de iones (Ion Pump)</i> .....	69
<i>Bombas de titanio sublimado</i> .....	70
<i>Válvula de gaveta</i> .....	71
Preparación de la muestra.....	71
<i>Preparación de la muestra – Prensa hidráulica</i> .....	72
Preparación de la muestra: esquema.....	72
<i>Preparación de la muestra: Glovebox</i> .....	72
Fuente de rayos X – XR50 .....	73
Monocromador plataforma XPS – SurfLab.....	74
Ánodos de rayos X plataforma XPS - SurfLab .....	75
Efecto de la monocromatización .....	75
Analizador PHOIBOS plataforma XPS - SurfLab .....	76

Satélites debidos a la fuente.....	77
Perfiles de profundidad.....	77
Perfiles de profundidad con erosión de gases nobles .....	78
Factores que afectan un perfil de profundidad .....	78
Perfiles de profundidad no destructivos .....	79
Utilidades de los perfiles de profundidad .....	79
Efecto de carga .....	80
¿Para qué sirve un espectro con efecto de carga?.....	80
Parámetros de adquisición .....	81
¿Qué hay en el laboratorio SurfLab?.....	81
Otras formas de análisis de la muestra .....	81
Preparación de la muestra – HPC .....	82
Nuestra plataforma XPS/ISS/UPS/A.Centeno .....	83
<b>Cuarta parte: Caracterización de superficie en materiales catalíticos para diversas aplicaciones .....</b>	<b>84</b>
Situación del mercado .....	85
Implementación y desarrollo .....	87
Materiales catalíticos .....	87
Hidrodesulfuración .....	88
XPS de sulfuros .....	91
Nanomateriales .....	101
<b>Quinta parte: Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS .....</b>	<b>106</b>
Formas de variar la sensibilidad superficial en XPS .....	108
¿Cómo variar la energía de la radiación X? .....	110
¿Qué son instalaciones de radiación Sincrotrón? .....	110
Instalaciones de radiación Sincrotrón.....	111
Instalaciones de radiación Sincrotrón en el mundo .....	111
¿Cómo se accede a instalaciones de radiación Sincrotrón?.....	112
Aplicaciones de radiación Sincrotrón en estudios XPS.....	112
Líneas de investigación en el sincrotrón ALBA.....	112
Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS.....	113

Equipos XPS de Sincrotrón .....	113
Aplicaciones .....	125
<b>Sexta parte: Resúmenes de trabajos presentados.....</b>	<b>141</b>
Caracterización XPS de la incorporación de Ti y complejos de dióxido-molibdeno en MOFs UiO-67: Un enfoque innovador en ingeniería catalítica .....	142
Análisis del efecto de combinaciones de óxidos soportados de níquel y manganeso en la oxidación catalítica de hidrocarburos .....	145
Caracterización de catalizadores ácidos sostenibles a partir de cascarilla de arroz dopados con óxidos de Sn para síntesis de furfural .....	148
Efecto de la naturaleza del haluro en las propiedades fotofísicas y superficiales de perovskitas bidimensionales tipo 4-F-PEA <sub>2</sub> SnX <sub>4</sub> .....	151
Efecto de la relación Si/Zr en materiales basados en SBA-15 sobre la adsorción de CO <sub>2</sub> a temperatura ambiente .....	154
La Huella Dactilar de los Átomos: ¿Qué Nos Dice la Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) ?.....	157
Caracterización Espectroscópica de Óxidos cerámicos de Fe-Zr por XPS y su rol en la combustión de metano .....	163
Pasivación de nanocristales de perovskitas CsPbX <sub>3</sub> con complejo de Calcio para aplicaciones optoelectrónicas .....	167
Estudio teórico de las propiedades fototérmicas de nanomateriales tipo Au@Ag para potenciales aplicaciones biomédicas .....	170
Análisis por DFT de la selectividad y estabilidad de catalizadores Fe–Cu para celdas de combustible PEMFC .....	173
Optimización de un proceso de esterificación por pervaporación con membranas .....	176
Como determinar la existencia de limitaciones de transferencia de masa para una reacción catalítica en fase líquida en un reactor por lotes isotérmico. ....	179
Desarrollo de Electrocatalizadores NiMo a partir de un Efluente Industrial para la Producción de Hidrógeno Verde: Análisis Superficial por XPS .....	182
Desarrollo de un catalizador bimetálico para la transformación de CO <sub>2</sub> como fuente de hidrocarburos .....	185
Effect of Cu molar ratio on Ni-Cu/aluminosilicate catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol .....	188
Análisis XPS de la funcionalización de la MIL-125 con el inductor quiral el ácido L-glutámico .....	191

**“TODO  
COMIENZA EN LA  
SUPERFICIE”**



## Ponentes invitados

### **PhD. Patricia Concepción Heydorn**

Realizó su tesis sobre aluminofosfatos con vanadio en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) bajo la supervisión del Prof. José Manuel López Nieto. Luego, llevó a cabo estancias postdoctorales en Berlín y Múnich entre 1997 y 1999. En 1999 regresó al ITQ, donde obtuvo una plaza de Científico Titular del CSIC en 2002. Su investigación se centra en la caracterización de catalizadores en condiciones de reacción, enfocándose en materiales como nanopartículas metálicas, óxidos metálicos y zeolitas, utilizando técnicas como IR, XPS y Raman. Es autora de más de 40 publicaciones y 3 patentes en diversas áreas de la química.



### **PhD. Jorge Noé Díaz de León Hernández**

Ingeniero Químico con una sólida trayectoria académica y de investigación. Obtuvo su licenciatura, maestría y doctorado en Ingeniería Química en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). Su investigación doctoral, realizada en colaboración con el CNRS de Francia, se centró en el desarrollo de catalizadores para combustibles limpios. Tras su doctorado, se incorporó al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), donde ha participado en proyectos de investigación relacionados con la industria energética y el desarrollo de materiales catalíticos avanzados. Su experiencia incluye el estudio de catalizadores para hidrotreatmento e hidrodesulfuración, así como la producción de soportes mesoestructurados para catalizadores. Actualmente, colabora en el proyecto SENER-CONACyT 117373 en el CNyN de la UNAM.

### **PhD. Paul S Bagus**

Profesor de Investigación en Química. Tras una distinguida trayectoria en IBM Research, se unió a la Universidad del Norte de Texas (UNT) en 2001, proveniente de la Universidad de Texas A&M. Su principal interés de investigación reside en la aplicación de la química computacional para interpretar propiedades espectroscópicas, centrándose actualmente en el modelado de nanocúmulos y nanomateriales. Reconocido por sus contribuciones significativas. Es miembro de la Sociedad Estadounidense de Física y, en 2021, fue nombrado miembro de la Sociedad Estadounidense de Vacío (AVS) por su "trabajo innovador en la comprensión fundamental de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X". Además, recibió el Premio Gaede-Langmuir de la AVS en 2016. Durante su tiempo en IBM, fue galardonado con un Premio a la Innovación Sobresaliente y un Premio a la Contribución Sobresaliente. Actualmente, el Dr. Bagus forma parte del consejo editorial del Journal of Electron Spectroscopy y su investigación cuenta con el patrocinio del Departamento de Energía de los Estados Unidos.



### **Dra. Francesca Mirabella**

La Dra. Francesca Mirabella es científica de aplicaciones en SPECS Surface Nano Analysis GmbH, donde se especializa en XPS y NAP-XPS, brindando consultoría científica y capacitación a una red global. Anteriormente, ocupó puestos de investigación en el Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) y la Universidad Técnica de Viena, con especialización en análisis de superficies de materiales nanoenergéticos e interfaces sólido-líquido. Francesca obtuvo su doctorado en Química (con honores) en la Universidad Humboldt de Berlín y recibió la Medalla Otto Hahn de la Sociedad Max Planck por su trabajo en el Instituto Fritz Haber. Ha presentado su investigación en congresos internacionales en Europa y Estados Unidos.

**PhD. James Lallo**

James tiene un doctorado en Fisicoquímica por la Universidad de Rutgers, especializado en Ciencias de Superficies y técnicas de Ultra Alto Vacío. Actualmente es especialista de productos de ciencia de superficies en *Thermo Scientific*, donde lleva más de 10 años trabajando con las líneas de productos de microanálisis y XPS. Con sede en Nueva Jersey, James apoya a clientes en sus necesidades de análisis de superficies en todo el país.



## Ponentes Nacionales



### **Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano**

Profesor asociado de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Ha dirigido cursos de pregrado de Análisis de Variables de Proceso (Estadística y Diseño de Experimentos), Fenómenos de Transporte e Introducción a la Catálisis, y cursos de posgrado sobre Catálisis Heterogénea, Ciencia de Superficies, Análisis de Superficies por Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X y Escritura de Artículos Científicos. Sus principales intereses de investigación son el diseño y análisis de materiales y procesos catalíticos. Ha tenido la oportunidad de participar activamente en la publicación de múltiples artículos de investigación, capítulos de libros y patentes. Además, ha tenido el honor de ser editor invitado de números especiales de revistas en catálisis como Catalysis Today y ChemCatChem así como a hacer parte del grupo de editores del Early Career Editorial Board de la revista Molecular Catalysis publicada por Elsevier.

### **Ing. MSc. Sergio Andrés Rincón Ortiz**

Ingeniero químico de la Universidad Industrial de Santander con experiencia en técnicas de caracterización como fisisorción, quimisorción, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, dispersión dinámica de luz, microscopía electrónica de barrido y cromatografía de gases. Experiencia en la operación de equipos para pruebas catalíticas, incluidos reactores de flujo continuo y sistemas discontinuos a altas presiones y temperaturas. Experto en la reparación y mantenimiento de sistemas de ultra alto vacío, y en la preparación de materiales catalíticos mediante métodos de síntesis convencionales y métodos físicos (plasma láser pulsado -PLD). Actualmente es el profesional del Laboratorio Central de Ciencias de Superficies (SurfLab-UIS).



# PRIMERA PARTE: FUNDAMENTOS

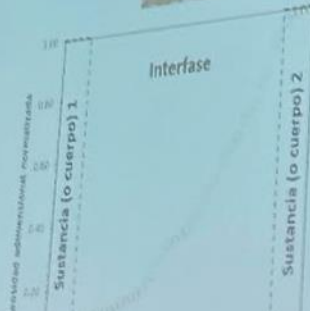
Dr. Víctor Gabriel Baldovino Medrano

## Superficies: definición y papel en la vida



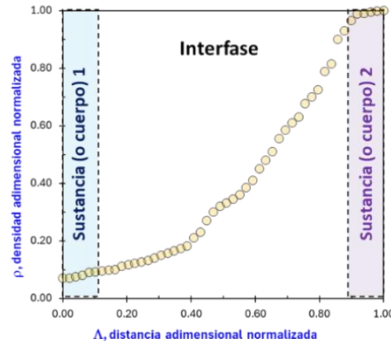
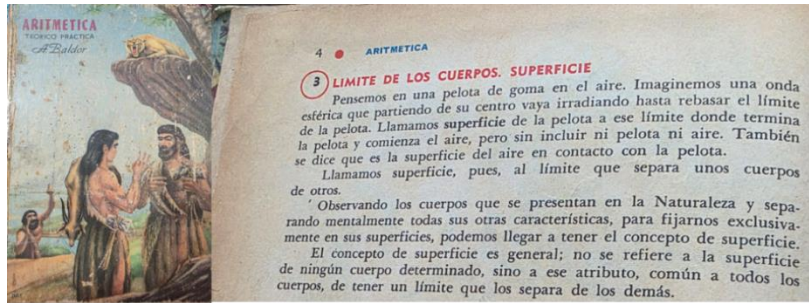
**LIMITE DE LOS CUERPOS SUPERFICIE**  
Ponemos en una pelota de goma en el aire. Imaginemos una onda esférica que partiendo de su centro vaya irradiando hasta rebasar el límite de la pelota. Llamamos superficie de la pelota a ese límite donde termina la pelota y comienza el aire, pero sin incluir ni pelota ni aire. También se dice que es la superficie del aire en contacto con la pelota. Llamamos superficie, pues, al límite que separa unos cuerpos de otros.

Observando los cuerpos que se presentan en la Naturaleza y separando mentalmente todas sus otras características, para fijarnos exclusivamente en sus superficies, podemos llegar a tener el concepto de superficie. El concepto de superficie es general; no se refiere a la superficie de ningún cuerpo determinado, sino a ese atributo, común a todos los cuerpos, de tener un límite que los separa de los demás.



¿Cómo saber dónde está la superficie de un cuerpo?  
Una manera es medir cómo evoluciona la densidad a medida que se va de un cuerpo al otro.

## Superficies: definición y papel en la vida

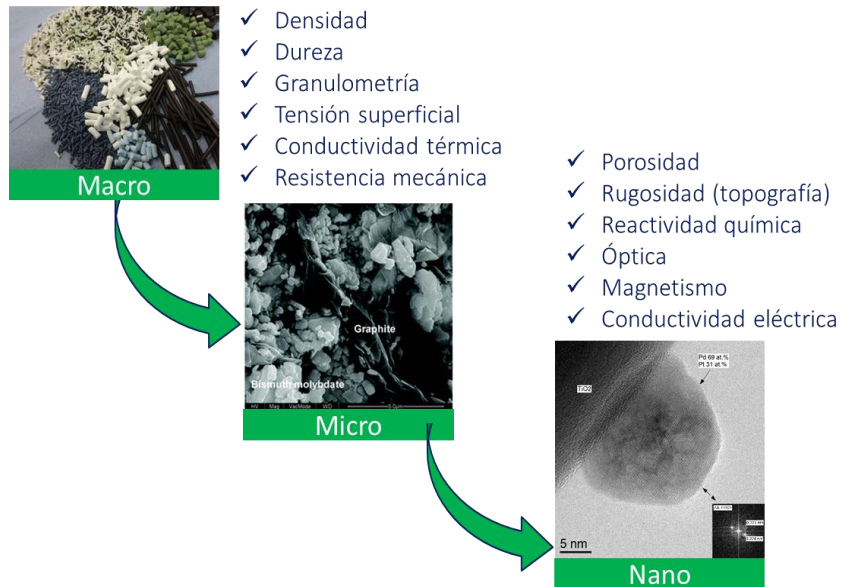


¿Cómo saber dónde está la superficie de un cuerpo?

Una manera es medir cómo evoluciona la densidad a medida que se viaja de un cuerpo al otro.

## Importancia de la ciencia de superficies para entender la vida de un material

Cada nivel de caracterización de un material revela un aspecto de la vida de este.

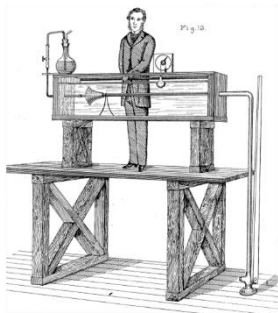


Nota. Adaptado de *“Influence of Graphite as a Shaping Agent of Bi Molybdate Powders on Their Mechanical, Physicochemical, and Catalytic Properties”*, por Víctor G. Baldovino-Medrano et al., 2011, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 5467; y de *“Synergetic Behavior of TiO<sub>2</sub>-Supported Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate”*, V.G. Baldovino-Medrano et al., 2016, *ChemCatChem*, 8(6), 1157-116.

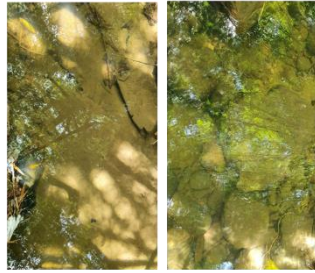
## Las superficies cuentan historias

Osborne Reynolds sobre cómo se distinguen aguas “mansas” –flujo laminar- de “aguas turbulentas” –flujo turbulento-.

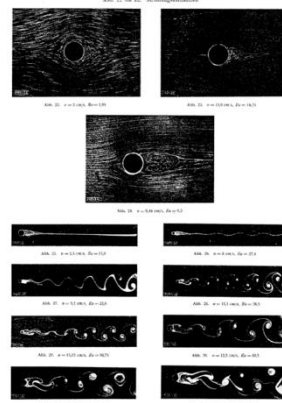
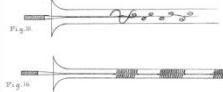
“Una superficie clara de agua en movimiento tiene dos aspectos”.



Reynolds mostrando el aparato construido para analizar el flujo de agua en un conducto cerrado



¿Puede decir cuál de estos dos cuerpos de agua se mueve con flujo laminar y cuál con flujo turbulento?



Evolución del patrón de flujo alrededor de un cilindro sumergido en función del número de Reynolds.\*

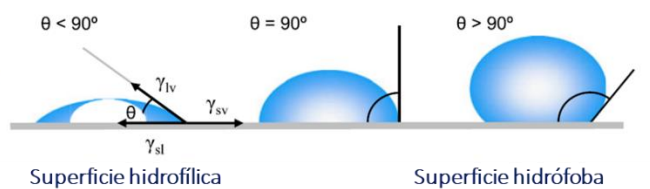
Nota. Adaptado de “*An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels*”, O. Reynolds, 1883, *Phil Trans Roy Soc London*, 174, 935-982; y de “*Einfluss grober Zähigkeit bei Strömung um Zylinder*“, F. Homann, 1936, *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A*, 7, 1-10.

## “Descubrió que el agua moja”

Usualmente, se da por sentado que el agua moja todo lo que toca. Esto no es cierto y está determinado por la interacción superficial del agua (u otro fluido) con la superficie del material que toca.



La tendencia de un líquido a mojar depende del balance de fuerzas intermoleculares en el líquido y sobre la superficie



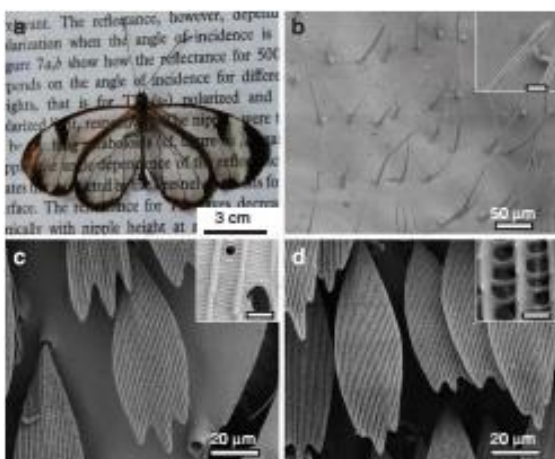
Nota. Adaptado de “*Contact Angle and Wetting Properties*”, Y. Yuan, T. Randall Lee, 2013, en *Springer Series in Surface Sciences*, G. Bracco y B Holst (Eds), Springer Vol. 51.

## Fundamentos de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X

**“Mauricio Babilonia estaba siempre en el público de los conciertos, en el cine, en la misa mayor, y ella no necesitaba verlo para descubrirlo, porque se lo indicaban las mariposas.”**

**Figura 1**

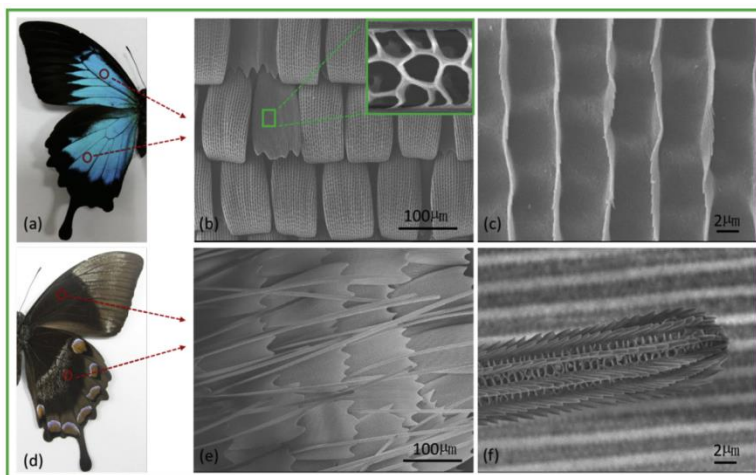
*The glasswing butterfly and its scales.*



Nota. Tomado de *Nat comm*, R.H. Siddique, G. Gomard & H. Hölscher, 2015, 6, 6909.

(a) Photo of a glasswing butterfly (*Greta oto*). Its wings feature **three regions**—transparent, dark brown and white. (b) The **SEM image** of the **transparent** region reveals that this part of the wing is covered with  $\sim 2$  mm thick and  $\sim 40$  mm long bristles or **microhairs**. The areas between these microhairs are covered with **nanopillars** that are analysed in detail in Fig. 2. Scales found in the brown (c) and white regions (d) look quite similar at first sight but the **brown scales** have **membranes** between their ridges, while the white ones do not (see corresponding insets). The length of the scale bars in the insets is (b) 4 mm and (c,d) 1 mm.

**“Las mariposas amarillas invadían la casa desde el atardecer.”**



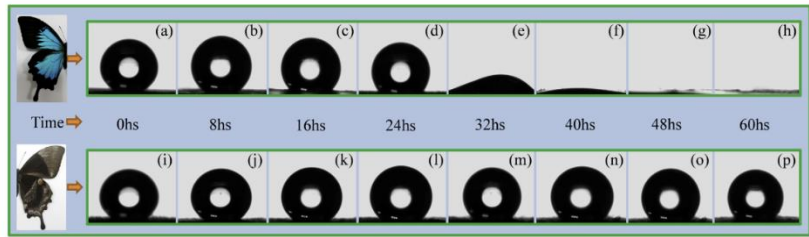
Nota. Tomado de *Long-term durability of superhydrophobic properties of butterfly wing scales after continuous contact with water*, Z Han, et al., 2017, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 518, 139–144.

“The **surfaces micro-/nanostructures** of both sides of butterfly wing scales. (a) Front side shows **light blue**. (b) There are **two layers** of scales on the front side. (c) There are many little ridges on

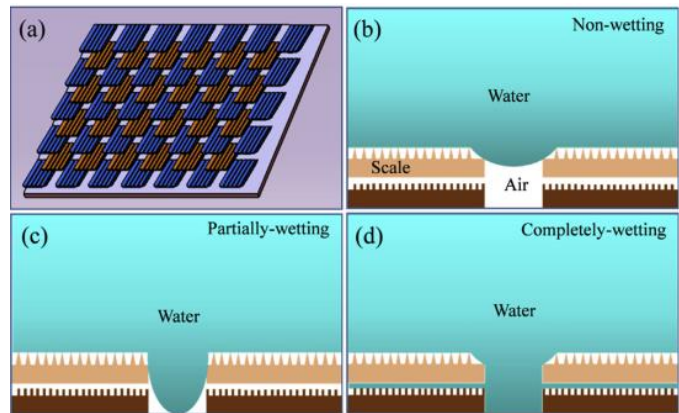
the upper scales of the front side. (d) The back side of butterfly wing shows a *gray-black* color. (e) There is only *one layer of scales* on the back side of butterfly. Notably, there are some small hairs on and between the scales. (f) Numerous little directed hairs form the grooves surrounded the big hair. The presence of the **nanostuctured hairs** maybe play a key role of the long-term durability of **superhydrophobic** properties of the back side of butterfly wing scales under continuous contact with water.

**Figura 2**

*Mediciones de ángulo de contacto estático usando agua.*



“The process of **transition** from **superhydrophobicity** to **superhydrophilicity** of the front side of the butterfly wing. (a) Schematic representation of 3D structures of the front side. (b)-(d) the three processes are non-wetting, partially-wetting and completely-wetting, respectively.”



Nota. Tomado de *Long-term durability of superhydrophobic properties of butterfly wing scales after continuous contact with water*, Z Han, et al., 2017 *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 518, 139–144.

La superficie es el lugar donde la materia interactúa con el medio que la rodea. *Esto define su destino.*

**Green conditions**

**Catálisis heterogénea**  
V.G. Baldovino-Medrano et al. ChemCatChem 8 (2016) 1157

**Corrosión**

**Hydroafinidad**

**Adhesión**

B. Ladoux et al. Rep Progr Phys 75 (2012) 116601

**Lubricación**

<http://www.nptel.ac.in/courses/112102015/18>

**Adsorción**

[http://www.activechar.com/activated\\_carbon.html](http://www.activechar.com/activated_carbon.html)

**Suspensiones**

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleHtml/2012/JM/c2jm34974d>

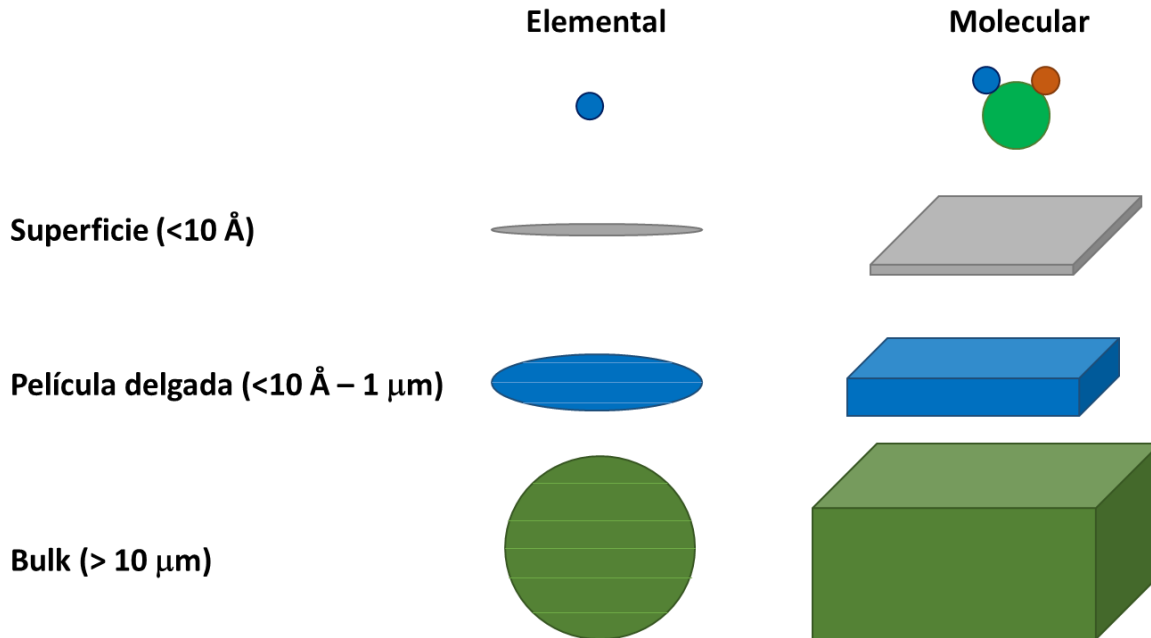
## Evolución histórica del estudio de superficies

 <b>Van't Hoff</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Catálisis _____</li> <li>Electroquímica _____</li> <li>Fotografía _____</li> <li>Tribología _____</li> <li><b>Instrumentación Superficial</b> _____</li> <li>Termodinámica Superficial _____</li> <li>Coloides _____</li> </ul>	 <b>Berzelius</b>
 <b>Langmuir</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ciencia de la Adsorción _____</li> <li>Emisión de Electrones _____</li> </ul>	 <b>Faraday</b>
 <b>Brunauer-Emmett-Teller</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Carga Superficial y Transporte de Electrones _____</li> <li>Sólidos Microporosos _____</li> <li>Ciencia de Monocapa _____</li> <li>Propiedades Magnéticas Superficiales _____</li> <li>Propiedades Mecánicas Superficiales _____</li> <li>Superficies Ópticas _____</li> <li>Superficies de Polímeros y Biopolímeros _____</li> <li>Ciencia de Clúster _____</li> </ul>	 <b>Ertl</b>
 <b>Somorjai</b>	 1800    1850    1900    1950    2000 ← MACROSCÓPICO    MOLECULAR → Línea histórica del tiempo del desarrollo de la química superficial	

Nota. Adaptado de *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, G.A. Somorjai, 1995, Wiley.

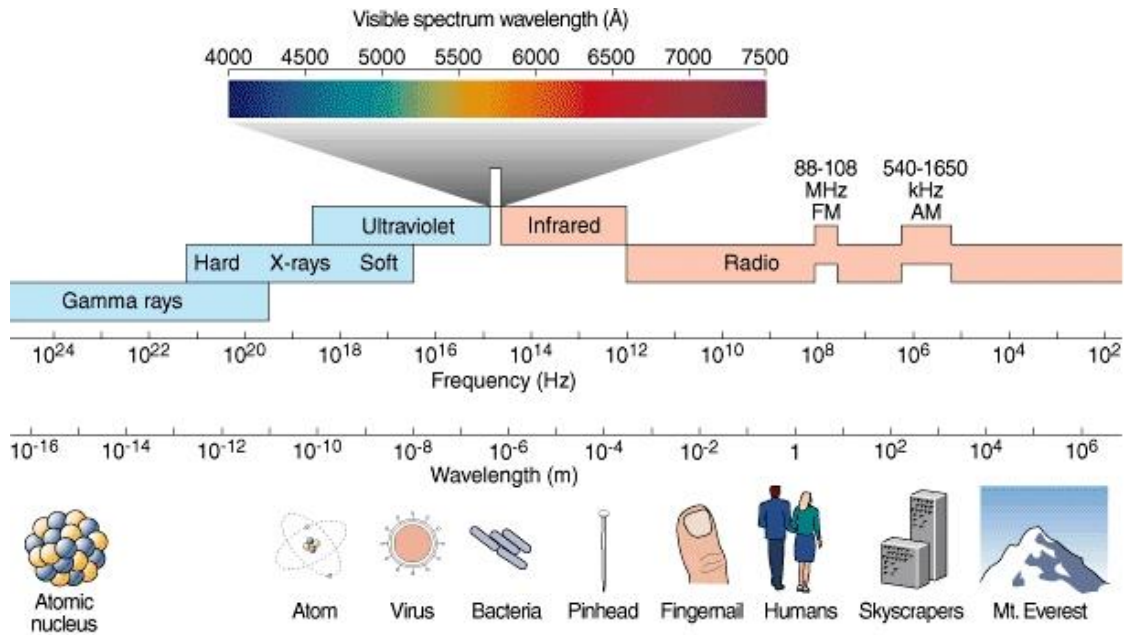
## Superficies y el resto

Tipos de información provista por el análisis químico.



Las ondas electromagnéticas

El espectro electromagnético y la exploración de la materia.

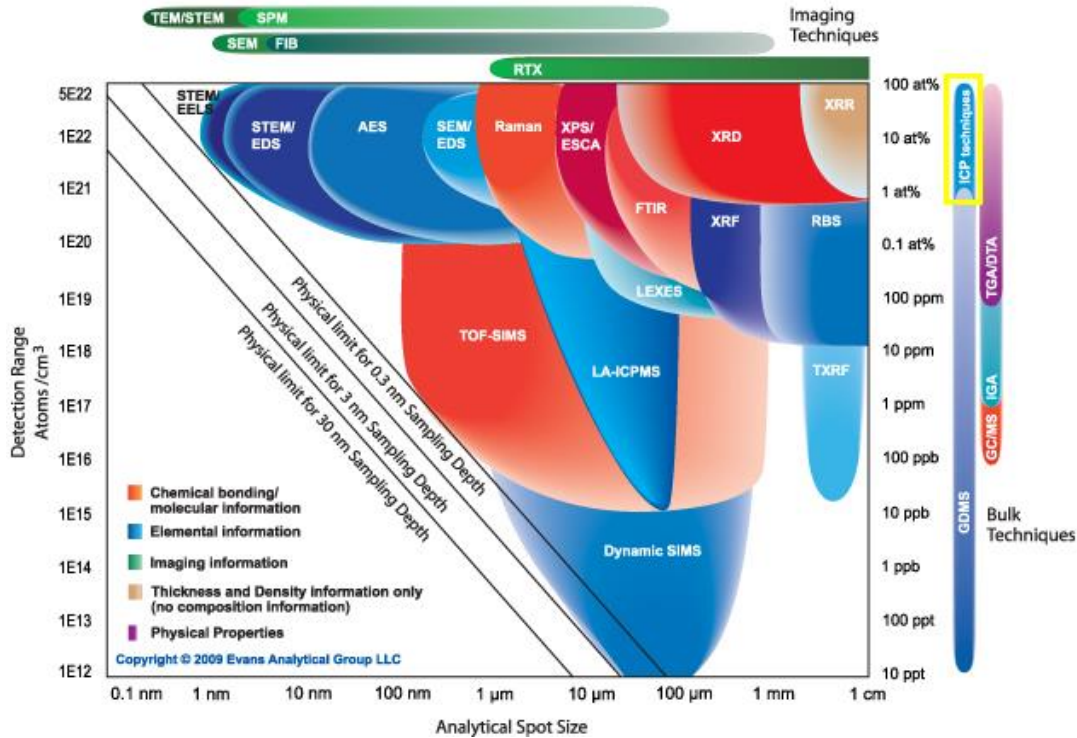


Copyright 1998 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Las espectroscopías del tipo XPS usan radiación capaz de sondear el átomo

Técnicas de análisis químico de superficies

Resolución Analítica vs Límite de Detección



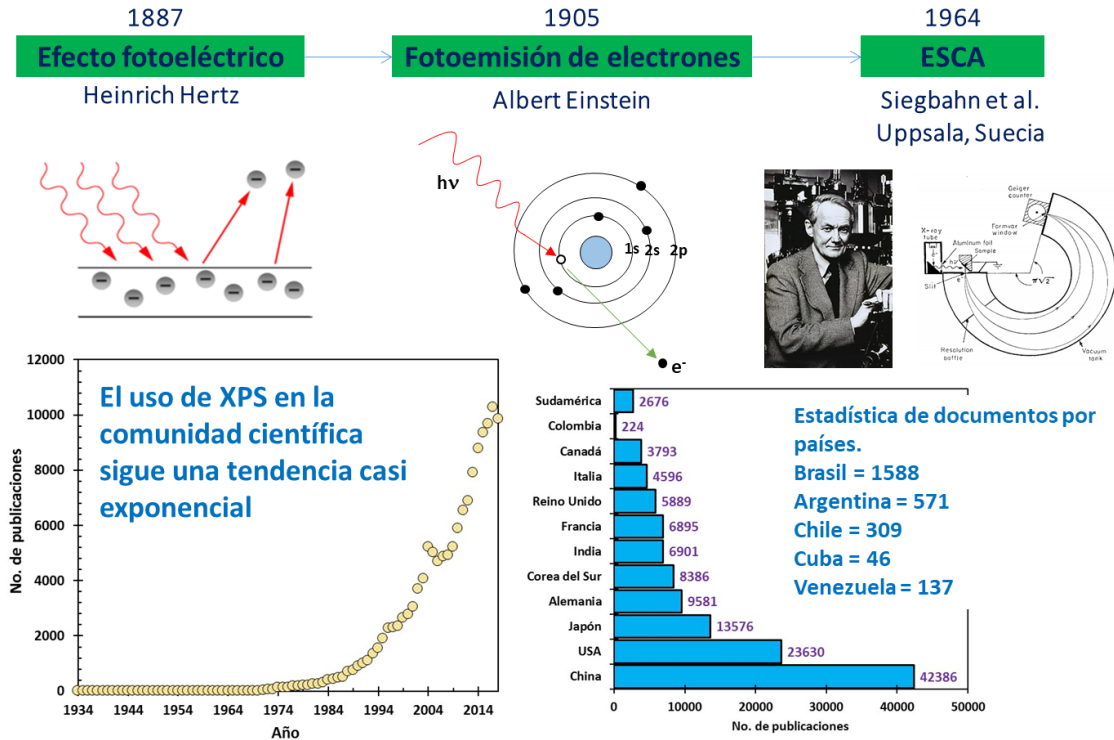
Nota. Adaptado de *Analytical resolution versus detection limit* por Taiwan trade (<https://www.taiwantrade.com/product/eag-analytical-resolution-versus-detection-limit-577869.html#>)

### Técnicas de análisis químico de superficies

Técnica	Información	Res. Vertical	Res. lateral	Sólido	Uso
Microscopía óptica	Morfología	Variable	Variable	Todos	Alto
Microscopía de efecto túnel (STM)	Morfología Mapeo elemental Perfilometría	0.03 – 0.05 nm	Átómica	Conductor	Medio*
Sondaje de nanodureza	Resistencia mecánica	0.3 nm	Atómica – 1 nm con STM, AFM	Todos	Medio*
Raman	Estructura molecular Identificación de compuestos	Micras a milímetros	1 µm	Todos + líquidos y gases	Medio
DRX	Estructura cristalina	Micras	Ninguna o ≈ 10 µm (microfoco)	Todos	Alto
Espectroscopía de foto-electrones por rayos-X (XPS)	Composición elemental Estado químico Perfilometría	Nanómetros	5 mm – 5 µm	Todos*	Alto
Espectroscopía de dispersión de iones	Composición elemental	0.3 - 2 nm*	150 µm	Todos*	Bajo
Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)	Composición química* Imágenes Composición*	0.3 - 2 nm*	2 - 0.3 nm	Todos*	Alto*

## XPS: Historia y evolución

### Evolución Histórica



Nota. Adaptado de *X-ray & Photoelectron & Spectroscopy* por Scopus.

## XPS: Historia y evolución

### Evolución de los conceptos físicos relevantes para XPS

Año	Autor	Concepto
1750	Benjamin Franklin	La materia eléctrica consiste en partículas
1881	George Jhonstone Stoney	Partícula = electrón
1887	Heinrich Rudolph Hertz	Efecto fotoeléctrico
1895	Wilhelm C. Röntgen	Rayos – X
1905	Albert Einstein	Efecto de fotoemisión (“Vienen en bultos”)
1914	Ernest Rutherford	Ecuación básica: $E_k = hv - E_B(A, i, X)^*$

\*A: átomo; i: nivel energético; X: compuesto

Nota. Fuente Prof. P Rouxhet & M. Genet.

## Desarrollo de la técnica

Año	Autores	Aporte
1951	R.G. Steinhardt, E.J. Serfass	“Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X para análisis químico”, <i>Anal. Chem.</i> 1951; 23: 1585-1590
1954	K. Siegbahn	Primer espectrómetro de desviación magnética de doble foco sin hierro.
1957	K. Siegbahn	Desplazamiento químico por XPS (cobre).
1964	S. Hagstrom, C. Nordling, K. Siegbahn	“Espectroscopia electrónica para análisis químico”, <i>Phys. Let.</i> 1964; 9: 235-236.



**Kay Siegbahn**  
(Suecia, 20/07/1918 – 20/07/2007)  
Premio Nobel in 1981  
(Karl Siegbahn premio Nobel in 1924)

*Nota.* Fuente Prof. P Rouxhet & M. Genet.

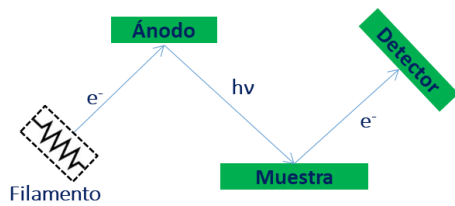
### XPS: Historia y evolución

Año	Autores	Aporte
1969	Hewlett Packard – USA	Primer espectrómetro comercial
1970	Gelius <i>et al.</i>	XPS de resolución angular (ARXPS)
1971	J.J. Fripiat	Primer espectrómetro XPS en Bélgica
1972	U. Gelius, K. Siegbahn	Primer monocromador de rayos - X
1977		Sistemas multitécnicas
1987	R.L. Chaney	Rayos - X enfocados y escaneo de imágenes (~150µm)
1997	Thermo VG, Kratos	Imágenes paralelas (~5µm)
2003	Kratos	Detector de línea de retardo
2016	SPECS	Primera plataforma XPS/ISS/UPS en Colombia/UIS
202¿?	XXX	Acoplamiento ToF-SIMS/LEIS a plataforma UIS

*Nota.* Fuente Prof. P Rouxhet & M. Genet.

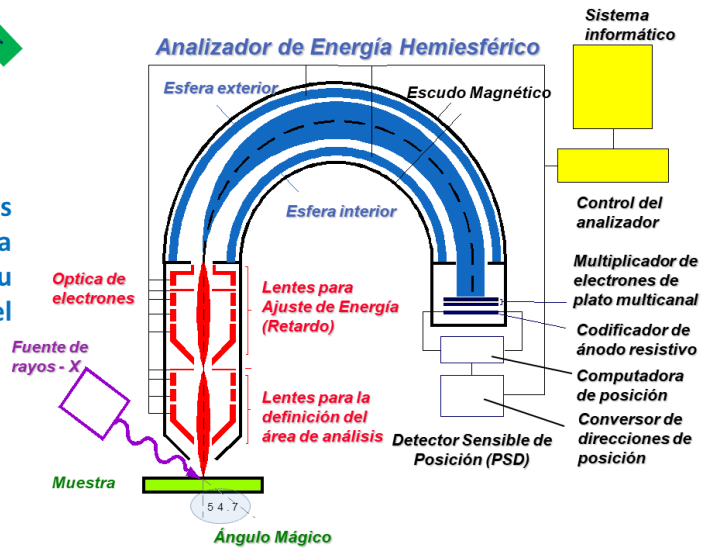
## XPS: Esencia de la técnica

### Diseño Conceptual



Los electrones emitidos por los elementos que constituyen la muestra son contados y su energía cinética medida en el detector

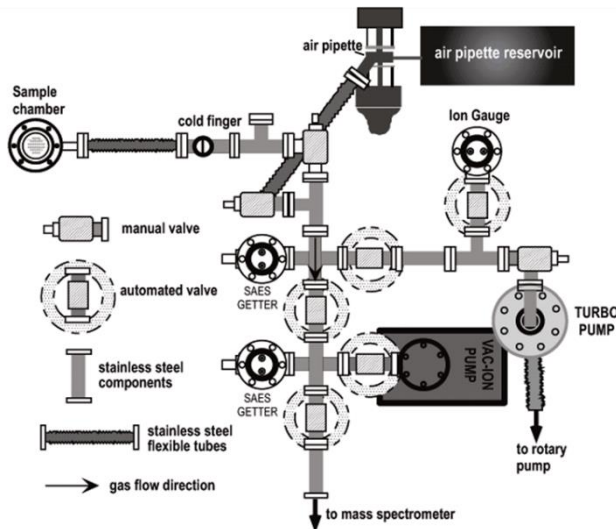
### Diseño Básico



Nota. Adaptado de *XPS Instrumentation* por CasaXPS ([http://www.casaxps.com/help\\_manual/XPSInformation/XPSInstr.htm](http://www.casaxps.com/help_manual/XPSInformation/XPSInstr.htm))

## XPS: Esencia de la técnica

### Montaje experimental



### Ultra alto vacío (UHV)

Grados de Vacío Presión (bar)

Bajo Vacío	10 <sup>-1</sup>
Medio Vacío	10 <sup>-4</sup>
Alto Vacío	10 <sup>-7</sup>
Ultra Alto Vacío	10 <sup>-11</sup>
	10 <sup>-14</sup>

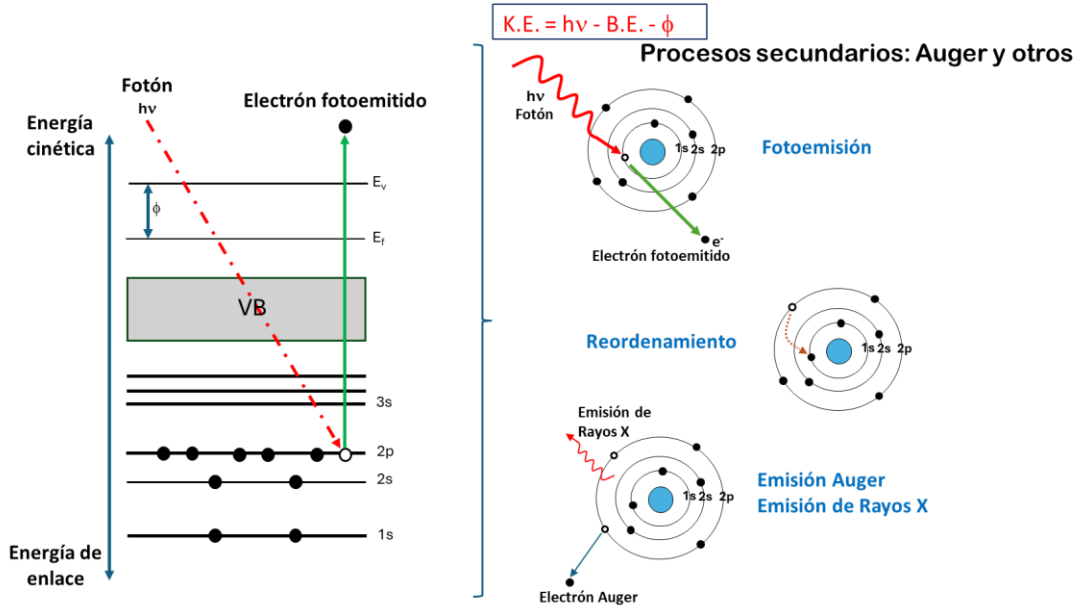


Espacio exterior:  
10<sup>-16</sup> bar! ↓

Nota. Adaptado de *40Ar/39Ar geochronology at the Instituto de Geociências, USP: instrumentation, analytical procedures, and calibration* por SciELO Brasil ([http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0001-37652002000200008&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0001-37652002000200008&script=sci_arttext))

- Eliminar los gases adsorbidos de la muestra
- *Aumentar la trayectoria libre media de electrones, iones y fotones*

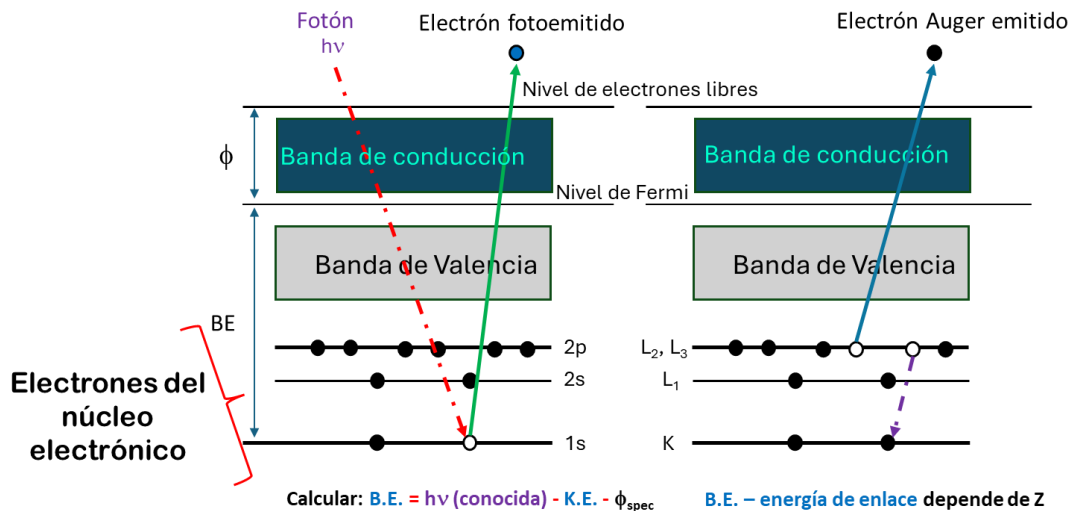
### Generalidades del proceso de fotoemisión



### XPS: Esencia de la técnica

### Generalidades del proceso de fotoemisión

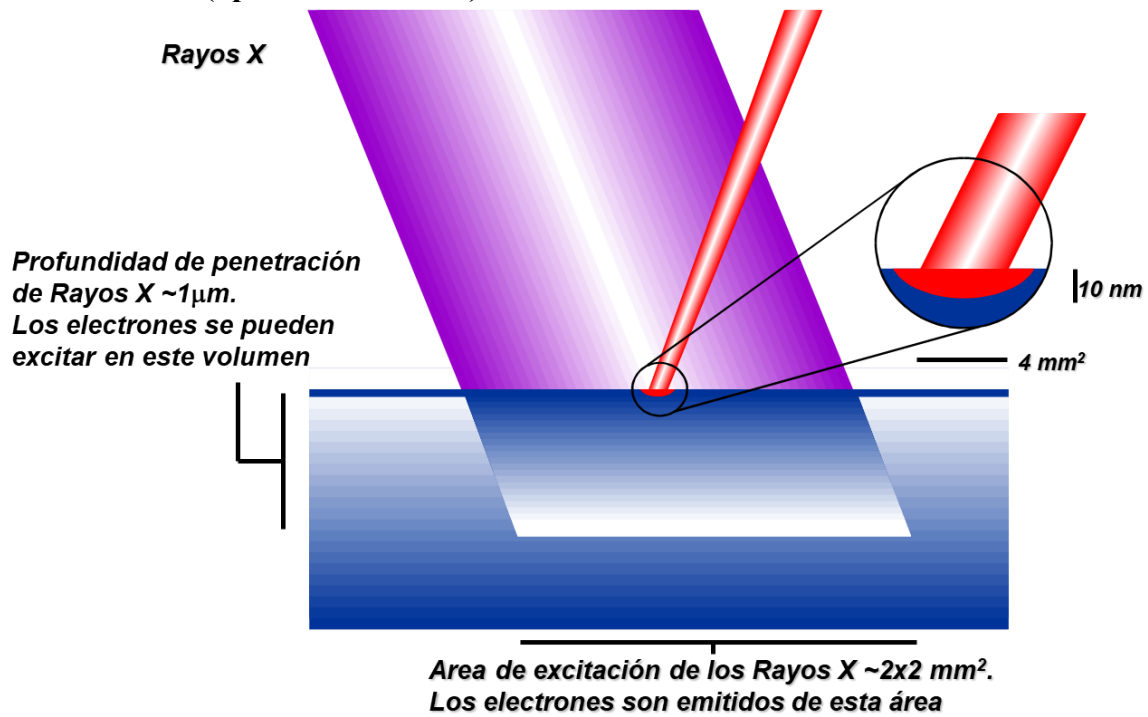
$$K.E. (\text{medida}) = h\nu (\text{conocida}) - B.E. - \phi_{\text{spec}} (\text{calibrada})$$



El instrumento mide: cantidad de electrones emitidos y velocidad de los mismos → concentración + energía de enlace

Nota. Tomado de <http://web.nchu.edu.tw/pweb/users/splin/lesson/9600.pdf>

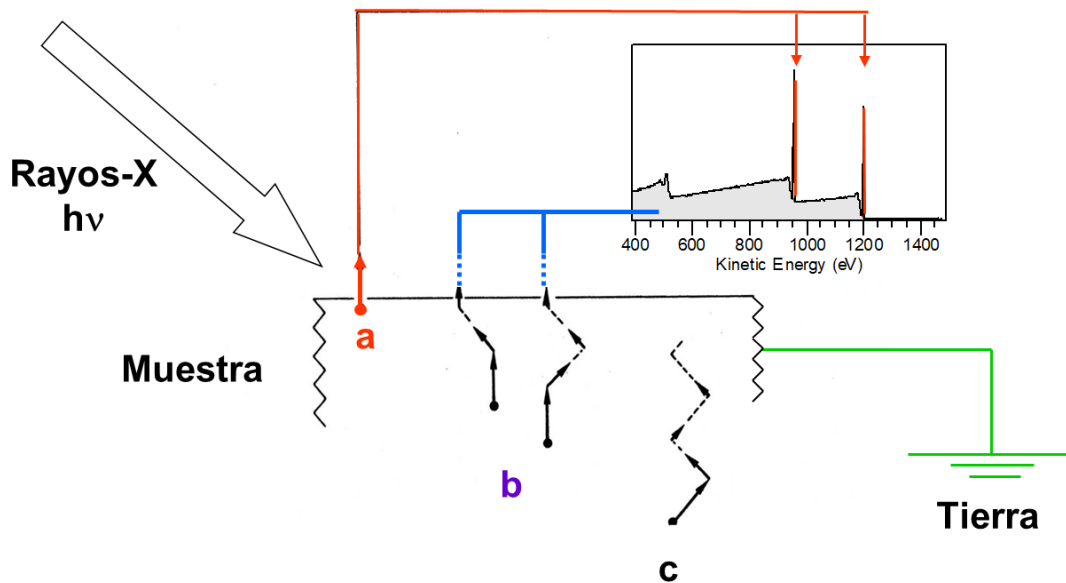
## Área de detección (Spot de la muestra)



Nota. Tomado de <http://web.nchu.edu.tw/pweb/users/splin/lesson/9600.pdf>

## XPS: Esencia de la técnica

### Origen de la información en XPS

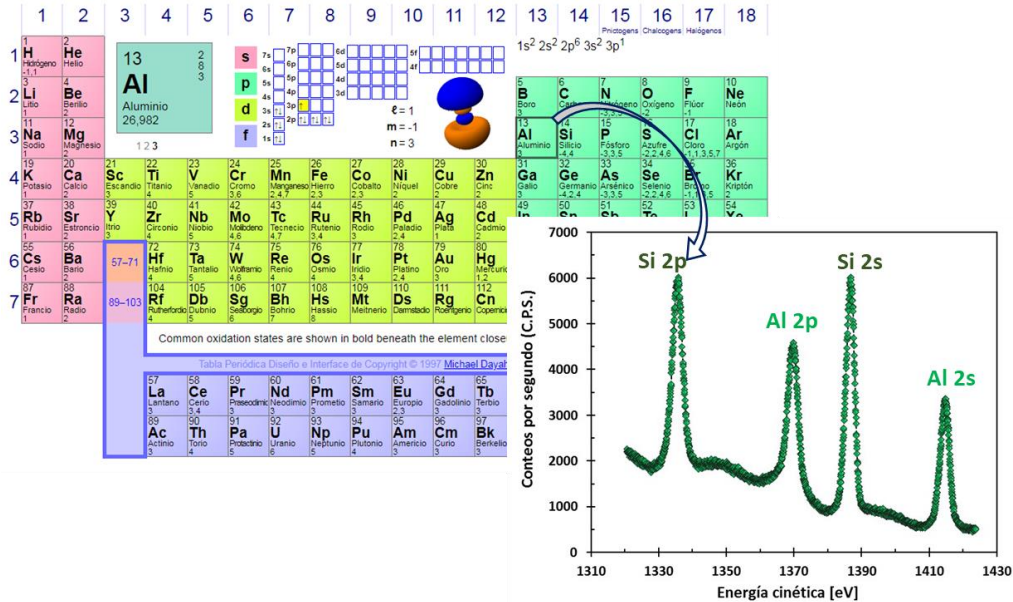


- a** Electrones que contribuyen a los picos: sin pérdida de energía.
- b** Electrones que contribuyen al *background*: pérdida de energía.
- c** Electrones no expulsados del sólido.

## Elementos detectados

Solamente **H** y **He** no pueden ser detectados:

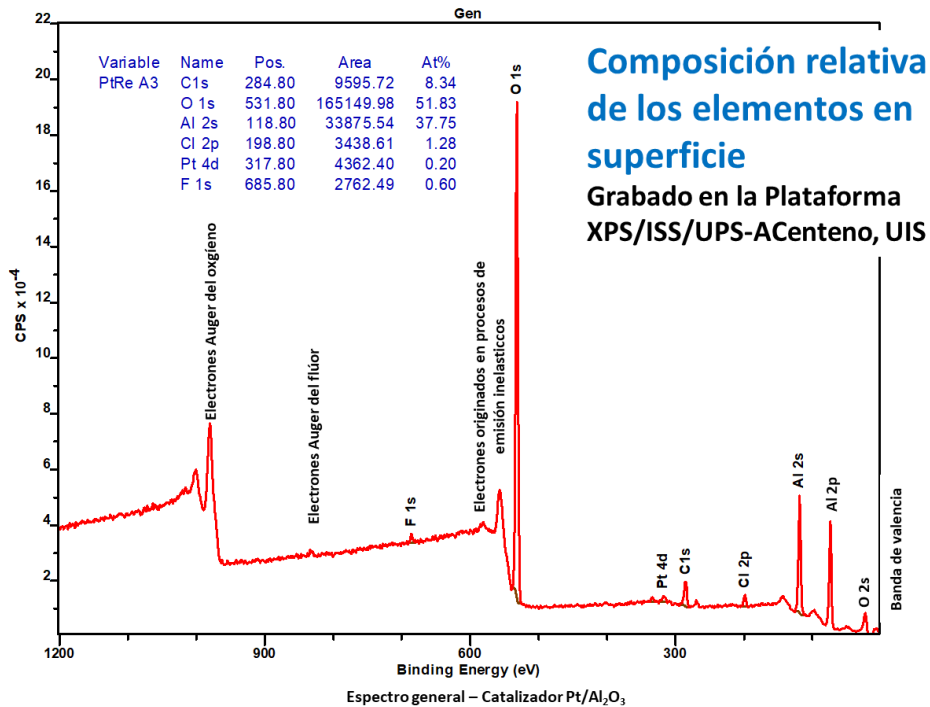
Muy bajas secciones transversales fotoeléctricas (**s**)



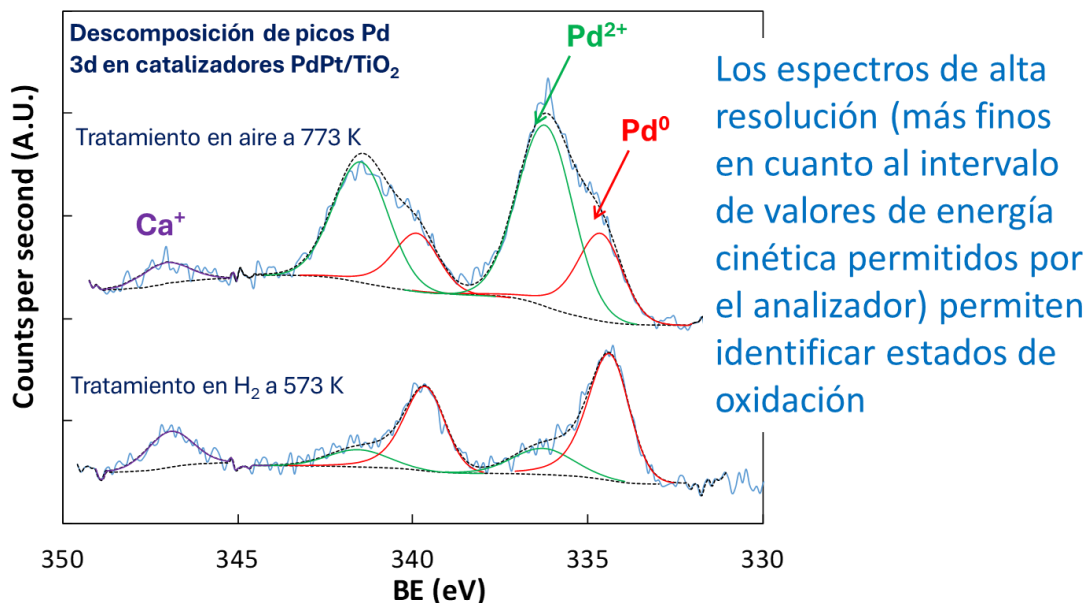
Nota. Adaptado de *Propiedades tabla periódica* de Ptable (<https://www.ptable.com/?lang=en#Orbital>)

## XPS: Esencia de la técnica

### Información contenida en un espectro general



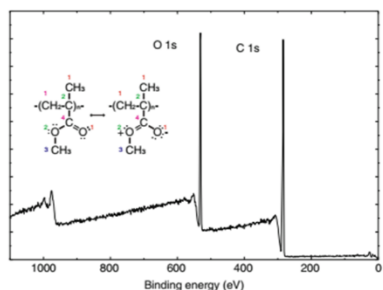
**Información contenida en un espectro de alta resolución: menor energía de paso.**



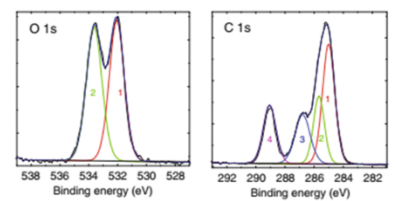
*Nota.* Adaptado de “*Synergetic Behavior of TiO<sub>2</sub>-Supported Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate*”, V.G. Baldovino-Medrano *et al.*, 2026, *ChemCatChem*, 8(6), 1157-116.

### XPS: Esencia de la técnica

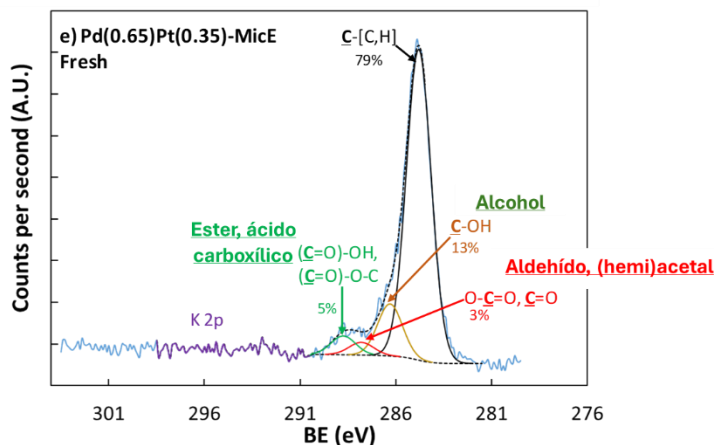
**Información contenida en un espectro de alta resolución: menor energía de paso.**



Los espectros de alta resolución proveen información local del ambiente químico, lo que lleva a identificar grupos funcionales específicos y cuya concentración relativa puede ser calculada.



Estructura química y espectros XPS de poli-metilmacrilato (PMMA)



*Nota.* Adaptado de “*Synergetic Behavior of TiO<sub>2</sub>-Supported Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate*”, V.G. Baldovino-Medrano *et al.*, 2016, *ChemCatChem*, 8(6), 1157-116.

## XPS: Esencia de la técnica

### ISS (LEIS) y ToF-SIMS: Principios generales

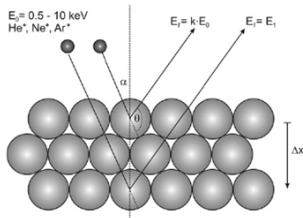


Fig. 2.1. Schematic of experimental conditions in LEIS.

- ✓ Colisiones elásticas → conservación del momento angular
- ✓ La energía adquirida por el ión que rebota y el ángulo de la colisión dependen del elemento en la superficie
- ✓ LEIS es sensible a los átomos presentes en 2 – 3 monocapas (iii!!!)

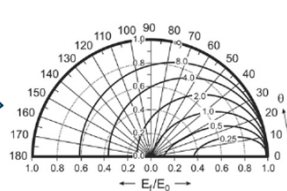


Fig. 2.2. Polar diagram representing Eq. (2.1). The energy ratio  $E_f/E_0$  is given for mass ratios  $q = m_2/m_1 = 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8$  and  $\infty$  as a function of the scattering angle  $\theta$ . For  $\theta > 90^\circ$  there is only one value for the energy ratio.

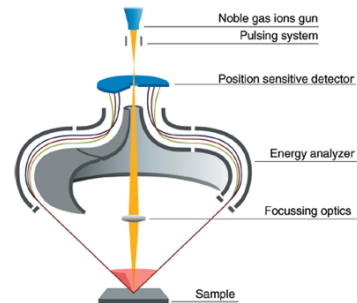


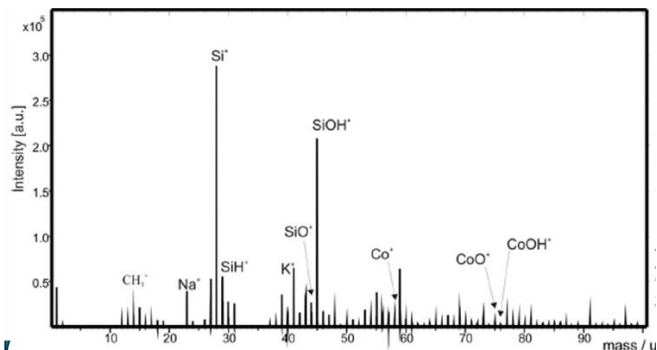
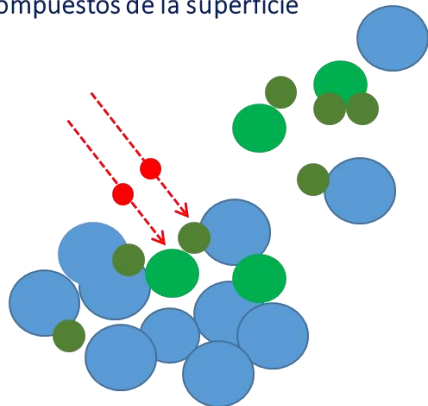
Figure 8. Schematic of a double toroidal energy analyzer (DTA). Since the primary ion beam is along the axis of the analyzer, all scattered ions that are analyzed have the same scattering angle (143°). The structure of the electrodes of the DTA is such that a large fraction of the energy spectrum is analyzed in parallel.

Nota. Adaptado de “Surface composition analysis by low-energy ion scattering”, H.H. Brongersma *et al.*, 2007, *Surface Science Reports* 62 63–109

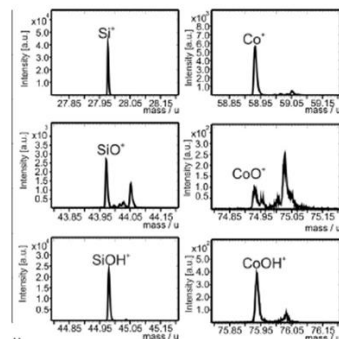
## XPS: Esencia de la técnica

### ISS (LEIS) y ToF-SIMS: Principios generales

- ✓ El ión desprende elementos y compuestos de la superficie



- ✓ El espectro obtenido brinda información elemental y molecular

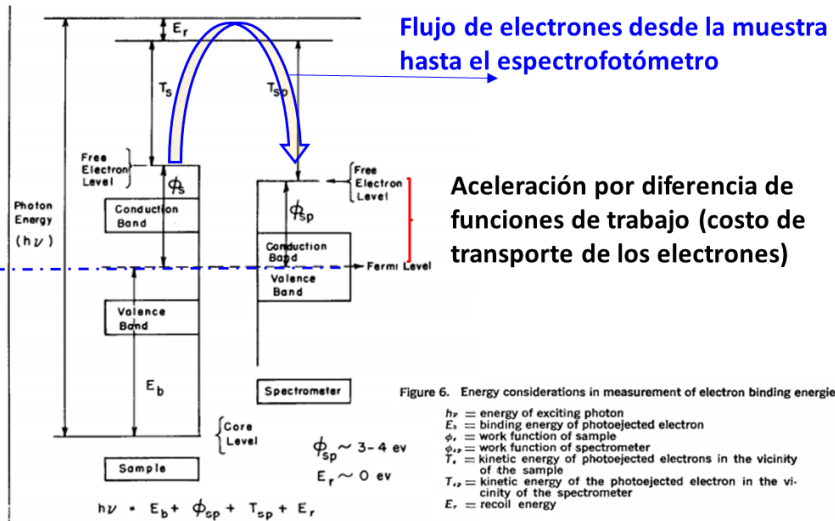


## Elementos del proceso de emisión

$$h\nu \text{ (fuente)} = E_b \text{ (A,i,X)} + \phi_{sp} \text{ (espectrofotómetro)} + E_k \text{ (en la vecindad del espectrofotómetro)} + E_r \text{ (retroceso)} \sim 0$$

\*A: átomo; i: nivel energético; X: compuesto

El nivel de Fermi (energía) demarca la frontera entre los electrones de las bandas de valencia y conducción



## Elementos del proceso de emisión

La emisión de un electrón en un experimento XPS se constituye de cuatro procesos básicos

**Table I. Fundamental Processes in Electron Spectroscopy**

Electron Ejection	
(1) Photoionization	$A + h\nu_1 \rightarrow A^{+*} + e^{\ominus}$
(2) Electron Bombardment	$A + e_1^{\ominus} \rightarrow A^{+*} + e_1^{\ominus} + e_2^{\ominus}$
Electronic Relaxation	
(1) X-Ray Emission	$A^{+*} \rightarrow A^+ + h\nu_2$
(2) Auger Emission	$A^{+*} \rightarrow A^{++} + e_2^{\ominus}$

De estos cuatro procesos, los que se toman en cuenta para el análisis XPS son la **fotoionización y el Auger**.

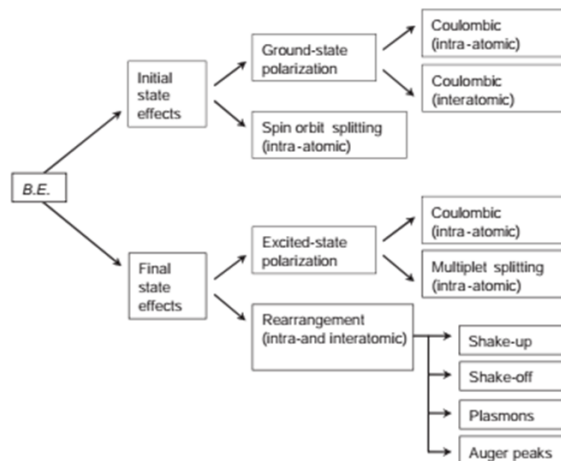


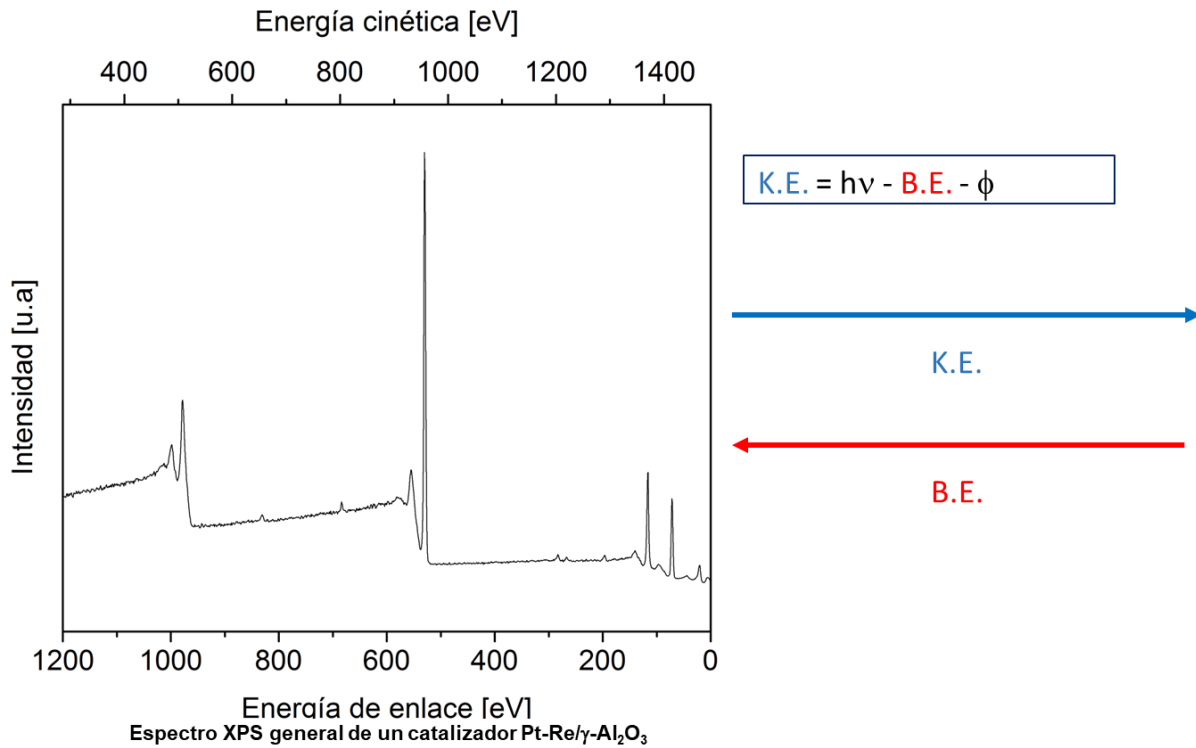
Figure 5.1. A pictorial view of all the effects that can be experienced by photoelectron emissions from a bound atom/ion with respect to the  $B.E.$  value of an unperturbed free atom. As discussed in Section 4.1.3, differences in the energy reference used ( $E_{vac}$  vs.  $E_F$ ) must also be accounted for.

Crédito: P. van der Heide, X-Ray photoelectron spectroscopy an introduction to principles and practices, Wiley, 2012

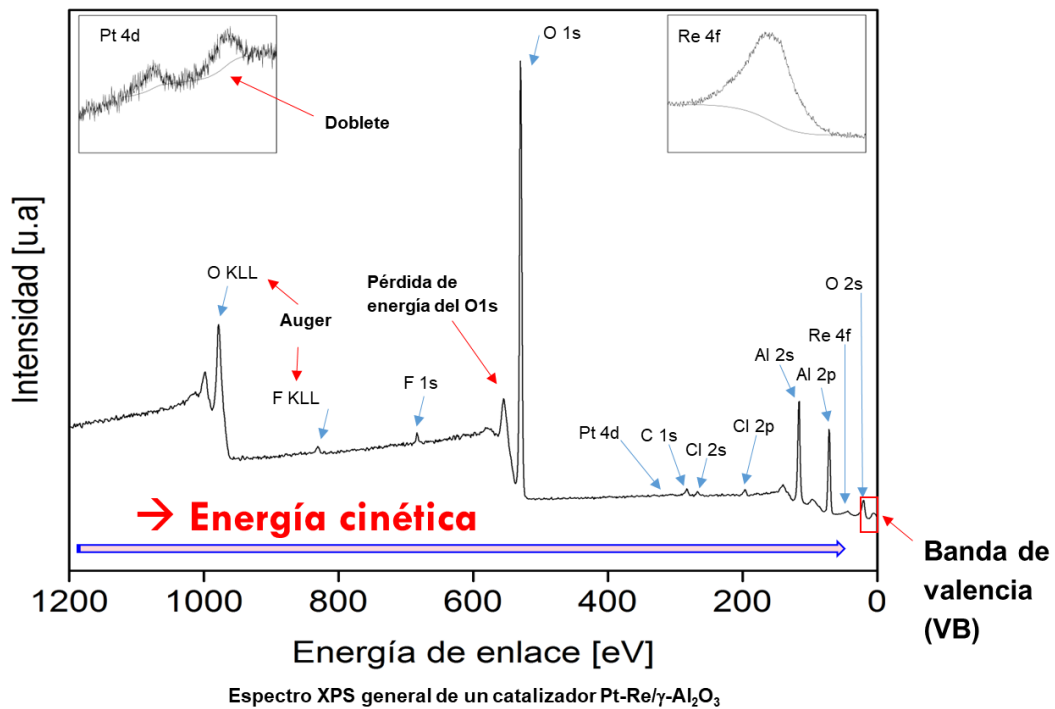
En general, las energías que se analizan en el espectro corresponden a un promedio de los denominados efectos de estado inicial y final.

$$E_B = E_{final}(n-1) - E_{inicial}(n) \rightarrow \text{Teorema de Koopman}$$

Elementos de un espectro: escalas de medición

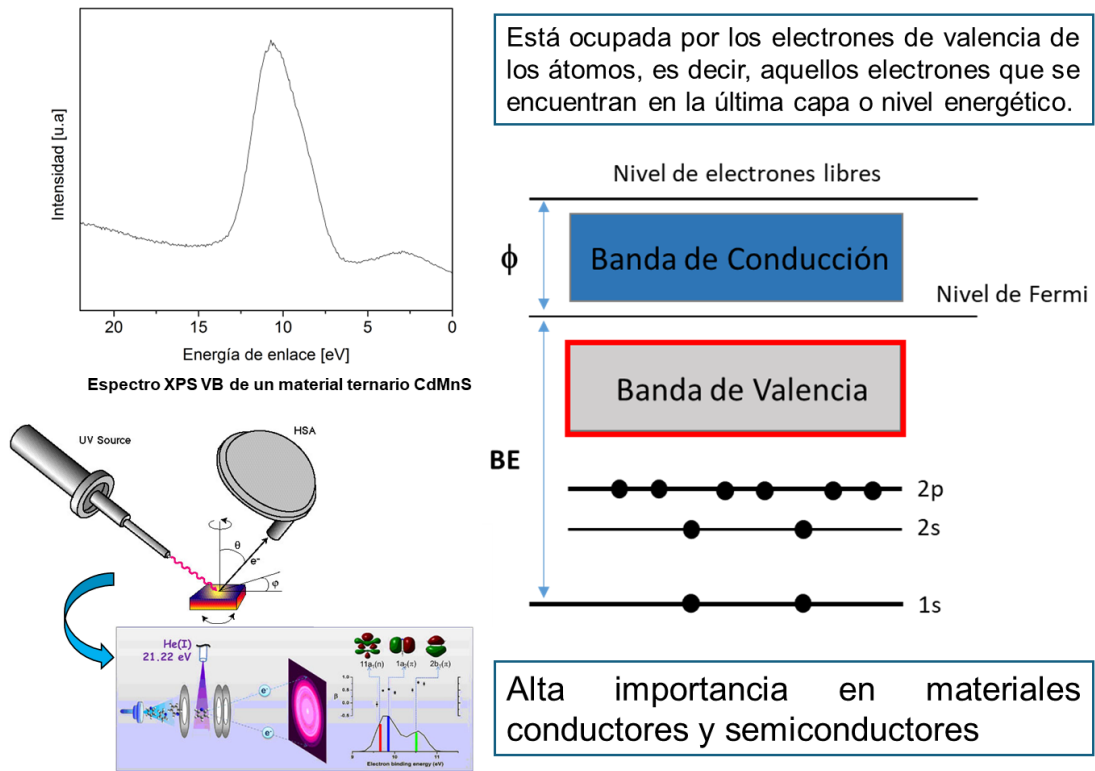


Elementos de un espectro: señales obtenidas

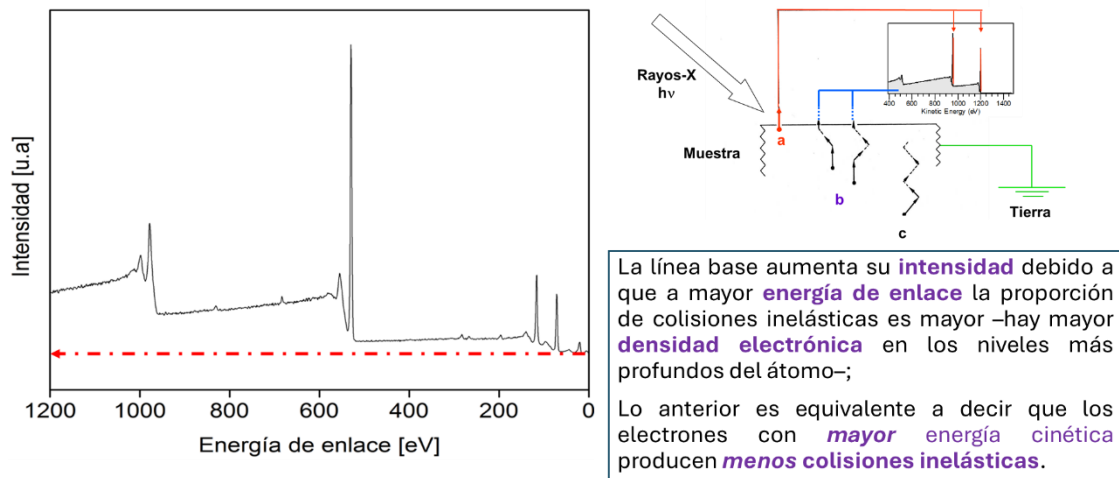


Nota. Crédito: *J. Rodríguez Pereira*

## Elementos de un espectro: la banda de valencia



## Elementos de un espectro: el fondo (background)

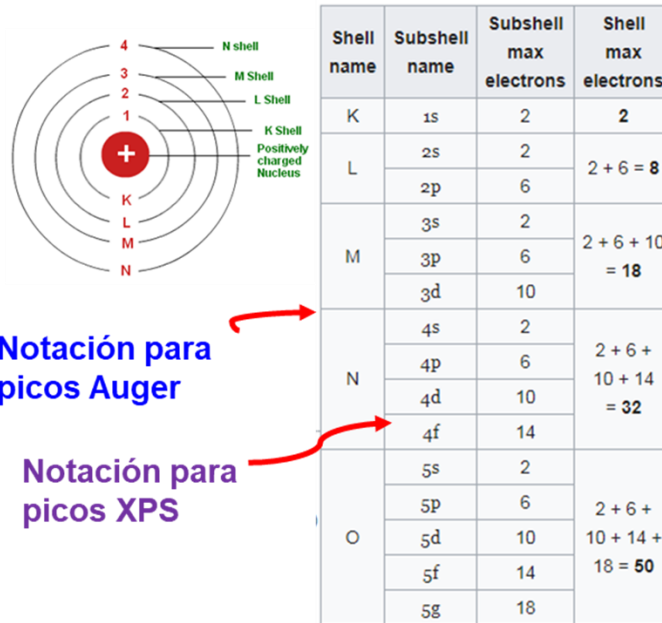


Se puede demostrar que, de hecho, la relación señal/ruido disminuye a medida que aumenta la energía de enlace (es más difícil detectar los electrones emitidos desde los niveles más profundos del átomo)

Nota. Adaptado de “*Why the Signal-to-Noise (S/N) Ratio in X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Generally Decreases as Binding Energy Increases*”, T.G. Avval *et al.*, 2019, *Vacc. Technol. & Coat*, (aug.), 33–35.

## Elementos de un espectro: los picos XPS

### Modelo atómico de Bohr



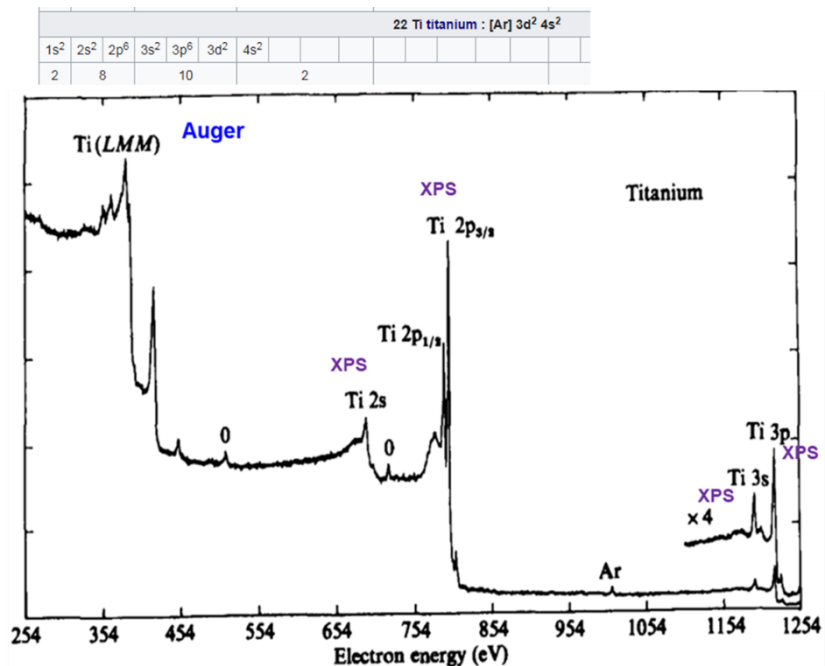
Notación para picos Auger

Notación para picos XPS

Subshell label	$\ell$	Max electrons	Shells containing it	Historical name
s	0	2	Every shell	sharp
p	1	6	2nd shell and higher	principal
d	2	10	3rd shell and higher	diffuse
f	3	14	4th shell and higher	fundamental
g	4	18	5th shell and higher (theoretically)	(next in alphabet after f, excluding j) <sup>[5]</sup>

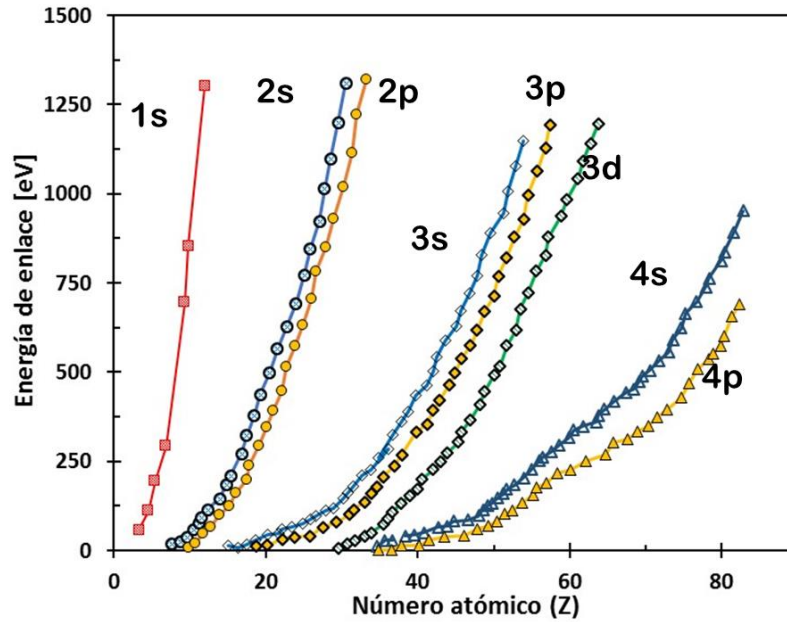
## Elementos de un espectro: los picos XPS

### Ejemplo: titanio



Espectro general de lámina de titanio: notar el orden de aparición de los picos a **Los electrones de las capas más externas tienen mayor energía cinética**

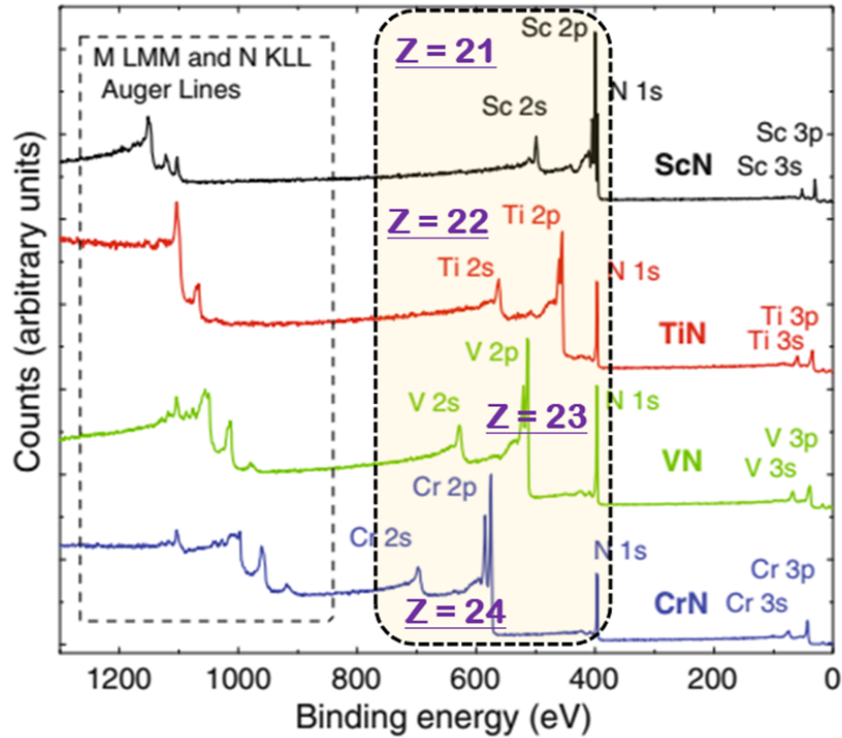
**Efecto del número atómico sobre la energía de enlace**



Curvas teóricas para describir la relación entre número atómico, los niveles de energía y la energía de enlace.

**Elementos de un espectro: los picos XPS**

**Efecto del número atómico sobre la energía de enlace**



Notar que el desplazamiento de las señales de los niveles 2s y 2p sigue el número atómico del elemento

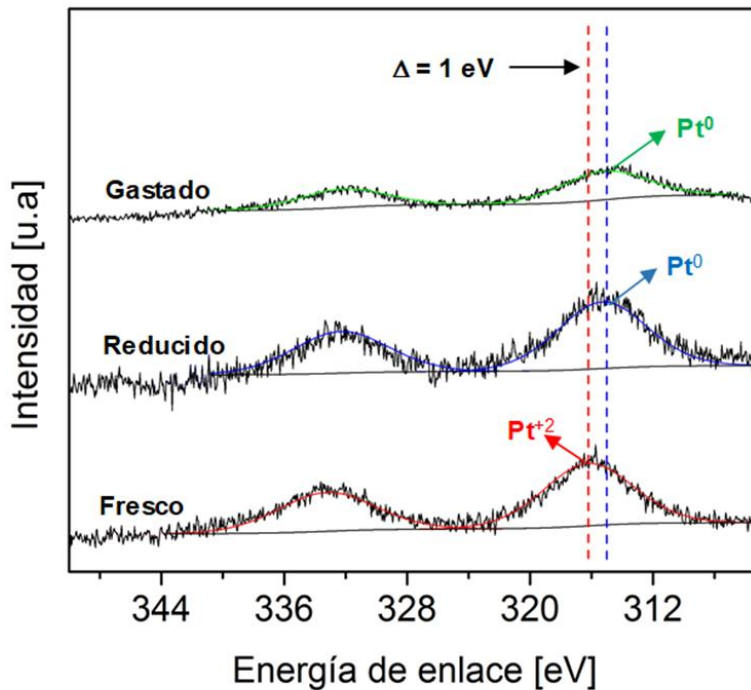
### Desplazamiento por efecto del estado químico

Element <sup>b</sup>	Oxidation State									
	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Nitrogen (1s)	—	*0 <sup>c</sup>	—	+4.5 <sup>d</sup>	—	+5.1	—	+8.0	—	—
Sulfur (1s)	-2.0	—	*0	—	—	—	+4.5	—	+5.8	—
Chlorine (2p)	—	*0	—	—	—	+3.8	—	+7.1	—	+9.5
Copper (1s)	—	—	*0	+0.7	+4.4	—	—	—	—	—
Iodine (4s)	—	*0	—	—	—	—	—	+5.3	—	+6.5
Europium (3d)	—	—	—	—	*0	+9.6	—	—	—	—

<sup>a</sup> All shifts given in electron volts. Measured relative to indicated oxidation state (\*).  
<sup>b</sup> Electrons measured given in parentheses.  
<sup>c</sup> Arbitrary zero for measurement, end nitrogen in NaN<sub>3</sub>.  
<sup>d</sup> Middle nitrogen in NaN<sub>3</sub>.

### Desplazamientos para algunos elementos en función del estado de oxidación

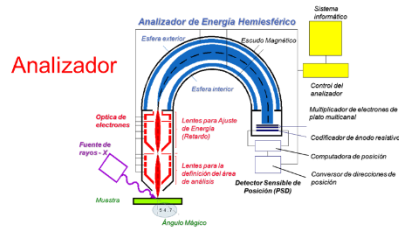
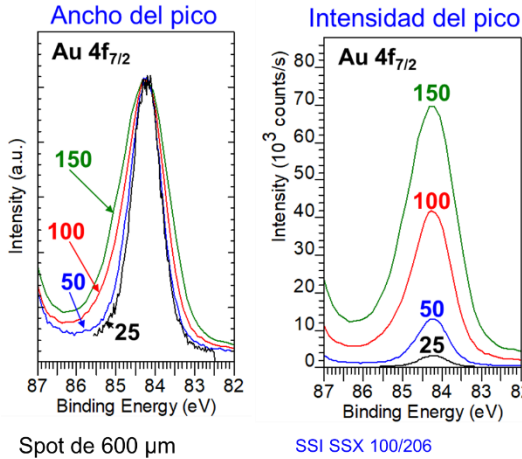
#### Elementos de un espectro: los picos XPS



Espectro XPS de la señal Pt 4d del catalizador Pt(0.8)(1.2) fresco, reducido y gastado.

# Análisis de muestra con platino después de diferentes tratamientos térmicos bajo atmósferas gaseosas diversas.

## Elementos de un espectro: resolución



Experimento: cambiar la energía de paso en el equipo ( $E_{pass}$  en eV)

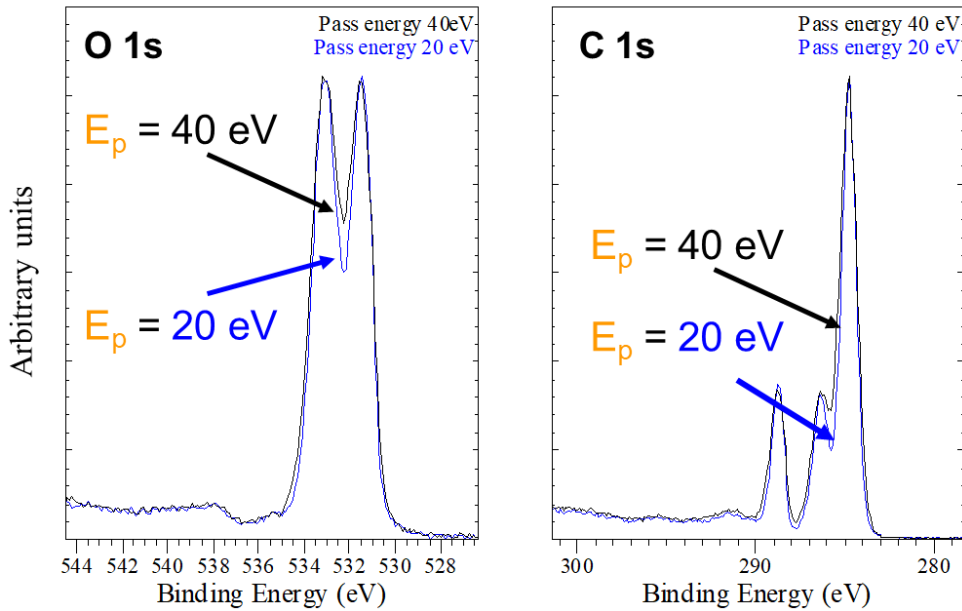
Hay un compromiso entre la resolución efectiva en el espectro y la intensidad de la señal:

Menor energía de paso implica menor intensidad de la señal.

## FWHM : full width at half maximum (ancho a la altura media del pico)

Nota. Fuente *Prof. P Rouxhet & M. Genet.*

## PET

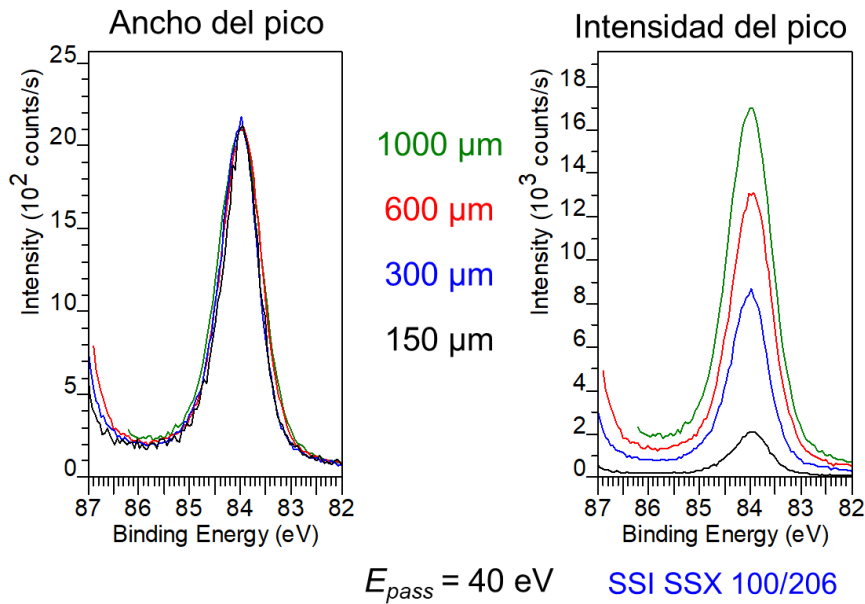
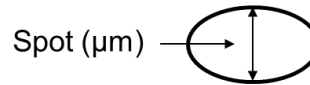


## Altura de picos normalizada

Nota. Fuente *Prof. P Rouxhet & M. Genet.*

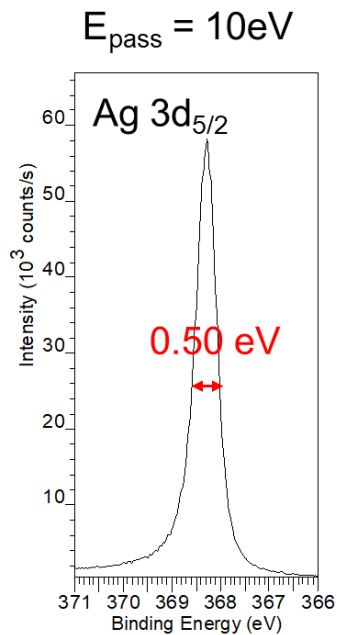
## Rayos - X enfocados

Analizador



Nota. Fuente *Prof. P Rouxhet & M. Genet.*

### Elementos de un espectro: resolución

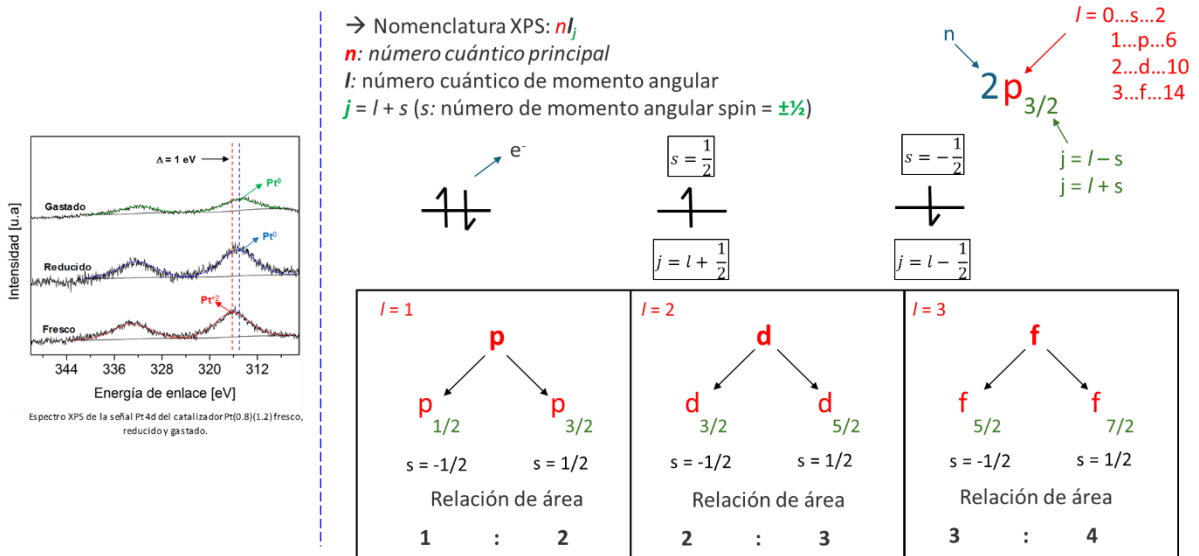


- Se determina midiendo el FWHM en un metal limpio (e.g. Ag)
- Sin ensanchamiento debido a carga en la muestra
- Caracteriza el desempeño del analizador como un conjunto
- Debe especificarse en materiales y métodos.

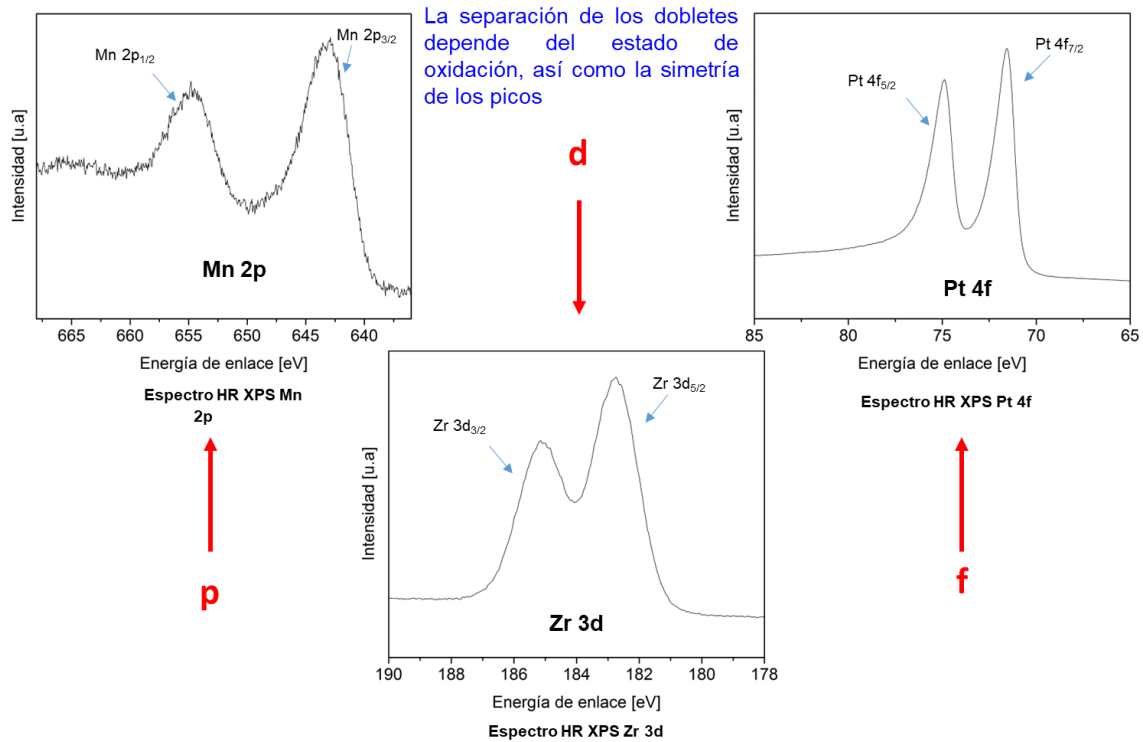
Nota. Fuente *Kratos Axis Ultra.*

## Análisis de picos XPS: desapareamiento de señales

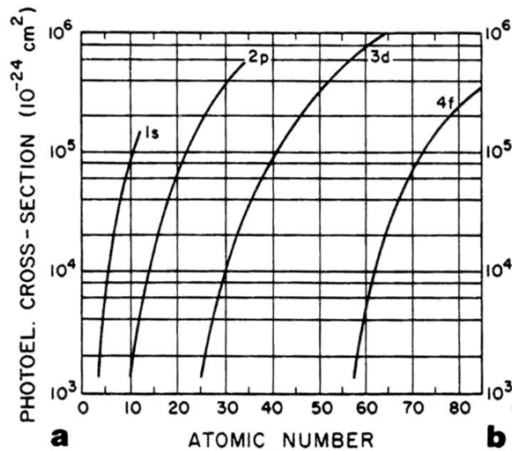
### Desapareamiento Spin-Orbital (Spin-Orbit Splitting)



## Análisis de picos XPS: desapareamiento de señales



## Principios de cuantificación



Para una muestra homogénea:

$$I = N / (\sigma D J L A T)$$

$N$  = átomos/cm<sup>3</sup>

$\sigma$  = sección transversal fotoeléctrica\*, cm<sup>2</sup>

$D$  = eficiencia del detector

$J$  = densidad de flujo de rayos X, photon/cm<sup>2</sup>-sec

$L$  = factor de simetría orbital

$\lambda$  = camino libre medio inelástico, cm

$A$  = área de análisis, cm<sup>2</sup>

$T$  = función de transmisión del analizador

Sección transversal fotoeléctrica en función de Z para diferentes niveles de energía

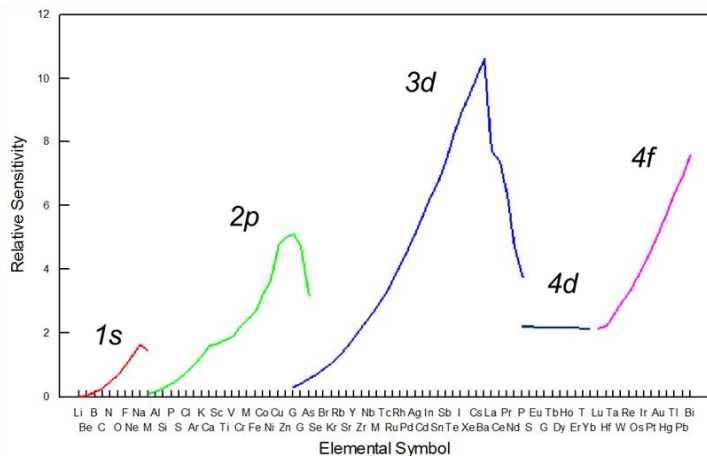
- ✓ La intensidad de la señal XPS disminuye al aumentar el nivel, siendo la banda de valencia la más débil.

## Principios de cuantificación

Para una muestra homogénea:  $I = N / (\sigma D J L A T) = N/S$

→  $S$  (R.S.F.) = Factor de sensibilidad. ¡Depende del instrumento!

Name	Energy	FWHM	R.S.F.	Line Shz
Au 4p3/2	546	1	5.89	GL(30)
Au 4p	546	1	8.03	GL(30)
Tc 3s	544	1	2.45	GL(30)
Rn 4d	541	1	24.6	GL(30)
Rn 4d5/2	541	1	14.7	GL(30)
Hf 4s	538	1	1.76	GL(30)
Sb 3d3/2	537	1	11.35	GL(30)
At 4d3/2	533	1	9.65	GL(30)
O 1s	532	1	2.93	GL(30)
Pd 3p3/2	531	1	7.63	GL(30)
Pd 3p	531	1	11.46	GL(30)
Sb 3d5/2	528	1	16.39	GL(30)

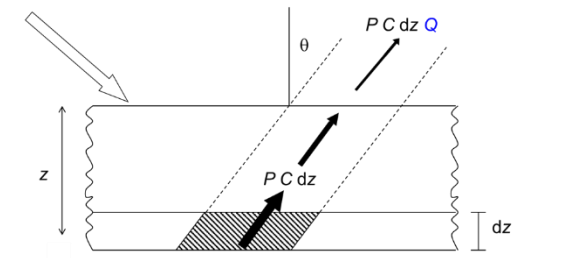


Factores de Sensibilidad Relativos (R.S.F.) para elementos detectados en XPS

Tabla de Factores de Sensibilidad Relativos (R.S.F.) en programa CasaXPS

## Principios de cuantificación

### Contribución de una capa de espesor $dz$ a profundidad $z$



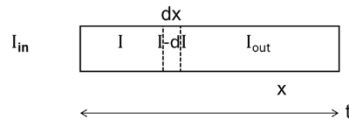
C: concentración de emisores fotoelectrónicos en sólidos homogéneos.

P: constante para un elemento y nivel dado (probabilidad de emisión de electrones) y para un área explorada dada.

Atenuación  $Q = \exp(-z / \lambda \cos \theta)$

Atenuación  $Q = \exp(-z / \lambda \cos \theta)$

ley de Beer-Lambert



$$-dI/I = dx/\lambda$$

$$-\ln I_{out}/I_{in} = -\ln Q = t/\lambda$$

$$Q = \exp(-t/\lambda)$$

$\lambda$ : camino libre medio inelástico IMFP, análogo a (coeficiente de absorción)<sup>-1</sup>

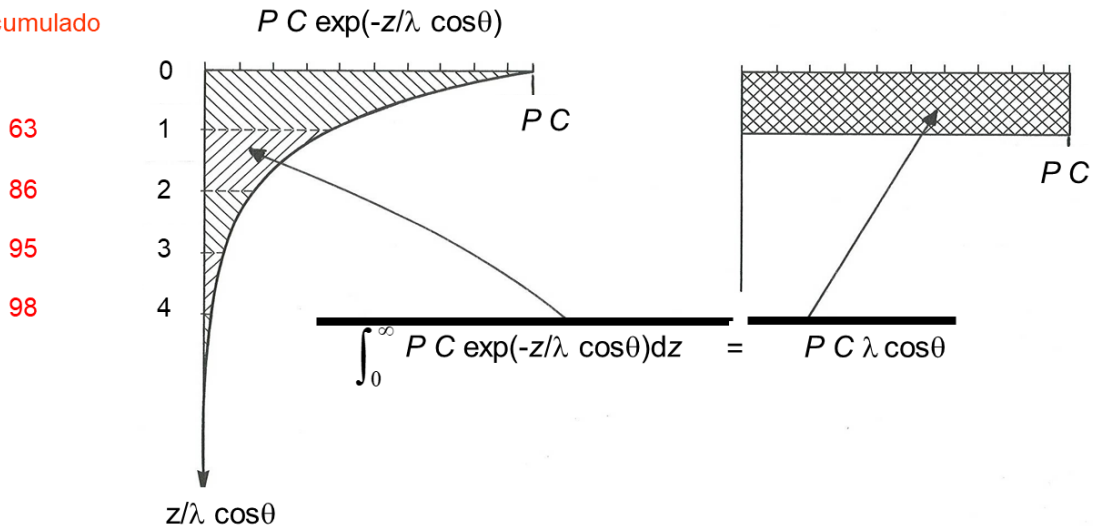
$\lambda = -dx/(dI/I)$  distancia media tal que  $dI/I = -1$   
distancia media entre colisiones inelásticas

Fuente Prof. P Rouxhet & M. Genet.

## Principios de cuantificación

### Contribución de una capa de espesor $dz$ a profundidad $z$

% acumulado



Si el sólido tiene una composición homogénea, suceden cosas.  
**Como si el pico fuera debido a una capa de espesor  $\lambda \cos \theta$**   
y la intensidad fotoelectrónica no fuese atenuada.

## Señales Auger

### Detalles de la emisión de electrones Auger

Proceso de emisión de electrones y radiación secundaria. Notar:  
 → Origen de la notación Auger  
 → Radiación de la muestra.

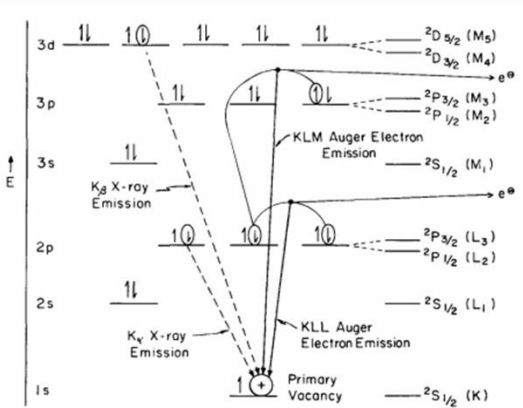


Figure 3. Electronic relaxation processes for atom containing primary 1s vacancy

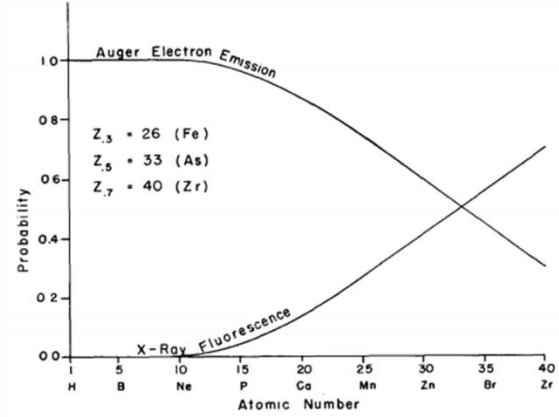
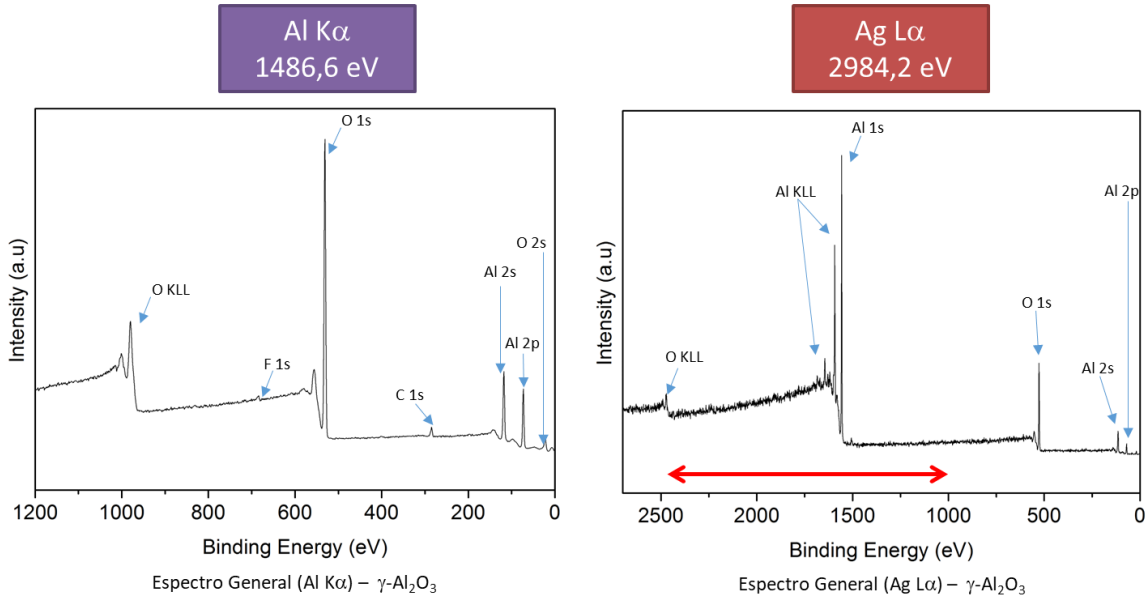


Figure 4. Probability of Auger electron emission and X-ray fluorescence as function of atomic number

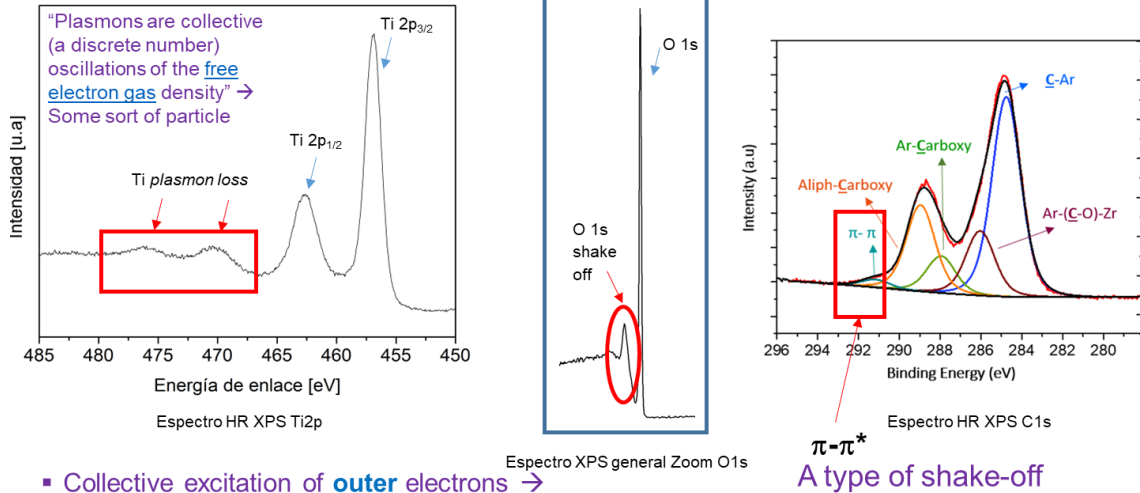
## Señales Auger

### Electrones Auger y la fuente de radiación



Los electrones Auger se desplazan proporcionalmente a la energía de la fuente, los fotoelectrones permanece en la misma posición independientemente de la energía de la fuente

## Señales por pérdidas inelásticas

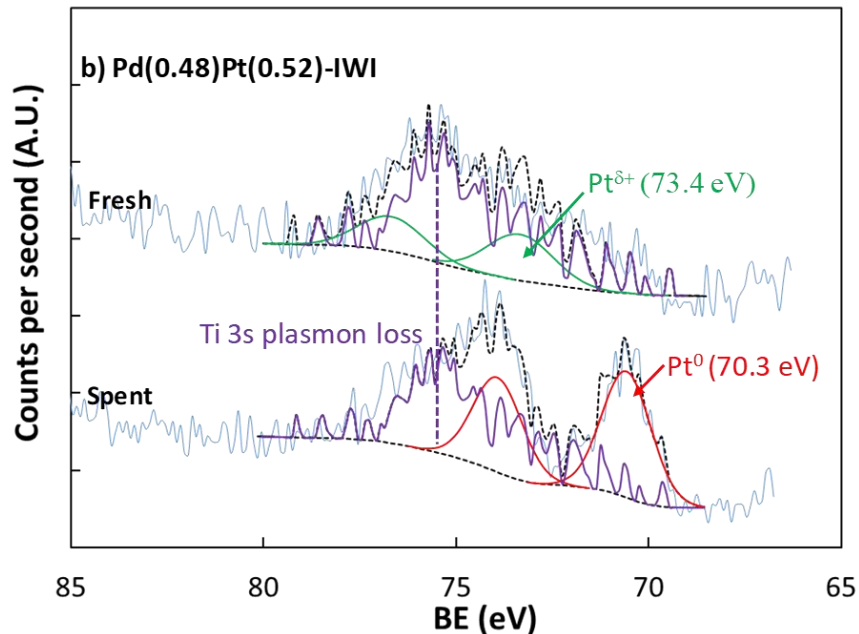


- Collective excitation of **outer** electrons → shake-up.
- Excitation leads to low energy e<sup>-</sup> → shake-off.

Las pérdidas de energía en general dependen de la intensidad de la señal con la que aparece cada elemento

## Señales por pérdidas inelásticas

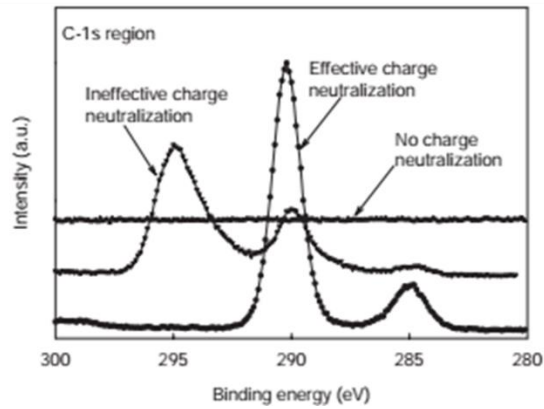
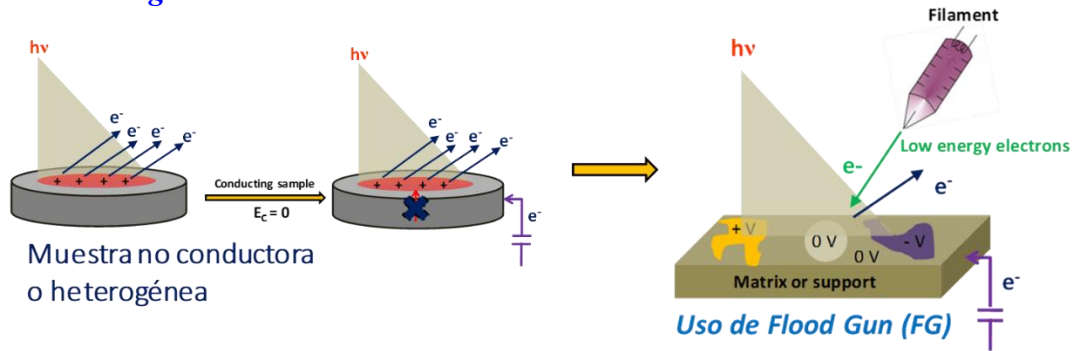
- ✓ *Superposición de picos*



Nota. Adaptado de “*Synergetic Behavior of TiO<sub>2</sub>-Supported Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate*”, V.G. Baldovino-Medrano *et al.*, 2016, *ChemCatChem*, 8(6), 1157-116.

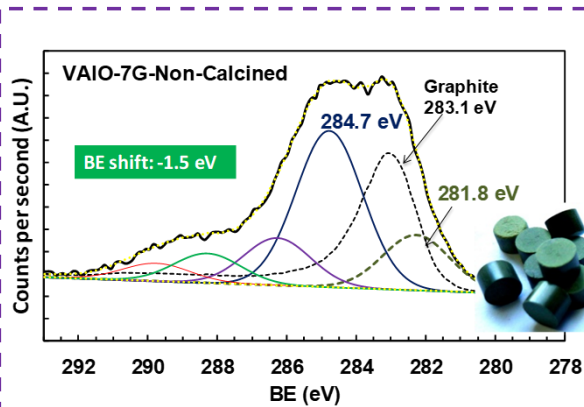
## Efectos “indeseables”

### ✓ Efectos de carga

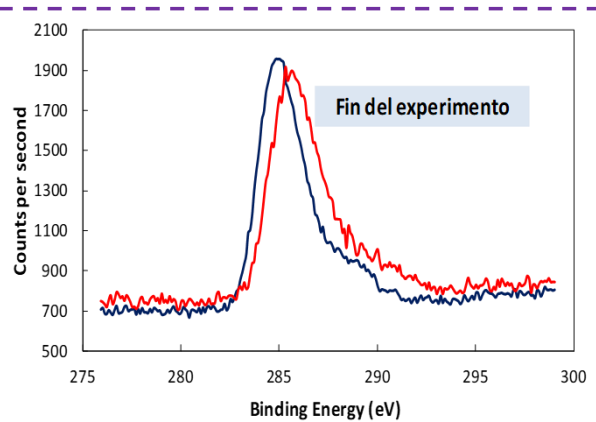


## Efectos “indeseables”

### ✓ Efectos de carga problemáticos

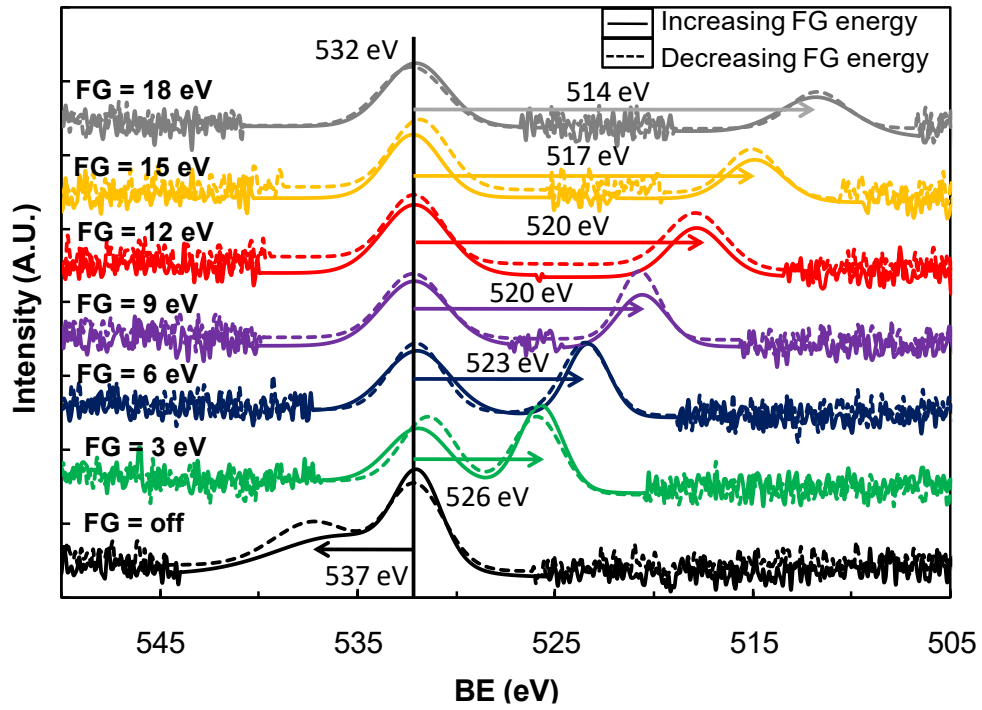


Muestra heterogénea:  
partes conductoras y aislantes



Inestabilidad de la carga superficial  
durante el análisis

✓ *Efectos de carga controlados*



El FG induce un efecto de carga controlado sobre la muestra.

# SEGUNDA PARTE: ESCA

*(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)*

Dr. Víctor Gabriel Baldovino Medrano



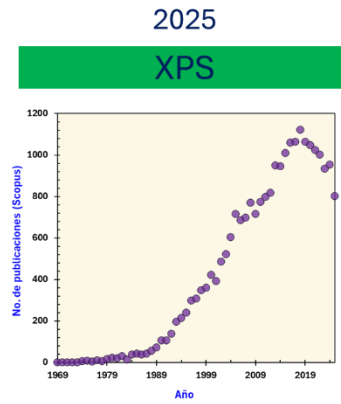
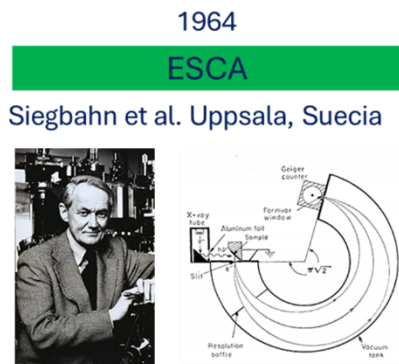
Figure 4. Left: Secondary and Back Scattered SEM images of the surface of a  
P3000 graphite.

## ¿Qué es hacer ESCA?

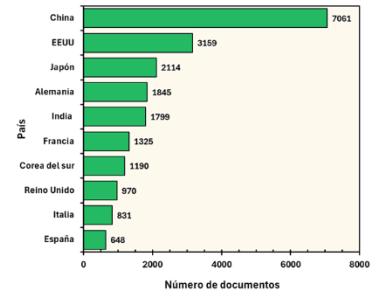
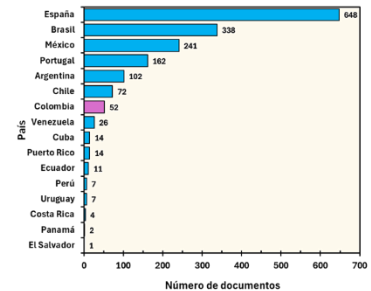
“**Chemical analysis** is usually understood as the identification and quantification of **constituents in terms of elements, chemical functions, and molecules**. However, the proper characterization of many systems of practical concern, e.g., materials and biosystems, requires information at other levels. A ceramic is indeed not a mere mixture of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc; a polymer material is not a random accumulation of macromolecules; a living cell is not a mere mixture of carbohydrates, proteins, and lipids. Understanding the properties of materials and biosystems requires the knowledge of the spatial distribution of their constituents. For materials of moderate complexity, this involves the nature, the amount, and the distribution of solid phases.”

*Nota.* Tomado de “**XPS Analysis of Biosystems and Biomaterials in Medical applications of Colloids** (Ed.: E. Matijevic)”, Paul Rouxhet, *et al.*, 2008, Springer Science + Business media, LLC, New York, pp. 177–307.

## ESCA vs XPS



Hoy en día se hace muchísimo XPS  
y poco ESCA



## Cuantificación elemental y especiación química

### Prácticas para nutrir un escepticismo saludable y hacer ESCA

#### Metodología ESCA

¿Qué reportar?	¿Por qué?	Implicaciones de no hacerlo
1. Equipo usado para las mediciones.	Cada equipo posee sus particularidades de diseño y uso; <b>incluso si son del mismo fabricante</b> . A la hora de cuantificar, cada marca tiene su propia librería de Factores de Respuesta.	Se hace difícil (sino a veces imposible) comparar resultados entre diferentes laboratorios.



#### Metodología ESCA

#### Ejemplo: revisión de valores R.S.F. para diversos fabricantes

Library	RSF			Pos C 1s [eV]
	O 1s	Ti 2p	C 1s	
Kratos	0.780	2.001	0.278	284.80
SPECS	2.770	7.570	1.000	284.80
Scofield (theor)	2.930	7.810	1.000	284.00
KratosAxis-C 1s	2.810	7.190	1.000	285.00

#### Metodología ESCA

#### Ejemplo: revisión de valores R.S.F. para diversos fabricantes; ver archivo Sasol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	O	Al	Al/O
Library				
Scofield	5.75	54.96	39.29	0.715
Kratos	6.15	61.36	32.49	0.529
Kratos C	6.15	61.32	32.53	0.530
<b>SPECS</b>	<b>5.70</b>	<b>57.62</b>	<b>36.69</b>	<b>0.637</b>

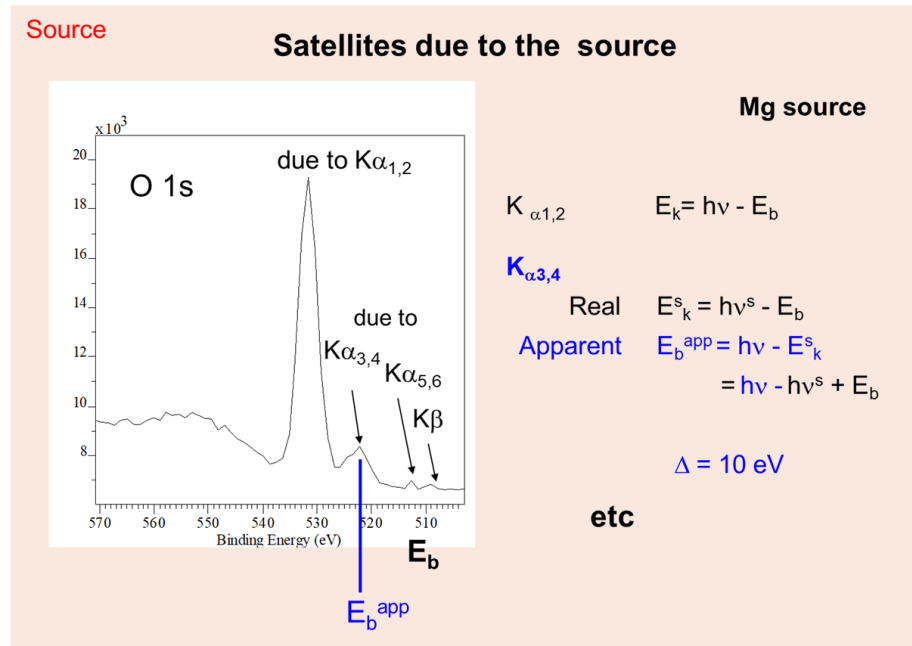
## Cuantificación elemental y especiación química

### Prácticas para nutrir un escepticismo saludable y hacer ESCA

#### Metodología ESCA

¿Qué reportar?	¿Por qué?	Implicaciones de no hacerlo
2. Tipo de analizador y detector.	Esto informa al lector sobre el posible desempeño del equipo durante los experimentos y, para quien conozca la técnica a profundidad, sobre la naturaleza de los espectros que se reportan.	Se hace difícil (sino a veces imposible) comparar resultados entre diferentes laboratorios.
3. Tipo de fuente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>❑ El metal del ánodo de la fuente define hasta donde es posible grabar los espectros.</li> <li>❑ El hecho que la fuente sea poli- o monocromática tiene un efecto directo sobre los espectros.</li> <li>❑ La potencia a la cual se opera la fuente durante los análisis cambia la intensidad de los picos grabados durante el experimento, pero entre más potencia más posibilidad de degradar la muestra o de inducir efectos de carga para muestras no conductoras.</li> </ul>	Evita la evaluación crítica de los espectros que se reportan porque impide compararlos con la literatura y bases de datos que se usan para la interpretación de los datos: Ejemplos: <a href="https://srdata.nist.gov/xps">https://srdata.nist.gov/xps</a>

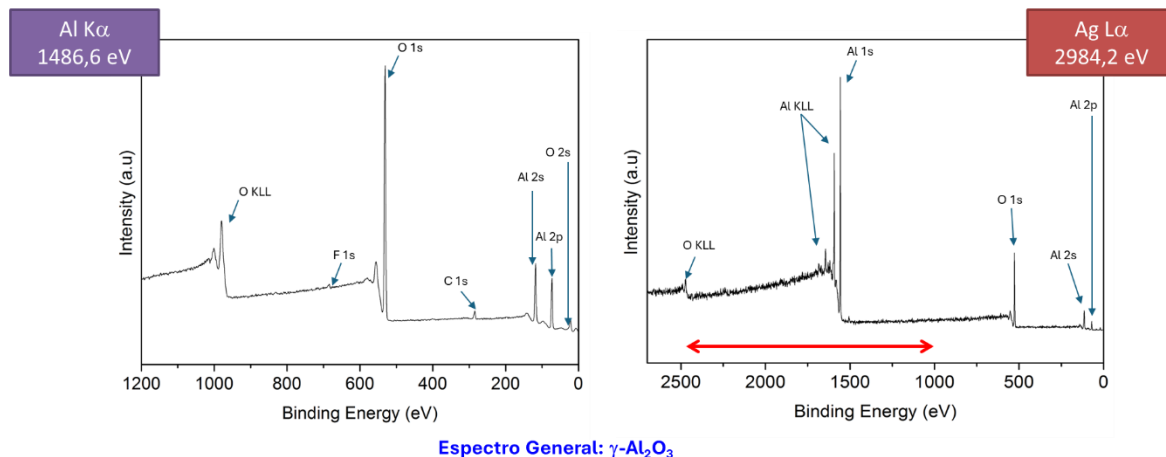
#### Ejemplo de los efectos del tipo de fuente.



## Cuantificación elemental y especiación química

### Prácticas para nutrir un escepticismo saludable y hacer ESCA

#### Ejemplo de los efectos del tipo de fuente



Los electrones Auger se desplazan proporcionalmente a la energía de la fuente, los fotoelectrones permanece en la misma posición independientemente de la energía de la fuente

#### Metodología ESCA

¿Qué reportar?	¿Por qué?	Implicaciones de no hacerlo
4. Presión en las diferentes cámaras del equipo.	Esto informa sobre la posible presencia de material residual en el equipo. Una mayor presión de vacío supone una menor cantidad de material residual.	Se hace difícil (sino a veces imposible) comparar resultados entre diferentes laboratorios.
5. Disposición de la muestra con respecto a la entrada de la columna del analizador. The angle between the normal to the sample surface and the direction of photoelectrons collection was about 54°.	La geometría puede cambiar entre los diferentes equipos y fabricantes. El cambio del ángulo entre la superficie de la muestra y la entrada del analizador modifica la profundidad del análisis.	No se tienen en cuenta posibles efectos por cambios en la profundidad de análisis, sobre todo cuando se analizan materiales tipo láminas.

¿Qué reportar?	¿Por qué?	Implicaciones de no hacerlo
6. Preparación de la muestra y montaje de la misma en el aparato.	Dependiendo de la naturaleza de la muestra, la manera en que se prepara y monta en el equipo puede evitar su degradación (muestras orgánicas o biológicas) o la presencia de efectos de carga (aislantes eléctricos).	No se puede evaluar la confiabilidad del análisis del estado químico de los componentes de la muestra.

*Applied Surface Science 476 (2019) 174–181*



Fig. 7. Schematic representation of XPS sample analysis using a ceramic carousel isolated from the spectrometer.

# Cuantificación elemental y especiación química

## Prácticas para nutrir un escepticismo saludable y hacer ESCA

### Metodología ESCA

¿Qué reportar?	¿Por qué?	Implicaciones de no hacerlo
7. Método para controlar la carga de la muestra.	Si se tienen materiales aislantes o semiconductores es necesario implementar una estrategia de compensación de la carga que la mantenga estable durante el análisis.	<ul style="list-style-type: none"> <li>❑ Se hace difícil (sino a veces imposible) comparar resultados entre diferentes laboratorios.</li> <li>❑ No se puede comparar resultados con bases de datos confiables.</li> </ul>



### Ejemplo: cambios en un espectro en función de la energía del flood gun

#### Análisis de grafito comercial

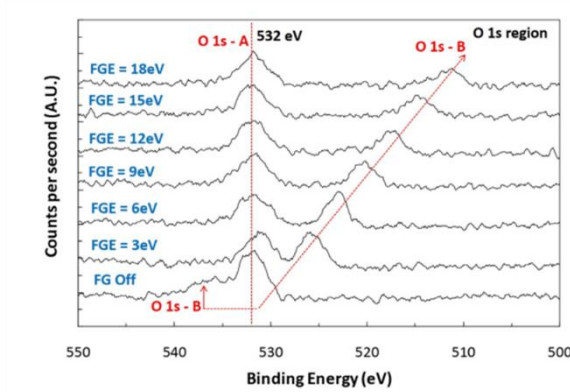


Fig. 4. O 1s peaks of a sample of calcined graphite analyzed as a function of flood gun energy (FG).

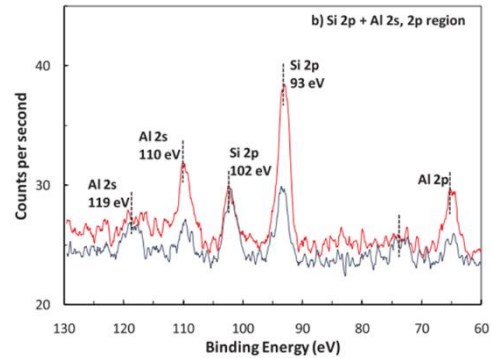


Fig. 2. High resolution spectra of oxygen and silicon: (a) O 1s (16; 26.4; 50; 6); and (b) Si 2p (128; 171.6; 50; 6) for selected samples of non-calcined (G-NC) and calcined (G-C) graphite mounted on a metallic sample holder. Spectra smoothed for presentation.

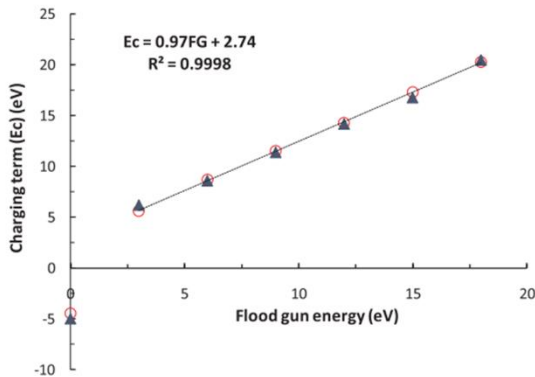


Fig. 5. Charging term ( $E_c = h\nu - E_k - E_b$ ) for the O 1s - B peak of calcined graphite plotted as a function of the applied FG.  $\circ$  = during FG increase;  $\blacktriangle$  = during FG decrease. The value 0 eV was assigned to FG = Off.

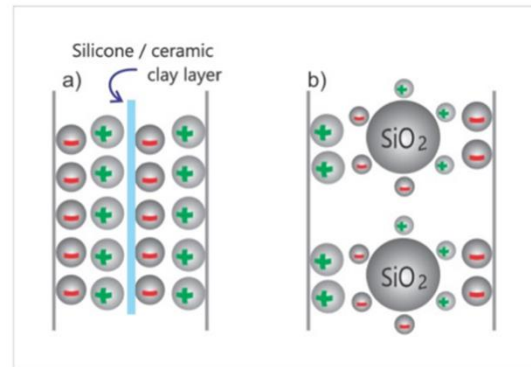


Fig. 10. Schematic representation of the surface charge distribution between: (a) silicone/ceramic clay and graphite, (b) silica particles and graphite.

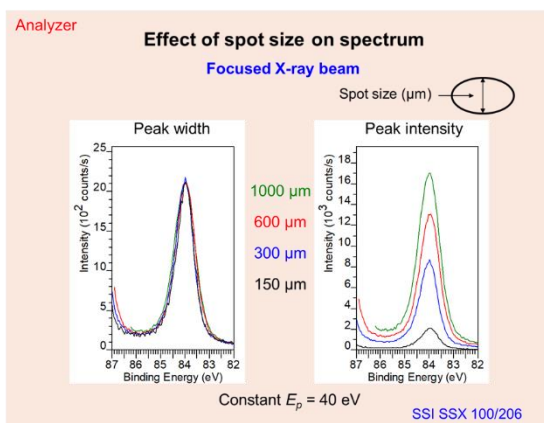
## Cuantificación elemental y especiación química

### Prácticas para nutrir un escepticismo saludable y hacer ESCA

#### Metodología ESCA

¿Qué reportar?	¿Por qué?	Implicaciones de no hacerlo
8. Modo de operación del analizador durante la recolección de los espectros.	<p>El modo de operación del analizador define cómo evolucionan los parámetros clave de los picos XPS: (i) El ancho a media altura de los picos (FWHM). (ii) La intensidad de los picos.</p> <p>Hay dos modos de operación, ambos referidos a cómo se mide la energía cinética durante el experimento, a saber:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><b>1. Analizador con energía constante o modo FAT (Fixed Analyser Transmission).</b> Este es el modo usual y en él los lentes electrostáticos de la columna del analizador permiten fijar valores fijos de energía de paso. El modo FAT mantiene la resolución (FWHM) de los picos. En contrapeso, la intensidad de los picos de mayor energía de enlace son menos intensos.</li> <li><b>2. Relación de retardo constante (CRR).</b> El analizador mantiene constante la relación entre la energía cinética y la energía de paso. La resolución no es constante; los picos de menor energía de enlace aparecen más anchos. Contrapeso: la intensidad de los picos se mantiene invariable durante el análisis. Es conveniente para estudiar picos Auger.</li> </ol>	<input type="checkbox"/> Se hace difícil (sino a veces imposible) comparar resultados entre diferentes laboratorios. <input type="checkbox"/> Nubla la interpretación del estado químico de los elementos.

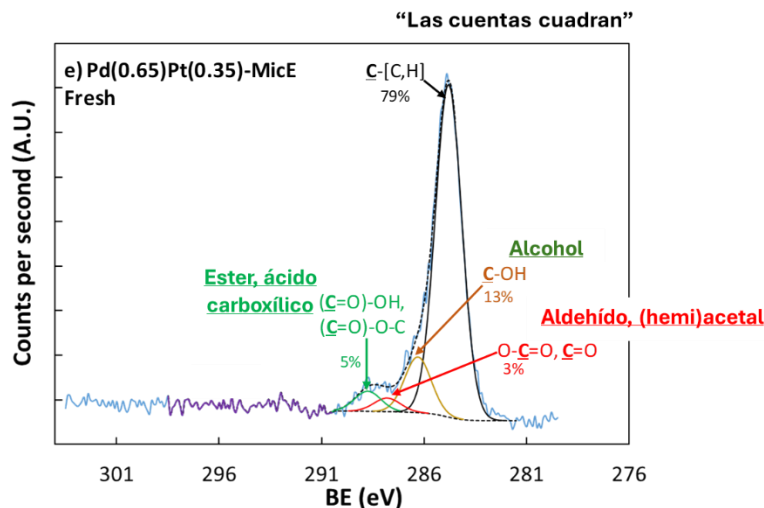
¿Qué reportar?	¿Por qué?	Implicaciones de no hacerlo
9. Forma y tamaño (área) de la región analizada en la muestra.	Tiene un efecto sobre la intensidad de los picos grabados. Puede cambiar la composición registrada.	<input type="checkbox"/> Nubla la interpretación del estado químico de los elementos.



¿Qué reportar?	¿Por qué?	Implicaciones de no hacerlo
10. Energías de paso y paso energético usados durante los análisis.	Cambia la resolución e intensidad de los espectros.	Nubla la interpretación del estado químico de los elementos.
11. Orden de registro de los espectros.	Permite verificar si la muestra se degrada durante el análisis o si se va cargando en función del tiempo.	Pone dudas sobre la calidad de los espectros.

## Cuantificación elemental y especiación química

### Prácticas para nutrir un escepticismo saludable y hacer ESCA



Nota. Tomado de “*Synergetic Behavior of TiO<sub>2</sub>-Supported Pd(z)Pt(1-z) Catalysts in the Green Synthesis of Methyl Formate*”, V.G. Baldovino-Medrano *et al.*, 2016, *ChemCatChem*, 8(6), 1157-1116.

#### Primeros pasos:

- ✓ Informarse.

Ejemplo: Energías de enlace de especies químicas de carbono, oxígeno y nitrógeno\*

Elemento y Función	Position [eV]	Compound of reference
<b>Carbon</b>		
C-(C,H)	284.8	Hydrocarbon, adventitious contamination
C-N, (C=O)-N-C	286.1	Amine; amide, peptidic link
C-O	286.3	Alcohol
(C=O)-O-C	286.8	Ester*
C=O, O-C-O	287.8	Aldehyde, (hemi)acetal
(C=O)-N-C, O=C-O-	288	Amide, peptidic link; carboxylate
(C=O)-O-C	289	Ester*
(C=O)-OH	289	Carboxylic acid
<b>Oxygen</b>		
O=C-O-	531.1	Carboxylate
(C=O)-N	531.3	Amide, peptidic link
(C=O)-OH	531.8	Carboxylic acid
(C=O)-O-C	531.9	Ester*
C-OH, C-O-C-O-C	532.6	Alcohol, (hemi)acetal
(C=O)-O-C	533.4	Ester*
(C=O)-OH	533.4	Carboxylic acid
<b>Nitrogen</b>		
C-NH <sub>2</sub>	399.3	Amine
(C=O)-NH	399.8	Amide, peptidic link
C-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	401.3	Protonated amine

Nota. Tomado de “*XPS analysis of biosystems and biomaterials in Medical Applications of Colloids (E. Matijevic, ed.)*”, Genet M.J., Dupont-Gillain C.; Rouxhet P.G., 2008 *Springer*, Ch. 5, 177-307.

## Cuantificación elemental y especiación química

### Análisis de datos con sentido químico

#### Metodología de análisis de datos XPS para hacer ESCA

Ejemplo: Selección de un pico como referencia para corregir la escala BE

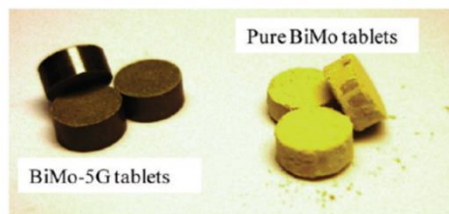


Figure 2. Pictures of pure bismuth molybdate and BiMo-5G tablets.

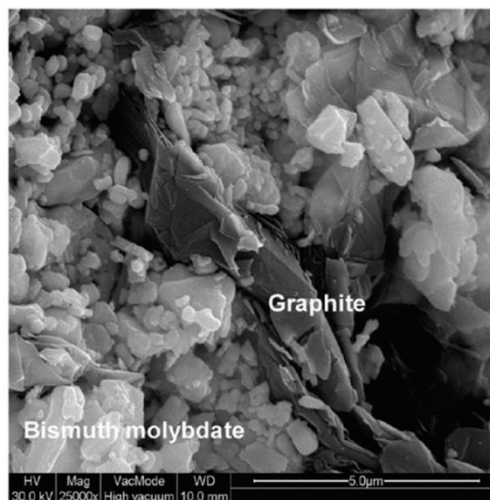


Figure 4. (a) Standard and (b) 10- $\mu\text{m}$  SEM images of the surface of a BiMo-10G tablet.

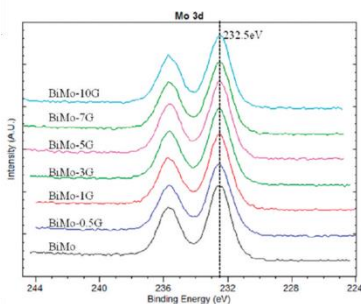
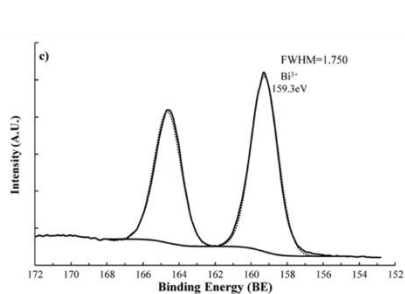


Figure 8. Superposition of the XPS Mo 3d spectra recorded on BiMo-xG catalysts.

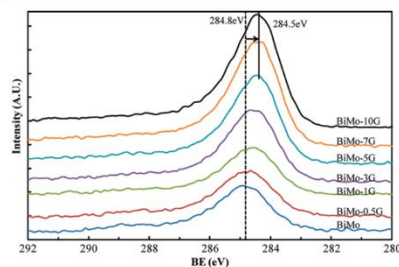


Figure 9. Superposition of the XPS C 1s spectra recorded on BiMo-xG catalysts.

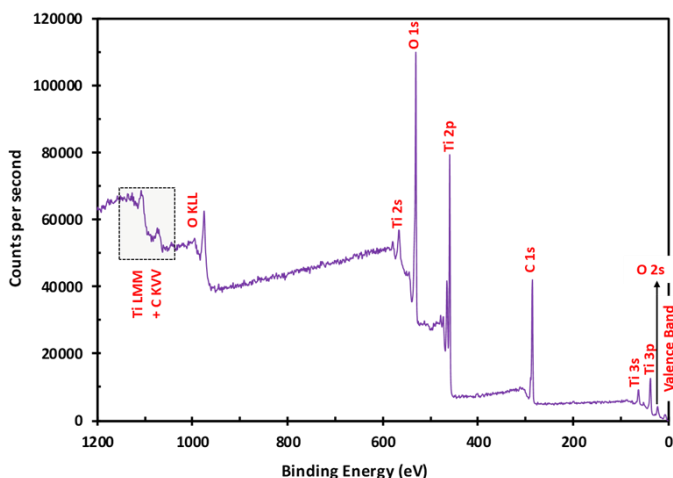
## Caso I: Análisis de TiO<sub>2</sub>

### Historia de las muestras

TiO<sub>2</sub> comercial, marca Degussa, tipo P-25 –la muestra se sacó de un tarro que estaba por ahí en el laboratorio antiguo del CICAT.

### Espectro general

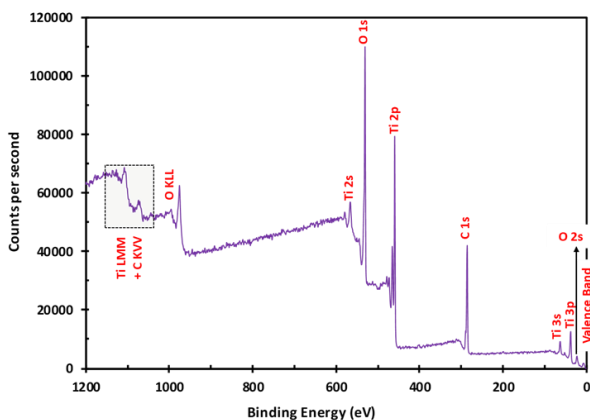
Grabado con Al Ka operada a 200 W, energía de paso = 100 eV, pasos de energía = 1.000 eV, área analizada ~ 2×2, presión en la cámara de análisis ~1×10<sup>-7</sup> Pa; Flood Gun operado a 58 mA y 2 eV. Equipo: Plataforma Acenteno-XPS/ISS/UPS, UIS.



Elementos encontrados: carbono, titanio y oxígeno.

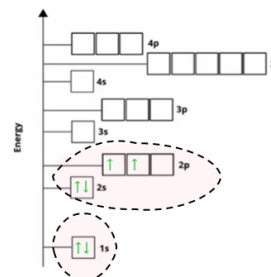
Nota. Adaptado de “X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS): principles and application for the análisis of photoactive materials”, P. Simon, V.G. Baldovino-Medrano, R. Wojcieszak, 2021, Springer Handbook of Inorganic Photochemistry, D. Bahnemann & A.O.T. Patrocínio (Eds), Springer Handbooks, Berlin.

### Picos XPS y configuración electrónica



### Electron configuration vs Orbital diagram for Carbon

**Carbon (C):**  
6 electrons  
 $1s^2 2s^2 2p^2$



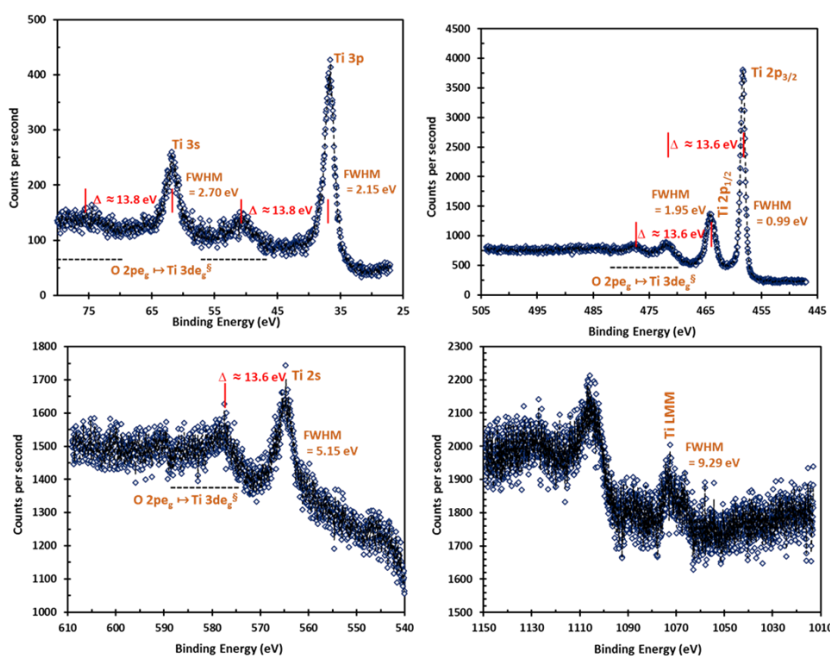
¿Dónde están en el espectro?

Nota. Adaptado de *Valence band electrons can also fill core holes or be emitted during KVV-type transitions* por Wikipedia ([https://en.wikipedia.org/wiki/Auger\\_electron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Auger_electron_spectroscopy)) y *Diagramme orbital du carbone (C), configuration électronique et électrons de valence* por Top Blogtenz (<https://topblogtenz.com/carbon-orbital-diagram-electron-configuration-and-valence-electron/>)

### Espectros de alta resolución para el titanio

Grabados con Al Ka operada a 100 W, energía de paso = 15 eV, pasos de energía = 0.050 eV, área analizada ~ 2x2, presión en la cámara de análisis ~ 1x10<sup>-7</sup> Pa; **No se usó Flood Gun.**

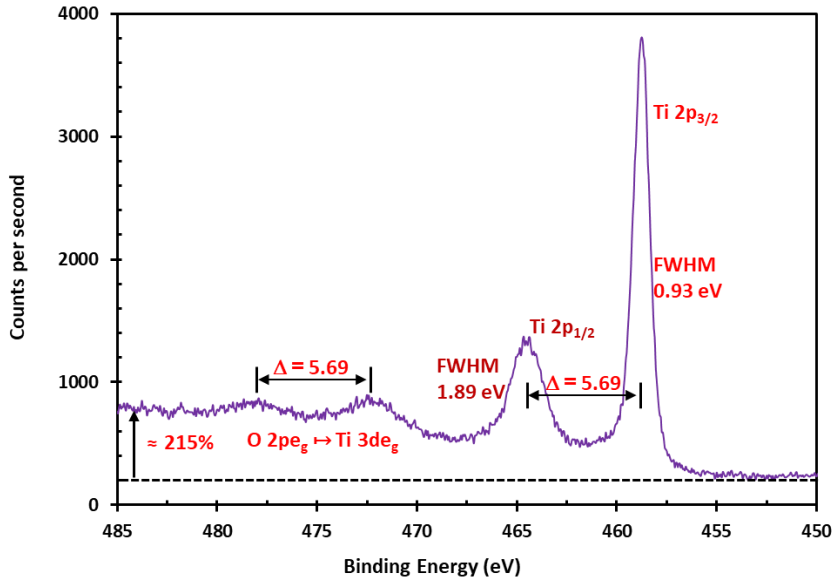
Equipo: Plataforma Acenteno-XPS/ISS/UPS, UIS.



En principio, cualquiera de estos picos se puede usar para cuantificar. ¿Cuál escogerías?

## Caso I: Análisis de TiO<sub>2</sub>

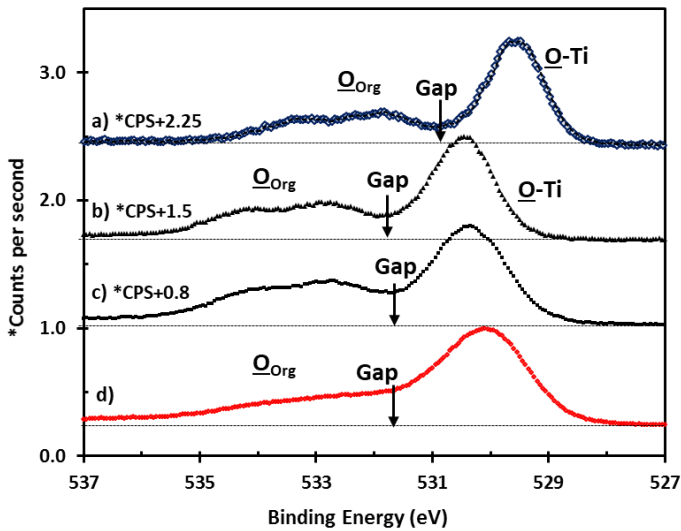
### Análisis de la región Ti 2p



Compare FWHM, separación de picos y aumento de la línea base. Observe la simetría de los picos

### Espectros de alta resolución para el oxígeno

Grabados con Al Ka operada: **a) 100 W y E<sub>paso</sub> = 15 eV**; **b) 100 W y E<sub>paso</sub> = 30 eV**; **c) 100 W y E<sub>paso</sub> = 16 eV**; **d) 200 W y E<sub>paso</sub> = 60 eV**. (a-c) No hubo FG y d) FG = 58 mA y 2 eV. Para todos: pasos de energía = 0.050 eV, área analizada ~ 2×2, presión en la cámara de análisis ~ 1×10<sup>-7</sup> Pa; Eje-y: conteos normalizados dividiendo por el número máximo de “cuentas” registrado para los cuatro espectros. Equipo: Plataforma Acenteno-XPS/ISS/UPS, UIS.

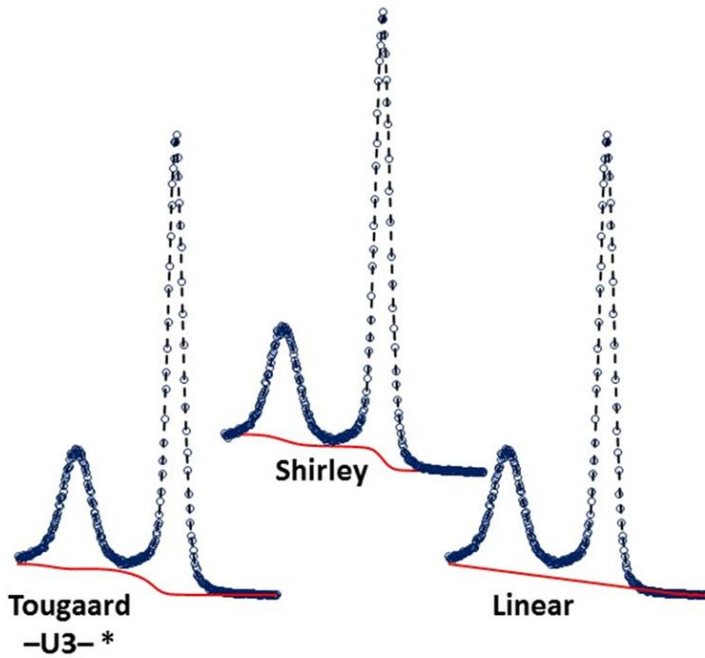


Describe sus observaciones y concluya  
→ Analice los efectos por cambios de conductividad eléctrica

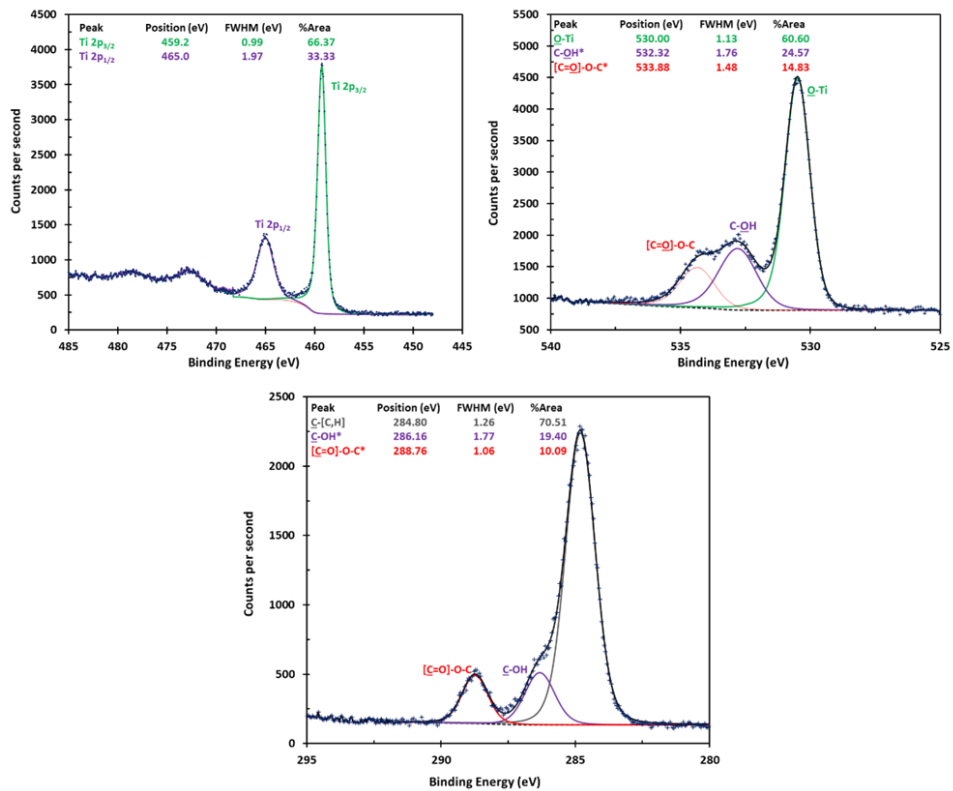
## Caso I: Análisis de TiO<sub>2</sub>

Análisis de la región Ti 2p: escogencia del modelo para simular el fondo del espectro

¿Cuál escogería?



Descomposición y comparación de los espectros de alta resolución



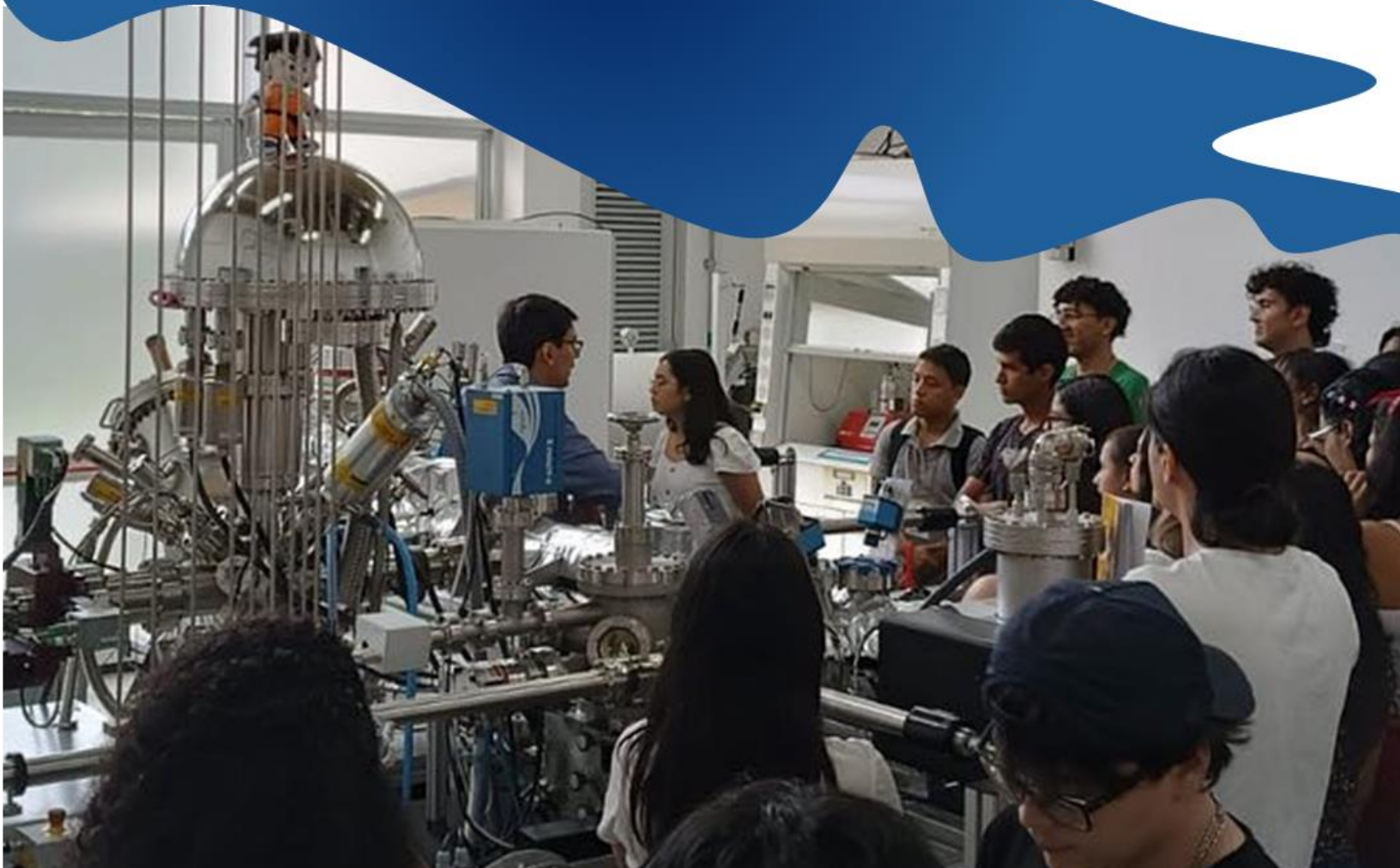
## Caso I: Análisis de TiO<sub>2</sub>

## Cuantificación con sentido químico

Core level	Peak	Species	Molar%	Molar ratio
C 1s	284.80	C-[C,H]	37.17	---
	286.16	C-OH	10.23	C-OH/C-OH $\approx$
	288.76	[C=O]-O-(C,H)	5.32	[C=O]-O-(C,H)/[C=O]-O-(C,H) $\approx$
O 1s	530.00	O-Ti	22.08	O-Ti/O-Ti $\approx$
	532.32	C-OH	9.38	C-OH/C-OH $\approx$
	533.88	[C=O]-O-(C,H)	4.88	[C=O]-O-(C,H)/[C=O]-O-(C,H) $\approx$
Ti 2p <sub>3/2</sub>	459.20		7.30	
Ti 2p <sub>1/2</sub>	465.00	O-Ti	3.65	O-Ti/O-Ti $\approx$

# TERCERA PARTE: INSTRUMENTACIÓN

Ing. Sergio Andrés Rincón Ortiz



## Espectroscopia fotoelectronica de rayos X – XPS

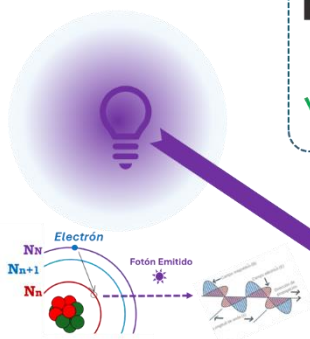
### Espectroscopia

Se basa en detectar **la absorción o emisión** de radiación **electromagnética** por parte de la **muestra** que queremos estudiar.

Fuente de luz

Muestra que queremos estudiar

Una forma de detectar



Un fotón con energía

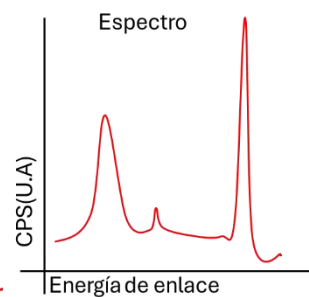
$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

Incidió sobre mi y emití un fotoelectrón de mi superficie con sus rashooooooooosss laser!!!!

Muestra



Detector / Analizador



### ¡Cosas para tener en cuenta!

1. XPS requiere vacío **ultra-alto (UHV)**

$10^{-12}$  a  $10^{-13}$   
(bares)

Lugar	Altura (km)	Presión (bar)
Nivel del mar	0	1.013
Piedecuesta	0.9	0.898
Monte Everest	8.848	0.337
Espacio exterior	<100	< $1.01 \times 10^{-13}$

2. Muestras (solidos) deben estar **secas y estables al vacío:**

- Desgasificación o sublimación contamina los espectrómetros
- Deterioro bombas de vacío y dispositivos electrónicos de la plataforma
- Contaminación por oxido en tubera, porta-muestras y porta-porta-muestras

**Corrosión de componentes del sistema instrumental**  
**Interferencia en la adquisición espectral**  
**Aumento de la presión base en cámara UHV**

3. Evitar **contaminantes peligrosos**

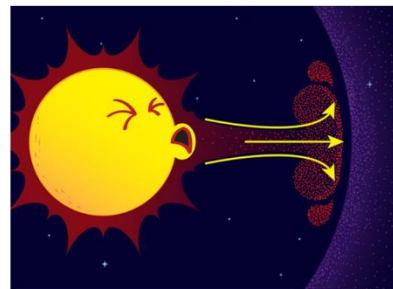
- Elementos **halógenos (Familia VIIA)** son altamente reactivos al ser liberados térmicamente.  
Friedrich, J. Mechanisms of plasma-polymer interactions. In: *The Plasma Chemistry of Polymers*. Springer, (2011)
- Muestras contaminadas con **solventes, humedad o compuestos volátiles.**  
Smith, G. C. XPS depth profiling and surface contamination. *Surf. Interface Anal.*, 2005, 37, 529-539.

## ¿Qué es el vacío?

El término **VACÍO** se puede utilizar para describir estas condiciones:

1) Ausencia completa de materia (volumen definido en el que los gases están casi ausentes, por ejemplo, el espacio interestelar)

2) Estado físico en el que la presión en un volumen definido es menor que en el entorno (por ejemplo, menor que la presión atmosférica)



## Clasificación del vacío

Vacío	Presión (mbar)	Densidad Numérica (m <sup>-3</sup> )	M.F.P. (m)	Colisión de Superficies Freq. (m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Tiempo de formación de monocapa(s)
Atmosferico	<b>760</b>	2.7×10 <sup>25</sup>	7×10 <sup>-8</sup>	3×10 <sup>27</sup>	3.3×10 <sup>-9</sup>
Bajo Vacío	10 <sup>-1</sup> - <b>10<sup>-3</sup></b>	3.5×10 <sup>19</sup>	0.05	4×10 <sup>21</sup>	2.5×10 <sup>-3</sup>
Alto Vacío	10 <sup>-3</sup> - <b>10<sup>-6</sup></b>	3.5×10 <sup>16</sup>	50	4×10 <sup>18</sup>	2.5
Muy Alto Vacío	10 <sup>-6</sup> - <b>10<sup>-9</sup></b>	3.5×10 <sup>13</sup>	50×10 <sup>3</sup>	4×10 <sup>15</sup>	2.5×10 <sup>3</sup>
Ultra Alto Vacío	10 <sup>-9</sup> - <b>10<sup>-12</sup></b>	3.5×10 <sup>10</sup>	50×10 <sup>6</sup>	4×10 <sup>12</sup>	2.5×10 <sup>6</sup> <b>(29 días!)</b>

## El camino medio libre

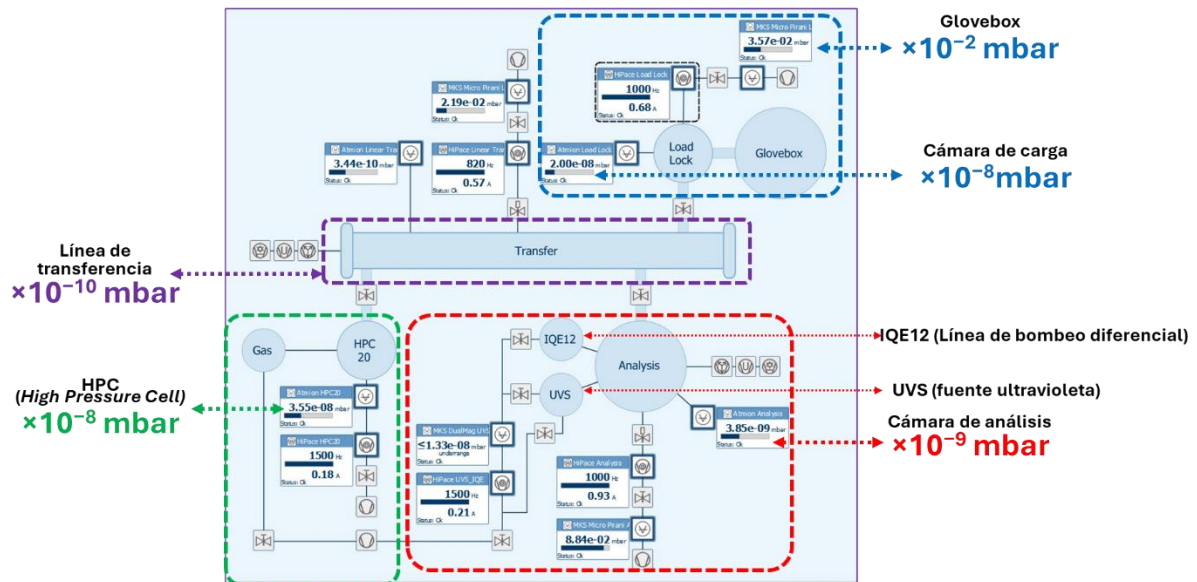
El camino libre medio es la distancia promedio que puede viajar una molécula de gas antes de chocar con otra molécula y está determinado por:

- Tamaño de molécula (2r)
- Presión (p)
- Temperatura (T)

$$\lambda_a = \frac{k}{\pi\sqrt{2}} \cdot \frac{T}{(2r)^2 p}$$

Vacuum range	Pressure in hPa (mbar)	Pressure in mmHg (Torr)	Molecules / cm <sup>3</sup>	Molecules / m <sup>3</sup>	Mean free path
Ambient pressure	1013	759.8	$2.7 \times 10^{19}$	$2.7 \times 10^{25}$	68 nm <sup>[2]</sup>
Low vacuum	300 – 1	225 – $7.501 \times 10^{-1}$	$10^{19} - 10^{16}$	$10^{25} - 10^{22}$	0.1 – 100 $\mu$ m
Medium vacuum	$1 - 10^{-3}$	$7.501 \times 10^{-1} - 7.501 \times 10^{-4}$	$10^{16} - 10^{13}$	$10^{22} - 10^{19}$	0.1 – 100 mm
High vacuum	$10^{-3} - 10^{-7}$	$7.501 \times 10^{-4} - 7.501 \times 10^{-8}$	$10^{13} - 10^9$	$10^{19} - 10^{15}$	10 cm – 1 km
Ultra-high vacuum	$10^{-7} - 10^{-12}$	$7.501 \times 10^{-8} - 7.501 \times 10^{-13}$	$10^9 - 10^4$	$10^{15} - 10^{10}$	1 km – $10^5$ km
Extremely high vacuum	$<10^{-12}$	$<7.501 \times 10^{-13}$	$<10^4$	$<10^{10}$	$>10^5$ km

## Introducción al vacío

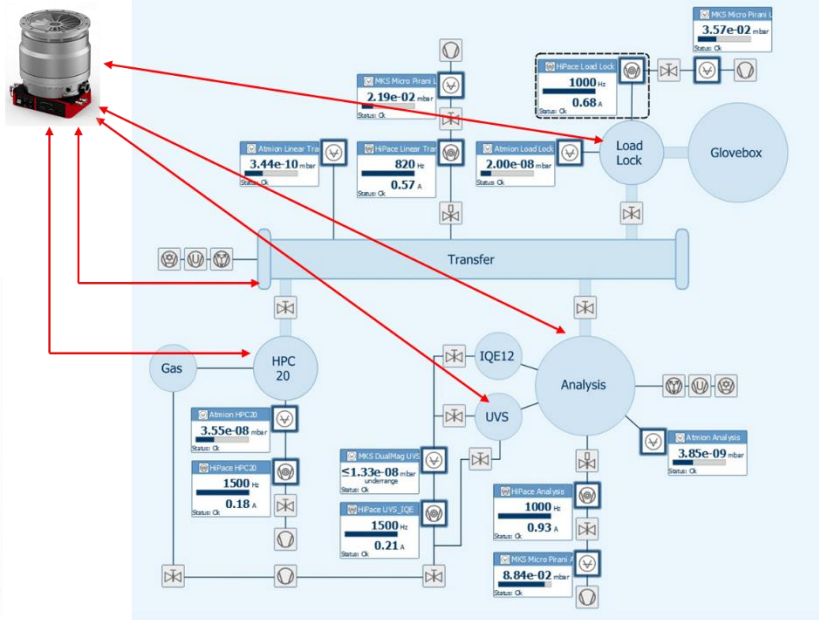
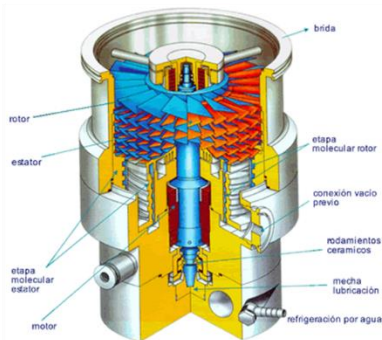




## Bombas turbomoleculares – HiPace



Bomba scroll  $\times 10^{-2}$  mbar  $\rightarrow$   $\times 10^{-8}$  mbar



Se utiliza una bomba turbomolecular para obtener y mantener un alto vacío.

Estas bombas funcionan según el principio que implica que a las moléculas en fase gas se le puede dar impulso en la dirección deseada mediante colisiones repetidas con una superficie sólida en movimiento.

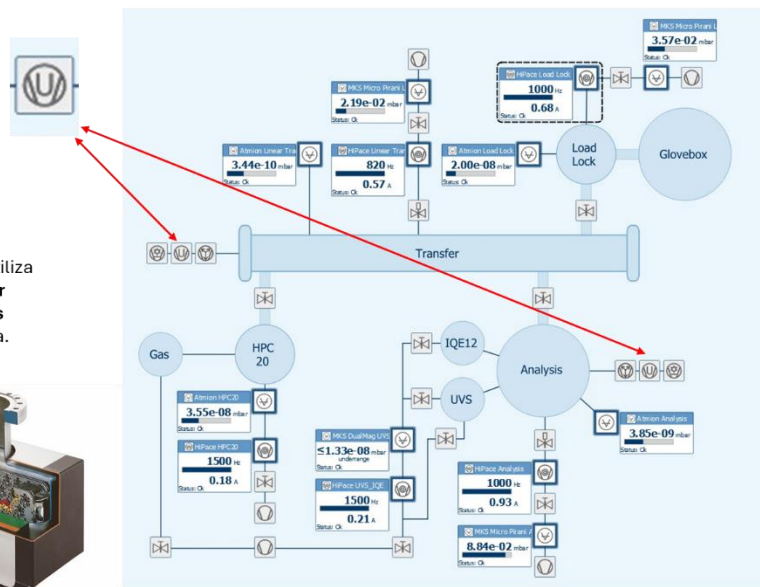
Un rotor de ventilador que gira rápidamente (50000-100000 rpm) “golpea” las moléculas de gas desde la entrada de la bomba hacia el escape para crear o mantener vacío.

## Bombas de iones (Ion Pump)



$\times 10^{-6}$  mbar  $\rightarrow$   $\times 10^{-10}$  mbar

Una bomba de iones (no tiene partes móviles), utiliza **campos eléctricos y magnéticos** para **ionizar moléculas residuales** del vacío y **capturarlas permanentemente** en una estructura metálica.

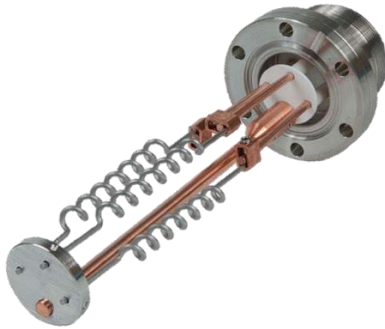


### Interior de una bomba de iones (Ion Pump)



### Bombas de titanio sublimado

Una bomba estática que ayuda a refinar el vacío



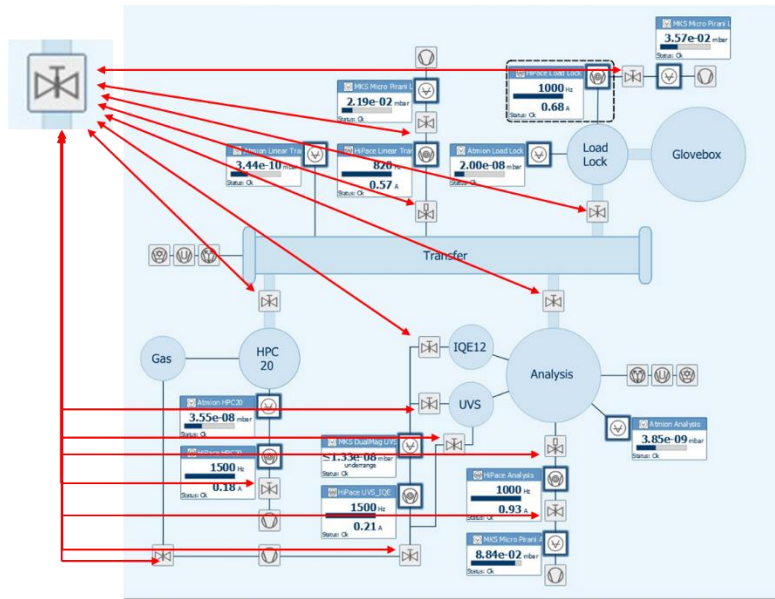
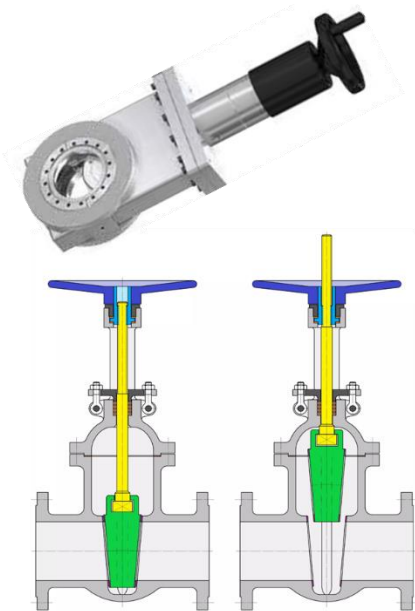
Filamento de titanio a través del cual pasa periódicamente una alta corriente (típicamente alrededor de 40 A)

El titanio sublima y recubre las paredes de la cámara circundante

Los componentes del gas residual en la cámara que chocan con la pared de la cámara reaccionan con el titanio para formar productos sólidos estables.

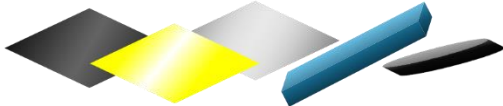


## Válvula de gaveta

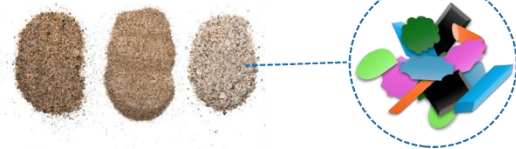


## Preparación de la muestra

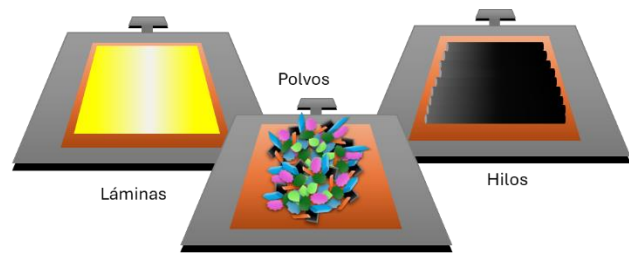
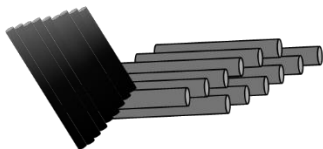
1. Láminas (metales, semiconductores, películas delgadas)



2. Polvos



3. Hilos o filamentos (nanohilos, fibras metálicas, polímeros)



## Preparación de la muestra – Prensa hidráulica

Compactar **polvos sólidos** en pastillas para mejorar el análisis **XPS**

### Ventajas

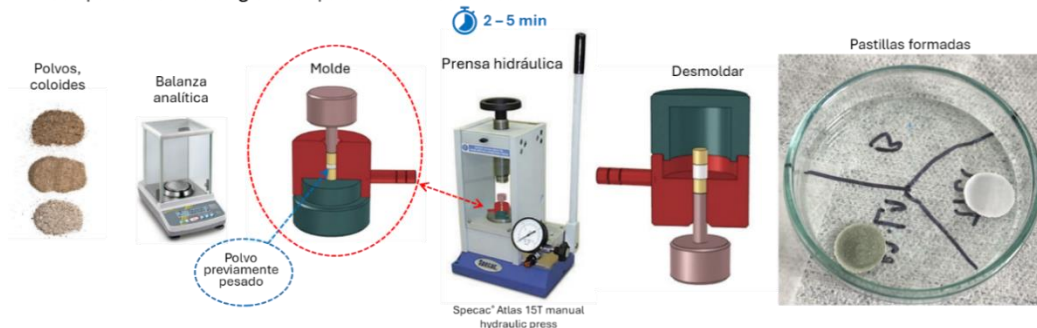
Mejora la **cohesión mecánica** y la **conductividad eléctrica**.

Permite análisis **limpios y reproducibles**.

Compatible con uso en **glovebox** para muestras sensibles.

### Aplicaciones típicas:

Catalizadores (ej. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
 Polvos cerámicos (ej. CeO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>)  
 Materiales porosos (MOFs, COFs)



## Preparación de la muestra: esquema

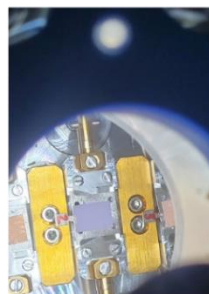
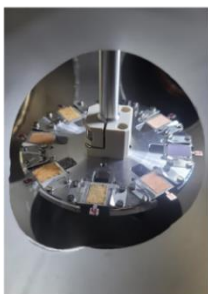
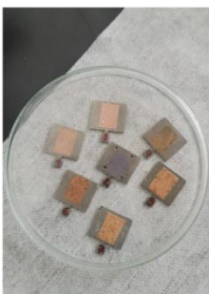
Recepción de muestras y montaje de muestras en porta-muestras

Muestras preparadas en y almacenadas en cajas petri para no contaminar

Muestras en la cámara de carga, en condiciones de alto vacío.

Muestras en la línea de transferencia, en condiciones de alto vacío.

Muestras en la cámara de análisis, en condiciones de alto vacío.



1

2

3

4

5

## Preparación de la muestra: Glovebox

### Preparación y transferencia de muestras bajo atmosfera inerte

#### Compuestos sensibles al oxígeno (O<sub>2</sub>)

- Metales alcalinos
- Sulfuros metálicos
- Complejos organometálicos

*Generando especies superficiales no representativas del estado activo real*

#### Muestras sensibles a la humedad (H<sub>2</sub>O)

- Sales higroscópicas
- Perovskitas halogenados
- Sólidos porosos

*La absorción de agua modifica la química superficial, interfiere con el vacío y puede causar descomposición.*

#### Materiales de baterías o electrodos en estado reducido

- Electrodos de Li intercalado
- Ánodos de sodio o magnesio en estado cargado
- Electrolitos sólidos o sólidos-electrolito interfaces (SEI)

*La transferencia al aire destruye la interfaz electroquímica real y promueve reacciones redox no deseadas.*

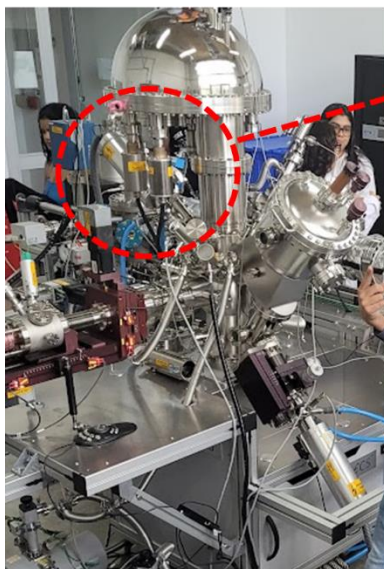
#### Muestras recién funcionalizadas o capas delgadas reactivas

- Monocapas autoensambladas sobre Au, Ag
- Films depositados por ALD o CVD sensibles
- Materiales orgánicos dopados o polielectrolitos

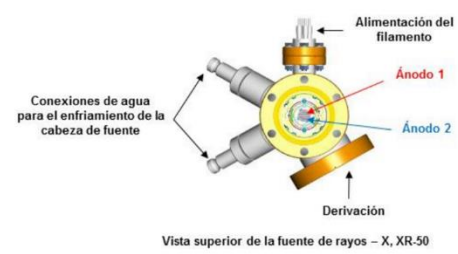
*La exposición al aire provoca desdopaje, oxidación o reorganización superficial.*



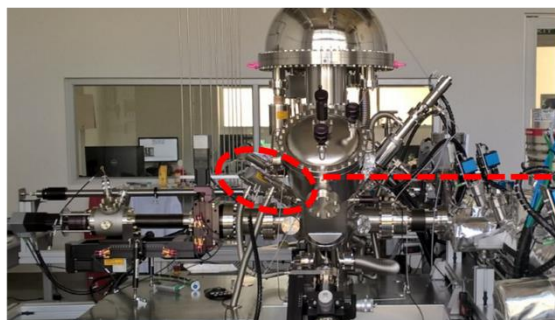
## Fuente de rayos X – XR50



Cabeza de la fuente de rayos – X, XR-50

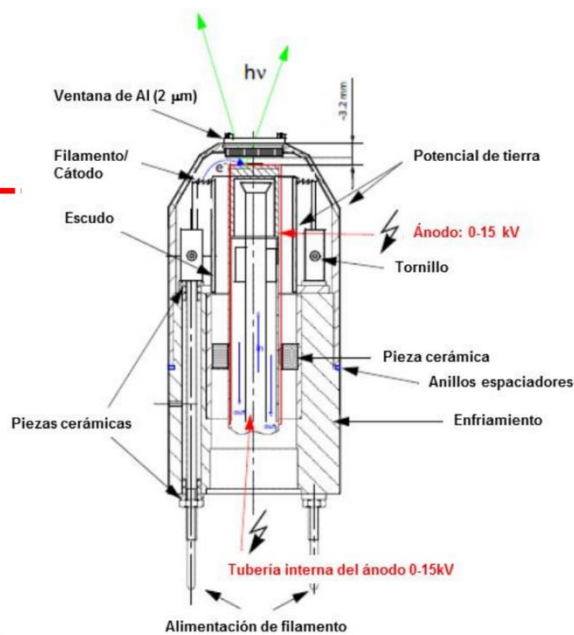


Vista superior de la fuente de rayos – X, XR-50



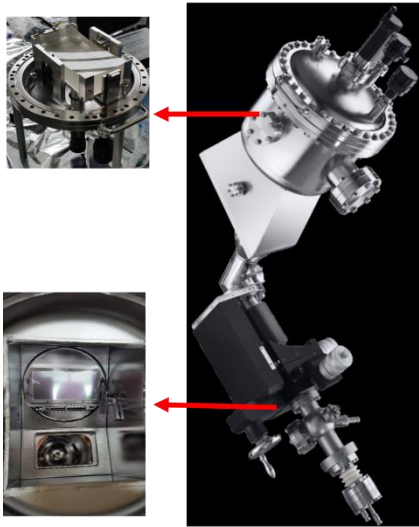
Tipos de ánodos - Fuentes de Rayos X

Ánodo	Radiación	Energía (eV)	FWHM (eV)
Mg	K $\alpha$	1253.6	0.7
Al	K $\alpha$	1486.6	0.85
Zr	L $\alpha$	2042.4	1.6
Ag	L $\alpha$	2984.3	2.6
Ti	K $\alpha$	4510.9	2.0
Cr	K $\alpha$	5417	2.1

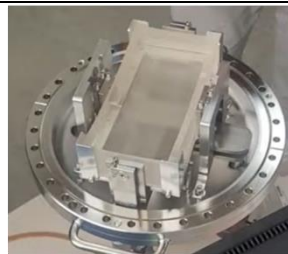
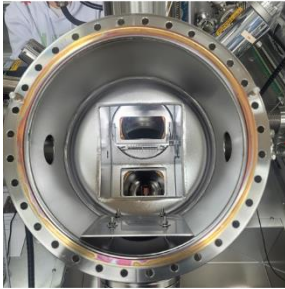
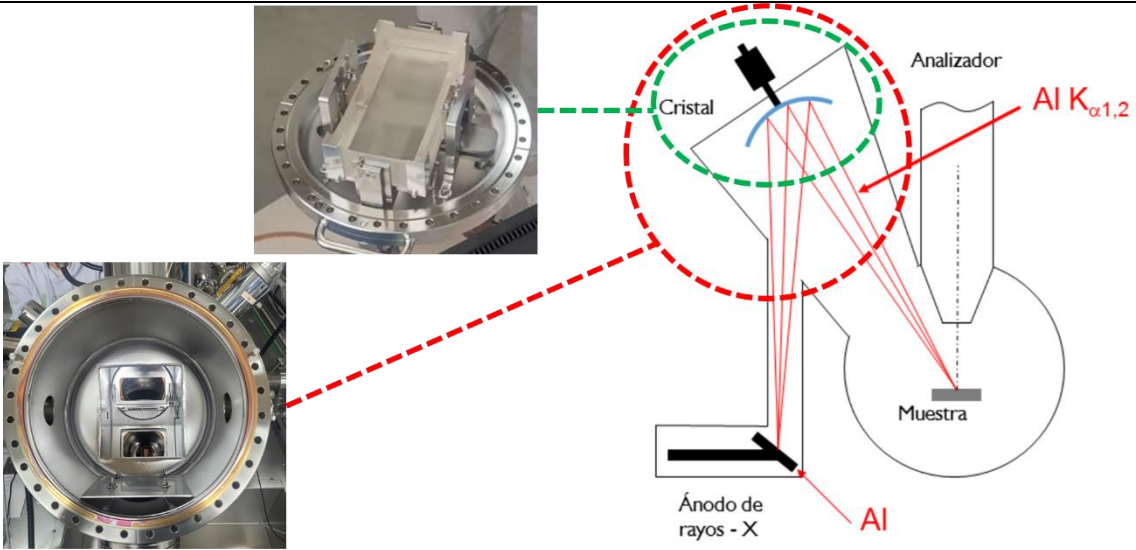
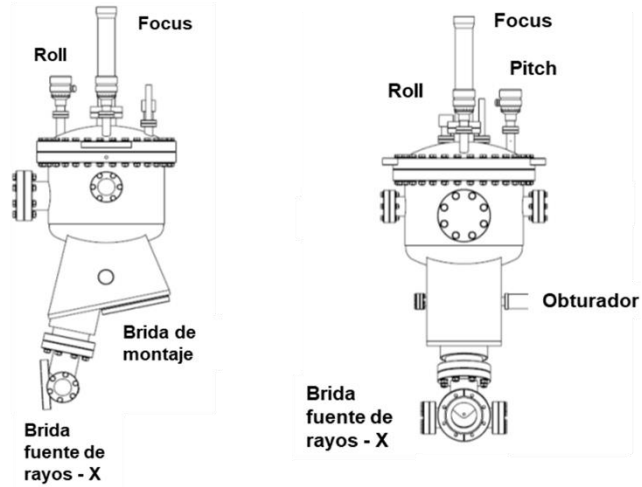


Nota. Adaptado de “Monochromatized Ag L X-rays as a source for higher energy XPS”, K. Yates, R. H. West, 1983, *Surf and Int Anal* 5 (1983) 133 – 138.

## Monocromador plataforma XPS – SurfLab

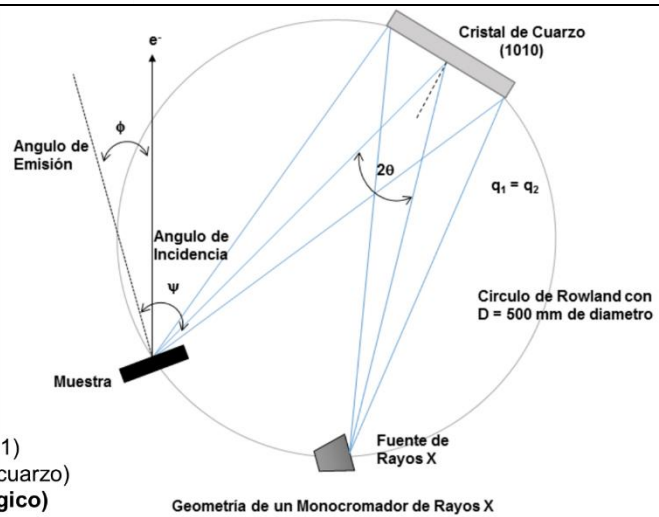


XR-50 con monocromador

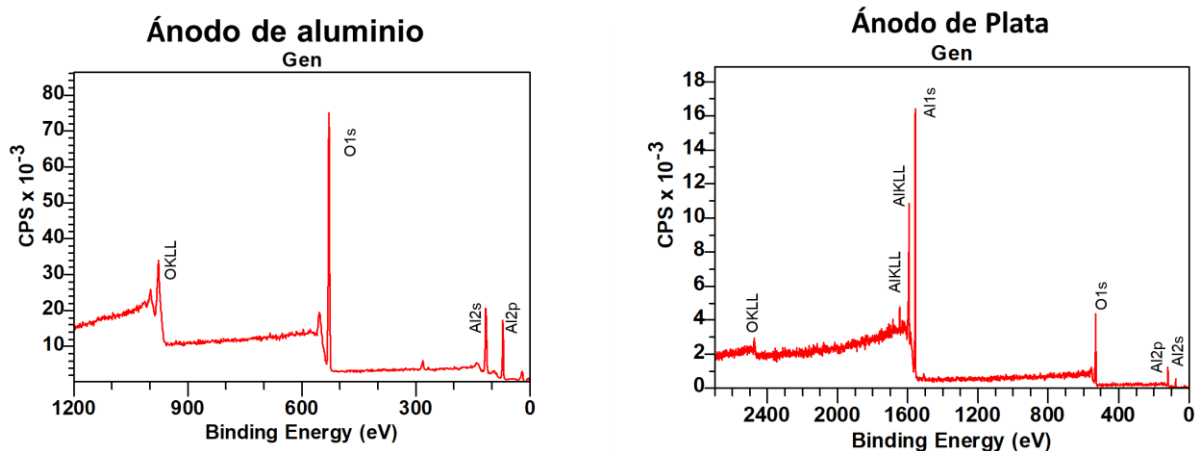


$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

- $n$  = orden de difracción (normalmente 1 en XPS)
- $\lambda$  = longitud de onda de la radiación deseada ( $K\alpha_1$ )
- $d$  = espaciado interplanar del cristal (ej. Si(111) o cuarzo)
- $\theta$  = ángulo de incidencia/reflexión (el **ángulo mágico**)

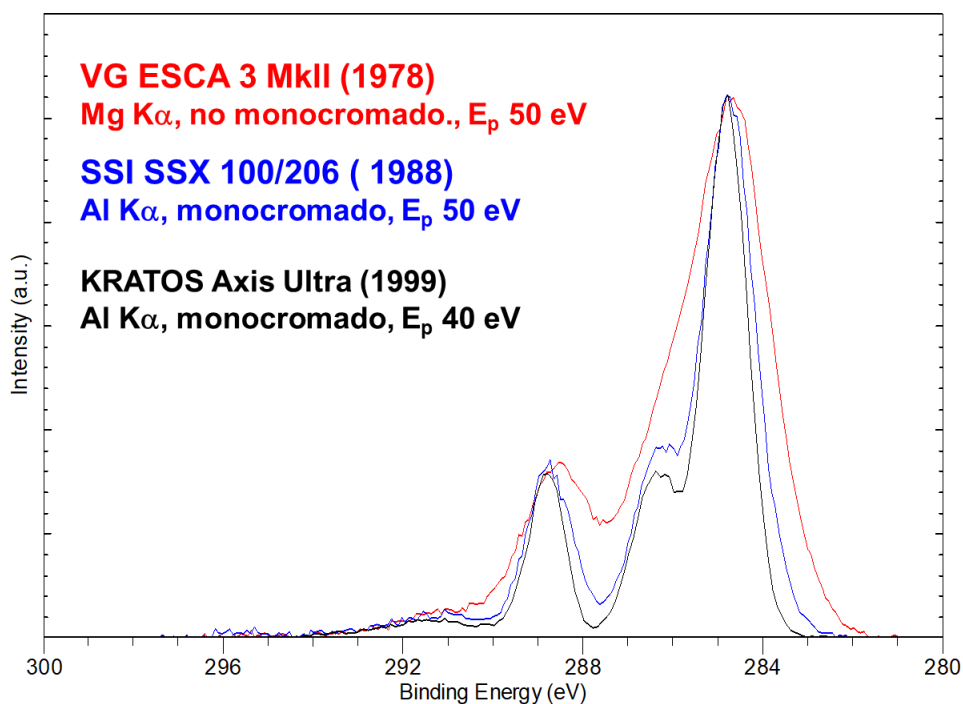


## Ánodos de rayos X plataforma XPS - SurfLab



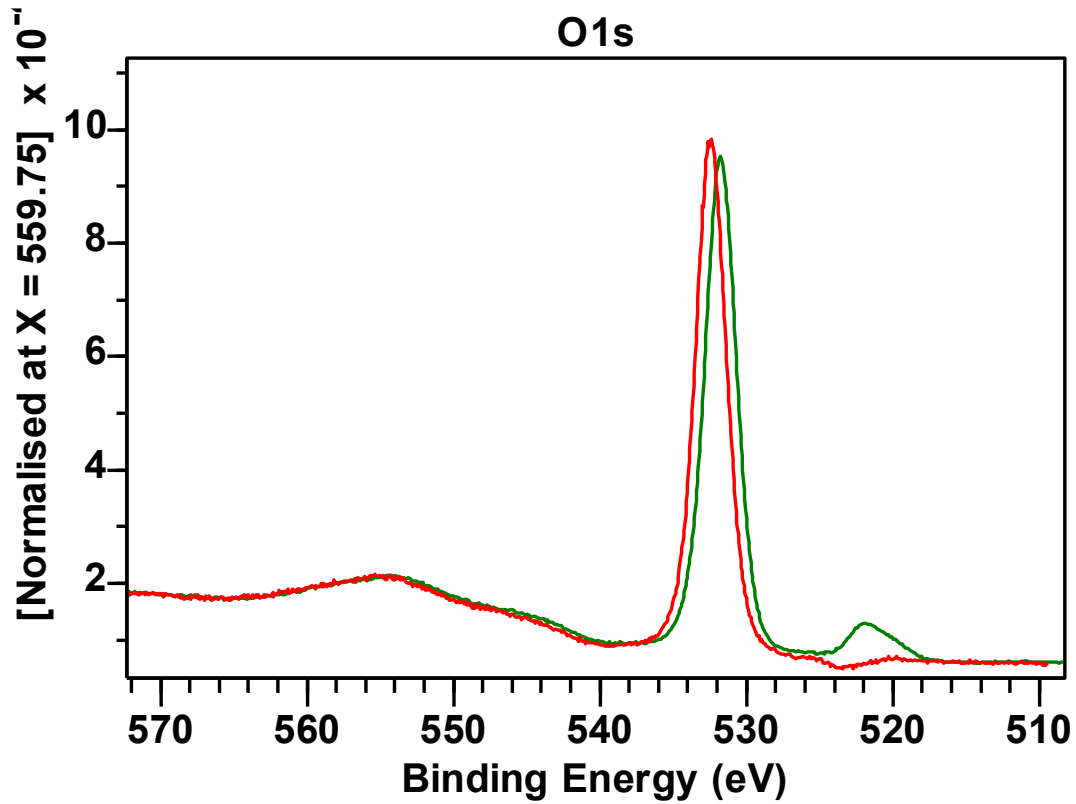
## Efecto de la monocromatización

### C 1s de Polietilentereftalato - PET



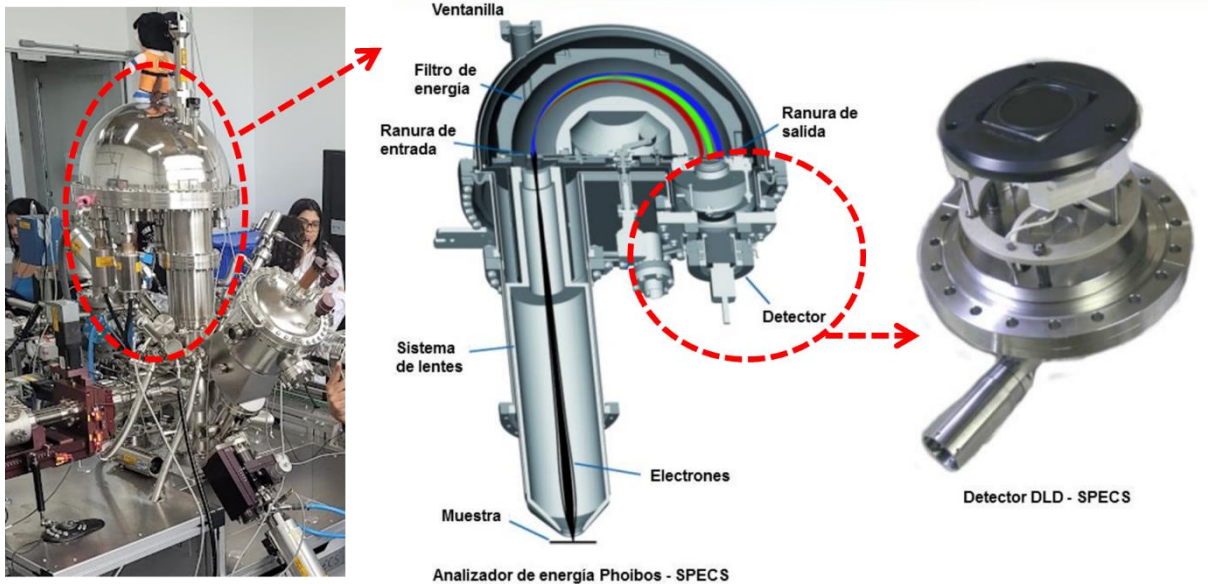
La monocromatización reduce el ancho de la señal K<sub>a1,2</sub>, y la contribución K<sub>a2</sub> es drásticamente reducida

## Efecto de la monocromatización

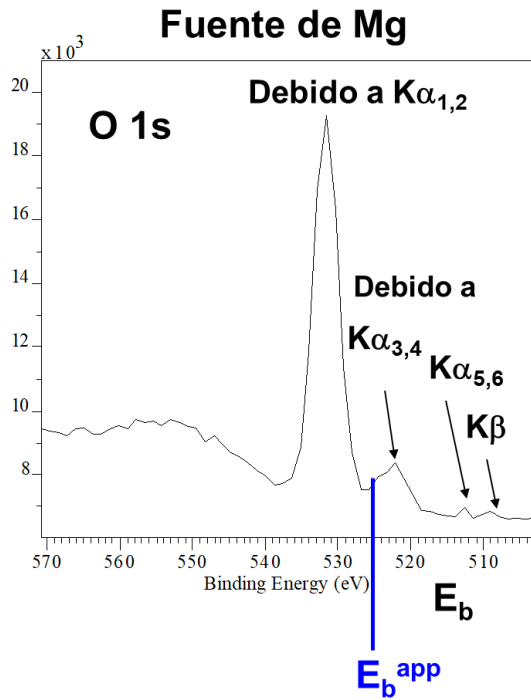


Gráfica normalizada – Experimento-SurfLab UIS

## Analizador PHOIBOS plataforma XPS - SurfLab



Satélites debidos a la fuente



$K_{\alpha 1,2}$

$$E_k = h\nu - E_b$$

$K_{\alpha 3,4}$

Real

$$E_k^s = h\nu^s - E_b$$

Apparent

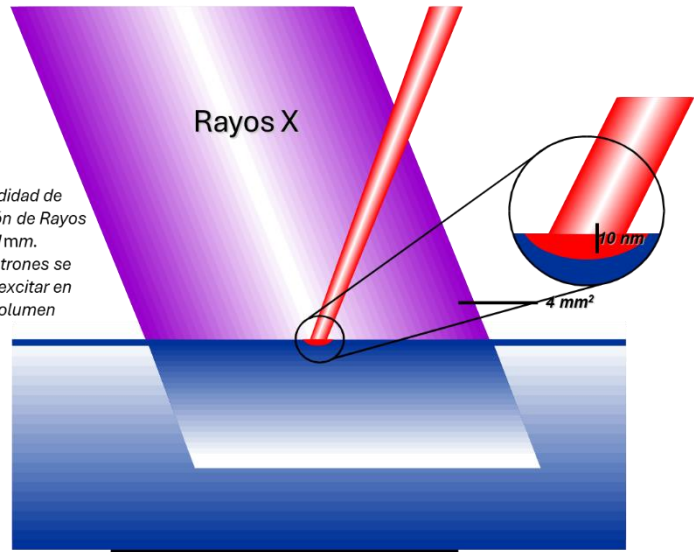
$$E_b^{app} = h\nu - E_k^s$$

$$= h\nu - h\nu^s + E_b$$

Perfiles de profundidad

**Decapar**

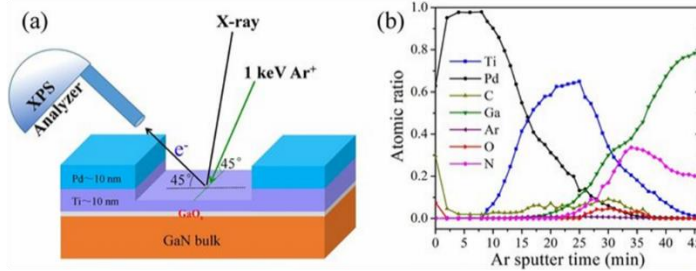
Retirar por iones altamente energéticos capas superficiales que cubre un objeto.



Profundidad de penetración de Rayos X ~1mm.  
Los electrones se pueden excitar en este volumen

Area de excitación de los Rayos X ~2x2 mm<sup>2</sup>. Los electrones son emitidos de esta área

## Perfiles de profundidad con erosión de gases nobles



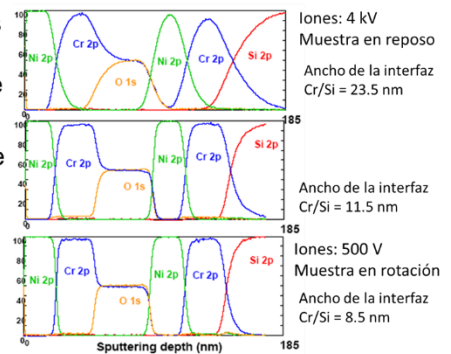
Se puede realizar en la plataforma XPS/ISS/UPS-A. Centeno de la UIS

**¡Ensayo destructivo!**  
**Complejo para polvos,**  
**preferible para láminas de**  
**películas delgadas**  
**No se hacen perfiles de**  
**profundidad a muestras con**  
**Cl; F; S**

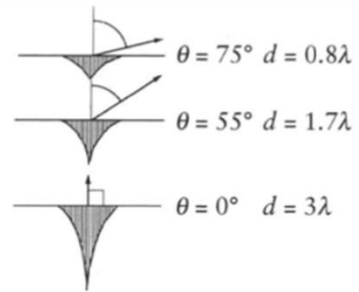
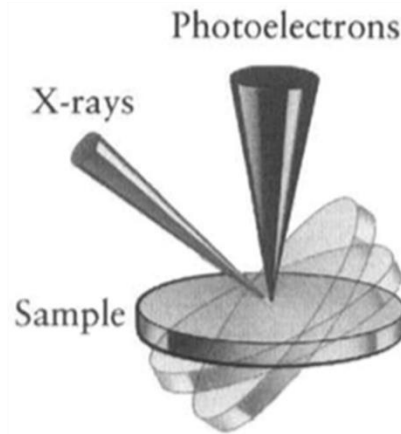
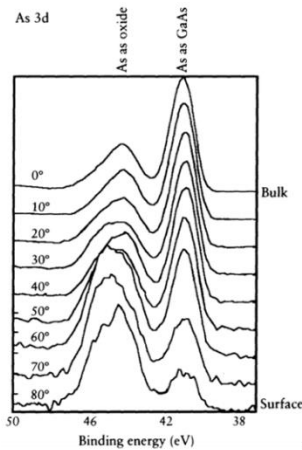
**OJO: Decapado máximo 1 μm**

## Factores que afectan un perfil de profundidad

- ❖ **Factor instrumental**
  - Adsorción de los gases residuales
  - Impureza en el haz de iones
  - Intensidad no uniforme del haz de iones
- ❖ **Características de la muestra**
  - Rugosidad original de la superficie
  - Erosión preferencial
  - Defectos superficiales
- ❖ **Erosión Preferencial**
  - Implantación de iones de Ar
  - Rugosidad inducida
  - Difusión y segregación



**Perfiles de profundidad no destructivos**

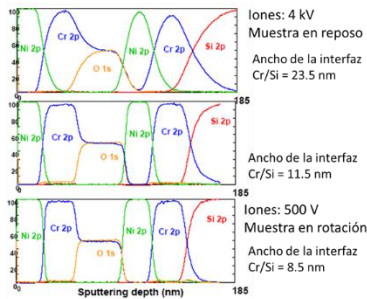


# Resolución angular

Se puede realizar en la plataforma XPS/ISS/UPS-  
A. Centeno de la UIS

**Utilidades de los perfiles de profundidad**

❖ **Variación de la composición elemental de la muestra en función de la profundidad**



❖ **Cálculo aproximado del grosor de una capa : Ecuación de Beer-Lambert**

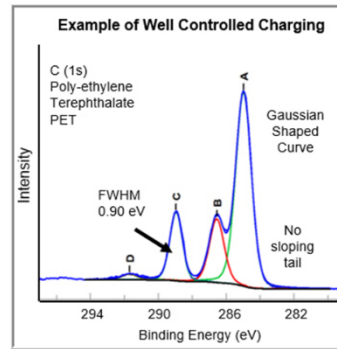
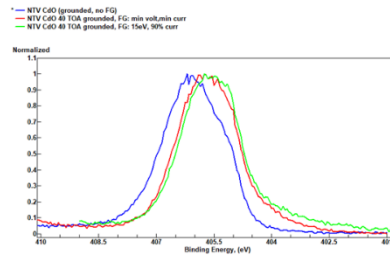
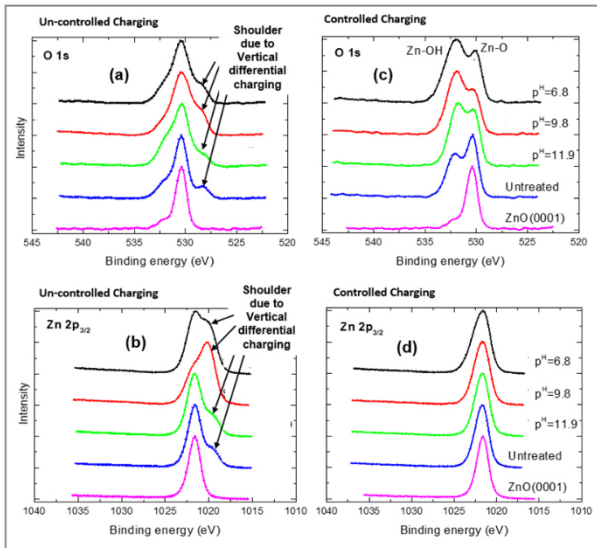
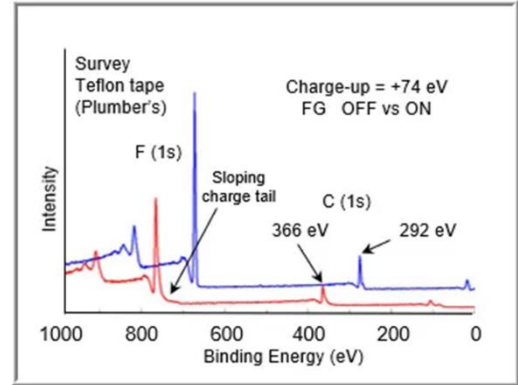
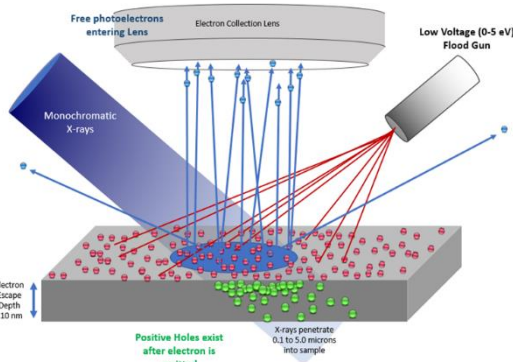
$$\frac{I_A}{I_B} = R = R^\infty \frac{[1 - \exp(-d/\lambda_{A,A} \cos \theta)]}{\exp(-d/\lambda_{B,A} \cos \theta)} \quad R = R^\infty \left[ \exp\left(\frac{d}{\lambda_{B,A} \cos \theta}\right) - \exp\left(\frac{d}{\cos \theta} \left[ \frac{1}{\lambda_{B,A}} - \frac{1}{\lambda_{A,A}} \right]\right) \right] \quad R^\infty = I_A^\infty / I_B^\infty$$

$$\ln[1 + R/R^\infty] = d/(\lambda_A \cos \theta)$$

$$d = \lambda_A \cos \theta \ln[1 + R/R^\infty]$$

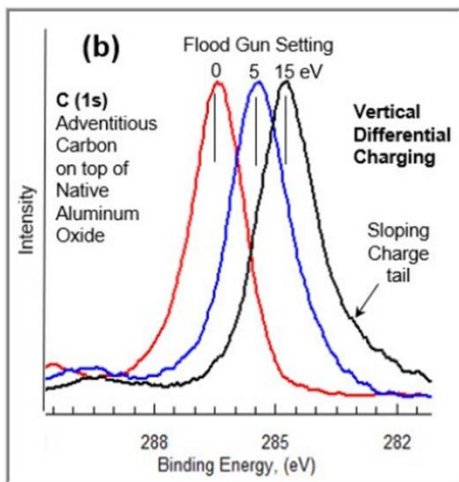
# Efecto de carga

Charge Compensation: Electron Distribution on Insulator using Flood Gun



**Parámetros de Operación**  
Corriente -FWHM  
Voltaje-Posición

## ¿Para qué sirve un espectro con efecto de carga?



Únicamente para una cuantificación elemental

Las muestras con carga no son útiles para especiación química

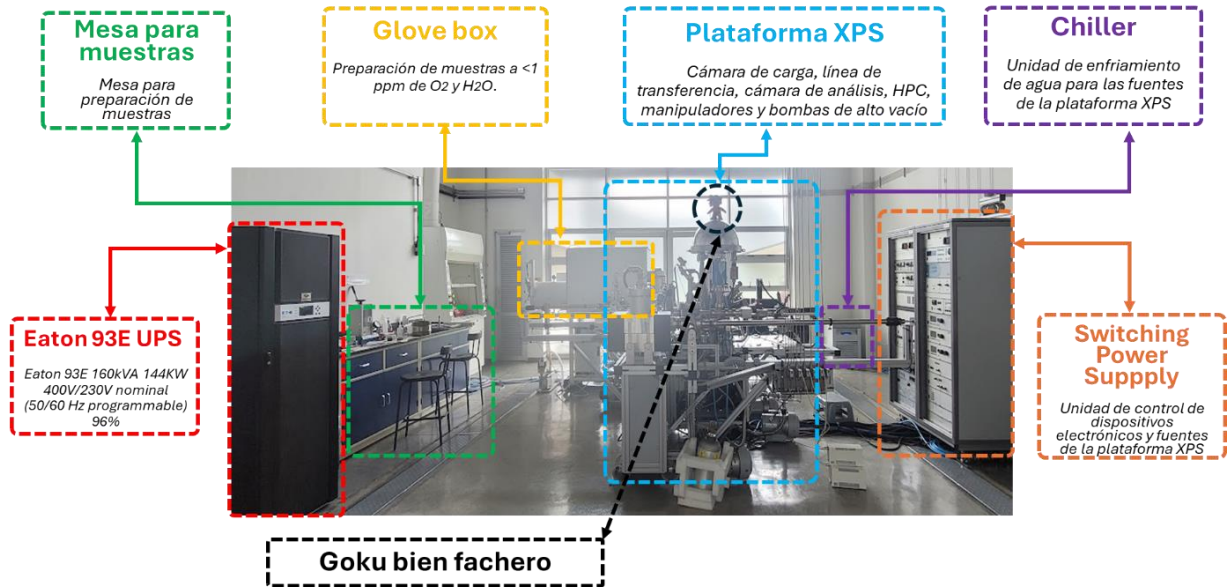
**¡Errores!**

## Parámetros de adquisición

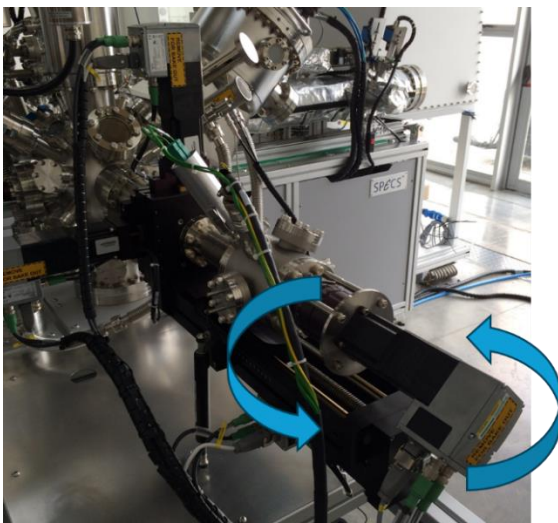
- ❖ Paso: 0.05
- ❖ Energía de paso: 20 eV
- ❖ Número de Scans: Mejorar relación señal ruido
- ❖ Parámetros de operación del Flood Gun

¡De un buen espectro depende la correcta interpretación de los datos!

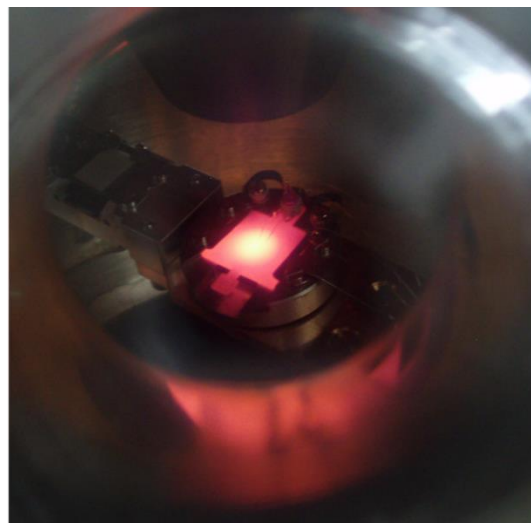
## ¿Qué hay en el laboratorio SurfLab?



## Otras formas de análisis de la muestra



Manipulador XPS de resolución angular



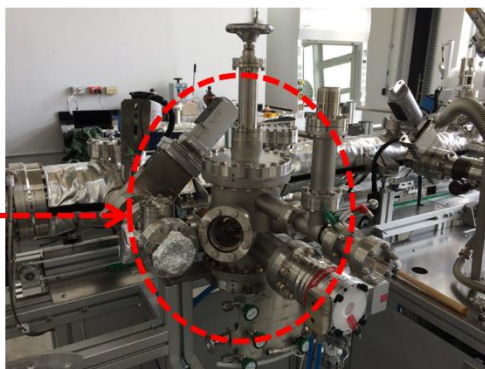
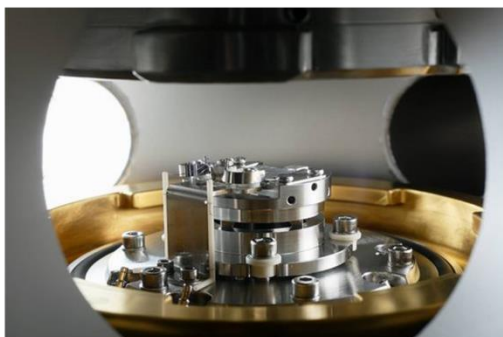
Calentamiento de la muestra *in situ* de la cámara de análisis

## Preparación de la muestra – HPC

**(High Pressure Cell) preparar y tratar muestras bajo condiciones controladas de presión y temperatura**

**Operación típica de la HPC:**

1. Montaje de la muestra sobre un porta-muestra.
2. Carga de la celda con gas reactivo ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ , etc.) a presiones desde 1 mbar hasta 1 atm.
3. Tratamiento térmico (temperaturas entre RT y  $\sim 800^\circ C$ ).
4. Enfriamiento y evacuación de la HPC.
5. Transferencia directa al analizador XPS sin exposición al aire (quasi in situ).



- Muchas superficies no están en su estado catalíticamente activo bajo condiciones de vacío.
- Permite observar estados intermedios, especies transitorias o reconstrucciones superficiales inducidas por presión y temperatura.
- Preserva condiciones más realistas de operación de materiales funcionales.

Tipos de muestras	Ejemplos	Objetivo
Catalizadores heterogéneos	Nanopartículas de Pt, Pd, Ni, Co soportadas sobre $Al_2O_3$ , $CeO_2$ , $SiO_2$ , etc. Catalizadores de conversión de $CO_2$ , reformado de alcoholes, hidrogenación	Activar el catalizador en condiciones realistas (ej. $H_2$ a 1 atm y $400^\circ C$ ) seguido de análisis XPS para estudiar cambios en la química superficial (oxidación/reducción, sinterización, recubrimiento de carbono, etc.).
Materiales de baterías u óxidos redox	Materiales de almacenamiento de energía y conversión	Reducir u oxidar el material en atmósferas controladas (ej. $O_2$ o $H_2$ a presión elevada), y estudiar el estado de oxidación mediante XPS post-tratamiento.
Materiales de captura o interacción con gases reactivos	MOFs, COFs, sílices funcionalizadas, carbones activados. Superficies funcionalizadas para adsorción selectiva de $NO$ , $CO$ , $SO_2$ .	Estudiar la adsorción de gases a alta presión, y luego analizar los cambios en los enlaces químicos, desplazamientos en los picos XPS o formación de especies superficiales.
Materiales metálicos expuestos a corrosión o pasivación	Aceros inoxidables, aleaciones de titanio o aluminio, recubrimientos anticorrosivos	Simular condiciones de corrosión húmeda o pasivación con vapor o gases corrosivos ( $O_2$ , $HCl$ , $SO_2$ ), para entender la evolución de las capas de óxidos o sulfuros.
Superficies funcionalizadas para sensores o biosensores	Películas con grupos carboxilo, amino, tio, etc., diseñadas para capturar analitos	evaluar cómo cambia la superficie al exponerla a gases o vapores como $NO_2$ , $NH_3$ , formaldehído, etc., que simulan condiciones de uso real.

# Nuestra plataforma XPS/ISS/UPS/A.Centeno

## Fuente de iones de baja energía

### ISS (LEIS) y ToF-SIMS: Principios generales

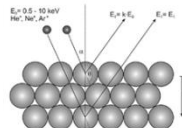


Fig. 2.1. Schematic of experimental conditions in LEIS.

- ✓ Colisiones elásticas → conservación del momento angular
- ✓ La energía adquirida por el ión que rebota y el ángulo de la colisión dependen del elemento en la superficie
- ✓ LEIS es sensible a los átomos presentes en 2 – 3 monocapas!!!

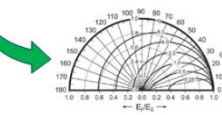


Fig. 2.2. Polar diagram representing Eq. (2.1). The energy ratio  $E_f/E_0$  is given for mass ratios  $q = m_2/m_1 = 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8$  and so on as a function of the scattering angle  $\theta$ . For  $\theta > 90^\circ$  there is only one value for the energy ratio.

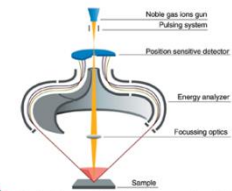
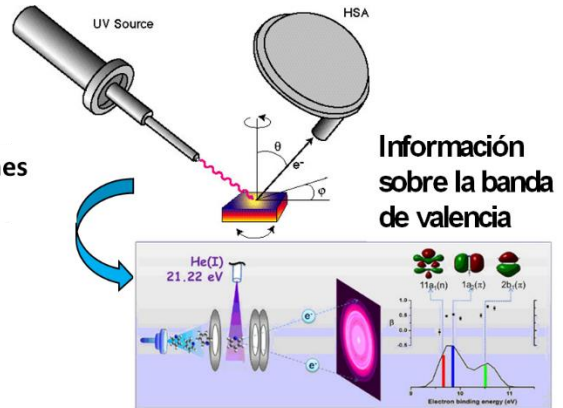


Figure 6. Schematic of a double toroidal energy analyzer (DTA). Since the primary ion beams in along the axis of the analyzer, all scattered ions that are analyzed have the same scattering angle ( $140^\circ$ ). The structure of the electrodes of the DTA is such that a large fraction of the energy spectrum is analyzed is possible.

H.H. Brongersma et al., Surface composition analysis by low-energy ion scattering, *Surface Science Reports* 62 (2007) 63–109



Fuente de iones He-I y He-II



Información sobre la banda de valencia

# CUARTA PARTE:

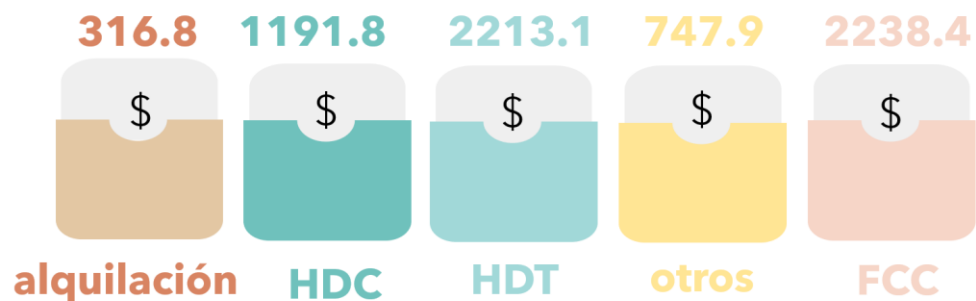
Caracterización de superficie en  
materiales catalíticos para  
diversas aplicaciones

Dr. Jorge Noé Díaz de León





## Situación del mercado

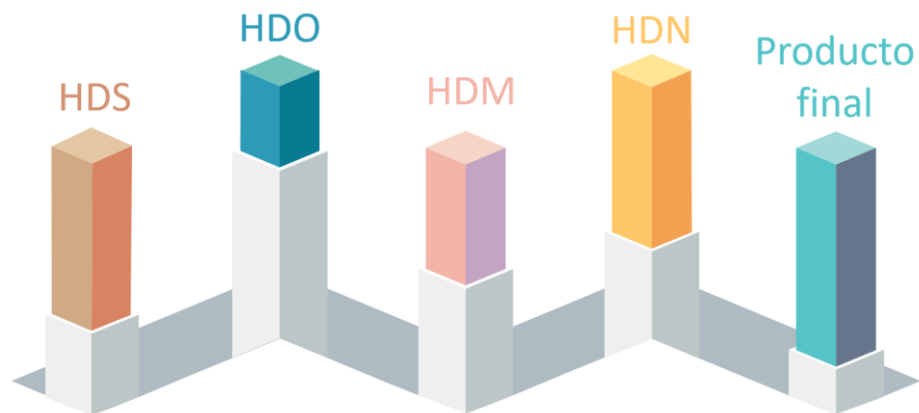


Millones de dólares

Nota. Adaptado de *Refinery Catalysts report* por Markets and Markets, 2019.



## Situación del mercado



Catalizadores Típicos CoMo, NiMo, NiW

Alta presión 75-150 bar, Alta temperatura 360°C -400°C

Nota. Adaptado de *Refinery Catalysts report* por Markets and Markets, 2019.



## Situación del mercado

Mercado de catalizadores de metales nobles  
(Platino, Paladio, Rodio, Iridio, Rutenio)

Se estimó que el mercado pasaría de 14.370 millones de USD en 2017 a 19.410 millones de USD en 2022

Se espera que el mercado de catalizadores para refinerías crezca de 4.000 millones de dólares en 2020 a 4.700 millones de dólares en 2025.

Nota. Adaptado de *Refinery Catalysts report* por Markets and Markets, 2019.



## Situación del mercado



Nota. Adaptado de *Distillate Hydrotreating Catalysts* por Shell (<https://www.shell.com/business-customers/catalysts-technologies/catalysts/refining-catalysts/distillate-hydrotreating.html>), *Hydroprocessing catalysts* por Albemarle (<https://www.albemarle.com/businesses/catalysts/hydroprocessing-catalysts/hydrotreating/nebula>) y *Catalysts licensing celestia brand story video* por Exxon móvil chemical ([https://www.exxonmobilchemical.com/en/library/library-detail/23055/catalysts\\_licensing\\_celestia\\_brand\\_story\\_video\\_lo\\_res\\_en](https://www.exxonmobilchemical.com/en/library/library-detail/23055/catalysts_licensing_celestia_brand_story_video_lo_res_en))



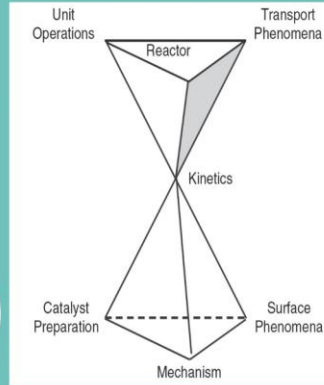
## Implementación y desarrollo

Fischer-Tropsch  
metano y alcoholes

Co, Fe, Ni, Ru

Reformación  
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$

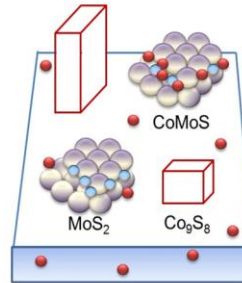
Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt



Hidrotratamiento  
Eliminar el S y N  
Ni, Co, Ru, Rh, Mo, W

Soportes típicos

$\text{Al}_2\text{O}_3$   
 $\text{TiO}_2$   
 $\text{ZrO}_2$   
 $\text{SiO}_2$   
Zeolitas  
SBAs  
HMS  
MCM



CoMoS<sup>®</sup> Model of  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) promoted  
By Co or Ni supported on alumina



## Materiales Catalíticos



Hidrosulfuración



Hidrogenación de  $\text{CO}_2$



Fotocatálisis

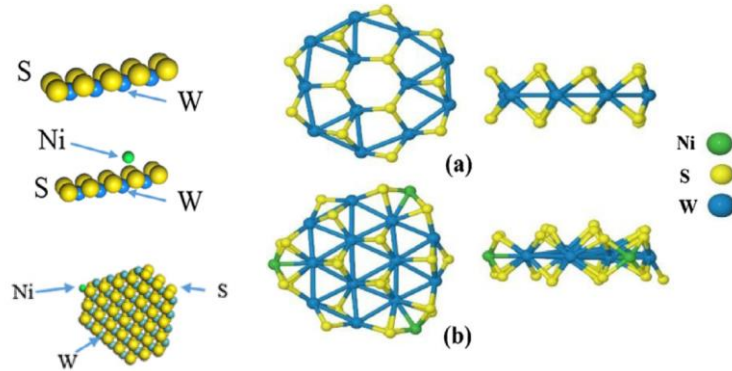


Deshidratación de  
alcoholes

## Hidrodesulfuración

Los catalizadores se componen de

Soporte  
Fases activas  
Promotores  
Aditivos

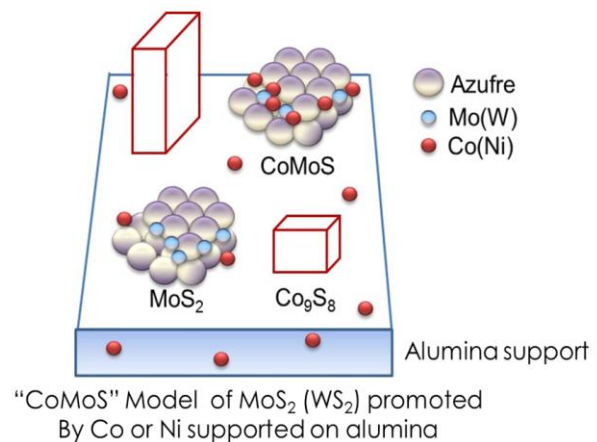


Nota. Adaptado de “*Insight of 1D  $\gamma$ - $Al_2O_3$  nanorods decoration by NiWS nano-slabs in ultra-deep hydrodesulfurization catalysts*”, J.N. Díaz de León, et al., 2015, *Journal of Catalysis*, 321 51–61.

## Hidrodesulfuración

Los catalizadores se componen de

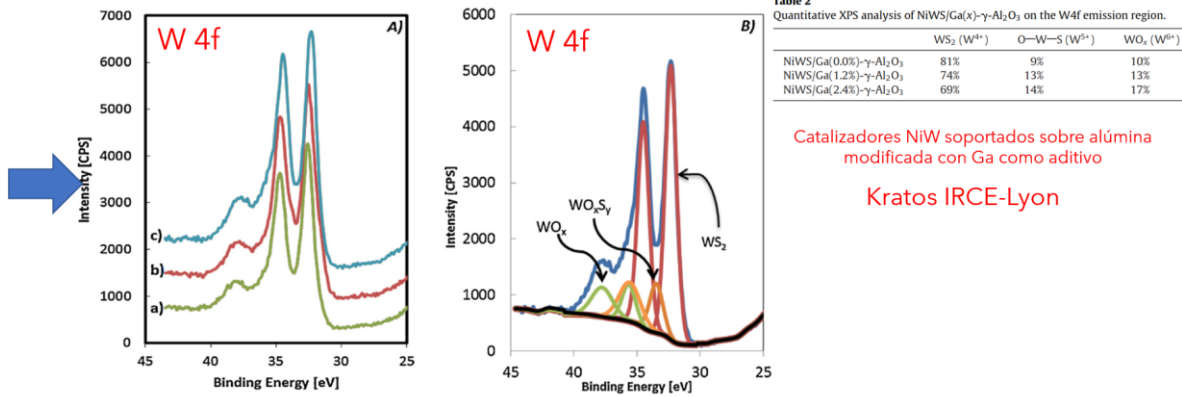
Soporte  
Fases activas  
Promotores  
Aditivos



## Hidrodesulfuración

### Identificación de estados de oxidación

#### Fases activas NiWS

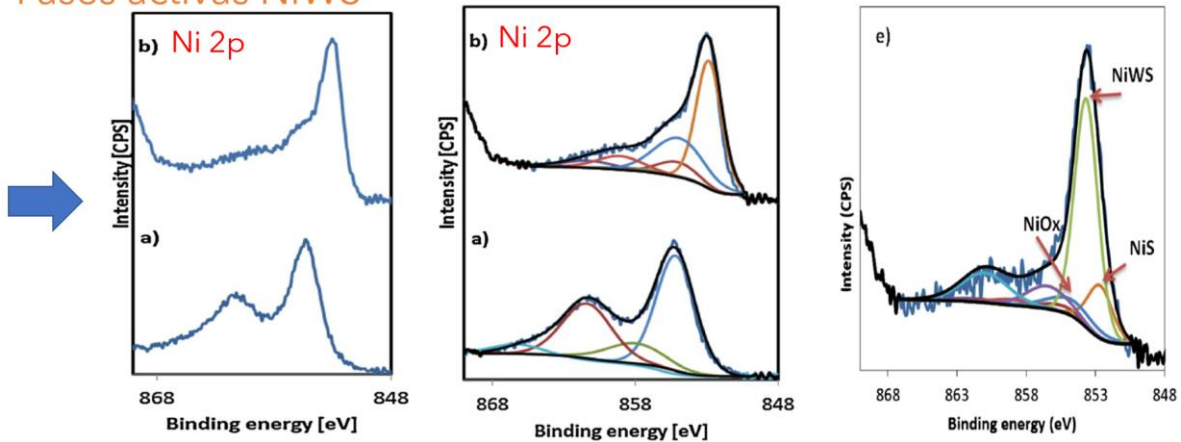


Nota. Adaptado de “Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, J.N. Díaz de León, *et al.*, 2012, *Journal of Molecular Catalysis: Chemical: A*, 363–364, 311–321.

## Hidrodesulfuración

### Identificación de estados de oxidación

#### Fases activas NiWS



Nota. Adaptado de “Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, J.N. Díaz de León, *et al.*, 2012, *Journal of Molecular Catalysis: Chemical: A*, 363–364, 311–321.

## Hidrodesulfuración

### Identificación de estados de oxidación

#### Fases activas NiWS

**Table 4**

Quantitative XPS analysis of NiWS/Ga(x)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Ni2p emission region.

Catalysts	%Area		
	NiO <sub>x</sub>	NiWS	NiS
Ni/Ga(1.2%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	-	-
NiS/Ga(1.2%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	-	84
NiWS/Ga(0%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	58	38
NiWS/Ga(1.2%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	63	36
NiWS/Ga(2.4%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	75	21

Nota. Adaptado de “Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, J.N. Díaz de León, *et al.*, 2012, *Journal of Molecular Catalysis: Chemical: A*, 363–364, 311–321.

## Hidrodesulfuración

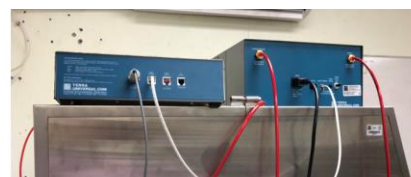
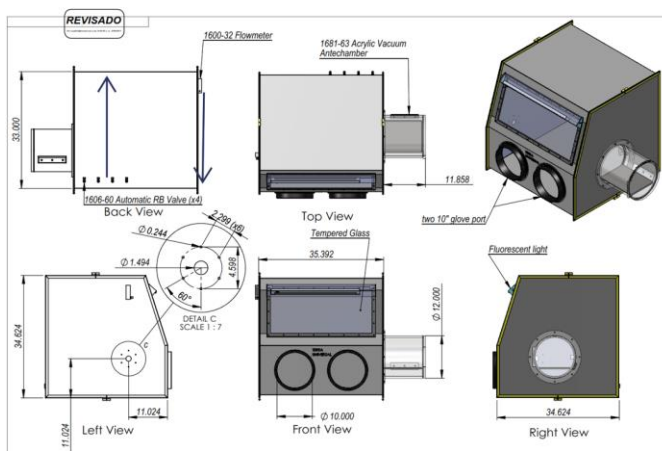
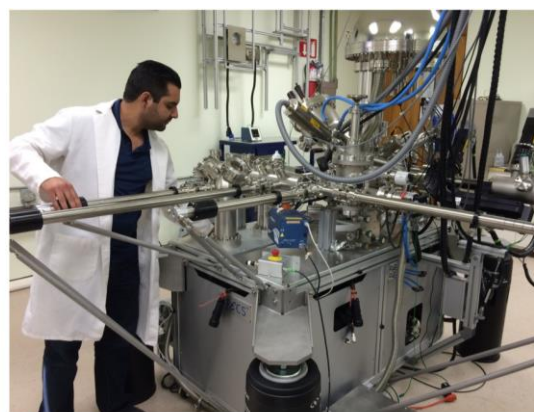
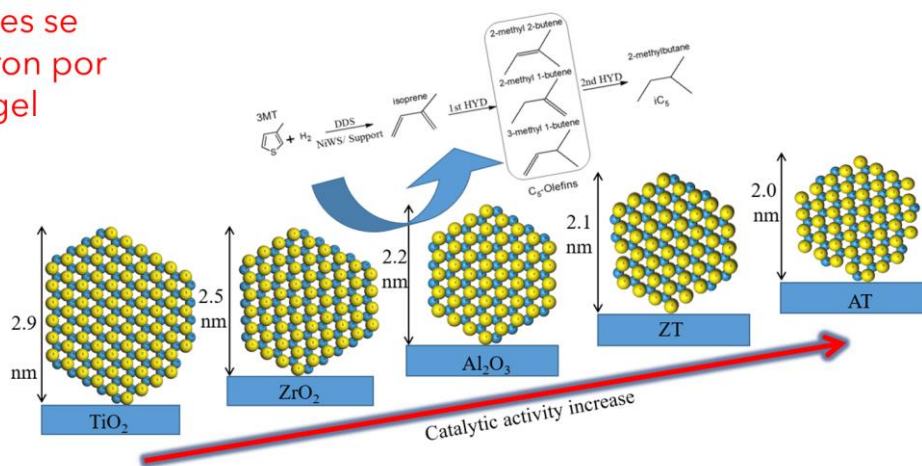
	Ni% HRTEM	At Ni (g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	NiWS XPS	Ni <sub>b</sub>
NiWS-Ga(0.0)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50	$1.54 \times 10^{+20}$	58%	$8.93 \times 10^{+19}$
NiWS-Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.05	$2.11 \times 10^{+20}$	75%	$1.58 \times 10^{+20}$



Nota. Adaptado de “Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, J.N. Díaz de León, *et al.*, 2012, *Journal of Molecular Catalysis: Chemical: A*, 363–364, 311–321.

## XPS de sulfuros

Soportes se prepararon por sol-gel

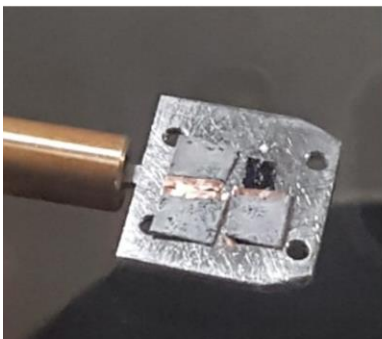


Control  
humedad,  
medidor  
de presión  
y flujo  
controlado

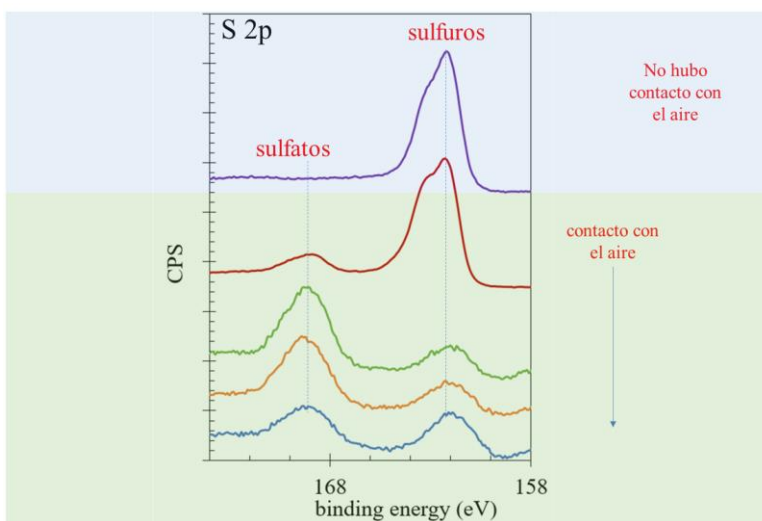


Nota. Adaptado de “Support effects in NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations”, J.N. Díaz de León, et al., 2018, *Appl. Catal. B Environ.*, 238, 480-490.

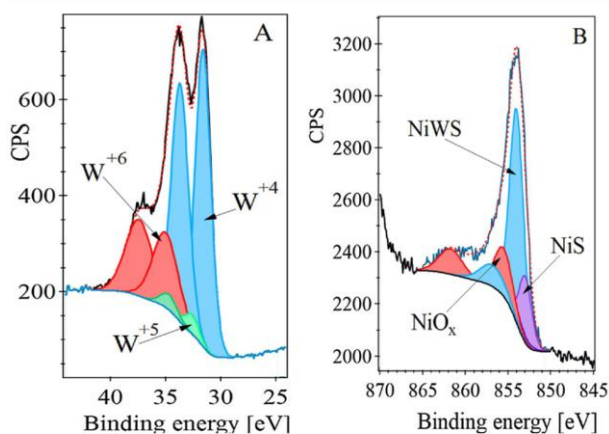
## XPS de sulfuros



La Fuente  $\mu$ focus tiene un spot size de 200  $\mu\text{m}$



Pruebas de validación del método



Primer artículo con XPS de sulfuros del CNyN

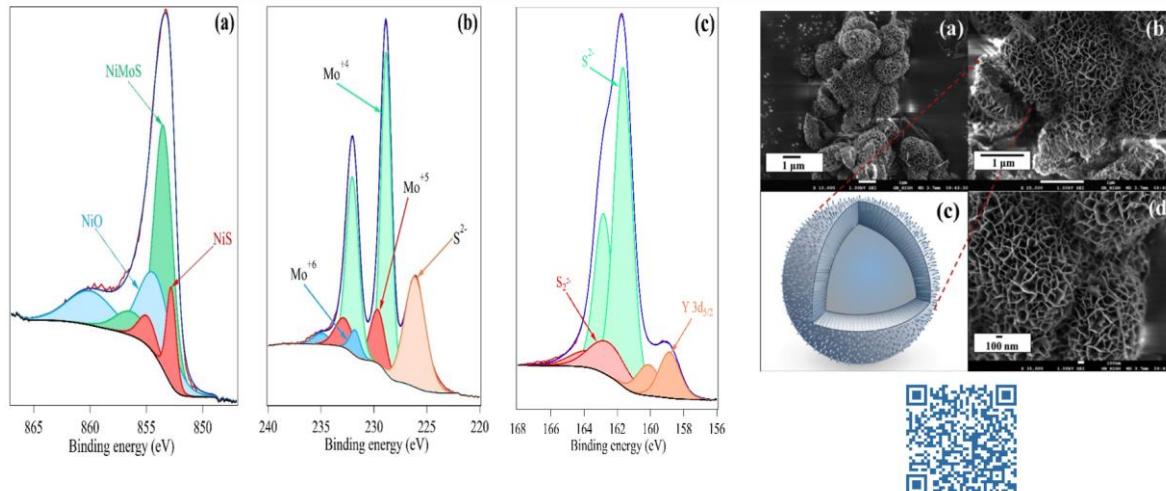
**Table 6**  
Quantitative XPS analysis of NiWS/-x samples on the W 4f and Ni 2p emission regions.

NiWS/-x	WS <sub>2</sub> (W <sup>4+</sup> )	O-W-S (W <sup>5+</sup> )	WO <sub>3</sub> (W <sup>6+</sup> )	NiO	NiWS	NiS
A	82	8	10	4	63	33
T	85	9	6	-	-	-
Z	88	8	4	-	-	-
S	89	6	5	18	68	14
AT	82	13	5	1	72	27
ZT	81	14	5	2	75	23

Fig. 6. Deconvolution processes for high-resolution XPS analysis of NiW/AT sulfidated catalysts in the region of A) W 4f and B) Ni 2p core levels.

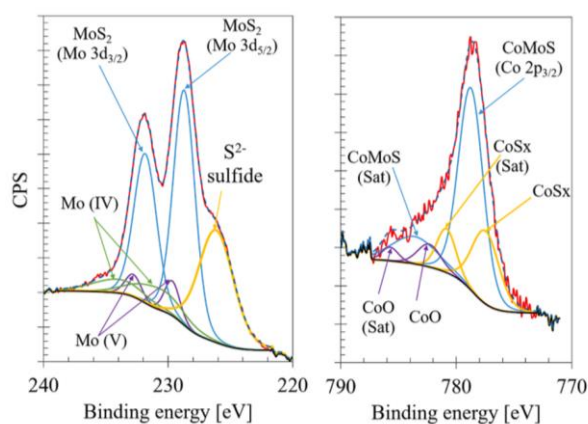
Nota. Adaptado de “Support effects in NiW hydrodesulfurization catalysts from experiments and DFT calculations”, J.N. Díaz de León, et al., 2018, *Appl. Catal. B Environ.*, 238, 480-490.

## XPS de sulfuros



**Figure 9.** X-ray photoelectron spectra of (a) Ni 2p, (b) Mo 3d and (c) S 2p core emission-line regions and corresponding fit.

*Nota.* Adaptado de “**Single Step and Template-free Synthesis of Dandelion Flower-like Core-Shell Architectures of Metal Oxide Microspheres: Influence of Sulfidation on Particle Morphology & Hydrodesulfurization Performance**”, R. K. Chowdari, *et al.*, 2020, *Appl Cat. B*, 2020, 277,119213.



**Fig. 6.** Examples of XPS decomposition of Mo 3d and Co 2p core emission line regions for the  $\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}$  sulfidated catalyst.

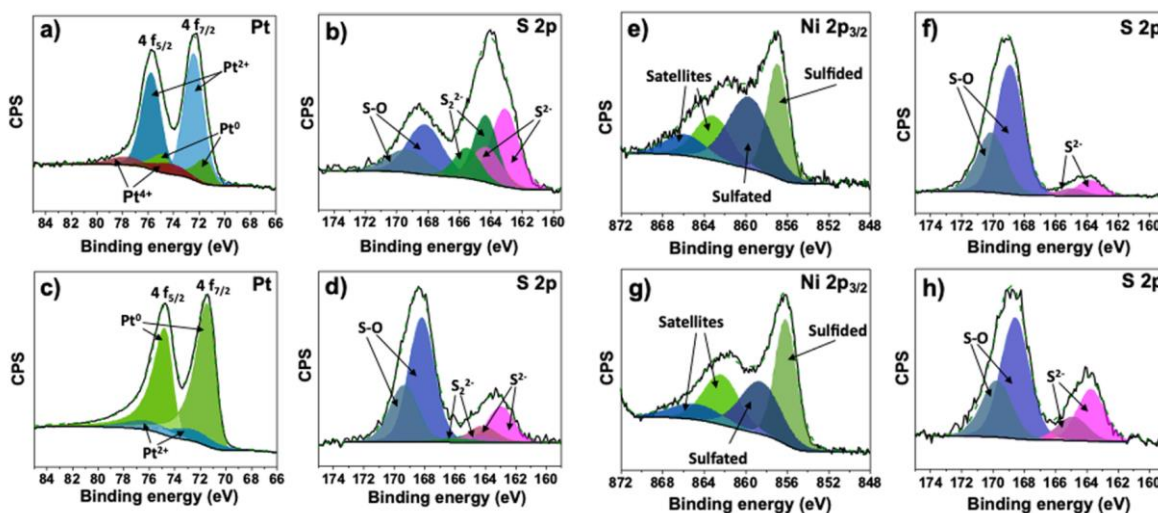
**Table 4**

Respective proportions of the different Mo and Co species obtained from the decomposition of Mo 3d and Ni 2p XPS core level spectra.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Supported Sample	$\text{CoO}_x$ (%)	$\text{CoMoS}$ (%)	$\text{CoS}_x$ (%)	$\text{MoO}_x$ (%)	$\text{MoO}_x\text{S}_y$ (%)	$\text{MoS}_2$ (%)
CoMo	13.9	68.7	17.3	9.1	8.3	82.5
$\text{CoNi}_{0.01}\text{Mo}$	8.3	66.9	24.7	5.1	30.2	64.7
$\text{CoNi}_{0.03}\text{Mo}$	10.8	63.8	25.4	15.9	8.0	76.1
$\text{CoNi}_{0.05}\text{Mo}$	8.9	68.6	22.5	12.9	5.9	81.2
$\text{CoNi}_{0.1}\text{Mo}$	16.2	56.8	27.0	13.6	7.1	79.3

*Nota.* Adaptado de “**CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization: Effect of the addition of low amounts of Nickel**”, J. A. Medina Cervantes *et al.*, 2020, *Mesoporous and Microporous Materials*, 2020, 309, 110574

## XPS de sulfuros



Nota. Adaptado de “*Facile synthesis of platinum and nickel sulfides supported in N-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction*”, A. Sigüenza Orozco, *et al.*, 2021, *Materials Letters*, 2021, 293, 129686.

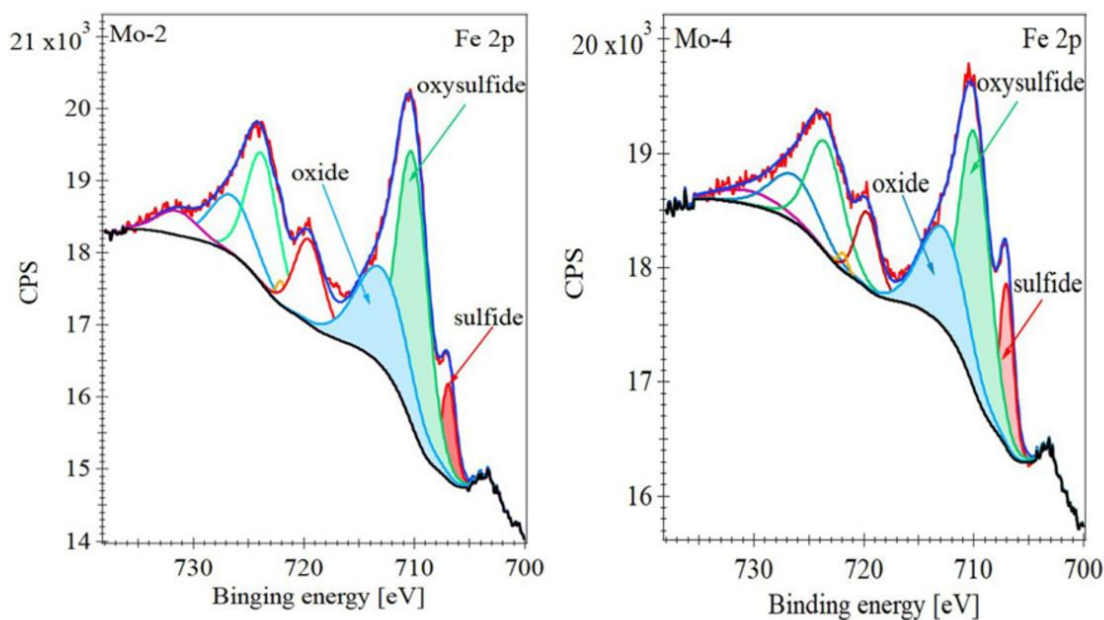
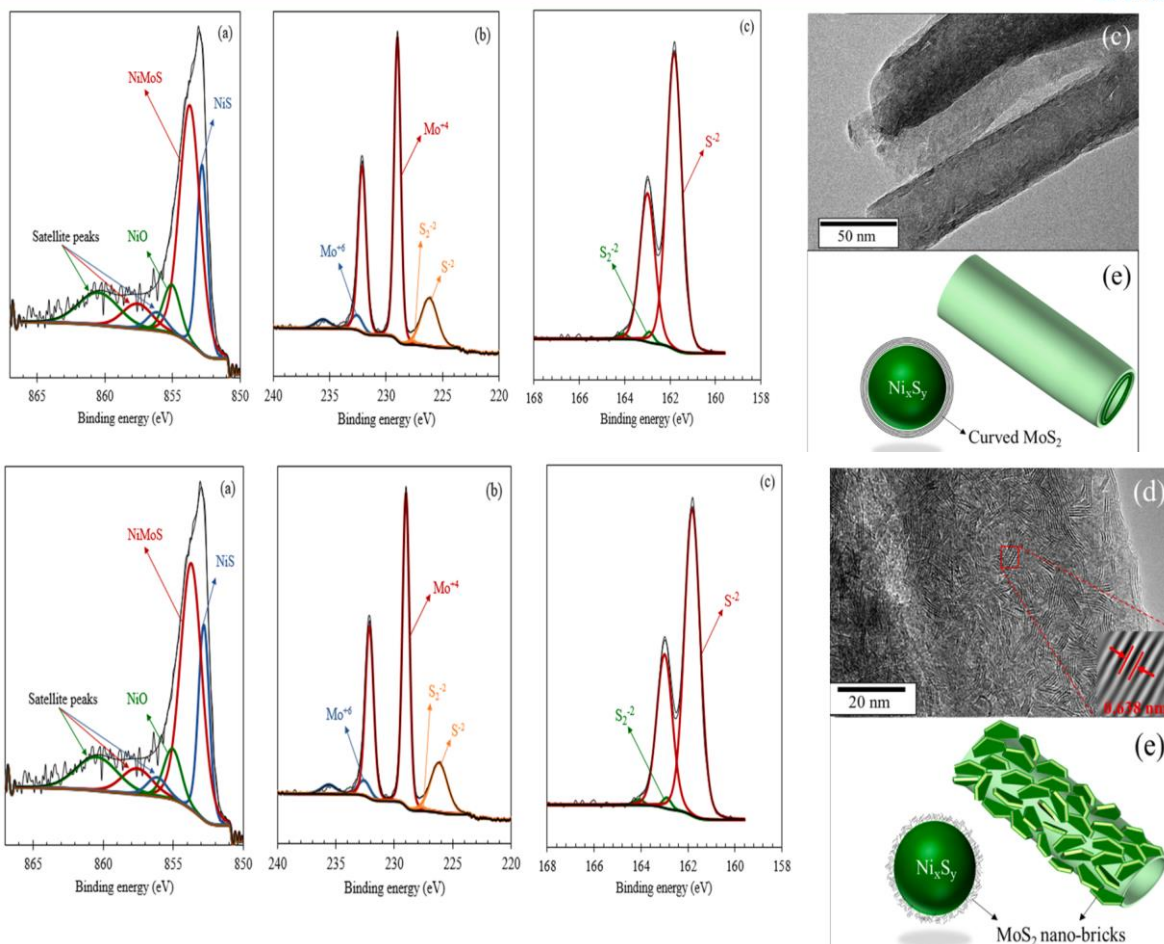


Fig. 8 Deconvolution of the XPS spectra related to Fe 2p core emission line region for Mo-2 and Mo-4 catalysts

Nota. Adaptado de “*HDS Activity of dibenzothiophene using novel unsupported FeMoS catalysts prepared by in-situ activation from Iron (III)-impregnated thiomolybdate salts*”, L. B. Romero-Sanchez, *et al.*, 2021, *Kinetics, Reactions and Catalysis*, 133, 1027-1044.

## XPS de sulfuros



*Nota.* Adaptado de “**Template-free, Facile Synthesis of Nickel Promoted Multi-Walled MoS<sub>2</sub> & Nano-bricks Containing Hierarchical MoS<sub>2</sub> Nanotubes from the Bulk NiMo Oxide**”, R. K. Chowdari, *et al.*, 2021, *Appl. Catal. B*, 298, 120617.

## XPS de sulfuros

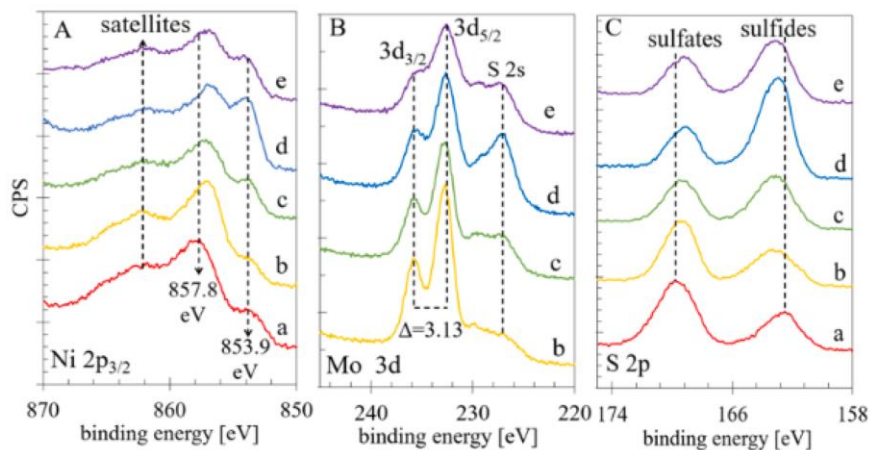
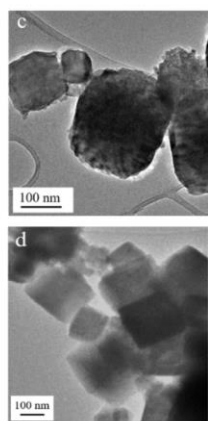
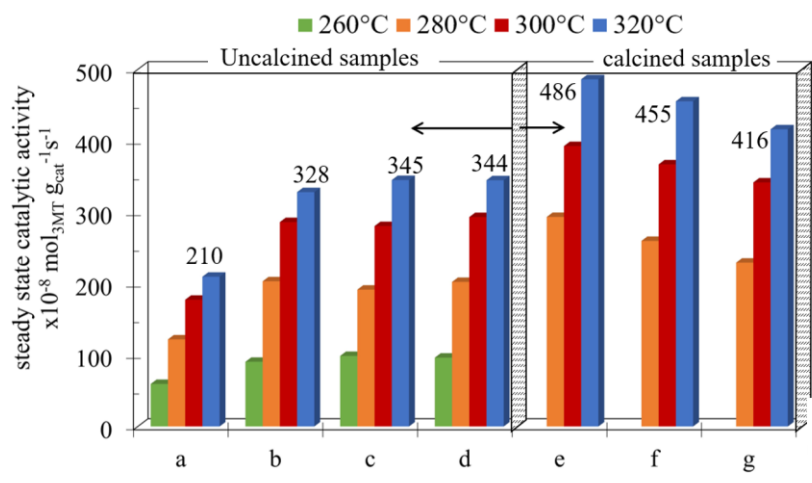
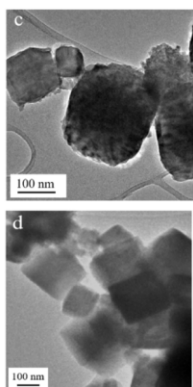
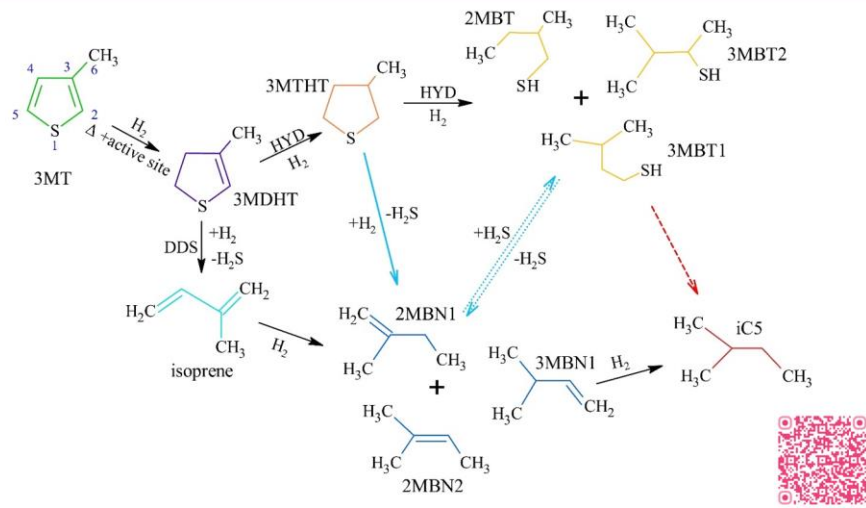
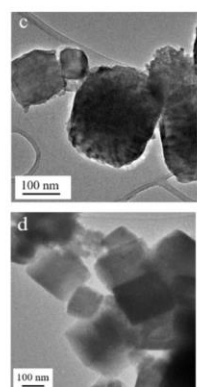


Fig. 8. XPS spectra for the a) as-NiMoS-nC-0.0, b) as-NiMoS-nC-0.25, c) as-NiMoS-nC-0.5, d) as-NiMoS-nC-0.75, e) as-NiMoS-nC-1.0, in the A) Ni2p<sub>3/2</sub>, B) Mo 3d, and C) S 2p core emission line regions.

Nota. Adaptado de “NiMoS nanocubes for the selective removal of sulfur from 3-methylthiophene”, J.N. Díaz de León, *et al.*, 2023, *Appl. Catal. A. General*, 666, 119411.

## XPS de sulfuros

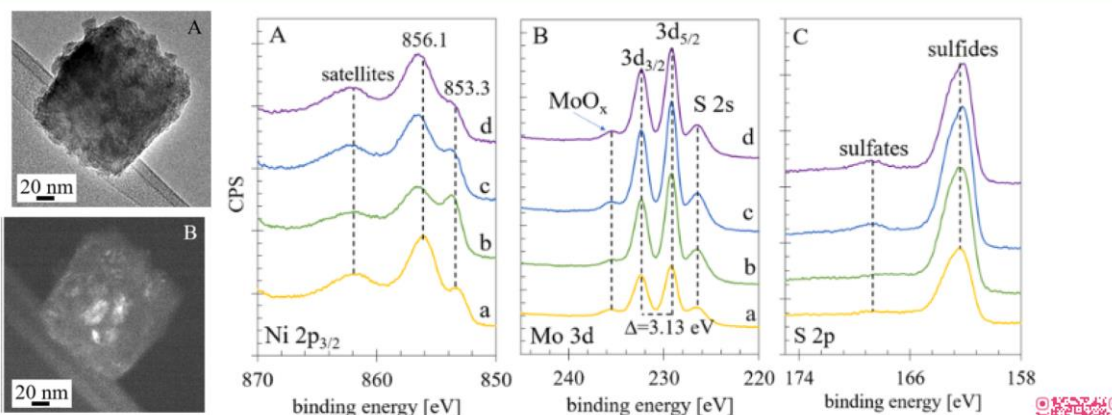


Fig. 9. XPS spectra for the a) cal-NiMoS-nC-0.25, b) cal-NiMoS-nC-0.5, c) cal-NiMoS-nC-0.75, d) cal-NiMoS-nC-1.0, after reaction samples, A) Ni 2p<sub>3/2</sub>, B) Mo 3d, and C) S 2p core emission line regions.

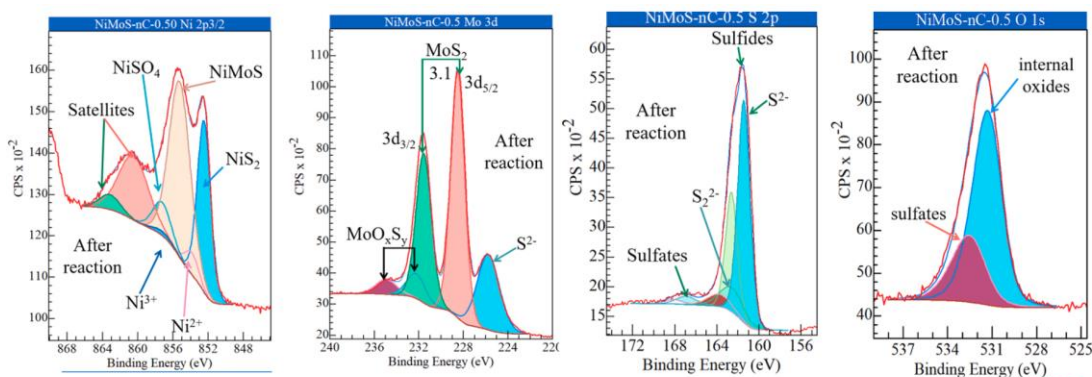
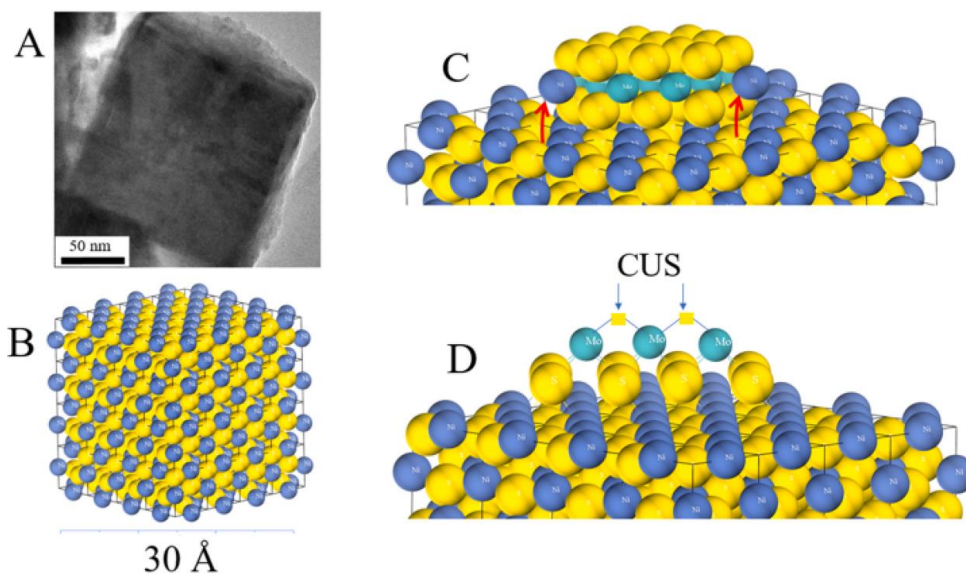


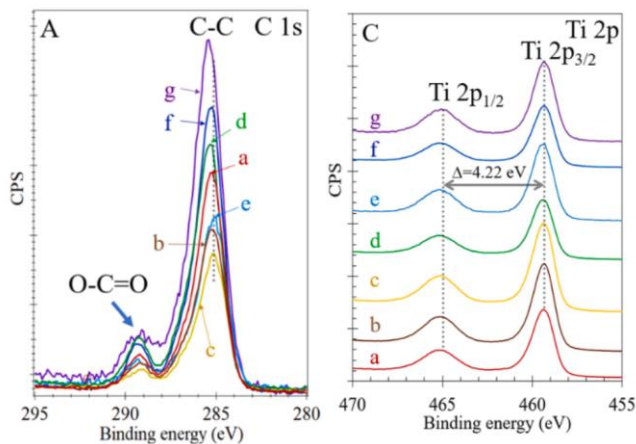
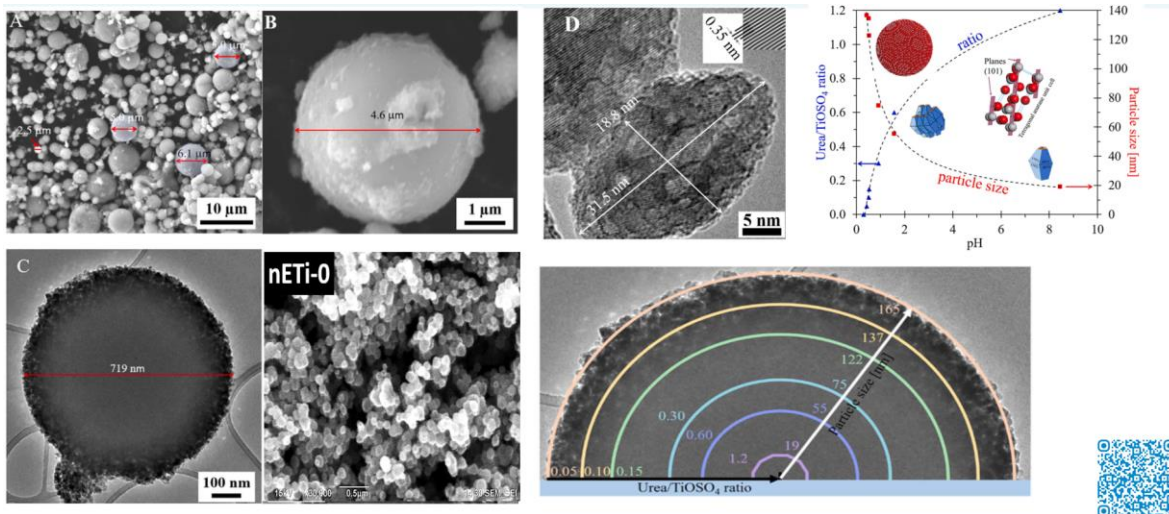
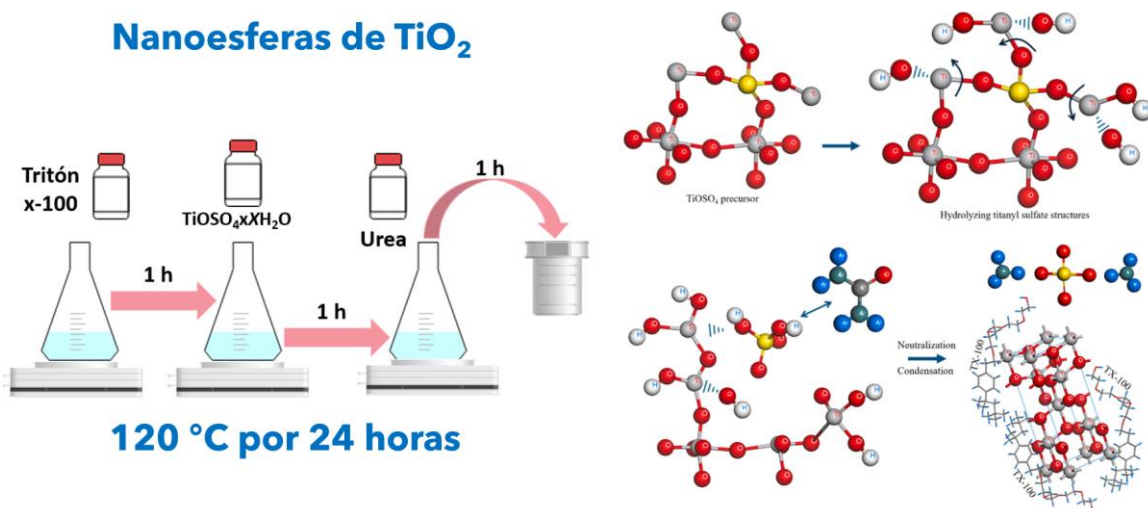
Fig. 10. XPS spectra and curve fitting for the Ni 2p<sub>3/2</sub>, Mo 3d, S 2p and O 1s core emission line regions for the cal-NiMoS-nC-0.5 after-reaction.



Nota. Adaptado de “NiMoS nanocubes for the selective removal of sulfur from 3-methylthiophene”, J.N. Díaz de León, *et al.*, 2023, *Appl. Catal. A. General*, 666, 119411.

# XPS de sulfuros

## Nanoesferas de TiO<sub>2</sub>



Efecto de curvatura puede formar nuevos sitios activos en los planos basales de los sulfuros

Nota. Adaptado de *“Direct obtaining of pure anatase TiO<sub>2</sub> nanostructures, characterization, size-tuning, and applications”*, E. D. Gutiérrez-López, et al., 2024, *Nanostructure and Nano-objects*, 39, 101215.

## XPS de sulfuros

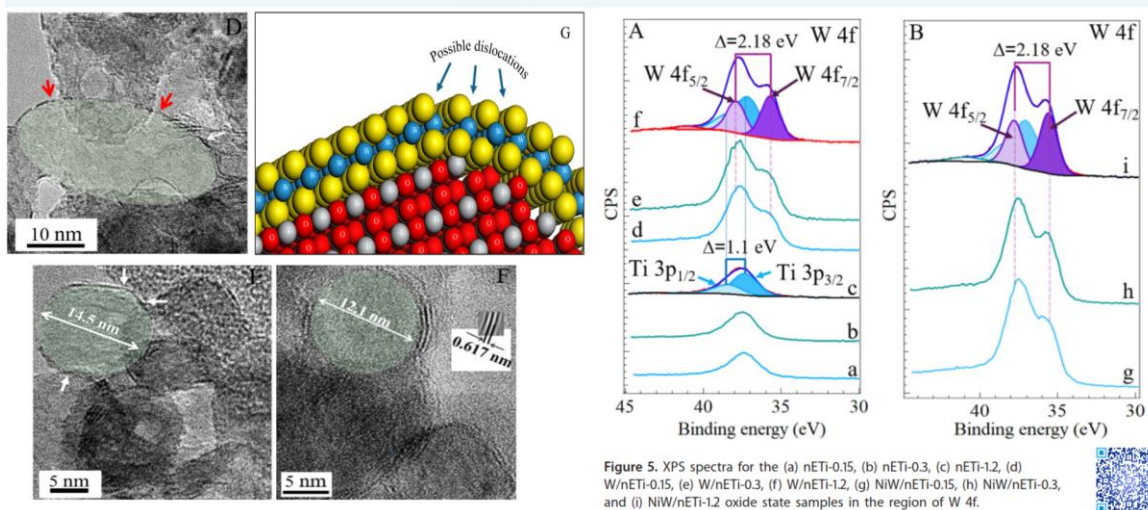


Figure 5. XPS spectra for the (a) nETI-0.15, (b) nETI-0.3, (c) nETI-1.2, (d) W/nETI-0.15, (e) W/nETI-0.3, (f) W/nETI-1.2, (g) NiW/nETI-0.15, (h) NiW/nETI-0.3, and (i) NiW/nETI-1.2 oxide state samples in the region of W 4f.

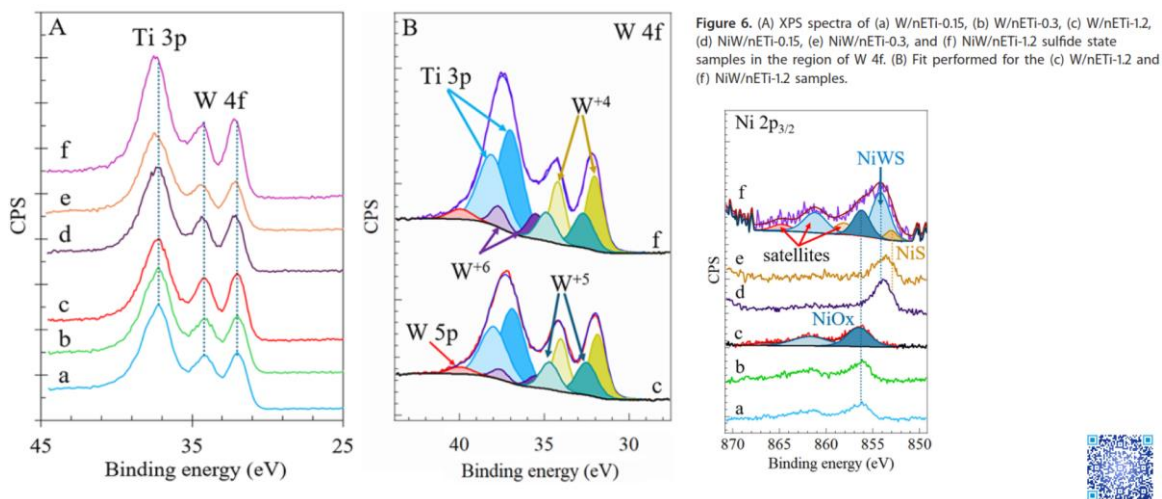


Figure 6. (A) XPS spectra of (a) W/nETI-0.15, (b) W/nETI-0.3, (c) W/nETI-1.2, (d) NiW/nETI-0.15, (e) NiW/nETI-0.3, and (f) NiW/nETI-1.2 sulfide state samples in the region of W 4f. (B) Fit performed for the (c) W/nETI-1.2 and (f) NiW/nETI-1.2 samples.

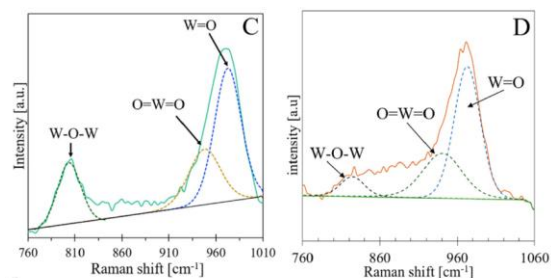
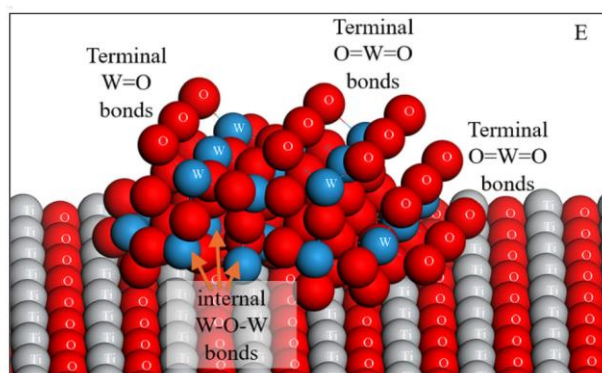


Table 3. Raman ratios (O=W=O+W=O)/W-O-W for the W/nETI-x and NiW/nETI-x samples.

Material	971 $\text{cm}^{-1}$	948 $\text{cm}^{-1}$	804 $\text{cm}^{-1}$	$\frac{\text{W=O} \pm \text{O=W=O}}{\text{W-O-W}}$
	% W=O	% O=W=O	% W-O-W	W-O-W
W/nETI-0.15	58	25	17	4.8
W/nETI-0.3	57	22	21	3.7
W/nETI-1.2	52	22	26	2.8
NiW/nETI-0.15	62.5	33.9	3.6	26.8
NiW/nETI-0.3	59.2	35.4	5.4	17.5
NiW/nETI-1.2	49.4	42.8	7.8	11.8



Nota. Adaptado de “Size Effects of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles as Supports for W- and NiW-Catalysts for Selective 3-Methylthiophene Desulfurization”, E. D. Gutiérrez-López, et al., 2025, *ChemCatChem*, 2025, 0, e00215.

# XPS de sulfuros

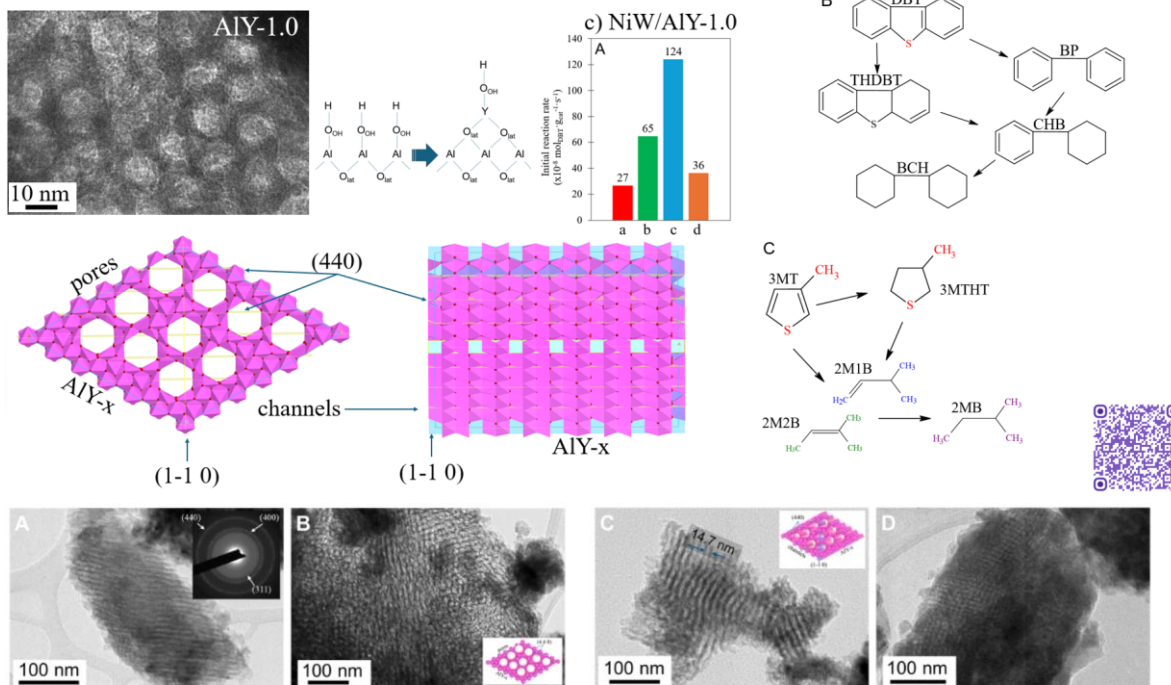


Fig. 5. TEM micrographs of materials A) AlY-0, B) AlY-0.5, C) AlY-1.0 and D) AlY-1.5.

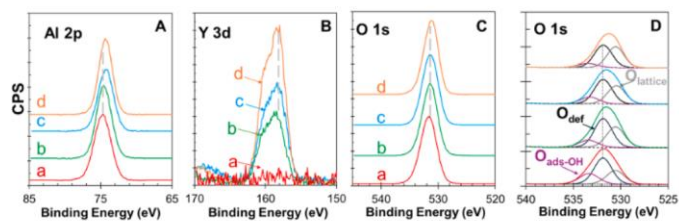
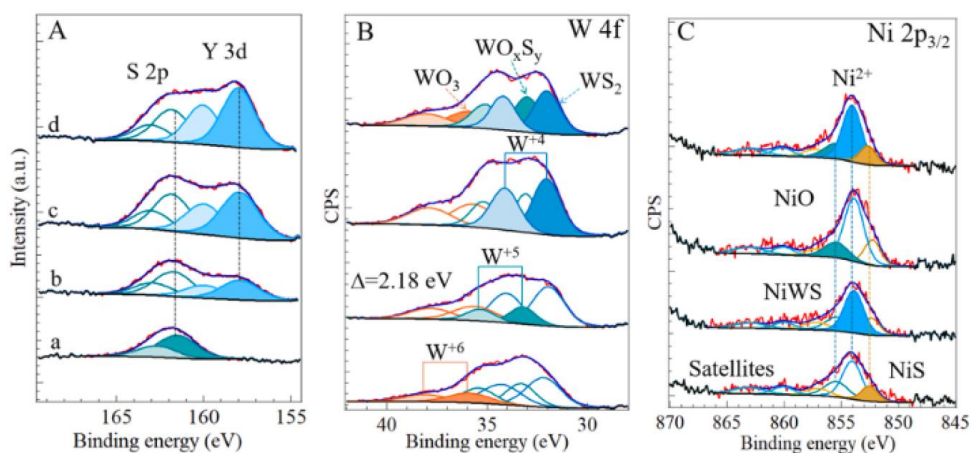


Fig. 6. High-resolution XPS spectra for the AlY-x series in the regions A) Al 2p, B) Y 3d, and C) O 1s. D) Fit process of the O 1s core emission region a) AlY-0, b) AlY-0.5 c) AlY-1.0 and d) AlY-1.5 samples.



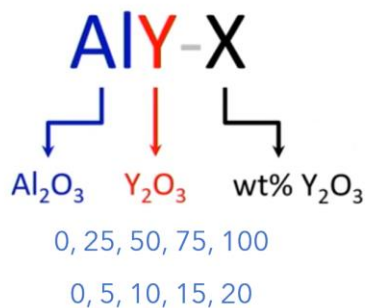
**Nota.** Adaptado de “*Mesoporous pseudo-ordered alumina doped with yttrium as a support for NiW hydrodesulfurization catalysts*”, E. Soto-Arteaga, *et al.*, 2025, *Applied Catalysis A General*, 120462.



# Nanomateriales

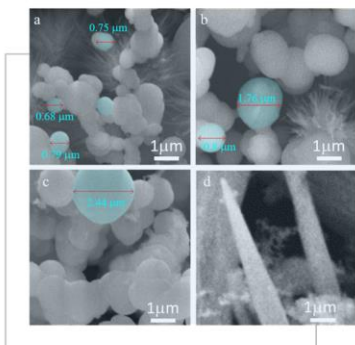


Marina Mendoza

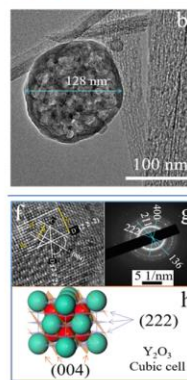


Impregnar 1% de Paladio

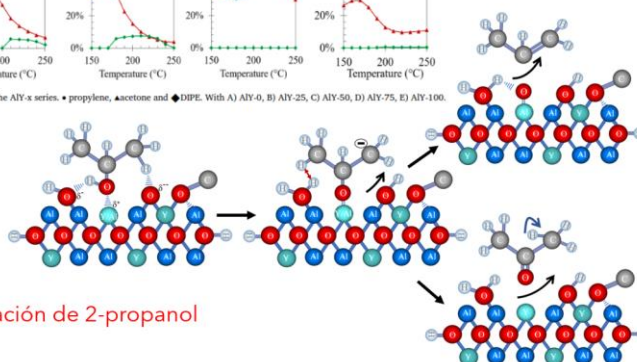
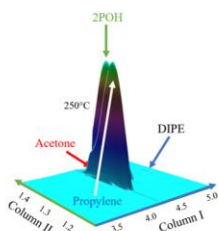
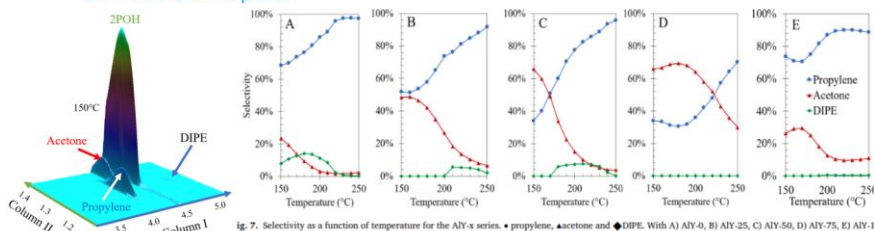
Tesis de maestria E. Marina



Nanoesferas formadas por nanopartículas



Las esferas aparecen por la formación del óxido mixto mientras que los nanobastones son de alumina pura.



Nota. Adaptado de "Insight into alcohol transformation over binary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide nanoparticles", E. M. Mendoza-Núñez, 2022, *Appl. Catal B Environ.*, 2022, 315, 121567.

## Nanomateriales

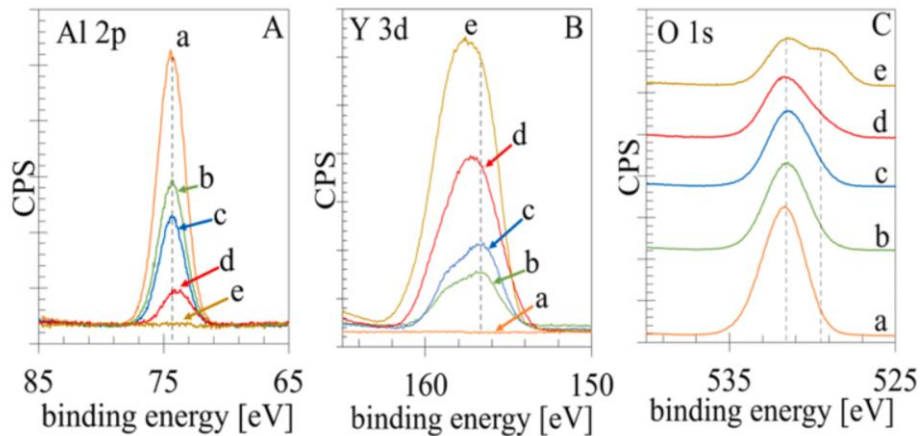


Fig. 5. XPS spectra for the AlY-X samples in the A) High-resolution window for Al 2p, B) High-resolution window for Y 3d, and C) High-resolution window for O 1s a) AlY-0, b) AlY-25, c) AlY-50, d) AlY-75 and e) AlY-100.

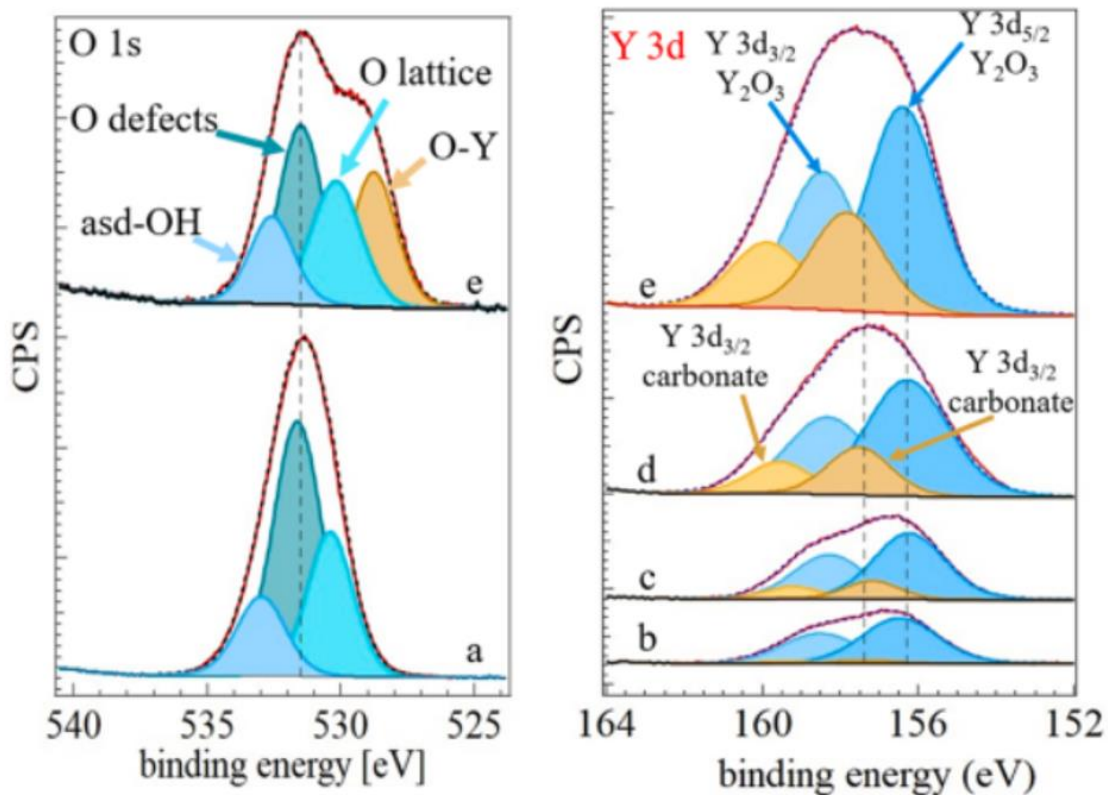
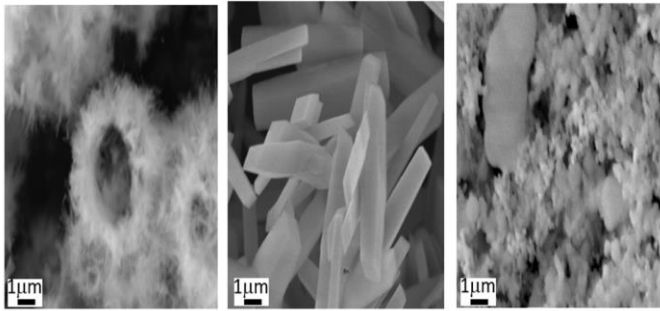


Fig. 6. Deconvolution of selected XPS high-resolution spectra for O 1s and Y 3d emission line regions. a) AlY-0, b) AlY-25, c) AlY-50, d) AlY-75 and e) AlY-100.

Nota. Adaptado de *“Insight into alcohol transformation over binary  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  mixed oxide nanoparticles”*, E. M. Mendoza-Núñez, 2022, *Appl. Catal B Environ.*, 2022, 315, 121567.

# Nanomateriales

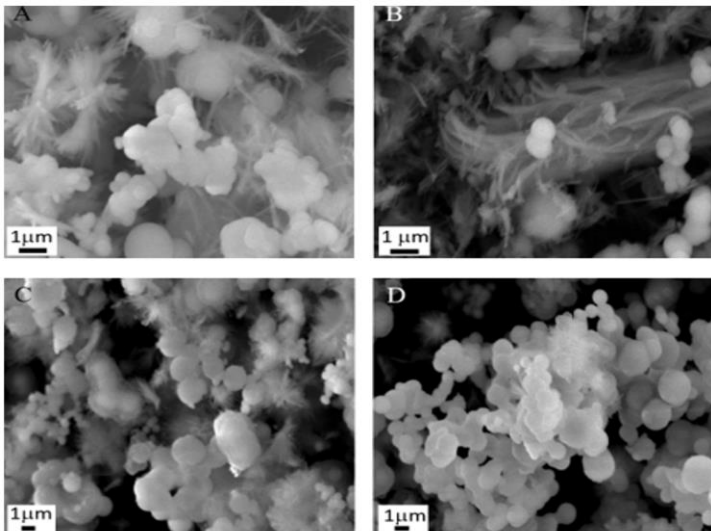


Micrografías SEM para A) Al-0, B) AlGa-100 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) y C) AlY-100 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) de las muestras de los óxidos puros calcinados a 500 °C.



Cecilia Ortiz

Los de  
mayor  
área



Micrografías SEM para A) AlGa-25, B) AlGa-50 y C) AlY-25 D) AlY-50 calcinados a 500 °C.

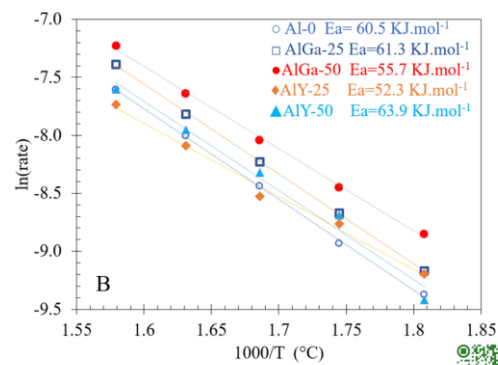
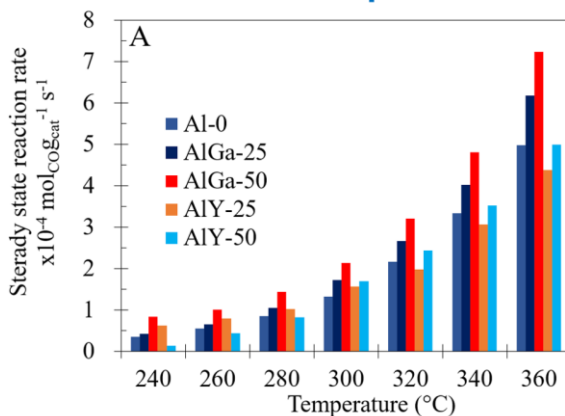


Cecilia Ortiz

Los de  
mayor  
área



## Desplazamiento de vapor de agua



A) Steady-state reaction rate and B) Arrhenius plot for the Al-0, AlGa-x and AlY-x samples.



Nota. Adaptado de “*The role of Ga and Y on alumina urchin-like hollow nanospheres towards potential Ni Water-Gas Shift catalysts*”, M.C. Ortiz-Dominguez, et al., 2024, *Nanostructure and Nano-objects*, 38, 101165.

# Nanomateriales

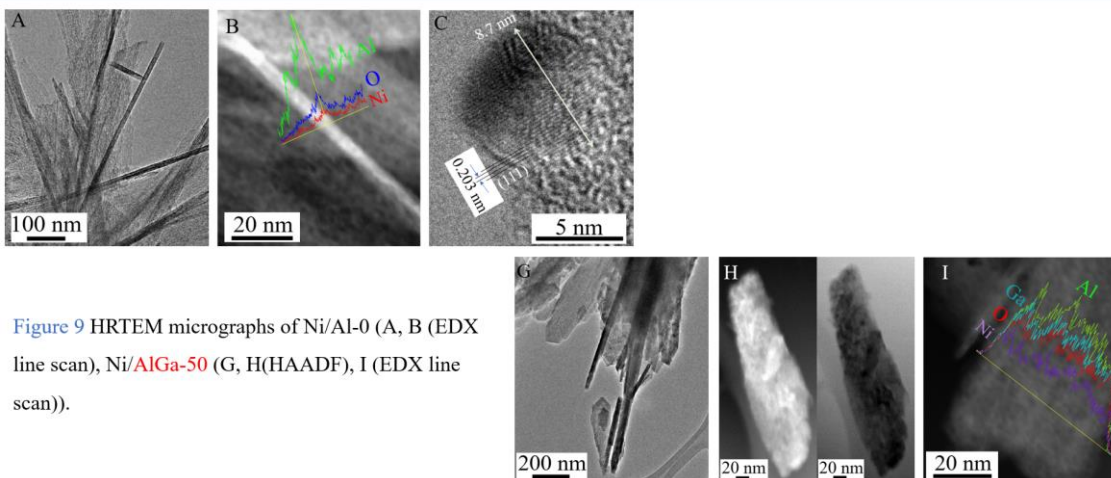
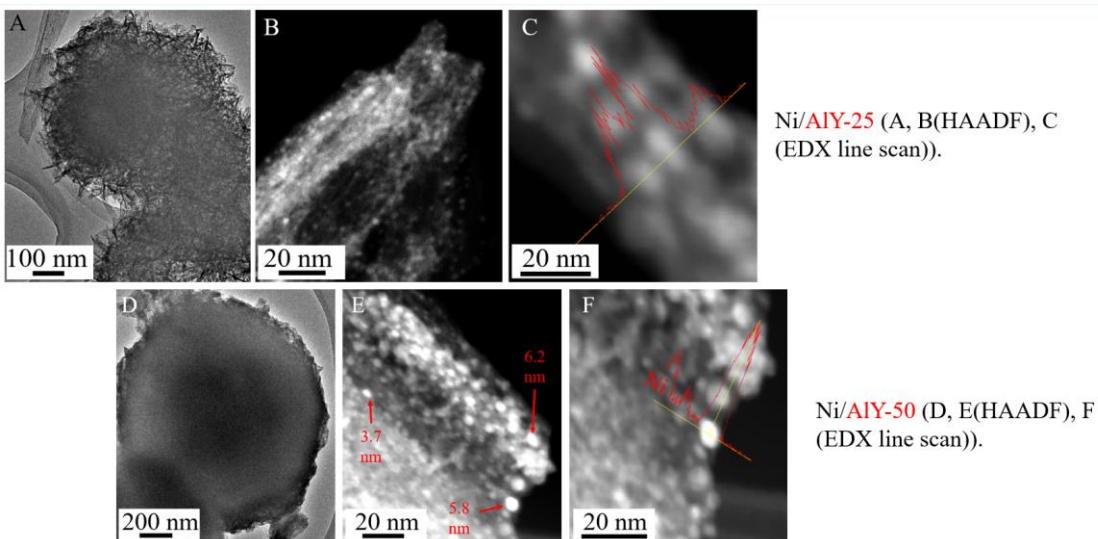


Figure 9 HRTEM micrographs of Ni/Al-0 (A, B (EDX line scan), Ni/AlGa-50 (G, H(HAADF), I (EDX line scan)).



Ni/AlY-25 (A, B(HAADF), C (EDX line scan)).

Ni/AlY-50 (D, E(HAADF), F (EDX line scan)).

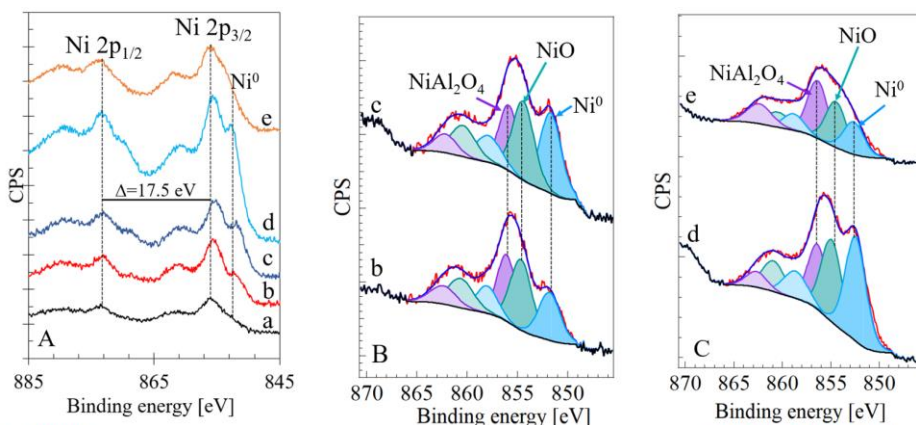


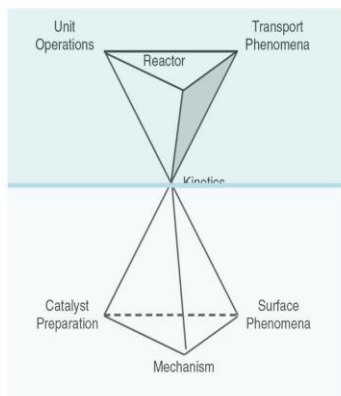
Figure 8. A) Ni 2p XPS spectra for the a) Ni/Al-0, b) Ni/AlGa-25, c) Ni/AlGa-50, d) Ni/AlY-25, and e) Ni/AlY-50 samples on the A) Ni 2p core emission region, B) Ni 2p<sub>3/2</sub> for the corresponding Ni/AlGa-x samples and C) Ni 2p<sub>3/2</sub> for the corresponding Ni/AlY-x samples.



Nota. Adaptado de “The role of Ga and Y on alumina urchin-like hollow nanospheres towards potential Ni Water-Gas Shift catalysts”, M.C. Ortiz-Dominguez, et al., 2024, Nanostructure and Nano-objects, 38, 101165.

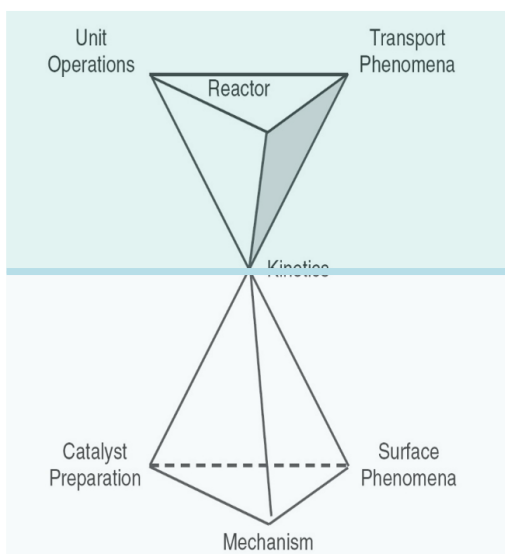


## Retos



En ausencia de efectos de transferencia de masa

- Tamaño de partícula
- Agitación (rpm)
- Tamaño del reactor
- Tipo de propela
- Molécula modelo
- Perfecto mezclado
- Estado estacionario
- Condiciones diferenciales de conversión



Escalamiento

## Grupo de Catálisis Ambiental



Ramón Bobadilla  
RWGS



Zuli Richards  
metanación



Eduardo Gutierrez  
HDS



Alma Ireri Gochi  
HDS



Carlos E. Soto  
HDS



Alex de la Rosa  
H<sub>2</sub> de CO<sub>2</sub>

Nota. Tomado de *Grupo de Catalisis Ambiental* por CNyN-UNAM ([www.cnyn.unam.mx](http://www.cnyn.unam.mx)) y *Centro de Nanociencias y Nanotecnología* por UNAM <https://sites.google.com/view/noejd21>

# QUINTA PARTE:

## Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

Dra. Patricia Concepción

### PUNTOS A CONSIDERAR EN UN EXPERIMENTO XPS DE SINCROTRÓN

Determinar las energías de trabajo en función de la profundidad de análisis

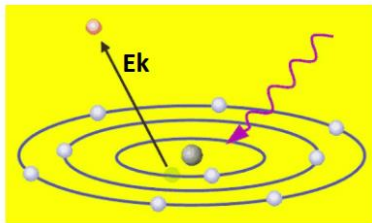
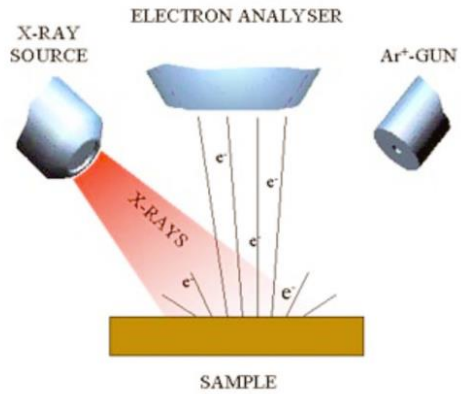
$$h\nu = E_k + E_b$$

Ru3d (BE 279 eV)		O1s (BE 530eV)		Al2p (BE 74eV)	
$E_k$ (Ru3d)	$h\nu$ (eV)	$E_k$ (O1s)	$h\nu$ (eV)	$E_k$ (Al2p)	$h\nu$ (eV)
220	500	220	750	220	254
570	850	570	1100	570	641
870	1150	870	1400	870	941
1170	1450	1170	1700	1170	1244

# Efecto fotoeléctrico

## Fuente de rayos X

Anodo	Energía (eV)	Anchura (eV)
Mg	1253.6	0.7
Al	1486.6	0.85
Si	1739.5	1.0
Zr	2042.4	1.7
Ag	2984	2.6
Ti	4510	2.0
Cr	5415	2.1

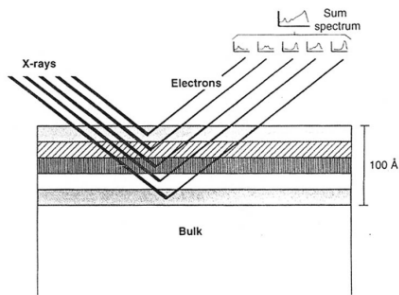


$$h\nu = E_k + E_b$$

$$\text{Profundidad de análisis} = 3\lambda \cos\theta$$

$\lambda$  = recorrido libre medio de los electrones (2-3nm)

$\theta$  = ángulo de emisión de los  $e^-$  respecto a la normal



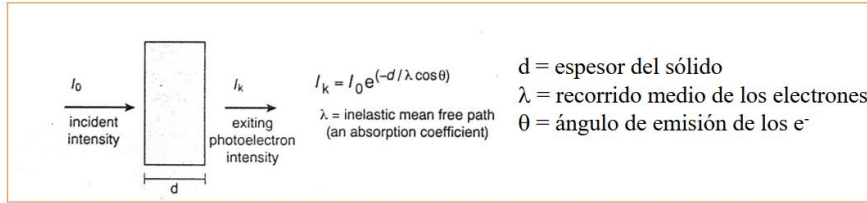
$3\lambda \sim 6-9 \text{ nm}$   
 $60-90 \text{ \AA}$   
 (20-30) monocapas

$\lambda = 2-3 \text{ nm}$

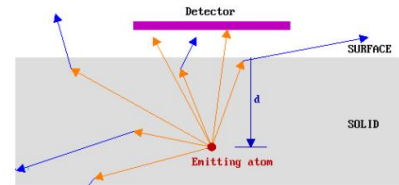
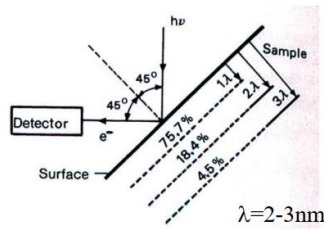
Espesor de monocapa  $\sim 3 \text{ \AA}$

Valor promedio

Ley de Beer



- $d = \lambda \quad I_k/I_0 = 75.7\%$
- $d = 2\lambda \quad I_k/I_0 = 18.4\%$
- $d = 3\lambda \quad I_k/I_0 = 4.5\%$
- $d > 3\lambda \quad I_k/I_0 = 0\%$



Formas de variar la sensibilidad superficial en XPS

**Profundidad de análisis =  $3\lambda \cos \theta$**

Decapado con iones

DESTRUCTIVO

NO HOMOGENEO

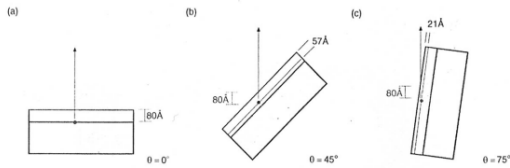
# Formas de variar la sensibilidad superficial en XPS

$$\text{Profundidad de análisis} = 3\lambda \cos\theta$$

Modificando el **ángulo**

Modificando el  $\lambda$

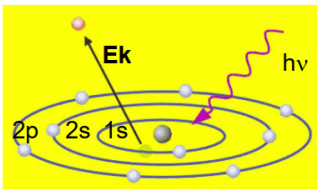
## XPS resuelta en ángulo



$\lambda$  = recorrido libre medio de los electrones (2-3nm)

$$\lambda = 0.55 \cdot a \cdot (E_k \cdot a)^{1/2}$$

$a$  = espesor de la monocapa  $(P_m / \rho \cdot n \cdot N_A)^{1/3}$   
 $E_k$  energía cinética del  $e^-$



$$h\nu = E_k + E_b$$

$$E_k = h\nu - E_b$$

$h\nu$  = energía de la radiación incidente

$E_k$  = energía cinética del  $e^-$  emitido

$E_b$  = energía de ligadura del  $e^-$  (característica del átomo)

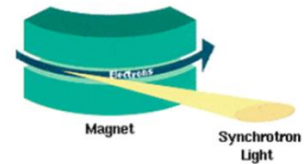
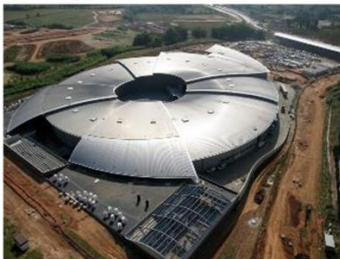
variando  $h\nu$  -> variamos  $E_k$  -> variamos profundidad de análisis

# Como variar la energía de la radiación X?

## Radiación Sincrotrón

### Que son Instalaciones de radiación Sincrotrón?

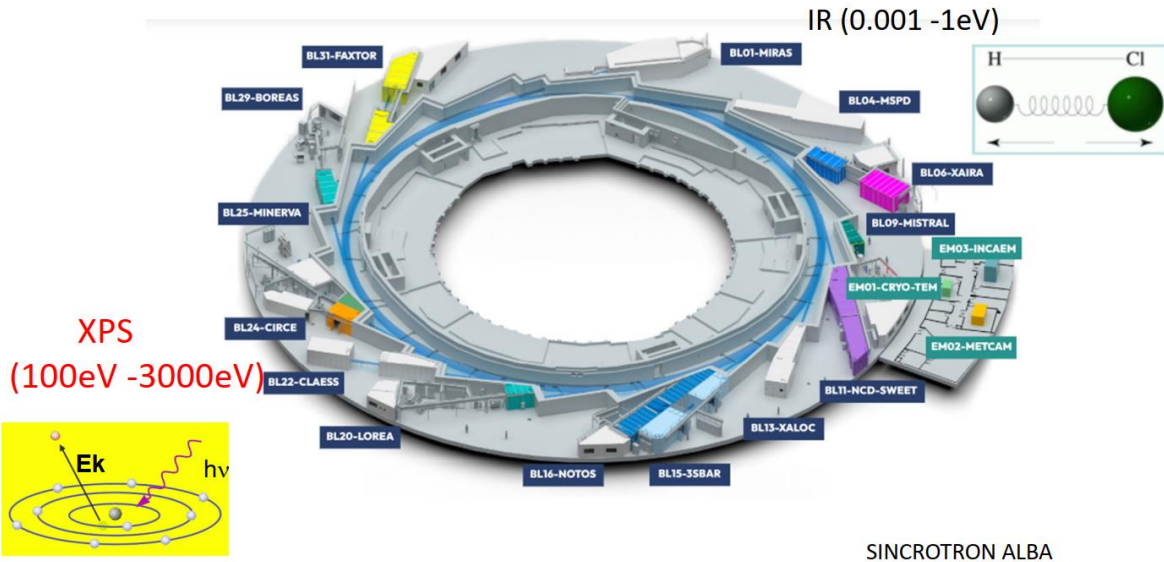
Instalaciones de radiación Sincrotrón



La energía de la radiación emitida depende:

- ✓ Energía cinética de los electrones acelerados
- ✓ Campo magnético de los imanes de curvatura
- ✓ Optica etc....

## Instalaciones de radiación Sincrotrón



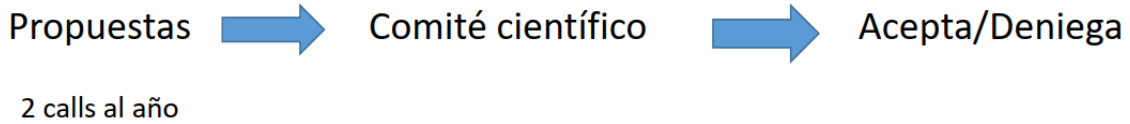
## Instalaciones de radiación Sincrotrón en el mundo

En el mundo hay unas 30 fuentes de luz de sincrotrón que tienen una energía igual o mayor a 2GeV (energía que tienen sus electrones acelerados). Uno de ellos es el Sincrotrón ALBA.

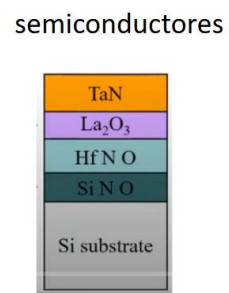
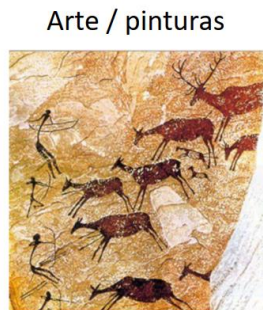
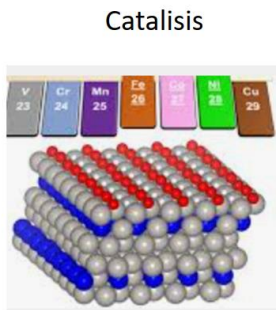


España	ALBA
Alemania	BESSY II
Inglaterra	Diamond
Francia	ESRF, SOLEIL
Suiza	MAX IV
Brasil	LNLS
.....	.....

# Como se accede a Instalaciones de Radiación Sincrotrón?

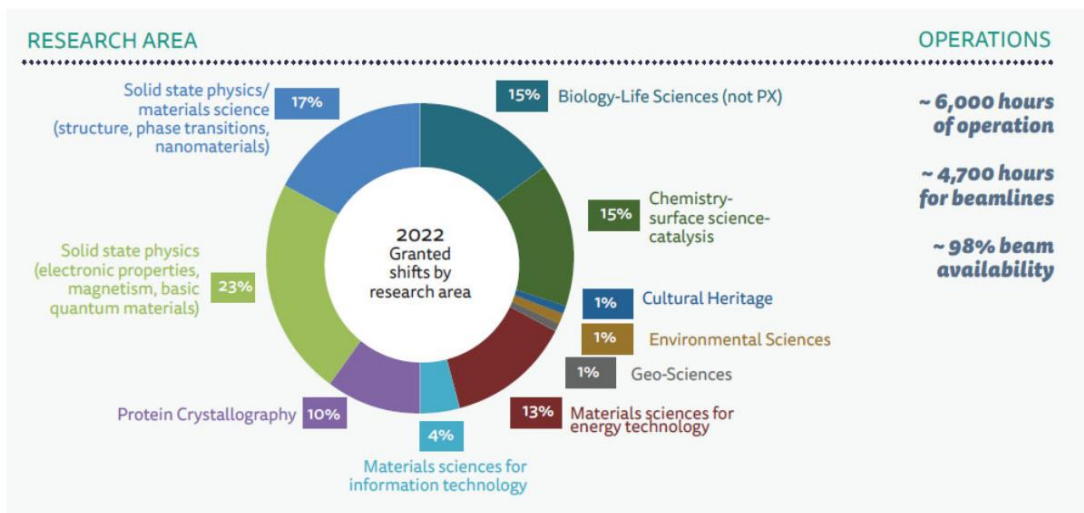


## Aplicaciones de radiación Sincrotrón en estudios XPS?



- ✓ Átomos en la superficie de los catalizadores
- ✓ Elementos presentes en pigmentos
- ✓ Elementos presentes en superficie del semiconductor

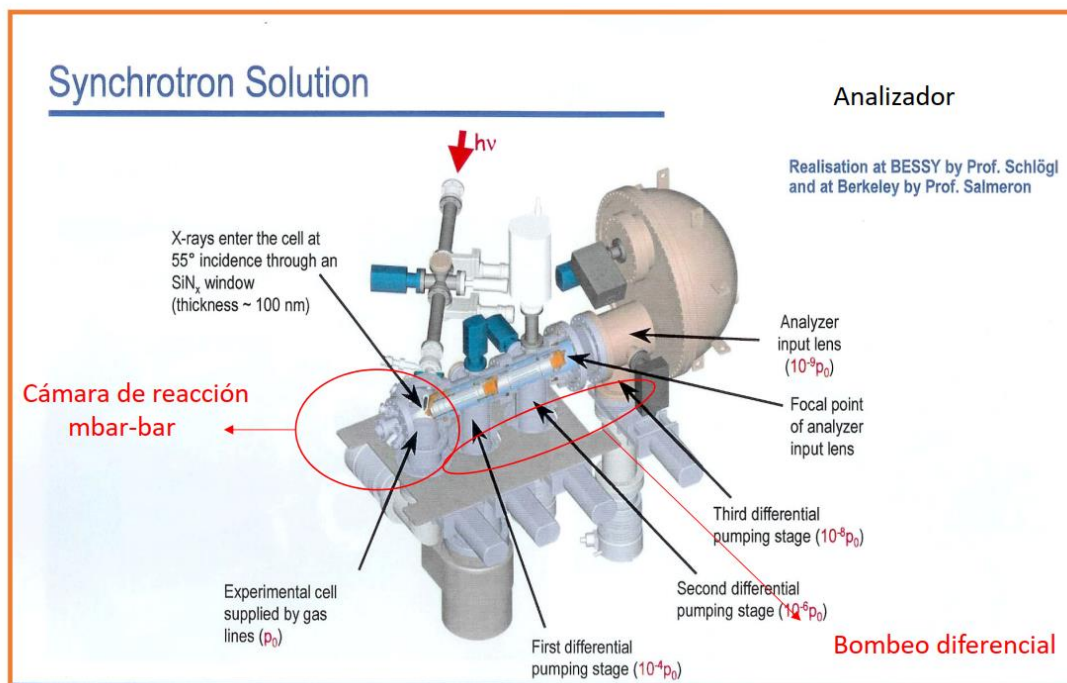
## Líneas de investigación en el sincrotrón ALBA



# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

- ✓ Características de los Equipos XPS
- ✓ Ventajas/desventajas de la técnica
- ✓ Aplicaciones en Catálisis

## EQUIPOS XPS DE SINCROTRON

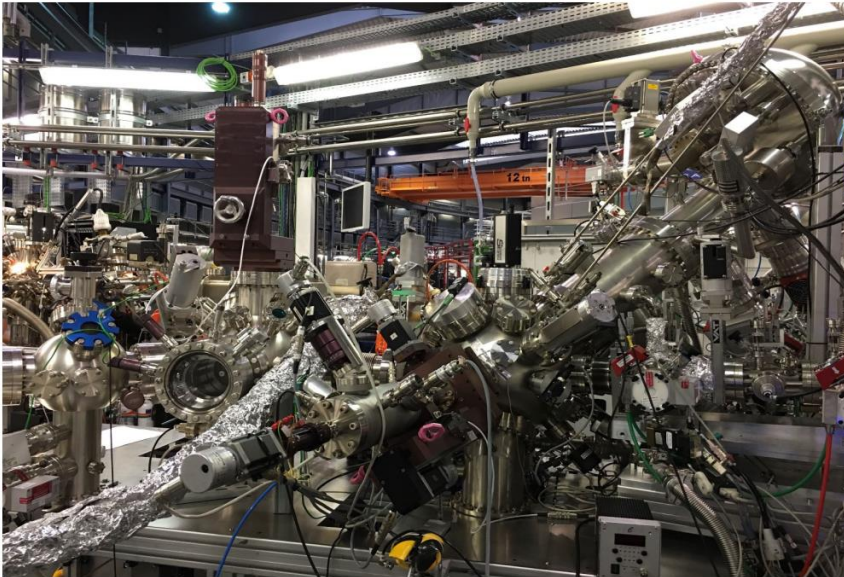
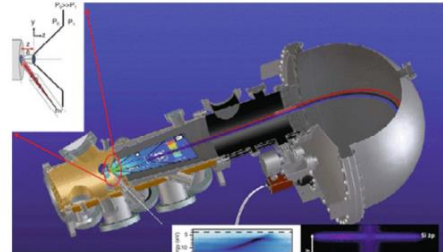
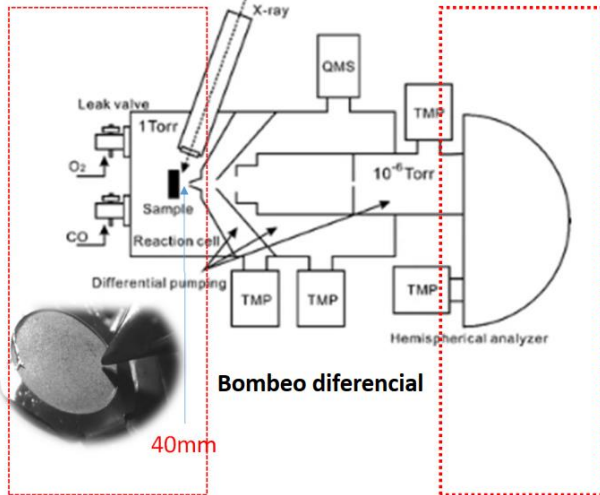


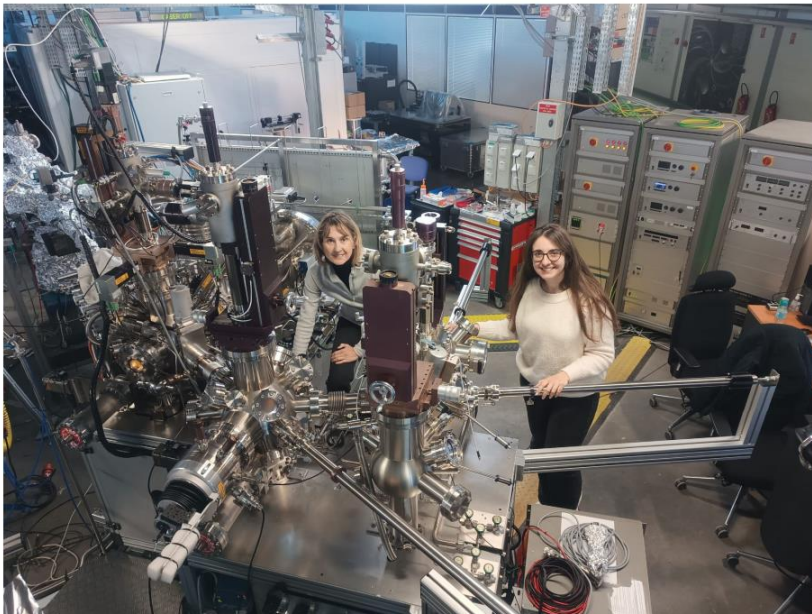
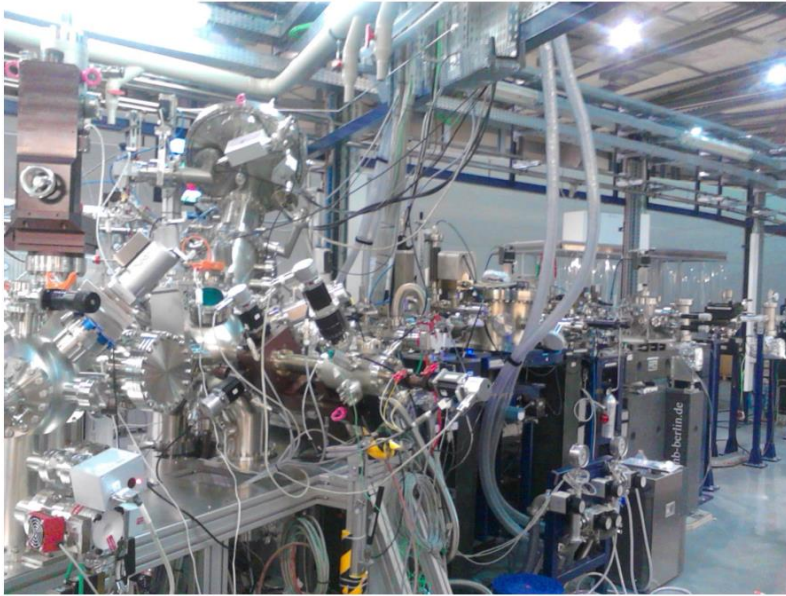
# EQUIPOS XPS DE SINCROTRON

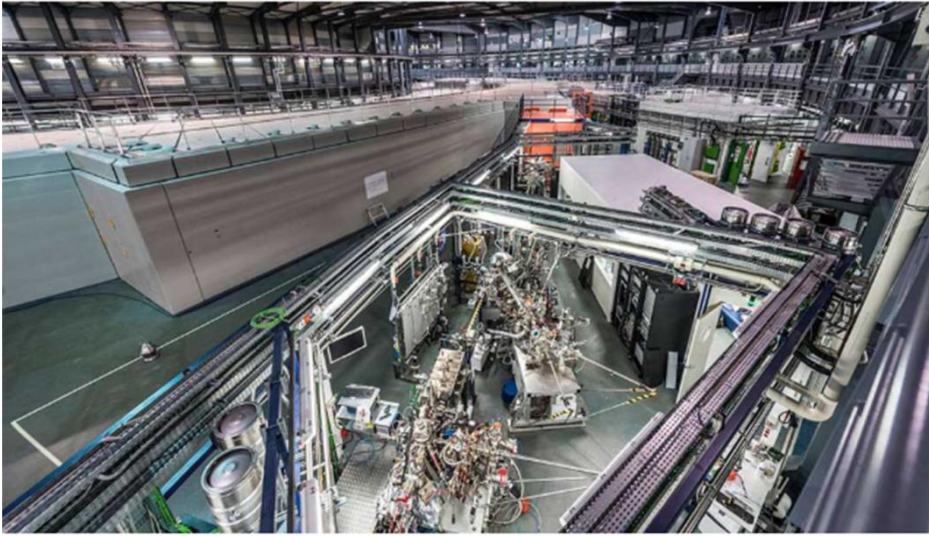
2mbar  $\longrightarrow$   $10^{-11}$ mbar

Cámara de análisis

analizador







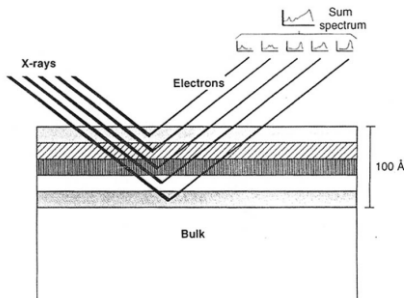
## Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

- ✓ Características de los Equipos XPS
- ✓ Ventajas/desventajas de la técnica
- ✓ Aplicaciones en catalisis

# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

## VENTAJAS

- ✓ Estudios de Profundidad



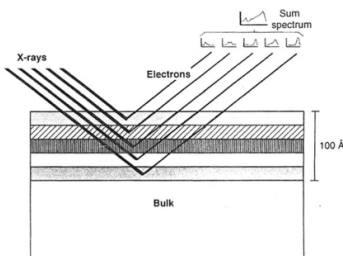
$$E_k = h\nu - E_b$$

$$\lambda = 0.55 \cdot a \cdot (E_k \cdot a)^{1/2}$$

$$\text{Profundidad de análisis} = 3\lambda \cos\theta$$

# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

- ✓ Estudios de Profundidad → Interés en ciencia de materiales

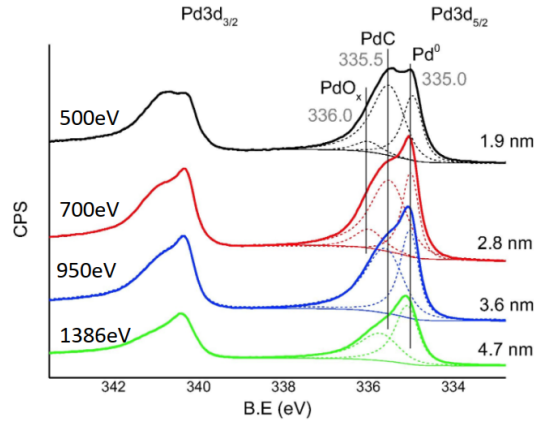
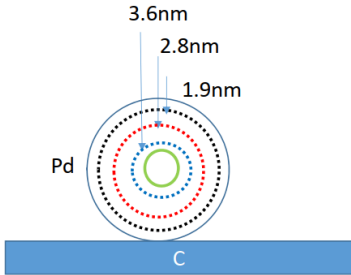


- ✓ Variación de la composición de la muestra con la profundidad (2nm-10nm-30nm-...)
- ✓ Identificación de especies en superficie /sub-surface

# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

✓ Estudios de Profundidad

Energía de  $h\nu$  ( 500-1386 eV)



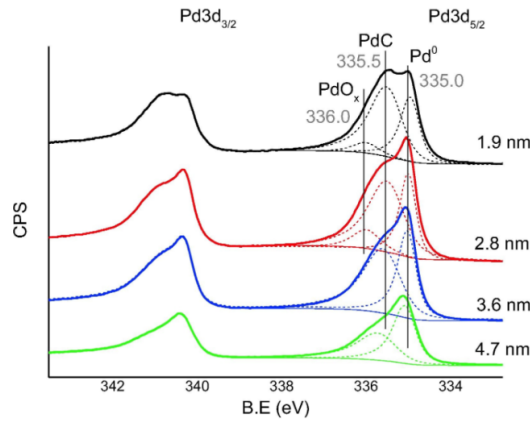
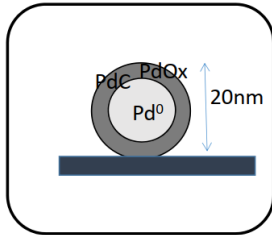
(Pd /C)<sub>HT</sub>

(Pd<sup>0</sup>= 20nm)

P. Concepción, JCatal, 389, 2020, 706

# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

✓ Estudios de Profundidad



(Pd /C)<sub>HT</sub>

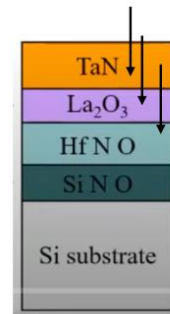
(Pd<sup>0</sup>= 20nm)

P. Concepción, JCatal, 389, 2020, 706

# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

- ✓ Estudios de Profundidad

semiconductores

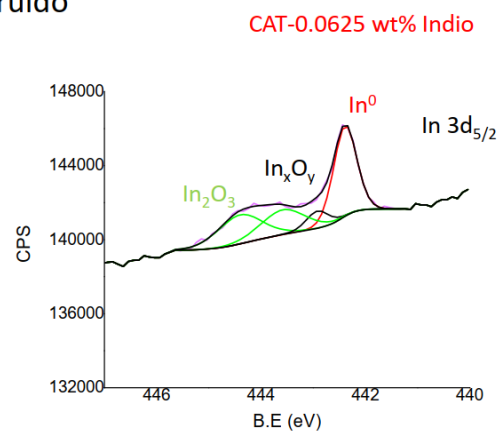


- ✓ Variación de la composición de la muestra a diferentes profundidades (2nm-10nm-30nm-...)

## Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

VENTAJAS

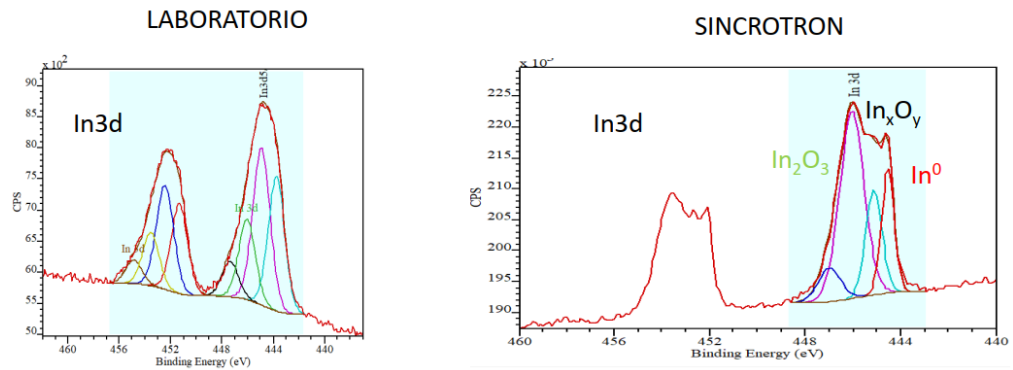
- ✓ Estudios de Profundidad
- ✓ Mayor flujo de fotones -> mayor intensidad de señal  
mejor relación señal/ruido



## Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

### VENTAJAS

- ✓ Estudios de Profundidad
- ✓ Mayor flujo de fotones -> mayor intensidad de señal
- ✓ Haz altamente monocromático -> mayor resolución espectral (meV-eV)

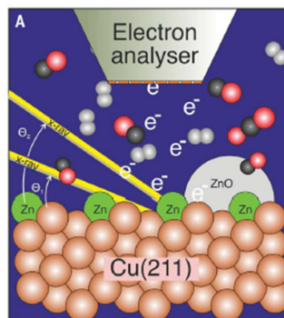


## Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

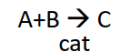
### VENTAJAS

- ✓ Estudios de Profundidad
- ✓ Mayor flujo de fotones -> mayor intensidad de señal
- ✓ Haz altamente monocromático -> mayor resolución espectral (meV-eV)
- ✓ Estudios in situ/operando en condiciones de reacción

0.2 mbar-2 mbar  
NAP-XPS  
2bar



Identificación centros activos  
Reestructuración del catalizador

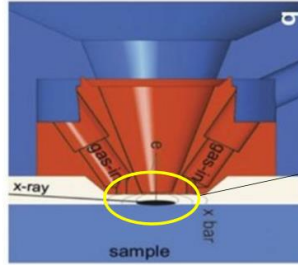


CRONOLOGIA- Estudios XPS in situ/operando

1970-80 hasta 0.5-1 mbar Kai Siegbahn, Wyn Roberts

Finales años 1990 BESSY- Hasta decenas de milibares (180, 500 mbar,...)

2017 POLARIS- DESY (Alemania) >1bar (hasta 2 bar)



“Virtual gas cell”

Zona localizada de alta presión justo frente a la muestra

Degerman D., et al., Synchrotron Radiation News, 35(3), 11-18

CRONOLOGIA- Estudios XPS in situ/operando

1970-80 hasta 0.5-1 mbar Kai Siegbahn, Wyn Roberts

Finales años 1990 Hasta decenas de milibares

2017 POLARIS- DESY (Alemania) >1bar (hasta 2 bar)

2019-2020 BAR-XPS/HIPP-2 > 1bar (hasta 2.5bar)

NAP-XPS reaction cell-Specs



HIPP Lab- Scienta Omnicron

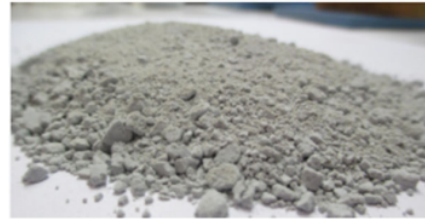
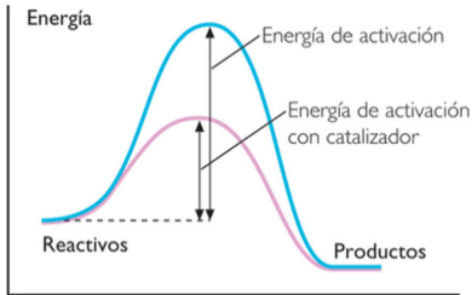
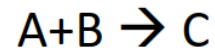


Importancia de Estudios XPS in situ a presión

CATALISIS

Sensibilidad del catalizador a la presión- Cambio de especies activas con la presión

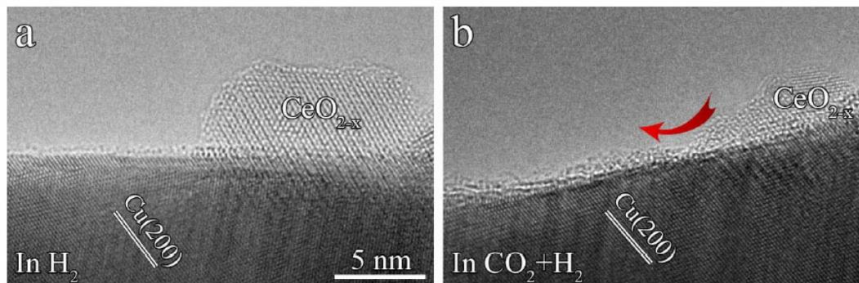
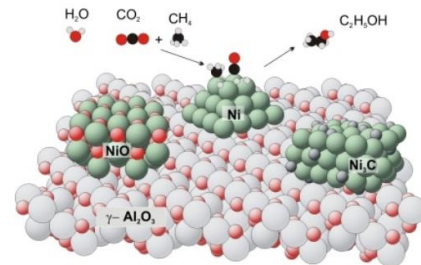
# Que es un catalizador?



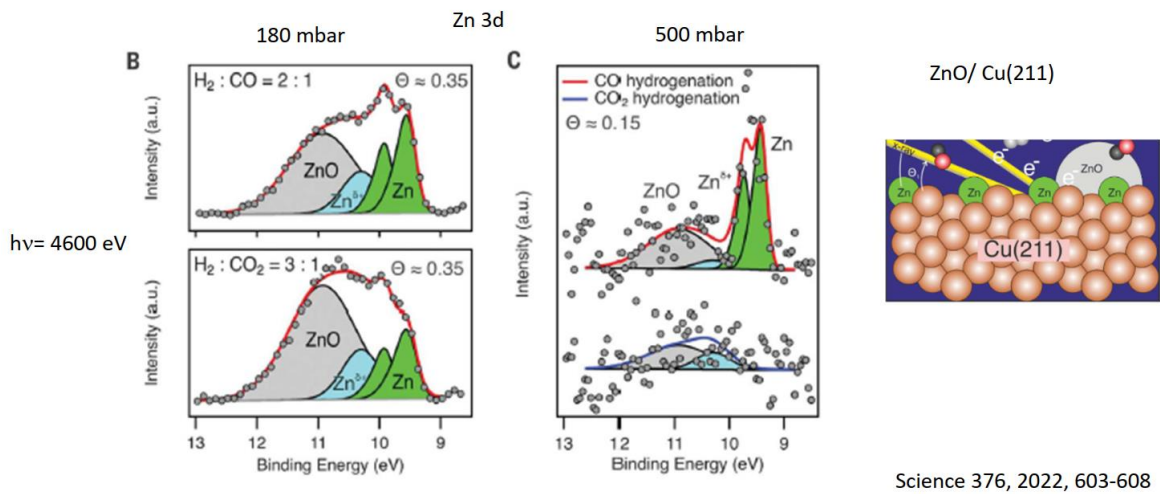
Bajar la  $E_a$  del proceso total,  
lo que acelera el proceso

## Que es un catalizador?

Sustancias complejas  
cuya superficie contiene varios átomos  
y puede modificarse en condiciones de reacción



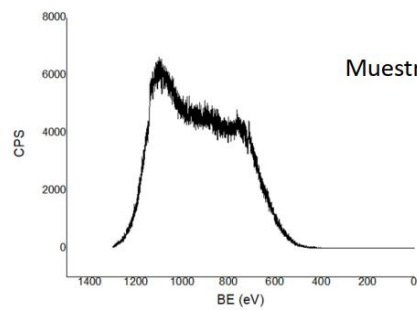
## Cambio de especies activas del catalizador con la presión



## Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

### Desventajas

Problemas de carga



Muestras aislantes tipo zeolitas, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...

Como remediar?

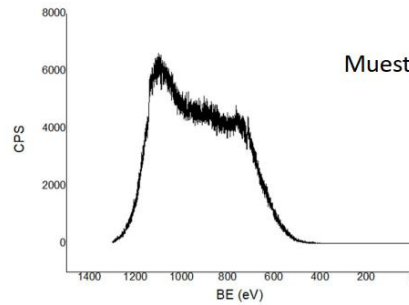
Metiendo gases



# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

## Desventajas

Problemas de carga



Como remediar?

Metiendo gases

Trabajar cerca del borde del portamuestra

Malla de Au, o mezcla con Au en polvo



# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

## Desventajas

Problemas de carga

Foto-degradación

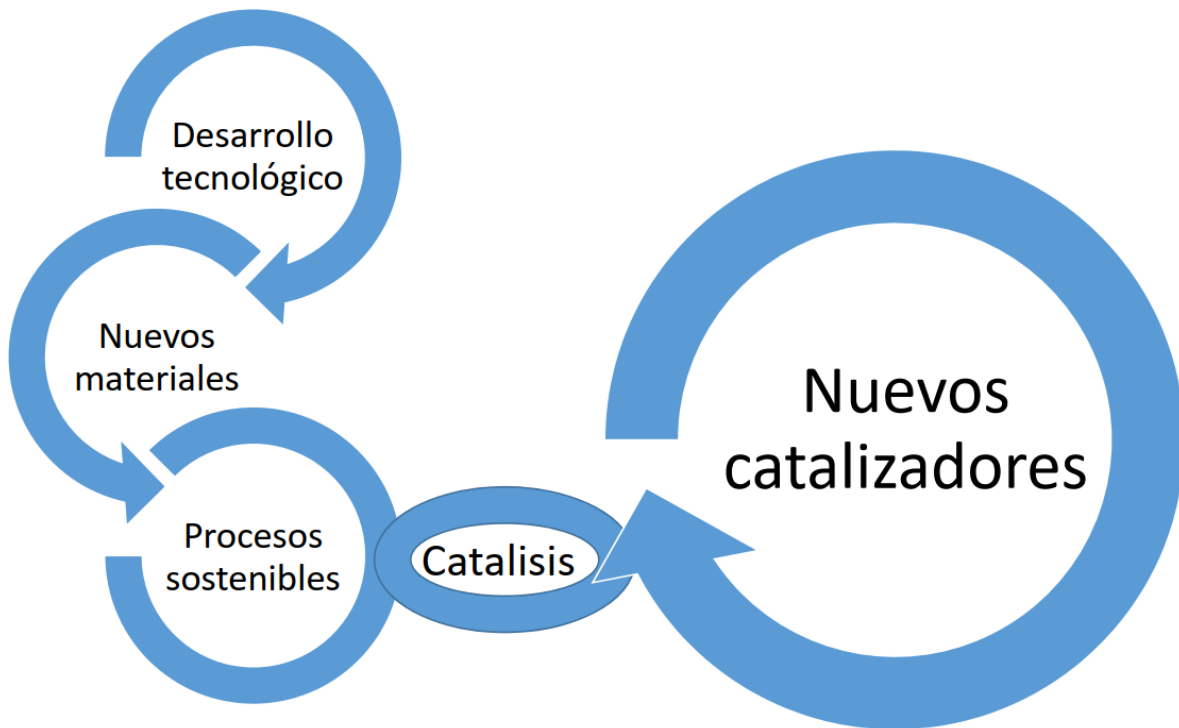
# Empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS

- ✓ Características de los Equipos XPS
- ✓ Ventajas/desventajas de la técnica
- ✓ **Aplicaciones**

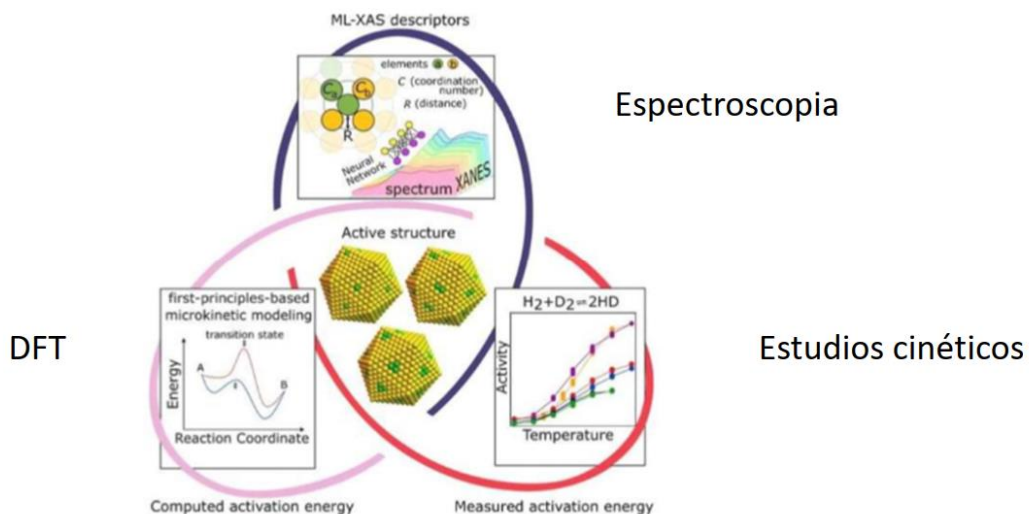
Aplicación de estudios XPS con radiación sincrotrón en el contexto de la transición energética



# Transición energética



Desarrollo de nuevos catalizadores requieren un enfoque multidisciplinar

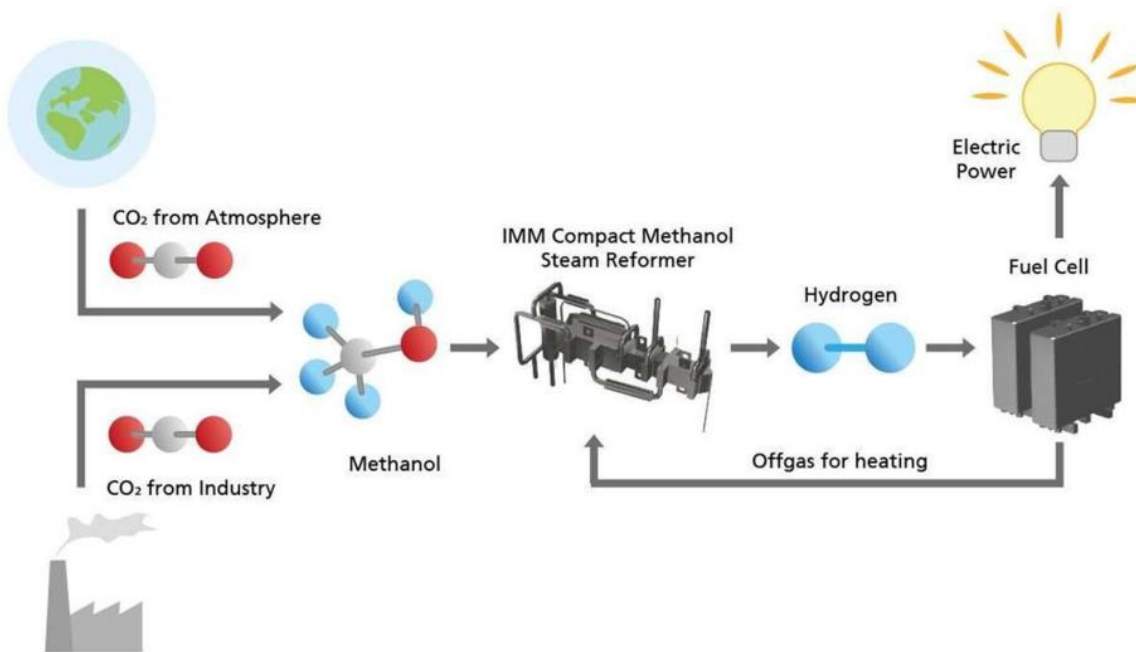
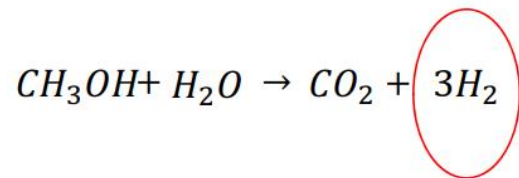


## Aplicación de los estudios XPS de sincrotrón al desarrollo de nuevos catalizadores

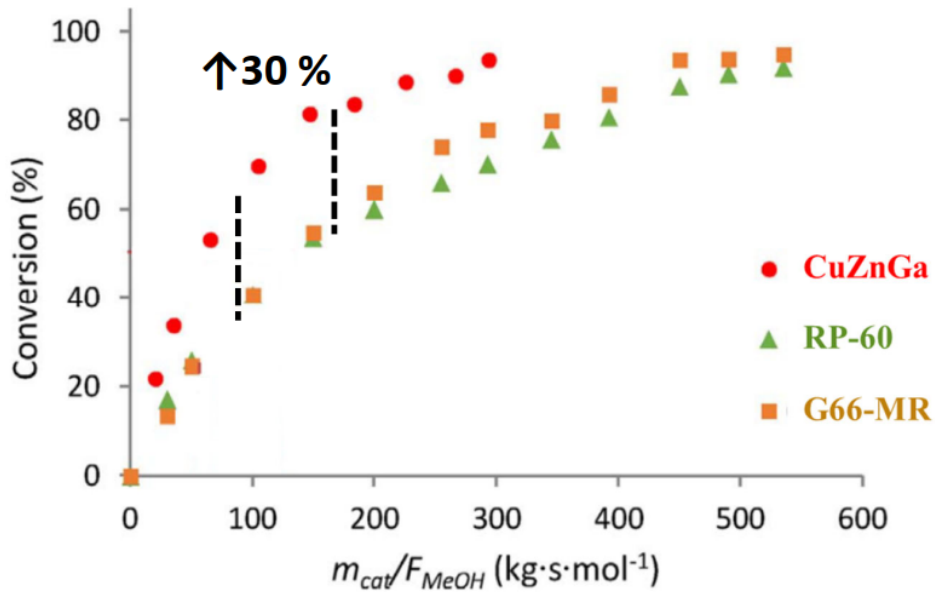
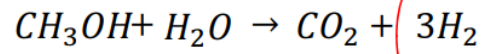
### EJEMPLOS

- ✓ Catalizadores de síntesis de metanol por hidrogenación de  $\text{CO}_2$ :  
Identificación de interfaces  
Identificación de SMSI
- ✓ Catalizadores de síntesis de metano por hidrogenación de  $\text{CO}_2$ :  
Identificación de especies parcialmente oxidadas

## Catalizadores de reformado de metanol

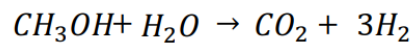


## Catalizadores de reformado de metanol



180 °C, 1bar

## Estudios XPS en Sincrotrón ALBA



H<sub>2</sub>O:MeOH 1, 180 °C, 2mbar total

A diferentes profundidades: Cu2p, Zn2p, Ga2p

hν (Cu2p) = 1200 eV (2.5nm)

hν (Cu2p) = 1386 eV (3.4nm)

hν (Cu2p) = 1800 eV (4.4nm)



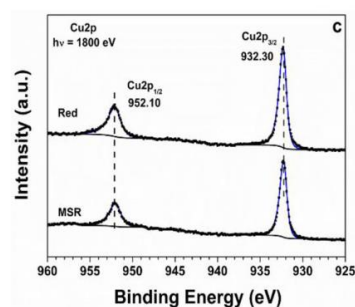
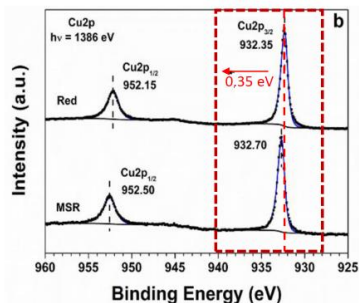
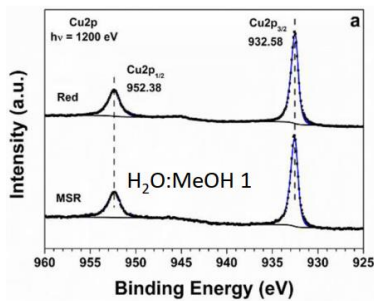
Cu2p



$h\nu = 1200$  eV (2.5nm)

$h\nu = 1386$  eV (3.4nm)

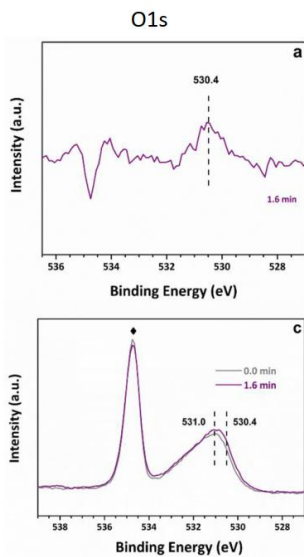
$h\nu = 1800$  eV (4.4nm)



Zn2p y Ga2p no hay cambios

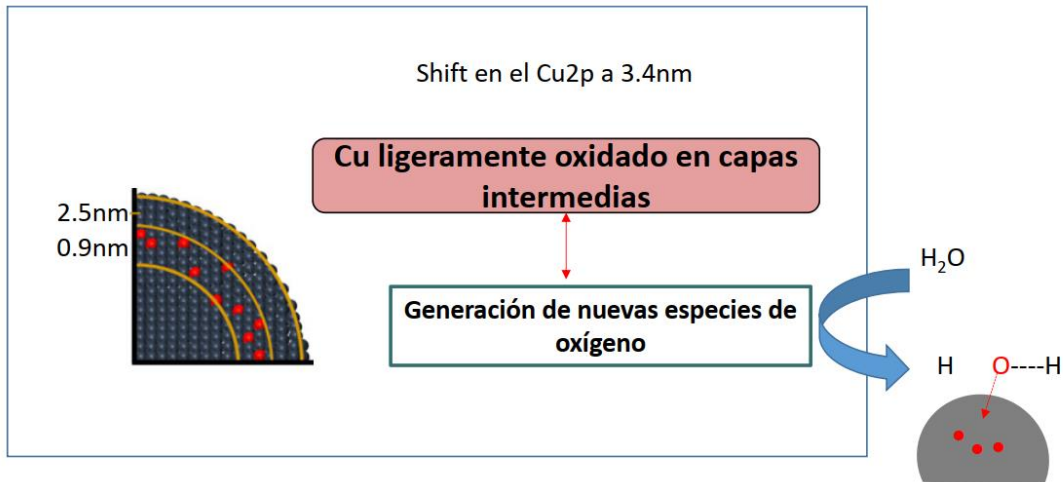
*P. Concepción, ACS Catal., 9, (2019), 2922-2930*

H<sub>2</sub>O:MeOH 1

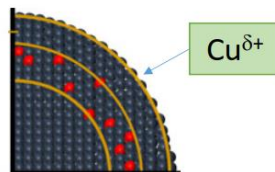
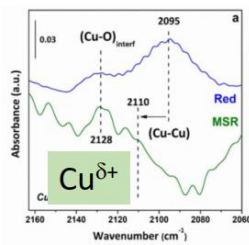


Aparición de nuevas especies de "O" en condiciones de reacción

XPS Cu2p + XPS O1s



IR-CO para analizar la Naturaleza de las especies Cobre en superficie



Estabilización de especies Cu con densidad de carga positiva

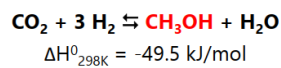
## CONCLUSION:

- ✓ Estabilización de **especies sub-surface** (Cu oxidado que viene dado por la migración de especies oxígeno procedente de la disociación del agua hacia el interior de la partícula de cobre) en condiciones de reacción
- ✓ Especies oxígeno sub-surface favorece especies Cu con densidad de carga positiva en la superficie
- ✓ Catalizadores con especies **Cu con densidad de carga positiva favorecen la reacción de reformado de metanol**

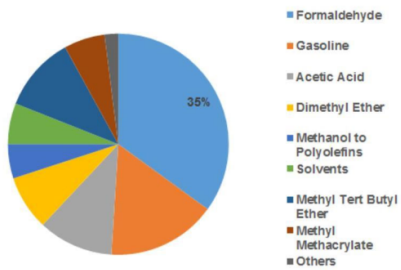


CLAVE en redirigir la síntesis de nuevos catalizadores

Catalizadores de síntesis de **metanol** por hidrogenación de CO<sub>2</sub>



### Aplicaciones (industria química)

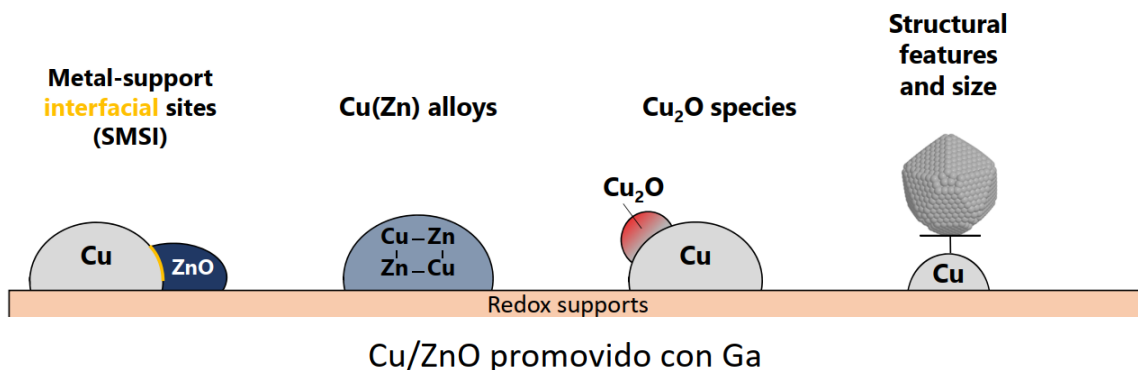
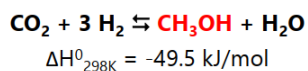


### Aplicaciones (sector energético)

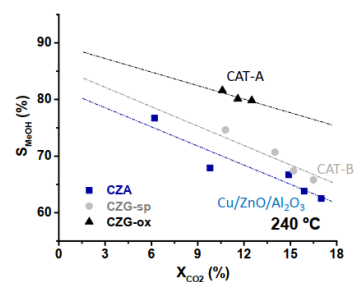
Vector energético de almacenamiento de H<sub>2</sub>

	Densidad energética	
	MJ/kg	MJ/L
H <sub>2</sub>	120-142	9
Metanol	22	18
Metano	50	19

# Catalizadores de síntesis de metanol por hidrogenación de CO<sub>2</sub>

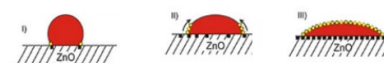


Cat.	Composition (wt % ratio)			BET surf. m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub>
	Cu	Zn	Ga or Al	
CAT-A	69.0	25.0	6.0	52
CAT-B	70.5	23.5	6.0	20
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.5	27.0	6.5	49



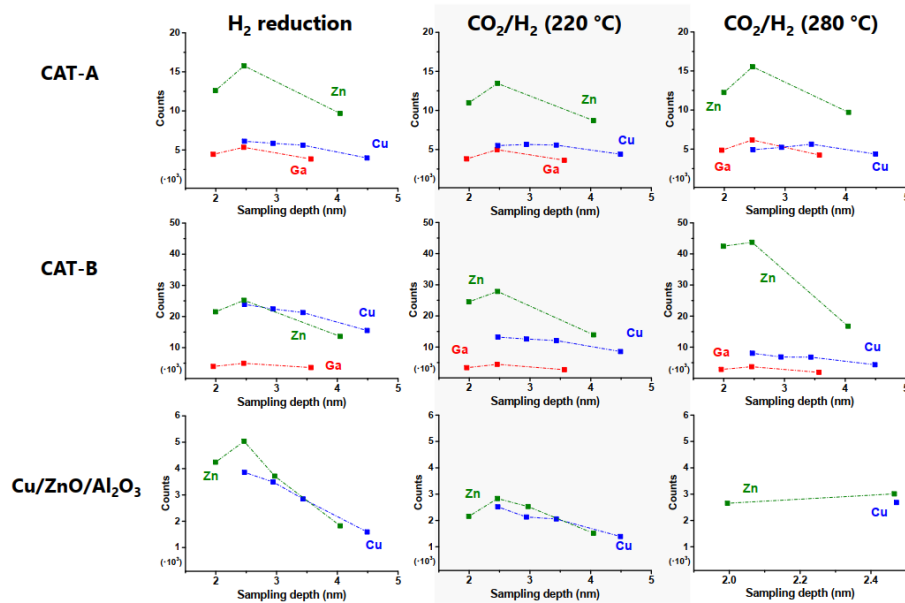
## (NAP)-XPS – Bessy II

Migración del ZnO sobre la partícula de Cu

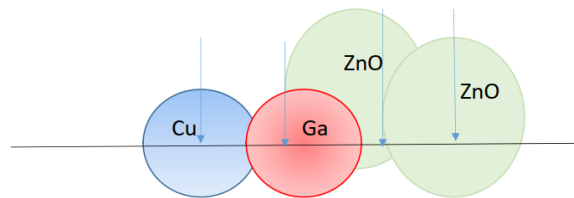
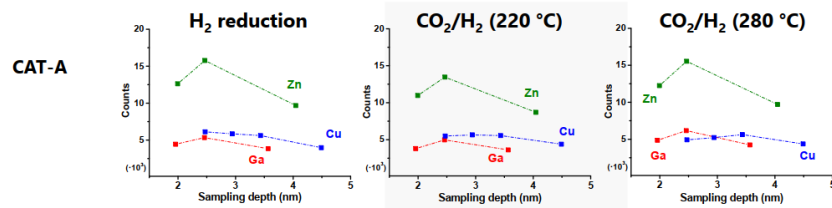


Estabilización de diferentes interfaces metálicas

## (NAP)-XPS – Bessy II- Perfiles de distribución de los diferentes elementos (Cu,Zn,Ga)



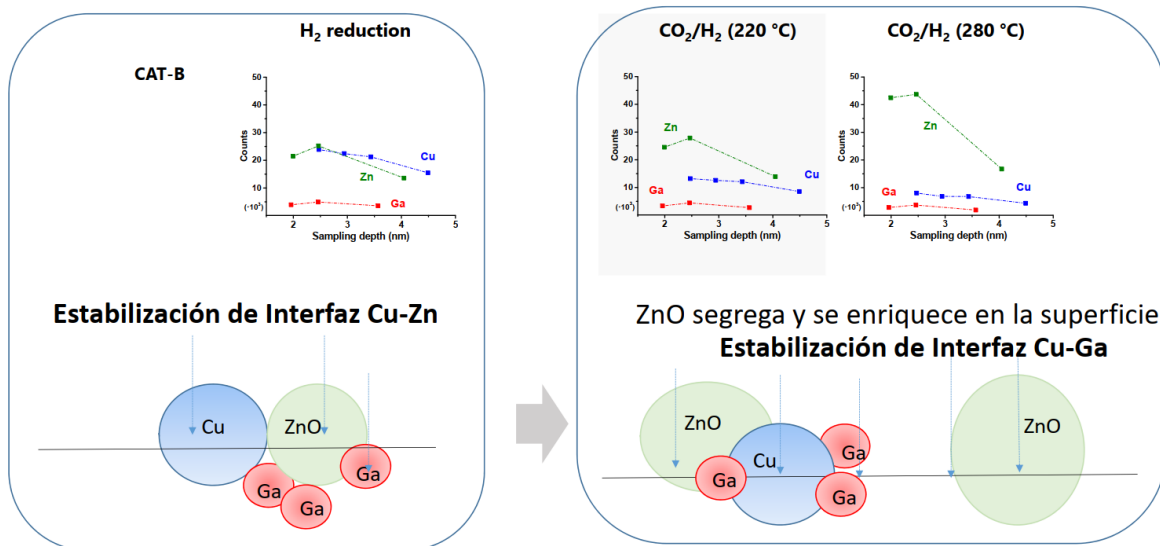
## (NAP)-XPS – Bessy II- Perfiles de distribución de los diferentes elementos (Cu,Zn,Ga)



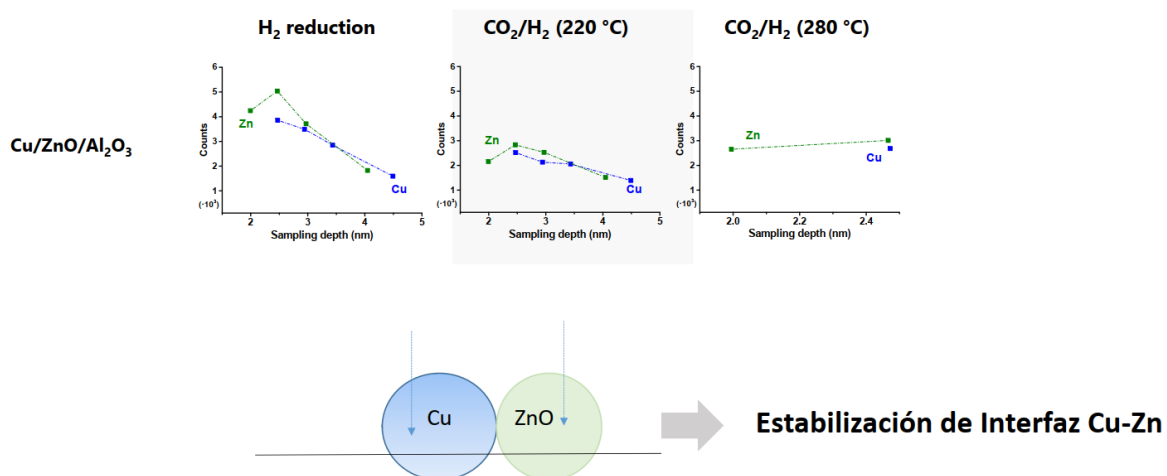
**Estabilización de Interfaz Cu-Ga**

ZnO se encuentra segregado y enriquecido en la superficie

## (NAP)-XPS – Bessy II- Perfiles de distribución de los diferentes elementos (Cu,Zn,Ga)



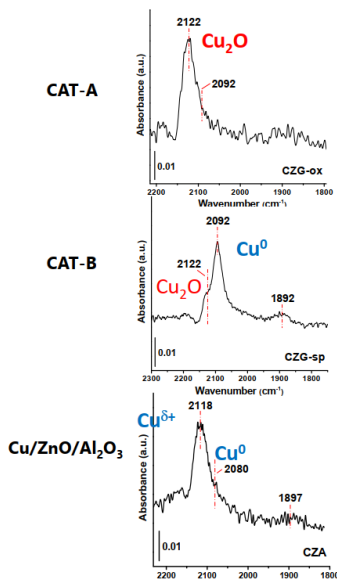
## (NAP)-XPS – Bessy II- Perfiles de distribución de los diferentes elementos (Cu,Zn,Ga)



## Estabilización de diferentes interfaces metálicas

### Comportamiento dinámico del catalizador

#### IR-CO (-160 °C)



Sample/ Spectroscopic tool	CAT-A	CAT-B	CZA Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NAP-XPS Cu-interfaces	Cu-Ga	Cu-ZnO	Cu-ZnO
IR-CO	Cu <sub>2</sub> O+Cu <sup>0</sup>	Cu <sub>2</sub> O+Cu <sup>0</sup>	Cu <sup>δ+</sup> + Cu <sup>0</sup>



Mayor producción de metanol

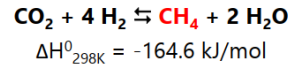
#### CONCLUSION:

Interfaz Cu-Ga y especies Cu<sub>2</sub>O como claves en la síntesis de metanol



CLAVE en redirigir la síntesis de nuevos catalizadores

## Catalizadores de síntesis de metano por hidrogenación de CO<sub>2</sub>



### Vector energético

Alternativa en almacenar el exceso de las energía renovables en un compuesto químico, el metano o gas natural

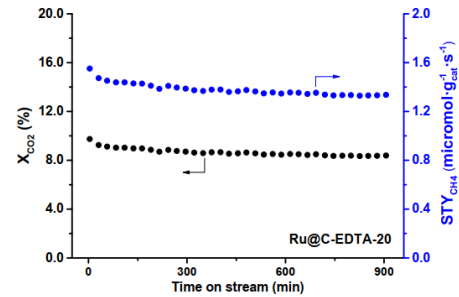
	Energy density		H <sub>2</sub> -mass
	MJ/Kg	MJ/L	
H <sub>2</sub>	120-142	9	
Metanol	22	18	18.7%
Metano	50	19	50%

Flexibilidad al suministro eléctrico

Catalizador de Ru muy prometedor a baja temperatura, 160 °C

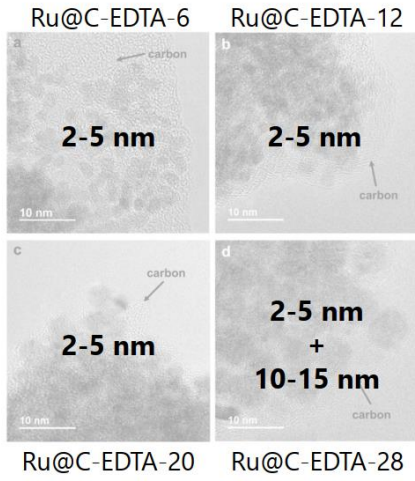
Catalyst	wt % Ru [p. size (nm)] <sup>f</sup>	X <sub>CO2</sub> (%)	STY <sub>CH4</sub> (μmol <sub>CH4</sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> selectivity (%)		
				CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Ru@C-EDTA-20	20.2 [2-5]	4.6	3.5	99.9	-	0.1
Ru/C-WI	3.0 [17]	<0.1	4.0·10 <sup>-2</sup>	38.3	61.5	0.2
Ru/C-com	5.0 [2]	<0.1	7.0·10 <sup>-2</sup>	92.7	6.8	0.5
Ru/C-Ar800	4.0 [-]	0.1	<10 <sup>-2</sup>	73.4	25.6	1.0
Ru@C/NG	13.0 [-]	<0.1	-	-	-	-
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> /C	2.5 [1,2]	<0.1	<10 <sup>-2</sup>	-	100.0	0.0
Ru-black (Aldrich)	100 [20]	0.3	0.2	99.9	-	0.1

Conditions: 1 bar, GHSV 21428 h<sup>-1</sup>, and reactant feed composed of 23.7 vol % CO<sub>2</sub>, 71.3 vol % H<sub>2</sub>, 5.0 vol % N<sub>2</sub>, 160°C

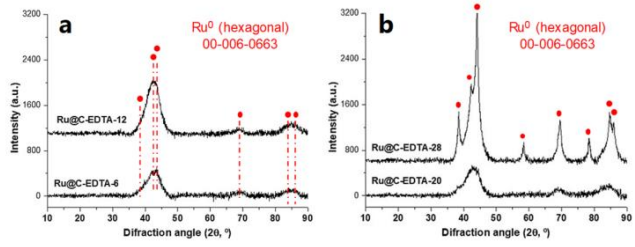


# Caracterization a escala de laboratorio

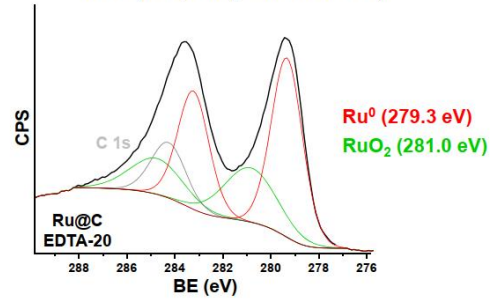
## Microscopy



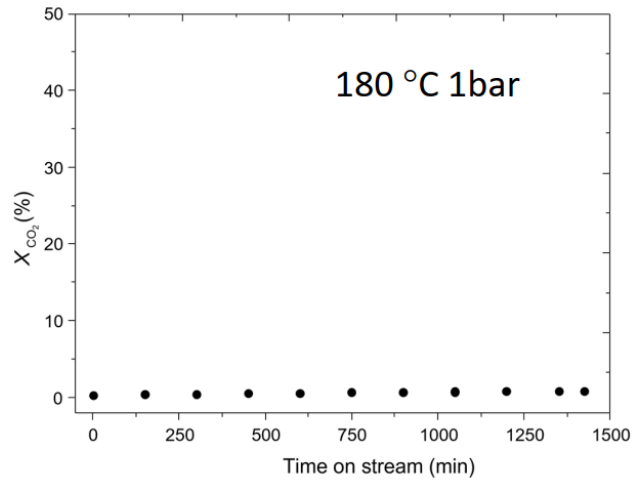
## XRD



## XPS (ITQ, AlK<sub>α</sub> = 1486.6 eV)



Ru<sup>0</sup>/C es inactivo

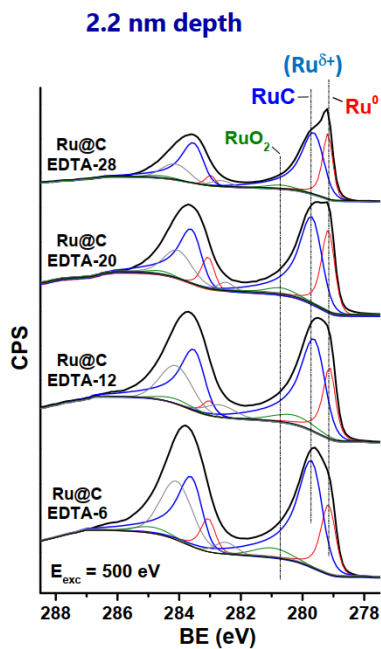


# Caracterización a escala de laboratorio no justifica el comportamiento catalítico de estos catalizadores

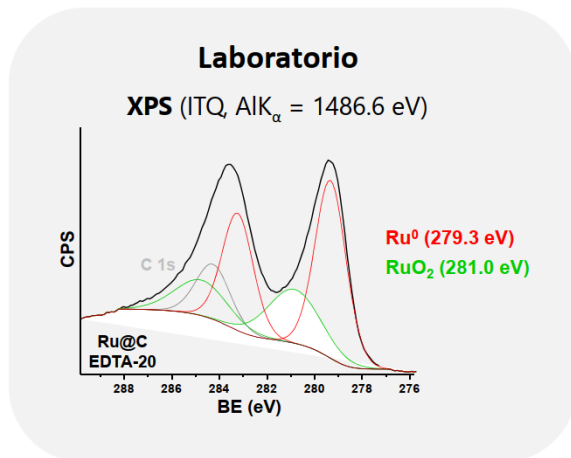


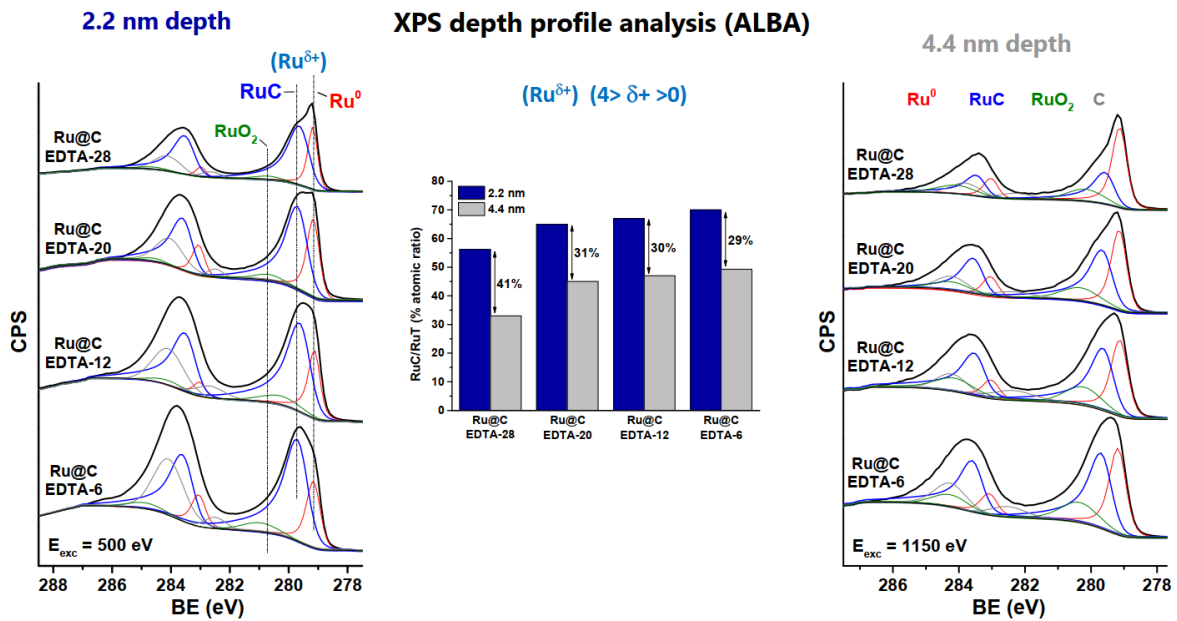
Necesidad de técnicas avanzadas de mayor resolución

## XPS-Sincrotrón

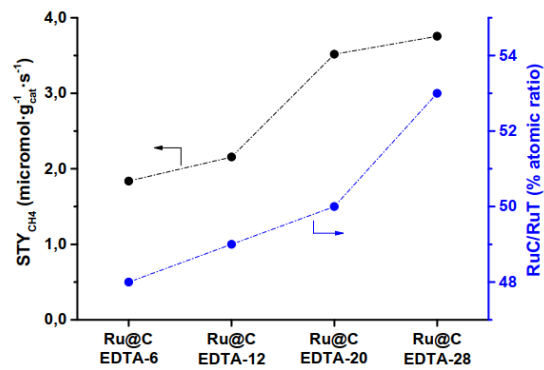


(Ru<sup>δ+</sup>) ( $4 > \delta + > 0$ )





Correlación- especies determinados por XPS con actividad catalítica



## CONCLUSION:

Especies ligeramente oxidadas de Ru ( $\text{Ru}^{\delta+}$ ) son claves en la síntesis de metano



CLAVE en redirigir la síntesis de nuevos catalizadores

## CONCLUSION FINAL

Interés del empleo de radiación sincrotrón en estudios XPS



1. Estudios de profundidad
2. Estudios in situ
3. Identificación de centros activos
4. Re-dirigir la síntesis de nuevos catalizadores

Instituto de Tecnología Química



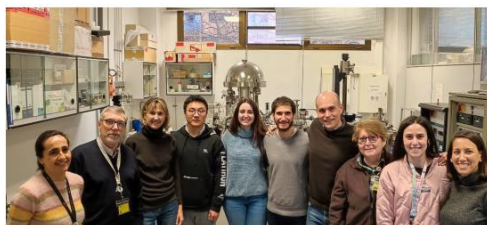
Universidad Politécnica de Valencia



Valencia- ciudad



Research group at ITQ



# SEXTA PARTE: Resúmenes de trabajos presentados



# Caracterización XPS de la incorporación de Ti y complejos de dioxo-molibdeno en MOFs UiO-67: Un enfoque innovador en ingeniería catalítica

Laura Valdivieso Zárate<sup>a</sup>, David González Cruz<sup>b</sup>, Fernando Martínez Ortega<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Catálisis (CICAT), Universidad Industrial de Santander, km 2 Vía El Refugio, Sede UIS Guatiguará, Piedecuesta (Colombia)

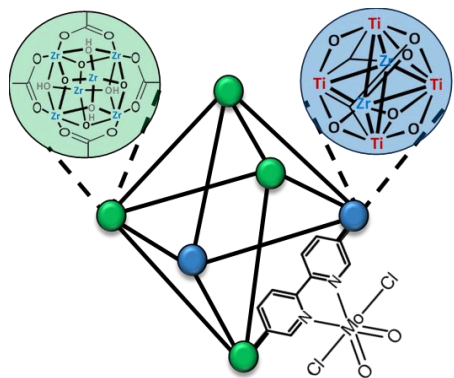
<sup>b</sup> Universidad Javeriana Cali / Universidad del Valle, Cali (Colombia)

\*Autor de correspondencia: [fmartine@uis.edu.co](mailto:fmartine@uis.edu.co)

**Palabras Claves:** MOFs, UiO-67, dioxo-Mo, XPS

## Introducción

Los MOFs tipo UiO-67 están compuestos por clústeres de  $Zr_6O_4(OH)_4$  enlazados mediante ligandos orgánicos tipo bipyridilo, como el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc) o ácido 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxílico (bpydc). Esta arquitectura los convierte en materiales altamente versátiles debido a su estabilidad química, su gran superficie específica y su estructura ordenada, lo que los convierte en excelentes candidatos para aplicaciones catalíticas avanzadas, un ejemplo de ello es su eficiencia como soporte de catalizadores fotoactivos, facilitando la transferencia de átomos de oxígeno en procesos como la epoxidación selectiva de olefinas, lo que los posiciona como promotores clave en síntesis orgánica verde. La incorporación de Ti mediante intercambio post-sintético no solo modifica la estructura electrónica del material, sino que también mejora su capacidad de activación molecular y amplía su funcionalidad en procesos químicos. Al integrar complejos de dioxo-molibdeno, se generan sitios catalíticos activos con alta selectividad para reacciones de oxidación, lo que refuerza su potencial en aplicaciones energéticas y medioambientales (ver **Figura 1**).



**Figura 1.** Estructura de la MOF UiO-67 (Zr/Ti)(bpdc:bpydc)Mo

y los cambios en el entorno químico del Ti. Este análisis es esencial para confirmar la incorporación efectiva del nuevo metal y su impacto en la estabilidad de la MOF. Finalmente, al anclar complejos de dioxo-molibdeno en los sitios bipyridínicos, el XPS permite identificar la interacción del Mo con la estructura, su estado de oxidación y la posible formación de enlaces con

El análisis de los MOFs tipo UiO-67 (Zr) mediante Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) es fundamental para comprender su estructura química y estabilidad. Esta técnica permite evaluar el estado de oxidación del Zr y la distribución electrónica en la red cristalina, proporcionando información crucial sobre su interacción con los ligandos y posibles modificaciones estructurales. Además, el XPS permite determinar la presencia de defectos y la coordinación del metal, aspectos clave para su desempeño en aplicaciones catalítica. Al realizar el intercambio post-sintético de Zr por Ti en la estructura de la UiO-67, el XPS cobra aún mayor relevancia, ya que permite verificar el grado de sustitución

los ligandos. Esta caracterización es clave para ajustar el diseño del material y optimizar sus propiedades catalíticas y funcionales.

Este trabajo muestra un estudio innovador, al combinar los diferentes procesos sintéticos en la UiO-67. Su impacto radica en la posibilidad de diseñar materiales con propiedades ajustadas para maximizar su actividad catalítica, abriendo nuevas puertas en la optimización de reacciones químicas y el desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles. Esta contribución redefine el diseño de MOFs, estableciendo una base sólida para aplicaciones avanzadas en catálisis y ciencia de materiales

## **Materiales y métodos**

**Síntesis de MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc)** (Etapa I): Se disuelve  $ZrCl_4$  en agua destilada y DMF, calentando a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  con agitación. Luego se agrega ácido fórmico y los ligandos bpdc-bpydc, formando la estructura deseada con clústeres  $Zr_6O_4(OH)_4$ . [1] **Intercambio post-sintético de Ti por Zr** (Etapa II): Se mezcla  $TiCl_4(THF)_2$  y DMF con la MOF en un autoclave de acero revestido. Tras ultrasonido y calentamiento a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 días, el sólido obtenido se recupera por centrifugación y se somete a una serie de lavados para eliminar impurezas. [2] **Anclaje del complejo de dioxo-Mo a los ligandos bpydc** (Etapa III): Se prepara  $MoO_2Cl_2(THF)_2$  bajo condiciones controladas sin oxígeno ni agua. Luego, se añade la MOF, se agita por 6 h y se recupera el sólido por centrifugación. Finalmente, se lava con acetona y se seca al vacío por 12 h. [3]

## **Resultados y discusión**

El análisis XPS de los MOFs tipo UiO-67 en sus distintas etapas de modificación revela cambios significativos en su composición química y estructura electrónica. En la etapa I, los espectros de alta resolución muestran la presencia de los elementos clave de la MOF, con picos característicos en C 1s, O 1s, Zr 3d y N 1s que confirman la correcta formación del material. Se identifican enlaces específicos como C-C, C=C y  $\pi$ - $\pi$  en los ligandos bpdc y bpydc, así como la coordinación del oxígeno con el circonio en los clústeres  $Zr_6O_4(OH)_4$ . La configuración electrónica del Zr y los enlaces N-C y N=C refuerzan la estabilidad estructural de la MOF en esta primera etapa de síntesis.

Tras el intercambio post-sintético (etapa II) y la incorporación del complejo de dioxo-molibdeno (etapa III), los espectros XPS muestran variaciones clave en los estados químicos y desplazamientos de energía de enlace que evidencian modificaciones en la coordinación del metal en la estructura. En la etapa II, el intercambio de Zr por Ti provoca ligeros corrimientos en los espectros C 1s y O 1s, con la aparición de Ti-O en 458.5 eV, confirmando la sustitución. En la etapa III, el espectro de Mo 3d a 233.2 eV corrobora el anclaje exitoso del complejo de Mo, mientras que los espectros de C 1s, O 1s, Ti 2p y Zr 3d reflejan estabilidad en la estructura final, consolidando la funcionalización de la MOF. Estos cambios destacan la relevancia de XPS como herramienta fundamental para evaluar la evolución estructural y electrónica de los materiales en cada etapa del proceso.

## **Conclusiones**

El análisis XPS de los MOFs tipo UiO-67 ha permitido una caracterización detallada de su evolución estructural y electrónica a lo largo de las modificaciones realizadas. La sustitución de

Zr por Ti ha revelado cambios significativos en la coordinación del metal, mientras que el anclaje del complejo de dioxo-molibdeno ha confirmado la incorporación efectiva de los sitios catalíticos. Estos resultados, consolidan el impacto de XPS como herramienta clave para el diseño racional de MOFs funcionalizados, abriendo nuevas oportunidades para aplicaciones catalíticas avanzadas y optimización de materiales con propiedades ajustadas a procesos específicos

## Referencias

- [1]. Øien, S., Agostini, G., Svelle, S., Borfecchia, E., Lomachenko, K. A., Mino, L., Gallo, E., Bordiga, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P., & Lamberti, C. (2015). Probing reactive platinum sites in uiO-67 zirconium metal-organic frameworks. *Chemistry of Materials*, 27(3), 1042–1056. <https://doi.org/10.1021/cm504362j>.
- [2]. Amador, R. N., Carboni, M., & Meyer, D. (2017). Sorption and photodegradation under visible light irradiation of an organic pollutant by a heterogeneous UiO-67-Ru-Ti MOF obtained by post-synthetic exchange. *RSC Advances*, 7(1), 195–200. <https://doi.org/10.1039/c6ra26552a>.
- [3]. Martínez, H., Amaya, Á. A., Páez-Mozo, E. A., & Martínez O., F. (2018). Highly efficient epoxidation of A-pinene with O<sub>2</sub> photocatalyzed by dioxoMo(VI) complex anchored on TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 265, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.005>.

# **Análisis del efecto de combinaciones de óxidos soportados de níquel y manganeso en la oxidación catalítica de hidrocarburos**

**Hernando Bottía Ramírez<sup>a, \*</sup>, Fernando Martínez Ortega<sup>a</sup>, Víctor Gabriel Baldovino Medrano<sup>a, b</sup>**

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Catálisis -CICAT-UIS, <sup>b</sup> Laboratorio de Ciencia de Superficies – SurfLab, <sup>a, b</sup> Universidad Industrial de Santander, km 2 Vía El Refugio, Sede UIS Guatiguará, Piedecuesta (Colombia)

\*Autor de correspondencia: [hbottia@gmail.com](mailto:hbottia@gmail.com)

**Palabras Claves:** Adsorción electrostática fuerte, combinación de óxidos, oxidación catalítica.

## **Introducción**

El uso de hidrocarburos en motores de combustión es una fuente importante de compuestos orgánicos volátiles (COVs), entre ellos el benceno, reconocido por su alta toxicidad. Para su eliminación en gases de combustión, se ha utilizado la oxidación catalítica, que lo convierte en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. En este proceso, los óxidos de manganeso (MnO<sub>x</sub>) y níquel (NiO<sub>x</sub>) destacan por sus propiedades redox y su capacidad para activar oxígeno superficial [1]. No obstante, su síntesis requiere controlar variables como el tamaño de partícula, la dispersión y la interacción entre fases optimizar su desempeño. Considerando lo anterior, esta tesis investigó el efecto de combinar óxidos NiO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub> impregnados en sílice sobre la oxidación total de benceno.

## **Materiales y métodos**

Inicialmente, se sintetizaron micropartículas de sílice de 200 nm de diámetro mediante el método de Stöber [2], las cuales se emplearon como soporte. Sobre estas, se impregnaron secuencialmente óxidos de manganeso y níquel mediante el método de impregnación electrostática fuerte [3]. Para lo anterior, la sílice se dispersó en una solución acuosa de nitrato de manganeso. Posteriormente, se ajustó el pH de la dispersión a 8,5 con amoníaco en solución acuosa para favorecer la impregnación de iones Mn<sup>2+</sup>. Luego, el sólido se separó por centrifugación, se lavó, secó y calcinó a 500 °C durante 24 h para obtener MnO<sub>x</sub>. Posteriormente, sobre el material obtenido, se impregnaron iones Ni<sup>2+</sup> utilizando nitrato de níquel, siguiendo el mismo procedimiento de impregnación de iones Mn<sup>2+</sup>. Los materiales fueron caracterizados mediante SEM, TEM y XPS, y evaluados a presión atmosférica en la oxidación de benceno empleando un microreactor tubular, fluyendo una corriente gaseosa compuesta por 0,5 % molar de benceno y 4,6 % de oxígeno a una velocidad espacial de 60.000 mL/g·h. La temperatura del reactor se llevó desde 60°C hasta 500°C en una rampa de temperatura de 2°C/min y luego se mantuvo constante durante 1 h para evaluar su estabilidad. La concentración de benceno a la salida se determinó por espectrometría de masas. Finalmente, los catalizadores gastados fueron caracterizados mediante XPS.

## **Resultados y discusión**

Los catalizadores obtenidos presentaron Mn en estados Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup>, junto con Ni<sup>2+</sup> estabilizado como Ni(OH)<sub>2</sub>, según lo evidenciado por XPS. La ausencia del pico por división de multipletes y la presencia de picos satélite en ~862 y ~880 eV indican que no se formó una fase

separada de NiO, sino que permaneció como hidróxido superficial. En cuanto al desempeño catalítico, los resultados de conversión y estabilidad (Figuras 1 y 2) mostraron que la incorporación de Ni<sup>2+</sup> mejora la conversión de benceno en comparación con los catalizadores que solo contienen MnO<sub>x</sub>. Esta mejora se relaciona con un mayor contenido superficial de Mn<sup>3+</sup> y la formación de pares de Lewis Mn<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>, que favorecen la movilidad del oxígeno superficial y, por tanto, el proceso de oxidación.

Sin embargo, la Tabla 1 muestra que tras la reacción se reduce la proporción Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, especialmente en los catalizadores con mayor contenido de Ni<sup>2+</sup>, lo que sugiere una oxidación de centros redox activos hacia Mn<sup>4+</sup>. Esta transformación compromete la capacidad del catalizador para activar oxígeno molecular en la superficie. Adicionalmente, la caracterización post-reacción reveló, mediante XPS O 1s, una disminución del oxígeno quimisorbido en los catalizadores, atribuida a la acumulación de especies carbonáceas parcialmente oxidadas, las cuales bloquean los sitios activos. Este fenómeno es consistente con la menor estabilidad observada en los materiales con más Ni, ya que dichos depósitos impiden la regeneración de la superficie y reducen la disponibilidad de oxígeno reactivo.

Figura 1. Actividad catalítica en la oxidación de benceno

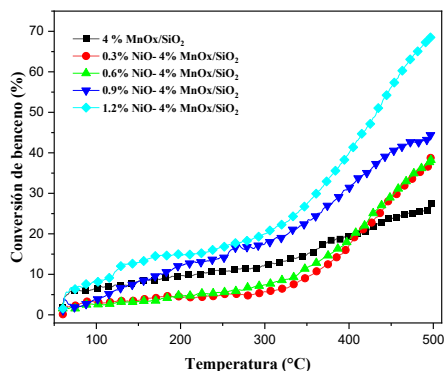


Figura 2. Estabilidad catalítica en la oxidación de benceno.

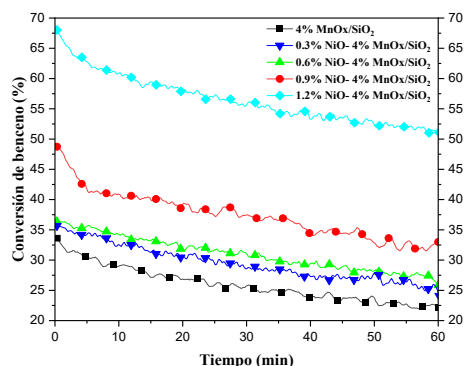


Tabla 1. Relación Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> para los catalizadores frescos y gastados

Catalizador	Relación Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>4+</sup>	
	Fresco	Gastado
4%MnO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	5,9	4,4
0,3%NiO/(4%MnO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> )	3,0	6,8
0,9%NiO/(4%MnO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> )	3,7	2,5
1,2%NiO/(4%MnO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> )	9,2	3,3

## Conclusiones

En catalizadores de MnO<sub>x</sub> soportados en SiO<sub>2</sub>, el desempeño en la oxidación de benceno mejora con el contenido de MnO<sub>x</sub> impregnado, y se incrementa aún más cuando se incorpora Ni. Esta mejora se asocia a una mayor disponibilidad de oxígeno estructural, al aumento del contenido superficial de especies Mn<sup>3+</sup> y a la presencia de oxígeno quimisorbido promovido por el Ni<sup>2+</sup>, lo cual favorece el proceso de oxidación catalítica. La estabilidad catalítica disminuye con el aumento del contenido de Ni<sup>2+</sup>, debido a la transformación superficial de Mn<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup> durante la reacción y a la acumulación de especies carbonáceas parcialmente oxidadas que bloquean los sitios activos.

## Referencias

1. Tušar, N. N., Ristić, A., Mali, et al. MnOx nanoparticles supported on a new mesostructured silicate with textural porosity. Chem. Eur. J. 2010, 16, 5783 – 5793. <https://doi.org/10.1002/chem.200902851>
2. Metal Catalysts; Chunshan Song Eds; Advances in Catalysis 2017; 1st ed, Vol. 61, Pages 1-35 Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>
3. Stöber, W., & Fink, A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. J COLLOID INTERF SCI. 1968, 26(1), 62–69. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)

# Caracterización de catalizadores ácidos sostenibles a partir de cascarilla de arroz dopados con óxidos de Sn para síntesis de furfural

**Liz Navibe Martínez Saavedra<sup>a,b\*</sup>, Fernando Martínez Ortega<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Catálisis -CICAT-UIS

<sup>b</sup> Universidad Industrial de Santander, km 2 Vía El Refugio, Sede UIS Guatiguará, Piedecuesta (Colombia)

\*Autor de correspondencia: [liz2208003@correo.uis.edu.co](mailto:liz2208003@correo.uis.edu.co)

**Palabras Claves:** Catálisis, biomasa, furfural, nanopartículas, xilosa.

## Introducción

El furfural es un bioproducto clave utilizado como plataforma para la producción de compuestos químicos con aplicaciones industriales. Su obtención requiere la presencia de sitios ácidos de Lewis y Brønsted para que se den las reacciones de isomerización y deshidratación por la xilosa. La sinergia entre este tipo de ácidos contribuye a mejorar los rendimientos en la producción de furfural [1].

En este estudio se desarrollaron catalizadores heterogéneos a partir de celulosa obtenida de la cascarilla de arroz, incorporándose una sal metálica en la matriz carbonosa junto con la presencia de ácido p-toluenosulfónico, orientados para la obtención de furfural. La incorporación de sales en los catalizadores permite generar sitios ácidos de Lewis fuertes, facilitando la isomerización hacia xilulosa. Su solubilidad en agua favorece una dispersión homogénea sobre el soporte y formación de (SnO<sub>2</sub>) tras calcinación. A diferencia de otros metales, el Sn no presenta actividad redox significativa, reduciendo la formación de productos secundarios, sin presentar lixiviación. Además, la afinidad con grupos oxigenados de la celulosa mejora la dispersión de los sitios activos, resultando en un mayor rendimiento, selectividad y estabilidad catalítica [2].

## Materiales y métodos

La síntesis de los catalizadores se realizó disolviendo 4 g de celulosa y 6 g de ácido p-toluenosulfónico (PTSA) en 30 mL de agua, se añaden 0,0245 mol de sal metálica (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), se lleva a autoclave a 180°C durante 24 h. El sólido obtenido se lavó hasta pH neutro y se llevó a calcinación bajo flujo de N<sub>2</sub> a 500°C por 4 horas. La caracterización se realizó por análisis TGA, BET, DRX, SEM/TEM, EDS, TPD-NH<sub>3</sub> y XPS. La síntesis de Furfural se realizó en sistema bifásico THF:H<sub>2</sub>O con 4 mmol de xilosa, 0,05 g de catalizador y 0,15 g de sal en reactor par a 180°C bajo agitación por 2 horas. Las fases acuosa y orgánica se separaron mediante extracción y rotaevaporación. El rendimiento del furfural se cuantificó por HPLC.

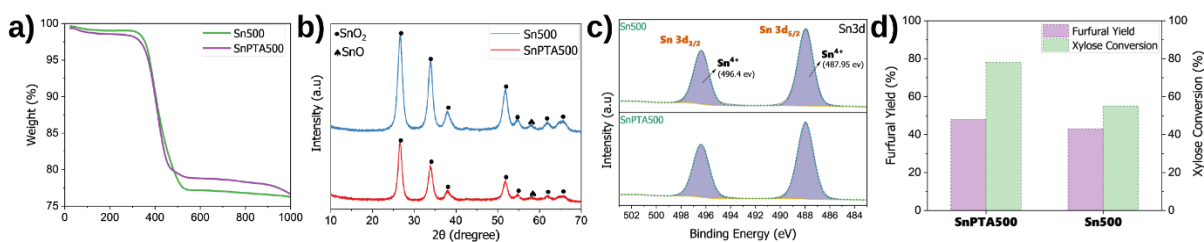
## Resultados y discusión

Como se ilustra en la Figura 1a, el análisis TGA muestra una pequeña pérdida de masa del 19% (Sn500) y 22% (SnPTA500) identificando estabilidad térmica en los catalizadores. La Figura 1b muestra patrones propios de SnO<sub>2</sub>, indicando que el estaño está en su estado de oxidación más estable. Los espectros Sn3d del análisis XPS mostrado en la figura 1c, identifican la especie Sn<sup>4+</sup>.

La ausencia de señales para Sn<sup>2+</sup> o Sn<sup>0</sup> indica que no se produjo una reducción parcial de SnO<sub>2</sub> en ninguno de los dos materiales, confirmando así el predominio del estado Sn<sup>4+</sup>. Esta

observación es significativa, ya que verifica que los catalizadores contienen un óxido reconocido por su contribución a la acidez de tipo Lewis. La ausencia de SnO y la formación predominante de SnO<sub>2</sub> durante la calcinación de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O sobre celulosa a 500 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> se debe a la fácil oxidación térmica del Sn<sup>2+</sup> a Sn<sup>4+</sup>. Aunque el ambiente es nominalmente inerte, residuos oxigenados en la celulosa o trazas de oxígeno pueden inducir esta oxidación. Además, SnO es menos estable que SnO<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 400 °C, por lo que la formación de SnO<sub>2</sub> es termodinámicamente más favorable. La obtención de SnO requiere atmósferas reductoras específicas, como por ejemplo el hidrógeno, las cuales no se usaron en este caso [3].

La Tabla 1 muestra los datos de acidez, área superficial y porosidad de los catalizadores. El catalizador SnPTA500 posee una menor área superficial y mayor tamaño de poros, indicando que la presencia de PTSA puede inducir un bloqueo de poros debido a los grupos sulfónicos presentes en la superficie [4]. Los catalizadores mostraron tener una acidez fuerte, atribuible a la presencia de SnO<sub>2</sub> (sitios ácidos de Lewis).



**Figura 1.** Análisis de (a) TGA; (b) difracción de rayos X (XRD); (c) Espectros XPS Sn3d de los catalizadores y (d) Porcentajes de Producción de Furfural y Conversión de Xilosa, obtenidos con cada catalizador.

En la Figura 1d se presentan los rendimientos obtenidos en la producción de furfural. Los porcentajes de conversión de xilosa indican una baja selectividad de la reacción, posiblemente debido a la formación de productos secundarios que disminuyen el rendimiento del furfural.

**Tabla 2. Desorción de amoníaco programada por temperatura (NH<sub>3</sub>-TPD), y propiedades texturales de los catalizadores.**

Catalizador	Acidez Total (mmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )	Picos de Desorción (°C)	Área superficial (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamaño medio Poros (nm)
Sn500	0.045	100, 430	112.10	1.26	6.31
SnPTA500	0.019	100, 560	94.41	1.33	8.81

## Conclusiones

Los análisis térmicos y espectroscópicos confirman la estabilidad de los catalizadores, indicando que las condiciones de calcinación favorecen la formación de sitios ácidos de Lewis. La incorporación de PTSA modifica la porosidad y disminuye el área superficial, posiblemente por bloqueo de poros, pero mantiene una alta acidez. Bajo condiciones de reacción a 180 °C, el catalizador alcanzó un rendimiento de furfural del 48%, destacando su eficiencia en la conversión de xilosa.

## Referencias

- [1] N. K. Gupta, A. Fukuoka, and K. Nakajima, "Amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a Selective and Reusable Catalyst for Furfural Production from Xylose in Biphasic Water and Toluene," *ACS Catal*, vol. 7, no. 4, pp. 2430–2436, Apr. 2017,
- [2] T. Chhabra, S. Dhingra, C. M. Nagaraja, and V. Krishnan, "Influence of Lewis and Brønsted acidic sites on graphitic carbon nitride catalyst for aqueous phase conversion of biomass derived monosaccharides to 5-hydroxymethylfurfural," *Carbon N Y*, vol. 183, pp. 984–998, Oct. 2021,
- [3] B.-S. Kim, J.-C. Lee, H.-S. Yoon, and S.-K. Kim, "Reduction of SnO<sub>2</sub> with Hydrogen",
- [4] V. S. R. Ganga, S. H. R. Abdi, R. I. Kureshy, N. U. H. Khan, and H. C. Bajaj, "p-Toluene sulfonic acid (PTSA)-MCM-41 as a green, efficient and reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of jasminaldehyde under solvent-free condition," *J Mol Catal A Chem*, vol. 420, pp. 264–271, Aug. 2016,

# Efecto de la naturaleza del haluro en las propiedades fotofísicas y superficiales de perovskitas bidimensionales tipo 4-F-PEA<sub>2</sub>SnX<sub>4</sub>

**Ignacio Utreras-Asenjo<sup>a</sup>, Iván Mora-Seró<sup>b,\*</sup> Andrés F. Gualdrón-Reyes<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias Químicas, Universidad Austral de Chile, Isla Teja, Valdivia, 5090000 Chile, <sup>b</sup> Instituto de Materiales Avanzados (INAM), Universitat Jaume I (UJI), Avenida de Vicent Sos Baynat, s/n, Castellón de la Plana, Castellón, 12071 España.

\*Autor de correspondencia: andres.gualdron@uach.cl

**Palabras Claves:** Perovskitas libres de plomo, transición banda-banda, excitones autoatrapados.

## Introducción

Las perovskitas de haluro tridimensionales del tipo APbX<sub>3</sub> (A = cation con carga +1, X = haluros) son ampliamente estudiadas en optoelectrónica y fotovoltaica por sus prometedoras propiedades intrínsecas como alta luminiscencia, emisión estrecha, *bandgap* modulable y alto coeficiente de absorción molar [1]. Sin embargo, la presencia de Pb con toxicidad inherente restringe su comercialización y, por tanto, dificulta la fabricación y posterior escalabilidad de dispositivos basados en diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés) y celdas solares eficientes [2]. Para superar esta problemática, se ha propuesto sustituir el Pb por Sn, lo que conlleva nuevos retos, ya que por lo general los materiales resultantes sufren de graves problemas de estabilidad operacional debido a la rápida oxidación de Sn<sup>2+</sup> a Sn<sup>4+</sup> [3].

En este sentido, las perovskitas de haluro bidimensionales (2D) del tipo A<sub>2</sub>SnX<sub>4</sub>, provistos de cationes orgánicos voluminosos en sitios “A” del material, emergen como candidatos potenciales, los cuales presentan mejor estabilidad en condiciones de alta humedad y oxígeno que sus análogos de Pb, además de restringir la rápida oxidación del Sn [4]. Bajo esta premisa, en este trabajo se estudió el efecto de la ingeniería de composición en perovskitas tipo 4-F-PEA<sub>2</sub>SnX<sub>4</sub> sobre sus propiedades fotofísicas, ambiente químico, y estabilidad bajo condiciones ambientales, siendo candidatos adecuados para la fabricación de LEDs eficientes.

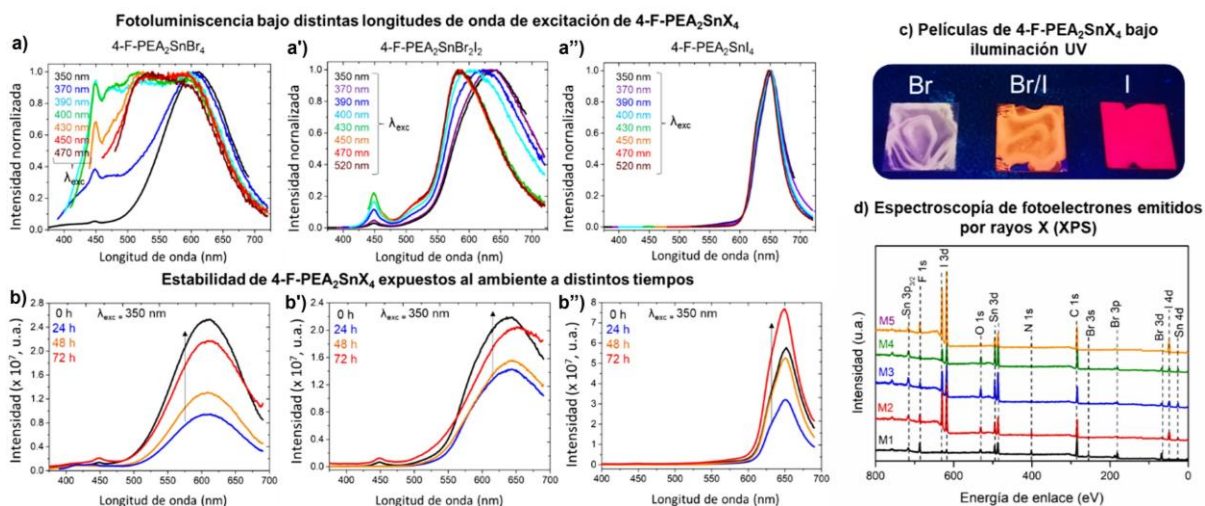
## Materiales y métodos

Se sintetizaron perovskitas 2D de estaño y 4-fluorofeniletamonio (4-F-PEA) variando la cantidad de haluros correspondientes (4-F-PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>, 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub> y 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub>) por el método *hot-injection*, donde se mezclaron cantidades de equimolares de 4-fluorofeniletamina, haluros de estaño (SnX<sub>2</sub>; X = Br, I y combinaciones) en presencia de ácido oleico, a 170 °C, deteniendo la reacción en un baño de hielo por 5 s. En este contexto, se obtuvo un precipitado luminiscente, el cual fue centrifugado y lavado múltiples veces con hexano. Para la caracterización de las propiedades ópticas de los materiales resultantes, se midieron espectros fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) a distintas longitudes de onda y tras 24, 48 y 72 h, a través de un espectrofotómetro Fluorolog 3-11, Horiba, en el intervalo de 350 – 750 nm. Además, se caracterizaron los materiales mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) mediante el uso de un ESCA-2R, Scienta-Omicron, con Al K $\alpha$  = 1486.6 eV.

## Resultados y discusión

Como se muestra en la Figura 1, se obtuvieron espectros de PL de los materiales basados en 4-F-PEA<sub>2</sub>SnX<sub>4</sub>, en función de la naturaleza del haluro, evidenciando algunas diferencias notables. En este sentido, la PL de la perovskita basada en 4-F-PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub> es estrecha y mantiene

su posición al cambiar la longitud de onda de excitación, mientras que los materiales con bromuro presentan un pico de PL ancho el cual varía con la longitud de onda de excitación. Este comportamiento indica la presencia de dos tipos de transiciones electrónicas en los materiales, descritos como banda a banda (*band-to-band*) y de excitones autoatrapados (denominado como *self-trapped exciton*) (Figura 1a-a'') [2]. Este es el motivo por el cual, la perovskita tipo 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub> y 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub> genera una luminiscencia de color blanco y color naranja, respectivamente, indicando la existencia de ambos modos de transiciones electrónicas al ser irradiados bajo luz UV. Por el contrario, la perovskita tipo 4-F-PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub> sólo presenta el modo de transición *band-to-band* (Figura 1c). Por otro lado, los materiales presentan una disminución en su característica de PL después de 24 h tras su exposición a condiciones ambientales, pero al alcanzar un tiempo de 72 h, su intensidad se incrementa. Esto permite proponer que la presencia de oxígeno es de vital importancia para mantener la integridad estructural de las perovskitas, logrando así ralentizar su degradación y la pérdida de sus propiedades intrínsecas (Figura 1b-b''). Finalmente, mediante XPS, se detectó la presencia de C, N, O, Sn y haluros correspondientes a la composición química esperada (Figura 1d), además de caracterizar distintas composiciones de haluro en estos fotomateriales.



**Figura 1.** (a-a'') PL normalizada a distintas longitudes de onda de excitación, y (b-b'') a distintos tiempos de exposición al ambiente para las perovskitas tipo 4-F-PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>, 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub> y 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub>. c) Fotografías de los materiales al ser iluminados con luz UV y d) espectro de fotoelectrones emitidos por rayos X sobre los materiales (M1 = 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>4</sub>, M2 = 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>0.6</sub>I<sub>3.4</sub>, M3 = 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBrI<sub>3</sub>, M4 = 4-F-PEA<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, M5= 4-F-PEA<sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>).

## Conclusiones

El comportamiento de la PL de las perovskitas basadas en 4-F-PEA<sub>2</sub>SnX<sub>4</sub> presenta una fuerte dependencia de la naturaleza del haluro, promoviendo las transiciones electrónicas tipo *band-to-band* en el material en ausencia de bromuro, mientras que, en presencia de esta especie, las transiciones tipo *self-trapped exciton* emergen como mecanismo principal de emisión de luz. Finalmente, la presencia de oxígeno juega un rol fundamental en la estabilidad de estos fotomateriales, haciendo más lento su deterioro estructural.

## Referencias

1. Protesescu, L., et al., *Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut*. Nano Letters, 2015. **15**(6): p. 3692-3696.
2. Dey, A., et al., *State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals*. ACS Nano, 2021. **15**(7): p. 10775-10981.
3. Zhang, X., et al., *Bright Orange Electroluminescence from Lead-Free Two-Dimensional Perovskites*. ACS Energy Letters, 2018. **4**(1): p. 242-248.
4. Chen, Y., et al., *Exciton Localization for Highly Luminescent Two-Dimensional Tin-Based Hybrid Perovskites through Tin Vacancy Tuning*. Angewandte Chemie International Edition, 2023. **62**(18): p. e202301684.

# Efecto de la relación Si/Zr en materiales basados en SBA-15 sobre la adsorción de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente

**Julio Colmenares-Zerpa<sup>a</sup>, A.F. Peixoto<sup>b</sup>, F. Gispert-Guirado<sup>c</sup>, J.B.O. Santos<sup>d</sup>, R.J. Chimentão<sup>a,\*</sup>**

<sup>a</sup> *Laboratorio de Investigación de Procesos Catalíticos y Adsorción, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción (Chile),* <sup>b</sup> *LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, (Portugal),* <sup>c</sup> *Servei de Recursos Científics, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona 43007, (España),* <sup>d</sup> *Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (Brasil).*

*\*Autor de correspondencia: rchimenton@udec.cl*

**Palabras Claves:** Si/Zr, Mesoporoso, Zr-SBA-15, XPS, Dióxido de carbono.

## Introducción

El incremento continuo de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a la atmósfera ha levantado alertas a nivel mundial por su impacto con el calentamiento global. Por ello, diversas entidades han alentado el desarrollo de estrategias, donde se encuentra una que considera la adsorción de CO<sub>2</sub> en materiales sólidos porosos. Los materiales mesoporosos ordenados, como el material SBA-15, presentan altas áreas de superficie y canales de poro regulares, que los hacen atractivos para la adsorción del CO<sub>2</sub>. Sin embargo, poseen nulas propiedades básicas. Por ende, la incorporación de especies de Zr es una alternativa para proveerle sitios básicos, permitiendo así su interacción con la molécula ácida del CO<sub>2</sub>. Se ha reportado que, para preservar la estructura y textura de los materiales de SBA-15, las relaciones Si/Zr deben ajustarse a valores superiores a 10. En esta investigación, se sintetizaron una serie de materiales basados en SBA-15 con diferentes cargas de Zr variando la relación Si/Zr con el objetivo de estudiar la adsorción de CO<sub>2</sub>.

## Materiales y métodos

Se disolvió 8.0000 g de P-123 (Aldrich) en 195 mL de HNO<sub>3</sub> 1.49 M (65% m/m, Merck) y se agitó por 2 h. Luego, se añadió 17 mL de TEOS (98%, Aldrich) gota a gota y se agitó por 6 h. Después, se añadió 25 mL de H<sub>2</sub>O o de una solución acuosa de ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (99%, Aldrich) fijando relaciones Si/Zr de 30, 20 y 10, y se agitó por 18 h. La suspensión se trató hidrotermalmente a 60 °C por 48 h. Luego, su pH se ajustó a 7.5 con NH<sub>3</sub> (25% m/m, Merck) y, se sometió a otro tratamiento hidrotermal a 60 °C por 48 h. El sólido se filtró a vacío, se lavó con agua hasta pH neutro y con 100 mL de H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH (1:1), se secó a 100 °C por 24 h y se calcinó a 500 °C (2 °C/min) por 5 h. Se utilizó un equipo ICP-MS Thermo Fisher iCAP RQ para determinar Si y Zr en las muestras digeridas en HF:HCl (3:7) en un microondas Milestone por 15 min a 120 °C. Los análisis SEM-EDS se efectuaron en un microscopio ETEC Autoscan con un espectrómetro de rayos X OXFORD. La fisisorción de N<sub>2</sub> a -196 °C se realizó en un Micromeritics Tristar II. Las muestras fueron desgasificadas por 3 h a 120 °C. Los difractogramas a ángulos bajos (2θ=1-10°, 0.01°/s, 15 s/paso) y altos (2θ=5-80°, 0.02°/s, 0.5 s/paso) fueron medidos en un difractómetro Bruker-AXS D8-Advance (CuK<sub>α</sub>, 40 kV y 40 mA). Los análisis XPS se registraron en un espectrómetro Kratos Axis Ultra HAS con un analizador hemisférico de Mg K<sub>α</sub> (hν=1253.6 eV, 10 mA, 15 kV). La adsorción CO<sub>2</sub> se siguió en una termobalanza SETSYS Evolution. Un flujo de

Ar (50 mL/min) pasó en 20 mg de muestra por 60 min a 25 °C. Luego, se elevó a 300 °C (10 °C/min) por 60 min. Después, se enfrió a 25 °C y se mantuvo por 60 min. Por último, se activó un flujo (47 mL/min de Ar y 3 mL/min de CO<sub>2</sub>) a 25 °C durante 80 min.

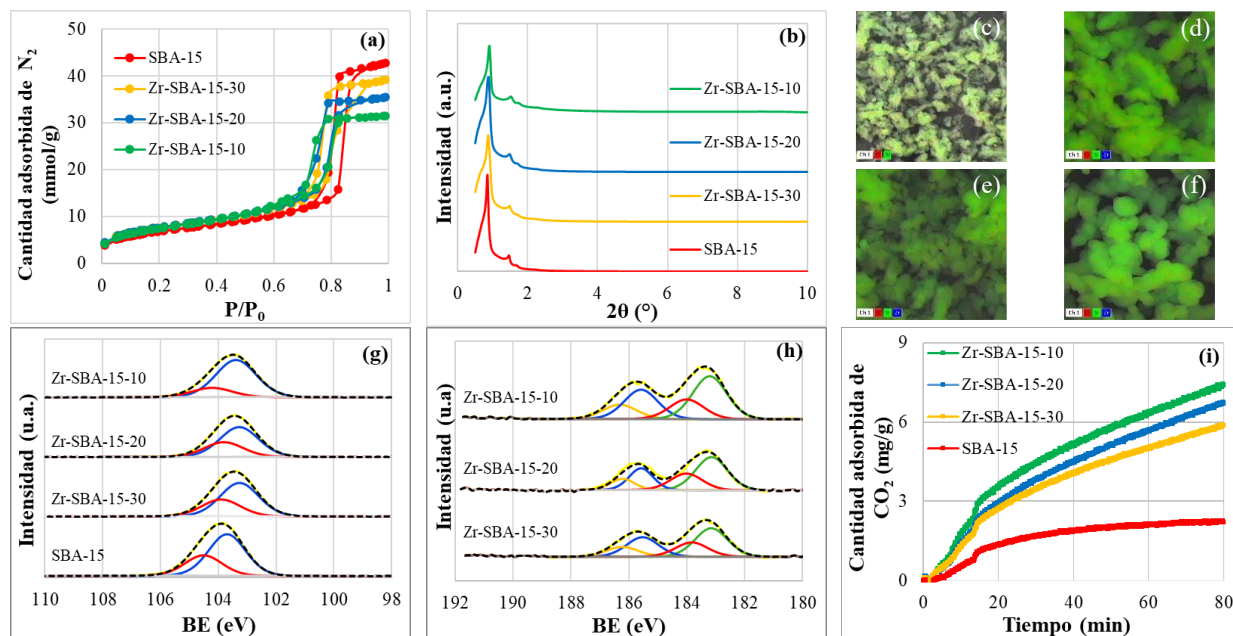
## Resultados y discusión

La Tabla 1 indica que las muestras de Zr-SBA-15 presentaron una relación Si/Zr con una tendencia decreciente a medida que aumentó el contenido de Zr, que es consistente con el valor nominal. Las isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> (Fig. 1(a)) exhibieron comportamientos tipo IV, con ciclos de histéresis H1, y parámetros texturales (Tabla 1) típicos de materiales mesoporosos. Por su parte, los difractogramas a ángulos bajos revelaron la presencia de los tres picos característicos de SBA-15 en todas las muestras (Fig. 1(b)). Los patrones a ángulos convencionales (no mostrados) sólo exhibieron un pico ancho centrado en  $2\theta=23^\circ$  relacionado con las paredes amorfas del SiO<sub>2</sub>, lo cual también es evidencia de una apropiada dispersión del Zr, tal como lo revela el mapeo elemental (Figura 1(c)-(f)). La incorporación del Zr en la estructura mesoporosa de SBA-15, descrita por los enlaces Si-O-Zr [1], se explica por el desplazamiento a más baja energía de ligadura (BE) en el orbital Si 2p (Fig. 1(g)), comparado con el material SBA-15 (Tabla 1), y por el componente de mayor energía ubicado a 184.0 eV en el orbital Zr 3d<sub>5/2</sub> (Fig. 1(h), Tabla 1). Finalmente, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (q<sub>CO<sub>2</sub></sub>, Tabla 1) mostró un incremento paulatino con el contenido de Zr incorporado en el material SBA-15 (Fig. 1(i)).

**Tabla 1.** Propiedades de composición, texturales y de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales SBA-15 y Zr-SBA-15.

Muestra	Si/Zr <sup>a</sup>	Si/Zr <sup>b</sup>	Si/Zr <sup>c</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	a <sub>0</sub> <sup>d</sup>	BE Si 2p (eV)	BE Zr 3d <sub>5/2</sub> (eV)	q <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mg/g)
SBA-15	-	-	-	535	1.4	12.0	103.7	-	2.186
Zr-SBA-15-30	33.9	44.0	19.3	596	1.3	11.7	103.3	183.2 y 183.8	5.859
Zr-SBA-15-20	23.7	25.0	17.4	599	1.2	11.6	103.2	183.2 y 184.0	6.705
Zr-SBA-15-10	23.1	20.9	12.5	605	1.1	11.2	103.4	183.2 y 184.0	7.388

<sup>a</sup> ICP, <sup>b</sup> SEM-EDS, <sup>c</sup> XPS, <sup>d</sup> Longitud de la celda unidad



**Figura 1.** (a) Isotermas de fisiorción de  $N_2$ , (b) patrones de DRX a ángulos bajos, (c-f) mapeo elemental SEM-EDS, espectro XPS del orbital (g) Si  $2p$  y (h) Zr  $3d_{5/2}$ , e (i) isoterma de adsorción de  $CO_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  sobre los materiales.

## Conclusiones

Las propiedades de composición, estructura, textura y de adsorción mostraron ser sensibles a la relación Si/Zr de los materiales. La mayor capacidad de adsorción de  $CO_2$  se observó sobre el material Zr-SBA-15-10. La basicidad de estos materiales debería ser estudiada mediante técnicas como TPD- $CO_2$  y FT-IR- $CO_2$  para correlacionar los sitios básicos con la capacidad de adsorción de  $CO_2$ .

## Referencias

[1] G. Yang, L. Wang, H. Jiang, *React. Chem. Eng.*, 5, 1833-1844 (2020)

# La Huella Dactilar de los Átomos: ¿Qué Nos Dice la Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) ?

José D Otero-López Aida Liliana Barbosa L<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos materiales LICATUC-FCEN Programa, Química Universidad de Cartagena –Campus Cread -Colombia, <sup>b</sup> CTEV Centro tecnológico de formación virtual y a distancia Campus Zaragocilla, edificio inteligente oficina 304.

\*Autor de correspondencia: [abarbosal@unicartagena.edu.co](mailto:abarbosal@unicartagena.edu.co)

**Palabras Claves:** Foelectrón, Química Cuántica, Divulgación Científica, Aprendizaje Lúdico, Machine Learning, Ciencia de Materiales.

## Introducción

En la era cuántica, la enseñanza de la química cuántica y fenómenos fisicoquímicos es fundamental para el avance de la ciencia de materiales, catálisis y espectroscopia. Estos conceptos permiten descifrar propiedades electrónicas en nanomateriales [1], optimizar mecanismos catalíticos [2] e interpretar técnicas espectroscópicas avanzadas. Su integración en la docencia prepara a los estudiantes para innovar en tecnologías emergentes, como computación cuántica y energías limpias [3]. Una formación rigurosa en estos temas, es clave para abordar desafíos globales desde un enfoque molecular, vinculando teoría con aplicaciones prácticas en investigación e industria. La divulgación científica precisa y exacta que llegue a la sociedad debe involucrar a las escuelas de postgraduados, es por ello que se plantea como objetivo en este trabajo desmitificar y hacer accesibles conceptos fundamentales de la química cuántica y la ciencia de superficies a estudiantes de bachillerato y pregrado. A través de una aproximación didáctica y visual, buscamos explicar el principio de funcionamiento de la Espectroscopia de Foelectrones de Rayos X (XPS), una técnica analítica avanzada, que a menudo se percibe como compleja.

Para lo cual se pretende familiarizar a los estudiantes con el concepto de fofoelectrón y el efecto fofoeléctrico como base de la interacción luz-materia. Introducir de forma conceptual la técnica XPS, explicando cómo permite identificar elementos y sus estados químicos en superficies, utilizando una analogía de "huella dactilar atómica". Estimular el interés por las disciplinas STEM (Ciencia, Tecnología, Ingeniería y Matemáticas) mediante la presentación de aplicaciones reales y futuras de estas tecnologías, incluyendo el uso de machine learning. [5-7].

## Materiales y métodos

La metodología usada fue centrada en la comunicación empleando propuestas didácticas y el engagement visual, mediante metáforas rigurosas o frases ver (tabla 1 columna 5), adaptando conceptos de química cuántica y espectroscopia que suelen ser abordados en niveles universitarios [4].

**Selección de la población de trabajo:** (31 estudiantes universitarios de Ciencias exactas primer año UdeC), mediante un instructivo diagnóstico en test se indago por conceptos clave en cuántica requeridos para el entendimiento de espectroscopia XPS, se encontró como un primer problema la incapacidad para concebir a los objetos cuánticos (electrones, fotones, orbitales), como entidades distintas de los modelos clásicos. No le es fácil pensar en estados cuánticos, los estudiantes tienden a reificar conceptos como el electrón o el orbital, atribuyéndoles existencia

física independiente y propiedades clásicas como posición, trayectoria o volumen, [4]. Se debe llevar al educando a construir una imagen mental, de algo que no se puede percibir directamente como lo sería un electrón. El cerebro tiene que realizar un procesamiento complejo de información, para conectar conceptos abstractos con realidades tangibles, es allí el reto para los docentes. La práctica, la exposición a diferentes perspectivas y la reflexión crítica pueden ayudar a superar las limitaciones y facilitar este proceso cognitivo. La tabla 1, presenta los principales hallazgos y la propuesta didáctica.

Tabla 1 Dificultades comunes en la apropiación de conceptos del modelo cuántico, propuesta didáctica.

Aspecto del modelo cuántico	Dificultad registrada en estudiantes	Causa principal	Propuesta didáctica	Metáfora rigurosa o frases
<b>Función de onda (Y)</b>	Se interpreta como una envoltura física o nube	Falta de reflexión sobre el significado probabilístico	Explicar que (Y) representa un estado, no una forma física	Imagina que el electrón es como una melodía que aún no ha sido tocada. La función $\Psi$ es la partitura: contiene toda la información, pero no es el sonido. Solo cuando medimos, la melodía se manifiesta.”
<b>Orbital atómico (OA)</b>	Se concibe como una “estantería” espacial que puede estar vacía o llena	Reificación del orbital como objeto	Enseñar que el OA es una función matemática dependiente del electrón	Usa simulaciones (como PhET o Orbital Viewer) para mostrar $ \Psi ^2$ como densidad de probabilidad.
<b>Movimiento del electrón</b>	Se describe como órbita o trayectoria circular	Persistencia del modelo de Bohr sin crítica	Contrastar explícitamente modelos clásicos y cuánticos	“Un estado cuántico no es dónde está algo, sino cómo podría manifestarse si lo observamos.”
<b>Naturaleza del fotoelectrón</b>	Se imagina como partícula preexistente que “sale disparada”	Confusión entre estado cuántico y objeto clásico	Representar la transición de estados y el rol de la medición	
<b>Espectros atómicos</b>	No se vinculan con transiciones entre estados	Desconocimiento del principio de superposición y colapso	Usar visualizaciones de evolución de estados y espectros	

<b>Aspecto del modelo cuántico</b>	<b>Dificultad registrada en estudiantes</b>	<b>Causa principal</b>	<b>Propuesta didáctica</b>	<b>Metáfora rigurosa o frases</b>
<b>Percepción general de la cuántica</b>	Se considera abstracta, difícil y alejada de la realidad	Ausencia de reflexión conceptual y contradicción con la intuición	Integrar narrativas visuales, metáforas rigurosas y actividades reflexivas	

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en principios cuánticos que suelen ser contraintuitivos para estudiantes en formación. A diferencia de modelos clásicos, el comportamiento de los electrones, la interacción con fotones y la interpretación espectral requieren una comprensión profunda de: Funciones de onda y estados ligados, cuantización de energía, dualidad onda-partícula, probabilidad y no determinismo[5,6].

Tabla 2 Dificultades comunes en la apropiación de conceptos cuánticos en XPS, propuesta didáctica.

<b>Concepto Cuántico</b>	<b>Dificultad Estudiantil</b>	<b>Estrategia Didáctica</b>
<b>Función de onda <math>\Psi(r, t)</math>,</b>	Se percibe como abstracta o "invisible"	Visualizar orbitales como entornos probabilísticos
<b>Interacción fotón-electrón</b>	Se imagina como choque clásico	Usar metáforas como "empujón cuántico" con energía precisa, "El electrón no es una pelotita, sino un estado cuántico extendido.", "El fotón le transfiere energía con precisión: un empujón calculado.", "Cada pico en el espectro revela qué orbital fue liberado y con qué energía."
<b>Energía de enlace</b>	Confusión con energía potencial clásica	Relacionar con estabilidad del estado ligado
<b>Espectro XPS</b>	Dificultad para vincular picos con orbitales	Mostrar transiciones específicas con personajes y colores

Una vez definido el diagnóstico de dificultad y algunas de las estrategias didácticas a emplear, estas fueron divididas según la etapa de formación bachillerato, primeros cursos de universidad, tesis de pregrado con profundización en espectroscopias. La estructura se dividió en tres componentes principales, cada uno con un propósito específico para construir el conocimiento progresivamente y de forma amena. El primer componente, relacionado con las dificultades comunes en la apropiación de conceptos del modelo cuántico, para emplear en bachillerato fue llamado "Un Vistazo al Corazón de la Materia", sirve como introducción a la XPS. Se utilizó un lenguaje sencillo y analogías cotidianas para explicar conceptos abstractos como los niveles de energía internos de los electrones y el efecto de apantallamiento. (ver tabla 1, figura 1). Para estudiantes de primeros cursos del pregrado, la presentación de los rayos X de alta energía y la emisión de fotoelectrones se realiza mediante descripciones claras y el uso de vocabulario accesible, evitando la jerga técnica excesiva. Se usó el componente titulado, "¡A Jugar con Quanti! Armando el Mapa Atómico", constituye el núcleo didáctico e interactivo del póster. Aquí se introduce a Quanti, una mascota diseñada específicamente para personificar los conceptos cuánticos, haciendo la ciencia más cercana y amigable, el cual se estructuró como una viñeta de cómic [5], Figura 2, dividida en seis escenas secuenciales que ilustran el proceso de obtención de un espectro XPS. Cada viñeta muestra una etapa clave: el "disparo" de los rayos X, la "salida" de los fotoelectrones con diferentes energías, la "detección" de estas energías, y la "construcción" del espectro como un mapa de huellas dactilares atómicas. La inclusión de Quanti en cada viñeta actúa como un guía constante, facilitando la comprensión de la interacción entre los fotones, los electrones y el material. Finalmente, el tercer componente, "El Futuro de la XPS: ¡Inteligencia Artificial al Rescate!", busca conectar la XPS con los estudiantes de final de carrera y primer año de la maestría con tecnologías emergentes de gran relevancia actual: el machine learning y la inteligencia artificial. En él se describen de manera concisa cómo se puede entrenar un modelo de

machine learning para interpretar automáticamente los espectros XPS[6-7], cuyo proceso fue un entrenamiento de modelado iterativo y riguroso, abarcando una amplia gama de energías de enlace, formas de pico, contribuciones de fondo y niveles de ruido. Esta fase incluyó la normalización de la intensidad, la corrección de la línea base para aislar las características espectrales de interés y la eliminación de ruido mediante técnicas de filtrado. Se empleó IA deepseek, Gemini generativa y para hacer los gráficos Python.

Iniciando con la visualización de datos crudos de intensidad vs energía de enlace (ev), que pueden ser suministrados a través de un archivo cvs o excell. A continuación, se aplica un modelo simple para una primera aproximación. Ante las desviaciones, la machine refina el análisis implementando un fondo (background) tipo Shirley y perfiles de pico Pseudo-Voigt, que son físicamente más realistas, a continuación, para lograr una convergencia total, se introduce un componente secundario que resultó crucial para describir correctamente la química de la muestra. Cada paso fue validado comparando el ajuste visual, analizando los residuales del error y evaluando el parámetro estadístico Chi-Cuadrado ( $\chi^2$ ), garantizando que el modelo final sea el más preciso.

## Resultados y discusión

Se logró el diseño de una figura representativa lúdica para la estrategia de divulgación, que aumento la curiosidad científica de los estudiantes, una mejor retención de los conceptos clave de XPS y el efecto fotoeléctrico, y una percepción más positiva de la química y la física a nivel fundamental y aplicado. La sección sobre machine learning no solo actualizo el contenido, sino que también contextualizo la importancia de la interdisciplinariedad en la ciencia moderna, mostrando cómo la computación y la ingeniería de datos son herramientas esenciales para el avance científico. Este enfoque holístico busco no solo informar, sino también inspirar a la próxima generación de científicos. Para el entrenamiento de modelos de Machine Learning (ML), se emplearon simulaciones computacionales para crear conjuntos de datos sintéticos, los cuales surtieron las etapas descritas anteriormente en la metodología, los estudiantes no presentaron dificultad en la graficación, sin embargo la etapas de corrección de línea base, la búsqueda de los algoritmos para lograr el modelo de simulación de los datos, fue más compleja requirió de muchas horas de trabajo usando ensayo y error, se detectó dificultades en el uso de matlab u otros lenguajes como Python, para refinar los modelos en los parámetros estadísticos requeridos. Las etapas de deconvolucion y cálculos posteriores para describir correctamente la muestra estudiada, no es alcanzada por la especificidad del conocimiento de la química requerida.

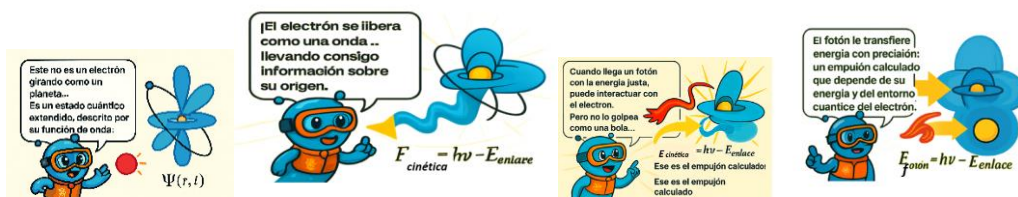
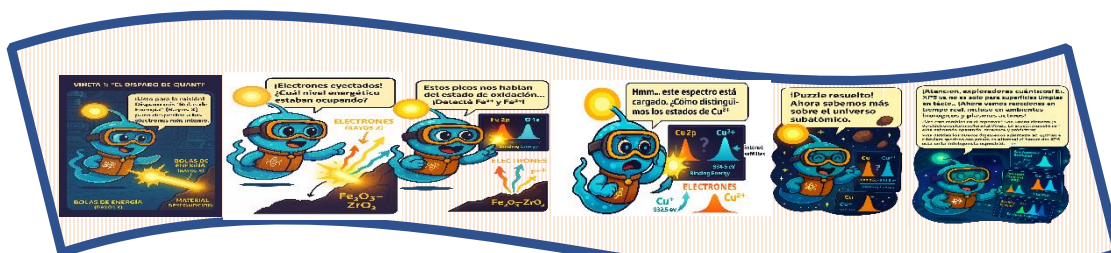


Figura 1 Propuesta didáctica para la apropiación de conceptos del modelo cuántico.



**Figura 2.** Viñeta con etapas clave como el "disparo" de los rayos X, la "salida" de los fotoelectrones con diferentes energías, la "detección" de estas energías, y la "construcción" del espectro como un mapa de huellas dactilares atómicas.

## Conclusiones

Este trabajo representa una propuesta innovadora y didáctica para la divulgación de conceptos avanzados de química cuántica y espectroscopia a estudiantes de bachillerato y pregrado, esperando que se supere en parte la barrera de abstracción que a menudo acompaña a estos temas. Mediante el uso estratégico de una mascota, narrativas visuales en formato de cómic y la integración de tecnologías emergentes como el machine learning. La analogía de las "huellas dactilares atómicas" para el espectro XPS es particularmente efectiva, ya que traduce un concepto complejo de identificación de elementos y estados químicos en algo intuitivo y relatable. La finalidad es mostrar la pertinencia de estas técnicas en la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías, inspirando a los estudiantes a considerar carreras en ciencia y tecnología (STEAM).

## Referencias

- 1- M. Kepenekian et al., Chem. Mater. 2022, 34, 5123.
- 2- A. Corma, ACS Catal. 2021, 11, 8213.
- 3- M. A. Nielsen, Quantum Comput. Chem., Springer, 2022.
4. Sinarcas, V., & Solbes, J. (). Revista De investigación Y Experiencias didácticas, 2013. 31(3), 9–25.
- 5-Copilot para la creación de descripciones de medidas en Power BI, en Microsoft 365, 2025
- 6- XPS spectra NIST XPS Database o XPSpeak software libraries.
- 7- Innovatech Labs. (n.d.). Beginner's Guide to XPS Analysis: Understanding the Data. Recuperado de <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/2075/how-analyze-xps-data/>

# Caracterización Espectroscópica de Óxidos cerámicos de Fe-Zr por XPS y su rol en la combustión de metano

**Aida Liliana Barbosa L<sup>a</sup>, José D Otero-López<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos materiales LICATUC-FCEN Programa, Química Universidad de Cartagena –Campus Cread -Colombia, <sup>b</sup> CTEV Centro tecnológico de formación virtual y a distancia Campus Zaragocilla, edificio inteligente oficina 304.

\*Autor de correspondencia: [abarbosal@unicartagena.edu.co](mailto:abarbosal@unicartagena.edu.co)

**Palabras Claves:** óxidos cerámicos Fe-Zr, combustión de metano, vacancias de oxígeno, porosidad,

## Introducción

La combustión catalítica de metano (CH<sub>4</sub>) es una tecnología crítica para la generación de energía limpia y la mitigación de emisiones, dado que el CH<sub>4</sub> posee un potencial de calentamiento global 28 veces superior al CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la elevada estabilidad del enlace C–H (energía de disociación: 435 kJ/mol) exige catalizadores altamente eficientes que operen a bajas temperaturas (<500°C) [1]. Mientras los catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt) muestran alta actividad, su alto costo y sensibilidad al envenenamiento por azufre y agua limitan su escalabilidad industrial. Se postulan compuestos tipo hexaaluminosilicatos, sistemas bimetálicos, elementos como el Fe, Mn, estabilizados con Zr.

En este contexto, poseer óxidos cerámicos Fe-Zr, microaleaciones Fe-Zr, o soluciones solidas Fe-Zr se convierten en precursores ideales para catalizadores de óxidos mixtos (Zr-Fe-O), combinando las propiedades redox del hierro con la estabilidad estructural del circonio. El comportamiento catalítico está intrínsecamente ligado a la composición de fases, la estructura superficial y la química de defectos de los óxidos. Las fases más comunes incluyen: Soluciones sólidas de ZrO<sub>2</sub> dopadas con iones Fe<sup>3+</sup> (p. ej., en ZrO<sub>2</sub> cúbico o tetragonal), óxidos mixtos de hierro y circonio, como Fe<sub>2</sub>ZrO<sub>5</sub> o FeZrO<sub>4</sub>, nanopartículas de óxido de hierro dispersas sobre soportes de circonio, óxidos cerámicos [2]. La formación de fases depende de la relación Zr/Fe, la temperatura y la presión parcial de oxígeno.

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es crucial para caracterizar si estamos ante un óxido cerámico Fe-Zr, una solución sólida Fe-Zr o microaleaciones Fe-Zr permitiendo: Identificar estados de oxidación mediante desplazamientos químicos: Fe 2p<sub>3/2</sub>: 706.8–707.5 eV (Fe<sup>0</sup>), 709.2–710.5 eV (Fe<sup>2+</sup>), 710.8–711.8 eV (Fe<sup>3+</sup>) [5]. Zr 3d<sub>5/2</sub>: 178.9–179.3 eV (Zr<sup>0</sup>), 182.1–182.8 eV (Zr<sup>4+</sup>) [3]. Un punto crucial para hacer la diferenciación es la supresión del satélite shake-up de Fe2p, junto con los desplazamientos sincrónicos en Fe2p<sub>3/2</sub> (710.8 eV) y Zr3d<sub>5/2</sub> (↓ ~0.5 eV vs. ZrO<sub>2</sub> pura), los cuales evidencian un entorno distorsionado alrededor del hierro, característico de microaleaciones atómicas. Otro aspecto importante de definir es la presencia de oxígeno en vacancias Fe-O-Zr, viendo el componente O 1s a 530.8–531.5 eV y mapear segregación superficial [4].

## Materiales y métodos

Los catalizadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> fueron preparados por dos métodos: obtención del ZrO<sub>2</sub> a partir de hidróxido Zr(OH)<sub>4</sub> (método pechini) con incorporación de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para alcanzar una

carga de 3 y 10% en hierro, calcinándolo a 600°C por 2h, un segundo método fue la impregnación incipiente del hierro entre 3 y 10 % sobre el ZrO<sub>2</sub> y posterior calcinación a 600°C. Para determinar la distribución y el volumen de poro se empleó un equipo dinámico Pulse Chemisorb 2700 Micromeritics, con un sistema de preparación de muestra modelo Desorb 2300<sup>a</sup>. Los espectros XPS fueron tomados en un espectrofotómetro de la marca Surface Science Instruments (SSI), modelo 301, trabajando con radiación K $\alpha$  del aluminio AlK $\alpha$  (1486,6eV), y la energía de enlace tomada como standard interno es la del C de contaminación (banda C1s a 284,6eV). La fuente de rayos X estaba compuesta de: una fuente de electrones (filamento de tungsteno), un dispositivo acelerador y focalizador de los electrones y un anticátodo de aluminio que permite la fotoemisión X. Se hizo el registro de los niveles de energía C1s, Zr3d, O1s y Fe2p. La energía de enlace (BE) del pico C1s a 284.6 eV fue utilizada como referencia para la corrección de carga y la calibración de todos los espectros. En los experimentos de reacción se mantuvo una relación W/F= 1.66x10<sup>-3</sup> g min [ml(STP)]<sup>-1</sup> y se alimentó una corriente de 3% de metano en aire. Los datos de actividad catalítica para combustión de metano se presentan a través de la temperatura de encendido “light-off” (T50).

## Resultados y discusión

El espectro de alta resolución del nivel de energía Zr 3d (5/2) reveló un doblete característico con el pico centrado en 181.9 eV y el pico Zr 3d (3/2) en 184.1 eV. La diferencia de energía entre estos dos picos ( $\Delta E$ ) fue calculada en 2.2 eV. Tanto las energías de enlace individuales como el desdoblamiento espín-órbita de 2.2 eV son altamente consistentes con la presencia de zirconio en su estado de oxidación +4 (Zr(IV)), típicamente como dióxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>) [5]. Esto confirma que el circonio contribuye a la fase óxido del material, actuando probablemente como un soporte o componente estructural principal. Para el nivel de energía Fe 2p se apreció un pico principal para el Fe 2p (3/2) centrado en 710.8 eV. Este valor es característico y consistente con la presencia de hierro en estado de oxidación+3 (Fe(III)), predominantemente en la forma de óxidos de hierro como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3]. Adicionalmente, se observó una baja intensidad en la señal satélite "shake-up" Fe 2p, típicamente ubicada alrededor de 719 eV. La atenuación de este pico satélite, en combinación con la energía de enlace del Fe 2p (3/2), refuerza la asignación del hierro a su estado trivalente, descartando la presencia significativa de especies de Fe(II) o hierro metálico en la superficie [3] y por lo tanto de microaleaciones. Las relaciones atómicas superficiales de hierro a circonio (Fe/Zr) variaron entre las muestras, registrándose valores de 0.017, 0.035 y 0.046. Estas ratios bajas sugieren que el óxido de hierro se encuentra disperso sobre una matriz predominante de circonio. Análisis de las especies de Oxígeno (O 1s) mostró un componente de mayor intensidad ubicado a 529.9 eV, se atribuye al oxígeno de la red cristalina en los óxidos metálicos (tanto (ZrO<sub>2</sub>) como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Las sustituciones en redes metálicas como el óxido ZrO<sub>2</sub> en fase tetragonal [6] (Figura 2 cuadro 1) por un metal M<sup>3+</sup> como sería el hierro Fe<sup>3+</sup>, (presencia comprobada por XPS por la señal satélite shake-up de Fe2p (figura 2 cuadro 2), que ejerce una influencia directa a nivel electrónico y crea vacancias de oxígeno ( $\square O$ ), pero en menor proporción que un M<sup>2+</sup>. En este caso, por cada par de iones Fe<sup>3+</sup> que sustituyen a un Zr<sup>4+</sup>, una vacancia de oxígeno se forma para neutralizar la carga que sustituye al Zr<sup>4+</sup> bajo la siguiente ecuación:



Las vacancias de oxígeno son fundamentales para: Modificar las propiedades electrónicas y redox de la superficie del catalizador, mejorando la actividad catalítica de combustión de metano,

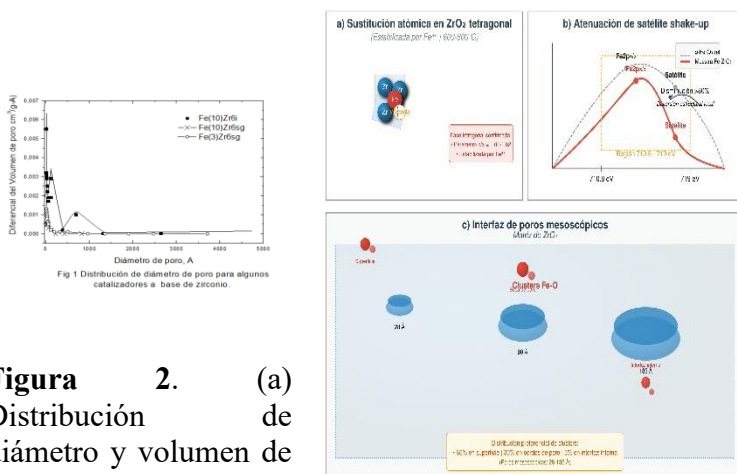
debido a que aumentan la movilidad del oxígeno de la red, lo que es esencial para el mecanismo de la reacción redox.

A diferencia de los  $M^{3+}$  no redox como el lantano, el hierro trivalente participa activamente en el ciclo catalítico. En la oxidación del metano, el mecanismo podría involucrar una reducción superficial del  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  al reaccionar con el metano. La reoxidación del  $Fe^{2+}$  por el oxígeno gaseoso completa el ciclo. La presencia de la matriz de zirconia y las vacancias de oxígeno modulan la cinética de este ciclo redox, por el mecanismo de Mars y van Krevelen. [7] Siendo clave es el grado de dispersión del  $Fe^{3+}$  dentro de la red de  $ZrO_2$ . Un dopaje controlado con  $Fe^{3+}$  (10%) por vía impregnación mejora la estabilidad del catalizador a  $600^\circ C$ , frente a la combustión de metano como lo aprecian los datos de actividad para los tres ensayos (Tabla 1), es posible que el  $Fe^{3+}$  haya formado soluciones sólidas con la zirconia, lo que ayudo a evitar el sinterizado de las partículas manteniendo alta el área superficial y por ende la actividad.

**Tabla 1. Resultados de actividad catalítica en la combustión de metano**

(a)

Catalizador	primer ensayo	segundo ensayo	tercer ensayo
Fe(10)		489	505
Zr6i	477		
Fe(3)Zr6	573	519	523
sg			
Fe(10)Zr	528	550	561
6sg			



**Figura 2.** (a) Distribución de diámetro y volumen de poro para catalizadores

(b) -Formación del óxido cerámico Fe-Zr (1)-vacancias de oxígeno en la fase tetragonal de la  $ZrO_2$ , (2)- señal satélite "shake-up" Fe 2p (3)-posición de las partículas de hierro en la superficie de  $ZrO_2$ .

El método sol gel condujo tener el Fe más disperso, las bajas relaciones atómicas Fe/Zr (0.017 a 0.046) en la superficie sugieren que el hierro está presente en cantidades relativamente pequeñas en comparación con el circonio. Esto es consistente con la idea de que el hierro está altamente disperso sobre la zirconia, posiblemente formando clusters o nanopartículas muy pequeñas, pero menos estables ya que poseía diferencias de volumen de poro y diámetro de poro más pequeños que el catalizador obtenido por impregnación. Esto pudo facilitar que se formaran fases de óxido de hierro separadas (e.g., hematita), en la boca de los poros más fácil de sinterizarse y desactivar el catalizador. (Figura 2 cuadro 3)

## Conclusiones

Los análisis de XPS confirman que las muestras investigadas son materiales cerámicos compuestos por óxidos de circonio y óxidos de hierro. Específicamente, el hierro se presenta

predominantemente en su estado de oxidación +3 (Fe(III)), mientras que el circonio se encuentra en su estado de oxidación +4 (Zr(IV)). La matriz principal es de dióxido de circonio, sobre la cual se dispersan las fases de óxido de hierro. La presencia de diversas especies de oxígeno en la superficie sugiere un entorno químico complejo con potencial para interacciones superficie-reactivo. Siendo más activos y estables para la combustión de metano los cerámicos Fe-Zr obtenidos por impregnación incipiente.

## Referencias

- 1- Y. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146, 8320–8332.
- 2- L. Zhang et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2023, 330, 122567
- 3- A.P. Grosvenor et al., *Surf. Interface Anal.*, 2022, 54(5), 546–553.
- 4- Y. Wang et al., *J. Catal.*, 2023, 417, 1–12.
- 5- Lu Yang et al., *J. Prosthodont. Res.*, 2020,64, 193-201.
- 6- B. Inwang et al. *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(8), 1209
- 7- Jia Lin et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2020, 263, 118269

## Pasivación de nanocristales de perovskitas CsPbX<sub>3</sub> con complejo de Calcio para aplicaciones optoelectrónicas

**Bárbara Vallejos-Díaz<sup>a</sup>, Enrique Francés-Poveda<sup>b</sup>, Francisca Werlinger<sup>c</sup>, Javier Martínez<sup>d</sup>, Agustín Lara-Sánchez<sup>b</sup>, Andrés F. Gualdrón-Reyes<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias Químicas, Universidad Austral de Chile, Isla Teja, Valdivia, 5090000 Chile, <sup>b</sup> Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica-Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA), 13071-Ciudad Real,

<sup>c</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Concepción, 4070371, Chile. <sup>d</sup> Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica, Universidad de Chile, Santiago 8380492, Chile.

\*Autor de correspondencia: andres.gualdron@uach.cl

**Palabras Claves:** Perovskitas, Pasivación de superficie, Complejo de calcio, Convertidores de color.

### Introducción

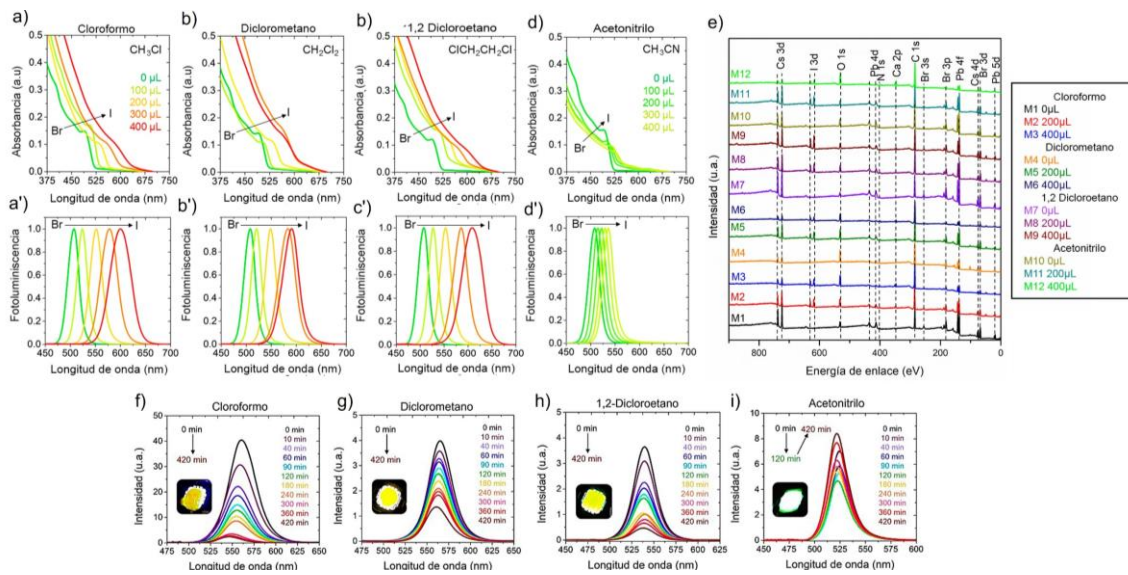
Las nanopartículas de perovskita, con estructura ABX<sub>3</sub>, son materiales híbridos orgánico-inorgánicos destacados en optoelectrónica por sus propiedades ópticas y electrónicas, como alta absorción de luz, baja energía de excitación y *bandgap* ajustable para captar longitudes de onda largas [1,2]. No obstante, la formación de defectos estructurales deteriora la integridad estructural de la perovskita, lo que hace que disminuya su rendimiento óptico. Por tanto, este trabajo busca estabilizar nanocristales de perovskita mediante la adición de un complejo organometálico basado en yoduro de calcio disuelto en varios solventes orgánicos, los cuales presentan un rol fundamental en la modificación superficial de material fotoactivo. El objetivo es potenciar las propiedades intrínsecas de la perovskita y así proporcionar una nueva alternativa para el procesamiento de nanocristales de perovskita, en la fabricación de dispositivos luminiscentes como los convertidores de color [3].

### Materiales y métodos

Se sintetizó inicialmente la perovskita basada en CsPbBr<sub>3</sub> mediante el *método hot-injection* en atmósfera de nitrógeno, combinando soluciones previamente preparadas de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PbBr<sub>2</sub>, ácido oleico y oleilamina a 180 °C. Tras la reacción, se realizó la inmersión en un baño de hielo durante 5 s para detener la reacción, obteniéndose un precipitado verde luminiscente. Simultáneamente, se sintetizó el complejo organometálico de yoduro de calcio en THF y atmósfera inerte.[4] Se formularon soluciones de complejo con cuatro solventes distintos (Cloroformo, CHl; Diclorometano, DCM; 1,2-Dicloroetano, DCE; y Acetonitrilo, ACM). La perovskita fue diluida en hexano y combinada en distintas proporciones con las del complejo organometálico para observar la conversión de color. Las propiedades fotofísicas de estos materiales fueron caracterizadas a través de espectros de absorción (JASCO V-730) y fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) (Jasco FP-6200), mientras su composición química fue estimada a través de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, ESCA-2R, Scienta-Omicron, con Al K $\alpha$  = 1486.6 eV). Finalmente, se fabricaron convertidores de color en función del solvente utilizado para dispersar el complejo de Ca.

## Resultados y discusión

Como se muestra en la Figura 1, los espectros de absorción (a-d) y PL (a'-d') presentan un desplazamiento progresivo hacia longitudes de onda más largas (*redshift*) a medida que se aumenta la cantidad del complejo agregado en los solventes Chl, DCM y DCE, lo que se traduce en un cambio de color. Este desplazamiento espectral confirma el intercambio de bromuro ( $\text{Br}^-$ ) por yoduro ( $\text{I}^-$ ) en la estructura de la perovskita, exceptuando el ACM, en donde no se evidenció algún cambio aparente. Esto posiblemente está asociado a que el ACM puede acoplarse a dicha superficie, evitando la difusión de yoduro hacia el material activo. Por otro lado, a partir del espectro general de XPS (e), se puede detectar principalmente la presencia de Ca y I por parte del complejo en la perovskita, indicando la incorporación de estas especies en su estructura principal. Finalmente, se observa la estabilidad en el tiempo de los convertidores de color en el tiempo en función de los diferentes solventes hasta los 420 min (f-i). El dispositivo fabricado en presencia de DCM presenta la mejor estabilidad, indicando la formación de una perovskita con menos defectos estructurales, lo cual es promisorio para su aplicación en tecnologías LCD.



**Figura 1.** (a-d) Absorbancia y (a'-d') PL de nanocristales de perovskita  $\text{CsPbX}_3$  tras la adición del complejo de yoduro de Calcio en diferentes proporciones en los respectivos solventes. (e) Espectro general de XPS de muestras de perovskitas en presencia de complejo de calcio en diferentes solventes. (f-i) Estabilidad de los convertidores de color fabricados a partir de capas activas de perovskitas y complejo de Ca en los diferentes solventes.

## Conclusiones

Acorde a los estudios realizados se puede inferir que el complejo de yoduro de calcio realiza una correcta pasivación del material en al menor tres solventes trabajados observándose el desplazamiento desde el Bromo ( $\text{Br}^-$ ) a Yodo ( $\text{I}^-$ ). Para la fabricación de convertidores de color, el DCM es el candidato adecuado para lograr una pasivación de superficie eficiente en las perovskitas, a modo de obtener dispositivos estables a lo largo del tiempo.

## Referencias

1. Gualdrón-Reyes, A. F.; Rodríguez-Pereira, J.; Amado-González, E. et al. Unravelling the Photocatalytic Behavior of All-Inorganic Mixed Halide Perovskites: The Role of Surface Chemical States. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2020), 12 (1), 914–924.
2. Wu, H.; Yao, L.; Cao, W.; Yang, Y.; Cui, Y.; Yang, D.; Qian, G. Stable and Wide-Wavelength Tunable Luminescence of CsPbX<sub>3</sub> Nanocrystals Encapsulated in Metal (2013) Organic Frameworks. 2022, 5550–5558.
3. Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; et al Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Lett.* (2015), 15 (6), 3692–3696.
4. Francés-poveda, E.; Sarasa, M. De; Moya-lópez, C. et al. Polymer Chemistry of Epoxides and Cyclic Anhydrides. (2024).

# Estudio teórico de las propiedades fototérmicas de nanomateriales tipo Au@Ag para potenciales aplicaciones biomédicas

Dayana Lizeth Sánchez Pinzón <sup>a,b,\*</sup>, Edgar M. Morales-Valencia<sup>c</sup>, Tiago Albertini Balbino<sup>a</sup>, Thenner S. Rodrigues<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Programa de Engenharia da Nanotecnologia, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo, 2030, 21.941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. <sup>b</sup> Grupo de Investigación en Reingeniería, Innovación y Productividad-GREIP, Instituto Universitario de la Paz, Barrancabermeja, Colombia. <sup>c</sup> Centro de Investigación en Catálisis -CICAT-UIS, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta, Colombia.

\*Autor de correspondencia: [dayana.sanchezp@unipaz.edu.co](mailto:dayana.sanchezp@unipaz.edu.co)

**Palabras Claves:** terapia fototérmica, LSPR, Au@Ag, respuesta fototérmica.

## Introducción

La terapia fototérmica (PTT) se consolida como una estrategia oncológica eficaz por su especificidad y baja invasividad. Se basa en la conversión de luz en calor por nanopartículas fotoactivas (PTA) que, tras acumularse en el tumor, inducen su ablación térmica bajo irradiación NIR. Entre ellas, las estructuras core@shell de Au@Ag destacan por su estabilidad, biocompatibilidad y capacidad de ajustar la resonancia plasmónica (LSPR) mediante el control del tamaño del núcleo y el espesor de la corteza, optimizando la absorción en la segunda ventana biológica (900–1700 nm) [1]. Su diseño ha sido optimizado mediante simulaciones por elementos finitos (FEM), que permiten predecir su comportamiento óptico y térmico antes de la síntesis. Se ha comprobado que pequeñas variaciones estructurales pueden mejorar significativamente su eficiencia fototérmica, destacando el valor del modelado computacional en el desarrollo de nanomateriales funcionales [2].

## Materiales y métodos

Se realizó una revisión sistemática de literatura reciente sobre nanomateriales metálicos fotoactivos, con énfasis en estructuras core@shell de Au@Ag. Se analizaron su respuesta fototérmica, estrategias de síntesis, morfología, funcionalización y aplicaciones combinadas con quimioterapia, inmunoterapia e imagenología. Además, se incluyeron estudios que empleaban la simulación computacional en la optimización de las propiedades ópticas y térmicas de estos materiales.

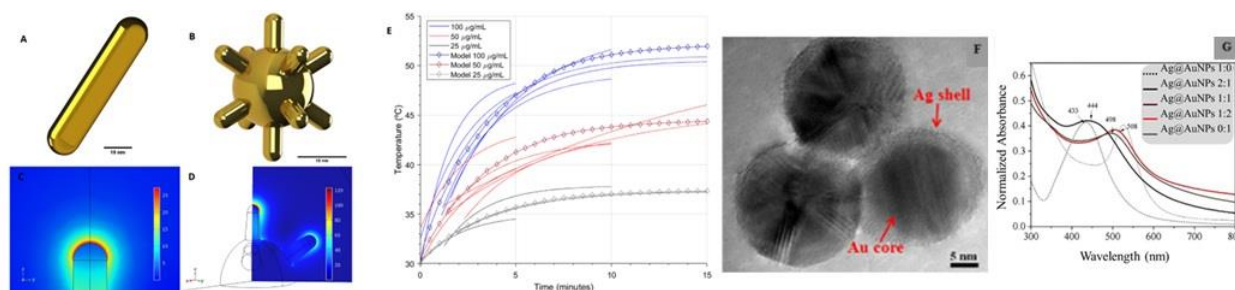
## Resultados y discusión

**Tabla 1.** Principales estudios sobre nanomateriales activos (PTAs) para aplicaciones biomédicas

Estructura	Método de síntesis / funcionalización	Propiedades ópticas/térmicas	Referencia
Au@Ag nanorods	Recubrimiento de nanorods de Au con capa de Ag; funcionalización con DSPE-PEG-SH	SPR desplazado a 1071 nm (NIR-II); eficiencia fototérmica de 26.1%	Cui et al., 2023

Au@Ag nanocubos / nanorattles	Galvanostática o reducción química; recubrimiento controlado	Plasmon híbrido intensificado; mejor absorción NIR	Da Silva et al., 2022
Au@Ag verdes (biosíntesis)	Extractos vegetales como agentes reductores (e.g., Rumex hymenosepalus, Acacia nilotica, Hymenaea courbaril)	SPR 400–600 nm; dependencia espectral según proporción Ag/Au	Villalobos-Noriega et al., 2021; Silva-Silva et al., 2023
Au@Ag con funcionalización PEG/Apt	PEG + aptámero GMT8 sobre Au@Ag	Estabilidad coloidal, buena dispersión en medios biológicos	D. Li et al., 2022
Au@Ag@MB@SiO <sub>2</sub> @Au (CSSNs)	Estructura core-shell-satélite con azul de metileno (MB) embebido	Eficiencia fototérmica 25.17%; fotoestabilidad superior	M. Zhang et al., 2024
Au@Ag funcionalizados con PSA-Ab	Funcionalización con anticuerpos y antígeno prostático específico (PSA)	Alta eficiencia catalítica en quimioluminiscencia; LSPR mejorado	Zhang et al., 2018

Los nanomateriales metálicos permiten ajustar la LSPR para optimizar la absorción NIR y la conversión térmica (>50 °C), induciendo apoptosis tumoral. Su funcionalización mejora biocompatibilidad y direccionamiento, y su combinación con fotosensibilizadores y otras terapias potencia su eficacia.



**Figura 1.** Geometría modelada y distribución del campo eléctrico simulado en nanorods (A, C) y nanostars (B, D) de oro bajo irradiación; (E) comparación entre resultados experimentales y simulados del aumento de temperatura en nanostars irradiados (Terrés-Haro et al., 2023, con permiso de MDPI). (F) Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas Ag@Au sintetizadas con diferentes proporciones de precursores metálicos (Silva-Silva et al., 2023); (G) imágenes HRTEM de nanoestructuras Au@Ag (E. et al., 2021; Zhang et al., 2018).

La optimización estructural mediante simulaciones FEM y estrategias de síntesis avanzadas permitirá mejorar el rendimiento y la seguridad de estas nanoestructuras, al controlar con precisión la transferencia de calor a escala nanométrica. Se prevé también una mayor integración de terapias combinadas y el avance hacia estudios clínicos.

## Conclusiones

Los nanomateriales Au@Ag se consolidan como plataformas multifuncionales para aplicaciones terapéuticas y diagnósticas, gracias a su diseño estructural ajustable y versatilidad superficial. Las simulaciones computacionales permiten predecir su comportamiento térmico y optimizar su diseño previo a la síntesis. No obstante, desafíos como la toxicidad a largo plazo, la acumulación en tejidos y la reproducibilidad siguen siendo relevantes. La espectroscopía de fotoelectrones (XPS) podría constituir una herramienta clave para su caracterización, al permitir evaluar la composición superficial, los estados de oxidación, la distribución elemental y los cambios inducidos por irradiación o interacción biológica.

## Referencias

1. Cui, X., Li, M., Tong, L., Li, M., Tang, X., & Han, X. *Colloids Surf B Biointerfaces* 223 (2023).
2. Qiuyu, L., Yu, L., Ning, C., Xiaohu, W. *Int. J. Therm. Sci.* 204 (2024).
3. Terrés-Haro, J. M., Monreal-Trigo, J., Hernández-Montoto, A., Ibáñez-Civera, F. J., Masot-Peris, R., Martínez-Máñez, R. *Bioengineering* 10 (2) (2023).
4. Silva-Silva, T. P., Silva, A. A., Oliveira, M. C. D., Souza, P. R., Silva-Filho, E. C., Garcia, H. A., Costa, J. C. S., & Santos, F. E. P. *Journal of Molecular Liquids* 389 (2023).
5. E., S., T., A., D., N. R., & K., C. *Journal of Molecular Liquids* 333 (2021).
6. Zhang, W. S., Cao, J. T., Dong, Y. X., Wang, H., Ma, S. H., & Liu, Y. M. *Journal of Luminescence*, 201(2018).

# Análisis por DFT de la selectividad y estabilidad de catalizadores Fe–Cu para celdas de combustible PEMFC

Ruth Janneth Lancheros Salas<sup>a</sup> David Mauricio Mosquera Narváez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Colombia, Instituto Amazónico de Investigaciones Científicas <sup>b</sup>,

\*Autor de correspondencia: [rlancheros@unal.edu.co](mailto:rlancheros@unal.edu.co), [dmmosquaran@unal.edu.co](mailto:dmmosquaran@unal.edu.co)

**Palabras Claves:** Catalizadores de doble átomo (DACs), Reacción de reducción de oxígeno (ORR), Celdas de combustible (PEMFC), Teoría del funcional de la densidad (DFT), MOF (Metal Organic Frameworks).

## Introducción

Las celdas de combustible PEMFC son una tecnología limpia y eficiente, pero su desarrollo está limitado por la lenta cinética de la ORR y la dependencia de catalizadores de platino [1]. Como alternativa, los catalizadores de átomos dobles (DACs) basados en hierro y soportados en carbono dopado ofrecen mayor estabilidad, eficiencia y menor formación de subproductos. En este trabajo se propone su modelado computacional mediante DFT, evaluando energías de formación, centros de banda  $d$  y perfiles de energía libre mediante el modelo del electrodo de hidrógeno computacional, con el objetivo de diseñar catalizadores activos y duraderos para medios ácidos [2].

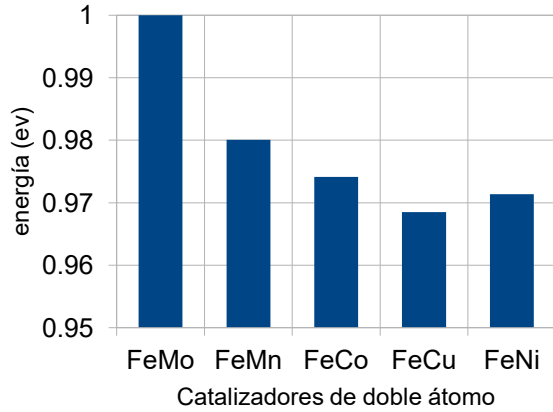
## Materiales y métodos

El modelado computacional se llevó a cabo mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), utilizando el paquete GPAW con el funcional de intercambio y correlación PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof). Se construyeron superceldas de grafeno dopado con átomos de nitrógeno, incorporando diferentes combinaciones de sitios activos metálicos (Fe–Mo, Fe–Mn, Fe–Co, Fe–Ni y Fe–Cu). Se calcularon las energías de formación, los diagramas de banda  $d$  y los perfiles de energía libre de reacción para la ORR, aplicando el modelo del Electrodo de Hidrógeno Computacional (CHE). Los cálculos se realizaron con un criterio de convergencia energética de  $10^{-5}$  eV, un corte de energía  $\geq 500$  eV y mallas  $k$ -point de  $3 \times 3 \times 1$ . El análisis incluyó la evaluación del centro de banda  $d$ , energías de adsorción y la viabilidad termodinámica de la selectividad hacia la producción de agua.

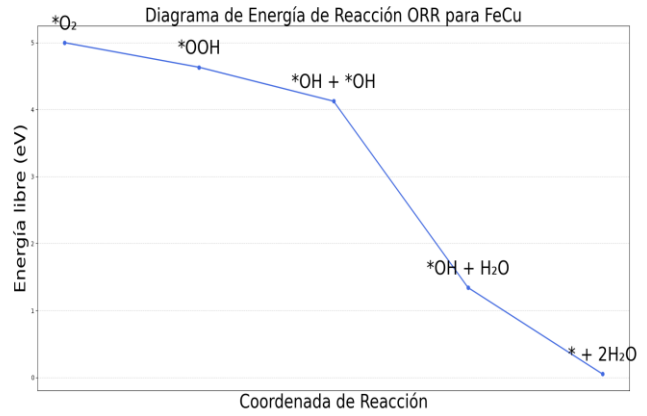
## Resultados y discusión

Se seleccionó el sistema Fe–Cu debido a su favorable estabilidad termodinámica (Figura 1) y a su capacidad para facilitar la disociación de moléculas de oxígeno, promoviendo de manera eficiente la ruta de transferencia de cuatro electrones, que es más selectiva hacia la formación de agua y reduce la producción de especies reactivas como  $H_2O_2$  (Figura 2). Esta característica no solo mejora la eficiencia catalítica, sino que también minimiza la degradación del soporte carbonoso. Asimismo, la interacción electrónica entre los centros metálicos induce un desplazamiento del centro de banda  $d$  del hierro (Figura 3), lo que reduce la afinidad por especies intermedias como  $OH^*$ , facilitando su desorción y acelerando la cinética de la ORR. Este ajuste electrónico y la sinergia entre ambos metales también podrían contribuir a una mayor resistencia

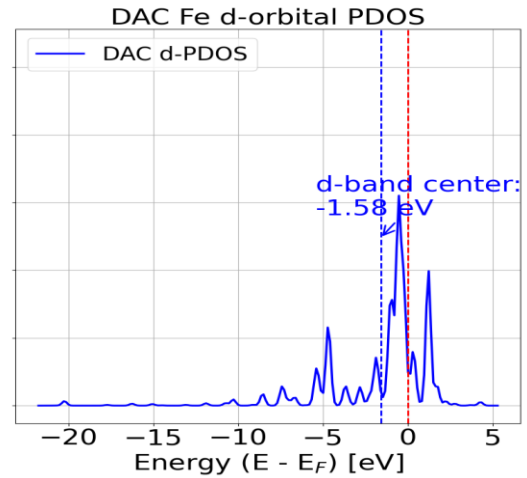
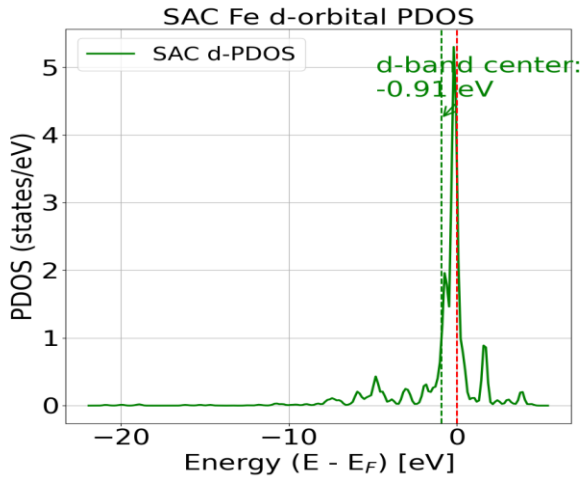
a la desmetalización y, por tanto, a una mejor estabilidad operativa del catalizador en condiciones ácidas, lo cual es clave para su aplicación en celdas de combustible tipo PEMFC.



**Figura 1:** Energías de formación electrones



**Figura 2:** Energías de Gibbs ruta de cuatro electrones



**Figura 3:** Diagramas de bandas SAC vs DAC

### Conclusiones

Hasta el momento, se ha identificado que el sistema Fe–Cu es una de las combinaciones prometedoras para reemplazar al platino en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Sin embargo, aún se requiere mayor investigación en medios ácidos para determinar con precisión su estabilidad y viabilidad a largo plazo.

### Referencias

- [1] Wang, Y.; Chen, K. S.; Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* **2011**, *88*, 981–1007.
- [2] Liu, J.; Wang, Y.; Xue, Y.; Xu, H.; Liu, Y.; Li, Y.; Wu, D.; Wu, J. Computational Screening and Free-Energy Analysis of Dual-Atom Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis* **2023**, *13*, 3105–3117.

# Optimización de un proceso de esterificación por pervaporación con membranas

**Clélia MONNIER<sup>a</sup>, Maxime GIMENEZ<sup>b</sup>, Nicolas DURAND<sup>c\*</sup>**

<sup>a</sup> y <sup>b</sup> CPE LYON, 3 Rue Victor Grignard, 69100 Villeurbanne (Francia) <sup>c</sup> ADISSEO, 114 Avenue Berthelot, 38370 Saint-Clair-du-Rhône (Francia) \*[nicolas.durand@adisseo.com](mailto:nicolas.durand@adisseo.com)

**Palabras Claves:** pervaporación, esterificación, membrana, intensificación de procesos, deshidratación azeotrópica.

## Introducción

La esterificación es una reacción fundamental en la química orgánica, ampliamente utilizada en la industria para la producción de ésteres con aplicaciones diversas, especialmente como aromas y solventes. Sin embargo, esta reacción está limitada termodinámicamente por la formación de agua, cuya acumulación frena su avance. Actualmente, la eliminación de esta agua se realiza mediante destilación azeotrópica, un proceso altamente costoso tanto en energía como en materia prima cuando requiere la adición de un gran exceso de ácido como solvente portador.

La pervaporación, tecnología de separación mediante membranas, representa una alternativa prometedora [1-2]. Basada en la diferencia de afinidad de los compuestos con la membrana y en el cambio de fase de líquido a vapor al vacío, permite una deshidratación eficiente, evitando la limitación azeotrópica y reduciendo el consumo energético. Aunque esta tecnología ya se aplica industrialmente en separaciones agua/alcohol o agua/ácido, su integración directa en un proceso de esterificación sigue siendo poco desarrollada.

Este proyecto se enmarca en la estrategia de intensificación de procesos de la empresa francesa Adisseo, con el objetivo de estudiar la viabilidad técnica y económica de la integración de una membrana de pervaporación en un reactor batch de esterificación, para mejorar el rendimiento de la reacción, reducir los residuos y optimizar el consumo de ácido.

## Materiales y métodos

El estudio se desarrolló en tres etapas principales:

1. **Análisis del proceso actual:**  
Se estudió el proceso industrial de esterificación batch del ácido butírico con glicerol, a partir de diagramas de proceso y datos de producción proporcionados por Adisseo. La modelización del proceso existente se realizó en Aspen Plus® V11, identificando sus limitaciones en términos de consumo de materia, tiempo de ciclo y requerimientos energéticos.
2. **Evaluación de membranas adecuadas:**  
Se analizaron las propiedades de las membranas hidrofílicas disponibles en el mercado, utilizando los informes técnicos de Orelis® (Veolia Water Technologies), para seleccionar una membrana compatible con el ácido butírico y con un desempeño adecuado bajo las condiciones operativas del proceso.
3. **Estudio del nuevo proceso con membrana integrada:**  
Se desarrolló y simuló un modelo de módulo de pervaporación en Aspen Custom Modeler® V11, basado en el modelo de referencia de Luyben y Chien (2011) [3]. Si bien no pudo integrarse al flowsheet global, el modelo de membrana tenía como objetivo evaluar la

influencia de parámetros de operación como la superficie de membrana, la presión transmembrana y la temperatura sobre los flujos de permeado y la concentración final de agua.

Un balance de materiales preliminar permitió evaluar el impacto sobre el rendimiento, el consumo de ácido butírico y la viabilidad global del proceso propuesto añadiendo una unidad de pervaporación con un circuito de reciclaje del retentado.

## Resultados y discusión

El análisis del proceso actual confirmó la necesidad de introducir un gran exceso de ácido butírico (hasta 6 equivalentes en vez de 3 en las proporciones estequiométricas) para desplazar el equilibrio de la reacción, lo que conlleva un elevado coste en materia prima.

Las simulaciones en Aspen Plus® mostraron que la proporción agua/ácido en la salida del reactor, tras cada fase de adición, evolucionaba gradualmente, haciendo la separación por membrana especialmente interesante después de las fases 1, 2 y 3, cuando la concentración de agua aún es suficiente para garantizar un flujo de permeado efectivo. Sin embargo, tras la fase 4, la concentración residual de agua es demasiado baja, limitando la eficacia y la rentabilidad de un módulo de pervaporación.

Finalmente, el balance de materiales muestra que la integración de un módulo de pervaporación, con recirculación del retentado al reactor, permite reemplazar parcialmente el exceso de ácido como solvente extractor y reducir en al menos un 33 % el consumo de ácido butírico, sin afectar la conversión de la reacción. Así, la integración de un módulo de pervaporación en circuito externo constituye la solución más realista a corto plazo para su implementación industrial.

## Conclusiones

Este estudio permitió seleccionar la configuración de proceso más pertinente para un futuro piloto industrial de esterificación con pervaporación como tecnología de deshidratación. Aunque no se realizó una validación experimental en esta etapa, el pre-estudio demostró que un módulo de pervaporación en circuito externo es la solución más realista para una implementación rápida.

A nivel académico, el proyecto implicó competencias avanzadas tanto en ingeniería de procesos como en simulación y diseño de procesos innovadores, en un marco científico autónomo y aplicado a desafíos industriales reales. A nivel industrial, la implementación de esta tecnología ofrecería importantes beneficios económicos, reduciendo el consumo de materia prima, la energía requerida y la duración de los ciclos de producción.

Los resultados de este pre-estudio servirán como base para la realización de ensayos piloto experimentales, etapa indispensable antes de su industrialización.

## Referencias

1. ZHANG, Weidong, QING, Weihua, CHEN, Ning, et al. *Enhancement of esterification conversion using novel composite catalytically active pervaporation membranes*. Journal of membrane science, 2014, vol. 451, p. 285-292.
2. TRUONG, Hoang Thien. *Intégration de la pervaporation dans un procédé d'estérification en vue de la réduction des coûts énergétiques*. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

3. William L. Luyben, I-Lung Chien. *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes*. John Wiley & Sons, 2011, chapter 14.

# Como determinar la existencia de limitaciones de transferencia de masa para una reacción catalítica en fase líquida en un reactor por lotes isotérmico.

Luis C. Sanabria-Ardila<sup>a</sup>, Diego A. Rojas-Salcedo<sup>a</sup>, Edwin A. Alarcón-Durango<sup>b</sup>, Aída L. Villa-Holguín<sup>b</sup>, Marcos F. Carrillo-Moreno<sup>a</sup>, Rodrigo Valderrama-Zapata<sup>a</sup>, Víctor G. Baldovino-Medrano<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Catálisis -CICAT-UIS, <sup>b</sup> Grupo de Investigación en Catálisis Ambiental, Universidad de Antioquia, Medellín (Colombia), <sup>c</sup> Laboratorio de Ciencia de Superficies – SurfLab, <sup>a</sup> y <sup>c</sup> Universidad Industrial de Santander, km 2 Vía El Refugio, Sede UIS Guatiguará, Piedecuesta (Colombia)

\*Autor de correspondencia: [luis2200693@correo.uis.edu.co](mailto:luis2200693@correo.uis.edu.co)

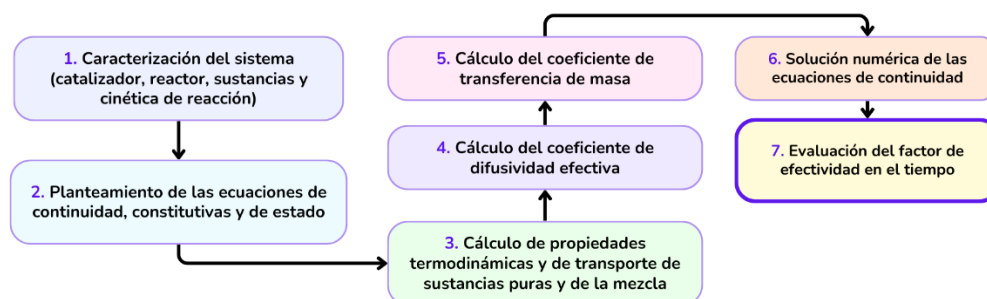
**Palabras Claves:** Reactor catalítico por lotes, Fase líquida, Transporte de masa, Factor de efectividad.

## Introducción

Una etapa importante del diseño de reactores heterogéneos es la selección del sólido catalítico, la cual inicia comparando el comportamiento de diversos catalizadores desde el punto de vista químico. Para ello, se realizan ensayos catalíticos donde sea posible evaluar la cinética química del proceso catalítico. Para poder evaluar esta última, se tiene que asegurar que las condiciones de operación del reactor sean tales que los resultados no estén influenciados por la presencia de gradientes de concentración (limitaciones difusionales externas y/o internas) y temperatura (limitaciones de transporte de calor) dentro del mismo. Aunque la literatura ha presentado métodos para evaluar los efectos antes mencionados [1, 2], no es posible encontrar una metodología clara y de directa implementación para diagnosticar limitaciones de transferencia de masa en pruebas de sólidos catalíticos en reactores por lotes en fase líquida, en los cuales, la concentración no solo cambia en el espacio sino también en el tiempo. En este sentido, este trabajo propone una metodología para calcular la evolución del factor de efectividad en el tiempo; métrica idónea para identificar la posible existencia de gradientes de concentración, y con esto, determinar la existencia o no de limitaciones de transferencia de masa externas e internas en un reactor por lotes, agitado e isotérmico.

## Materiales y métodos

La Figura 1 muestra el algoritmo general desarrollado para la estimación del factor de efectividad.

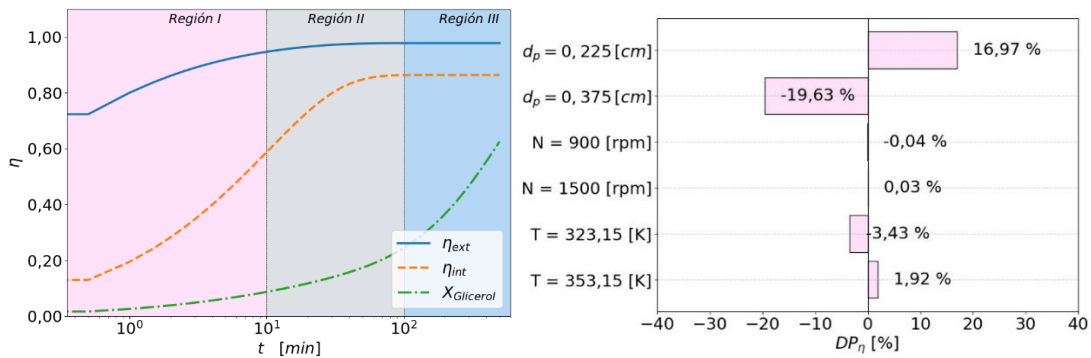


**Figura 1.** Algoritmo general propuesto para evaluar teóricamente la existencia de limitaciones de transferencia de masa en una reacción catalítica en fase líquida en un reactor por lotes, agitado e isotérmico.

El algoritmo presentado se tradujo en una rutina de cálculo usando Google Colab Python 3. Como ejemplo de su aplicación, se hicieron cálculos para una reacción de eterificación de glicerol con tert-butanol a una temperatura de 338,15 K en un reactor por lotes agitado a 1200 rpm, a lo largo de la película estancada externa a una partícula de catalizador (Amberlita-15) de tamaño promedio de 0,3 cm y en la red porosa del mismo, tomado de Pico y colaboradores [3] y establecido como caso de estudio.

## Resultados y discusión

La rutina de cálculo mencionada proporcionó la evolución en el tiempo del factor de efectividad externo e interno mostrado en la Figura 2.a.



a)

b)

**Figura 2.** a) Evolución en el tiempo del factor de efectividad externo  $\eta_{ext}$  e interno  $\eta_{int}$  y la conversión de glicerol  $X_{Glicerol}$  b) Variaciones relativas respecto al caso de estudio del factor de efectividad interno frente a cambios en el tamaño de partícula  $d_p$ , velocidad de agitación  $N$  y temperatura  $T$ .

El gráfico presenta tres regiones características para los factores de efectividad. La Región I (crecimiento) corresponde a la etapa inicial donde el reactivo accede a la red porosa del catalizador, siendo esta fase de corta duración (10 min) y sin relevancia práctica para el análisis. La Región II (decaimiento) refleja la evolución de la velocidad global del proceso, que combina la velocidad de reacción química con los fenómenos de transporte de masa, hasta alcanzar el estado estacionario en la Región III a los 100 min. Para el análisis de posibles efectos de transporte de masa sobre la velocidad de reacción, desde el punto de vista práctico debería de considerarse la Región III, donde los factores de efectividad se estabilizan. En este caso, cuando la conversión del reactivo (Glicerol) es 0,24 con factores de efectividad externo e interno de 0,97 y 0,84, respectivamente. Estos factores de efectividad, aseguran que el sistema se encuentra libre de limitaciones de transferencia de masa externas, sin embargo, aún está limitado internamente.

Por lo tanto, para garantizar que el factor de efectividad interno aumente y se aproxime a 1,0 se realizó el análisis de sensibilidad mostrado en la Figura 2.b, pronosticando que optar por tamaños de partícula menores a 0,225 cm, junto con un aumento de la temperatura de reacción a 353,15 K se mejora el factor de efectividad interno un 18,89%, en cuanto a incrementar la

velocidad de agitación a 1500 rpm, su efecto no es significativo mejorándolo tan solo un 0,03%, indicando que bajo estas condiciones la velocidad de agitación está en su valor óptimo. Estas modificaciones permitirían ajustar el sistema hacia condiciones donde las limitaciones de transferencia de masa externas e internas resulten despreciables y que efectivamente la velocidad global del proceso esté controlada únicamente por la reacción química.

## **Conclusiones**

Se presentó una metodología que detalla el paso a paso de como evaluar la existencia de limitaciones de transferencia de masa externas e internas en un reactor por lotes, agitado e isotérmico que opera en fase líquida con un catalizador sólido en suspensión. A su vez, se proporcionó una rutina de cálculo que permite llevar a cabo la estimación de los factores de efectividad. La cual, fue aplicada en un caso de estudio mostrando la ausencia de limitaciones de transferencia de masa externas. No obstante, dada la presencia de limitaciones internas, se presentaron por medio de un análisis de sensibilidad las condiciones de operación en donde limitaciones de transferencia de masa internas podían ser efectivamente descartadas.

## **Referencias**

1. Chaudhari, R. V. and Ramachandran, P. A. "Three phase slurry reactors," (1980). doi: 10.1002/aic.690260202.
2. Silva, V. M. T. M. and Rodrigues, A. E. "Kinetic studies in a batch reactor using ion exchange resin catalysts for oxygenates production: Role of mass transfer mechanisms," *Chem Eng Sci*, vol. 61, no. 2, pp. 316–331 (2006) doi: 10.1016/j.ces.2005.07.017.
3. Pico, M. P., Romero, A., Rodríguez, S., and Santos, A. "Etherification of glycerol by tert-butyl alcohol: Kinetic model," *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, no. 28 (2012) doi: 10.1021/ie300481d.

# Desarrollo de Electrocatalizadores NiMo a partir de un Efluente Industrial para la Producción de Hidrógeno Verde: Análisis Superficial por XPS

**Yeison Lozano<sup>a,b\*</sup>, Sergio Blanco<sup>a,b</sup>, Pedro Delvasto<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Grupo de Investigaciones en Corrosión -GIC-UIS, <sup>b</sup> Grupo de Investigación en Bioquímica y Microbiología. Semillero de Recubrimientos Multifuncionales, <sup>c</sup> Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente <sup>a, b</sup> y <sup>c</sup> Universidad Industrial de Santander, km 2 Vía El Refugio, Sede UIS Guatiguará, Piedecuesta

\*Autor de correspondencia: [yeison2228571@uis.edu.co](mailto:yeison2228571@uis.edu.co)

**Palabras Claves:** Hidrógeno verde, electrólisis del agua, economía circular, electrocatalizadores alternativos.

## Introducción

El modelo energético global actual, basado en combustibles fósiles, ha desencadenado una serie de impactos ambientales severos, entre ellos el cambio climático acelerado, la contaminación atmosférica y la degradación de los ecosistemas. Estos efectos representan uno de los mayores desafíos de nuestra era, con consecuencias directas sobre la salud humana, la seguridad alimentaria y la estabilidad de los sistemas naturales (Chen et al., 2020).

En respuesta a esta problemática, la transición energética ha emergido como una necesidad estratégica, promoviendo la implementación de tecnologías limpias y el aprovechamiento de fuentes renovables. En este contexto, el hidrógeno se posiciona como un vector energético de alto impacto debido a su elevada densidad energética, su versatilidad en aplicaciones estacionarias y móviles, y su potencial para descarbonizar sectores clave de la economía (Li, 2021). Entre los distintos métodos de producción, la electrólisis del agua destaca como la ruta más limpia para obtener hidrógeno, aunque su implementación a gran escala se ha visto limitada por el alto costo de los materiales catalíticos, comúnmente basados en metales nobles. Para reducir estos costos, diversos estudios han explorado el uso de aleaciones de níquel, tales como NiFe (Sreenivasulu et al., 2024; Barbano et al., 2017), NiCo (Abdelfattah et al., 2025; Pešić, 2014), NiP (Yu et al., 2024; Alirezaei, 2006) y NiMo (Barman et al., 2024; Du et al., 2024; Damian, 2006), las cuales han demostrado un comportamiento electrocatalítico

## Materiales y métodos

Se sintetizaron electrocatalizadores de Ni, NiMo y NiMoP mediante electrodeposición galvanostática sobre sustratos metálicos. Para ello, se utilizaron soluciones precursoras que incluyeron un efluente industrial real como fuente de iones metálicos. La incorporación de molibdeno y fósforo se logró mediante la adición controlada de molibdato de amonio y ácido fosfórico, respectivamente. Las condiciones de depósito (densidad de corriente, temperatura y pH) fueron optimizadas experimentalmente.

Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados mediante:

- SEM y EDS para evaluar morfología y composición elemental.
- XPS para identificar especies químicas superficiales y estados de oxidación.

- Voltametría cíclica y cronopotenciometría en KOH 1 M y KOH + urea para evaluar la actividad electrocatalítica en reacciones de evolución de hidrógeno (HER) y oxidación de urea (UOR).

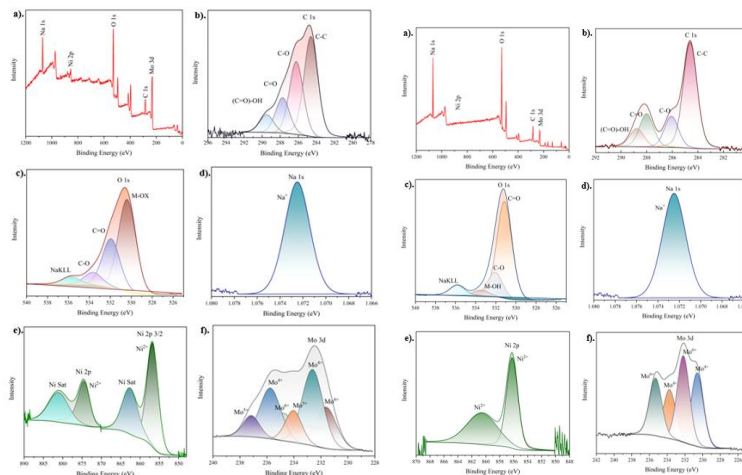
## Resultados y discusión

En particular, el ajuste del espectro del nivel de núcleo Ni 2p se realizó mediante un procedimiento de deconvolución de dos componentes, revelando un pico principal a 855.5 eV ( $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$ ) y 873.2 eV ( $\text{Ni}^{2+} 2p$ ), lo que sugiere que el níquel se encuentra mayoritariamente en forma de hidróxido de níquel,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Moulder et al., 2000; Mansour, 1994). Además, los picos satélite observados en 881.53 eV y 863.09 eV indican la presencia de efectos de excitación secundaria característicos de compuestos de  $\text{Ni}^{2+}$ , en coherencia con estudios previos (Yuan et al., 2021; Laszczyńska et al., 2021; Yang et al., 2019; Chu et al., 2019).

En la Figura 1, el espectro general confirma la presencia de Ni, Mo, P y Na en concordancia con los resultados obtenidos mediante EDS. Estos elementos reflejan la naturaleza del efluente industrial utilizado como electrolito en la electrodeposición, el cual contiene fósforo residual del proceso de Electroless Nickel Plating (ENP). Los espectros XPS de alta resolución con curvas ajustadas para Ni 2p, Mo 3d, P 2p y S 2p se presentan en la Figura 18e-h, donde se determinaron los porcentajes de cada especie a partir del ajuste de los espectros. En particular, el análisis del nivel de núcleo Ni 2p (Figura 18e) muestra un pico principal a 856.21 eV ( $\text{Ni}^{2+} 2p$ ) y 860.54 eV ( $\text{Ni}^{2+} 2p$ ), lo que confirma que el níquel en la superficie del recubrimiento se encuentra en forma de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Moulder et al., 2000; Mansour, 1994). En cuanto al desempeño electroquímico:

En KOH 1 M, los electrodos NiMoP presentaron menores sobrepotenciales para HER comparados con Ni y NiMo, alcanzando densidades de corriente cercanas a  $-400 \text{ mA/cm}^2$  a  $-0,3 \text{ V}$  vs Ag/AgCl. En KOH + urea, NiMoP mostró mayor eficiencia de oxidación de urea, lo que refuerza la relevancia del diseño superficial en el desempeño catalítico.

**Figura 1. Espectros XPS para NiMo y NiMoP**



## Referencias

Chen, C., Xiang, Y., Ye, H., Li, Y., & Liu, H. (2020). Hydrogen energy: A new strategy for addressing climate change and environmental issues. *Journal of Cleaner Production*, 257, 120543. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120543>

Li, Y. (2021). Hydrogen: A promising energy carrier for a sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110567. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110567>

Sreenivasulu, B., Sharma, A., & Reddy, R. G. (2024). Advances in NiFe-based electrocatalysts for efficient water splitting: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(1), 56–71. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.056>

Barbano, M. C., Quaino, P., Schulz, A., & Santos, E. (2017). NiFe layered double hydroxide as electrocatalyst for oxygen evolution: A DFT study. *Electrochimica Acta*, 246, 845–854. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.122>

# Desarrollo de un catalizador bimetálico para la transformación de CO<sub>2</sub> como fuente de hidrocarburos

**Michell Andrey Jiménez-Caballero<sup>a\*</sup>, Carlos Alberto Villarreal-Jaimes<sup>b</sup>, Adan Yovani León-Bermúdez<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) y <sup>b</sup> Laboratorio de Microscopía, Universidad Industrial de Santander, km 2 Vía El Refugio, Sede UIS Guatigará, Piedecuesta (Colombia)

\*Autor de correspondencia: [majc6201@hotmail.com](mailto:majc6201@hotmail.com)

**Palabras Claves:** catalizador bimetálico, dióxido de carbono, Co<sub>6</sub>/MnO<sub>x</sub>, tecnología CCUS.

## Introducción

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es uno de los principales gases de efecto invernadero, y su creciente concentración en la atmósfera ha generado una urgente necesidad de estrategias sostenibles para su captura y valorización a partir de las tecnologías CCUS (*Carbon Capture, Use and Storage*, por sus siglas en inglés) [1]. Una de las rutas más prometedoras es la conversión catalítica de CO<sub>2</sub> en compuestos hidrocarbonados, contribuyendo al aprovechamiento de este gas como una fuente de energía alternativa a base de carbono, lo que ayuda a la mitigación del cambio climático. En este contexto, los catalizadores bimetálicos han despertado un gran interés debido a su capacidad para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad del proceso, mediante efectos sinérgicos entre los metales que los componen.

Uno de estos compuestos es el catalizador cobalto/manganeso (Co<sub>6</sub>/MnO<sub>x</sub>), el cual ha demostrado una mayor eficiencia y selectividad, demostrando su potencial para impulsar reacciones como la hidrogenación de CO<sub>2</sub> o la síntesis de Fischer-Tropsch destinados a producir combustibles sintéticos a bajas temperaturas [2]. En este trabajo se presenta la síntesis y evaluación de este catalizador bimetálico orientado a la conversión de CO<sub>2</sub> en hidrocarburos, con el fin de avanzar hacia procesos más sostenibles en el aprovechamiento de recursos no convencionales de carbono.

## Materiales y métodos

### *Síntesis del catalizador Co<sub>6</sub>/MnO<sub>x</sub>*

El catalizador Co<sub>6</sub>/MnO<sub>x</sub> fue sintetizado mediante el método de coprecipitación, disolviéndose 12,0 mmol de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 2,0 mmol de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en agua desionizada, y la mezcla resultante se mantuvo en agitación por una hora. Posteriormente, se le añadió lentamente 100 mL de una disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 M durante una hora, manteniendo la agitación constante. Tras la adición, la mezcla se continuó agitando durante 3 horas. El sólido precipitado se separó por centrifugación, se lavó con agua desionizada y se secó a 110 °C durante 12 horas. El material seco fue calcinado a 400 °C durante 3 horas y se redujo bajo un flujo continuo de hidrógeno a 400 °C durante 1 hora. Por último, el catalizador se pasivó usándose una corriente de nitrógeno (N<sub>2</sub>) a temperatura ambiente durante 30 minutos.

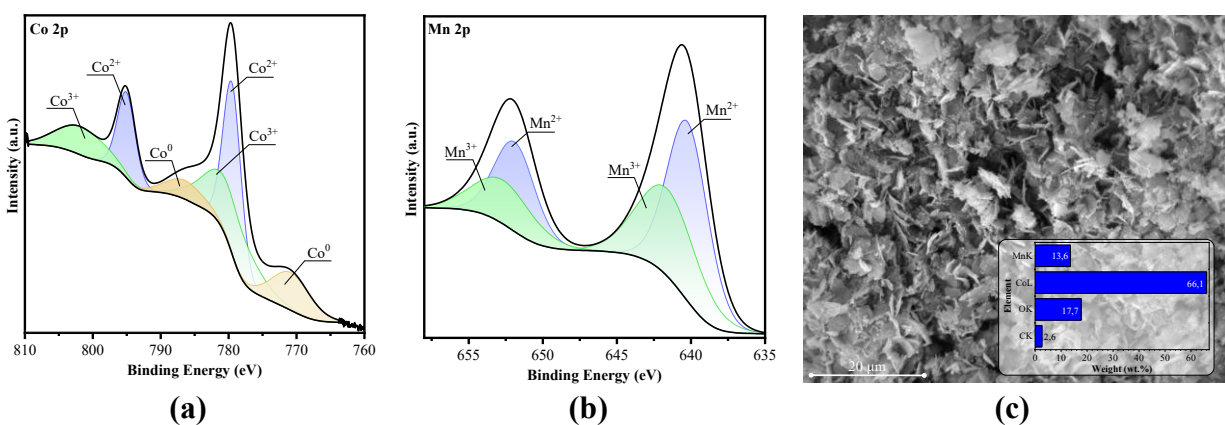
### *Evaluación del catalizador Co<sub>6</sub>/MnO<sub>x</sub> para la conversión de CO<sub>2</sub> en hidrocarburos*

Para la evaluación del catalizador Co<sub>6</sub>/MnO<sub>x</sub>, se utilizó un reactor tipo Batch, donde se añadieron 0,25 g del catalizador Co<sub>6</sub>/MnO<sub>x</sub> y 1,55 g de escualeno como disolvente. Para la presurización, el reactor se llenó con CO<sub>2</sub> hasta una presión de 4 MPa (580 psi) e hidrógeno hasta

completar una presión de 8 MPa (1.160 psi). Para la reacción, el reactor se colocó en un horno precalentado a 200 °C, donde se mantuvo a dicha temperatura durante 12 horas. Una vez finalizada la reacción, el reactor se retiró del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

## Resultados y discusión

El análisis XPS del catalizador  $\text{Co}_6/\text{MnO}_x$  sintetizado indica que se trata de un material complejo compuesto por una mezcla de óxidos de cobalto y manganeso en diferentes estados de oxidación y configuraciones estructurales. La Figura 1(a) y Figura 1(b) se muestran las regiones Co 2p y Mn 2p del espectro XPS, respectivamente, encontrándose que el cobalto existe en tres estados de oxidación en la superficie de la muestra:  $\text{Co}^{2+}$  (42,4%),  $\text{Co}^{3+}$  (37,6%) y  $\text{Co}^0$  (20,0%), mientras que el manganeso en el óxido existe como  $\text{Mn}^{2+}$  (58,4%) y  $\text{Mn}^{3+}$  (41,6%), lo que sugiere una composición no estequiométrica o rica en defectos, mejorándose las propiedades clave del material, como la actividad catalítica, el almacenamiento de carga y la conductividad eléctrica [2,3]. Por otro lado, la Figura 1(c) muestra la imagen SEM/EDS del catalizador  $\text{Co}_6/\text{MnO}_x$ , revelando que el óxido mixto se forma como agregados más grandes que crecen hasta convertirse en estructuras laminares con diámetros medios de aproximadamente 100-200 nm [4,5]. Además, la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) confirmó la presencia de Mn (13,6%), Co (66,1%) y O (17,7%) en la estructura del catalizador, verificando así la síntesis práctica del óxido mixto  $\text{Co}_6/\text{MnO}_x$ .



**Figura 1.** Caracterización XPS y SEM/EDS del catalizador  $\text{Co}_6/\text{MnO}_x$ .

Por otra parte, en la conversión de  $\text{CO}_2$  usando escualeno como referencia, se obtuvo un rendimiento gaseoso neto positivo del 10,25% y una baja pérdida de líquido (0,94%), lo que sugiere una descomposición térmica del escualeno sin formación adicional de productos líquidos. Mientras que, al agregar el catalizador, se observó una disminución del gas (15,57%) y un aumento del líquido (12,27%), lo que indica una posible adsorción de  $\text{CO}_2$  y formación de productos condensables por reacciones en la superficie del catalizador.

## Conclusiones

El catalizador bimetalico  $\text{Co}_6/\text{MnO}_x$  es una alternativa innovadora para la conversión de  $\text{CO}_2$  en hidrocarburos líquidos a bajas temperaturas. Los análisis realizados mediante XPS y SEM/EDS confirmaron que el cobalto actúa como el sitio activo principal, mientras que el

manganeso desempeña un rol como promotor, favoreciendo la activación del CO<sub>2</sub> y mejorando la eficiencia de la hidrogenación hacia productos de mayor peso molecular.

### **Referencias**

1. Kazemifar, F. *Greenhouse Gases Science and Technology*, 12(1), 200–230(2021).
2. He, Z. et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(26), 12654–12659 (2019).
3. Fang, Z. et al. *Langmuir*, 37(8), 2816–2825 (2021).
4. Altaf, N-H. et al. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 863(1), 012021 (2020).
5. Habibi, M. H., & Bagheri, P. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 14(8), 1643–1649 (2017).

# Effect of Cu molar ratio on Ni-Cu/aluminosilicate catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol

**Julieth T. García-Sánchez<sup>a,b</sup>, Raúl Redondo-Serrano<sup>a</sup>, Ferdaous Ben Romdhane<sup>c</sup>, Josefina Schnee<sup>d</sup>, Iván D. Mora-Vergara<sup>a,e</sup>, Víctor Gabriel Baldovino-Medrano<sup>a,b,\*</sup>**

<sup>a</sup>*Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Parque Tecnológico Guatiguará, km 2 vía El Refugio, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta (Santander), 681011, Colombia.*

<sup>b</sup>*Laboratorio de Ciencia de Superficies (SurfLab), Parque Tecnológico Guatiguará, km 2 vía El Refugio, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta (Santander), 681011, Colombia.*

<sup>c</sup>*Fédération de Chimie et Matériaux de Paris-Centre (FCMat), 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France.*

<sup>d</sup>*Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, LRS, F-75005 Paris, France.*

<sup>e</sup>*Grupo de investigaciones Byte in Design, Universidad Nacional Abierta y a Distancia (UNAD), Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e ingeniería (ECBTI), Valledupar, Cesar.*

*\*Autor de correspondencia: vicbaldo@uis.edu.co*

**Keywords:** Guaiacol, hydrodeoxygenation, Ni, Cu, aluminosilicates, NiCu alloy

## Introduction

Bio-oils obtained from rapid pyrolysis have emerged as a renewable energy source, but their high content of oxygenated molecules gives them unwanted properties as high acidity (pH 2 ~ 4), a low calorific value, a high viscosity, and poor thermal stability, for their use as green fuels. Hydrodeoxygenation (HDO) is the process used to improve the quality of bio-oils by removing the oxygen heteroatom hence producing green fuels. HDO is commonly studied with model molecules such as guaiacol because they have two important functional groups in their structure; namely, the hydroxy- (R-OH) and the methoxy- (RO-CH<sub>3</sub>) functional groups, which tend to generate high molecular weight compounds by condensation reactions [1]. Bimetallic supported NiCu catalysts are efficient for diverse hydrogenations. However, published studies do not allow concluding whether supported NiCu catalysts lead to green fuels which are free from the oxygen heteroatom. For this reason, we systematically studied the properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> supported NiCu catalysts for the HDO of guaiacol in a batch reactor at representative process conditions; 250°C and  $p_{H_2} = 6.9$  MPa.

## Materials and Methods

Supported NiCu catalysts were synthesized by co-impregnation at pH ~ 12. The metallic loading of the catalysts was adjusted to 20 wt.% varying the Ni/(Ni+Cu) from 0 to 1. Three supports were used; namely,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Procatalyse*, commercial grade) and two aluminosilicates. The aluminosilicates were synthesized by the impregnation of tetraethyl orthosilicate (TEOS, Sigma Aldrich) over the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier [2]. The acidity of the supports was evaluated by studying Fourier transformed infrared spectra of adsorbed pyridine. The determination of the textural properties of the catalysts was carried out by measuring adsorption-desorption isotherms of nitrogen at -196 °C with a 3Flex instrument (Micromeritics). Structural properties were evaluated by XRD patterns and IR-ATR spectra. The reducibility of the catalysts was studied by TPR profiles obtained with a CATLAB microreactor coupled to a mass spectrometer. The morphology and distribution of particle size of the metallic phase of the catalysts were assessed from high-

resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) images acquired with a JEOL 2100 Plus UHR microscope. Scanning transmission electron microscopy (STEM) images using a high-angle annular dark-field (HAADF) detector were also acquired in some instances. Finally, the chemical composition and electronic state of the elements that make up the surface of the catalysts were determined by XPS.

Catalytic tests were carried out in a batch reactor at 250 °C, 6.9 MPa of H<sub>2</sub>, 750 rpm of stirring. The reactor feed (210 mL) was composed of 3.7 wt.% guaiacol, 2.0 wt.% of dodecane which was used as an internal standard for chromatographic analysis of the reaction products, and 94.3 wt.% xylene used as solvent. Using the Madon-Boudart criterion, the influence of heat transport limitations was ruled out, but not of diffusion limitations. The catalytic activity was expressed in terms of the initial reaction rate of guaiacol and the yield of products.

## Results and discussion

The characterization of the materials showed that we synthesized NiCu catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and two aluminosilicates with lower Lewis acidity and a small fraction of Brønsted acidity. All catalysts displayed broad metal particle size distributions, with the Ni catalysts having the smallest sizes and the Cu catalysts forming larger particles. The monometallic Ni catalysts showed high Ni<sup>2+</sup> formation, > 70 atomic%, implying low catalyst reducibility under the conditions used in this work, while the monometallic Cu catalyst presented a low proportion of Cu<sup>2+</sup>, indicating its greater reduction ease. For bimetallic catalysts, at low Cu loadings, the NiCu alloy exhibited smaller particle size, whereas catalysts with higher Cu contents presented larger Cu-rich particles with greater Cu exposure on the surface. Larger particles of the Cu-rich alloy were observed on the catalyst supported on the aluminosilicates. These results were confirmed by the XPS data, which also showed that the amount of Ni<sup>0</sup> at the surface did not depend on the amount of incorporated Cu. Finally, changes in the slope of the XPS spectral background suggested that as the Cu content increased, the Ni became less exposed because it began to be partially coated by Cu.

Regarding the catalytic activity, monometallic Cu was less active than the other catalysts but was able to convert guaiacol to the deoxygenation pathway, producing small fractions of cyclohexane when aluminosilicates were used as supports. For bimetallic catalysts, it was observed that increasing the Cu/(Ni+Cu) molar ratio leads to a decrease in the initial reaction rate due to the enrichment of the metallic particles with Cu, which migrates more easily to the surface of the metallic particle, and not due to the presence of NiO as has been reported for NiCu catalysts on other supports. Additionally, it was observed that larger Cu-rich NiCu alloy particles decreased the selectivity towards the hydrogenation-mediated pathway and generate deoxygenation pathway products such as 1,2-dimethoxybenzene due to surface enrichment with Cu. Furthermore, the results suggest that the presence of Brønsted acidity in the support, due to the modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with SiO<sub>2</sub>, improves the selectivity to cyclohexane in all materials because it promotes the cyclohexanol dehydroxylation reaction. Finally, the results lead to the conclusion that for NiCu catalysts, a balance between the support acidity, the Lewis/Brønsted ratio, and the amount of Cu within the alloy is required. This balance of Lewis/Brønsted acid sites with the metallic sites also allowed the monometallic Cu catalysts to produce cyclohexane under conditions that were not possible using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the support, due to the enhanced demethylation reactions.

## Conclusions

This work demonstrates that monometallic Ni catalysts exhibit higher conversion and selectivity toward the hydrogen-mediated pathway in the guaiacol HDO process than NiCu catalysts, with Ni being the metal that directs the reaction pathway. This confirmed that Cu negatively affects the catalytic activity of Ni in this reaction. Furthermore, support modification improves cyclohexane selectivity in all materials, as it promotes the cyclohexanol dehydroxylation reaction. Finally, it was observed that for NiCu catalysts, a balance is required between support acidity, the Lewis/Brønsted ratio, and the amount of Cu within the alloy.

## Referencias

[1] Mora-Vergara I., Hernández Moscoso L., Gaigneaux E, *et al. Catal. Today* 302, 125-135 (2017).

[2] Baldovino-Medrano V., Mora-Vergara I., and Redondo-Serrano R., «Método de obtención de un material catalítico de un elemento modificante sobre un óxido poroso lavado, calcinado y activado en hidrógeno y producto obtenido», NC2019/0005106.

# **Análisis XPS de la funcionalización de la MIL-125 con el inductor quiral el ácido L-glutámico**

**Santiago Ortiz Silva<sup>a</sup>, Laura Valdiviezo Zárate<sup>a</sup>, Fernando Martínez Ortega<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Centro de Investigación en Catálisis -CICAT-UIS, Universidad Industrial de Santander, km 2 Vía El Refugio, Sede UIS Guatiguará, Piedecuesta (Colombia)*  
[santiago2190115@correo.uis.edu.co](mailto:santiago2190115@correo.uis.edu.co), <https://orcid.org/0000-0002-2175-1423>

**Palabras Claves:** MIL-125, ácido L-glutámico, MOF, Complejo de Mo.

## **Introducción**

Los marcos metal-orgánicos (MOFs) son materiales cristalinos formados por nodos metálicos y ligandos orgánicos que dan lugar a estructuras microporosas con áreas superficiales muy elevadas. En este estudio, se sintetizó un marco metal-orgánico (MOF) del tipo MIL-125(Ti) [1], funcionalizado con ácido L-glutámico (AG) mediante una reacción de esterificación de Fischer utilizando los grupos hidroxilo presentes en el nodo metálico, para la formación de una MOF quiral. Esta modificación permite la incorporación de un ligando quiral en la estructura con el fin de inducir un entorno asimétrico que facilite posterior la formación de un complejo con acetilacetato de dioxomolibdeno (VI), el cual cataliza la reacción de Transferencia de Átomo de Oxígeno.

## **Materiales y métodos**

La MIL-125(Ti) se sintetizó por vía solvotérmico en una autoclave de 30 mL, utilizando ácido tereftálico (4.5 mmol) e isopropóxido de Ti (1.13 mmol Ti(OiPr)<sub>4</sub>) en una mezcla de 15 mL de DMF/MeOH, en relación 9/1, a 150 °C por 76 h. El sólido se recuperó por centrifugación, se lavó con DMF y MeOH; luego, se secó a 110 °C. Se caracterizó con FT-IR, DRX, UV-Vis y mediante la isoterma adsorción/desorción de N<sub>2</sub> [1].

Para el anclaje del ácido L-glutámico a MIL-125(Ti) (M-A-10/9), se mezclaron con agitación magnética previamente el ácido L-glutámico (0,434 mmol) con MIL-125 (0,427 mmol) en 5 mL de DMF (relación másica 10/9 MIL-125/AG). Luego, la mezcla se sonicó durante 30 min y se calentó a 80 °C por 72 h en un autoclave. El sólido se recuperó por centrifugación, se lavó con DMF y MeOH, y se secó a 110 °C. Finalmente, caracterizó por FT-IR, DRX y XPS [2].

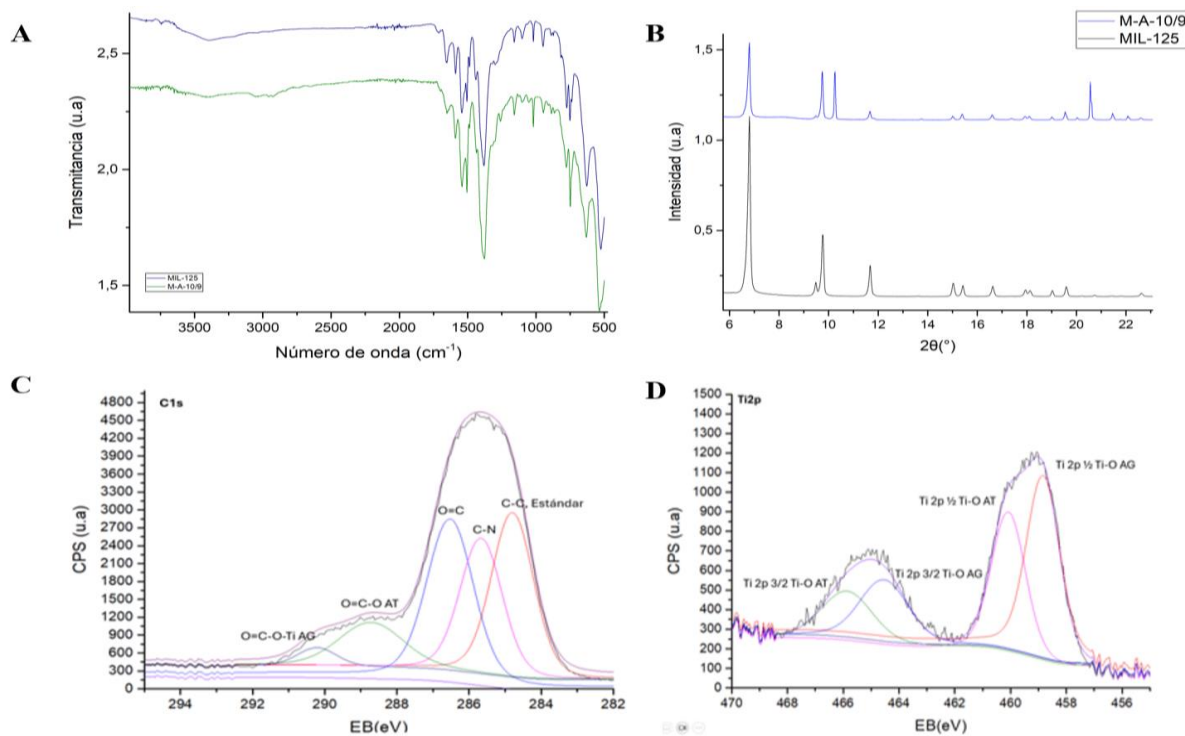
## **Resultados y discusión**

La caracterización por FT-IR de MIL-125 confirmó la presencia de enlaces Ti–O del clúster metálico y grupos carboxilato del ligando orgánico. Asimismo, el DRX evidenció una estructura altamente cristalina con simetría tetragonal (I4/mmm) con un ajuste entre datos experimentales y teóricos (Rwp = 6.44%). [3] Con el análisis de la isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> se estimó un área superficial específica de 854.96 m<sup>2</sup>/g, con un tamaño de poro promedio de 6.19 nm y una distribución dominada por microporos. El análisis del espectro de reflectancia difusa UV-Vis permitió calcular una banda prohibida óptica de 3.65 eV [3].

El anclaje de ácido glutámico se evaluó por medio del IR, mostrando señales acordes a la presencia de ácido L-glutámico, indicado en la Figura 1A. Adicionalmente, se evidenció mediante el análisis DRX que la cristalinidad de MIL-125 no se altera de manera significativa después del anclaje del glutámico (Ver Figura 1B) [4].

Finalmente, el XPS confirmó la incorporación de ácido glutámico en MIL-125 mediante la asignación de las señales del C 1s, Ti 2p (Fig. 1C,D) y una composición superficial porcentual de 2,95 % de nitrógeno. Para las señales designadas para el C 1s son COOH (289 eV), C=C (284,6 eV), C-N (285,5 eV) y C-C (284,8 eV), junto con solapamientos entre los carbonilos  $\alpha/\delta$  del glutámico y los carboxilos del tereftalato. Además, se evidenció una nueva señal tipo éster Ti-O-CO-R (AG) a 290,2 eV, atribuible al anclaje del ácido glutámico a los hidroxilos del MOF. Además, las señales del O 1s corresponden con los enlaces C-OH (533,0 eV), C=O (531,8 eV) y Ti-O (530,4 eV) mostrando variaciones de 0,2–0,5 eV con respecto a una mezcla mecánica de MIL-125 y ácido glutámico, coherentes con la modificación del entorno de los oxígenos del clúster. De manera complementaria, en Ti 2p surgió una banda adicional a ~459,2 eV asignada al enlace Ti-O-C (AG), confirmando la unión química del glutámico [5].

Finalmente, Se puede deducir con los resultados observados un mecanismo de esterificación de Fischer para la funcionalización de la MOF en medio ácido, el -COOH protonado del glutámico es atacado por el -OH del clúster de MIL-125, formando un enlace éster.



**Figura 1.** Caracterización espectroscopica de la Funcionalización de la MIL-125 con el ácido glutámico por: A) FT-IR, B) DRX, C) y D) XPS de C1s, Ti 2p respectivamente.

## Conclusiones

La incorporación del ligando quiral de ácido L-glutámico dentro de la estructura MIL-125 se evidenció mediante el análisis XPS. Adicionalmente, se observó la cristalinidad del sólido por

DRX. Estos resultados evidencian que la reacción de esterificación de Fischer permite anclar el ligando quiral en la MIL-125.

## Referencias

1. Mounfield, W. P., Han, C., Pang, S. H., Tumuluri, U., Jiao, Y., Bhattacharyya, S., Dutzer, M. R., Nair, S., Wu, Z., Lively, R. P., Sholl, D. S., & Walton, K. S. (2016b). Synergistic Effects of Water and SO<sub>2</sub> on Degradation of MIL-125 in the Presence of Acid Gases. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 120(48), 27230-27240. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09264>
2. Berijani, K., Morsali, A., & Hupp, J. T. (2019). An effective strategy for creating asymmetric MOFs for chirality induction: a chiral Zr-based MOF for enantioselective epoxidation. *Catalysis Science & Technology*, 9(13), 3388-3397. <https://doi.org/10.1039/c9cy00565j>
3. Hendon, C. H., Tiana, D., Fontecave, M., Sanchez, C., D'arras, L., Sassoeye, C., Rozes, L., Mellot-Draznieks, C., & Walsh, A. (2013). Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization. *Journal of the American Chemical Society*, 135(30), 10942–10945. <https://doi.org/10.1021/ja405350u>
4. Bouchoucha, M., Jaber, M., Onfroy, T., Lambert, J.-F., & Xue, B. (2011). Glutamic acid adsorption and transformations on silica. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 115(44), 21813–21825. <https://doi.org/10.1021/jp206967b>
5. Puerto, M. A., Costa, T. M. H., Jornada, J. A. H., & Balzaretto, N. M. (2018). Pyrolysis of  $\alpha$ -aminoacids under high-pressure investigated by XPS, Raman and infrared spectroscopy. *Materials chemistry and physics*, 211, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.018>

Universidad  
Industrial de  
Santander

