

Identificación por espectroscopia de ESR de especies magnéticas de Fe depositadas por un método post-síntesis en materiales del tipo MCM-41.

Natalia I. Cuello^a, Paola M. Carraro^b, Verónica R. Elías^c, Mónica E. Crivello^d, Marcos I. Oliva^e, Griselda A. Eimer^{f*}

^{a,c,d,f} Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) (UTN-CONICET), Córdoba, Argentina, 5016.

^{b,e} Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET), FaMAF, UNC, Córdoba, Argentina, 5000.

Email: ^ancuello@cbasicas.frc.utn.edu.ar, ^bcarraro@famaf.unc.edu.ar, ^cvelias@scdt.frc.utn.edu.ar,
^dmcrivello@scdt.frc.utn.edu.ar, ^eomarcos@famaf.unc.edu.ar, ^fgeimer@scdt.frc.utn.edu.ar.

Resumen

Se prepararon silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con Fe, mediante el método de impregnación húmeda. Se evaluó la influencia del contenido de Fe mediante la caracterización estructural y espectroscópica de los materiales, variando la carga teórica del metal sobre los soportes. Además se estudió el comportamiento magnético de los sólidos a temperatura ambiente y en función de la temperatura. Todas las muestras mostraron un comportamiento lineal, lo que indica una alta dispersión de las especies metálicas. Por otra parte se observó una importante contribución superparamagnética para la muestra con mayor carga de Fe.

Palabras clave: mesoporosos; magnetismo; EPR

1. Introducción

La familia de materiales porosos reportados por la compañía Mobil Oil en 1992 ha sido de gran interés en el ámbito industrial por su uso como soportes catalíticos o reservorios para el confinamiento de gran diversidad de especies químicas. Los tamices moleculares MCM-41 forman una parte importante de este espectro de materiales. Constituidos por unidades diamagnéticas, cuando éstos materiales son modificados con metales de transición evidencian fuertes cambios en su comportamiento magnético. En este trabajo se prepararon silicatos mesoporosos modificados con Fe mediante el método de impregnación húmeda, evaluándose la influencia del contenido de Fe sobre las propiedades estructurales y magnéticas del material resultante.

2. Sección experimental

2.1 Síntesis

Se sintetizaron silicatos mesoporosos de Si-MCM-41 según el procedimiento ya reportado (1) utilizando CTMABr como agente moldeante y TEOS como fuente de silicio. Estos sólidos se modificaron con Fe por el método de impregnación húmeda utilizando soluciones acuosas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de diferente concentración según la carga de Fe deseada (1; 2,5; 5; 10 o 15 %p/p) (2). Finalmente, el material se calcinó durante 9 h a 500 °C. Estos sólidos se designan: Fe/M(x) donde x indica la concentración deseada de Fe.

2.2 Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se recogieron en un difractómetro, con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Se tomaron imágenes de las estructuras por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La superficie específica, distribución de tamaño de poro, y el volumen total de poros se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de N_2 . La superficie se determinó por el método de BET. Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UVvis-RD) se determinaron en el rango de longitudes de onda entre 200 y 600 nm. El contenido de Fe se determinó por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP). Las mediciones magnéticas se realizaron a temperatura ambiente en un magnetómetro SQUID, con un campo magnético máximo aplicado de $\mu_0 H_a=1,5 \text{ T}$. Las medidas de ESR se realizaron en a temperatura ambiente operando a 9,5 GHz.

3. Resultados y discusión

Los patrones de DRX a bajo ángulo de todos los materiales (fig. 1a) muestran tres picos típicos de una estructura mesoporosa del tipo MCM-41. A alto ángulo (fig. 1b) se observa para la muestra Fe/M(15) la presencia de 3 picos de muy baja intensidad, lo cual no permite la identificación certera del óxido presente. Las imágenes TEM (fig. 2A) muestran la estructura mesoporosa bien definida, observándose los canales rectos y paralelos bien ordenados, típicos del arreglo hexagonal de poros de los tamices MCM-41. En la fig. 2B pueden también observarse las especies de Fe (nano-partículas de óxidos) presentes llenando los canales.

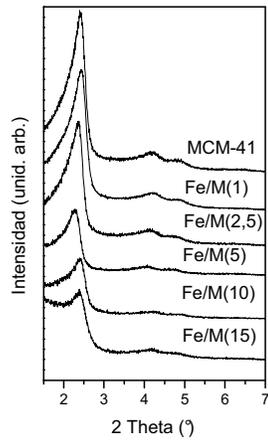


Figura 1a.DRX-Bajo ángulo

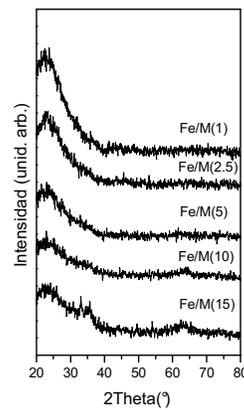


Figura 1b.DRX-Alto ángulo

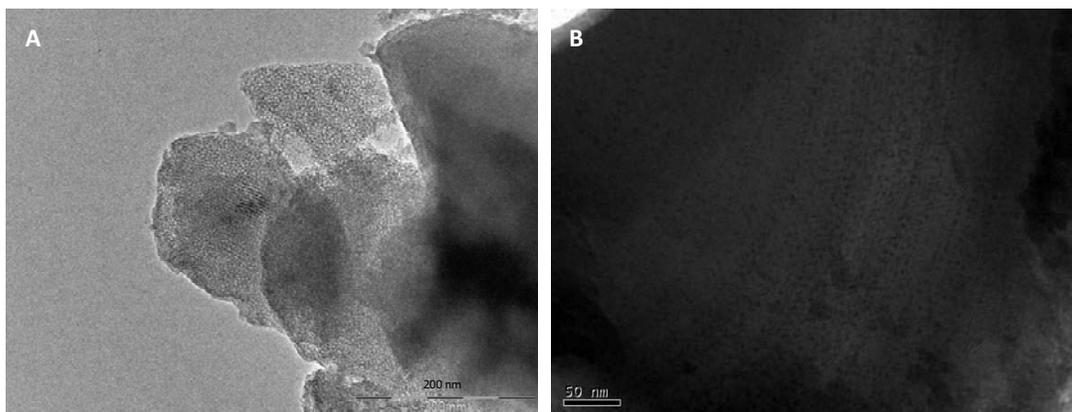


Figura 2.Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de las muestras sintetizadas.

Los espectros de UVvis-DR de todas las muestras fueron bastante similares entre sí (figura 3). La absorción en el rango de longitudes de onda de 250-300 nm es característica de especies de Fe aislado coordinado tetraédricamente en la red mesoporosa, por lo que esta absorción indicaría la incorporación del Fe dentro de la estructura. La absorción a mayores longitudes de onda (entre 300 y 450 nm) puede atribuirse a nano-clusters de O–Fe. Finalmente, el hombro de absorción que aparece entre 450 y 650 nm puede asignarse a la formación de nano-partículas de óxidos de Fe tal como Fe₂O₃. Cuando la carga de hierro se incrementa, el desplazamiento del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda permitió inferir sobre el mayor tamaño de los clusters (FeO)_n y nano-partículas de óxido Fe₂O₃. No obstante, el pequeño tamaño de estas especies (no detectables por DRX a alto ángulo), sumado a la ligera variación en el área específica de las muestras con el aumento de la carga, estaría sugiriendo que las mencionadas especies de Fe se encuentran confinadas dentro de los poros o finamente dispersas sobre su superficie.

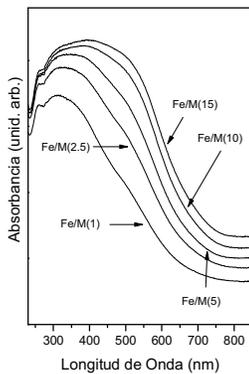


Figura 3. Espectroscopia UV-Vis RD.

Tabla 1: Propiedades estructurales y composición química de las muestras sintetizadas.

Muestra	Área ^a (m ² /g)	a ₀ (nm)	Dp ^b (nm)	Ep ^c (nm)	V _{TP} (cm ³ g ⁻¹)	Contenido bulk de Fe (%p/p) ^d
MCM-41	996	4,21	3,5	0,71	0,70	0
Fe/M(1)	996	4,22	3,5	0,72	0,72	0,929
Fe/M(2,5)	948	4,32	3,5	0,82	0,71	2,562
Fe/M(5)	923	4,47	3,5	0,97	0,69	4,240
Fe/M(10)	801	4,23	3,5	0,73	0,59	8,333
Fe/M(15)	747	4,26	3,5	0,78	0,54	12,556

^aDeterminado por BET, ^bDiámetro de poro determinado por método BJH

^cEp=a₀-Dp, ^dDeterminado por ICP.

Las curvas de μ₀H vs M a Temperatura ambiente se muestran en la Fig. 4. Se observa que la magnetización disminuye para las muestras con alto contenido de Fe, las cuales contienen partículas de óxido de mayor tamaño (como se observó en UV). Todas las curvas mostraron una contribución lineal que podría ser debida a especies de Fe aisladas paramagnéticas o a nano-partículas de óxido antiferromagnéticas. La notable magnetización de la muestra Fe/M(1) se debe a un fenómeno de superficie resultante del menor tamaño de las partículas de óxidos, llamado superparamagnetismo. Esta característica fue confirmada para la muestra Fe/M(1) durante mediciones ZFC y FC (Fig. 5) . A alta temperatura las dos curvas coinciden, a medida que se reduce

la temperatura comienzan a separarse en T_s (T° de separación) que corresponde al bloqueo de las partículas más grandes. La curva de magnetización ZFC muestra un máximo a alrededor de $T_b = 11,6 \text{ }^\circ \text{K}$ (T° de bloqueo) que se relaciona con el bloqueo de las partículas de volumen medio. Entonces T_b puede relacionarse al tamaño de partícula por la simple relación: $T_b = \frac{KV}{25K_b}$. Donde K_b es constante de Boltzmann, K la constante de energía de anisotropía y V el volumen de la partícula. Suponiendo por simplicidad una forma esférica de las partículas de Fe, y que su diámetro debe ser menor que el diámetro del canal dentro de la cual se encuentran (3,5 nm). Los cálculos arrojaron una constante de anisotropía de $K = 1,78 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ lo cual es consistente con los valores informados anteriormente para Fe_2O_3 . (1).

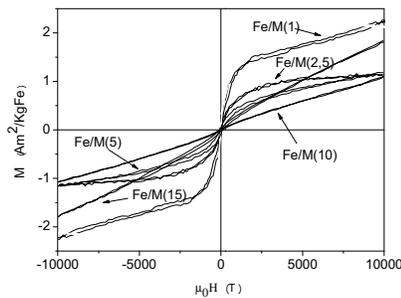


Figura 4.Curvas de Magnetización.

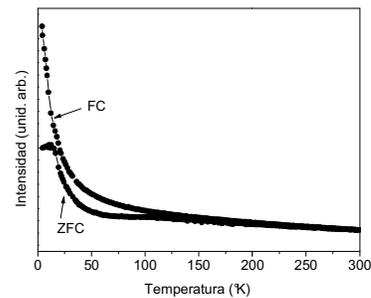


Figura 5.Curvas FC-ZFC.

Mediante EPR, los iones aislados de Fe^{3+} en el estado paramagnético son fácilmente detectados. Mientras que los iones Fe^{3+} en partículas de óxidos antiferromagnéticos no son detectables (3). Sin embargo, las partículas más pequeñas de óxido de Fe o clusters con comportamiento superparamagnético sí son detectables por esta técnica (4). Los espectros de EPR a temperatura ambiente de todas las muestras se muestran en la figura 6. Se observa que el área bajo las curvas disminuye con el aumento del contenido de metal. Este comportamiento sugiere que, para mayor contenido de metal, el tamaño de las nano-partículas de óxido de Fe aumenta, lo que resulta en un comportamiento antiferromagnético que no es visible por el EPR. La Fig. 7 muestra la influencia de la temperatura (123 a 300 °K) en el espectro de EPR de la muestra Fe/M(1). Los valores g de los espectros EPR se estimaron utilizando la fórmula $g = \frac{h \cdot \nu}{\beta \cdot H_r}$ donde, H_r es el campo de resonancia, ν es la frecuencia utilizada ($9,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) y β el magnetón Bohr. Así, las dos señales principales que se encuentran en $g \sim 2$ y $g \sim 4,3$ se pueden asignar a las dos especies ya mencionadas de Fe^{3+} . La

señal correspondiente al $g \sim 2$ puede estar asociado a la fuerte interacción de los iones Fe^{3+} en nano-partículas y/o clusters superparamagnéticos. En este caso, el espectro presenta una forma de línea asimétrica, la cual cubre aproximadamente 1000 G, esto puede ser probablemente debido a la superposición de los espectros de los agregados oligoméricos y/o nano-partículas de óxidos de hierro con diferentes volúmenes y Tb. (5). Mientras tanto, la señal correspondiente a $g \sim 4,3$ se puede asociar a iones aislados Fe^{3+} dispersado en la matriz de sílice.

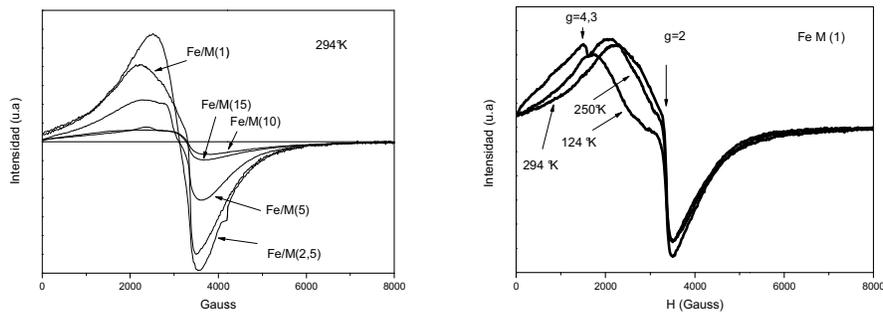


Figura 6. Curvas de EPR para todas las muestras. **Figura 7.** Curvas de EPR para FeM(1) a distintas T°.

4. Conclusiones

Se logró incorporar el metal deseado dentro de la estructura mesoporosa. Se evidenció la presencia de cationes de Fe^{+3} aislados en la red de sílice, clusters y pequeñas nano-partículas de óxido. Se confirmó una contribución superparamagnética para bajas cargas de metal, atribuida a óxidos de menor tamaño finamente dispersos probablemente dentro de los poros.

5. Referencias

1. V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. *J. Non Cryst. Solids* **350**, 1269 (2009).
2. S. Alam, C. Anand, R. Logudurai, V. Balasubramanian, K. Ariga, A. Bose, T. Mori, P. Srinivasu, A. Vinu, *Microporous Mesoporous Mater.* **121**, 178 (2009).
3. V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, M. Satuf, E. Rodriguez-Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer, *Microporous Mesoporous Mater.* **163**, 85 (2012).
4. S. Badamali, A. Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Letters* **65**, 153 (2000).
5. A. Gervasini, C. Messi, P. Carniti, A. Ponti, N. Ravasio, F. Zaccheria, *J. Catal.* **262**, 224 (2009).