CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN FÍSICA DE MATERIALES

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL FOSFURO DE MOLIBDENO MoP

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

ANA MARÍA CAMPOS CHINCHILLA

Ensenada, Baja California, México, Junio del 2006.

RESUMEN de la tesis de **Ana María Campos Chinchilla**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California. Junio del 2006.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL FOSFURO DE MOLIBDENO MoP.

Resumen aprobado por:

Dr. Miguel Ávalos Borja
Director de Tesis

Los fosfuros de metales de transición se usan principalmente en el desarrollo de nuevos catalizadores para hidrotratamientos. Investigaciones recientes muestran al MoP como un catalizador altamente activo y estable. En este trabajo se estudiaron las condiciones adecuadas para la síntesis del fosfuro de molibdeno MoP por el método del precursor. Utilizando técnicas de caracterización, se corroboró la fase obtenida, se determinó su estructura cristalina, composición química, morfología y área superficial.

Este fosfuro se sintetizó reduciendo un fosfato metálico precursor en flujo de H_2. El precursor se obtuvo a partir de una solución de heptamolibdato de amonio $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ y fosfato ácido di-amónico $(NH_4)_2HPO_4$. Se obtuvo la estequiometría MoP para las razones iniciales Mo/P = 1.2, 1.5, 1.7 y 3.0. Las imágenes de SEM con electrones retrodispersados muestran la presencia de una única fase. Los resultados de EELS muestran las transiciones M_2, M_3, M_4, M_5 correspondientes al Mo, y las transiciones L_1, L_2, L_3 para el P. Se obtuvieron evidencias de la fase cristalina MoP mediante TEM y XRD. El tamaño medio de los cristalitos calculado a partir de los difractogramas con el método de Scherrer es muy cercano al observado en HRTEM, con un margen de error entre el 1 % y el 4 %.

Se establecieron nuevos rangos de temperatura para las etapas de calcinación (500 ^oC a 700 ^oC) y reducción (550 ^oC a 900 ^oC). La mayor área superficial ($10 m^2/g$) se obtuvo para la muestra con razón inicial Mo/P = 1.2 calcinada a 550 ^oC y reducida a 700 ^oC en flujo de H_2.

Palabras clave: Fosfuros de Molibdeno, Método del Precursor, Catalizador, HDS, HDN, EELS, TEM, SEM, XRD, BET.

ABSTRACT of the thesis presented by **Ana Maria Campos Chinchilla** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCES degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México. June 2006.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MOLYBDENUM PHOSPHIDE MoP.

Transition-metal phosphides are commonly used in the development of novel catalyst for hydroprocessing. Recent research has identified MoP as a highly active and stable hydroprocessing catalyst. In this work the adequate conditions for the synthesis of MoP via precursor method were studied. Using characterization techniques, the phase obtained was corroborated, as well, the crystalline structure, chemical composition, morphology and surface area were determined.

This phosphide was synthetized by reducing metal oxide phosphate precursor in a flow of H_2. The precursor was obtained from a solution of ammonium heptamolybdate $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ and di-ammonium hydrogen phosphate $(NH_4)_2HPO_4$. The MoP stoichiometry for the initial rate Mo/P = 1.2, 1.5, 1.7 and 3.0 was found. The SEM backscattering images exhibit just one phase present in the powder samples. EELS results show the M_2, M_3, M_4, M_5 edges corresponding to Mo transitions, and L_1, L_2, L_3 edges for P. Evidences of crystalline phase MoP through TEM and XRD techniques were obtained. The crystallite mean size computed from XRD via the Scherrer equation is close to the observed by HRTEM with an error between 1 % and 4 %.

New ranks of temperature for the stages of calcination (500 ^oC to 700 ^oC) and reduction (550 ^oC a 900 ^oC) were determined. The largest surface area (10m^2/g) was measured by BET for the sample with initial rate Mo/P = 1,2 calcined at 550 oC and reduced during 7 hours at 700 ^oC in H_2 flow.

Keywords: Molybdenum phosphides, precursor method, metal transition catalyst, HDS, HDN, EELS, TEM, SEM, XRD, BET.

“A mi linda hija Maria Alejandra.

Quien alienta e ilumina mi vida

con su existencia”.

Agradecimientos

A mi asesor Dr. Miguel Ávalos y al comité evaluador: Dr. Oscar Edel Contreras, Dr. Felipe Castillón y Dr. Javier Camacho.

A los Proyectos MEXUS-CONACYT, DGAPA-UNAM No.104803-3 y CONACYT No. 38621 E.

Al Personal técnico del CCMC: Francisco Ruiz Medina, Eloisa Aparicio, G. Vilchis, Israel Gradilla, Pedro Casillas, Eric Flores Aquino, Juan Peralta y Margot Sainz.

A mi hija por su paciencia, comprensión y sacrificio durante esta larga etapa.

A mi novio Amilkar, por alentar mis pasos en todo momento e iluminar mi sonrisa.

A mis amigos y familia en Ensenada: Anita, Jaime, Bere, Tere, Carlos, Paco, Abel, Sharon, Alfredo, Anabel, Pedro, Fátima y Marcelo. A Sonia por todo lo que la vida nos hizo compartir juntas. A Eduardo, Edgar y Jorge amigos y compañeros de camino.

A mi amigo Eric, por sus sugerencias y colaboración en el laboratorio, pero sobre todo por su gran amistad.

A la Dra. Nina Bogdantchikova por su amistad y colaboración para mi regreso a Ensenada, a Amilkar de nuevo, y a todos los que contribuyeron económicamente por la causa y no menciono aquí. A todos ellos, gracias!

Al Dr. Luis Demetrio López y al Dr. Edgar Alfonso del grupo de Física de la materia Condensada de la Universidad Nacional de Colombia, por sus comentarios valiosos.

A mis padres por su entrega incondicional su sacrificio y lecciones de vida. A mis hermanos, en especial a mis hermanas y amigas Francia y Elizabeth a quienes llevo en mi corazón.

A mis amigos Adriana, Angélica y Javier. A la familia Giraldo. A mi amiga Marta. A Karina.

A un buen hombre de gran corazón. Enelson….estés donde estés.

Al Dr. Wencel de la Cruz y su esposa por su apoyo oportuno a mi llegada a Ensenada.

Al Dr. Gustavo Hirata por su colaboración con implementos y equipos facilitados.

Al coro PROMUSICA de Ensenada, por los sueños y gratos momentos que me hicieron la vida mas amable en estas tierras.

Al CICESE y al Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM por brindarme la oportunidad de estudiar y crecer.

A todos aquellos que no menciono (… por olvido temporal) y que saben que están presentes en mi corazón.

A Dios, quien pone cada dificultad, cada alegría, cada tristeza y cada persona para darme lecciones de amor, fortaleza y sabiduría en justo momento.

CONTENIDO

Página

I. INTRODUCCIÓN.....…. *1*

I.1. Catalizadores para HDS y HDN.....……..... 1
I.2. Fosfuros de molibdeno 3
I.2.1. Fosfuro de molibdeno MoP..... 5
I.3. Objetivos .....…. 6
I.3.1. Objetivo General…… 6
I.3.2. Objetivos específicos…… 6
I.3.3. Hipótesis …… 7
I.3.4. Metodología ……..…….. 7

II. CATALIZADORES Y MÉTODOS DE SINTESIS..... *8*

II.1. Generalidades sobre catálisis 8
II.2. Catalizadores de metales de transición..... 14
II.3. Métodos de preparación de catalizadores 16
II.3.1. Método cerámico……. 17
II.3.2. Método de preparación por mojado incipiente..... 17
II.3.3. Método del sol-gel..... 17
II.3.4. Método del precursor..... 18

III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL…….. *21*

III.1. Síntesis del MoP por el método del precursor..... 21
III.1.1. Disolución ……. 22
III.1.2. Evaporación ……. 23
III.1.3. Calcinación……. 24
III.1.4. Reducción…… 25

CONTENIDO (continuación)

Página

III.2. Técnicas de caracterización..... 30

III.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)..... 32

III.2.2. Difracción de rayos X (XRD)……..... 36

III.2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)..... 39

III.2.4. Espectroscopia de Perdida de Energía de electrones (EELS) 44

III.2.5. Medida del área superficial (BET)..... 46

IV. RESULTADOS ……..……..……..……... *49*

IV.1.Síntesis……..... 49

IV.2.Caracterización…… 50

IV.2.1. SEM..... 50

IV.2.2. XRD 56

IV.2.3. EELS..... 61

IV.2.4. TEM 66

IV.2.5. BET..... 68

IV.3. Discusión …….. 69

V. CONCLUSIONES..... *76*

VI. REFERENCIAS……..... *78*

ANEXO A: *Datos cristalográficos de los compuestos identificados..... **83***

A.1. MoP …….. 83

A.2. $Mo(PO_3)_3$ ……..... 85

ANEXO B: *Tamaño de cristal a partir de los difractogramas de XRD…... **89***

ANEXO C: *Ajuste de los espectros de EELS..... **93***

Lista de figuras

Página

1. *Estructura del fosfuro de molibdeno MoP…….* 5
2. *Esquema representativo de la metodología adoptada en este trabajo.....* 7
3. *Etapas en la síntesis de un catalizador por el Método del precursor…....* 19
4. *Disolución en agua deionizada de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4$..* 23
5. *Evaporación de la solución precursora y molida del polvo……..* 24
6. *Horneado a altas temperaturas del polvo precursor……..…..* 25
7. *Primer montaje usado para la reducción en el método del precursor……* 26
8. *Segundo montaje usado para la reducción en el método del precursor…* 28
9. *Fenómenos generados por la interacción de un haz de electrones con un sólido……* 31
10. *Esquema sencillo de las partes que componen un SEM……* 33
11. *Microscopio Electrónico de barrido JEOL-5300……* 36
12. *Configuración de XRD en el difractómetro Philips X'PERT……* 38
13. *Esquema del sistema óptico del TEM……* 39
14. *Modos de operación de un TEM……...* 41
15. *Relación entre R, d, λ y L ……* 42
16. *Microscopio JEOL2010……..* 43
17. *Espectrómetro Gatan 666 acoplado al TEM JEOL2010……...* 45
18. *Pretratamiento térmico en un degasificador FlowPrep 060……* 47
19. *Analizador de área superficial Gemini 2360……...* 48
20. *Coloración de los productos obtenidos en la calcinación y reducción……* 49
21. *Micrografías SEM del MoP después de la reducción (M17, M21)……....* 50
22. *Micrografías SEM del MoP después de la reducción (M4, M14, M18).....* 51
23. *Micrografías de la porosidad en la muestra M15 antes y después de la reducción……..…* 52

Lista de figuras (continuación)

Página

24. *Micrografías de la muestra M2 después de la reducción…….* 53
25. *Espectros EDS característicos para la fase MoP……* 54
26. *Espectro EDS característico de las muestras con alto contenido de residuos de SiO_2……* 55
27. *Difractogramas correspondientes a la fase $Mo(PO_3)_3$……* 56
28. *Difractogramas de la fase MoP, para la razón Mo/P=3.0……* 57
29. *Difractogramas de las muestras identificadas con la fase MoP…….* 58
30. *Región 1 de alta pérdida de energía en EELS del MoP……* 62
31. *Región 2 de alta pérdida de energía en EELS del MoP……* 64
32. *Imagen de alta resolución HRTEM correspondiente a la fase MoP…….* 66
33. *Patrones de difracción característicos del MoP…….* 67
34. *Característica amorfa de los precursores después de la calcinación…...* 71
35. *Característica amorfa de una muestra reducida a 400 ^oC……* 72
36. *Selección del nivel de referencia para medir la altura de los máximos de difracción de interés……* 89
37. *Anchura B medida a la mitad de la altura en los máximos de difracción* (0001) *y* $(10\bar{1}0)$ *del MoP……..* 90
38. *Variación de la anchura del máximo de difracción, en función del tamaño de los cristalitos……* 91
39. *Corrimiento entre espectros de EELS del MoP ……* 93
40. *Criterio de la primera derivada: corrimiento entre mínimos……* 94

Lista de Tablas

Página

I.	*Clasificación de los catalizadores más comunes y su utilidad..... ...*	*11*
II.	*Porcentajes atómicos iniciales y su razón Mo/P……..……*	*22*
III.	*Parámetros experimentales explorados en cada etapa de la síntesis del MoP por el método del precursor. ……*	*29*
IV.	*Muestras que cristalizaron en la fase MoP……*	*58*
V.	*Condiciones exploradas y fases obtenidas por el método del precursor……..*	*59*
VI.	*Bordes de ionización del Mo y del P obtenidos mediante EELS en el MoP……...*	*63*
VII.	*Área superficial obtenida por BET para las muestras de MoP……..*	*68*
VIII.	*Dimensión media de los cristalitos de MoP calculada en la direcciones normales a los planos* (0001) *y* $(10\bar{1}0)$ *con la ecuación de Scherrer……..*	*92*
IX.	*Variación de la precisión conforme aumenta el tamaño de los cristalitos……..*	*92*

I. INTRODUCCIÓN

En la última década han alcanzado gran importancia algunos compuestos de metales de transición, principalmente los carburos, nitruros, sulfuros y más recientemente los fosfuros. Un ejemplo de ello es el diseño de catalizadores basados en metales de transición tales como MoS_2, MoP/SiO_2, Mo_2C, NbC Ni_2P, WP, CoMoP, NiMoP, TiN, Mo_2N entre otros, los cuales constituyen un factor importante en la industria química y en la protección ambiental. (Liu y Rodríguez, 2003; Oyama, 2003; Rodríguez *et al.*, 2003; Stinner *et al*., 2001; Milman *et al*., 2004; Shirotani *et al.*, 2000; Shu y Oyama, 2005; Li, 2005).

La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química y propiedades estructurales. La catálisis requiere del estudio de varias disciplinas entre las que se destacan la cinética-química, la física de superficies, la fisicoquímica, la ingeniería química, la química orgánica e inorgánica, la física del estado sólido y la ciencia de materiales, entre otras (Fuentes y Díaz, 1997) .

I.1. Catalizadores para HDS y HDN

Algunos investigadores comparan a los catalizadores con la piedra filosofal de los alquimistas, ya que permiten transformar el petróleo no en oro, pero si en una serie de productos cotidianos indispensables, como plásticos, pesticidas, colorantes, fibras sintéticas y medicamentos. Se considera que el 90 % de los

procesos de transformación química del petróleo son catalíticos (Fuentes y Díaz, 1997). La mayoría de los catalizadores empleados en la refinería del petróleo contienen W, Mo, Ni, Cr, Co entre otros (Topsoe *et al*., 2003).

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento (HDT) catalítico. El HDT es un grupo importante de procesos que comprenden la purificación e hidroconversión de fracciones de petróleo y de combustibles. Para mejorar su calidad, diversos grupos de investigadores en *Catálisis Heterogénea* han trabajado por más de 40 años. Dentro del conjunto de reacciones complejas que se presentan en el HDT están los procesos de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodenitrogenación (HDN). Estudios recientes resaltan las excelentes propiedades catalíticas de nuevos compuestos de metales de transición, pues han resultado ser más eficientes en hidrotratamientos y tener menor costo frente a los catalizadores convencionales utilizados para este propósito (Fujikawa *et al*., 2005; Furimsky, 2005; Stinner *et al*., 2001; Shu y Oyama, 2005; Li, 1998; Li *et al*., 2005). Sus aplicaciones se extienden también a otros campos por ejemplo los catalizadores con los que, desde hace algún tiempo, se equipan los tubos de escape de los automóviles.

Actualmente, existen trabajos que formulan modelos teóricos más precisos de la estructura de los catalizadores y la actividad en los mecanismos de reacción con el propósito de diseñar catalizadores heterogéneos más eficientes en las reacciones de descontaminación de fuentes gaseosas y para la refinación de

petróleo crudo. La HDN constituye uno de los puntos claves en el proceso de conversión de combustibles (Phillips *et al.*, 2002).

Las especificaciones internacionales para disminuir la contaminación ambiental son cada día más exigentes, esto significa que los procesos de hidrotratamiento deben ser más eficientes a futuro. Para HDT se han desarrollado diversos catalizadores que se componen de metales de transición (Clark y Oyama, 2003; Shu y Oyama, 2005; Nagai *et al.*, 2005; Alonso *et al.*, 1998, 2003; Alvez *et al.*, 2001).

I.2 Fosfuros de molibdeno

Hasta el momento ha sido sobresaliente el aporte científico, tecnológico y económico logrado con el desarrollo de nuevos materiales catalíticos basados en sulfuros, carburos, nitruros y fosfuros de metales de transición. En particular los fosfuros de molibdeno han resultado ser interesantes no solo en catálisis si no también en otras áreas, por ejemplo, superconductividad en Mo_3P, Mo_4P_3 y Mo_8P_5 (Shirotani *et al.,* 2000, 2001).

Recientemente se han hecho trabajos experimentales para controlar y optimizar las propiedades catalíticas de los fosfuros de molibdeno mediante los métodos de preparación por mojado incipiente y por reducción de fosfatos precursores

(método del precursor). La búsqueda de nuevas vías de síntesis para algunos catalizadores, representa gran parte de los avances en el campo de la catálisis convencional (Lesnyak *et al.*, 2001; Clark y Oyama, 2003; Phillips *et al*., 2002; Shu y Oyama, 2005; Liu *et al*., 2003; Li *et al*., 2005).

Las propiedades electrónicas y estructurales de los fosfuros de molibdeno también son tema de investigación. Existen trabajos teóricos de cálculos de primeros principios (ab initio), en los que mediante teoría del funcional de la densidad (DFT) se determinan parámetros estructurales, longitud de enlaces, estabilidad térmica entre otros. (Winkler *et al*., 2003; Liu y Rodríguez, 2003; Feng *et al*., 2003; Rodríguez *et al*., 2003; Milman *et al.*, 2004).

La estructura de los seis fosfuros conocidos Mo_3P, Mo_8P_5, Mo_4P_3, MoP y MoP_2 ya se ha determinado (Faller y Biltz, 1941; Leclaire *et al*., 1989; Li *et al.*, 1998; Ruhl, 1972; Rundqvist y Lundstrom, 1963; Sellberg y Rundqvist, 1975), sin embargo sus propiedades físicas y químicas aún son motivo de investigación (Soto *et al.*, 2003). Características tales como el área superficial, volumen de poro, distribución y tamaño de poros, morfología y composición química pueden determinar el tipo de reacción que podría ser catalizada por un tipo de compuesto, lo cual hace que su caracterización sea una parte fundamental en la investigación.

I.2.1. Fosfuro de molibdeno MoP

Entre los nuevos catalizadores para hidrotratamientos, el MoP sobresale por presentar buena estabilidad y alta actividad catalítica (6 veces mayor que con MoS_2 / γ-Al_2O_3) en los procesos de HDN y HDS del petróleo y de combustibles (Oyama *et al.*, 2001, Stinner *et al*., 2000; Shirotani *et al.,* 2000; Oyama, 2003; Liu y Rodríguez, 2003; Shu y Oyama, 2005).

El MoP cristaliza en la estructura hexagonal del WC. Su clasificación en el grupo espacial es $P\bar{6}m2$ (N^o. 187). En la *Fig. 1* se observa una representación de su estructura, cada átomo de P esta rodeado por 6 átomos de Mo que forman un prisma trigonal, lo mismo sucede para los átomos de Mo. Los parámetros de red reportados son: a = 3.222 Å, b = 3.222 Å y c = 3.191 Å. (Rundqvist y Lundstrom, 1963; Stinner *et al.*, 2000)

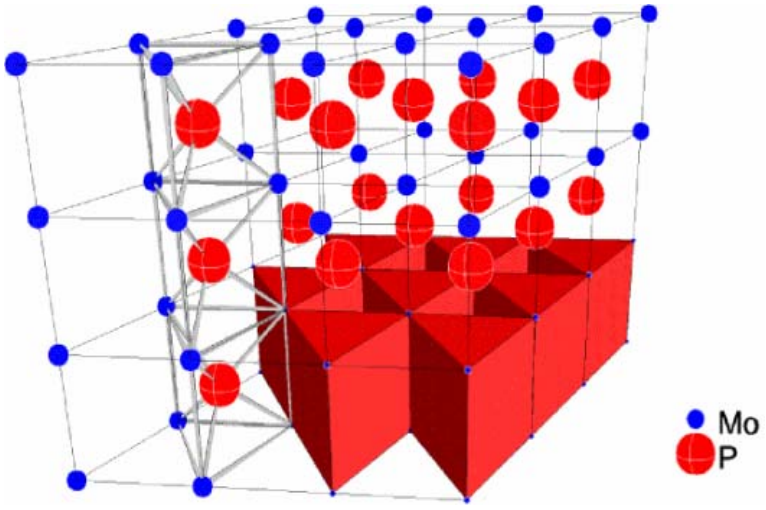

Figura 1. Estructura del fosfuro de Molibdeno MoP.

Este trabajo se centra en el fosfuro de molibdeno MoP. Se estudian sus condiciones de preparación y los compuestos obtenidos se caracterizan microestructuralmente. La motivación principal radica en la necesidad de implementar una técnica viable y adecuada para la preparación del MoP, como primer paso para estudiar este compuesto.

I.3. Objetivos

I.3.1 Objetivo general

Sintetizar el fosfuro de molibdeno MoP por el método del precursor y caracterizarlo microestructuralmente.

I.3.2 Objetivos específicos:

-Estudiar las condiciones de preparación para lograr sintetizar el fosfuro de molibdeno MoP.

- Utilizando técnicas de caracterización, corroborar la fase obtenida determinar su estructura cristalina, composición química, morfología y área superficial.

I.3.3 Hipótesis

Se espera establecer las condiciones adecuadas para la síntesis del fosfuro de molibdeno MoP.

I.3.4. Metodología:

En la *Fig.2* se muestra esquemáticamente la metodología seguida para alcanzar los objetivos propuestos.

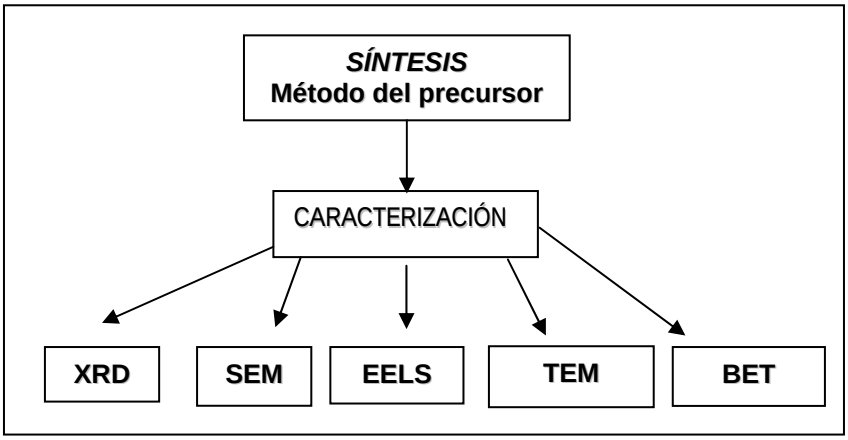

Figura 2. Esquema representativo de la metodología adoptada para este trabajo.

Se adopto un método de síntesis para el fosfuro MoP, en este caso, el método del precursor.

Se utilizaron técnicas de caracterización como difracción de rayos x (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de pérdida de energías (EELS) y medidas del área superficial por el método de adsorción física de N_2, de *Brunauer – Emmett - Teller* (BET).

Los resultados obtenidos conforman un aporte importante al proyecto No. 104803-3 titulado ‘’Caracterización Estructural y Propiedades Electrónicas de Carburos y Fosfuros”, apoyado por la DGAPA, UNAM. El interés en el MoP se debe a sus propiedades catalíticas, pues aunque se ha usado con y sin soporte para diferentes reacciones en catálisis, aún hay muchas por explorar. Particularmente, el interés radica en que sus características y propiedades estructurales sean adecuadas para que en un futuro se continúe la investigación haciendo pruebas de actividad catalítica y estudios de propiedades electrónicas.

II. CATALIZADORES Y METODOS DE SÍNTESIS.

II.1 Generalidades sobre catálisis

El papel de un catalizador es garantizar que sucedan reacciones que en condiciones normales no ocurrirían. Funcionan modificando la velocidad de las reacciones, permitiendo así su aplicación industrial en condiciones

económicamente atractivas. De esta manera se logra mayor conversión de los reactivos y el rendimiento de los productos deseados es más satisfactorio.

La catálisis es el fenómeno en el cual una cantidad relativamente pequeña de un material llamado *catalizador*, aumenta la velocidad en una reacción química, tomando parte en ella sin consumirse y sin llegar a ser parte del producto final. La presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serian difíciles o prácticamente imposibles de darse. Las reacciones catalíticas pueden clasificarse en homogéneas y heterogéneas, atendiendo al número de fases presentes. Sin embargo, existe otra clasificación para las denominadas reacciones enzimáticas (biocatálisis).

En *catálisis homogénea*, todos los reactantes y los catalizadores se encuentran en la misma fase. La mayoría de estas reacciones se dan en fase gaseosa o líquida. En algunos casos especiales uno de los reactivos es un gas y los otros, junto con el catalizador pertenecen a una misma fase líquida.

En *catálisis heterogénea*, el catalizador constituye una fase separada; usualmente, es un sólido amorfo o cristalino, y los reactantes así como los productos pueden ser sólidos o fluidos (gas o líquido). El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación. La adsorción de moléculas de una fase fluida en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la

catálisis heterogénea. Cabe notar que en un mismo sistema también pueden coexistir reacciones homogéneas y heterogéneas.

Las propiedades físicas y químicas en los sólidos pueden variar de acuerdo con el arreglo de los átomos en la superficie y/o en el bulto. La heterogeneidad de las superficies catalíticas puede ser fácilmente mostrada por varios fenómenos como adsorción, envenenamiento, etc. Esta heterogeneidad hace que la reacción catalítica se lleve a cabo en algunos lugares específicos los cuales se llaman *sitios activos*. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido (Fuentes y Díaz, 1997).

Un detalle fundamental de los catalizadores es que la cantidad necesaria de los mismos suele ser muy inferior al volumen de los reactivos; unos pocos gramos de un catalizador pueden ser suficientes para llevar a cabo la conversión de toneladas de los productos de partida. Aunque teóricamente el catalizador no se gastaría nunca (pudiendo ser recuperado una vez terminada la reacción), en la práctica no ocurre exactamente así, ya que siempre se produce cierto nivel de pérdidas. Otro problema de los catalizadores consiste en el fenómeno denominado *envenenamiento;* los reactivos químicos utilizados en la industria química generalmente no son tan puros, las impurezas presentes en los mismos pueden

provocar reacciones indeseables con los catalizadores inutilizándolos de forma irreversible.

La *Tabla I* muestra una clasificación simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que éstos llevan a cabo (Fuentes y Díaz, 1997). Los metales de transición Fe, Ni, Pt, Mo, Pd, entre otros, son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación y deshidrogenación). Esto se debe a que estas moléculas interaccionan fácilmente con la superficie de dichos metales.

Por ejemplo, los óxidos NiO, ZnO son muy buenos catalizadores de oxidación debido a la fácil interacción de su superficie con el oxígeno y los hidrocarburos.

Tabla I. Clasificación de los catalizadores más comunes y su utilidad.

Tipos de sólidos	*Reacciones*	*Catalizadores*
(conductores)	Hidrogenación, Deshidrogenación hidrólisis (oxidación)	**Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru**
(semiconductores) óxidos y sulfuros	Oxidación Deshidrogenación desulfuración (hidrogenación)	**NiO, ZnO, MnO_2, Cr_2, O_3, Bi_2O_3, MoO_3, WS_2, MoS_2**
(aislantes) óxidos	Deshidratación	**Al_2O_3, SiO_2, MgO**
Ácidos	Isomerización, polimerización Craqueo, alquilación	**H_3PO_4, H_2SO_4, zeolitas**

Generalmente los óxidos son muy poco utilizados en hidrogenación. Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas que contienen azufre; si por

ejemplo se usan óxidos para estas reacciones, éstos fácilmente se sulfuran volviéndose inactivos.

Existe una clase especial de óxidos como la alúmina (Al_2O_3) y el SiO_2, los cuales no interaccionan mucho con el oxígeno y son, por lo tanto, malos catalizadores de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interaccionan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación, además de ser buenos soportes para otros catalizadores.

La mayoría de los procesos utilizan catalizadores sólidos, los cuales se suelen describir en términos de los siguientes componentes: una fase activa, un soporte y un promotor.

La *fase activa* es la fase (o fases químicas) responsable de la actividad catalítica. Algunas veces esta fase requiere ser soportada para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

Los *soportes* permiten depositar la fase activa con el propósito de optimizar las propiedades catalíticas (si son porosos aumentan el área superficial). Los soportes suelen ser amorfos o cristalinos y los más comunes son carbón, zeolitas, óxidos y alúmina.

El *promotor* es una sustancia que se puede adicionar a la fase activa y permite mejorar las funciones del catalizador, como la selectividad, actividad y estabilidad. (Fuentes y Díaz, 1997)

En los últimos años, ha habido un aumento sustancial de la investigación básica en HDT en aspectos como la micro-estructura del catalizador (buscando mayor área superficial), nuevos soportes, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos (Sawhill *et al.*, 2003; Alvez *et al.*, 2001; Fujikawa et al., 2005; Clark *et al.*, 2002; Clark y Oyama, 2003).

A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las exigencias que se imponen a los combustibles. Se necesita una nueva generación de catalizadores más competitivos en cuanto a actividad, selectividad y mayor resistencia al envenenamiento (Clark, 2000; Furimsky, 2005).

Para lograr obtener catalizadores más activos y selectivos en las reacciones de HDT, las posibilidades consideradas han sido:

a) Modificación de la fase activa con aditivos: Numerosos modificadores han sido estudiados y se le ha dado una atención especial a la influencia del fósforo en catalizadores con Mo.

b) Modificación o cambio del soporte: La modificación o reemplazo de soportes como la alúmina busca mejorar la dispersión de la fase activa, modificar el área superficial, incrementar el tiempo de vida útil del catalizador y reducir la desactivación por envenenamiento. Entre otros soportes se destacan el carbón, soportes basados en óxidos de titanio y de circonio, sílice, alúmina, y zeolitas (Oyama et al., 2001; Sun *et al*., 2004; Nagai et al., 2005; Alvez et al., 2001).

c) Catalizadores obtenidos a partir de la descomposición de Tiosales: Una nueva clase de catalizadores no convencionales son los tipo *nebula,* comercializados por Akzo Nobel, Haldor-Topsoe y Criterion Catalyst; son mas eficientes para remover sulfuro del diesel que otros catalizadores alternativos e incrementan la actividad respecto de previas generaciones de catalizadores desde 25% hasta más de 80%. Las compañías creadoras de estos catalizadores, Exxon Mobile y Akzo Nobel, han encontrado un incremento en un factor de dos en la actividad del catalizador a presiones moderadas. Este catalizador no ha sido aún utilizado en forma amplia y en la actualidad, es significativamente más caro que los catalizadores convencionales.

*d) Uso de metales de transición***:** El uso de estos metales o combinaciones de ellos es una de las líneas más prometedoras de investigación en catálisis (Kiselev y Krylov, 1989; Oyama, 2003). El desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes podría disminuir la necesidad de volúmenes mayores de reactores en algunas refinerías. Mucho del mejoramiento de la tecnología de catálisis en años recientes es el resultado de una mejor dispersión de los metales activos en el soporte y del incremento de la actividad con el aumento de los sitios activos de reacción y el área superficial (Fujikawa et al., 2005; Furimsky, 2005).

II.2. Catalizadores de metales de transición

Aunque existe una gran variedad de catalizadores industriales, los más destacados son los compuestos con elementos de transición. Los metales de

transición conforman un bloque central en la tabla periódica, en términos amplios, son los elementos con número atómico del 21-30, 39-40 y 71-81. Otra clasificación más estricta de los elementos de transición, preferida por muchos químicos, incluyen sólo los elementos de número atómico 22-28, 40-46 y 72 al 80.

Todos los elementos de esta clasificación tienen uno o más electrones en la subcapa parcialmente llena y tienen, por lo menos, un estado de oxidación bien conocido. En particular, tienen incompletas las subcapas d, por lo cual con gran facilidad dan origen a iones complejos (que contienen un catión metálico central unido o una o más moléculas de iones), este atributo les confiere diversas características sobresalientes, como la capacidad de formar compuestos paramagnéticos, pueden modificar su espin sin variar su estado de oxidación y nunca están libres en los organismos biológicos, se encuentran ligados a proteínas, enzimas, etc. (Kiselev y Krylov, 1989)

Por su capacidad para aceptar electrones en los orbitales d desocupados, los metales de transición exhiben con frecuencia *propiedades catalíticas*. La participación de estos orbitales en una reacción es lo que provoca un aumento en las velocidades de reacción.

En general, los metales de transición se caracterizan por su elevada densidad de masa, alto punto de fusión y baja presión de vapor. Estas propiedades tienden a aumentar con el incremento del peso atómico. La facilidad para formar enlaces metálicos se demuestra por la existencia de una gran variedad de aleaciones entre

diferentes metales de transición. En sus compuestos, los elementos de transición tienden a exhibir valencias múltiples. La mayor parte de los iones y compuestos de los metales de transición son coloridos; muchos de ellos también son paramagnéticos.

Los catalizadores a base de metales de transición han generado un gran interés en los últimos años. Un ejemplo reciente es el uso de catalizadores como el MoP, MoP/SiO_2, Co_2P, Ni_2P, WP, CoMoP, NiMoP con los cuales se incrementó la actividad catalítica en la HDN de O-propylanilina (Stinner *et al.*, 2001) y del di-benzotiofeno (Clark, 2000), así como en la HDS del tiofeno (Rodríguez *et al.*, 2003).

II.3. Métodos de preparación de catalizadores

Se han desarrollado diferentes métodos de síntesis, entre los más usuales se encuentran el método cerámico, el de impregnación por mojado incipiente, método del sol-gel y el método del precursor (Cornils *et al.*, 2000). Se han desarrollado métodos no convencionales para la preparación de catalizadores a partir de la descomposición de tiosales (Alonso *et al.*, 1998, 2003). Algunos fosfuros también se han sintetizado usando métodos a alta presión (Shirotani *et al.*, 2000) y a partir de reacciones entre el molibdeno metálico y metafosfato de litio (Lesnyak *et al.*, 2001). La elección del método de preparación depende del tipo de catalizador y el uso que se le quiera dar.

II.3.1. Método cerámico

Consiste en mezclar mecánicamente (en un mortero) con la estequiometría adecuada, los elementos que contendrá el producto final; una vez hecha la mezcla, se sella al vacío en una ampolleta y se calcina lentamente (~ de 2 a 4 semanas) a altas temperaturas Algunas de las desventajas que presenta este método son las *temperaturas muy elevadas (>1200 ^{o}C)*, las reacciones en estado sólido suelen ser lentas y los sólidos obtenidos no siempre son homogéneos (Soto, 2004).

II.3.2. Método de impregnación por mojado incipiente

Las técnicas de impregnación son usualmente empleadas en la preparación de catalizadores soportados. Consiste en humedecer el soporte con una solución precursora (usualmente nitratos), luego se deja secar (~ 60 ºC) y finalmente se reduce en un flujo de hidrógeno a altas temperaturas (~200 a 800 ºC) (Cornils ***et al.***, 2000; Clark, 2000; Oyama, 2003).

II.3.3. Método del sol–gel

Con el método de sol-gel usualmente se preparan catalizadores amorfos. Este método es muy versátil y el procedimiento de preparación esta basado en reacciones de condensación e hidrólisis de alcóxidos u otros precursores

hidrolizables (Cornils *et al*., 2000). Se denomina sol-gel debido a que hay una transición de un sistema líquido, generalmente coloidal a una fase sólida de gel.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas (de diámetros entre 1-100 nm) en un líquido. Un gel es un sólido semirígido en el que el disolvente está embebido en un material que es coloidal (por ejemplo, un sol concentrado) o polimérico.

Para sintetizar sólidos por este método se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se somete a un tratamiento hasta que forme un gel, que se calienta para: (i) eliminar el disolvente, (ii) descomponer aniones precursores y (iii) permitir el reordenamiento de la estructura del sólido para favorecer la cristalización. Con el método de sol-gel se pueden obtener catalizadores de alta pureza, de porosidad controlada y con buena estabilidad del metal soportado. (Cornils *et al.*, 2000)

II.3.4. Método del precursor

Consiste en mezclar a nivel atómico y con la proporción estequiométrica adecuada, los componentes iniciales del compuesto que se pretende obtener. Se obtiene primero un sólido precursor siguiendo tres pasos: disolución, evaporación o secado y calcinación *(Fig.3).* Una vez obtenido el precursor, se reduce en flujo de hidrógeno a altas temperaturas para obtener el compuesto final en fase cristalina.

Por lo general los precursores se obtienen a partir de la disolución de carbonatos, nitratos, fosfatos y compuestos de amonio entre otros, ya que además de ser solubles en agua también se descomponen fácilmente al elevar la temperatura, lo que hace más fácil la separación de los elementos de interés.

En el método precursor, la mezcla estequiométrica se hace en el primer paso llamado disolución (en agua deionizada). En la evaporación se eliminan los elementos que no son de interés y se conservan únicamente aquellos que son relevantes manteniendo la proporción entre ellos. En la calcinación u horneado se obtiene el polvo precursor, que finalmente dentro de un tubo reactor, se reduce en flujo de hidrógeno a altas temperaturas.

En la reducción, la temperatura depende de los compuestos involucrados en la reacción y del material del tubo del reactor, en tubos de cuarzo se pueden alcanzar hasta ~ 1200 ^{o}C y en tubos de vidrio hasta ~ 550 ºC.

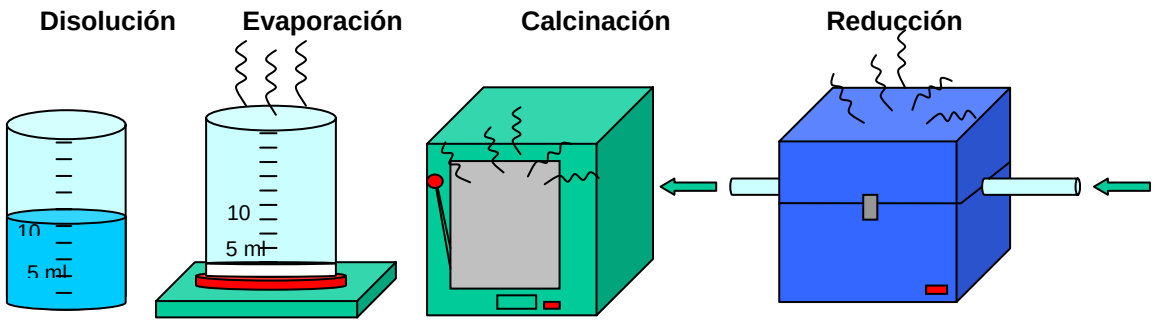

Figura 3. Etapas en la síntesis de un catalizador por el Método del precursor.

Los precursores pueden ser directamente óxidos que al ser reducidos con hidrógeno proporcionen el compuesto final (Li *et al.,* 1998; Stinner *et al.*, 2000). Una de las ventajas con respecto al método cerámico radica en que se puede reducir la distancia entre las partículas reactantes. En el método cerámico, al mezclar con el mortero, se obtienen distancias de difusión entre las partículas del orden de 0.05 μ a 10 μ. En los sólidos precursores, se logran distancias de hasta 1 nm (esto se puede traducir en el hecho de que se obtiene un polvo más fino y con más probabilidad de obtener la estequiometría deseada).

Otras ventajas del método del precursor con respecto al cerámico, son las temperaturas de trabajo (cerámico: hasta ~ 2000 ºC, precursor: hasta 1200 ºC) y el tiempo de síntesis, estimando el tiempo que lleva cada paso (evaporación: ~ 12h a 24h, calcinación: ~ 4h a 6h, reducción: ~ 4h a 12 h), resulta menor que el proceso cerámico (de 4 a 5 semanas).

Un trabajo reciente (Soto, 2004) refiere la síntesis por métodos cerámico y precursor de algunos fosfuros y óxidos de molibdeno, así como otros nuevos aportes a la investigación de estos materiales. Varios autores (Stinner *et al.*, 2000; Oyama, 2003) refieren que el método del precursor propuesto por Li et al. (Li *et al.,* 1998), es el más indicado para la síntesis de fosfuros de molibdeno, ya que asegura una alta pureza en los productos obtenidos en menor tiempo de preparación.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.1 Síntesis del MoP por el método del precursor

La síntesis se hace a partir de un sólido precursor que se obtiene de los compuestos iniciales: heptamolibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$) y fosfato ácido diamónico ($(NH_4)_2HPO_4$). Experimentalmente, la reacción determinada por espectroscopía Raman para obtener el MoP (Stinner *et al*., 2000) esta dada por,

$$2\,(NH_4)Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O + 14\,(NH_2)HPO_4 \xrightarrow{\text{Evaporación, Calcinación, reducción}} 14\,MoP + 70\,H_2O \qquad (1)$$

Para obtener el fosfuro MoP, la proporción estequiométrica de Mo y P debe ser 1:1. Como un mol de heptamolibdato aporta siete molibdenos y un mol del fosfato solo aporta un fósforo, se necesitan siete moles de fosfato por un mol de heptamolibdato para garantizar la estequiometría MoP. Sin embargo se varió el porcentaje en peso de Mo y P (proporción estequiométrica) presente en los componentes iniciales para determinar si con otras proporciones también se puede obtener la fase MoP. La *Tabla II* muestra las diferentes razones entre los porcentajes en peso Mo/P que se exploraron en la síntesis.

Tabla II. Porcentajes atómicos iniciales y su razón Mo/P

%Mo	%P	Mo/P
41.10	58.90	**0.7**
43.70	56.30	**0.8**
53.83	46.17	**1.2**
56.21	43.78	**1.3**
58.10	41.89	**1.4**
60.69	39.31	**1.5**
62.49	37.51	**1.7**
75.50	24.50	**3.0**

Se sintetizaron varias muestras variando, además de la proporción estequiométrica en los compuestos iniciales, las siguientes condiciones de preparación: temperatura de evaporación, temperatura y tiempo en los procesos de calcinación y reducción. En todas las reducciones se uso una rampa de temperatura de 15 ^{o}C/min y un flujo de hidrógeno constante de 100 ml/ min.

III.1.1 Disolución

En un vaso de precipitado se disolvió $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4$ en 10 ml a 20 ml de agua deionizada (*Fig.4*). La disolución se hizo con un agitador magnético (se uso el nivel de agitación medio). Las substancias se empezaron a disolver a temperatura ambiente. Una vez incorporados los compuestos, se terminó de hacer la disolución a la temperatura fijada para la evaporación.

La disolución en agua deionizada de los compuestos iniciales $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4$, genera la siguiente reacción (Stinner *et al.*, 2000):

$$2\,(NH_4)Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O + 14\,(NH_2)HPO_4 \rightarrow 14\,MoO_3\bullet 7P_2O_5 + 40\,NH_3 + 35\,H_2O \quad (2)$$

Figura 4. Disolución en agua deionizada de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4$.

Se obtiene así una solución precursora en la cual se forman moléculas de NH_3 y H_2O que son de fácil evaporación.

III.1.2. Evaporación

Una vez disueltos los compuestos iniciales (~30 a 45 min), se deja la solución (60 ºC a 100 ºC) hasta que se evapore totalmente la parte líquida y quede un residuo blanco en el fondo del recipiente (~7 a 25h). Este polvo queda compactado

y a veces adherido al recipiente, se desprende con una espátula y se muele en un mortero para homogenizar su textura *(Fig.5)*.

Figura 5. Evaporación de la solución precursora y molida del polvo

En esta etapa sucede la evaporación del NH_3 y del H_2O, quedando como parte sólida un compuesto de Mo, P y $MoO_3 \bullet 7P_2O_5$ dada por la reacción:

$$14\ MoO_3 \bullet 7P_2O_5 + 40\ NH_3 + 35\ H_2O \rightarrow 14\ MoO_3 \bullet 7P_2O_5 \qquad (3)$$

III.1.3. Calcinación

El polvo blanco se pone en un crisol cerámico y se hornea a temperaturas entre 500 ºC y 700 ºC. Se utilizó un horno para altas temperaturas *(Fig.6)*. Este paso se hizo en un rango de 2 a 7h .

Figura 6. Horneado a altas temperaturas del polvo precursor.

Con la calcinación se obtiene el polvo precursor final. Según Stinner, en ésta etapa mediante la reacción (4) se obtienen fosfatos y liberación de oxígeno.

$$14MoO_3 \cdot 7P_2O_5 \rightarrow 14MoPO_5 + 3.5O_2 \uparrow \qquad (4)$$

II.1.4. Reducción

El producto obtenido en la calcinación se muele de nuevo en un mortero y se introduce en un tubo reactor de cuarzo para su reducción con flujo de H_2. Se utilizó hidrógeno de ultra alta pureza (99.999 %) y temperaturas desde 400 ^{o}C a 900 ^{o}C con rampa programada de 15 ^{o}C/ min. Se hicieron reducciones de 2 a 10 h

a presión atmosférica. La reacción que se da en esta última etapa de síntesis esta dada por

$$14MoPO_5 + 70H_2 \rightarrow 14\ MoP + 70\ H_2O \uparrow \qquad (5)$$

La reacción se debe hacer dentro de una cámara de extracción de gases (por seguridad). Para el reactor se hicieron dos montajes: En el primer montaje se uso un tubo de cuarzo de 7mm de diámetro y un horno de altas temperaturas *(Fig.7)*.

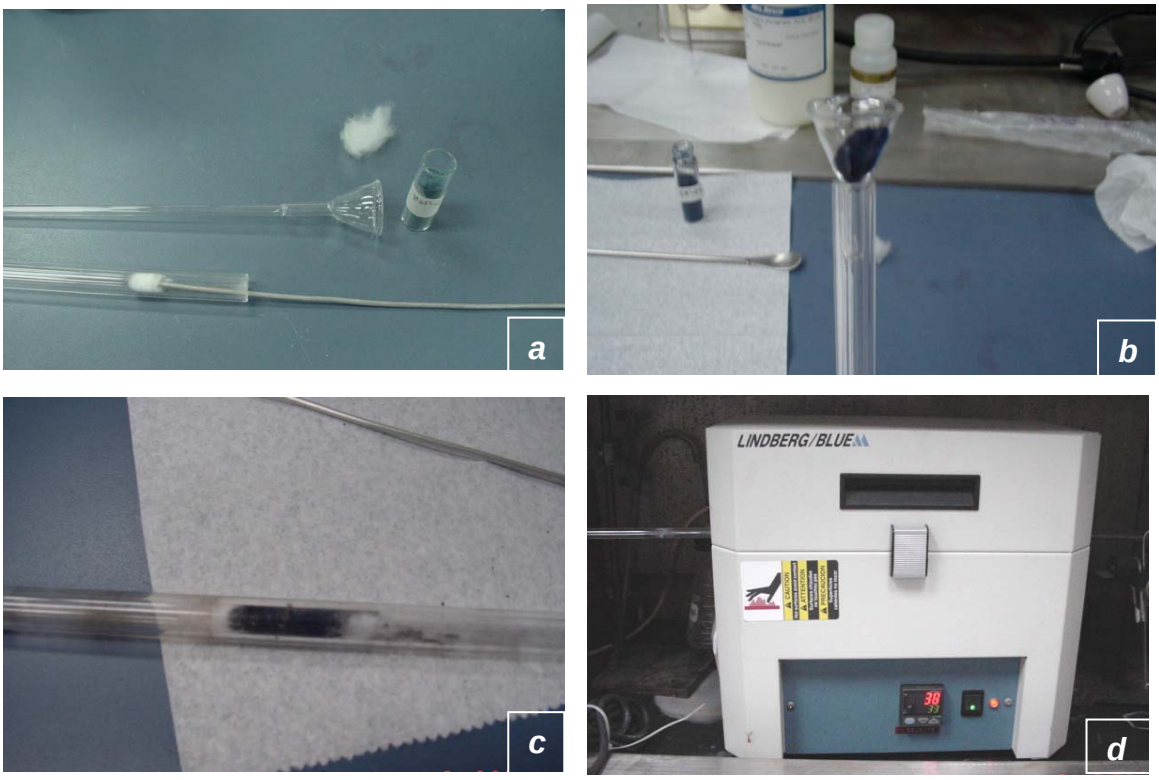

Figura 7. Primer montaje usado para la reducción en el método del precursor.

El polvo precursor se introduce verticalmente en el tubo de cuarzo con ayuda de un embudo largo de vidrio *(Fig.7a, b)*, previamente se ha adecuado un tapón de fibra de cuarzo en la parte central del tubo para sostener el polvo que entra verticalmente, enseguida se pone otro tapón *(Fig.7c)*. La función de los tapones de fibra de cuarzo es permitir el paso del gas y a la vez evitar que el polvo sea arrastrado por el flujo y llevado fuera de la sección expuesta a las altas temperaturas. El montaje final se observa en la *Fig.7d.*

El flujo de hidrógeno es de ~100 ml/min el cual se regula antes de elevar la temperatura para evitar explosiones debidas a cambios bruscos de temperatura.

En el segundo montaje se introduce el polvo precursor dentro del tubo en una canoa cerámica *(Fig.8a)*, facilitando la manipulación del polvo; la canoa se ubica dentro de un tubo de cuarzo de mayor diámetro (4.8 cm) que el usado en el primer montaje. Se uso también un horno redondo apto para este tubo *(Fig.8b).*

En lugar de tapones de fibra de cuarzo para el tubo, se usaron tapones metálicos de cierre hermético, evitando así residuos de SiO_2 *(Fig.8c)*.

En ambos montajes se controló el flujo con un flujómetro de burbuja como el que se observa en la *Fig. 8b* conectado a la salida del flujo.

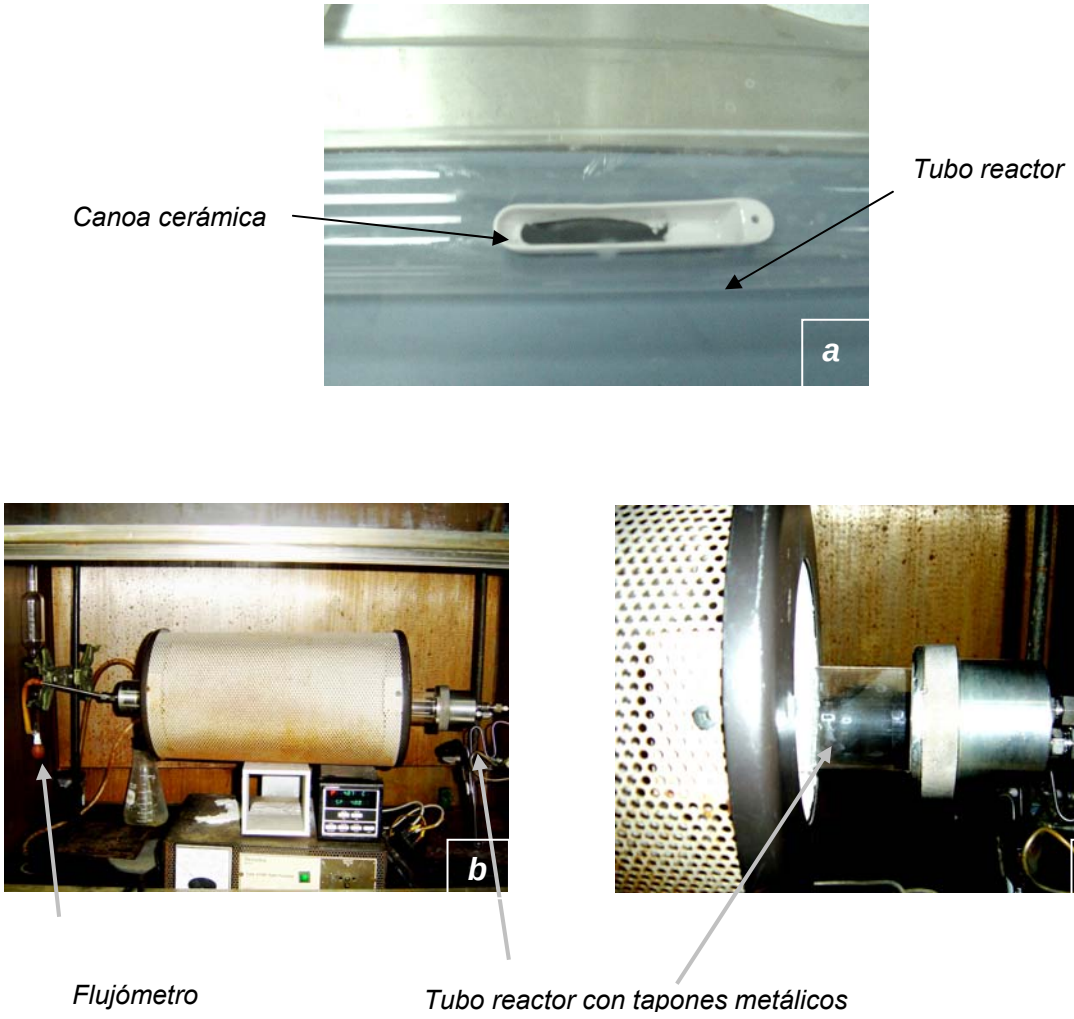

Figura 8. Segundo montaje usado para la reducción en el método del precursor a) canoa cerámica con precursor en tubo reactor. b) vista del reactor (horno, tubo con tapones metálicos con conexión al H_2) y flujómetro.

La *Tabla III* presenta específicamente las condiciones estudiadas en cada etapa de la síntesis para las diferentes muestras preparadas.

Tabla III. Parámetros experimentales explorados en cada etapa de la síntesis del MoP por el método del precursor.

Muestra	razón Mo/P	Evaporación T (^{o}C)	Calcinación		Reducción	
			t	T (^{o}C)	t	T (^{o}C)
M1	**0.7**	100	2h	550	4h	550
M2	**0.8**	100	4h	550	5h	550
M3	**1.2**	100	4.5h	550	4h	550
M4	**1.2**	100	7h	550	7h	700
M5	**1.3**	100	4h	500	10h	400
M6	**1.3**	100	4h	500	4h	550
M7	**1.3**	100	4h	500	4.5h	550
M8	**1.4**	100	4.5h	550	4h	550
M9	**1.5**	80	4h	550	4h	550
M10	**1.5**	100	4h	550	4.5h	550
M11	**1.5**	100	4h	550	6h	550
M12	**1.5**	100	4h	550	7h	550
M13	**1.5**	100	4h	550	4h	600
M14	**1.5**	100	4h	550	4h	650
M15	**1.5**	80	4h	550	2h	700
M16	**1.6**	80	5h	700	4h	600
M17	**1.7**	80	4.5h	550	2h	900
M18	**3.0**	100	2h	550	4h	550
M19	**3.0**	100	4h	500	4h	600
M20	**3.0**	60	6h	500	4h	650
M21	**3.0**	100	6h	600	4h	700
M22	**3.0**	100	6h	600	4h	900

III.2. Técnicas de caracterización

Para estudiar las propiedades de los materiales, es fundamental saber cómo se arreglan en estructuras cristalinas los átomos con que están hechos. Hay varias maneras de caracterizar un material. La caracterización microestructural es fundamental en el estudio de propiedades físicas, químicas y mecánicas, así como para el diseño de nuevos materiales, componentes y dispositivos específicos.

Igualmente importante es la caracterización química, involucra una identificación de los constituyentes atómicos y un análisis de su abundancia relativa, es decir, la determinación de la composición, la proporción y distribución de los elementos químicos dentro del material.

La *cristalografía* es el estudio a escala atómica de la estructura del cristal (Brandon y Kaplan, 2003). Un análisis cristalográfico sirve para identificar las fases cristalinas presentes en un material y para describir el empaquetamiento atómico de los elementos químicos dentro de dichas fases. La mayoría de las fases son altamente ordenadas, estas son llamadas fases *cristalinas*, en las cuales los átomos están empaquetados juntos y bien ordenados en arreglos regularmente repetidos. Algunas fases sólidas pueden ser amorfas.

Existen técnicas que permiten caracterizar un material a nivel de superficie y/o de volumen usando electrones, neutrones, iones o radiación electromagnética. El

empleo de una u otra técnica depende del tipo de muestra a analizar y de lo que se quiere averiguar.

Cuando una haz electrónico suficientemente energético incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: retrodispersión de los electrones incidentes, transmisión de electrones, emisión de luz, electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, etc. *(Fig.9)*

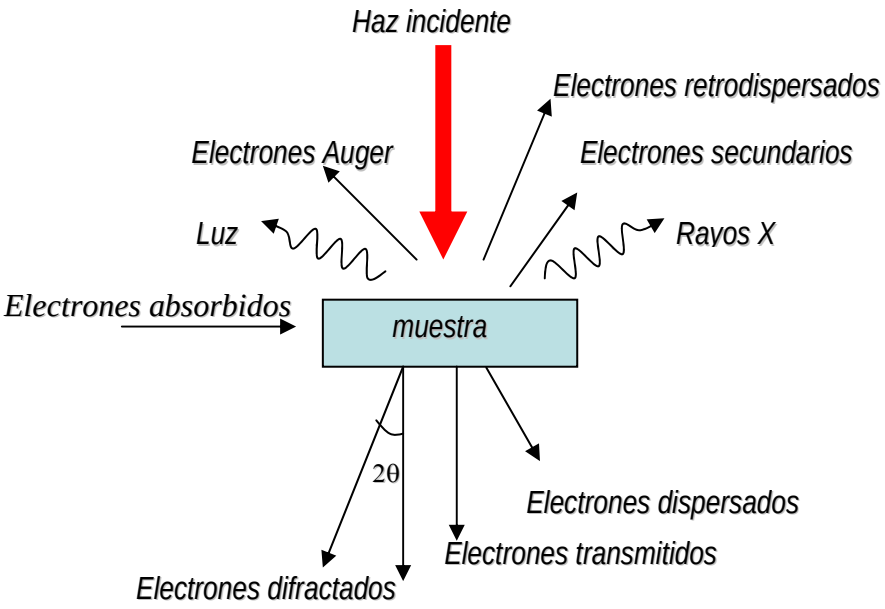

Figura 9. Fenómenos generados por la interacción de un haz de electrones con un sólido.

Todas estas señales se pueden aprovechar empleando detectores adecuados según el fenómeno a analizar (de ahí el nombre de cada técnica) y así obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición química, estructura cristalina, defectos, etc.).

En los microscopios electrónicos se aprovechan las propiedades que poseen los electrones, ya que además de tener una longitud de onda más corta que los rayos X, pueden ser dispersados. La interacción de los electrones incidentes con los núcleos y los electrones de los átomos de un material es de carácter coulombiano, por tanto un haz de electrones se puede enfocar fácilmente mediante lentes magnéticas, pues son partículas cargadas aceleradas mediante altos voltajes.

III.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica de análisis de superficie permite obtener imágenes de la morfología y topografía del material en estudio. Consiste principalmente en enviar un haz de electrones con energías entre 5 y 30 KeV sobre la muestra y mediante un detector apropiado se registra el resultado de esta interacción.

Un esquema sencillo *(Fig.10)* muestra los elementos que componen un SEM. El cañon genera un haz de electrones acelerados que son enfocados por las lentes magnéticas (condensadoras y objetivos), estas forman una sonda que se desplaza

sobre la muestra realizando un barrido rectangular punto por punto en las direcciones X e Y. La sonda es deflectada por un sistema de bobinas controlado por un circuito rastreador del barrido, este circuito esta en sincronía con el haz de electrones del tubo de rayos catódicos (pantalla), la intensidad de los puntos brillantes en la pantalla es función de la cantidad de electrones capturados por el detector. La amplificación de la imagen esta determinada por el tamaño relativo de la zona rectangular rastreada a la pantalla.

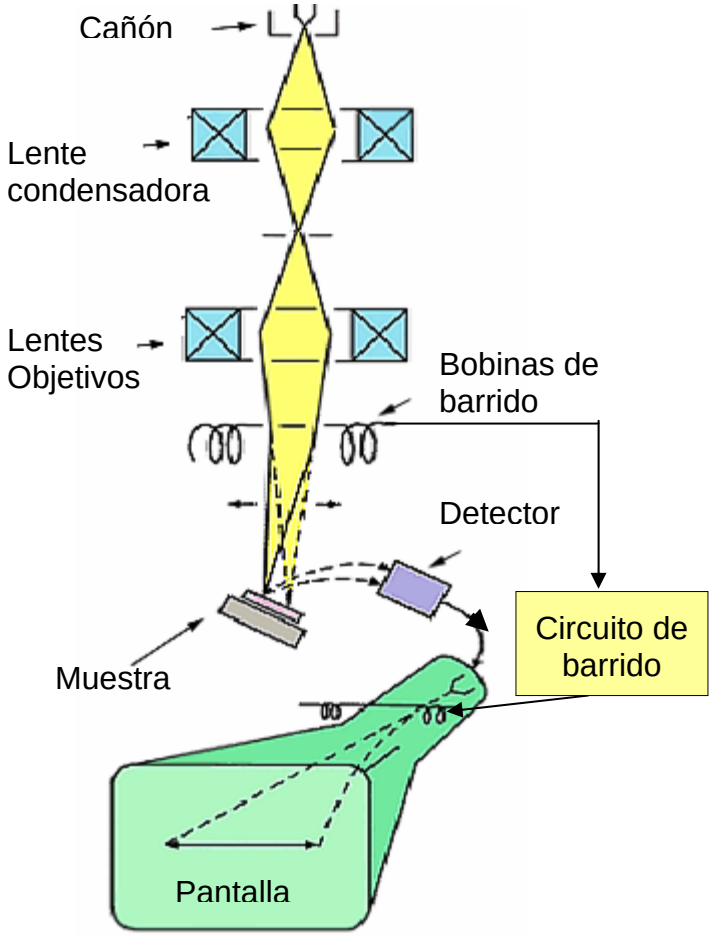

Figura 10. Esquema sencillo de las partes que componen un SEM.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido pueden corresponder, según el detector, a electrones secundarios o bien a electrones retrodispersados tras la interacción del haz incidente con la muestra.

La señal de *electrones secundarios* proviene de una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitidos se puede establecer un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía, menos de 50 eV, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental en este instrumento para obtener de esta señal información "en relieve" de la superficie.

La señal de *electrones retrodispersados* (BSE) se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Su principal utilidad reside en esta propiedad.

Esto implica que dos regiones de la muestra que tengan distinta composición se observen con distinto contraste aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Los electrones retrodispersados salen de la muestra en mayor

cantidad en las direcciones próximas a la de incidencia, por lo que su detección se hace mejor en las proximidades del eje de incidencia.

Cuando se produce la ionización de los átomos presentes, esto es, la pérdida de electrones internos, un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria y llena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: generación de electrones Auger o de rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos de intensidad variable a los que se denomina rayos X característicos.

Se uso el Microscopio Electrónico de Barrido **JEOL-5300**, equipado con detectores que permiten obtener micrografías a partir de electrones secundarios y electrones retrodispersados *(Fig.11)*.

Un detector acoplado al SEM detecta los rayos X característicos que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico. La detección de estos rayos X permite identificar los elementos presentes y establecer su concentración, esto se conoce como la técnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). El microscopio cuenta con este detector de rayos X característicos para análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición química en una muestra.

Figura 11. Microscopio Electrónico de barrido JEOL-5300

III.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis por difracción de rayos X de polvos se hizo a temperatura ambiente con el difractómetro Philips X'PERT a 45 KV y 40 mA *(Fig.12).* Este difractómetro posee un goniómetro con el cual se gira la muestra expuesta a los rayos X. Existen varias configuraciones para la obtención de los difractogramas, en este caso el difractómetro utilizó la configuración de Bragg-Brentano. Para los rayos X se utilizó la línea kα del Cu (λ = 1.540598 Å).

La información de la estructura cristalina de un material se obtiene gracias a que la longitud de onda de los rayos X es comparable a las distancias interatómicas

e interplanares (~1 Å), cada red cristalina funciona como rejilla única en la difracción de los rayos X.

La ley de Bragg descrita mediante la ecuación (6) describe básicamente la difracción ocurrida en los cristales. Esta ley relaciona el ángulo θ que forman el haz incidente y la familia de planos con la distancia interplanar d_{hkl} y la longitud de onda incidente λ asociada a los rayos X.

$$2d_{hkl}\,sen\theta = n\lambda \qquad (6)$$

Esta ecuación expresa la condición que deben cumplir los haces difractados por las familias de planos (h,k,l) para dar lugar a un pico de difracción, es decir, cuando hay interferencia constructiva entre los haces dispersados lo cual sucede si la diferencia de camino entre ellos es *n* veces la longitud de onda empleada, en donde *n* es un número entero. Para un polvo policristalino aparecen varios picos de diferente intensidad, estos se etiquetan de acuerdo con la familia de planos que lo generaron. (Bermudez Polonio, 1981; Jenkins y Snyder,1995).

La *Fig. 12b* es un esquema simplificado de la óptica de un difractómetro de polvos. En este caso el tubo de rayos x esta fijo, el goniómetro controla el giro de la muestra (en el centro) y del detector, de manera que ambos se mueven

sincronizadamente por el círculo del difractómetro a partir de la posición $\theta = 2\theta = 0^o$ definida por la muestra al nivel de la horizontal.

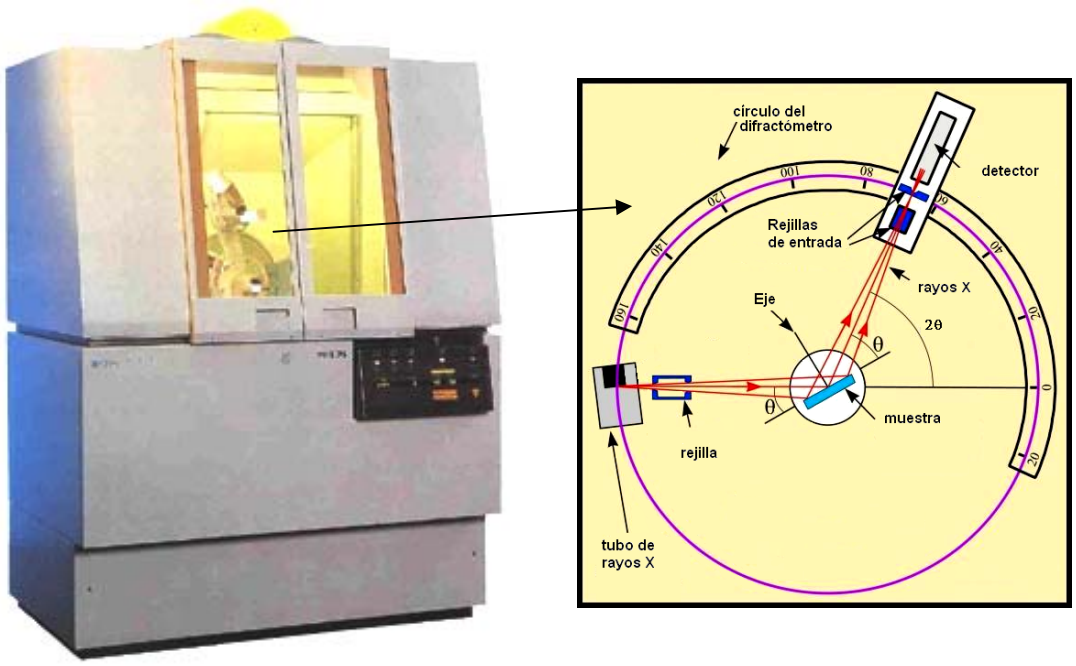

Figura 12. Configuración de XRD en el difractómetro Philips X'PERT.

La geometría es tal que para cualquier ángulo de dispersión 2θ, los rayos X difractados por la muestra se enfocan a la entrada del detector. A medida que el detector y la muestra se desplazan por el círculo, la electrónica del equipo va registrando la dependencia de la intensidad difractada por la muestra en función del ángulo de dispersión $I = I\ (2\theta)$.

III.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En estudios microestructurales, la microscopía electrónica de transmisión ha extendido la resolución (a escala atómica) con respecto al microscopio óptico y al electrónico de barrido, además presenta algunas ventajas con respecto a la difracción de rayos X.

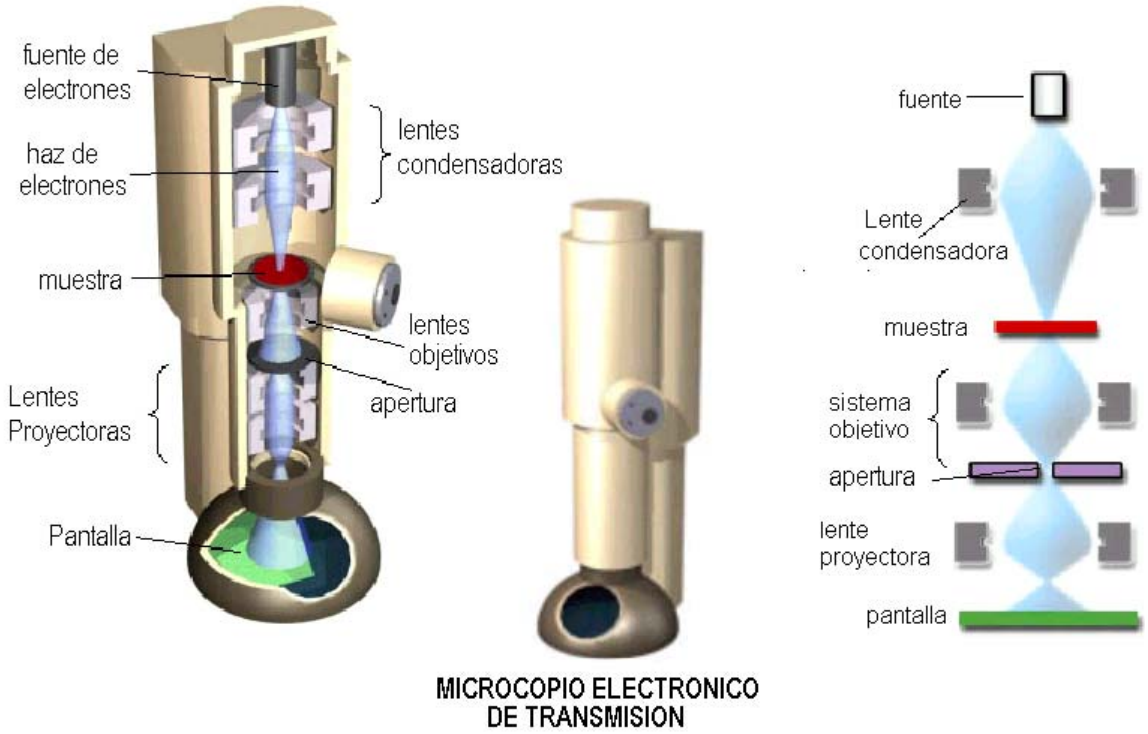

Figura 13. Esquema del sistema óptico del TEM

La primera diferencia con el microscopio electrónico de barrido la da el voltaje acelerador de los electrones, pues en TEM son mucho mas grandes (entre 100 KV y 400 KV), esto se refleja en las longitudes de onda asociadas a los electrones

$\lambda_{TEM} < \lambda_{SEM}$ lo cual implica una mayor resolución en este microscopio. En la *Fig.13* se observan las partes que componen un TEM. Consta de una fuente (cañón de electrones), un juego de lentes magnéticas para direccionar y ensanchar el haz de electrones permitiendo 'iluminar' una región de interés en la muestra. Lentes condensadoras enfocan el haz de electrones sobre la muestra y otro juego de lentes magnéticas ensanchan el haz y lo llevan a la pantalla fluorescente.

El equipo puede operarse en dos modos, modo de difracción y modo de imagen (*Fig.14)*. La lente objetivo da lugar a la formación de dos planos de convergencia, el plano focal donde coinciden en un conjunto de puntos todos los haces que emergen paralelos entre si y el plano imagen, donde convergen todos los haces provenientes de un mismo punto. La lente objetivo toma los electrones emergentes de la muestra y los dispersa para visualizar el patrón de *difracción de electrones* en el plano focal, o bien los recombina para visualizar una *imagen de alta resolución* en el plano imagen (Williams, 1996; *Disko et al.*, 1992).

Finalmente las lentes intermedia y de proyección son las encargadas de tomar la imagen o el patrón de difracción, ampliarlo y proyectarlo en la pantalla fluorescente. Variando la intensidad de la corriente que circula por la lente intermedia se selecciona que su objeto sea el plano focal o el plano imagen.

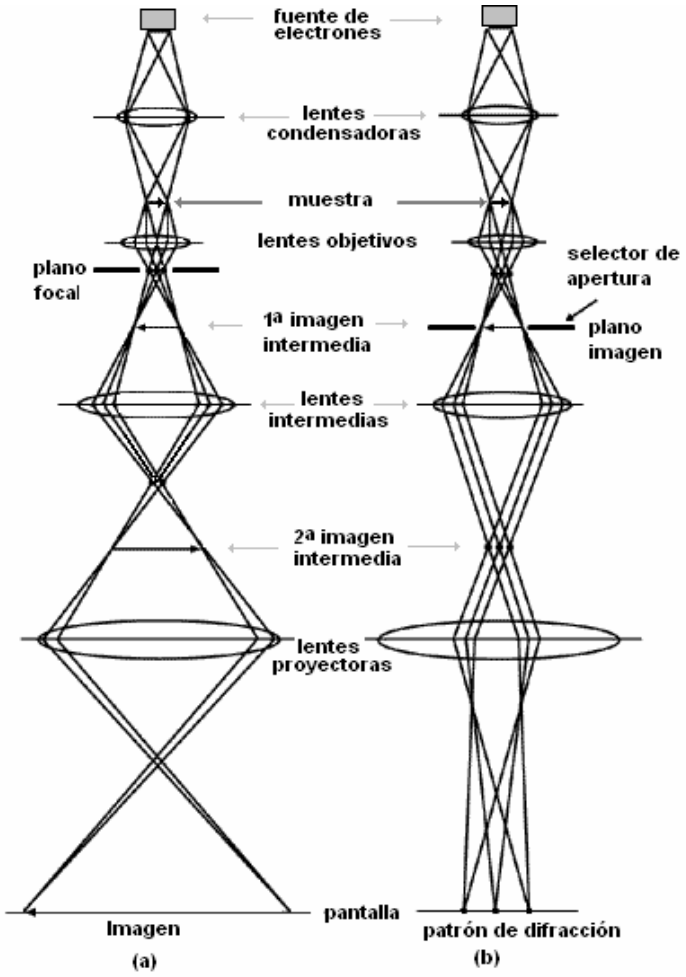

Figura 14. Modos de operación de un TEM. a) Modo Imagen, b) Modo difracción.

A partir de los patrones de difracción de electrones se pueden obtener las distancias interplanares de las familias de planos que difractaron. Los patrones de difracción se visualizan como puntos para un monocristal y como anillos para un material policristalino (*Fig.15b*). Para ambos casos la *Fig. 15* muestra la relación entre las magnitudes R, d, λ y L, donde R es el radio de cada anillo (o distancia entre puntos para un patrón de puntos) medido directamente sobre la placa o

negativo y corresponde a la distancia entre los haces transmitido y difractado. Cada valor de *R* esta relacionado con un espaciamiento interplanar *d* específico en el cristal, *L* es la longitud de cámara o distancia entre la muestra y la placa y *1/λ* es el radio de la esfera de Ewald (Williams, 1996).

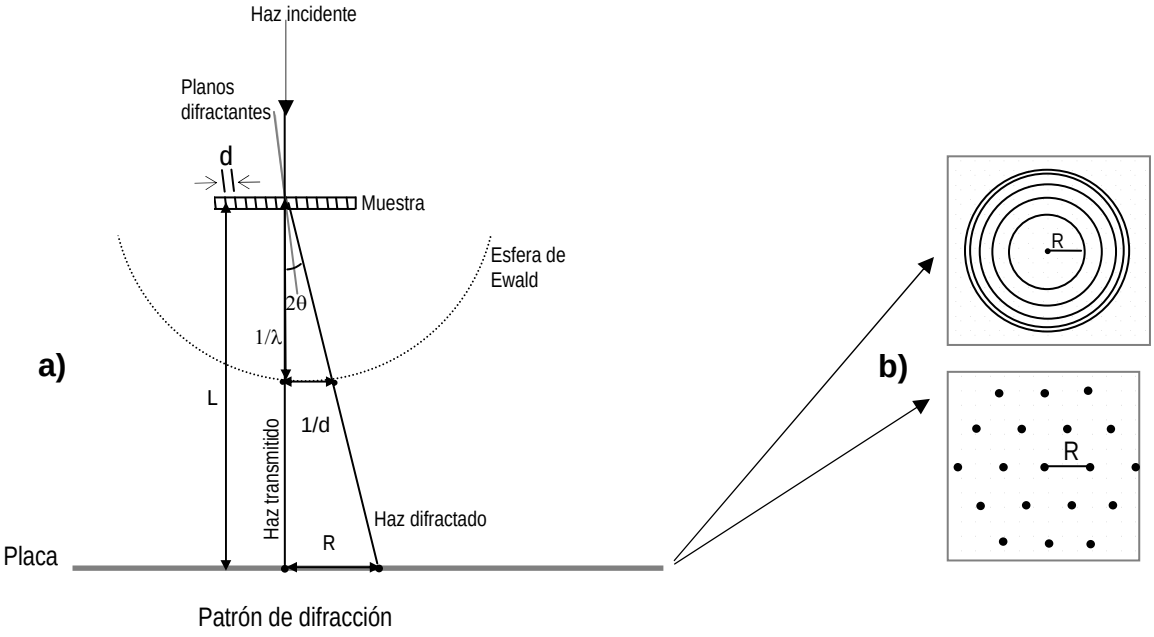

Figura 15. a) Relación entre R, d, λ y L. b) R en la placa (arriba: patrón de policristal, abajo: patrón de monocristal)

Los espaciamientos interplanares se determinan a partir de la ecuación (7). Como se observa en la Fig.15a, los planos que difractan son casi paralelos al haz incidente generando ángulos de dispersión pequeños, así $sen\theta \approx \theta$, $tan2\theta \approx 2\theta$ y $tan2\theta = R/L$; la condición de Bragg (6) se transforma en $2\theta = \lambda/d$ obteniéndose la ecuación (7).

$$Rd = \lambda L \qquad (7)$$

Las imágenes de alta resolución permiten observar principalmente los planos atómicos, medir las distancias interplanares y los ángulos entre las familias de planos (Williams, 1996). Se verifica su existencia comparando con la base de datos (*ver anexo A*) y aplicando las relaciones para distancias interplanares para la red cristalina hexagonal (*ver anexo B*). Los patrones de difracción de electrones y las imágenes de alta resolución fueron obtenidos con el microscopio electrónico de transmisión **JEOL 2010** que se muestra en la *Fig.16.*

Figura 16. Microscopio JEOL 2010

III.2.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones es una herramienta importante en la caracterización de materiales y se usa en combinación con el microscopio electrónico de transmisión. Es una técnica microanalítica para obtener información acerca de la composición elemental de la muestra. Esta espectroscopía permite observar el espectro característico de las perdidas de energía que sufren los electrones incidentes después de atravesar la muestra (electrones transmitidos). Estudios mas avanzados de los espectros permiten determinar longitudes de enlaces químicos, densidad de estados, estructura de bandas, numero de coordinación, estados de oxidación entre otros. (Williams, 1996; Disko *et al*., 1992; Egerton, 1996).

Cuando un haz de electrones (~200 KeV) atraviesa una muestra, los electrones experimentan perdidas de energía debido a diferentes procesos, en general, ellos interactúan con los átomos que constituyen el material vía fuerzas electrostáticas. Como resultado de esas fuerzas los electrones son dispersados, su dirección y cantidad de movimiento cambian y algunas veces le transfieren una cantidad apreciable de energía a la muestra. Hay dos tipos de dispersión: elástica e inelástica. En EELS son importantes las dispersiones inelásticas.

Un espectro de EELS consta de 2 regiones, una donde aparece el pico de pérdida cero acompañado de otros picos más chicos correspondientes a las pérdidas de energía bajas debidas a otras interacciones como la de fonones y plasmones. El

principal interés en esta técnica se enfoca en la otra región, la de alta perdida de energía, en la cual se levantan algunos picos (o bordes de ionización), cada uno característico de un proceso particular de dispersión inelástica.

Para la adquisición de los espectros de pérdidas de energía en los electrones transmitidos se uso el espectrómetro **Gatan 666** *(Fig.17)* con que esta equipado el microscopio electrónico de transmisión **JEOL 2010**.

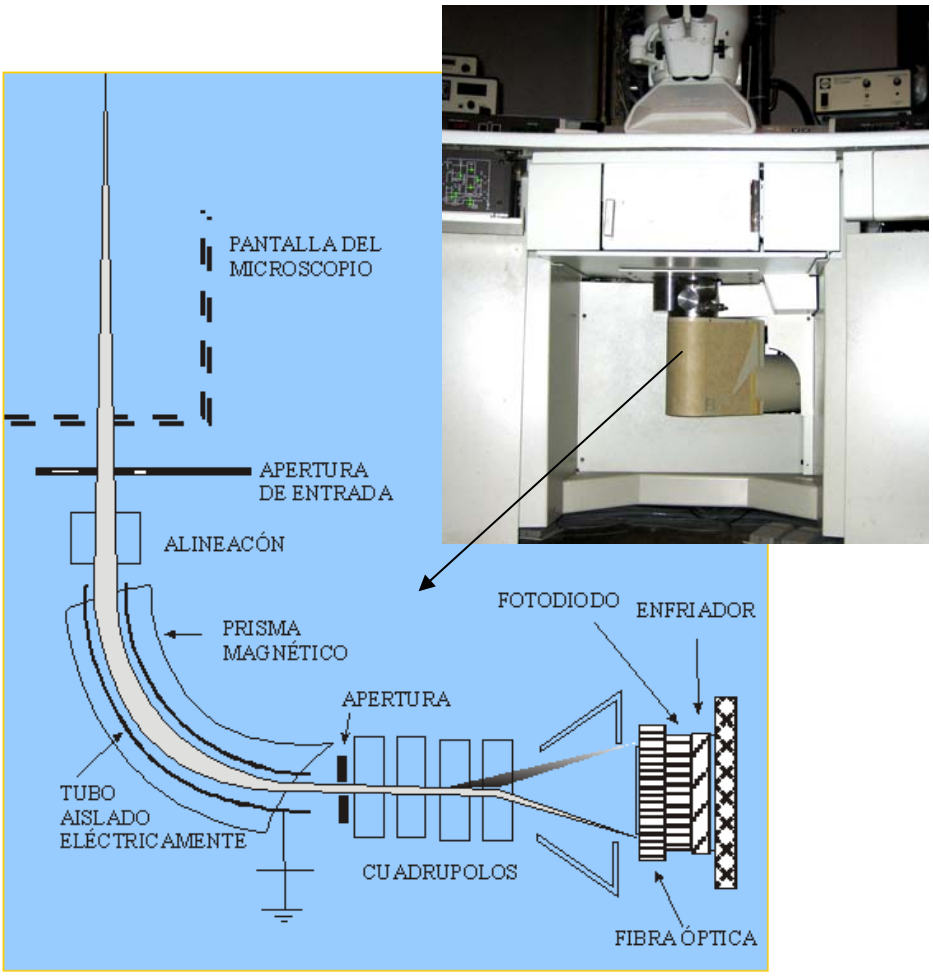

Figura 17. Espectrómetro Gatan 666 acoplado al TEM JEOL2010

El Gatan 666 es un espectrómetro de prisma magnético. Los electrones transmitidos son desviados y separados por un prisma magnético según la energía con que salen después de atravesar la muestra. Estos llegan al detector y son colectados en paralelo por un YAG (Yttrium-Aluminum-Garnet Scintillator) acoplado por fibra óptica al arreglo de fotodiodos que convierten la detección en una señal visible en la pantalla del computador la cual se adquiere mediante un programa de cómputo especializado (Williams, 1996).

III.2.5 Medida del área superficial BET

Es el método más común para determinar el área superficial de catalizadores. Se denomina la prueba BET en honor a *Brunauer – Emmett – Teller .* El método BET es un tratamiento generalizado de la Isoterma de *adsorción física de Langmuir* (Cornils, 2000).

Se basa en el fenómeno de adsorción física de un gas (moléculas de nitrógeno) en una superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 ^{o}C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie.

Las muestras se preparan para el analizador de área mediante un pretratamiento térmico en el ***FlowPrep 060 degasser*** de micromeritics. Este degasificador permite calentar y a la vez inyectar un flujo de gas inerte a la muestra. El calor

hace que los contaminantes se desorban de la superficie y el flujo de gas inerte los arrastra fuera del tubo que contiene la muestra. *(Fig.18)*

Figura 18. Pretratamiento térmico en un degasificador FlowPrep 060.

Para medir el área superficial se utilizó el analizador **micromeritics Gemini 2360** *(Fig.19)*. Este analizador utiliza relaciones progresivas de las presiones parciales P/P_0 del nitrógeno, donde P_0 es la presión inicial y P es cada valor de presión al cual se toma la medición. Medidores de presión registran los cambios ocurridos para diferentes valores de P/P_0 y permiten el cálculo de los volúmenes de gas adsorbidos en cada registro, en este caso el equipo programa 5 mediciones (medición multipunto) y hace un ajuste por mínimos cuadrados para arrojar el valor

final del área superficial. En este método se aplica una relación sencilla *(8)* entre el volumen de gas adsorbido por la muestra y el área superficial de la misma, usualmente ésta relación se da en m^2/g.

$$S = a_m W_m N_A \qquad (8)$$

Donde S es la superficie especifica (área superficial), a_m es la capacidad de monocapa (en mol/gr), W_m es la superficie que ocupa una molécula en la monocapa y $N_A = 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$, es el número de Avogadro.

En la práctica, se toma de referencia un tubo al vacío similar al que contiene la muestra. Ambos son inyectados por un flujo de nitrógeno gaseoso, la absorción se mide a diferentes presiones generadas por una bomba de vacío conectada al equipo. El gas se condensa a la temperatura del nitrógeno líquido dispuesto en un vaso térmico (dewar) como se observa en la *Fig.19b*.

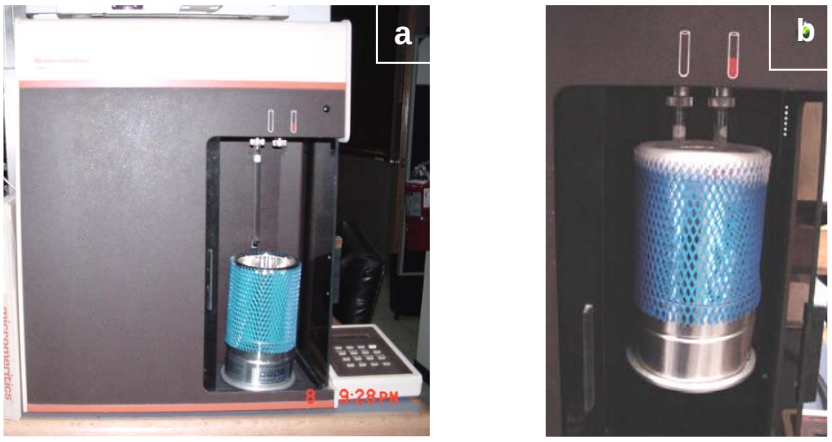

Figura 19. Analizador de área superficial Gemini 2360. a) Se observa el tubo de referencia. b) ambos tubos sumergidos en nitrógeno líquido.

IV. RESULTADOS

IV.1. Síntesis

La *Fig.20* muestra los precursores obtenidos en la calcinación y el producto obtenido después de la reducción en el flujo de hidrógeno.

En la calcinación se obtiene un sólido firme de aspecto esponjoso, frágil y de color intenso. Generalmente presenta tonos azules y/o verdes *(Fig.20a).* También se obtuvieron sólidos de aspecto vidrioso con el mismo tipo de coloraciones.

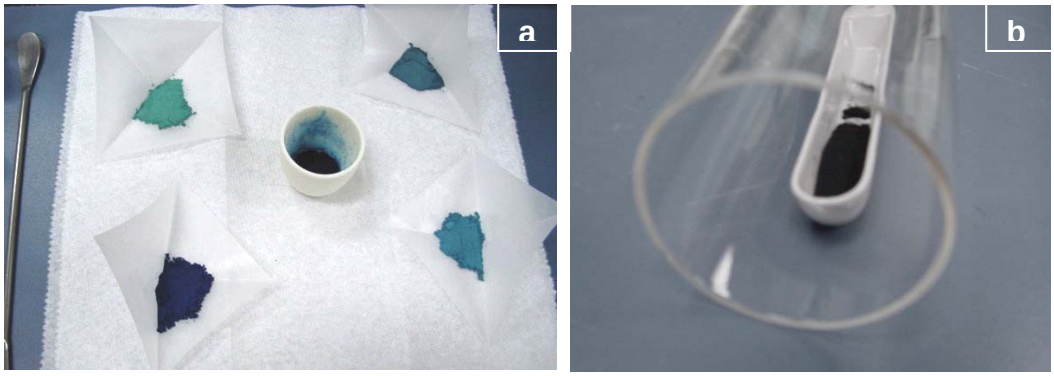

Figura 20. Coloración de los productos obtenidos. a) En la calcinación, b) En la reducción

Los compuestos finales después de la reducción son de color negro (*Fig.20b)*. A simple vista el polvo es más fino con respecto al polvo precursor obtenido en la calcinación.

IV.2. Caracterización

IV.2.1. SEM

En las *Figs. 21 y 22* se muestran las imágenes obtenidas con electrones secundarios y retrodispersados para muestras de MoP. Comparando la morfología y el contraste en las imágenes para los polvos obtenidos a diferentes temperaturas de reducción *(Tabla III),* se observa que a 900 ^{o}C el polvo es más fino que el obtenido a 700 ^{o}C, 650 ^{o}C y 550 ^{o}C, en particular a 550 ^{o}C se observa

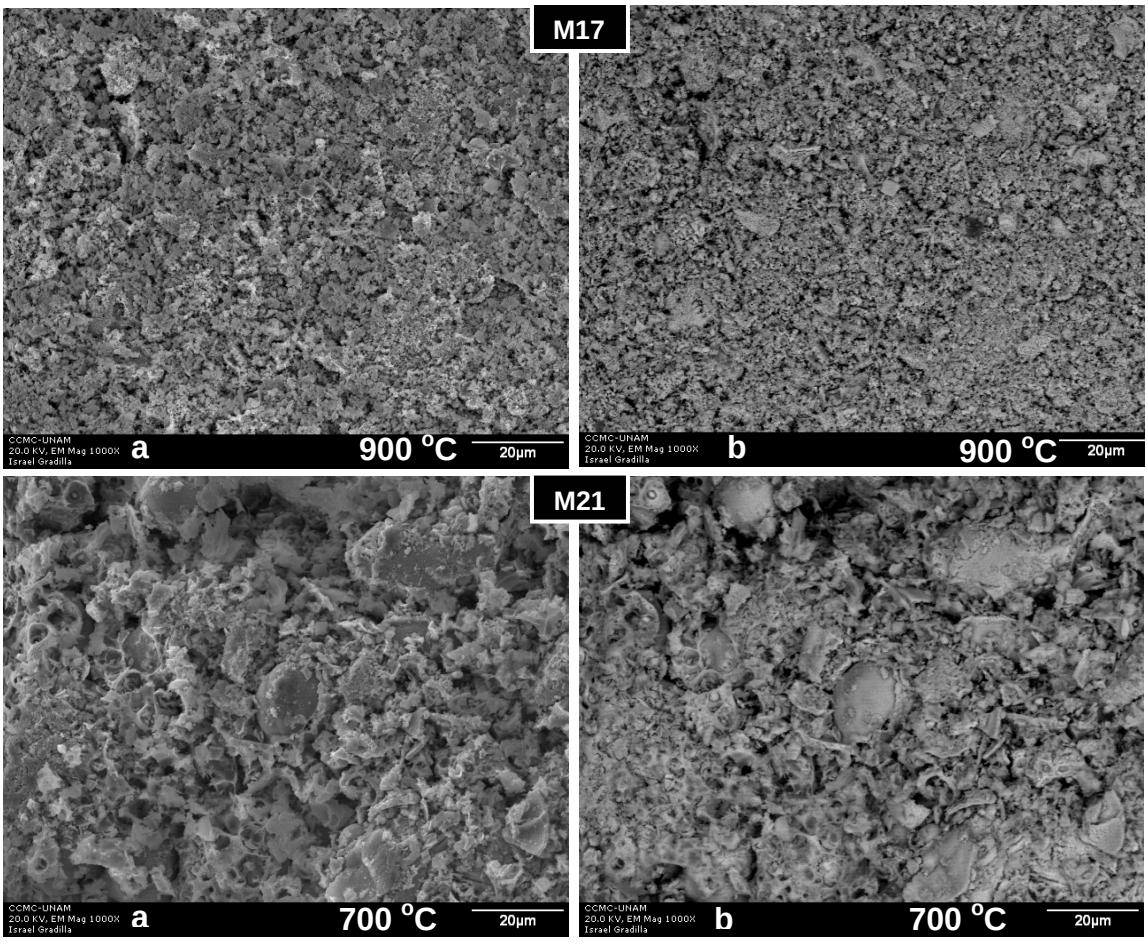

Figura 21. Micrografías SEM del MoP (muestras M17 y M21 después de la reducción). a) Electrones secundarios, b) Electrones retrodispersados.

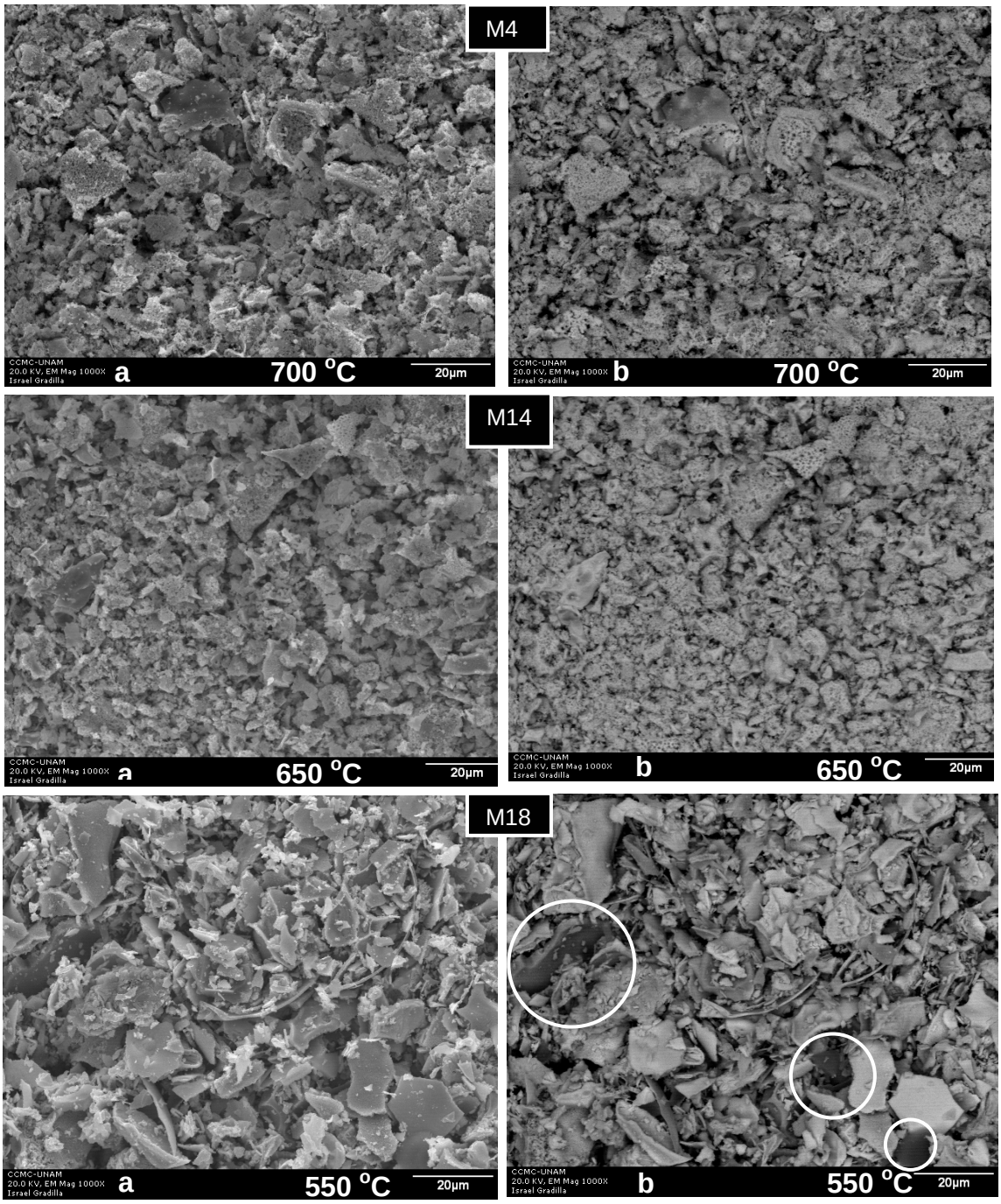

Figura 22. Micrografías SEM del MoP (muestras M4, M14 y M18) después de la reducción. a) Electrones secundarios, b) Electrones retrodispersados (en círculos: contraste en intensidades de algunas partículas contaminantes)

el polvo en forma de hojuelas. La intensidad en las imágenes de electrones retrodispersados (columna b) indican la presencia de uno o mas compuestos presentes en la muestra, en general se observa la misma intensidad, indicando una sola fase para todas las muestras. En la muestra M18 (550 ^{o}C), se revela además la presencia de algunas partículas contaminantes (zonas oscuras). En la *Fig.23* se compara la morfología en una muestra antes y después de la

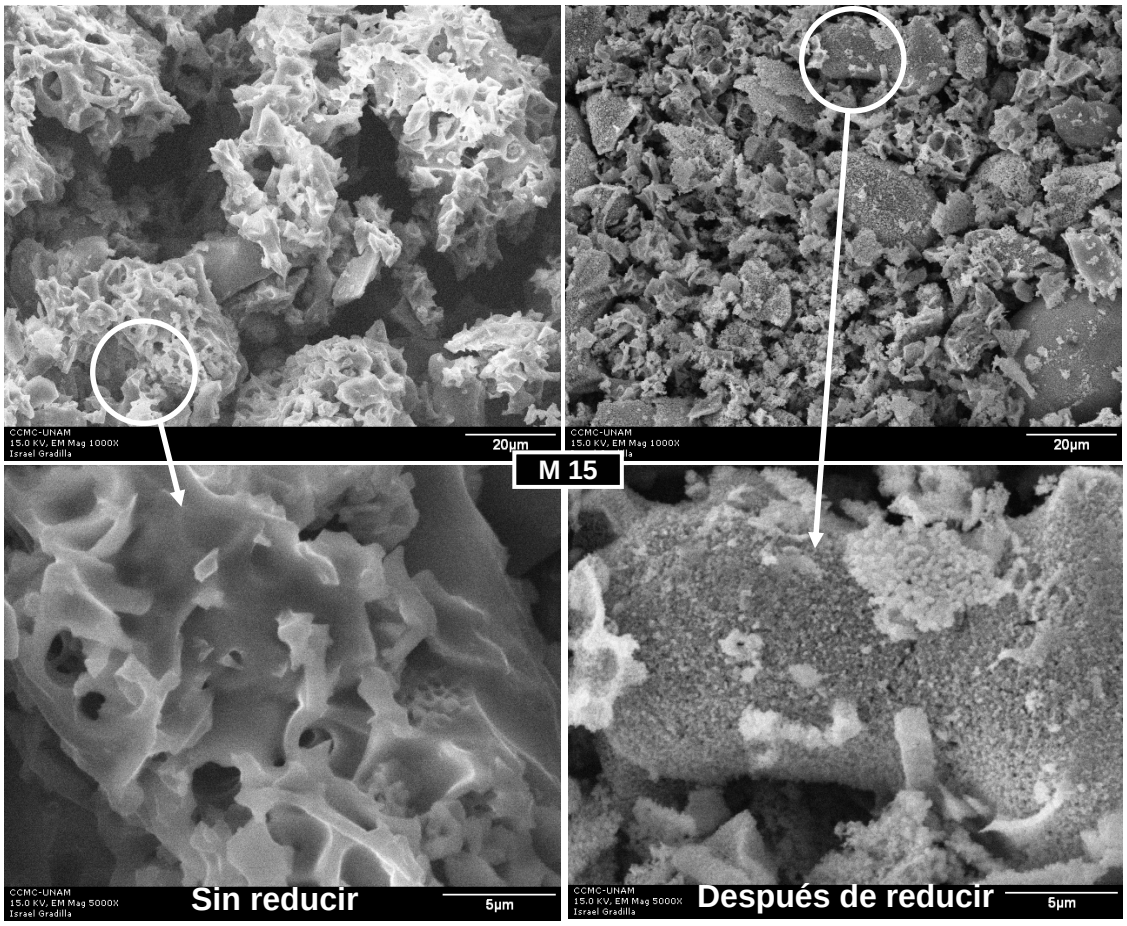

Figura 23. Micrografías de la porosidad de la muestra M15: a) Sin reducir (precursor), b) después de reducción. Nótese la diferencia en las dimensiones de las cavidades en los granos respectivos.

reducción a 700 ^{o}C, en donde se puede observar la diferencia entre las dimensiones de las cavidades en el polvo precursor sin reducir y el MoP obtenido en la reducción.

En la *Fig.24a* se observan residuos de la fibra de cuarzo utilizada como tapón en los extremos del tubo reactor usado en el primer montaje *(Fig. 28)*. Estos contaminantes se observan en forma de hilos, como se indica en la micrografía. La *Fig.24b* corresponde a la misma muestra (M2), se observa una ampliación de la morfología del producto obtenido después de la reducción, en donde se puede observar la porosidad de los granos.

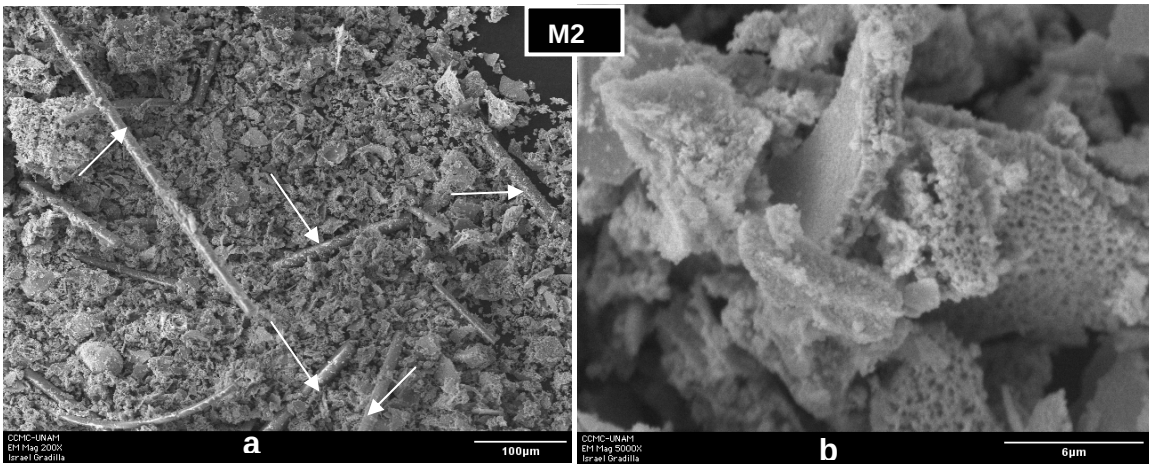

Figura 24. Micrografías de la muestra M2 después de la reducción. a) Se observan filamentos entre el polvo y b) la porosidad de la muestra.

El análisis químico por EDS, aunque es semicuantitativo, es una buena herramienta para verificar la presencia de los elementos que componen la fase y determinar si existen contaminantes, dando una aproximación cuantitativa del

porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes. En el espectro EDS de la *Fig.25* se observa que las señales de P y Mo son casi de la misma intensidad lo cual, aproximadamente, significa que la presencia de Mo y P es en igual proporción. Mediante el programa de cómputo del equipo se verificó la presencia de Mo y P con porcentajes atómicos muy cercanos a la estequiometría buscada (Mo 57 %, P 43 %). A primera aproximación, esto da un indicio de la estequiometría MoP.

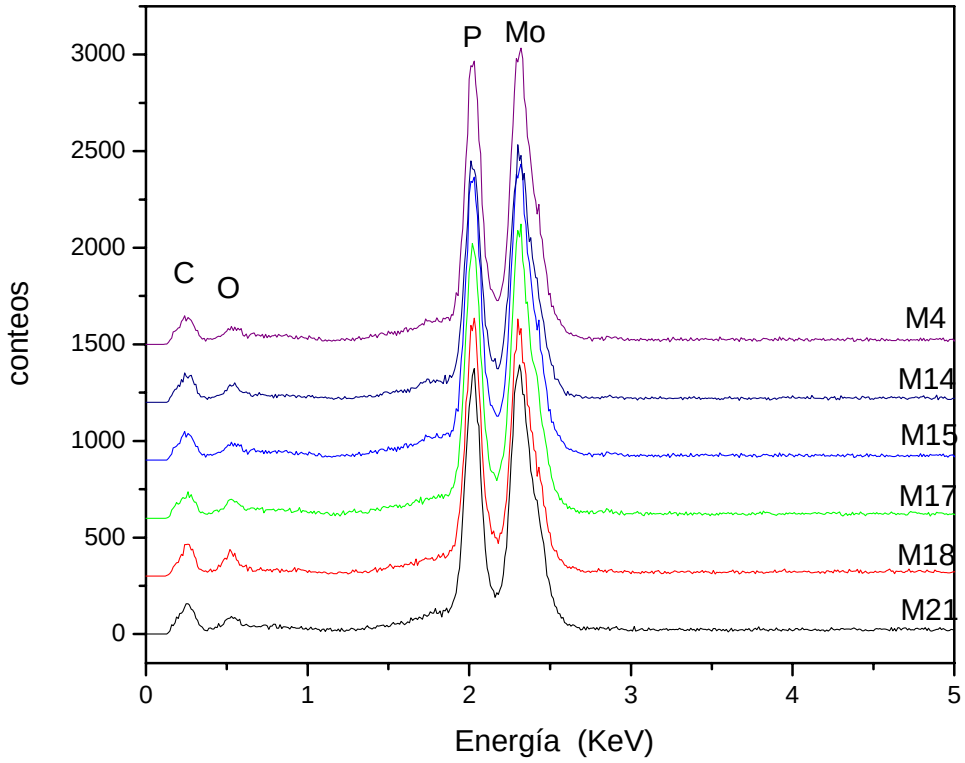

Figura 25. Espectros EDS característicos para la fase MoP.

Aunque se hizo el análisis EDS en regiones donde no se observaban residuos de cuarzo, las muestras presentan aún contenido de oxígeno, inclusive para la

muestra M15 la cual se preparo con el segundo montaje mostrado en la *Fig. 8* para garantizar que no tenía residuos de SiO_2. Aunque la proporción de O es muy baja, esto podría significar la presencia de algún óxido o fosfato, sin embargo con apoyo de otras técnicas se corroboró la fase única MoP, como se verá más adelante. La señal de carbón corresponde al adhesivo en el cual se soportan las muestras para el análisis en el SEM. Para las muestras con alto contenido de residuos de cuarzo se observó un espectro como el de la *Fig.26*.

.

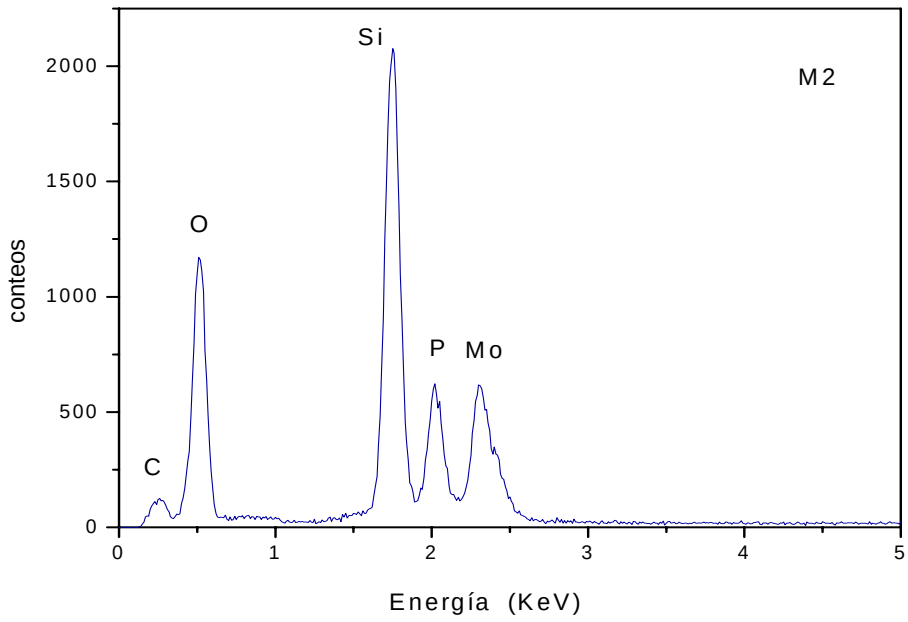

Figura 26. Espectro EDS característico de las muestras con alto contenido de residuos de SiO_2. (Muestra M2)

Se observa la misma intensidad para el fósforo y el molibdeno, sin embargo la presencia de residuos de SiO_2 es mayor en la zona examinada para la muestra.

IV.2.2. XRD

La identificación de las fases por difracción de rayos x se hizo mediante comparación directa con las tarjetas respectivas en la base de datos ICDD (PCDFWIN v.2.2) del 2001 (*ver anexo A*) y con ayuda del programa PowderCell 2.3.

Para las muestras M1y M2 (razones Mo/P = 0.7 y 0.8) se hizo la reducción con rampa de temperatura de 15 ^{o}C/ min. hasta alcanzar los 550 ^{o}C y se mantuvo por 2 y 4 horas respectivamente. Se identificó la fase $Mo(PO_3)_3$ tomando como referencia las tarjetas 09-0106 y 82-1031(*Fig.2*7.)

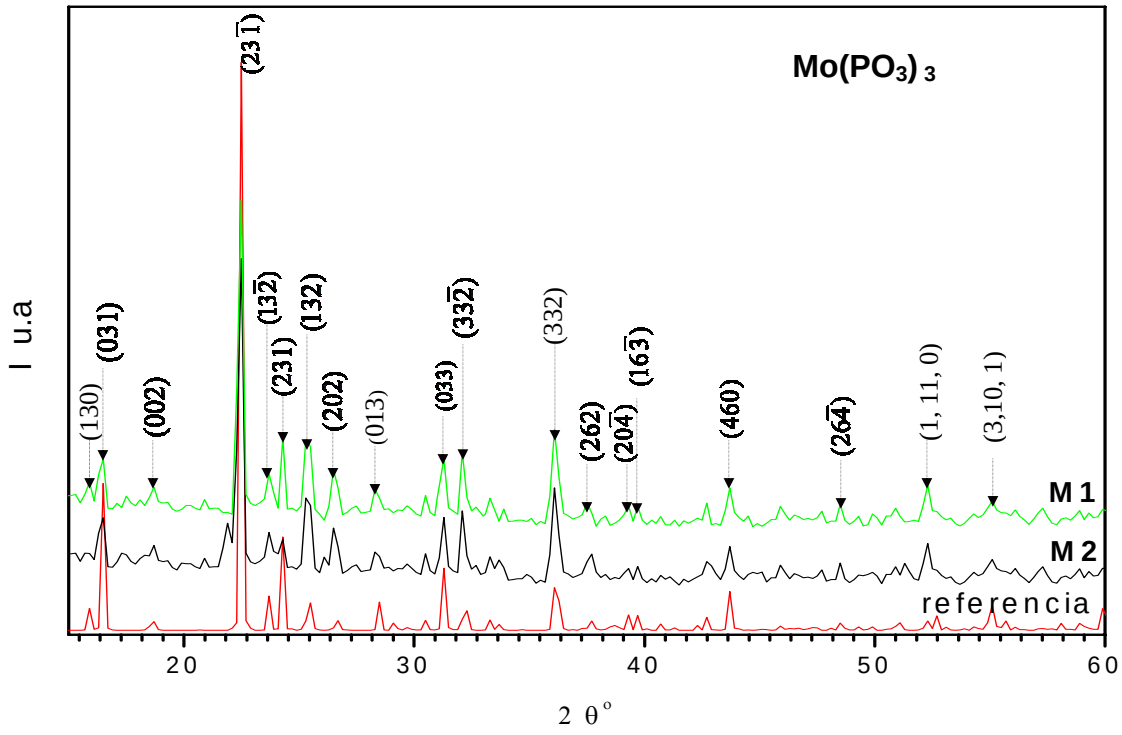

Figura 27. Difractogramas correspondientes a la fase $Mo(PO_3)_3$.

Se comprobó la obtención de MoP a partir de la reducción para la razón inicial sugerida por Stinner (Stinner *et al.*, 2000) Mo/P = 3.0 reducida a 550 ^{o}C. Sin embargo, además de explorar otras razones Mo/P, se hicieron reducciones para esta razón Mo/P = 3.0 entre 550 ^{o}C y 900 ^{o}C, obteniéndose también la fase MoP. Los difractogramas correspondientes se presentan en la *Fig.28.*

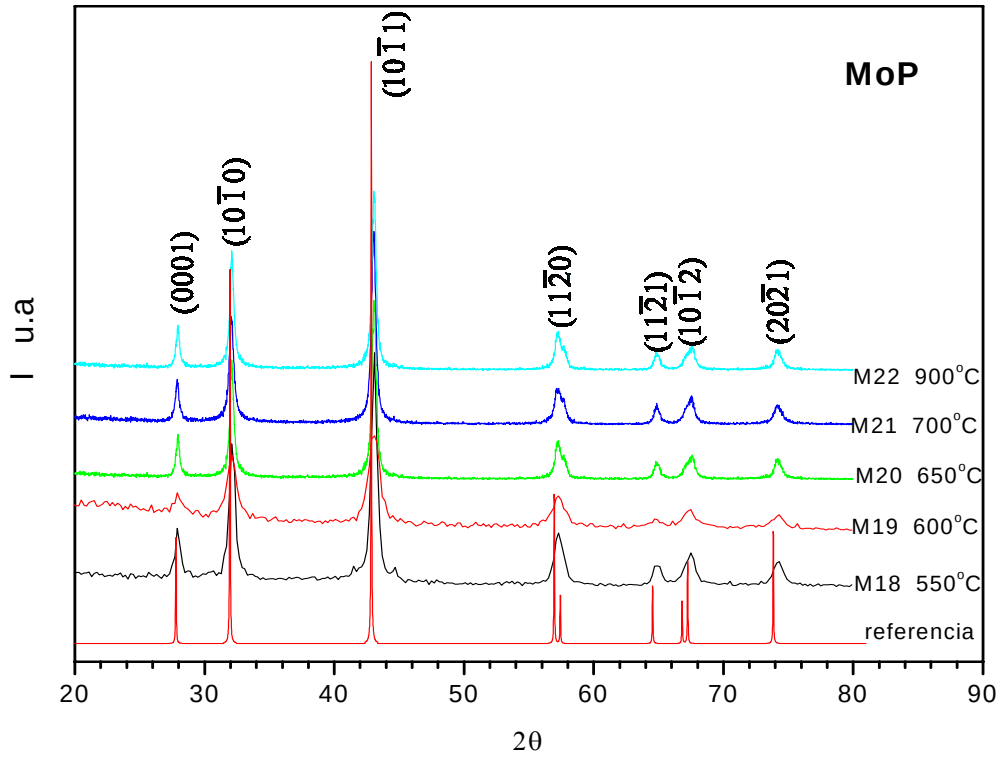

Figura 28. Difractogramas de la fase MoP para la razón Mo/P = 3.0

Para las razones Mo/P = 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 y 3.1 la reducción se hizo a 550 ^{o}C pero variando el tiempo de la reacción entre 4 y 7h. Además de la presencia de MoP se identificó aún la fase $Mo(PO_3)_3$. Se observó que aumentando la temperatura de

reducción por encima de 650 °C hasta 900 °C, para las razones 1.2, 1.5 y 1.7 se obtuvo siempre la fase MoP y la desaparición de la fase $Mo(PO_3)_3$. Las muestras que se identificaron como MoP se presentan en la *Tabla IV* y en la *Fig. 29*, especificando la razón Mo/P y temperatura de reducción. La identificación de las familias de planos correspondientes se hizo con la tarjeta 24-0771 (*ver anexo A*).

Tabla IV. Muestras que cristalizaron en la fase MoP.

Muestra #	razón Mo/P	Reducción t	T (°C)
M4	**1.2**	7h	700
M14	**1.5**	4h	650
M15	**1.5**	2h	700
M17	**1.7**	2h	900
M18	**3.0**	4h	550
M20	**3.0**	4h	650
M21	**3.0**	4h	700
M22	**3.0**	4h	900

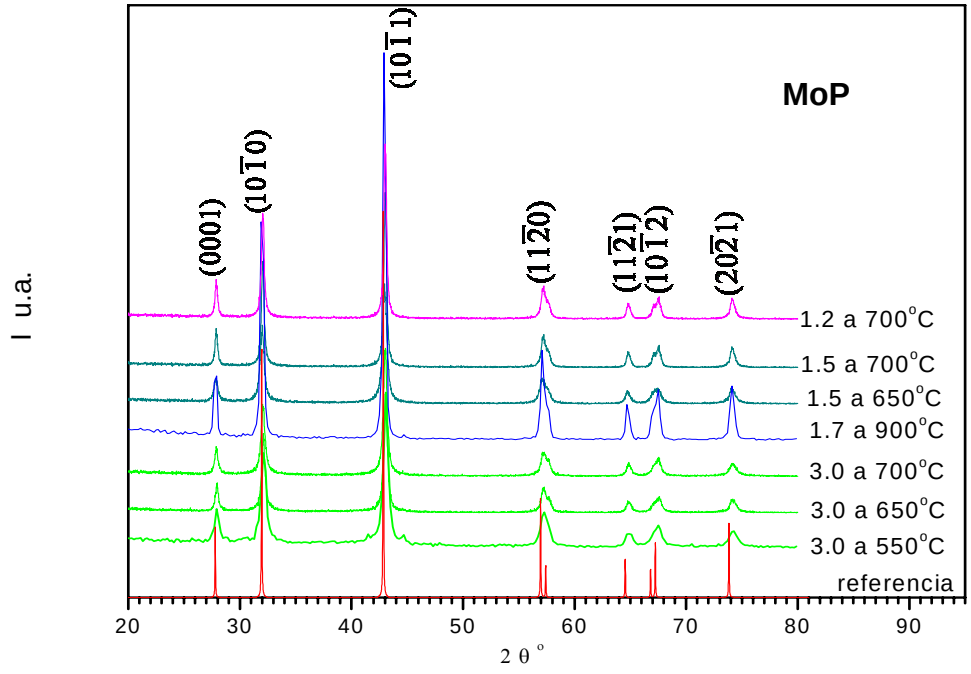

Figura 29. Difractogramas de muestras identificadas con la fase MoP.

La *Tabla V* resume las condiciones de preparación exploradas con el método del precursor y la fase obtenida en cada caso.

Tabla V. Condiciones exploradas y fases obtenidas por el método del precursor.

Fase obtenida	Muestra #	razón Mo/P	Evaporación		Calcinación		Reducción	
			t	T (^{o}C)	t	T (^{o}C)	t	T (^{o}C)
$Mo(PO_3)_3$	M1	0.7	21h	100	2h	550	4h	550
$Mo(PO_3)_3$	M2	0.8	24h	100	4h	550	5h	550
MoP + otras no identificadas.	M3	1.2	24h	100	4.5h	550	4h	550
MoP	M4	**1.2**	**25h**	**100**	**7h**	**550**	**7h**	**700**
amorfa	M5	1.3	11h	100	4h	500	10h	400
MoP + otras no identificadas.	M6	1.3	11h	100	4h	500	4h	550
MoP + otras no identificadas.	M7	1.3	11h	100	4h	500	4.5h	550
MoP + otras no identificadas.	M8	1.4	24h	100	4.5h	550	4h	550
MoP + otras no identificadas.	M9	1.5	26h	80	4h	550	4h	550
MoP + otras no identificadas	M10	1.5	10h	100	4h	550	4.5h	550
MoP + otras no identificadas	M11	1.5	10h	100	4h	550	6h	550
MoP + otras no identificadas	M12	1.5	10h	100	4h	550	7h	550
MoP + $Mo(PO_3)_3$ + otras no identificadas.	M13	1.5	10h	100	4h	550	4h	600
MoP	**M14**	**1.5**	**10h**	**100**	**4h**	**550**	**4h**	**650**
MoP	**M15**	**1.5**	**26h**	**80**	**4h**	**550**	**2h**	**700**
MoP + $Mo(PO_3)_3$ + otras no identificadas.	M16	1.6	24h	80	5h	700	4h	600
MoP	**M17**	**1.7**	**22h**	**80**	**4.5h**	**550**	**2h**	**900**
MoP	**M18**	**3.0**	**21h**	**100**	**2h**	**550**	**4h**	**550**
MoP + otras no identificadas	M19	3.0	24h	100	4h	500	4h	600
MoP	**M20**	**3.0**	**12h**	**60**	**6h**	**500**	**4h**	**650**
MoP	**M21**	**3.0**	**8h**	**100**	**6h**	**600**	**4h**	**700**
MoP	**M22**	**3.0**	**12h**	**100**	**6h**	**600**	**4h**	**900**

A partir de los resultados presentados en la *Tabla V*, se infiere que para temperaturas de reducción entre 650 ^{o}C y 900 ^{o}C sucede la reacción que favorece la fase MoP, no solo para la razón inicial Mo/P = 3.0 si no también para las razones 1.2, 1.5, y 1.7. Las reducciones a 550 ^{o}C son favorables solo para la razón inicial Mo/P = 3.0.

A partir de los difractogramas se estimo el tamaño del cristal en las muestras policristalinas identificadas con la fase MoP. La dimensión o tamaño medio de los cristalitos se relaciona con el ensanchamiento de los picos del difractograma mediante la ecuación de Scherrer (9):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \qquad (9)$$

donde D_{hkl} es el tamaño medio del cristalito en la dirección normal a los planos *(hkl),* λ es la longitud de onda de la radiación incidente ($\lambda = 1.540598$ Å), β es el ensanchamiento total del pico en el difractograma expresado en radianes y está dado por *(B – b),* siendo *B* el ancho de la línea de difracción medido a la mitad de su máximo de intensidad, y *b* el ensanchamiento inherente al equipo (o ensanchamiento instrumental, en este caso b = 0.1 ^{o}). *K* se denomina el factor de forma, que usualmente toma el valor de 0.9 (Jenkins y Snyder, 1995; Bermúdez

Polonio, 1981). El valor de θ se obtiene a partir del 2θ para el cual se obtuvo el máximo de difracción considerado.

Los picos usados para el calculo de tamaño medio del cristal fueron los correspondientes a los planos (0001) y ($10\bar{1}0$) (*Ver anexo B*). Las medidas del ancho del pico a la mitad de la altura se tomaron para cada uno de los difractogramas mostrados en la Fig. 29, el tamaño promedio de los cristalitos estimado en las muestras de MoP es de 25.21 nm en la dirección normal a los planos (0001) y de 18.49 nm en la dirección normal a los planos ($10\bar{1}0$).

Hay que advertir que la información que proporciona el método es aproximada y se refiere exclusivamente al tamaño promedio de los cristalitos. Los valores calculados tienden siempre hacia el valor de los cristalitos de mayor tamaño, ya que la intensidad difractada es función del volumen irradiado. En el *anexo B* se presenta para este método la variación de la precisión con el tamaño de los cristalitos (Bermudez Polonio, 1981; Jenkins y Snyder, 1995), observándose que en este caso el error esta aproximadamente entre el 1 % y el 4 %.

V.2.3. EELS

En las *Figs. 30 y 31* se observan los espectros de EELS correspondientes a la zona de altas pérdidas (zona de interés) para el MoP, donde aparecen algunos bordes de ionización propios de cada elemento. Los espectros corresponden a las

muestras M14, M17 y M21 identificadas por XRD con la fase MoP, siendo éstas las únicas estudiadas mediante EELS.

En la primera ventana del espectro (*Fig.30)*, se observan las transiciones L_1, L_2, L_3 del P y la transición L_1 del Si. En la tabla VI se presentan los valores de energía, obtenidos para cada transición.

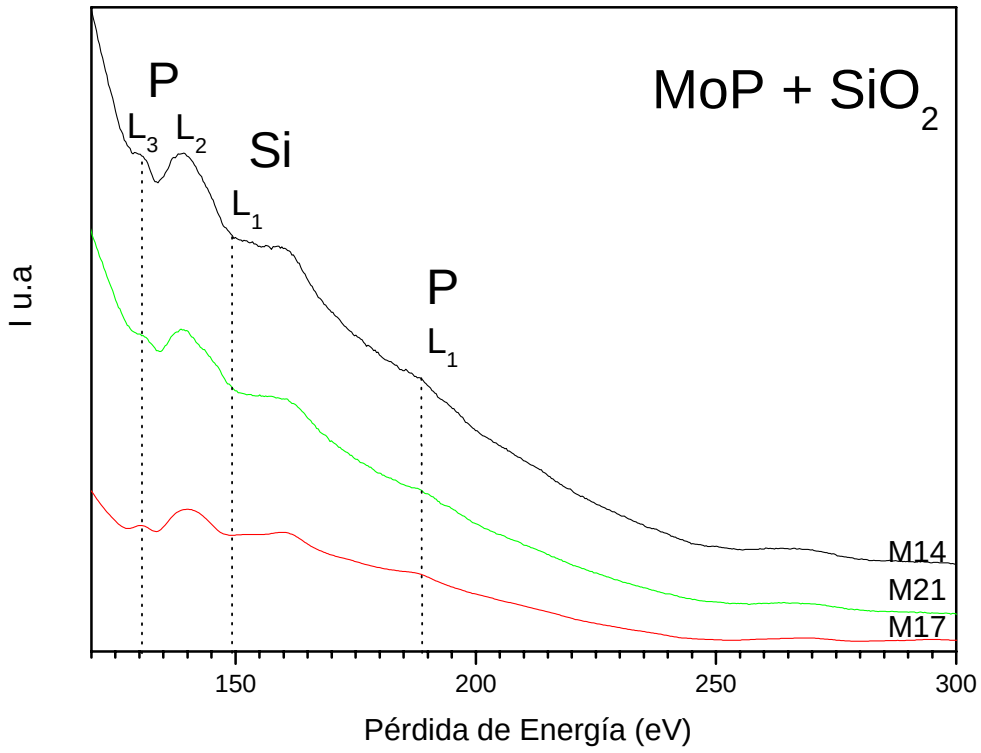

Figura 30. Región 1 de alta pérdida de energía en EELS del MoP con residuos de SiO_2. Las líneas punteadas corresponden a los valores de energía de referencia para las transiciones mostradas.

Los espectros de EELS fueron adquiridos en muestras con residuos de SiO_2, por lo cual se observan también las transiciones correspondientes al Si y al O.

En la *Fig.31*, se presentan dos ventanas más del espectro para cubrir el rango de energías de interés en las que se han identificado *(Tabla VI)* los bordes de ionización correspondientes a las transiciones M_2, M_3, M_4 y M_5 para el Mo *(Fig.31a)* y además la transición K correspondiente al O *(Fig.31b)*. Hasta el momento no se han reportado espectros de EELS para el MoP, sin embargo se puede asegurar que los valores obtenidos pueden variar ± 7 eV debido al posible corrimiento químico según el atlas de EELS (Ahn y Krivanek, 1983) con el cual se hizo la identificación de los bordes en cada espectro. Cabe anotar que en el atlas el compuesto que contiene el fósforo es el BP y el que contiene molibdeno es el MoO_3.

Tabla VI. Bordes de ionización del Mo y del P obtenidos mediante EELS en el MoP. Se presentan también las transiciones L_1 del Si y K del O (debidas a residuos de fibra de cuarzo).

Elemento		**Mo**				**P**			**Si**	**O**
Transición		*M_2*	*M_3*	*M_4*	*M_5*	*L_1*	*L_2*	*L_3*	*L_1*	*K*
Pérdida de Energía (eV)	***Este trabajo***	*411*	*394*	*230*	*225*	*190*	*134*	*131*	*147*	*534*
	referencia	*410*	*392*	*227*		*189*	*132*		*149*	*532*

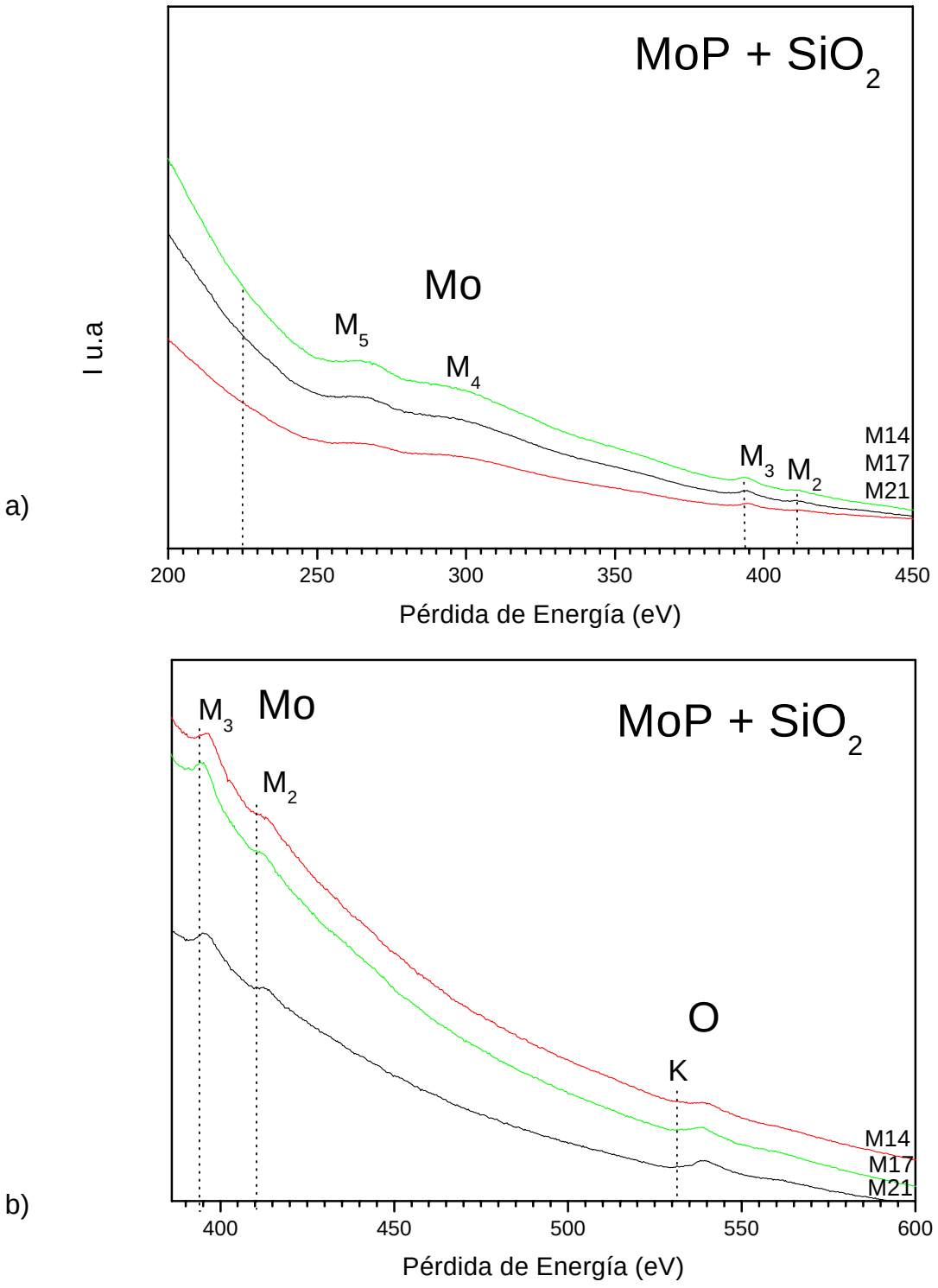

Figura 31. Región 2 de alta pérdida de energía en EELS del MoP. a) Transiciones M_2, M_3, M_4 y M_5 para el Mo. b) Transición K del O.

En el proceso de identificación se observaron corrimientos entre los espectros adquiridos (*ver anexo C*). Los corrimientos de los bordes son comunes para cuando se tiene un compuesto, sin embargo también se puede originar un corrimiento del espectro al momento de adquirirlo, el equipo es sensible a cambios pequeños causados en el campo magnético del prisma magnético del espectrógrafo, por lo cual se recomienda evitar movimientos bruscos al adquirir los datos.

Para verificar si hubo corrimiento en los espectros al momento de su adquisición, se procedió a examinar la primera derivada de cada uno de los espectros adquiridos en cada ventana; si el corrimiento entre dos mínimos presenta valores muy cercanos para los tres espectros entonces se procede al ajuste correspondiente. Los espectros en las figuras 30 y 31 ya incluyen el ajuste respectivo. Para determinar el valor de la energía correspondiente a la transición observada, incluyendo el posible corrimiento debido al compuesto mismo, se ubicaron los puntos de inflexión cercanos a los máximos en el espectro usando el criterio de la segunda derivada (*ver anexo C*), para ello se observo el cambio de signo en las energías cercanas al valor de referencia respectivo mediante los datos obtenidos con el programa Origin 6.1. Este procedimiento permitió diferenciar los valores de energía para las transiciones $L_{2,3}$ del P y $M_{4,5}$ del Mo. El borde de ionización M_1 del Mo, no se aprecia en ninguno de los espectros en concordancia con el atlas, ya que usualmente éste no es visible; sin embargo se podría detectar de la misma manera en la tabla de datos de la segunda derivada.

V.2.4. TEM

Se determinaron las distancias interplanares para identificar las familias de planos observadas, los ángulos entre familias de planos y comparando con la base de datos ICDD se corroboró la fase MoP. En la *Fig.32* se presenta una de las imágenes HRTEM en la cual se observa claramente la cristalinidad del material. Nótese la ortogonalidad de las familias de planos, en este caso se identificaron los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$, el eje de zona es el $[1\bar{2}10]$.

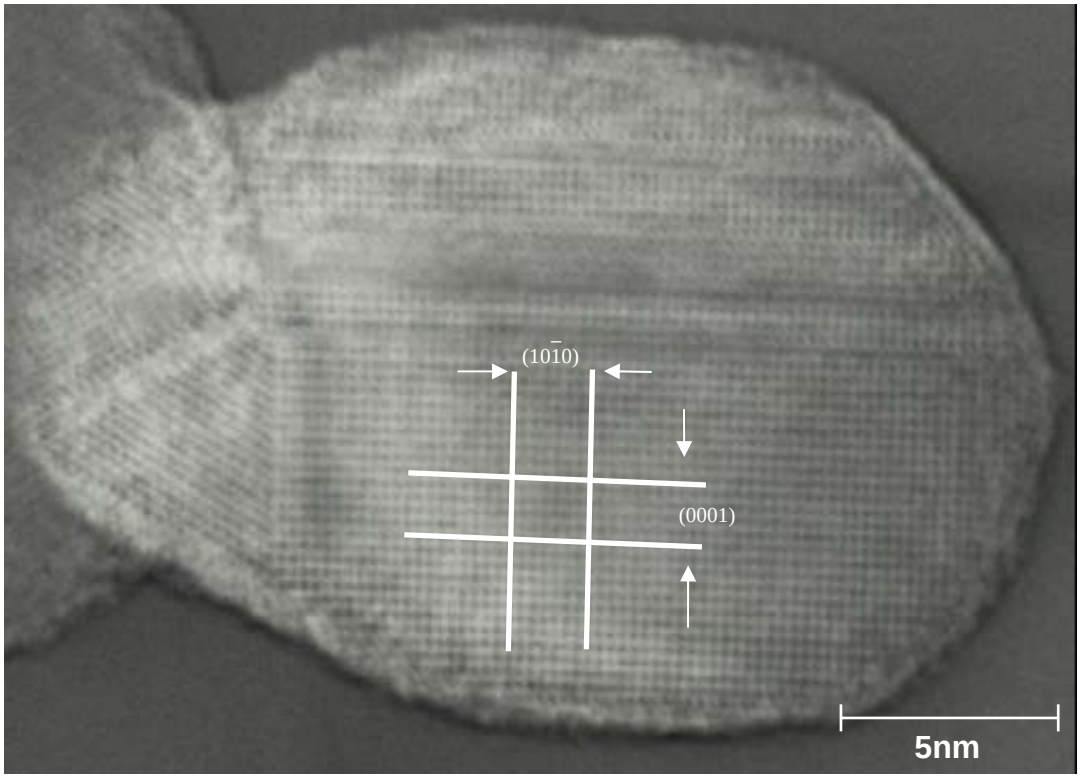

Figura 32. Imagen de alta resolución HRTEM correspondiente a la fase MoP. Se observan las familias de planos (0001) y $(10\bar{1}0)$.

El tamaño del cristalito en la imagen es de 16.5 nm x 24 nm, medido en las direcciones normales a las familias de planos (0001) y $(10\bar{1}0)$ respectivamente. Nótese que las dimensiones del cristal medidas en la imagen de HRTEM son bastante cercanas a las obtenidas en XRD a partir la ecuación de Scherrer (9).

Con los patrones de difracción se identificaron otras familias de planos que no se observaron en las imágenes de alta resolución *(Fig.33).*

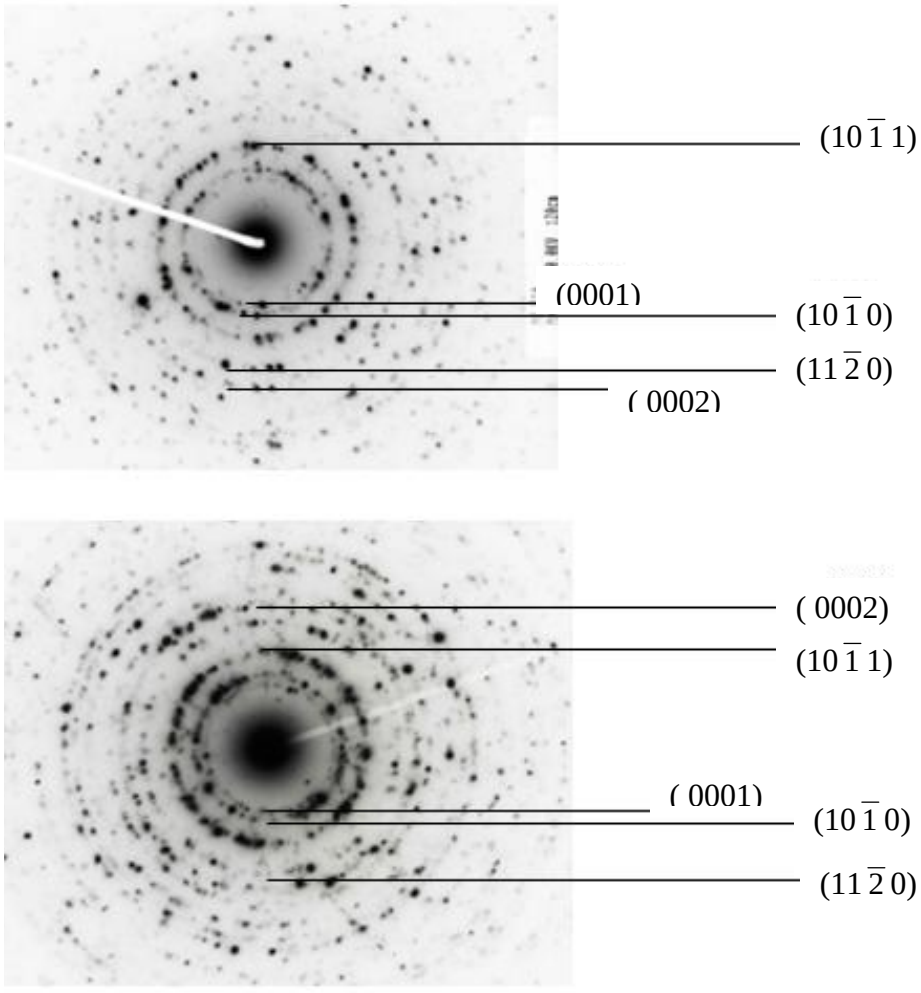

Figura 33. Patrones de difracción de electrones característicos del MoP

En los patrones de difracción de electrones las familias de planos se identificaron con la base de datos (*anexo A*) usando la ecuación (7), donde las distancias interplanares d, la longitud de cámara L y la longitud de onda de los electrones, se relacionan con los radios R medidos para los anillos en la placa. La identificación se hizo con la misma tarjeta con que se indexaron los difractogramas de rayos X.

IV.2.5. BET

Los valores de área superficial obtenidos por el método de adsorción de N (Brunauer – Emmer - Teller), se presentan en la *Tabla VII*. La muestra que presentó mayor área superficial corresponde a la sintetizada con una razón inicial Mo/P = 1.2, calcinada a 550 ^{o}C por 7h y reducida a 700 ^{o}C también por 7h.

Tabla VII. Área superficial obtenida por BET para las muestras de MoP.

Muestra	**Mo/P inicial**	**Reducción T**	**t**	**Área superficial (m^2/g)**
M4	1.2	700 ^{o}C	7h	10
M14	1.5	650 ^{o}C	4h	3
M15	1.5	700 ^{o}C	2h	5
M17	1.7	900 ^{o}C	2h	2
M21	3.0	700 ^{o}C	4h	3

IV.3. Discusión

En la obtención de los precursores se observó que las temperaturas usadas en la etapa de evaporación (60, 80 y 100 ^{o}C) no son relevantes para la obtención del precursor, es decir, indistintamente para cualquier temperatura en ese intervalo se obtendrá en la calcinación el mismo precursor (correspondiente a cada razón Mo/P). De acuerdo con la cantidad de solución preparada se requerirá más tiempo de evaporación.

Las temperaturas de calcinación se variaron de 500 a 700 ^{o}C y entre 2 y 7 h, Stinner sugiere 500 ^{o}C por 5h, (Stinner *et al.*, 2000). No se observó relevancia alguna en cuanto a la variación de temperatura y tiempo de calcinación como factores determinantes en la formación final de la fase cristalina después de la reducción. Esto significa que dichos intervalos también son adecuados para la calcinación.

Se observó la coloración de los polvos precursores obtenida inmediatamente después de la calcinación se correlacionaba con la concentración de fósforo y molibdeno. Notándose que a mayor concentración de fósforo el precursor adquiere tonalidades verdes y a mayor concentración de molibdeno, la coloración va desde el azul verdoso hasta el azul oscuro *(Fig.20)*. Stinner refiere estos tonos azules y verdes como el resultado de un fenómeno relacionado con transferencia de carga entre el Mo^{5+} y el Mo^{6+} (Stinner *et al.*, 2000). También se observó que los

precursores son muy higroscópicos. Su coloración cambiaba a tonalidades mas oscuras si se dejaban al ambiente por más de una semana, sin embargo al calentarlos durante un par de horas a 400 ^{o}C recuperaban su tonalidad inicial. Los de aspecto cerámico no se pudieron recuperar de este modo pues su reacción con el ambiente era irreversible obteniéndose una mezcla viscosa de color amarillo-café. Se recomienda guardar los precursores en ambiente inerte si no van a ser reducidos inmediatamente.

Para las razones iniciales Mo/P= 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 y 3.0, la textura del precursor obtenido en la calcinación es esponjosa y se pulveriza al contacto con la espátula. Cabe anotar que las muestras de MoP que se lograron obtener correspondieron todas a precursores con esta textura

La *Fig.23* muestra micrografías de SEM obtenidas para uno precursor esponjoso después de haber sido molido en un mortero, donde se observa claramente que a diferencia del compuesto obtenido después de la reducción *(Fig. 23b),* este no presenta aspecto granulado ni porosidad.

Para las razones iniciales Mo/P = 0.7 y 0.8, se obtuvieron precursores de aspecto cerámico. Estos últimos también fueron molidos para su posterior análisis, en este caso se debe fracturar primero debido a su dureza, sin embargo con estos precursores no se obtuvo la fase MoP si no la fase Mo $(PO_3)_3$.

El aspecto cerámico ha sido observado también en otros compuestos de molibdeno como por ejemplo vidrios de fosfatos de molibdeno. Esto se atribuye a la formación de centros de Mo^{5+} durante la calcinación acompañado de una perdida de oxígeno (Stinner *et al*, 2000).

Se determinó por XRD que tanto los precursores de aspecto esponjoso como los cerámicos son amorfos. En la *Fig.34* se observan esta característica en los difractogramas de dos precursores para diferentes muestras (M2 y M21). El precursor de la muestra M21 fue uno de los que presento aspecto esponjoso, y el precursor de la muestra M2 aspecto cerámico, resultados que coinciden con trabajos previos (Li *et al.*, 1998; Stinner *et al.*, 2000).

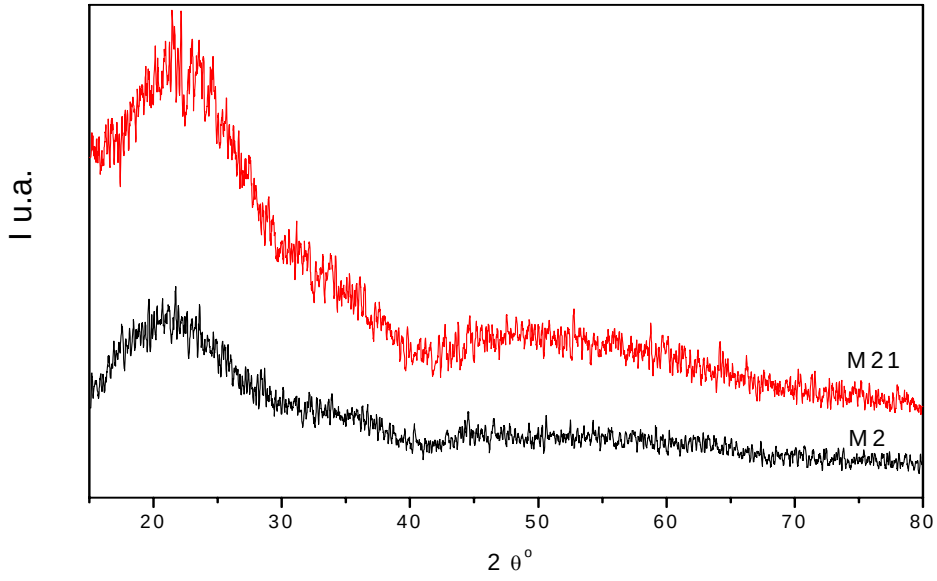

Figura 34. Característica amorfa de los precursores después de la calcinación. Arriba: precursor de M21 (aspecto esponjoso). Abajo: precursor de M2 (aspecto cerámico).

Los precursores descritos anteriormente se obtuvieron a partir de las razones iniciales Mo/P = 0.7, 0.8, 1.2, 1.3, 1.5, 1.6, 1.7 y 3.0. El último valor de razón inicial es el sugerido por Stinner, junto con una temperatura de reducción de 650 ^{o}C, sin embargo para este caso se hizo reducción a otras temperaturas *(Tabla III*) con el fin de comparar los resultados entre si.

Se inicio con temperaturas de reducción de 400 ^{o}C determinándose por XRD que esta temperatura no favorece a los precursores para formar el MoP aún cuando se mantuvo la temperatura durante 10 horas. La *Fig.35* muestra el difractograma obtenido para el compuesto así obtenido (muestra M5), se observa claramente su característica amorfa.

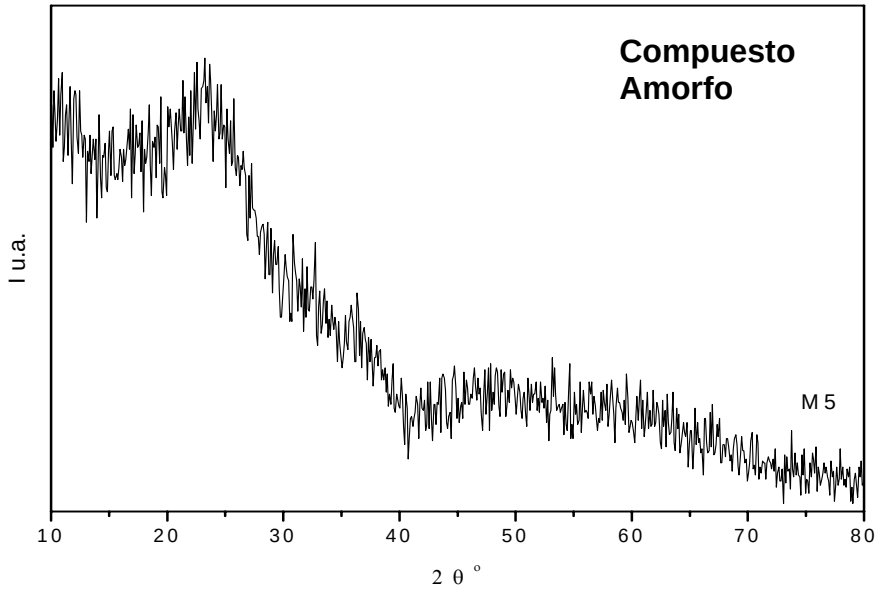

Figura 35. Característica amorfa de una muestra reducida a 400 ^{o}C.

Esto da un indicio de que la temperatura de reducción juega un papel importante en la formación de la fase cristalina MoP.

Las demás reducciones se hicieron a temperaturas entre 550 ^{o}C y 900 ^{o}C. Comparando la caracterización por XRD de los productos finales, se observa que en su mayoría contienen la fase MoP. Sin embargo, la fase pura de MoP se obtuvo para las razones iniciales Mo/P = 1.2, 1.5, 1.7 y 3.0 (v*er Fig.29)*. Esto significa que la razón inicial entre los porcentaje atómicos, no necesariamente es la que determina la formación de la fase MoP.

A pesar de que no se hizo un proceso de pasivación en las muestras de MoP (como lo sugiere Stinner), aun después de ocho semanas los difractogramas de rayos X volvieron a arrojar la fase MoP, lo cual indica que los compuestos son muy estables en condiciones ambientales normales. La presencia de contaminantes como el SiO_2 es fortuita, y en su totalidad es debida a la fibra de cuarzo utilizada para sellar el tubo reactor en la reducción.

Los espectros de EDS evidenciaron la presencia de oxígeno en la muestra sin fibra de cuarzo *(Fig.25)*. Este resultado indica que las muestras siguen presentando afinidad con el ambiente, aunque en menor grado con respecto a los precursores después de la calcinación, que en general presentan tendencia mayor a la oxidación. Sin embargo el grado de oxidación es muy baja la proporción con

respecto a la intensidad de los picos de molibdeno y fósforo; por otra parte en los espectros de XRD no se observan fases referentes a óxidos o fosfatos aún a ocho semanas después de la reducción.

Mediante la técnica de Espectroscopía de Perdida de Energía de Electrones (EELS) además de comprobar sin lugar a dudas la presencia de fósforo y molibdeno en las muestras de MoP, se encontró siempre la presencia de silicio y de oxígeno. La muestra sin residuos SiO_2 no pudo ser estudiada por EELS (por razones técnicas).

La evidencia de trazas de oxígeno determinadas en EELS y en EDS, se debe probablemente a la reactividad del MoP con el ambiente, teniendo en cuenta que las muestras no fueron pasivadas y aunque son estables por más de dos meses según los difractogramas de XRD, la presencia de oxígeno se detecto solamente por medio de EDS y EELS.

Con la técnica de TEM se identificó y corroboró la fase de MoP obtenida por el método del precursor. Mediante HRTEM se identificaron los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$, y se midió el tamaño de grano (*Fig.32).* También con los patrones de difracción de electrones *(Fig.33)* se calcularon las distancias interplanares y se identificaron nuevamente familias de planos que corresponden la fase MoP.

En cuanto al montaje experimental para el proceso de reducción en flujo de hidrógeno, se sugiere el segundo, mostrado en la *Fig.8.* Esto, con el fin de evitar los residuos de fibra de cuarzo como los observados en la *Fig. 24.*

Se determinó el área superficial para las muestras con fase única MoP, obteniéndose la mayor área superficial (10 m^2/gr) para la fase con razón inicial Mo/P = 1.2 obtenida a una temperatura de reducción de 700 ^oC durante 7h *(ver Tabla VII)*. Con respecto a las demás muestras preparadas, esta muestra se dejó a una temperatura mayor a 600 ^oC por más de 4h (tiempo promedio para las demás), lo cual indica que el tiempo de reducción influye en la obtención de una mayor área superficial.

Al parecer la presencia de SiO_2 influye en la medida del área superficial, pues al comparar el valor del área superficial para las muestras M14 (con residuos de SiO_2) y M15 (sin SiO_2) aumentó en 2 m^2/gr para esta última. Ambas muestras se prepararon a una razón inicial Mo/P = 1.5 y la temperatura de reducción varió de 650 ^oC a 700 ^oC respectivamente, lo cual también pudo afectar.

Con lo anterior se podría pensar que a mayor temperatura de reducción, es posible lograr mayor área superficial, sin embargo para la muestra reducida a 900 ^oC se encontró un área superficial menor (2 m^2/gr). Esto significa que con los resultados obtenidos para las muestras preparadas, lo que se puede asegurar es

que la mayor área superficial se puede obtener para las condiciones de la muestra M4 (Mo/P = 1.2 y reducción a 700 ^{o}C por 7h).

V. CONCLUSIONES

- Se logro la obtención del fosfuro de molibdeno MoP por el método del precursor. Con respecto a las condiciones favorables para su síntesis se concluye:

- La temperatura de evaporación no es un factor determinante para la obtención de la fase final, sin embargo se estableció que se pueden usar temperaturas entre 60 ^{o}C y 100 ^{o}C en esta etapa.

- La temperatura de calcinación es favorable después de los 500 ^{o}C y hasta los 700 ^{o}C. Dado que no se observo una dependencia con la variación en la temperatura en este rango, la obtención de la fase se garantiza calcinando a partir de 500 ^{o}C.

- La proporción estequiométrica inicial, es decir, las razones Mo/P en los compuestos iniciales puede variarse. En este caso se garantiza la obtención de la fase MoP para las razones iniciales Mo/P = 1.2, 1.5 y 1.7 si se usan temperaturas de reducción entre 650 ^{o}C y 900 ^{o}C a presión atmosférica en un flujo de hidrógeno de 100 ml/min. Igualmente se garantiza para la razón inicial Mo/P = 3.0 para temperaturas de reducción entre 550 ^{o}C y 900 ^{o}C.

- Las condiciones experimentales con las cuales se obtuvo la fase MoP con mayor área superficial (muestra M4) corresponden a una razón inicial Mo/P= 1.2, calcinación a 550 ^{o}C y reducción a 700 ^{o}C durante 7h.

- Cabe recalcar que en este trabajo se encontró que la fase MoP se puede obtener reduciendo tanto a 900 ^{o}C como a 550 ^{o}C, esto a nivel industrial es un beneficio, ya que disminuiría el consumo de energía en el proceso de reducción.

- Las técnicas de caracterización utilizadas certifican que con el procedimiento experimental seguido en este trabajo es posible obtener la fase MoP, siendo una contribución importante el establecimiento rangos de temperatura mas amplios para las etapas de calcinación y reducción, así como también las razones iniciales Mo/P reportadas en este trabajo.

- Los valores de área superficial para el MoP obtenidos en este trabajo son muy cercanos a los citados en la literatura para este catalizador (Rodríguez et al., 2003; Li et al., 2005) y aunque son inferiores a los de otros catalizadores comerciales, son adecuados para comenzar a estudiar procesos de HDS y HDN a nivel de laboratorio.

VI. REFERENCIAS

Ahn, C.C. y O.L. Krivanek. 1983. EELS Atlas. Arizona State University and Gatan. Pleasanton.

Alonso, G., M. Del Valle, J. Cruz, A. Licea-Claverie, V. Petranovskii y S. Fuentes. 1998. Preparation of MoS_2 and WS_2 catalysts by in situ decomposition of ammonium thiosalts. Catal. Lett. 52 (1, 2): 55-61p.

Alonso, G., G. Berhault, F. Paraguay, E. Rivera, S. Fuentes y R. R. Chianelli. 2003. Syntesis and Characterization of mesoporous carbon-contain MoS_2 materials formed from tetraalkylammonium thiomolybdates. Materials Reseach Boletin. 38: 1045-1055 p.

Alvez, G., R. García, R. Cid, N. Escalona y F.J. Gil-Llambias. 2001. Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re. Efecto del soporte. Bol. Soc. Chil. Quím. 46 (3): 363-372 p.

Bermúdez Polonio, J. 1981. Métodos de difracción de rayos X, principios y aplicaciones. Ediciones Pirámide, S.A. Primera edición. Madrid. 451 pp.

Brandon, D. y W.D. Kaplan. 1991. Microstructural Characterization of Materials. John Wiley and Sons, Inc. Primera edición. New York. 424 pp.

Clark, P.A. 2000. New Catalysts for Hydroprocessing: Molybdenum and tungsten phosphides. Tesis doctoral. Blacksburg. 156 pp.

Clark, P.A., X. Wang y S.T. Oyama. 2002. Characterization of silica-supported molybdenum and tungsten phosphide hydroprocessing catalysts by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy. Journal of Catalysis. 207: 256-265 p.

Clark, P.A. y S.T. Oyama. 2003. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts. J. Catal. 218: 78-87 p.

Cornils, B., W.A. Herrmann, R. Schlogl y C. H. Wong. 2003. Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia. Wiley-VCH. Segunda edición. Germany. 863 pp.

Disko, M.M., C.C. Ahn y B. Fultz. 1992. Transmission electron energy loss spectrometry in materials science. Mineral, Metals and Materials Society. Segunda edición. Warrendale. 347 pp.

Egerton, R.F. 1996. Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope. Plenum Press. Segunda edición. New York. 476 pp.

Faller, F.E. y W. Biltz. 1941. Über Phosphide von wolfram, molybdän und chrom. Zeitschrift für anorganiche und allegmeine. 248: 209-31 p.

Feng, Z., C. Liang, W. Wu, Z. Wu, R.A. Van Santen y C. Li. 2003. Carbon monoxide adsorption on Molybdenum phosphides: Fourier transform infrared spectroscopic and density functional theory studies. J. Phys. Chem. B. 107: 13698-13702 p.

Fuentes, S. y G. Díaz. 1997. Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?. Serie la ciencia para todos. Fondo de la cultura económica. Segunda edición. México D.F. 86 pp.

Fujikawa, T., M. Kato, H. Kimura, K. Kiriyama, M. Hashimoto y N. Nakajima. 2005. Development of highly active Co-Mo catalysts with phosphorus and citric acid for ultra-deep desulfurization of diesel fractions (part 1) preparation and performance of catalysts. Journal of the Japan Petroleum Institute. 48(2):106-113 p.

Furimsky, E. 2005. Hydrodenitrogenation of petroleum. Catalysis Reviews Science and Engineering. 47(3): 297-489 p.

Jenkins, R. y R.L. Snyder.1996. Introduction to x-ray powder diffractometry. John Wiley and Sons, Inc. Primera edición. New York. 397 pp.

Kiselev, V.F. y O.V. Krylov. 1989. Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides. Springer series in surfaces sciences. 9, Springer-Verlag. Primera edición. New York. 397 pp.

Leclaire, A., M.M Borel, A. Grandin, B. Raveau. 1989. Redetermination of crystal structure of Mo_4P_3. Acta crystallographica C. 45: 540-542 p.

Lesnyak, V.V., D.A. Stratiichuk, V.S. Sudavtsova, M.S.Slobodyanik. 2001. Preparation of Al, Cr, Nb, Mo, and W monophosphides from a lithium methaphosphate melt. Russian Journal of applied chemistry. 74 (8): 1274 -1277p.

Li, W., B. Dhandapani y S.T. Oyama. 1998. Molybdenum Phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation. Chemistry Letters. 207: 207-208 p.

Li, F., Z. Zhao, T. Zhao, C. Li y G. Sun. 2005. Effect of reduction temperature on hydrofining performance of molybdenum phosphide catalyst. Chinese Journal of Catalyst. 26 (1): 65-68 p.

Liu, J., X Chen, M. Shao, C. An, W. Yu y Y. Qian. 2003. Surfactant-aided solvothermal synthesis of dinickel phosphide nanocrystallites using red phosphorus as starting materials Journal of Crystal Growth. 252 (1): 297-301p.

Liu, P. y J.A Rodríguez 2003. Catalytic properties of molybdenum carbide, nitride and phosphide: a theoretical study. Catalysis Letters. 91(3,4): 247-252 p.

Milman, V., B. Winkler y R. Gomperts. 2004. Molybdenum phosphide as an o propylaniline hidrodenitrogenation catalyst: A first principles study. Chemistry-A European Journal. 10 (24): 6279-6284 p.

Nagai, M., F. Tomokazu y S. Murata. 2005. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over alumina-supported nickel molybdenum phosphide catalysts. Catalysis Today. 106: 201–205 p.

Oyama, S. T., P. Clark, V. L. S Teixiera da Silva, E. J Lede y F. G. Requejo. 2001. XAFS characterization of highly active alumina-supported molybdenum phosphide catalysts (MoP/Al_2O_3) for Hydrotreating. J. Phys. Chem. B. 105: 4961-4966 p.

Oyama, S.T. 2003. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides. J. Catal. 216: 343-352 p.

Phillips, D.C., S.J. Sawhill, R. Self y M.E. Bussell. 2002. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of silica-supported molybdenum phosphide catalysts. J. Catal. 207: 266-273 p.

Rodríguez, J.A., J.Y. Kim, J.C. Hanson, S.J. Sawhill y M.E. Bussell. 2003. Physical and chemical properties of MoP, Ni_2P, and MoNiP hydrodesulfurization catalysts: time-resolved X-ray diffraction, density functional, and hydrodesulfurization activity studies. J. Phys. Chem. B. 107 (26): 6276-6285 p.

Rühl, R. y W. Jeitschko. 1972. Über phosphide von chrom, molybdän und wolfram. Monatshefte für Chemie. 114: 817-828 p.

Rundqvist, S. y T. Lundstrom. 1963. X-Ray studies of molybdenum and tungstenum phosphides. Acta Chemica Scandinavica. 17: 37- 46 p.

Sawhill, S. J, D. C Phillips y M.E. Bussell. 2003. Thiophene hidrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts. Journal Catalysis. 215: 208-219 p.

Sellberg B. y S. Rundqvist. 1975. The crystal structure of Mo_3P. Acta Chemica Scandinavica. 19: 760-762 p.

Shirotani, I., I. Kaneko, M. Takaya, C. Sekine y T. Yagi. 2000. Superconductivity of molybdenum phosphides prepared at high pressure. Physica B. 281, 282: 1024-1025 p.

Shirotani, I., I. Kaneko, M. Takaya, C. Sekine y T. Yagi. 2001. Superconductivity of binary and ternary molybdenum phosphides prepared at high pressure. Physica C. 357-360: 329-332 p.

Shu, Y.Y. y T. Oyama. 2005. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides. Carbon 43 (7): 1517- 1532 p.

Soto, V., K. Knorr., L. Ehm, C. Baehtz, B. Winkler y M. Avalos. 2003. High-pressure and high-temperature powder diffraction on molybdenum diphosphide, MoP_2.Z. Kristallogr. 218: 1-5 p.

Soto, V. 2004. Estudio de la relación estructura-propiedades de Fosfuros y óxidos de molibdeno. Tesis doctoral. CICESE. Ensenada. pp.

Stinner, C., R. Prins y Th. Weber. 2000. Formation, structure, and HDN activity of unsupported molybdenum phosphide. Journal of Catalysis. 191: 438-444 p.

Stinner, C., R. Prins y Th. Weber. 2001. Binary and ternary transition-metal phosphides as HDN catalysts. Journal of Catalysis. 202: 187–194 p.

Sun, F., W. Wu, Z. Wu, J. Guo, Z. Wei y Y. Yang. 2004. Dibenzothiophene hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-supported MoP, Ni_2P and Ni-Mo-P catalysts. Journal of Catalysis. 228 (2): 298-310 p.

Topsoe, H., B.S. Clausen y F.E. Massot, 1996. Hydrotreating Catalysis. Springer-Verlag. Primera edición. New York.189 pp.

Williams, D. 1996. Transmission electron microscopy. Plenum Press. New York.

Winkler B., K. Knorr, M. Hytha, V. Milman, V. Soto y M. Avalos. 2003. Crystal chemistry of molybdenum phosphides from density functional theory calculations. J. Physics and Chemistry of solids. 64: 405-411 p.

ANEXO A: Datos cristalográficos de los compuestos identificados.

A.1. Datos cristalográficos del MoP

24-0771 Wavelength= 1.54056

MoP

Molybdenum Phosphide

Rad.: CuKa λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Debye-S. 114.6

Cut off: Int.: Calculated I/icor.:

Ref: General Electric, Res. and Devel. Materials Charac. Operation, Schenectady, New York, USA, Private Communication

Sys.: Hexagonal S.G.: $P\bar{6}m2$ (187)

a: 3.222 b: c: 3.191 A: C: 0.9904

α: β: γ: Z: 1 mp:

Ref: Rundqvist, Lundstrom, Acta Chem. Scand., 17, 37 (1963)

Dx: 7.346 Dm: SS/FOM: F_{25} = 8(0.126 , 25)

Intensities were calculated from a synthetic pattern using the "Powder" program of Yvon, Jeitschko and Parthe. C W type. PSC: hP2. Mwt: 126.91. Volume[CD]: 28.69.

d(A)	Int	h	k	l
3.19	20	0	0	1
2.78	60	1	0	0
2.095	100	1	0	1
1.602	25	1	1	0
1.59	9	0	0	2
1.43	10	1	1	1
1.39	7	2	0	0
1.38	14	1	0	2
1.27	20	2	0	1
1.13	17	1	1	2
1.06	<1	0	0	3
1.05	6	2	1	0
1.05	6	2	0	2
1.00	20	2	1	1
.99	10	1	0	3
.93	7	3	0	0
.89	4	3	0	1
.88	4	1	1	3
.88	12	2	1	2
.84	13	2	0	3
.80	10	2	2	0
.80	25	3	0	2
.79	4	0	0	4
.78	10	2	2	1
.77	25	3	1	0

ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

24-0771 Wavelength= 1.54056

MoP

Molybdenum Phosphide

Rad.: CuKa λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Debye-S. 114.6

Cut off: Int.: Calculated I/Icor.:

Ref: General Electric, Res. and Devel. Materials Charac. Operation, Schenectady, New York, USA, Private Communication

Sys.: Hexagonal S.G.: $P\bar{6}m2$ (187)

a: 3.222 b: c: 3.191 A: C: 0.9904

α: β: γ: Z: 1 mp:

Ref: Rundqvist, Lundstrom, Acta Chem. Scand., 17, 37 (1963)

Dx: 7.346 Dm: SS/FOM: F_{25} = 8(0.126 , 25)

Intensities were calculated from a synthetic pattern using the "Powder" program of Yvon, Jeitschko and Parthe. C W type. PSC: hP2. Mwt: 126.91. Volume[CD]: 28.69.

2θ	Int	h	k	l
27.946	20	0	0	1
32.172	60	1	0	0
43.145	100	1	0	1
57.478	25	1	1	0
57.953	9	0	0	2
64.930	10	1	1	1
67.032	7	2	0	0
67.859	14	1	0	2
74.334	20	2	0	1
85.665	17	1	1	2
92.650	<1	0	0	3
93.910	6	2	1	0
94.378	6	2	0	2
100.758	20	2	1	1
101.739	10	1	0	3
111.840	7	3	0	0
119.214	4	3	0	1
120.549	4	1	1	3
122.165	12	2	1	2
131.148	13	2	0	3
145.757	10	2	2	0
146.695	25	3	0	2
149.708	4	0	0	4
160.992	10	2	2	1

ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

A.2. Datos cristalográficos del $Mo(PO_3)_3$.

82-1031 Wavelength= 1.54056 C

Mo(PO3)3

Molybdenum Phosphate

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.30

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Watson, I.M et al., J. Solid State Chem., 111, 253 (1994)

Sys.: Monoclinic S.G.: $I\bar{a}$ (9)

a: 10.819(1) b: 19.515(3) c: 9.609(1) A: 0.5544 C: 0.4924

α: β: 97.740(1) γ: Z: 12 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.299 Dm:

Peak height intensity. R-factor: 0.024. PSC: mC156. Mwt: 332.86. Volume[CD]: 2010.29.

d(A)	Int	h	k	l
9.7575	1	0	2	0
9.3960	1	1	1	0
8.5572	8	0	1	$\bar{1}$
6.0197	1	1	2	$\bar{1}$
5.5612	49	1	3	0
5.3711	319	0	3	1
5.3711		2	0	0
4.7607	191	0	0	2
4.4645	1	1	1	$\bar{2}$
4.3137	1	2	1	1
4.2786	3	0	2	2
3.9470	999*	2	3	$\bar{1}$
3.9470	*	1	4	$\bar{1}$
3.8244	4	2	0	$\bar{2}$
3.7482	71	1	3	$\bar{2}$
3.6577	168	2	3	1
3.6080	12	0	5	1
3.6080		2	4	0
3.4978	324	1	3	2
3.4073	3	0	4	2
3.3429	141	2	0	2
3.2982	7	3	2	$\bar{1}$
3.2525	3	0	6	0
3.1320	66	0	1	3
3.1320		3	3	0
3.0685	14	2	5	$\bar{1}$
3.0462	4	3	2	1
3.0098	13	2	4	$\bar{2}$
3.0098		1	2	$\bar{3}$
2.9931	17	1	6	$\bar{1}$
2.9723	4	1	5	$\bar{2}$
2.9247	50	2	5	1
2.9247		1	6	1
2.8524	172	0	3	3
2.8427	111	3	4	$\bar{1}$
2.8427		1	5	2
2.8127	5	1	2	3
2.7806	144	2	6	0
2.7710	101	3	3	$\bar{2}$
2.6981	5	1	7	0
2.6855	38	0	6	2
2.6801	32	4	0	0
2.6801	32	3	4	1
2.6548	40	2	3	$\bar{3}$
2.6548	40	4	1	$\bar{1}$
2.5843	2	4	2	0
2.5604	1	2	1	3
2.4827	115	3	3	2
2.4827		4	0	$\bar{2}$
2.4776	159	2	6	$\bar{2}$
2.4776	159	4	3	$\bar{1}$
2.4309	7	2	7	$\bar{1}$
2.4004	37	2	3	3
2.3803	56	1	7	$\bar{2}$
2.3803	56	0	0	4
2.3751	34	1	1	$\bar{4}$
2.3490	3	4	4	0
2.3311	73	2	6	2
2.3311	73	4	3	1
2.3125	7	1	7	2
2.3125		0	2	4
2.2930	45	2	0	$\bar{4}$
2.2930		1	8	1
2.2669	40	1	6	$\bar{3}$
2.2596	23	3	4	$\bar{3}$
2.2452	3	1	3	$\bar{4}$
2.2452		1	1	4
2.2322	1	2	2	$\bar{4}$
2.2145	12	3	5	2
2.2145	12	4	0	2
2.1980	5	3	7	0
2.1850	4	4	1	$\bar{3}$
2.1800	3	1	6	3
2.1568	1	4	2	2
2.1568		2	5	3
2.1350	8	1	3	4
2.1142	40	0	9	1
2.0830	5	4	3	$\bar{3}$
2.0683	84	4	6	0
2.0616	47	3	7	$\bar{2}$
2.0566	9	2	8	$\bar{2}$
2.0502	9	5	1	$\bar{2}$
2.0363	5	5	3	0
2.0290	3	2	2	4
2.0124	9	3	3	$\bar{4}$
2.0124	9	2	7	$\bar{3}$
2.0065	12	3	6	$\bar{3}$
2.0021	9	3	8	$\bar{1}$
1.9871	3	2	9	$\bar{1}$
1.9735	38	4	6	$\bar{2}$
1.9735		5	4	$\bar{1}$
1.9602	5	1	9	$\bar{2}$

d(A)	Int	h	k	l
1.9559	5	1	5	4
1.9469	45	2	9	1
1.9414	25	3	8	1
1.9303	17	1	8	$\bar{3}$
1.9303		4	7	$\bar{1}$
1.9208	9	1	9	2
1.9208		0	6	4
1.9146	5	4	5	$\bar{3}$
1.9146		4	1	3
1.9122	6	4	0	$\bar{4}$
1.8952	2	0	1	5
1.8952		2	7	3
1.8909	5	1	10	$\bar{1}$
1.8838	3	1	2	$\bar{5}$
1.8741	38	2	6	$\bar{4}$
1.8741		1	10	1
1.8672	22	2	1	$\bar{5}$
1.8537	2	5	1	2
1.8537		3	9	0
1.8449	16	4	3	3
1.8384	9	3	6	3
1.8275	29	4	6	2
1.8275		0	3	5
1.8229	17	5	5	$\bar{2}$
1.8157	3	1	7	$\bar{4}$
1.8024	25	2	3	$\bar{5}$
1.8024	25	1	2	5
1.7963	17	5	6	$\bar{1}$
1.7963		3	3	4
1.7903	23	5	3	2
1.7903		0	9	3
1.7867	25	6	0	0
1.7867		1	4	$\bar{5}$
1.7803	10	4	4	$\bar{4}$
1.7697	3	5	4	$\bar{3}$
1.7697		3	9	$\bar{2}$
1.7625	2	3	8	$\bar{3}$
1.7489	68	1	11	0
1.7489		2	6	4
1.7440	38	0	11	1
1.7383	28	2	9	$\bar{3}$
1.7383	28	2	10	$\bar{2}$
1.7353	28	6	3	$\bar{1}$
1.7246	12	6	2	$\bar{2}$
1.7246	12	5	6	1
1.7158	2	2	1	5
1.7158		1	4	5
1.7114	1	0	5	5
1.7081	1	6	1	1
1.7049	2	3	10	$\bar{1}$
1.7049	2	0	8	4
1.6995	3	5	7	0
1.6907	5	2	5	$\bar{5}$
1.6845	26	3	5	4
1.6845	26	4	9	$\bar{1}$
1.6814	14	5	5	2
1.6714	37	4	0	4
1.6714	37	2	8	$\bar{4}$
1.6653	42	3	10	1
1.6653		2	3	5
1.6606	27	2	9	3
1.6606		1	10	$\bar{3}$
1.6580	24	6	3	1
1.6580		5	7	$\bar{2}$
1.6546	15	1	11	$\bar{2}$
1.6546		1	6	$\bar{5}$
1.6484	20	6	4	$\bar{2}$
1.6484	20	4	6	$\bar{4}$
1.6453	11	3	8	3
1.6401	9	5	6	$\bar{3}$
1.6362	28	4	9	1
1.6362		6	5	$\bar{1}$
1.6312	14	1	11	2
1.6262	5	0	12	0
1.6262		1	10	3
1.6099	29	4	3	$\bar{5}$
1.6040	26	6	3	$\bar{3}$
1.6040		6	0	2
1.5968	5	1	6	5
1.5968		1	1	$\bar{6}$
1.5869	16	0	0	6
1.5843	9	5	4	3
1.5843	9	6	2	2
1.5806	6	2	0	$\bar{6}$
1.5806	6	1	12	1
1.5760	4	4	10	0
1.5760		2	5	5
1.5724	3	3	2	5
1.5724		0	7	5
1.5699	3	6	5	1
1.5660	15	6	6	0
1.5660	15	1	9	4
1.5636	14	3	6	$\bar{5}$
1.5636		5	8	1
1.5562	11	2	12	0
1.5562	11	1	3	$\bar{6}$
1.5520	7	3	7	4
1.5496	5	3	10	$\bar{3}$
1.5496	5	0	11	3
1.5439	44	4	9	$\bar{3}$
1.5439		6	6	$\bar{2}$
1.5389	41	0	12	2
1.5351	16	3	11	$\bar{2}$
1.5351	16	4	10	$\bar{2}$
1.5288	2	4	5	$\bar{5}$
1.5238	5	6	5	$\bar{3}$
1.5238	5	6	4	2

ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

82-1031 Wavelength= 1.54056 C

Mo(PO3)3

Molybdenum Phosphate

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.30
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Watson, I.M et al., J. Solid State Chem., 111, 253 (1994)

Sys.: Monoclinic S.G.: Ia (9)

a: 10.819(1) b: 19.515(3) c: 9.609(1) A: 0.5544 C: 0.4924

α: β: 97.740(1) γ: Z: 12 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.299 Dm:

Peak height intensity. R-factor: 0.024. PSC: mC156. Mwt: 332.86. Volume[CD]: 2010.29.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
9.056	1	0	2	0	28.475	66	0	1	3	35.016	1	2	1	3
9.405	1	1	1	0	28.475		3	3	0	36.149	115	3	3	2
10.329	8	0	1	1	29.076	14	2	5	$\bar{1}$	36.149		4	0	$\bar{2}$
14.703	1	1	2	$\bar{1}$	29.293	4	3	2	1	36.226	159	2	6	$\bar{2}$
15.923	49	1	3	0	29.656	13	2	4	$\bar{2}$	36.226	159	4	3	$\bar{1}$
16.490	319	0	3	1	29.656		1	2	$\bar{3}$	36.947	7	2	7	$\bar{1}$
16.490		2	0	0	29.826	17	1	6	$\bar{1}$	37.433	37	2	3	3
18.623	191	0	0	2	30.039	4	1	5	$\bar{2}$	37.761	56	1	7	$\bar{2}$
19.870	1	1	1	$\bar{2}$	30.539	50	2	5	1	37.761	56	0	0	4
20.572	1	2	1	1	30.539		1	6	1	37.847	34	1	1	$\bar{4}$
20.743	3	0	2	2	31.334	172	0	3	3	38.285	3	4	4	0
22.508	999*	2	3	$\bar{1}$	31.443	111	3	4	$\bar{1}$	38.589	73	2	6	2
22.508	*	1	4	1	31.443		1	5	2	38.589	73	4	3	1
23.239	4	2	0	$\bar{2}$	31.787	5	1	2	3	38.912	7	1	7	2
23.718	71	1	3	$\bar{2}$	32.164	144	2	6	0	38.912		0	2	4
24.314	168	2	3	1	32.279	101	3	3	$\bar{2}$	39.257	45	2	0	$\bar{4}$
24.654	12	0	5	1	33.176	5	1	7	0	39.257		1	8	1
24.654		2	4	0	33.335	38	0	6	2	39.728	40	1	6	$\bar{3}$
25.443	324	1	3	2	33.405	32	4	0	0	39.862	23	3	4	$\bar{3}$
26.131	3	0	4	2	33.405	32	3	4	1	40.128	3	1	3	$\bar{4}$
26.643	141	2	0	2	33.733	40	2	3	$\bar{3}$	40.128		1	1	4
27.012	7	3	2	$\bar{1}$	33.733	40	4	1	$\bar{1}$	40.372	1	2	2	$\bar{4}$
27.399	3	0	6	0	34.681	2	4	2	0	40.709	12	3	5	2

2θ	Int	h	k	l
40.709	12	4	0	2
41.028	5	3	7	0
41.284	4	4	1	$\bar{3}$
41.383	3	1	6	3
41.848	1	4	2	2
41.848		2	5	3
42.296	8	1	3	4
42.734	40	0	9	1
43.404	5	4	3	$\bar{3}$
43.729	84	4	6	0
43.878	47	3	7	$\bar{2}$
43.991	9	2	8	$\bar{2}$
44.135	9	5	1	$\bar{2}$
44.453	5	5	3	0
44.622	3	2	2	4
45.008	9	3	3	$\bar{4}$
45.008	9	2	7	$\bar{3}$
45.148	12	3	6	$\bar{3}$
45.255	9	3	8	$\bar{1}$
45.615	3	2	9	$\bar{1}$
45.948	38	4	6	$\bar{2}$
45.948		5	4	$\bar{1}$
46.276	5	1	9	$\bar{2}$
46.384	5	1	5	4
46.611	45	2	9	1
46.751	25	3	8	1
47.035	17	1	8	$\bar{3}$
47.035		4	7	$\bar{1}$
47.282	9	1	9	2
47.282		0	6	4
47.445	5	4	5	$\bar{3}$
47.445		4	1	3
47.510	6	4	0	$\bar{4}$
47.960	2	0	1	5
47.960		2	7	3
48.078	5	1	10	$\bar{1}$
48.269	3	1	2	$\bar{5}$
48.536	38	2	6	$\bar{4}$
48.536		1	10	1
48.726	22	2	1	$\bar{5}$
49.105	2	5	1	2
49.105		3	9	0
49.355	16	4	3	3
49.541	9	3	6	3
49.855	29	4	6	2
49.855		0	3	5
49.990	17	5	5	$\bar{2}$
50.202	3	1	7	$\bar{4}$
50.600	25	2	3	$\bar{5}$
50.600	25	1	2	5
50.783	17	5	6	$\bar{1}$
50.783		3	3	4
50.964	23	5	3	2
50.964		0	9	3
51.076	25	6	0	0
51.076		1	4	$\bar{5}$
51.273	10	4	4	$\bar{4}$
51.603	3	5	4	$\bar{3}$
51.603		3	9	$\bar{2}$
51.828	2	3	8	$\bar{3}$
52.263	68	1	11	0
52.263		2	6	4
52.419	38	0	11	1
52.606	28	2	9	$\bar{3}$
52.606	28	2	10	$\bar{2}$
52.703	28	6	3	$\bar{1}$
53.055	12	6	2	$\bar{2}$
53.055	12	5	6	1
53.350	2	2	1	5
53.350		1	4	5
53.497	1	0	5	5
53.609	1	6	1	1
53.717	2	3	10	$\bar{1}$
53.717	2	0	8	4
53.901	3	5	7	0
54.206	5	2	5	$\bar{5}$
54.420	26	3	5	4
54.420	26	4	9	$\bar{1}$
54.529	14	5	5	2
54.882	37	4	0	4
54.882	37	2	8	$\bar{4}$
55.103	42	3	10	1
55.103		2	3	5
55.270	27	2	9	3
55.270		1	10	$\bar{3}$
55.364	24	6	3	1
55.364		5	7	$\bar{2}$
55.490	15	1	11	$\bar{2}$
55.490		1	6	$\bar{5}$
55.716	20	6	4	$\bar{2}$
55.716	20	4	6	$\bar{4}$
55.829	11	3	8	3
56.023	9	5	6	$\bar{3}$
56.166	28	4	9	1
56.166		6	5	$\bar{1}$
56.357	14	1	11	2
56.544	5	0	12	0
56.544		1	10	3
57.170	29	4	3	$\bar{5}$
57.398	26	6	3	$\bar{3}$
57.683	5	1	6	5
57.683		1	1	$\bar{6}$
58.077	16	0	0	6
58.181	9	5	4	3
58.181	9	6	2	2
58.328	6	2	0	$\bar{6}$
58.328	6	1	12	1
58.517	4	4	10	0
58.517		2	5	5
58.662	3	3	2	5
58.662		0	7	5
58.767	3	6	5	1
58.928	15	6	6	0
58.928	15	1	9	4
59.027	14	3	6	$\bar{5}$
59.027		5	8	1
59.336	11	2	12	0
59.336	11	1	3	$\bar{6}$
59.510	7	3	7	4
59.612	5	3	10	$\bar{3}$
59.612	5	0	11	3
59.856	44	4	9	$\bar{3}$
59.856		6	6	$\bar{2}$
60.070	41	0	12	2
60.233	16	3	11	$\bar{2}$
60.233	16	4	10	$\bar{2}$
60.509	2	4	5	$\bar{5}$
60.728	5	6	5	$\bar{3}$
60.728	5	6	4	2

ICDD® . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved

ANEXO B: Tamaño de cristal a partir de los difractogramas de XRD.

La dimensión media de los cristalitos de MoP en la dirección normal a los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$ se estimo con la ecuación de Scherrer (9) a partir de los difractogramas de XRD de la *Fig. 29*. Se escogieron estos picos justamente para comparar con el tamaño del cristal observado por HRTEM (Fig. 32), ya que esas fueron las dos familias de planos identificadas. En las *Figs. 36* y *37* se observa la anchura B medida directamente del espectro experimental de MoP para una de las muestras (M22). Se tomo el nivel de referencia como la región mas baja en todo el espectro (línea punteada).

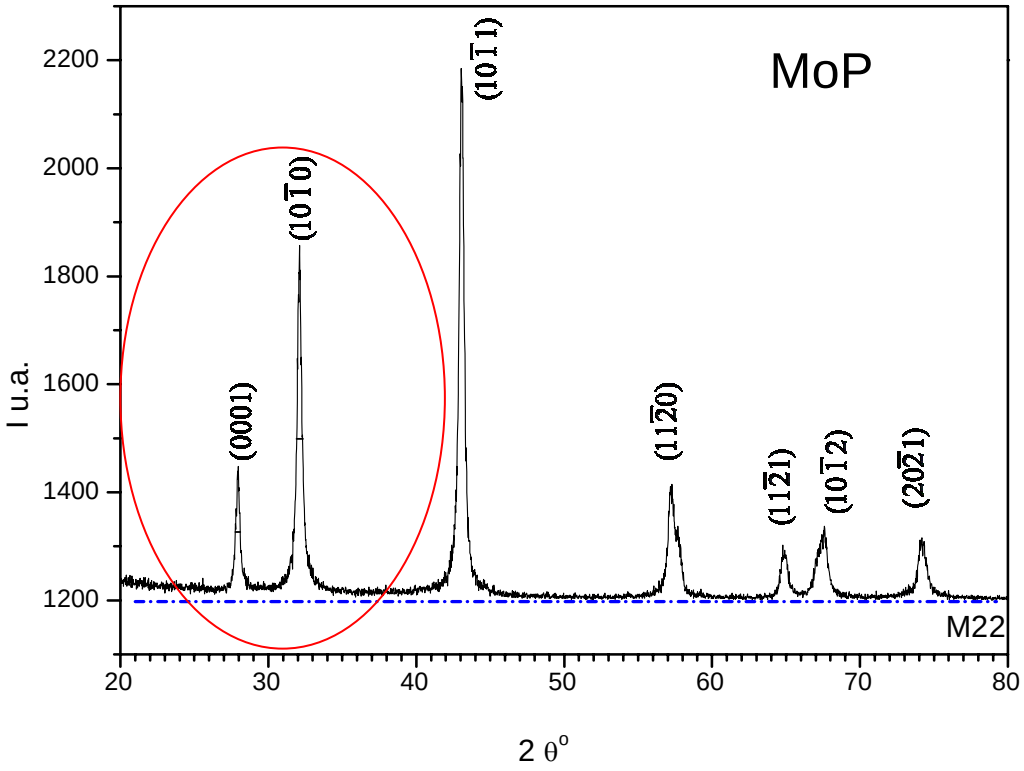

Figura 36. Selección del nivel de referencia (línea punteada) para medir la altura de los máximos de difracción de interés (encerrados).

Con respecto al nivel de referencia se midió el máximo de intensidad en los picos de interés, por eso en los valores de 2θ más bajos la línea de referencia no alcanza a tocar la base de los picos correspondientes como se observa en las *Figs. 36* y *37.*

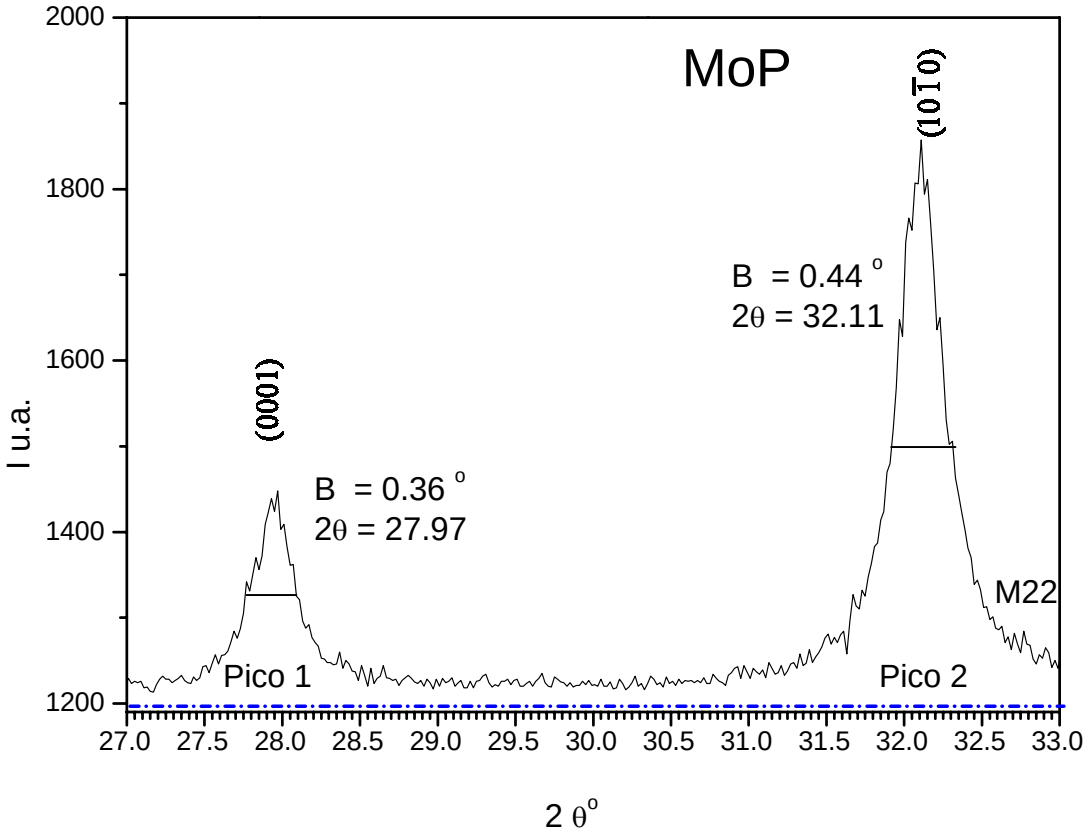

Figura 37. Anchura B medida a la mitad de la altura en los máximos de difracción (0001) y (10$\bar{1}$0) *del MoP. (Muestra M22)*

La variación de la anchura B del máximo difractado en función del tamaño de los cristalitos se presenta en la *Fig. 38* (Bermudez Polonio, 1995; Jenkins y Snyder, 1981).

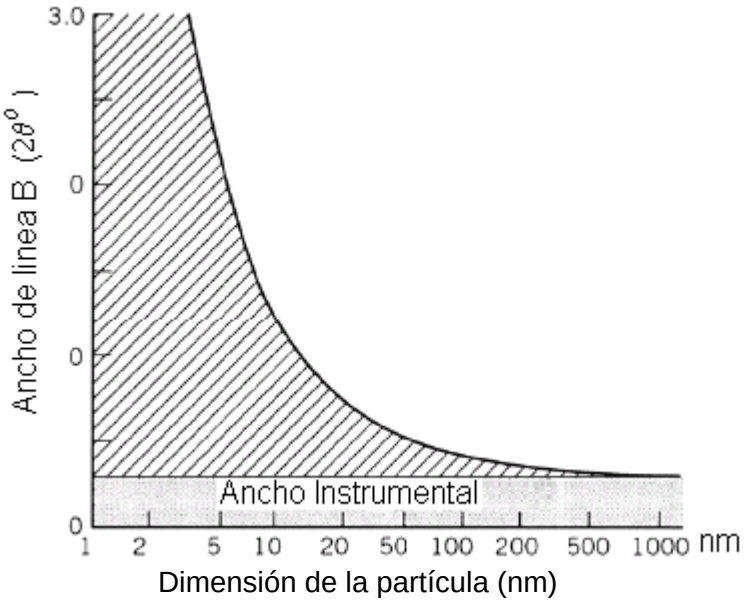

Figura 38. Variación de la anchura del máximo de difracción, en función del tamaño de los cristalitos. (Bermudez Polonio, 1995; Jenkins y Snyder, 1981).

Se observa que por debajo de 1000nm (1μm) el ancho de línea observado comienza a ser significativo con respecto al ancho inherente al instrumento. En este trabajo, el rango de valores medidos para el ancho B del pico y las dimensiones promedio de los cristalitos de MoP (*tabla VIII*) concuerdan con los rangos correspondientes en la *Fig. 38* para esas dimensiones de partícula, 25.21nm y 18.49 nm en la dirección normal a los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$ respectivamente.

Tabla VIII. Dimensión media de los cristalitos de MoP calculada en la direcciones normales a los planos (0001) *y* $(10\bar{1}0)$ *con la ecuación de Scherrer (picos 1 y 2 respectivamente).*

muestra	pico	B	β	θ °	D_{hkl} (nm)
4	*1*	*0.44*	*0.34*	*13.95*	*24.07*
	2	*0.57*	*0.47*	*16.02*	*17.58*
14	*1*	*0.45*	*0.35*	*13.95*	*23.39*
	2	*0.55*	*0.45*	*16.00*	*18.36*
15	*1*	*0.44*	*0.34*	*13.95*	*24.07*
	2	*0.55*	*0.45*	*16.02*	*18.37*
17	*1*	*0.43*	*0.33*	*13.95*	*24.80*
	2	*0.60*	*0.50*	*15.95*	*16.52*
18	*1*	*0.41*	*0.31*	*13.95*	*26.40*
	2	*0.58*	*0.48*	*16.05*	*17.22*
20	*1*	*0.45*	*0.35*	*13.97*	*23.39*
	2	*0.58*	*0.48*	*16.06*	*17.22*
21	*1*	*0.44*	*0.34*	*13.95*	*24.07*
	2	*0.55*	*0.45*	*16.02*	*18.37*
22	*1*	*0.36*	*0.26*	*13.99*	*31.49*
	2	*0.44*	*0.34*	*16.06*	*24.31*

La variación de la precisión conforme aumenta el tamaño de los cristalitos se muestra en la *tabla IX*, donde se observa que el intervalo confiable de aplicación del procedimiento se extiende a cristalitos con tamaños medios comprendidos entre unos 5 nm y 500 nm.

Tabla IX. Variación de la precisión conforme aumenta el tamaño de los cristalitos.

Tamaño (nm)	Error (nm)	Error (%)
8.2	± 0.1	1.2
29	± 1.2	4.1
68	± 6.3	9.3
161.2	± 31.3	19.4
623	± 299	48

ANEXO C: Ajuste de los espectros de EELS

Es posible ajustar y comparar entre si un conjunto de espectros de EELS adquiridos para un mismo compuesto y que presentan un corrimiento como el que se observa en la *Fig. 39.* Este conjunto de espectros es el original, sin ajustes, correspondiente a la *Fig. 30.* En particular, el ajuste es relativamente sencillo cuando al examinar las primeras derivadas en cada uno se observa un corrimiento similar entre los mismos puntos, lo cual significa que el corrimiento se originó en la adquisición de los mismos. De no ser así, el procedimiento puede ser mucho más complicado.

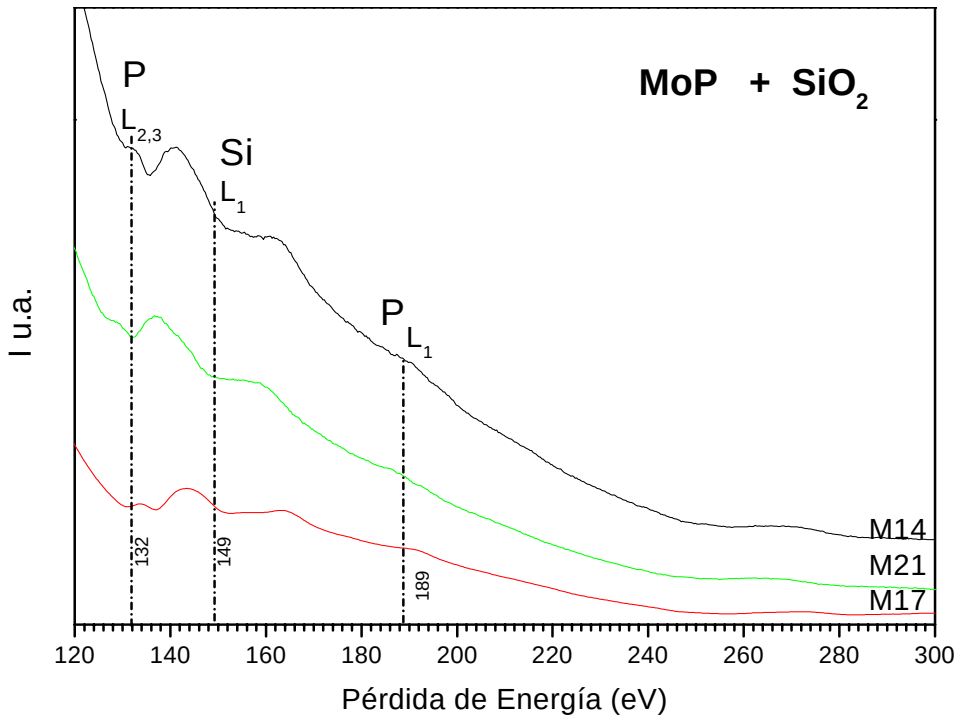

Figura 39. Corrimiento entre espectros de EELS del MoP.

En la *Fig. 40.* se muestran las primeras derivadas de los espectros de la *Fig. 39* se comparan los corrimientos entre mínimos (es decir, los máximos en el espectro original). Nótese que el corrimiento es prácticamente el mismo para el par de mínimos mostrados en los tres espectros.

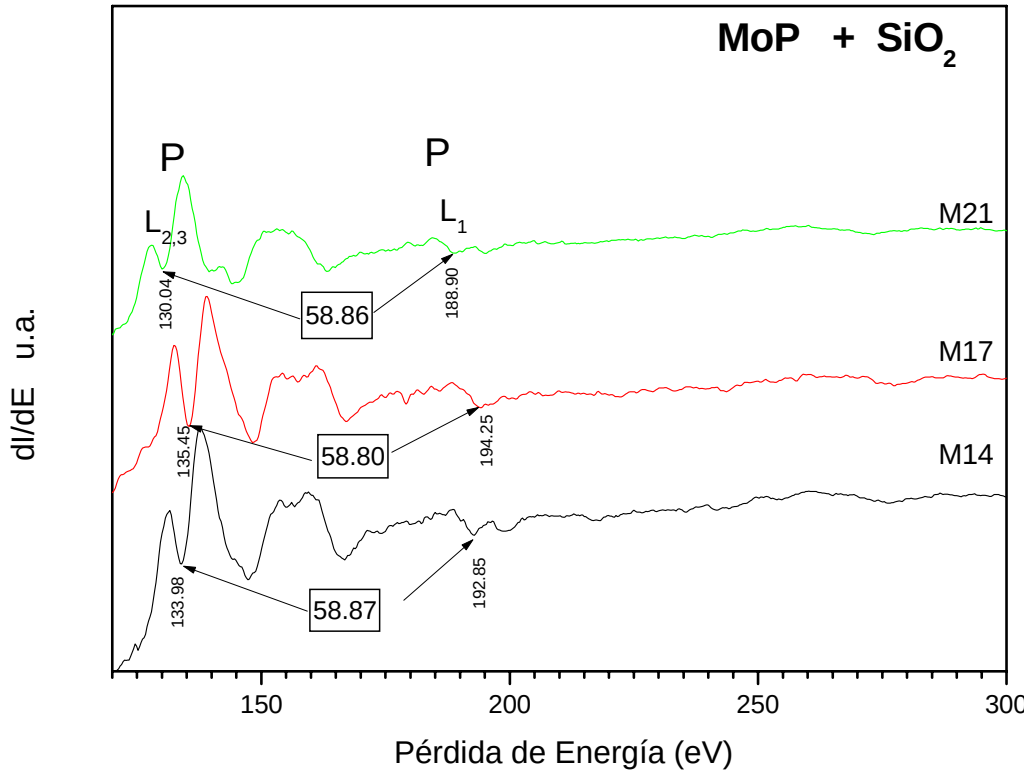

Figura 40. Criterio de la primera derivada: corrimiento entre mínimos.

El ajuste con las gráficas de la primera derivada se hizo con respecto al espectro cuyos mínimos *(Fig. 40)* se acercan por la derecha a las energías de referencia en el atlas de EELS (líneas punteadas en la *Fig.39*), ya que los bordes de ionización se encuentran antes de los máximos (Williams, 1996; *Disko et al.*, 1992).

La identificación de los bordes de ionización en los espectros ya ajustados se hizo con el criterio de la segunda derivada en donde se buscan los puntos de inflexión cercanos a los valores de referencia del atlas de EELS. El procedimiento del ajuste e identificación se hizo analizando las tablas de datos de la segunda derivada para detectar los cambios de signo, esto se hizo con ayuda del programa Origin 6.1.

El resultado final del ajuste e identificación para este caso se puede observar en la *Fig. 30.* De igual manera se procedió con los espectros de la *Fig. 31.*