

INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS CRISTALINOS EN LA
REACTIVIDAD QUIMICA DE LAS SUPERFICIES META-
LICAS.

R. MIRANDA - J.M. ROJO y M. SALMERON.

Departamento de Física Fundamental.
Universidad Autónoma de Madrid.
Canto Blanco. MADRID, e

Instituto de Física del Estado Sólido (CSIC).
Sección de Física Fundamental.
Universidad Autónoma de Madrid.
Canto Blanco. MADRID.

R E S U M E N

En los últimos años, se ha acumulado evidencia acerca del papel, a veces preponderante, que los defectos en superficies metálicas - pueden desempeñar en conexión con la reactividad de una superficie⁽¹⁾. No obstante, en el momento presente no existen técnicas capaces de caracterizar sin ambigüedad tales defectos, si bien ha habido tentativas y resultados parciales en torno a dicha caracterización⁽²⁾.

En el presente trabajo se describen los resultados obtenidos en superficies bombardeadas por iones. Dichos iones pueden dar lugar, por una parte, a defectos de distintos tipos y, por otra, a reordenación de la superficie. Se ha observado que ambas contribuciones pueden ser importantes en relación con la reactividad química.

Se hará especial énfasis en los resultados obtenidos en muestras de Ni (100). Se ha estudiado la cantidad de oxígeno adsorbido en dicha superficie, a presión parcial y recubrimiento constantes, en función de los parámetros del bombardeo previo y se ha encontrado un aumento notable en dicha cantidad de oxígeno.

Los resultados obtenidos pueden tener también relevancia en conexión con otros mecanismos de producción de defectos, por ejemplo, los derivados de los distintos métodos de preparación de partículas de catalizadores.

T E X T O

La importancia de los materiales de transición (Pt, Ni, Rh, Fe) en la catálisis está fuera de toda duda, pero ¿cuál es el papel que juegan las "imperfecciones" de la superficie de dichos metales en la actividad catalítica?. Es bien sabido, por ejemplo, que el proceso de preparación de catalizadores industriales altera, de un modo difícil de controlar, su eficacia y selectividad. ¿No estará conectado este hecho con la presencia (o ausencia) de determinadas imperfecciones?.

En general, estas "imperfecciones" pueden dividirse en -
i) defectos geométricos (escalones, "kinks", defectos puntuales, puntos de emergencia de dislocación, etc.) e ii) impurezas (O, A, Na, etc.).

Recientemente se ha demostrado que los escalones, por ejemplo, aumentan aproximadamente en un orden de magnitud la eficacia de la reacción $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ sobre Pt [6(III) (III)]⁽¹⁾, y que los "kinks", aparte de evitar el empozoñamiento de los catalizadores de Pt aumentan dos órdenes de magnitud la actividad catalítica del Pt para las reacciones de hidrogenolisis - que implican rotura de enlaces C-C.⁽²⁾

Otra pregunta que viene inmediatamente a colación es ¿por qué estudiar monocristales en campanas de ultra-alto vacío, si todas las reacciones de catálisis se producen en altas presiones y sobre catalizadores polidispersos?. La importancia de las técnicas modernas de Física de Superficies en el campo de la catálisis es hoy día admitida como un hecho incontestable⁽³⁾. Desde el punto de vista de la Física de Superficies el esquema a seguir es el siguiente:

Cristales limpios → Estudios a baja presión (hasta 10^{-4} torr)
→ Estudios a alta presión (hasta 100atms.) → Catalizadores polidispersos.

Como parte de este amplio programa, inicialmente pretendemos:

- i) Caracterizar los defectos introducidos en la superficie de un monocristal por bombardeo iónico.
- ii) Analizar su influencia en la reactividad química para una reacción sencilla.

En este trabajo vamos a presentar los resultados obtenidos - para dos sistemas importantes, O/Pt y O/Ni.

PLATINO La selectividad del Pt para la hidrogenación o deshidrogenación se sabe que depende de la cantidad de oxígeno que haya en la superficie, así, en función de ésta, es posible obtener a partir de ciclohexeno, sólo benceno o bien benceno y ciclohexano (4).

El estudio de la adsorción de oxígeno en Pt es, pues, de interés no sólo desde un punto de vista básico sino también de cara a la catálisis en la industria petroquímica.

Todos los experimentos a que nos referimos a continuación han sido realizados en una campana de ultra alto vacío ($p \approx 2 \times 10^{-10}$ torr) que contaba con LEED, AES, UPS y espectrógrafo de masas para análisis de la composición del gas residual.

El método de introducción de defectos en la superficie, ha sido el bombardeo con iones de Ar de 500 eV. Se ha calibrado el número de iones incidentes de modo que $\theta^+ = 1$ representa 1 ion de Ar por cada átomo de superficie ($\approx 10^{15}$ Ar⁺/cm²).

El oxígeno se introducía en la campana a presión fija (1×10^{-7} torr) y la cantidad absorbida en la superficie se medía por espectroscopia Auger.

La cara (110) del Pt, limpia y no irradiada es sabido que reconstruye a la estructura 2×1 al ser calentada por encima de 200°C.

Los resultados obtenidos para el valor de saturación del oxígeno frente a la dosis de irradiación, se representan en la figura 1.

El resultado más notable es que con una dosis tan pequeña como $\theta^+ = 0,01$, la reactividad con respecto al O₂ - aumenta un 50%.

Aunque la simetría de la superficie bombardeada, según el diagrama de difracción de electrones (LEED) es 1×1 , el oxígeno absorbido la restablece a 2×1 , esto es, el oxígeno se absorbe ordenadamente - (con simetría 2×1) incluso - sobre la superficie desordenada y además de un modo reversible, de modo que cuando es removido de la superficie con CO o H₂, el diagrama LEED - vuelve a ser 1×1 .

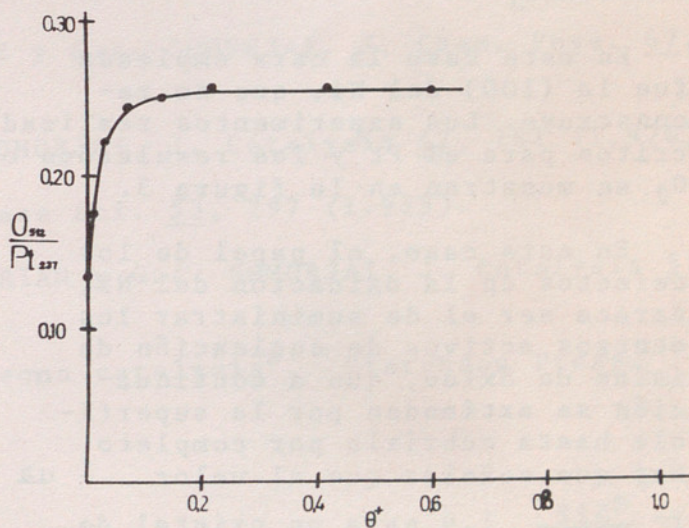


figura 1

Por otro lado se ha medido el decaimiento en intensidad de los spots de la superestructura 2×1 de la superficie limpia al bombardearla con Ar⁺. El resultado se muestra en la figura 2.

De nuevo, lo más notable es que sólo se precisan 3 iones de Ar por cada 100 átomos de Pt en la superficie ($\theta^+ = 0,03$) para que la intensidad decrezca al 50% de su valor inicial.

La correlación entre el aumento de la reactividad y la reconversión de la superficie a la estructura 1×1 parece evidente, sobre todo si tenemos en cuenta que una dosis tan pequeña como $\theta^+ \approx 0,01$ - 0,03 sólo puede crear un número de defectos de este mismo orden de magnitud ($\approx 1\%$).

Parece más bien que el aumento de reactividad esté conectado, en este caso, con la reconversión local de la superficie de 2×1 a 1×1 , químicamente más activa. El mecanismo posible para esta reconversión puede ser la cesión de la energía de los iones de Ar a una zona pequeña de la superficie que quedará localmente convertida en una isla de simetría 1×1 .

NIQUEL La hidrogenación selectiva del CO para su conversión en metano es un paso inicial - en la producción sintética de gas ciudad y otros combustibles gaseosos. El catalizador que la realiza es el Ni (5) y por otra parte el NiO es ampliamente empleado en desulfuración y oxidación selectiva de hidrocarburos. El crecimiento del óxido de níquel y la influencia de los defectos en él, es el objeto a que a continuación nos referimos.

En este caso la cara empleada fue la (100) del Ni, que no reconstruye. Los experimentos realizados son similares a los ya descritos para el Pt y los resultados obtenidos para la adsorción de O_2 se muestran en la figura 3.

En este caso, el papel de los defectos en la oxidación del Ni, parece ser el de suministrar los centros activos de nucleación de islas de óxido, que a continuación se extienden por la superficie hasta cubrirla por completo. Hay que señalar que el valor $r = \frac{0.512}{N_{1848}} = 1,9$ para un cristal de NiO es alcanzado en nuestros resultados para $\theta \pm 20$ y 100 Langmuirs de exposición.

Ahora bien, hay dos mecanismos, a través de los cuales pueden influir los defectos en el crecimiento del óxido.

- i) defectos superficiales actuando como centros de nucleación y
- ii) defectos por debajo de la superficie (vacantes o lazos de dislocaciones etc.) que faciliten la difusión de oxígeno en el metal o viceversa.

Si presentamos (fig. 4) las pendientes iniciales de crecimiento del óxido frente a la dosis de bombardeo, podemos ver que el crecimiento es muy rápido hasta una dosis equivalente a 1 ion de Ar por cada átomo de Ni en la superficie, cuando ésta se encuentra saturada de defectos.

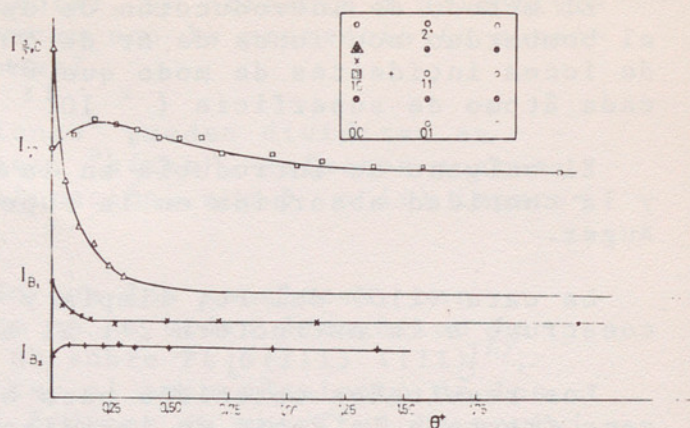


figura 2

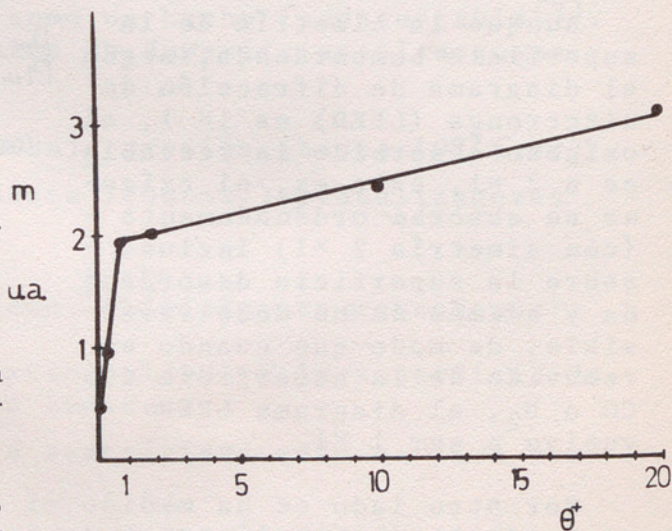
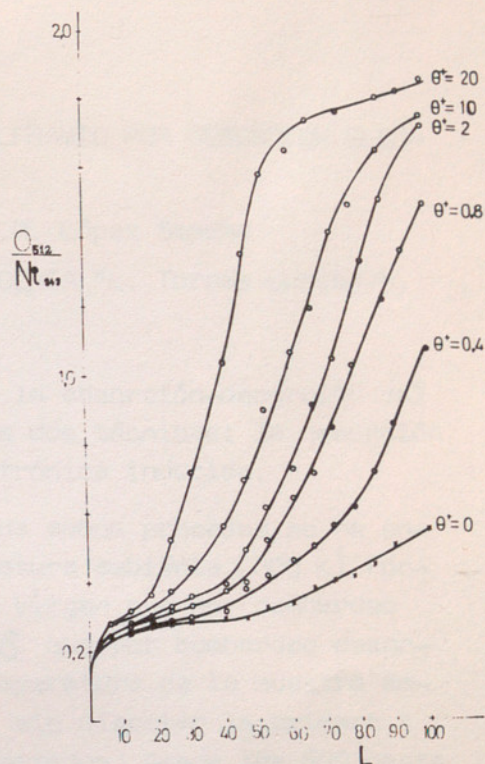


figura 4

Así pues, la mayor influencia de la irradiación es suministrar inicialmente centros de nucleación, probablemente asociados a defectos. El crecimiento de m - a partir de $\theta^+=1$ parece ser más bien debido al aumento de la difusión metal-oxígeno debajo de la superficie favorecida por defectos.

figura 3



1. M. SALMERON, R.J. GALE y G.A. SOMORJAI. J. Chem. Phys. 67, 5324 (1.977).
2. D.W. BLAKELY y G.A. SOMORJAI, J. Catalysis 42, 181 (1.976).
3. J.J. Mc CARROLL, Surface Sci. 53, 297 (1.975).
4. C.E. SMITH, J.P. BIBERIAN y G.A. SOMORJAI, J. Catalysis 57, 426 (1.979).
5. G.C. BOND, "Heterogeneous catalysis". Clarendon Press. - Oxford (1.974).