

ELS PREMIS NOBEL

DE L'ANY 2007

SOBRE EL

PREMI NOBEL DE QUÍMICA

CONCEDIT A

GERHARD ERTL,

A CÀRREC DE JORDI LLORCA,

DE L'INSTITUT DE TÈCNIQUES ENERGÈTIQUES

DE LA UNIVERSITAT POLITÈCNICA

DE CATALUNYA

RESUM

La indústria química i els sistemes naturals són plens de reaccions químiques que es produeixen a les superfícies de sòlids que actuen de catalitzadors. El Premi Nobel de Química d'enguany ha estat atorgat a Gerhard Ertl com a reconeixement d'una llarga trajectòria científica dedicada a l'estudi de *com i perquè* s'originen aquestes reaccions i, sobretot, per haver estat a l'avantguarda en l'ús de mètodes d'estudi innovadors. Un dels principals objectius dels estudis fonamentals en el camp de la catalisi heterogènia és esbrinar la naturalesa i el comportament dels centres actius d'una superfície sòlida en una reacció determinada. Això resulta molt difícil, perquè les superfícies no estan mai netes en condicions normals i perquè la imperfecció inherent dels sòlids origina llocs a les superfícies amb reactivitats químiques molt diferents. Gràcies a les noves possibilitats que ofereixen la nanotecnologia i les tècniques d'estudi d'alt buit, estem aprenent a desgranar no només els centres actius d'un catalitzador sòlid, sinó també els mecanismes de les reaccions químiques que es produeixen a la seva superfície.

42

PARAULES CLAU: catalisi, superfícies sòlides, centres actius, interaccions entre gasos i sòlids, reactivitat, adsorció, nanopartícules, nanotecnologia.

ABSTRACT

The chemical industry and the natural systems are full of chemical reactions that take place on the solid surfaces that act as catalysts. This year's Nobel Prize in Chemistry has been

awarded to Gerhard Ertl in recognition of a long scientific trajectory devoted to the study of *how* and *why* these reactions take place and, especially, for being avant-garde in the use of innovative methods. One of the main goals of basic research in the field of heterogeneous catalysis is to find out the nature and behavior of the active centers of a solid surface in a given reaction. This is very difficult because, in normal conditions, surfaces are never clean and because the inherent imperfection of solids originates areas on the surfaces with very different chemical reactivity. Thanks to the new possibilities that nanotechnology offers and to high-vacuum techniques, we are beginning to unravel not only the active centers of a solid catalyst, but also the mechanisms of the chemical reactions that take place on its surface.

KEYWORDS: catalysis, solid surfaces, active centers, gas-solid interactions, reactivity, adsorption, nanoparticles, nanotechnology.

43

EL PREMI NOBEL DE QUÍMICA DE L'ANY 2007

...and you must be patient, you must be
patient, this is very important.
Gerhard ERTL

L'estudi de les reaccions químiques entre gasos que es produeixen a la superfície dels sòlids constitueix un dels aspectes més importants de la catàlisi heterogènia. Gairebé tots els processos químics industrials tenen etapes en les quals són necessaris els catalitzadors. La síntesi industrial de l'amoníac a partir de nitrogen de l'aire i hidrogen sobre un catalitzador de ferro, per exemple, permet fabricar prou fertilitzants per garantir l'explotació actual del sòl al món —Fritz Haber i Carl

Bosch van rebre el Premi Nobel de Química, el 1918 i el 1931, respectivament, gràcies als seus treballs sobre aquesta reacció. De la mateixa manera, el nostre entorn és ple de processos en els quals s'originen reaccions amb gasos per la presència de catalitzadors sòlids. En són exemples la corrosió atmosfèrica dels metalls, els convertidors catalítics dels vehicles que minimitzen les emissions nocives dels motors de combustió, la degradació de la capa d'ozó sobre la superfície de cristalls de gel a l'estratosfera, etc. Aquest any, la Reial Acadèmia Sueca de Ciències s'ha fet ressò dels avenços realitzats per l'alemany Gerhard Ertl en l'estudi de les interaccions entre gasos i sòlids al laboratori amb tècniques d'alt buit durant tota la seva trajectòria científica i li ha atorgat el Premi Nobel de Química.

Gerhard Ertl va ser el director del Departament de Química Física de l'Institut Fritz Haber de la Societat Max Planck, a Berlín, des del 1986 fins al 2004, quan es va retirar. L'anunci de la concessió del Premi Nobel de Química es va fer el 10 d'octubre, el mateix dia que feia setanta-un anys. Abans, el 1998, Gerhard Ertl ja va ser guardonat amb el Premi Wolf de Química juntament amb Gabor A. Somorjai, de la Universitat de Califòrnia a Berkeley, un altre estudiós de les interaccions entre gasos i superfícies sòlides enfocades a la catàlisi.



FIGURA 1. Gerhard Ertl. (Foto: Institut Fritz Haber.)

La *catàlisi heterogènia*, de la mateixa manera que moltes altres àrees de la química, ha avançat molt els darrers anys gràcies a investigadors com Gerhard Ertl, que han sabut utilitzar les tècniques instrumentals més modernes i innovadores per desgranar problemes concrets molt ben definits. En condicions normals, la superfície d'un sòlid mai no està neta d'espècies químiques adsorbides i mai no és perfecta pel que fa a l'estructura. Cadascun dels àtoms de la superfície d'un sòlid xoca uns cent milions de vegades per segon amb el gas que l'envolta! Això fa que sigui del tot necessari utilitzar tècniques d'alt buit per estudiar en detall les diferents etapes d'una reacció química que es produeixi a la superfície d'un catalitzador i per conèixer la naturalesa i la interacció de les espècies que en resulten en aquesta superfície. Una de les qüestions més fonamentals i importants alhora de la catàlisi heterogènia, que ha ocupat gran part de l'activitat de Gerhard Ertl, ha estat identificar i quantificar els centres actius d'una superfície sòlida en una reacció química. S'entén per *centre actiu* la regió tridimensional específica d'un catalitzador que fa que s'origini una reacció determinada. Totes les formulacions dels catalitzadors i els mètodes de preparació i activació d'aquests s'adrecen a l'obtenció d'uns determinats centres actius que siguin els òptims per a la reacció desitjada. Ara bé, com es pot saber quins són realment els centres actius en la superfície d'un sòlid? Quines en són les característiques? Veurem amb uns quants exemples algunes de les peculiaritats que poden influir més a l'hora d'esbrinar, identificar i localitzar els centres actius d'un catalitzador en una reacció química, i com el treball de Gerhard Ertl ha contribuït de manera molt important a respondre una bona part d'aquestes preguntes.

ÉS UNA QÜESTIÓ DE GRANDÀRIA?

El fenomen catalític es produeix a la capa més externa del catalitzador, tot i que en les reaccions en les quals els àtoms de la superfície del sòlid participen directament, les capes atòmiques no exposades directament a la fase gasosa també hi poden contribuir. Per tant, hom pot suposar que el millor catalitzador és aquell que té el nombre més gran possible d'àtoms exposats a la superfície o, el que és equivalent, aquell en què les partícules actives són més petites. És el que en catàlisi heterogènia s'anomena *dispersió* i que usualment es mesura de manera directa amb tècniques derivades de la microscòpia electrònica de transmissió o amb tècniques indirectes relacionades amb les propietats d'adsorció de determinades molècules, com ara el CO i el H₂.

46

En la figura 2 es mostra com varia la dispersió teòrica d'un catalitzador amb el diàmetre de les seves partícules. S'hi observa que els valors de dispersió més elevats es troben en les partícules petites i que aquests valors disminueixen de manera

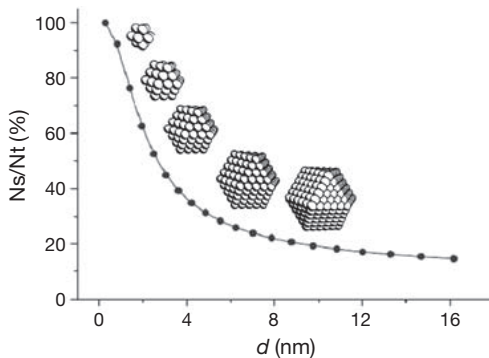


FIGURA 2. Variació dels valors de dispersió de les nanopartícules (nombre d'àtoms exposats a la superfície respecte al nombre d'àtoms totals) en funció de la grandària.

molt important en augmentar-ne la grandària fins a uns 8 nm, quan la dispersió és lleugerament superior al 20 %. Per aquest motiu, les estratègies de preparació de catalitzadors s'adrecen a obtenir partícules nanomètriques, de dimensions homogènies i separades les unes de les altres. Així, en la majoria dels casos, els catalitzadors sòlids comprenen partícules de dimensions nanomètriques ancorades a un suport (típicament un òxid inorgànic) que, tot sigui dit, a més de proveir un medi de dispersió i estabilització per a les nanopartícules, també pot participar en la reacció i la creació de centres actius, depenent de les seves característiques àcid-base i redox, fonamentalment.

Els mètodes de preparació s'han perfeccionat molt en els darrers anys i han fet possible el disseny racional de catalitzadors amb partícules d'unes dimensions concretes que permeten avaluar l'efecte de la seva grandària en una reacció determinada. Com a exemple, en la figura 3 es mostren nanopartícules d'or obtingudes fent ús de micelles inverses amb una distribució homogènia de grandària, al voltant d'1,8 nm de diàmetre.

47

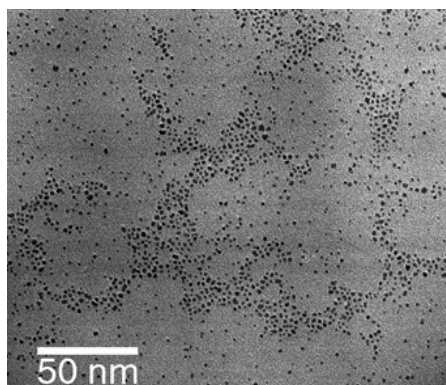
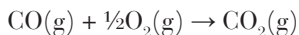


FIGURA 3. Nanopartícules de Au de ~1,8 nm de grandària obtingudes fent ús de micelles inverses a partir de HAuCl_4 , $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^+$ i $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$.

Una reacció «aparentment» senzilla (més endavant explicarem com els treballs de Gerhard Ertl demostren que precisament aquesta reacció no és «gens» senzilla) que permet estudiar l'efecte de la grandària de partícula és l'oxidació del monòxid de carboni:



Aquesta reacció té una importància cabdal en els convertidors catalítics dels vehicles amb motor de combustió i altres sistemes tecnològicament molt importants, com ara la purificació d'hidrogen en piles de combustible. Doncs bé, quan s'estudia aquesta reacció amb catalitzadors de Au s'observa que la grandària de les partícules té un efecte determinant en la conversió del CO (figura 4).

48

En particular, només aquells catalitzadors amb partícules de Au inferiors als *ca.* 10 nm es mostren actius en la reacció, i d'aquests, els que contenen partícules per sota els 3-4 nm de diàmetre es mostren extremadament actius. Aquesta activitat excepcional fa que els catalitzadors de Au es puguin utilitzar fins i tot a pressió atmosfèrica i temperatura ambient. Ara bé, si l'activitat fos només una qüestió de grandària, aleshores, en emprar un nombre més elevat de partícules grans per reproduir exactament la mateixa superfície exposada per un nombre determinat de partícules petites, hauríem d'esperar els mateixos resultats en tots dos casos; però els experiments demostren que això no és així. Per tant, si bé és cert que la grandària és un aspecte molt important per aconseguir una activitat el més gran possible amb la mínima quantitat de catalitzador, no és el que necessàriament determina la naturalesa dels centres actius. La inusual activitat que mostren les partícules d'or inferiors als ~4 nm de diàmetre en la reacció d'oxidació del CO es creu que està relacionada amb els fenòmens quàntics que ja es comencen a manifestar en aquestes

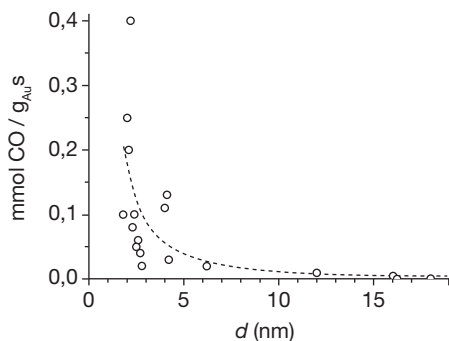


FIGURA 4. Variació de l'activitat de nanopartícules de Au sustentades en la reacció d'oxidació del CO en funció de la grandària. Les partícules de grandària inferior als ~4 nm mostren una activitat extraordinària.

dimensions (les partícules sòlides comencen a mostrar nivells discrets d'energies en lloc de bandes electròniques), de manera que el comportament catalític no només el determina el nombre d'àtoms exposats a la superfície, sinó que també hi participen molts altres factors, com veurem a continuació.

49

ÉS UNA QÜESTIÓ DE GEOMETRIA?

Més enllà d'una anàlisi purament morfològica, les partícules d'un catalitzador mostren sovint un tipus de plans cristal·logràfics de manera preferent. Els plans exposats poden exercir una influència decisiva en una reacció química, ja que la coordinació dels reactius sobre els diferents plans pot ser molt diversa, i, per tant, la seva reactivitat també. La geometria i la naturalesa dels plans exposats responen en gran mesura a la tendència a minimitzar la relació superfície/volum de les partícules i a factors energètics. Considerem, per exemple, un empaquetament cúbic compacte. Es pot calcular que els plans

cristal·logràfics de mínima energia són els de la família {111}, seguits dels {100} i {110}. Llavors la geometria de les partícules de mínima energia és la d'un octàedre, ja que té vuit cares de tipus {111} (figura 5). Ara bé, aquesta geometria no és gaire estable des del punt de vista de la relació superfície/volum, de manera que fàcilment (per exemple, en escalfar les partícules) la geometria esdevé la d'un octàedre truncat, on es generen sis cares {100} a més de les vuit cares {111} inicials (figura 5). Ambdues geometries, la de l'octàedre i l'octàedre truncat, poden tenir un comportament catalític molt diferent.

Tornem a l'exemple de l'oxidació del CO, aquest cop sobre l'òxid de ceri (CeO_2). L'òxid de ceri és un dels components dels convertidors catalítics dels vehicles amb motor de combustió que s'utilitzen per evitar l'emissió de gasos nocius a l'atmosfera. El ceri presenta dos estats d'oxidació (Ce^{IV} i Ce^{III}) i a la xarxa cúbica del CeO_2 els dos estats d'oxidació es bescanvien de manera fàcil segons quina sigui la pressió parcial de l'oxigen. Com a resultat, el CeO_2 és un material amb una gran capacitat d'emmagatzematge d'oxigen i ideal per a la reacció d'oxidació del CO. El mecanisme de la reacció a la superfície del CeO_2 es produeix a través de la creació de vacants d'oxigen a la xarxa cristal·lina del CeO_2 . Primer s'adsorbeix la molècula de CO a la superfície del CeO_2 , aquest s'oxida a CO_2 amb un àtom d'oxigen de la xarxa i finalment l'oxigen molecular es dissocia i restitueix la vacant d'oxigen creada a la xarxa. Doncs bé, la reactivitat del CeO_2 està molt determinada pel tipus de pla exposat. Les partícules estrictament octaèdriques de CeO_2 que només mostren els plans de la família {111}, que són els de mínima energia, són també les menys reactives, mentre que les partícules que mostren plans {100} a la superfície (octàedres truncats) són força més actives en l'oxidació del CO.

De la mateixa manera, hi ha moltes altres reaccions que són sensibles a l'estructura dels plans cristal·logràfics exposats

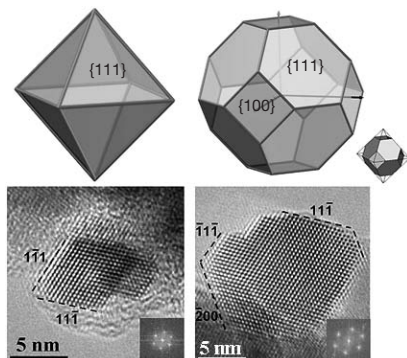


FIGURA 5. Octàedre (esquerra) i octàedre truncat (dreta). Els plans exposats en les partícules dels catalitzadors depenen de factors energètics i geomètrics. En el cas del CeO_2 , a mesura que s'augmenta la temperatura de síntesi s'afavoreix la geometria d'octàedre truncat i apareixen plans {100} a més dels {111} de l'octàedre regular, segons es desprèn de les imatges obtingudes per microscòpia electrònica d'alta resolució. Els plans {100} són més actius que els {111} en l'oxidació de CO.

a la superfície dels catalitzadors. En general, la majoria de les reaccions que impliquen la ruptura o la formació d'enllaços C-C, N-N i C-O (com ara la síntesi de l'amoniac a partir del N_2 i el H_2 , la hidrogenòlisi dels hidrocarburs, la hidrogenació del CO, etc.) són sensibles a l'estructura, mentre que la majoria de les reaccions que impliquen la ruptura o la formació d'enllaços C-H, O-H i H-H no ho són, perquè, en aquest cas, la geometria de la superfície no afecta tant la coordinació dels reactius.

ÉS UNA QÜESTIÓ DE RECONSTRUCCIÓ DE LA SUPERFÍCIE?

Les superfícies dels sòlids poden arribar a ser molt inestables des del punt de vista estructural, cosa que encara en fa més difícil i fonedís l'estudi. Ja no només les partícules dels catalit-

zadors poden canviar de geometria en funció de petits canvis en els mètodes de preparació, sinó que la seva superfície pot canviar també per fenòmens de relaxació i reconstrucció per l'efecte de petites quantitats d'additius o, fins i tot, per la mateixa adsorció dels reactius durant la reacció. Per explicar-ho farem servir dues de les reaccions que Gerhard Ertl ha estudiat més a fons: la síntesi de l'amoniac i l'oxidació del CO; ambdues, ja ho hem dit, de gran importància econòmica i mediambiental.

Hi ha reaccions químiques entre gasos que s'originen a la superfície dels sòlids amb règims cinètics oscil·lants, cosa que s'explica tenint en compte que es tracta de sistemes dinàmics no lineals. L'oxidació del CO amb oxigen sobre una superfície de platí n'és una (figura 6). Ertl ha dedicat una bona part de la seva activitat científica a estudiar aquesta reacció, i per fer-ho ha utilitzat mètodes experimentals nous en què l'observació dels fenòmens que es produeixen a la superfície del platí gairebé no interfereix en aquest comportament oscil·lant. Ens referim a mètodes de baixa energia en sistemes d'alt buit com, per exemple, la difracció d'electrons de baixa

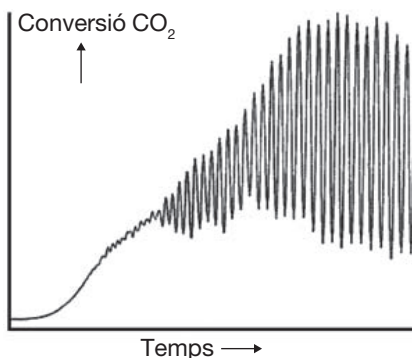


FIGURA 6. Comportament oscil·lant en la producció de CO_2 a partir de l'oxidació de CO sobre una superfície de Pt{110} a 200°C i $4 \cdot 10^{-5}$ mbar.

energia (LEED), que permet estudiar canvis estructurals, i la microscòpia electrònica de fotoemissió (PEEM), que dóna informació sobre la funció de treball de la superfície en condicions de reacció i, per tant, sobre les espècies que hi són adsorbides.

El que Gerhard Ertl ha demostrat és que la superfície de Pt pateix una reconstrucció constant, induïda per la mateixa adsorció dels reactius, CO i O₂. Fixem-nos en les superfícies {100} i {110} reactives del Pt. Aquestes superfícies es reconstrueixen amb certa facilitat per reduir la tensió dels àtoms que es troben exposats directament als gasos i que tenen nombres de coordinació baixos (figura 7).

Resulta, però, que el CO s'adsorbeix de manera preferent a les superfícies no modificades i, assolit un determinat recobriment de la superfície pel CO, la diferència en l'energia d'adsorció és suficient per causar que la superfície reconstruïda torni a l'estat inicial. Quan passa això, l'oxigen també s'adsorbeix amb més facilitat a la superfície de Pt, i la velocitat de

53

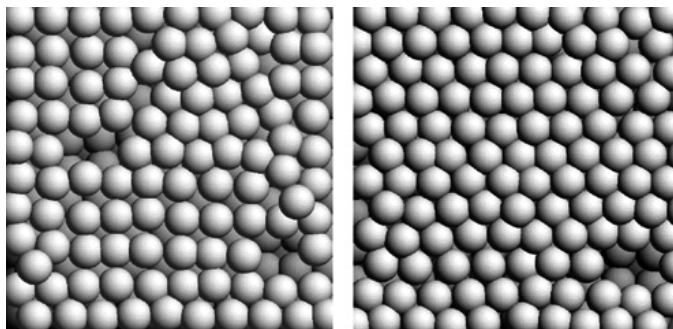
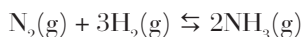


FIGURA 7. Esquema d'una superfície de Pt{100}, abans (esquerra) i després (dreta) d'experimentar un procés de reconstrucció per tal de minimitzar-ne l'energia. En contacte amb el CO, però, la superfície torna a l'estat inicial (sense reconstrucció) i això provoca que la reacció d'oxidació del CO sobre Pt tingui un comportament cinètic oscil·lant.

la reacció entre el CO i el O₂ adsorbits augmenta ràpidament per donar CO₂. Però llavors el recobriments de la superfície de Pt disminueix, i les superfícies {100} i {110} es tornen a reconstruir! Això origina un règim cinètic oscil·lant i, a més, comporta la formació de dominis rics en CO o O₂, que es poden visualitzar de manera directa per PEEM (figura 8).

L'altra reacció en què Gerhard Ertl ha treballat més i la que, sens dubte, li ha reportat més reconeixement és la síntesi de l'amoniac a partir d'hidrogen i nitrogen moleculars:



Aquesta reacció és molt important des del punt de vista tecnològic, ja que la major part dels fertilitzants que s'utilitzen arreu es fabriquen actualment a partir de l'amoniac (se'n produeixen anualment més de 150 milions de tones). La reacció es du a terme a uns 300 bar i 500 °C i el catalitzador que s'hi empra és ferro amb additius, principalment Al₂O₃ i K₂O (i, de menor importància, CaO, MgO i SiO₂). Curiosament una formulació gairebé idèntica és la que Haber i Bosch van introduir el 1913 en el procés industrial després d'haver

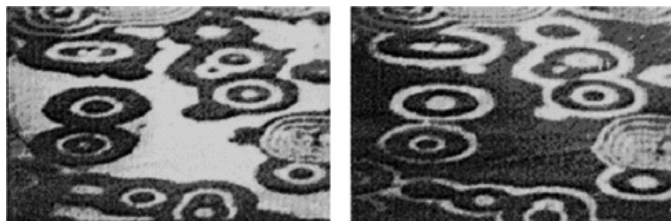


FIGURA 8. Imatges de microscòpia electrònica de fotoemissió corresponents a una superfície de Pt sobre la qual té lloc la reacció d'oxidació del CO. Els llocs on s'adsorbeix el CO queden de color fosc, mentre que els llocs on s'adsorbeix el O₂ queden de color clar a les imatges, que s'han enregistrat amb 10 s de diferència (Institut Fritz Haber). Les fotografies corresponen a un ample d'uns 100 µm.

provat milers de catalitzadors diferents i observar que el millor era un mineral de ferro suec (que després es va veure que contenia impureses d'òxid d'alumini i metalls alcalins i alcalinoterrius!). L'etapa limitant de la reacció se sap que és la dissociació de les molècules de nitrogen coordinades a la superfície del catalitzador; les molècules d'hidrogen es dissocien de manera fàcil. Per això, només els metalls capaços de dissociar N_2 són catalíticament actius en aquesta reacció. A més, cal que els àtoms de nitrogen resultants es coordinin de manera prou forta a la superfície del catalitzador, per assegurar-ne així una concentració alta a la superfície i que la reacció continuï, però tampoc tan forta que bloquegi els centres actius.

Com sempre passa en la catàlisi, tot és una qüestió de compromisos. En la primera sèrie dels metalls de transició (els més econòmics per a usos industrials), els elements del principi de la sèrie (Cr, Mn...) interaccionen amb el N_2 de manera massa feble, mentre que els elements del final de la sèrie (Co, Ni...) ho fan de manera massa forta. El compromís es troba en el Fe. En la síntesi industrial de l'amoniac s'utilitzen com a precursors del Fe del catalitzador òxids de ferro (fonamentalment Fe_3O_4), que posteriorment se sotmeten a un procés d'activació per reducció. Es formen aleshores petites partícules de ferro metàl·lic i un sistema extens de porus interconnectats. En aquest procés els additius exerceixen un paper determinant. L'òxid d'alumini actua de promotor estructural i té dos efectes principals. D'una banda, participa en la formació de l'estructura porosa i garanteix que es mantingui una àrea superficial de $10\text{-}20\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, i, de l'altra, provoca la reconstrucció de la superfície de les partícules amb el vapor d'aigua que es genera durant el procés de reducció del mineral de ferro, fent que restin exposats de manera preferent els plans cristal·logràfics del tipus $\{111\}$ i $\{211\}$. En aquest cas, la reconstrucció de les cares cristal·logràfiques de les partícules de Fe es produeix durant la preparació del catalitzador i es manté durant

la reacció de síntesi de l'amoníac, la qual cosa dóna lloc a un comportament cinètic lineal. Això és diferent que el que passa en la reacció d'oxidació del CO sobre el Pt, en la qual la reconstrucció de la superfície és determinada per la pressió parcial dels reactius durant el transcurs de la reacció, que origina el comportament oscil·lant que ja hem discutit. Les superfícies {111} i {211} del Fe són molt més actives que les dels tipus {100}, {210} i {110}, possiblement per la presència d'àtoms amb nombre de coordinació 7. No deixa de ser suggeridor que els centres actius de la nitrogenasa, el complex enzimàtic dels microorganismes responsable de la fixació del nitrogen de l'aire i de la transformació en amoníac (però a temperatura i pressió ambientals!), continguin àtoms de ferro amb el mateix nombre de coordinació o un de proper.

ÉS UNA QÜESTIÓ ELECTRÒNICA?

L'altre additiu important del catalitzador industrial emprat en la síntesi de l'amoníac és el K_2O . A diferència de l'òxid d'alumini, que actua de promotor estructural, la intervenció del potassi en el catalitzador té a veure amb efectes electrònics. L'etapa limitant en la síntesi de l'amoníac a partir de nitrogen i hidrogen moleculars és la dissociació de la molècula de N_2 , cosa que s'entén tenint en compte que l'enllaç triple entre els dos àtoms de nitrogen és un dels més forts que es coneixen. A diferència del H_2 , que es dissocia de manera gairebé immediata, la dissociació del N_2 és lenta. La densitat electrònica dels orbitals moleculars π enllaçants de les molècules de N_2 flueix cap a la superfície del Fe, el qual fa donació de densitat electrònica cap als orbitals π anti-enllaçants de la molècula N_2 . Com a conseqüència, l'enllaç N-N s'afebleix i es facilita la dissociació de la molècula a la superfície. D'aquesta manera, l'energia d'activació de la reacció disminueix de $939 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

quan no s'emptra catalitzador, a $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, quan es fa servir un catalitzador de ferro.

Ara bé, aquesta energia encara pot disminuir més en presència de K_2O . El potassi és un element molt electropositiu i hi ha una donació de densitat electrònica cap a la superfície metàl·lica del Fe, la qual fa augmentar la donació electrònica de la superfície cap als orbitals π antienllaçants del N_2 i debilita encara més l'enllaç N-N (figura 9). En investigacions fetes sobre superfícies Fe{100} i Fe{110} s'ha vist que petites quantitats de K_2O fan augmentar la velocitat de dissociació del N_2 tres-cents cops! L'energia d'activació de la reacció de síntesi de l'amoniac quan es fa servir un catalitzador de ferro amb promotor de potassi està al voltant de *ca.* $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. També es donen efectes electrònics similars per a metalls alcalins en la reacció d'hidrogenació del CO, per exemple, en la qual els efectes sobre la dissociació del CO són encara més dràstics (l'ordre d'enllaç de la molècula de CO en presència de potassi disminueix de 3 a 2,25), i en la producció de formaldehid a

57

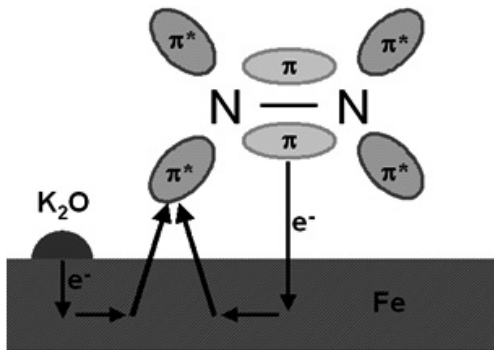


FIGURA 9. El potassi actua de promotor electrònic en l'adsorció dissociativa del nitrogen sobre la superfície metàl·lica del catalitzador de ferro utilitzat en la síntesi industrial de l'amoniac. La densitat electrònica flueix del potassi al ferro, i d'aquest als orbitals antienllaçants del N_2 , fet que debilita l'enllaç N-N i provoca un augment de la velocitat de la reacció.

partir de l'oxidació de metanol amb V_2O_5 , per l'afebliment de l'enllaç $V=O$.

En els aliatges, els efectes electrònics també hi són presents. En aquest cas, el més destacable és que la superfície d'un aliatge té un comportament catalític que no té per què assemblar-se al comportament individual dels seus constituents, ni tampoc al d'una situació intermèdia. La separació dels àtoms d'un dels components a la superfície per part de l'altre o altres components origina, primer, un efecte de dilució geomètrica que fa que els modes de coordinació dels reactius canviïn, el que es tradueix en una reactivitat de la superfície diferent, sobretot pel que fa a la selectivitat de la reacció, ja que alguns camins de reacció es bloquegen per la impossibilitat que es formin determinats compostos intermedis. D'altra banda, la diferència d'electronegativitat entre els diferents components de l'aliatge a la superfície fa que hi hagi una donació electrònica dels uns als altres, cosa que afecta de manera important la reactivitat. En la reacció de transformació d'alcans sobre catalitzadors de Pt, per exemple, l'addició de Sn a la superfície té un efecte rellevant. Mentre que una superfície de Pt origina el trencament d'enllaços C-C i la formació d'hidrocarburs saturats de pes molecular baix, la presència de l'aliatge PtSn fa que la reacció que es produeixi de manera exclusiva sigui la deshidrogenació de l'hidrocarbur sense el trencament d'enllaços C-C, que permet obtenir alquens d'alt valor afegit.

ÉS UNA QÜESTIÓ DE DEFECTES?

Les superfícies dels sòlids no són perfectes. D'això en tenim moltes evidències de la mà de la química de l'estat sòlid. Les superfícies són plenes de vacants, dislocacions, etc. Precisament en les imperfeccions, els àtoms exposats a la superfície mostren nombres de coordinació baixos respecte a la resta

dels àtoms del sòlid i situacions d'estrès estructural. És natural, doncs, pensar que a les imperfeccions de la superfície dels sòlids es poden donar condicions òptimes perquè s'hi produïxin reaccions químiques. Una mostra d'això, per exemple, és la reacció de descomposició d'hidrocarburs en superfícies de Ni. El níquel és un metall que afavoreix el trencament d'enllaços C-C i, per aquest motiu, s'utilitza a bastament en reaccions de reformació i reorganització d'esquelets d'hidrocarburs a la indústria. Doncs bé, en estudiar aquestes reaccions en sistemes d'alt buit equipats amb microscopis de forces atòmiques (AFM) o d'efecte túnel (STM), es posa en evidència que els centres actius estan associats als defectes de les superfícies metàl·liques. En particular, el trencament d'enllaços C-C d'hidrocarburs en superfícies de Ni dona lloc a la formació de residus carbonosos, i aquests residus només es veuen, amb les tècniques microscòpiques esmentades, exactament sobre els defectes de les superfícies. Si repetim l'experiment havent bloquejat prèviament els defectes d'una superfície de níquel amb àtoms de plata (es pot fer un seguiment precís del bloqueig amb STM), en canvi, el trencament d'enllaços C-C no es produeix i la superfície resta lliure de dipòsits carbonosos, el que demostra que s'han suprimit els centres actius i que aquests estan associats als defectes de la superfície.

59

ÉS UNA QÜESTIÓ D'INTERACCIÓ AMB EL SUPORT?

Ja hem dit que la majoria dels catalitzadors comercials consisteixen en petites partícules metàl·liques (prop d'unes poques unitats o desenes de nanòmetres) disperses sobre òxids inorgànics, especialment Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 i CeO_2 , entre d'altres, amb la finalitat, sobretot, d'afavorir i mantenir la dispersió de les partícules sota condicions de reacció i la seva manipulació. Precisament perquè les partícules metàl·liques

són petites, el suport pot exercir-hi una influència forta, fins al punt de determinar-ne el comportament en una reacció química. Hi ha catalitzadors que es comporten de manera insensible en la interacció entre les partícules i el suport, mentre que d'altres ho són molt, de sensibles. Tornem a l'exemple de l'oxidació del CO. Quan la reacció s'origina sobre catalitzadors Pt/TiO₂, l'activitat de les partícules que interaccionen fortament amb el suport i l'activitat de les que ho fan de manera feble és del mateix ordre de magnitud, cosa que s'explica si totes les etapes de la reacció transcorren bàsicament a la superfície de les partícules de Pt. En canvi, el comportament dels catalitzadors Au/TiO₂ és totalment diferent en funció del grau d'interacció que hi ha entre les partícules i el suport (figura 10). Quan la interacció és forta, l'activitat del catalitzador és més de tres ordres de magnitud superior a l'activitat dels catalitzadors en els quals la interacció entre el Au i el TiO₂ és feble. Aquests resultats fan pensar que els centres actius d'aquests catalitzadors en l'oxidació del CO es localitzen justament a la interfície entre les partícules i el suport, de manera que com més gran és la interacció, també ho és el nombre d'àtoms presents a la interfície (figura 10).

Recentment s'estan caracteritzant les interfícies partícula-suport amb espectroscòpia d'anihilació de positrons (PALS), amb resultats força prometedors. Ara bé, no només es tracta d'una interacció física amb el suport, perquè en estudiar la mateixa reacció en catalitzadors de Au sustentats sobre diferents òxids inorgànics (mantenint la mateixa grandària de partícula), els resultats són molt diferents segons, precisament, la naturalesa del suport. Això s'explica perquè aquest o bé participa de manera independent en alguna de les etapes elementals del mecanisme de la reacció i facilita la mobilitat d'espècies adsorbides des de la superfície i cap aquesta de les partícules metàl·liques, o bé (o també) té un efecte electrònic directe sobre les partícules.

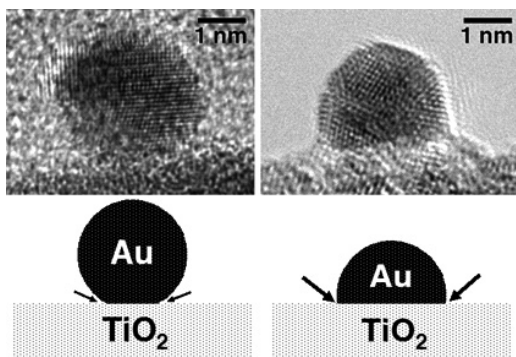


FIGURA 10. Imatges de nanopartícules de Au sustentades sobre TiO_2 , obtingudes amb un microscopi electrònic de transmissió d'alta resolució (HRTEM). Les mostres han estat sotmeses a diferents tractaments tèrmics amb la finalitat d'obtenir nanopartícules amb una interacció amb el suport feble (esquerra) o forta (dreta). El nombre d'àtoms a la interfície augmenta a mesura que s'enforteix la interacció entre les partícules i el suport i se'n pot afavorir la reactivitat.

61

Una altra reacció del sistema Au/TiO_2 en la qual l'efecte de la interacció entre les nanopartícules de Au i el suport es manifesta de manera clara és l'epoxidació de propilè amb mescles de O_2 i H_2 . L'epoxidació de propilè és una reacció industrial important, ja que l'epòxid que en resulta serveix com a matèria primera per a la fabricació de poliuretà. Doncs bé, la reacció d'epoxidació només s'origina quan hi ha una interacció forta entre les nanopartícules de Au i el TiO_2 ; quan la interacció és feble es produeix la reacció entre O_2 i H_2 per donar H_2O . Quan la interacció partícula-suport és forta i es dona l'epoxidació, s'ha detectat la presència d'espècies de peròxid com a compostos intermedis de reacció, cosa que fa pensar que el paper de la interfície és precisament la formació d'aquelles.

Amb tot això, el que es pot assegurar és que la identificació dels centres actius de les superfícies on tenen lloc reaccions químiques, és a dir, el trencament i la formació de nous enlla-

ços, pot ser certament difícil. Hem vist exemples de com la grandària de les partícules d'un catalitzador en pot determinar l'activitat; de com la interacció d'aquestes partícules amb el suport crea zones amb propietats singulars que sovint determinen no només l'activitat d'un catalitzador, sinó també la seva selectivitat en reaccions en les quals es poden donar camins de reacció diferents; de com les diferents geometries dels plans cristal·logràfics exposats exerceixen un control estructural sobre moltes reaccions; de com la presència de defectes i els processos de reconstrucció de les superfícies també són determinants en el fenomen catalític, bé siguin reconstruccions permanents o bé induïdes per l'adsorció dels reactius, i de com la presència de petites quantitats d'additius en les formulacions dels catalitzadors influeix de manera decisiva sobre el seu comportament. Però, a més, resulta gairebé impossible

62

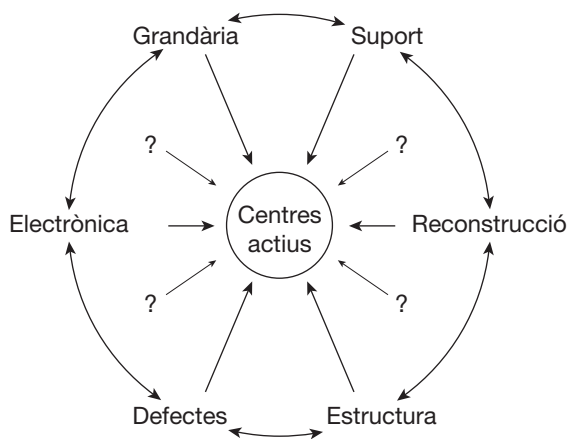


FIGURA 11. L'estudi de la reactivitat de les superfícies dels catalitzadors és una tasca prou difícil, perquè els centres actius estan condicionats, pel cap baix, per efectes electrònics, geomètrics i d'interacció amb el suport. A més, aquests efectes estan sovint interrelacionats, cosa que encara fa més difícil conèixer-ne la contribució a una reacció determinada.

estudiar separatament cadascun d'aquests fenòmens, perquè hi ha una relació molt estreta entre tots (figura 11). Gerhard Ertl va idear metodologies experimentals en sistemes d'alt buit per apropar-se a cadascun d'aquests efectes, obtenir valuosa informació sobre els aspectes fonamentals i interpretar després els fenòmens catalítics que es produeixen en sistemes reals. Els mètodes i les tècniques experimentals ideats per Ertl i altres investigadors formen la base de l'estudi de la química de superfícies actual.

PERSPECTIVES DE FUTUR

La catàlisi i l'estudi de reaccions químiques a les superfícies dels sòlids encara tenen molt camí a fer abans que permetin el disseny racional i dirigit de catalitzadors amb propietats concretes i que comportin que una reacció qualsevol esdevingui totalment selectiva cap a un determinat producte. Sens dubte, gràcies al treball de Gerhard Ertl i de molts altres investigadors arreu, cada cop es coneix més la naturalesa dels centres actius de molts catalitzadors i la manera d'obtenir-los, però també és cert que encara som lluny que la catàlisi heterogènia sigui una ciència precisa. La manera de preparar els catalitzadors (precursors, tractaments tèrmics, etc.) segueix comportant moltes vegades que els resultats no siguin totalment reproduïbles, la presència d'estabilitzants i promotors emmascara sovint els centres actius, és difícil distingir les espècies adsorbides a la superfície que actuen de compostos intermedis de reacció de les que fan d'espectadores, i molts factors més. Davant d'aquesta complexitat i del gran nombre de tècniques d'estudi necessàries per a la caracterització i estudi de cada etapa, des de la preparació del catalitzador fins al seu comportament en reacció, hi ha un corrent de pensament que creu que els mètodes combinatoris poden representar la manera

d'optimitzar formulacions i trobar nous catalitzadors amb millors prestacions. No deixa de ser el que Haber i Bosch van fer a principis del segle XX per trobar un catalitzador per a la síntesi de l'amoniac. El que passa és que actualment es tenen sistemes d'anàlisi que permeten discernir de manera molt ràpida l'èxit o el fracàs d'un catalitzador en una reacció química, com ara la termometria infraroja, que de manera immediata detecta canvis de temperatura a la superfície d'un sòlid on té lloc una reacció amb canvi d'entalpia. A més, existeixen robots capaços de preparar safates amb centenars de catalitzadors diferents de manera ràpida i precisa. És a dir, que en poc temps resulta fàcil preparar llibreries senceres de catalitzadors fent ús d'algorismes i avaluar-ne el comportament catalític. El gran nombre d'experiments sistemàtics i els resultats assolits pels mètodes combinatoris, d'altra banda, són molt útils per establir correlacions i validar les previsions i interpretacions dels càlculs teòrics.

Però no tothom ho veu igual. Més enllà de trobar la millor formulació per a una determinada reacció, els mètodes combinatoris no estan pensats per obtenir informació de caràcter fonamental sobre la reactivitat de les superfícies, i un altre corrent de pensament segueix esforçant-se per dissenyar experiments amb superfícies ben caracteritzades i sota condicions de reacció molt ben controlades, amb la idea que només a partir del coneixement dels processos elementals i de conèixer molt bé què passa a la interfície sòlid-gas serà possible arribar al disseny intel·ligent de catalitzadors. Aquestes dues línies de pensament representen aproximacions gairebé oposades al mateix problema, però també cal dir que els resultats assolits per l'una són aprofitats per l'altra. En vista de la gran inversió de temps i esforç dels estudis fonamentals sobre superfícies en sistemes d'alt buit, l'elecció d'un bon catalitzador resulta cabdal, i es pot delimitar amb els estudis combinatoris i els resultats acumulats al llarg dels anys. O bé els estudis

combinatoris, malgrat tenir la capacitat d'estudiar el comportament de molts catalitzadors en poc temps, necessiten primer elaborar llibreries basant-se en criteris previs, que s'obtenen a partir dels estudis fonamentals. En els darrers anys, altres temes d'estudi que resulten innovadors estan relacionats amb noves tècniques de preparació de nanopartícules amb propietats catalítiques, que inclouen sistemes híbrids i multifuncionals, l'elaboració de microdispositius per dur a terme reaccions químiques en sistemes estructurats amb una transferència de massa i calor excel·lent i la preparació de superfícies quirals per dur a terme reaccions amb control enantiomèric, per exemple. En tots aquests camps s'estan fent avenços certament espectaculars, cosa que fa creure que l'estudi de la catàlisi heterogènia i les superfícies sòlides seguirà tenint moltes possibilitats i premis Nobel per davant. Podrem finalment algun dia establir una mena de «diccionari de sinònims» entre centres actius a la superfície dels sòlids i reaccions químiques?

65

BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA DE GERHARD ERTL

- BARTH, J. V.; BRUNE, H.; ERTL, G.; BEHM, R. J. (1990). «Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects». *Physical Review B*, vol. 42, núm. 15, p. 9307-9318.
- BASSIGNANA, I. C.; WAGEMANN, K.; KÜPPERS, J.; ERTL, G. (1986). «Adsorption and thermal decomposition of ammonia on a Ni(110) surface: Isolation and identification of adsorbed NH₂ and NH». *Surface Science*, vol. 175, núm. 1, p. 22-44.
- BEHM, R. J.; FLYNN, D. K.; JAMISON, K. D.; ERTL, G.; THIEL, P. A. (1987). «Structure and mechanism of alkali-metal-induced reconstruction of fcc (110) surfaces». *Physical Review B*, vol. 36, núm. 17, p. 9267-9270.

- BEHM, R. J.; PENKA, V.; CATTANIA, M. G.; CHRISTMANN, K.; ERTL, G. (1983). «Evidence for “subsurface” hydrogen on Pd(110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, núm. 12, p. 7486-7490.
- BEHM, R. J.; THIEL, P. A.; NORTON, P. R.; ERTL, G. (1983). «The interaction of CO and Pt(100). I. Mechanism of adsorption and Pt phase transition». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, núm. 12, p. 7437-7447.
- BONN, M.; FUNK, S.; HESS, C.; DENZLER, D. N.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M.; WOLF, M.; ERTL, G. (1999). «Phonon- versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001)». *Science*, vol. 285, núm. 5430, p. 1042-1045.
- BOZSO, F.; ERTL, G.; GRUNZE, M.; WEISS, M. (1977). «Interaction of nitrogen with iron surfaces: I. Fe(100) and Fe(111)». *Journal of Catalysis*, vol. 49, núm. 1, p. 18-41.
- BOZSO, F.; ERTL, G.; WEISS, M. (1977). «Interaction of nitrogen with iron surfaces: II. Fe(110)». *Journal of Catalysis*, vol. 50, núm. 3, p. 519-529.
- CAMPBELL, C. T.; ERTL, G.; KUIPERS, H.; SEGNER, J. (1980). «A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, núm. 11, p. 5862-5873.
- CHRISTMANN, K.; BEHM, R. J.; ERTL, G.; HOVE, M. A. van; WEINBERG, W. H. (1979). «Chemisorption geometry of hydrogen on Ni(111): Order and disorder». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, núm. 9, p. 4168-4184.
- CHRISTMANN, K.; ERTL, G. (1976). «Interaction of hydrogen with Pt(111): The role of atomic steps». *Surface Science*, vol. 60, núm. 2, p. 365-384.
- CHRISTMANN, K.; SCHÖBER, O.; ERTL, G.; NEUMANN, M. (1974). «Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 60, núm. 11, p. 4528-4540.

- CHRISTOPH, J.; STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. (1999). «Remote triggering of waves in an electrochemical system». *Science*, vol. 284, núm. 5412, p. 291-293.
- CONRAD, H.; ERTL, G.; LATTA, E. E. (1974). «Coadsorption of hydrogen and carbon monoxide on a Pd (110) surface». *Journal of Catalysis*, vol. 35, núm. 3, p. 363-368.
- COX, M. P.; ERTL, G.; IMBIHL, R. (1985). «Spatial self-organization of surface structure during an oscillating catalytic reaction». *Physical Review Letters*, vol. 54, núm. 15, p. 1725-1728.
- COX, M. P.; ERTL, G.; IMBIHL, R.; RÜSTIG, J. (1983). «Non-equilibrium surface phase transitions during the catalytic oxidation of CO on Pt(100)». *Surface Science*, vol. 134, núm. 2, p. L517-L523.
- DOYEN, G.; ERTL, G. (1977). «Semiempirical model calculations for chemisorption on transition metals: III. CO, N₂ and NO on Ni, Cu, Pd and Ag». *Surface Science*, vol. 69, núm. 1, p. 157-184.
- (1978). «Semiempirical theory of chemisorption on narrow *d*-band metals». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 68, núm. 12, p. 5417-5434.
- DOYEN, G.; ERTL, G.; ROBOTA, H.; SEGNER, J.; VIELHABER, W.; FRENKEL, F.; HÄGER, J.; KRIEGER, W.; WALTHER, H. (1983). «Rotational state population of NO scattered from clean and adsorbate covered Pt surfaces». *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 1, núm. 2, p. 1269-1270.
- EISWIRTH, M.; ERTL, G. (1988a). «Dynamic order in a surface process». *Applied Physics A*, vol. 47, núm. 1, p. 91-94.
- (1988b). «Forced oscillations of a self-oscillating surface reaction». *Physical Review Letters*, vol. 60, núm. 15, p. 1526-1529.
- EISWIRTH, M.; KRISCHER, K.; ERTL, G. (1988). «Transition to chaos in an oscillating surface reaction». *Surface Science*, vol. 202, núm. 3, p. 565-591.

- EISWIRTH, M.; KRISCHER, K.; ERTL, G. (1990). «Nonlinear dynamics in the CO-oxidation on Pt single crystal surfaces». *Applied Physics A*, vol. 51, núm. 2, p. 79-90.
- EISWIRTH, M.; KRUEL, T.-M.; ERTL, G.; SCHNEIDER, F. W. (1992). «Hyperchaos in a chemical reaction». *Chemical Physics Letters*, vol. 193, núm. 4, p. 305-310.
- ENGEL, T.; ERTL, G. (1979). «Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals». *Advances in Catalysis*, vol. 28, p. 1-78.
- ERTL, G. (1975). «Electron spectroscopy and LEED studies of gas/metal interfaces». *Surface Science*, vol. 47, núm. 1, p. 86-88.
- (1976). «Elementary processes at gas/metal interfaces». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 15, núm. 7, p. 391-400.
- (1983). «Primary steps in catalytic synthesis of ammonia». *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 1, núm. 2, p. 1247-1253.
- (1985). «Catalysis and surface phase transformation». *Surface Science*, vol. 152-153, p. 328-337.
- (1987). «Phase transitions at gas/solid interfaces». *Langmuir*, vol. 3, núm. 1, p. 4-12.
- (1990a). «Elementary steps in heterogeneous catalysis». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 29, núm. 11, p. 1219-1227.
- (1990b). «Oscillatory catalytic reactions at single crystal surfaces». *Advances in Catalysis*, vol. 37, p. 213-277.
- (1991). «Oscillatory kinetics and spatio-temporal self-organization in reactions at solid surfaces». *Science*, vol. 254, núm. 5039, p. 1750-1755.
- (1993). «Self-organization in reactions at surfaces». *Surface Science*, vol. 287-288, p. 1-11.
- (1994a). «Dynamics and self-organization of catalytic systems». *Topics in Catalysis*, vol. 1, núm. 3-4, p. 305-314.

- ERTL, G. (1994b). «Reactions at well-defined surfaces». *Surface Science*, vol. 299-300, p. 742-754.
- ERTL, G.; GRUNZE, M.; WEISS, M. (1976). «Chemisorption of N_2 on a Fe(100) surface». *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 13, núm. 1, p. 314-317.
- ERTL, G.; HUBER, M. (1980). «Mechanism and kinetics of ammonia decomposition on iron». *Journal of Catalysis*, vol. 61, núm. 2, p. 537-539.
- ERTL, G.; LEE, S. B.; WEISS, M. (1982). «Adsorption of nitrogen on potassium promoted Fe(111) and (100) surfaces». *Surface Science*, vol. 114, núm. 2-3, p. 527-545.
- ERTL, G.; NORTON, P. R.; RÜSTIG, J. (1982) «Kinetic oscillations in the platinum-catalyzed oxidation of CO». *Physical Review Letters*, vol. 49, núm. 2, p. 177-180.
- ERTL, G.; PRIGGE, D.; SCHLOEGL, R.; WEISS, M. (1983). «Surface characterization of ammonia synthesis catalysts». *Journal of Catalysis*, vol. 79, núm. 2, p. 359-377.
- ERTL, G.; THIELE, N. (1979). «XPS studies with ammonia synthesis catalysts». *Applications of Surface Science*, vol. 3, p. 99-112.
- ERTL, G.; WANDEL, K. (1975). «Electron spectroscopic studies of clean and oxidized iron». *Surface Science*, vol. 50, núm. 2, p. 479-492.
- ERTL, G.; WEISS, M.; LEE, S.-B. (1979). «The role of potassium in the catalytic synthesis of ammonia». *Chemical Physics Letters*, vol. 60, núm. 3, p. 391-394.
- FINK, T.; IMBIHL, R.; ERTL, G. (1989). «Excitation of chemical waves in a surface reaction by laser-induced thermal desorption: CO oxidation on Pt(100)». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 91, núm. 8, p. 5002-5010.
- FLÄTGEN, G.; KRISCHER, K.; PETTINGER, B.; DOBLHOFER, K.; JUNKES, H.; ERTL, G. (1995). «Two-dimensional imaging of potential waves in electrochemical systems by surface plasmon microscopy». *Science*, vol. 269, núm. 5224, p. 668-671.

- GORODETSKII, V.; LAUTERBACH, J.; ROTERMUND, H. H.; BLOCK, J. H.; ERTL, G. (1994). «Coupling between adjacent crystal planes in heterogeneous catalysis by propagating reaction-diffusion waves». *Nature*, vol. 370, p. 276-279.
- GRAHAM, M. D.; BÄR, M.; KEVREKIDIS, I. G.; ASAKURA, K.; LAUTERBACH, J.; ROTERMUND, H. H.; ERTL, G. (1995). «Catalysis on microstructured surfaces: pattern formation during CO oxidation in complex Pt domains». *Physical Review E*, vol. 52, núm. 1, p. 76-93.
- GRAHAM, M. D.; KEVREKIDIS, I. G.; ASAKURA, K.; LAUTERBACH, J.; KRISCHER, K.; ROTERMUND, H. H.; ERTL, G. (1994). «Effects of boundaries on pattern formation: Catalytic oxidation of CO on platinum». *Science*, vol. 264, núm. 5155, p. 80-82.
- GRUNZE, M.; GOLZE, M.; HIRSCHWALD, W.; FREUND, H. J.; PULM, H.; SEIP, U.; TSAI, M. C.; ERTL, G.; KÜPPERS, J. (1984). « π -bonded N_2 on Fe(111): The precursor for dissociation». *Physical Review Letters*, vol. 53, núm. 8, p. 850-853.
- HILDEBRAND, M.; KUPERMAN, M.; WIO, H.; MIKHAILOV, A. S.; ERTL, G. (1999). «Self-organized chemical nanoscale microreactors». *Physical Review Letters*, vol. 83, núm. 7, p. 1475-1478.
- HILDEBRAND, M.; MIKHAILOV, A. S.; ERTL, G. (1998). «Nonequilibrium stationary microstructures in surface chemical reactions». *Physical Review E*, vol. 58, núm. 5, p. 5483-5493.
- HINRICHSSEN, O.; ROSOWSKI, F.; HORNUNG, A.; MUHLER, M.; ERTL, G. (1997). «The kinetics of ammonia synthesis over Ru-based catalysts: 1. The dissociative chemisorption and associative desorption of N_2 ». *Journal of Catalysis*, vol. 165, núm. 1, p. 33-44.
- HONG, S.; RAHMAN, T. S.; JACOBI, K.; ERTL, G. (2007). «Interaction of NO with $RuO_2(110)$ surface: A first principles study». *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, núm. 33, p. 12361-12368.

- HOTZEL, A.; MOOS, G.; ISHIOKA, K.; WOLF, M.; ERTL, G. (1999). «Femtosecond electron dynamics at adsorbate-metal interfaces and the dielectric continuum model». *Applied Physics B*, vol. 68, núm. 3, p. 615-622.
- IMBIHL, R.; COX, M. P.; ERTL, G.; MÜLLER, H.; BREINIG, W. (1985). «Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Theory». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, núm. 4, p. 1578-1587.
- IMBIHL, R.; ERTL, G. (1995). «Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis». *Chemical Reviews*, vol. 95, núm. 3, p. 697-733.
- IMBIHL, R.; SANDER, M.; ERTL, G. (1988). «The formation of new oxygen adsorption states on Pt(100) by facetting induced by catalytic reaction». *Surface Science*, vol. 204, núm. 1-2, p. L701-L707.
- ITOH, H.; ERTL, G.; KUNZ, A. B. (1981). «A molecular orbital study on the interaction of dinitrogen with transition metal atoms». *Chemical Physics*, vol. 59, núm. 1-2, p. 149-156.
- JAKUBITH, S.; ROTERMUND, H. H.; ENGEL, W.; OERTZEN, A. von; ERTL, G. (1990). «Spatio-temporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence». *Physical Review Letters*, vol. 65, núm. 24, p. 3013-3016.
- KIM, S. H.; MÉNDEZ, J.; WINTERLIN, J.; ERTL, G. (2005). «Enhanced reactivity of adsorbed oxygen on Pd(111) induced by compression of the oxygen layer». *Physical Review B*, vol. 72, núm. 15, p. 155414.
- KLEINLE, G.; MORITZ, W.; ADAMS, D. L.; ERTL, G. (1989). «A novel procedure for fast surface structural analysis based on LEED intensity data». *Surface Science*, vol. 219, núm. 3, p. L637-L645.
- KÖNIG, L.; RABIN, I.; SCHULZE, W.; ERTL, G. (1996). «Chemiluminescence in the agglomeration of metal clusters». *Science*, vol. 274, núm. 5291, p. 1353-1354.

- LADAS, S.; IMBIHL, R.; ERTL, G. (1988). «Microfacetting of a Pt(110) surface during catalytic CO oxidation». *Surface Science*, vol. 197, núm. 1-2, p. 153-182.
- (1989). «Kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pd(110): The role of subsurface oxygen». *Surface Science*, vol. 219, núm. 1-2, p. 88-106.
- LIN, W. F.; CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; ZEI, M. S.; ERTL, G. (2000). «The electro-oxidation of CO at the Ru(0001) single-crystal electrode surface». *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, núm. 28, p. 6642-6652.
- MAHDI, W.; SCHÜTZE, J.; WEINBERG, G.; SCHOONMAKER, R.; SCHLÖGL, R.; ERTL, G. (1991). «Microstructure of the activated industrial ammonia synthesis catalyst». *Catalysis Letters*, vol. 11, núm. 1, p. 19-31.
- MÉNDEZ, J.; KIM, S. H.; CERDÁ, J.; WINTERLIN, J.; ERTL, G. (2005). «Coadsorption phases of CO and oxygen on Pd(111) studied by scanning tunneling microscopy». *Physical Review B*, vol. 71, núm. 8, p. 085409.
- MIKHAILOV, A. S.; ERTL, G. (1996). «Nonequilibrium structures in condensed systems». *Science*, vol. 272, núm. 5268, p. 1596-1597.
- MORITZ, W.; BEHM, R. J.; ERTL, G.; IMBIHL, R.; MATSUSHIMA, T. (1985). «Adsorption geometry of hydrogen on Fe(110)». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, núm. 4, p. 1959-1968.
- MUHLER, M.; SCHLÖGL, R.; EDER, S.; ERTL, G. (1987). «Design of a continuous flow microreactor attached to a surface analysis system: First results with an iron oxide based catalyst». *Surface Science*, vol. 189-190, p. 69-79.
- OVER, H.; GIERER, M.; BLUDAU, H.; ERTL, G.; TONG, S. Y. (1994). «Fingerprinting technique in low-energy electron diffraction». *Surface Science*, vol. 314, núm. 2, p. 243-268.
- OVER, H.; KETTERL, U.; MORITZ, W.; ERTL, G. (1992). «Optimization methods and their use in low-energy electron-

- diffraction calculations». *Physical Review B*, vol. 46, núm. 23, p. 15438-15446.
- OVER, H.; KLEINLE, G.; ERTL, G.; MORITZ, W.; ERNST, K.-H.; WOHLGEMUTH, H.; CHRISTMANN, K.; SCHWARZ, E. (1991). «A LEED structural analysis of the Co(1010) surface». *Surface Science*, vol. 254, núm. 1-3, p. L469-L474.
- RAYMENT, T.; SCHLÖGL, R.; THOMAS, J. M.; ERTL, G. (1985). «Structure of the ammonia synthesis catalyst». *Nature*, vol. 315, p. 311-313.
- ROSOWSKI, F.; HORNUNG, A.; HENRICHSEN, O.; HEREIN, D.; MÜLLER, M.; ERTL, G. (1997). «Ruthenium catalysts for ammonia synthesis at high pressures: Preparation, characterization, and power-law kinetics». *Applied Catalysis A: General*, vol. 151, núm. 2, p. 443-460.
- ROTERMUND, H. H.; ENGEL, W.; KORDESCH, M.; ERTL, G. (1990). «Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum». *Nature*, vol. 343, p. 355-357.
- ROTERMUND, H. H.; ERTL, G.; SESSELMANN, W. (1989). «Scanning photoemission microscopy of surfaces». *Surface Science*, vol. 217, núm. 3, p. L383-L390.
- ROTERMUND, H. H.; HAAS, G.; FRANZ, R. U.; TROMP, R. M.; ERTL, G. (1995). «Imaging pattern formation in surface reactions from ultrahigh vacuum up to atmospheric pressures». *Science*, vol. 270, núm. 5236, p. 608-610.
- ROTERMUND, H. H.; JAKUBITH, S.; OERTZEN, A. von; ERTL, G. (1989). «Imaging of spatial pattern formation in an oscillatory surface reaction by scanning photoemission microscopy». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 91, núm. 8, p. 4942-4948.
- ROTERMUND, H. H.; NETTESHEIM, S.; OERTZEN, A. von; ERTL, G. (1992). «Observation of surface diffusion of adsorbates on metal surfaces by photoemission electron microscopy (PEEM)». *Surface Science*, vol. 275, núm. 1-2, p. L645-L649.

- SACHS, C.; HILDEBRAND, M.; VÖLKENING, S.; WINTERLIN, J.; ERTL, G. (2002). «Reaction fronts in the oxidation of hydrogen on Pt(111): Scanning tunneling microscopy experiments and reaction-diffusion modeling». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, núm. 3, p. 5759-5773.
- SANDER, M.; IMBIHL, R.; ERTL, G. (1991). «The mechanism of kinetic oscillations in catalytic oxidation of CO on Pt(210)». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 95, núm. 8, p. 6162-6170.
- SCHLÖGL, R.; SCHOONMAKER, R. C.; MUHLER, M.; ERTL, G. (1988). «Bridging the “material gap” between single crystal studies and real catalysis». *Catalysis Letters*, vol. 1, núm. 6-7, p. 237-241.
- SCHUSTER, R.; KIRCHNER, V.; ALLONGUE, P.; ERTL, G. (2000). «Electrochemical micromachining». *Science*, vol. 289, núm. 5476, p. 98-101.
- SCHWANKNER, R. J.; EISWIRTH, M.; MÖLLER, P.; WETZL, K.; ERTL, G. (1987). «Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Periodic perturbations». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, núm. 1, p. 742-749.
- SEGNER, J.; CAMPBELL, C. T.; DOYEN, G.; ERTL, G. (1984). «Catalytic oxidation of CO on Pt(111): The influence of surface defects and composition on the reaction dynamics». *Surface Science*, vol. 138, núm. 2-3, p. 505-523.
- SEIP, U.; BASSIGNANA, I. C.; KÜPPERS, J.; ERTL, G. (1985). «A TDS and HREELS study of CO adsorbed on a potassium promoted Fe(111) surface». *Surface Science*, vol. 160, núm. 2, p. 400-418.
- SHI, H.; JACOBI, K.; ERTL, G. (1993). «Dissociative chemisorption of nitrogen on Ru(0001)». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, núm. 11, p. 9248-9254.
- THIEL, P. A.; BEHM, R. J.; NORTON, P. R.; ERTL, G. (1983). «The interaction of CO and Pt(100). II. Energetic and kinetic parameters». *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, núm. 12, p. 7448-7458.

- TSAI, M. C.; SEIP, U.; BASSIGNANA, I. C.; KÜPPERS, J.; ERTL, G. (1985). «A vibrational spectroscopy study on the interaction of N₂ with clean and K-promoted Fe(111) surfaces: π -bonded dinitrogen as precursor for dissociation». *Surface Science*, vol. 155, núm. 2-3, p. 387-399.
- WANG, J. W.; FAN, C. Y.; SUN, Q.; REUTER, K.; JACOBI, K.; SCHEFFLER, M.; ERTL, G. (2003). «Surface coordination chemistry: Dihydrogen versus hydride complexes on RuO₂(110)». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, núm. 19, p. 2151-2154.
- WINTERLIN, J.; VÖLKENING, S.; JANSSENS, T. V. W.; ZAMBELLI, T.; ERTL, G. (1997). «Atomic and macroscopic reaction rates of a surface-catalyzed reaction». *Science*, vol. 278, núm. 5345, p. 1931-1934.
- WOLFF, J.; PAPATHANASIOU, A. G.; ROTERMUND, H. H.; ERTL, G.; LI, X.; KEVREKIDIS, I. G. (2003). «Local manipulation of catalytic surface reactivity». *Journal of Catalysis*, vol. 216, núm. 1-2, p. 246-256.
- ZAMBELLI, T.; BARTH, J. V.; WINTERLIN, J.; ERTL, G. (1997). «Complex pathways in dissociative adsorption of oxygen on platinum». *Nature*, vol. 390, p. 495-497.
- ZAMBELLI, T.; WINTERLIN, J.; TROST, J.; ERTL, G. (1996). «Identification of the “active sites” of a surface-catalyzed reaction». *Science*, vol. 273, núm. 5282, p. 1688-1690.
- ZEMLIN, F.; SCHUSTER, R.; BECKMANN, E.; CARRASCOSA, J. L.; VALPUESTA, J. M.; ERTL, G. (1999). «Stress-induced recrystallization of a protein crystal by electron irradiation». *Nature*, vol. 399, p. 51-54.