

## Factores de sensibilidad XPS para la cuantificación de catalizadores de $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$

P. Bartolo-Pérez<sup>b</sup>, J.L. Peña

*Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida  
97310, Mérida, Yuc., México*

<sup>b</sup>*Programa de Corrosión del Golfo México de la Universidad Autónoma de Campeche  
Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buena Vista, 24030, Campeche, Cam., México*

R. Rangel

*Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo  
Edificio "K", Ciudad Universitaria. 58060, Morelia, Mich., México*

A. Manzanilla, I. Riech

*Facultad de Ingeniería Física, Universidad Autónoma de Yucatán  
Mérida, Yuc., México*

(Recibido: 8 de septiembre de 2005; Aceptado: 10 de octubre de 2005)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos se utiliza ampliamente para determinar la composición química y los estados de oxidación de materiales sólidos. Para la cuantificación con XPS es necesario tener factores de sensibilidad relativos confiables. Se presentan espectros XPS generales y de alta resolución de los estándares de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . El estado de oxidación de oxígeno no cambia en los estándares; por lo tanto se toma como referencia el factor de sensibilidad del oxígeno. Se obtienen los factores de sensibilidad XPS para Mo, W y Bi; y a continuación se hace uso de estos para la cuantificación de los catalizadores de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ . También se determinan los compuestos que se forman en estos catalizadores.

*Palabras clave:* Catalyst; XPS; quantification

X-ray photoelectron spectroscopy is used widely to determine the chemical composition and oxidation states of solid materials. For quantification with XPS it is necessary to have reliable sensitivity factors. XPS general and high resolution spectra of standards of  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  are presented. The oxidation state of oxygen does not change in the standards; therefore the sensitivity factor of oxygen is taken like reference. XPS sensitivity factors of Mo, W and Bi are obtained; and next use becomes of these for the quantification of the catalysts of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ . Also the compounds that form in these catalysts are determined.

*Keywords:* Catalizadores; XPS; Cuantificación

### 1. Introducción

Se ha reportado que los compuestos  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  tienen propiedades físicas importantes, tales como su comportamiento catalítico. El  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  es reconocido ampliamente como catalizador que se utiliza para oxidación selectiva [1]. La cuantificación y la identificación de los estados de oxidación usualmente se realizan fácilmente con la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) [2,3].

Para la cuantificación es común usar factores de sensibilidad reportados [4], pero debido a que estos factores, en su gran mayoría, se obtuvieron a partir de elementos puros, se comete un error considerable en la cuantificación. Por lo anterior, es recomendable determinar factores de sensibilidad a partir de compuestos estándar. En este trabajo se determinaron los factores de sensibilidad XPS y se aplican para la cuantificación de varios catalizadores de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ .

### 2. Detalles experimentales

Para determinar los factores de sensibilidad se utilizaron los estándares de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de alta pureza de Alfa-Aesar. A partir de los compuestos anteriores y usando una reacción de estado sólido se obtuvieron los compuestos de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ . Los diversos catalizadores fueron horneados a 700 °C, mas detalles de la preparación se ha reportado previamente [5].

Los análisis XPS se realizaron en un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso, con una presión base de  $1 \times 10^{-9}$  Torr. Antes de los análisis las muestras se limpiaron por erosión con iones de Argón con energía de 4 keV y corriente de  $0.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La erosión se realizó durante 15 min. en una región de  $5 \times 5$  mm. Para el análisis se excitó con una fuente de rayos X no monocromática de  $\text{Mg}_{K\alpha}$  con energía de 1253.6 eV. La resolución relativa del espectrometro es de  $5.6 \times 10^{-4}$ . Los espectros XPS fueron realizados en dos condiciones

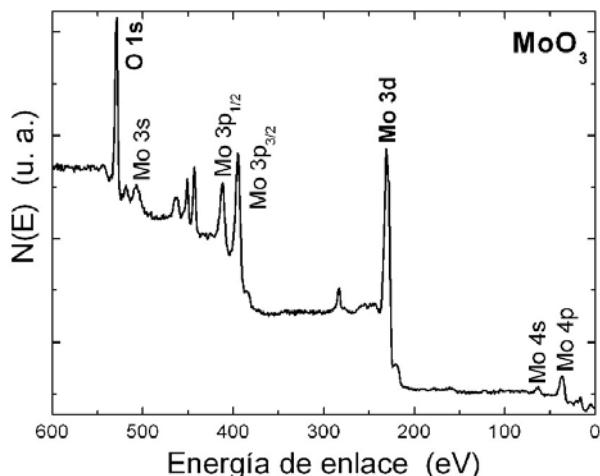


Figura 1. Espectro XPS del estándar de MoO<sub>3</sub>.

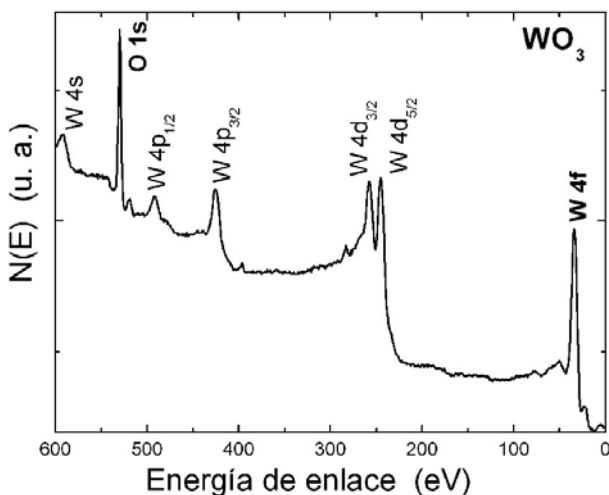


Figura 2. Espectro XPS del estándar de WO<sub>3</sub>.

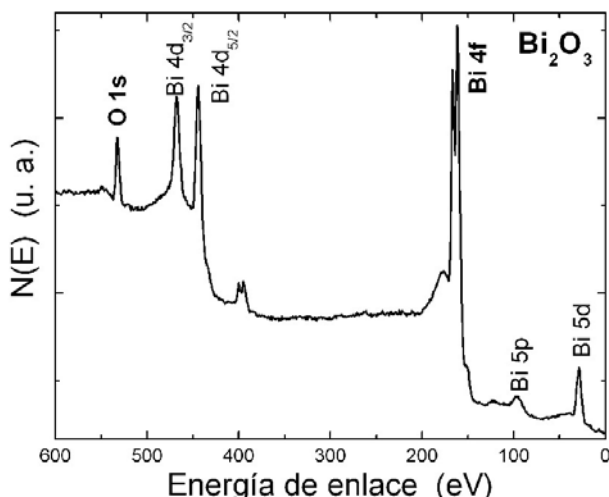


Figura 3. Espectro XPS del estándar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 1.** Factores de sensibilidad relativos de los estándares de MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. \*Entre paréntesis se presentan los factores reportados en la literatura [4].

| Estándar                       | Factores de sensibilidad relativos |                                 |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| MoO <sub>3</sub>               | S <sub>O</sub> = 0.63<br>(0.63)*   | S <sub>Mo</sub> = 2.20<br>(1.2) |
| WO <sub>3</sub>                | S <sub>O</sub> = 0.63              | S <sub>W</sub> = 2.09<br>(2.0)  |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | S <sub>O</sub> = 0.63              | S <sub>Bi</sub> = 4.40<br>(2.8) |

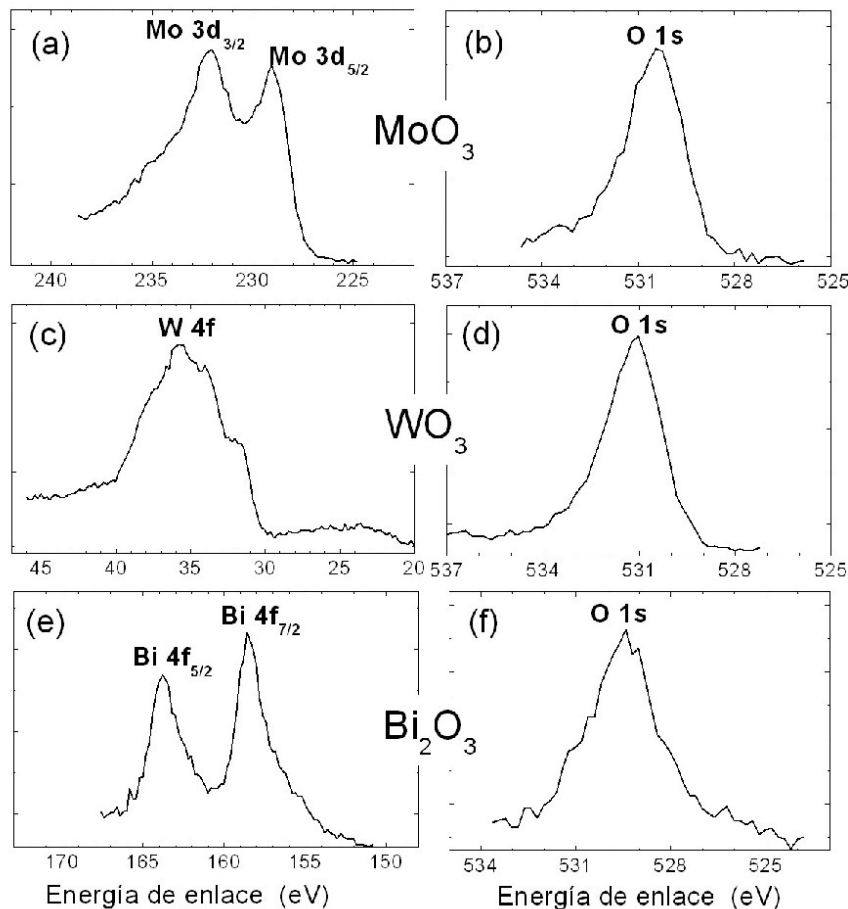
diferentes: primero se obtienen espectros generales en una región de 600-0 eV (1 eV/paso), con este tipo de análisis se detectan todos los picos principales y secundarios de los elementos químicos presentes, tanto en los estándares como en los catalizadores preparados. En los análisis anteriores la razón señal-ruido es mejorada tomando datos durante 60 barridos. Posteriormente se obtienen espectros con alta resolución (0.2 eV/paso) de regiones de energía pequeña de los picos principales, esto se realiza para determinar los estados de oxidación. El espectrómetro fue calibrado usando los picos de Cu 2p<sub>3/2</sub> (932.4 eV) y Cu 3p<sub>3/2</sub> (74.9 eV). Para corregir los corrimientos de la energía de enlace debidos a carga electrostática se toma como referencia el pico de C 1s en 284.6 eV.

**3. Resultados y discusión**

En la figura 1 se presenta el espectro XPS del estándar de MoO<sub>3</sub>. Se observan los picos XPS principales de O 1s (529 eV) y Mo 3d (231 eV). También se observan los picos XPS secundarios de Mo 3s (507 eV), Mo 3p<sub>1/2</sub> (412 eV), Mo 3p<sub>3/2</sub> (395 eV), Mo 4s (63 eV) y Mo 4p (36 eV); así como dos picos XPS de In (451 y 443 eV) y C 1s (283 eV) debidos al sustrato sobre el cual se coloca el estándar y contaminación, respectivamente. Finalmente, se observa un pico “fantasma” de Mo en 464 eV, este tipo de picos usualmente aparece por contaminación de la laminilla delgada de Al, que separa al ánodo de la cámara de análisis, o contaminación del ánodo de la fuente de rayos x.

**Tabla 2.** Concentraciones atómicas porcentuales para los catalizadores horneados a 700 °C.

| Catalizador   | Bi   | Mo  | W    | O    |
|---|------|-----|------|------|
| Bi <sub>2</sub> Mo <sub>0.95</sub> W <sub>0.05</sub> O <sub>6</sub> | 18.2 | 8.4 | 0.9  | 72.4 |
| Bi <sub>2</sub> Mo <sub>0.9</sub> W <sub>0.1</sub> O <sub>6</sub>   | 18.0 | 9.7 | 1.9  | 70.3 |
| Bi <sub>2</sub> Mo <sub>0.75</sub> W <sub>0.25</sub> O <sub>6</sub> | 17.2 | 7.4 | 3.9  | 70.9 |
| Bi <sub>2</sub> Mo <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> O <sub>6</sub>   | 19.9 | 5.3 | 5.9  | 68.9 |
| Bi <sub>2</sub> Mo <sub>0.1</sub> W <sub>0.9</sub> O <sub>6</sub>   | 19.7 | 0   | 11.6 | 68.7 |
| Bi <sub>2</sub> Mo <sub>0.05</sub> W <sub>0.95</sub> O <sub>6</sub> | 19.0 | 0   | 9.1  | 71.8 |



**Figura 4.** Espectros XPS con alta resolución de los picos principales de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

En la figura 2 se presenta el espectro XPS del estándar de  $\text{WO}_3$ . Los picos XPS principales de O 1s y W 4f se encuentran en 530 y 34 eV, respectivamente. También se observan picos secundarios de W 4s (591 eV), W  $4p_{1/2}$  (492 eV), W  $4p_{3/2}$  (426 eV), W  $4d_{3/2}$  (258 eV) y W  $4d_{5/2}$  (245 eV).

En la figura 3 se presenta el espectro XPS del estándar de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Se observan los picos XPS principales de O 1s (533 eV) y Bi 4f (162 eV). También se observan los picos XPS secundarios de Bi  $4d_{3/2}$  (468 eV), Bi  $4d_{5/2}$  (444 eV), Bi 5p (97 eV) y Bi 5d (29 eV). Finalmente, los picos no etiquetados en la figura que aparecen en  $\sim 400$  eV son picos "fantasma" de Bi.

Usando la fórmula tradicional para la cuantificación [6],  $C_x = (I_x/S_x)/\Sigma(I_i/S_i)$ , y los espectros XPS de los estándares (Fig. 1-3), se obtienen los factores de sensibilidad XPS relativos. Para obtener los factores de sensibilidad se ha tomado en cuenta la fórmula estequiométrica de cada compuesto estándar. En la Tabla 1 se presentan los valores de los factores de sensibilidad obtenidos, los cuales se han calculado tomando como referencia el factor de sensibilidad del O. Se usa como referencia este último elemento debido a que su estado de oxidación (-2) no cambia en todos los estándares estudiados. Para la

comparación de los factores de sensibilidad que se obtienen con los reportados, se presentan entre paréntesis los valores que se reportan en el manual XPS de Perkin-Elmer [4], en el cual los factores se obtuvieron tomando como uno el del F. Para facilitar la comparación entre los factores de sensibilidad obtenidos y reportados, hemos fijado el factor de sensibilidad del O con el mismo valor que el reportado en el manual de XPS. La gran diferencia entre los factores obtenidos y los reportados, se debe a que estos últimos se obtuvieron a partir de elementos puros. Mientras que en este trabajo se obtienen a partir de estándares ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) de alta pureza, en los cuales se encuentran los elementos químicos de los compuestos de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ . En trabajos previos se ha demostrado que los factores de sensibilidad, para las espectroscopias AES y XPS, dependen de los estados de oxidación de los elementos en los compuestos [7,8].

En la figura 4 se presentan los espectros XPS obtenidos con alta resolución de los picos principales de los estándares. En la Fig. 4(a) se observa que los picos de Mo  $3d_{3/2}$  y Mo  $3d_{5/2}$  (del estándar de  $\text{MoO}_3$ ) se encuentran en 232 y 229 eV, respectivamente; mientras que como se muestra en la Fig. 4(b) el pico de O 1s se encuentra en

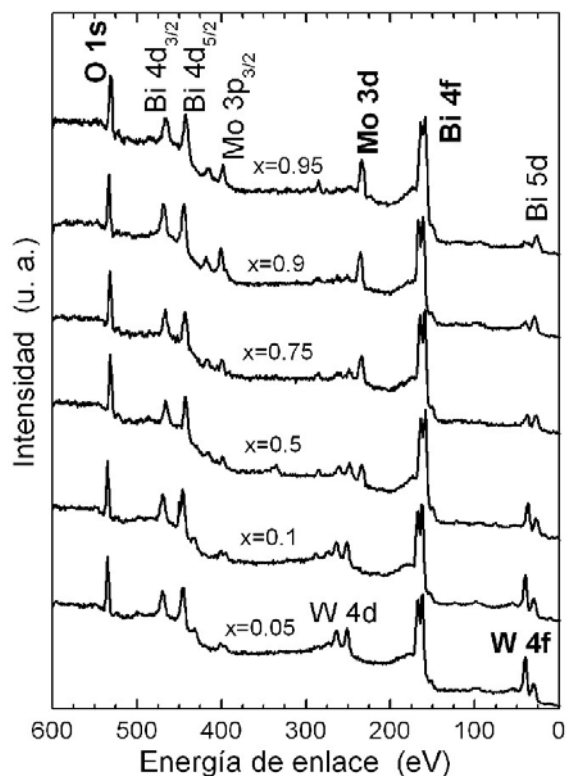


Figura 5. Espectros XPS de catalizadores de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ .

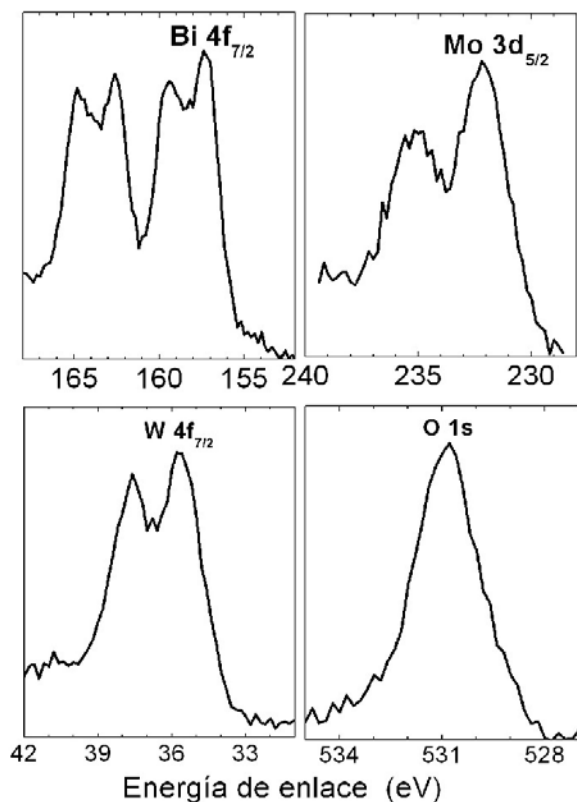


Figura 6. Espectros XPS con alta resolución de los picos principales del catalizador de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ .

530.4 eV. Para el estándar de  $\text{WO}_3$ , en la Fig. 4(c) se observa que el pico de W 4f se encuentra en 35.8 eV, mientras que el pico de O 1s está en 531 eV (ver Fig. 4(d)). Es importante notar que el pico de W 4f es diferente del que se presenta en el manual de XPS y del que se presenta mas adelante para los catalizadores preparados, debido a que existe superposición con el pico de O 2s. Finalmente, para el estándar de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en la Fig. 4(e) se presentan los picos de Bi  $4f_{5/2}$  y Bi  $4f_{7/2}$  en 163.8 y 158.6 eV, respectivamente; mientras que el pico de O 1s está en 529.4 eV. Para determinar la energía de enlace de estos picos, se ha tomado como referencia el pico de C 1s en 284.6 eV.

En la figura 5 se presentan los espectros XPS de los catalizadores de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ . Con la finalidad de comparar más fácilmente las intensidades de los picos en los espectros se normalizan los picos XPS de O en todas las muestras analizadas, de tal forma que la intensidad del O es la misma en todos los catalizadores de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ . En esta figura se observan los picos principales de O 1s (534 eV), Mo 3d (236 eV), Bi  $4f_{7/2}$  (163 eV) y W 4f (40 eV). También se muestran los picos secundarios de Bi  $4d_{3/2}$  (469 eV), Bi  $4d_{5/2}$  (446 eV), Mo  $3p_{1/2}$  (420 eV), Mo  $3p_{3/2}$  (401 eV), W  $4d_{3/2}$  (264 eV), W  $4d_{5/2}$  (251 eV) y Bi 5d (30 eV). En los tres espectros XPS de los estándares y de los catalizadores preparados se han indicado con letras remarcadas los picos principales. En todos los espectros XPS generales de 600-0 eV no se ha realizado ninguna corrección en la energía de enlace. Se observa que los picos de Mo 3d y 3p son pequeños debido a que la cantidad de este elemento en los catalizadores es menor del 10 %, y tiende a disminuir aún más al aumentar la cantidad de W.

La concentración atómica porcentual se determina usando los factores de sensibilidad de la Tabla 1 y el área debajo de los picos de O 1s, Mo 3d, Bi 4f y W 4f. En la Tabla 2 se presentan las concentraciones atómicas porcentuales para los catalizadores horneados a 700 °C. La concentración atómica promedio de O y Bi es de  $70.5 \pm 3.5$  y  $18.7 \pm 0.9$  %, respectivamente. Se ha considerado un error del 5%. No se indica el error en toda la tabla, ya que solo se obtuvo un espectro para cada estándar. Estos resultados de la cuantificación son cercanos a los valores teóricos esperados, que son del 66.7 y 22.2 % para el O y Bi, respectivamente. La concentración atómica de Mo (W) disminuye (aumenta), cuando x varía desde 0.95 hasta 0.05. Para disminuir la diferencia entre los resultados de la cuantificación y los valores teóricos esperados, se deben determinar factores de sensibilidad a partir de estándares con estequiometría mas cercana a la de los catalizadores preparados; también se debe tomar en cuenta la posible variación del factor de sensibilidad para un mismo elemento, al coexistir con dos estados de oxidación, como se ha mostrado para otro tipo de óxidos [8].

En la figura 6 se presentan los espectros XPS con alta resolución de los picos principales de Bi  $4f_{7/2}$ , Mo  $3d_{5/2}$ , W  $4f_{7/2}$  y O 1s para el catalizador de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$  horneado 700 °C. Si comparamos el pico XPS 4f de Bi metálico [4] con el de la figura 6, se observa que, para el caso del catalizador de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ , en ambos picos de Bi  $4f_{7/2}$  y

$4f_{5/2}$  aparece un pico adicional. El pico de Bi  $4f_{7/2}$  que aparece en la energía de enlace de 159.4 eV corresponde a la formación del compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [7], mientras que el que aparece en 157.4 eV corresponde al compuesto  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

#### 4. Conclusiones

Los factores de sensibilidad que se obtuvieron para los estándares de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  difieren significativamente de los que se han reportado en la literatura. Se usan los factores obtenidos para determinar la concentración atómica de los catalizadores de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ . Se obtiene las concentraciones atómicas promedio de 70.5 y 18.7 % para el O y Bi, respectivamente. En el catalizador de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$  preparado por una reacción de estados sólido y horneado a 700 °C, se forman los compuestos  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ .

#### Agradecimientos

Se agradece el apoyo técnico proporcionado por Wilian Cauich, Mario Herrera, Osvaldo Gómez. También se agradece el apoyo secretarial de Lourdes Pinelo.

#### Referencias

- [1] Yanhui Shi, Shouhua Feng, Changsheng Cao. *Materials Letters* **44**, 215 (2000).
- [2] T.L. Barr. *Modern ESCA: The principles and practice of x-ray photoelectron spectroscopy*. (CRC Press, Boca Raton, 1994, p. 220).
- [3] Anna Maria Venezia. *Catalysis Today* **77**, 359 (2003).
- [4] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Editors). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota, 1979.
- [5] R. Rangel, X.A. Trejo-Cruz, P. Bartolo-Pérez, G. Díaz, A. Gómez-Cortés, D.H. Galván. 18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, ENV-040, P-9, Cancún, México. June 1-6, 2003.
- [6] D. Briggs and M.P. Seah (Eds.). *Practical Surface Analysis, (Second Edition), Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (John Wiley, Chichester, England, 1994).
- [7] P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña, M.H. Farías. *Superficies y Vacío* **8**, 59 (1999).
- [8] P. Bartolo-Pérez, R. Castro-Rodríguez, F. Caballero-Briones, W. Cauich, J.L. Peña, M.H. Farías. *Surf. Coat. Technol.* **155**, 16 (2002).
- [9] [http://www.lasurface.com/Data\\_base/Neighbour/Aw\\_voisin.htm](http://www.lasurface.com/Data_base/Neighbour/Aw_voisin.htm).