

Aplicación de la técnica de dispersión de iones de baja energía a la caracterización de catalizadores heterogéneos

Citation for published version (APA):

Jacobs, J., Oetelaar, van den, L. C. A., Brongersma, H. H., Valenzuela Zapata, M. A., & Bosch Giral, P. (1996). Aplicación de la técnica de dispersión de iones de baja energía a la caracterización de catalizadores heterogéneos. *Revista de la Sociedad Química de México*, 40(5), 200-209.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1996

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.



Aplicación de la *técnica de dispersión de iones* de baja energía a la caracterización de catalizadores heterogéneos.

1. *Jean Paul Jacobs, Leon C.A. van den Oeterlaar, Hidde H. Brongersma*
2. *Miguel A. Valenzuela Zapata*
3. *Pedro Bosch Giral*

1. Faculty of Physics and Schuit Institute of Catalysis
Eindhoven University of Technology.
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, Holanda.
2. Escuela Superior de Ingeniería e Industrias Extractivas
Instituto Politécnico Nacional
UPALM-Zacatenco, 07738, México, D.F., México.
3. Departamento de Química Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa, A.P. 09340, México D.F., México
1ª recepción: enero de 1995
2ª recepción: mayo de 1996

Resumen

Este trabajo presenta la técnica de caracterización de superficies conocida como dispersión de iones de baja energía. (LEIS). Comparada con otros métodos de caracterización utilizados con frecuencia en catálisis como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), la espectroscopía de electrones Auger (AES), la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), la dispersión de iones de baja energía se distingue por su sensibilidad a las capas atómicas más superficiales. Se describen tanto los principios básicos de la técnica como las necesidades experimentales. El poder de este método de caracterización se ilustra con algunos estudios clásicos. Así esperamos llamar la atención hacia una de las tendencias más modernas en la ciencia básica de superficies y destacar la importancia de un método que permite llevar a cabo el análisis de las superficies en la investigación de catálisis.

Abstract

This work concerns with the characterization technique called Low-Energy Ion Scattering (LEIS). It is compared with other characterization methods, used frequently in Catalysis, for instance: X ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Auger Electron Spectroscopy (AES), Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), LEIS is a surface sensitive technique that can provide information about the structure and composition of the outermost atomic layer. The basic principles and the practical applications of Leis are described. The highlights results of LEIS applied in some classical studies are presented. In this manner, we hope to attract attention to one of the most modern and sophisticated trends in surface science. This technique will have a large importance in catalysts research in the future.

Introducción

En el desarrollo de los procesos catalíticos heterogéneos convergen campos del conocimiento tan diversos como la química orgánica, la química y la física de las superficies, la cinética química, la termodinámica, la física del estado sólido y la metalurgia física. No existe una teoría unificada de la catálisis y, a menudo, se presentan varias y variadas explicaciones "teóricas", no necesariamente excluyentes, para un mismo conjunto de resultados. El concepto fundamental es que una reacción catalizada se debe a la adsorción de uno o varios reactivos sobre la superficie del catalizador, a la modificación de los enlaces y finalmente a la adsorción de los productos. Tanto la composición como la estructura (electrónica y geométrica) de la superficie del catalizador determinan las propiedades catalíticas.

La importancia económica de la catálisis radica en la gran variedad de procesos que necesitan catalizadores. En general se puede decir que los tres sectores industriales que emplean procesos catalíticos son: el de procesamiento químico (polimerización, síntesis orgánica, entre otros), el de refinación del petróleo (por ejemplo la reformación o la desintegración) y el de los convertidores catalíticos (control de emisiones).

Desde el punto de vista tecnológico, se intenta por un lado desarrollar procesos catalíticos originales, y por el otro mejorar los catalizadores convencionales que se encuentran en uso. Tanto en un caso como en el otro, es necesario entender mejor, desde un punto de vista fundamental, los mecanismos de reacción que se suceden en la superficie del catalizador. Queda claro, por lo tanto,

que para entender los fenómenos catalíticos, hay que estudiar los procesos químicos a nivel atómico^(1,2). La ciencia de las superficies juega un papel importante en la comprensión de las reacciones catalíticas a este nivel, ya que se suele enfocar el estudio de los procesos dinámicos de la química de la superficie y a la composición y estructura superficial (dinámica) del catalizador. En este estudio se contemplan los dos tipos de catalizadores utilizados corrientemente, a saber, polvos porosos que consisten en un soporte (óxido e aislante) y de una fase catalíticamente activa o sistemas modelo constituidos por soportes monocristalinos o por películas planas y delgadas cubiertos por la fase activa.

Existen varios caminos en la ciencia de las superficies. Ante todo, se deben efectuar cálculos teóricos para explicar los mecanismos de reacción en la superficie a escala atómica⁽³⁾ o para predecir las estructuras y las composiciones energéticamente favorables^(4,5). Las técnicas espectroscópicas se utilizan, entonces, para medir las propiedades de las superficies y de los adsorbatos^(6,7). Según estas técnicas, la superficie en alto vacío (UHV) se debe exponer a un haz de iones, de electrones, de neutrones, o de fotones, a campos magnéticos o calentarse. En general, la resolución superficial se consigue porque los procesos de interacción se estudian en UHV y se limitan a una profundidad de unas cuantas capas atómicas. El proceso de interacción, es decir el principio básico de la técnica espectroscópica utilizada determina las propiedades de la superficie que se puede analizar. Desde luego, no hay un solo método que por sí solo procure toda la información necesaria para caracterizar completamente el fenómeno catalítico. Por eso se han desarrollado y se usan un cierto número de técnicas simultáneamente. Por ejemplo, en la espectroscopía

fototelectrónica de rayos X (XPS) se suele utilizar el proceso de fotoemisión de electrones inducido por los rayos X para estudiar la composición así como la estructura electrónica de algunas capas atómicas de la superficie.

En este trabajo pretendemos discutir la aplicación de la espectroscopía de la dispersión de iones de baja energía (LEIS) para determinar la composición y la estructura de las últimas capas atómicas de la superficie de los catalizadores heterogéneos.

2. Dispersión de iones de baja energía

2.1. Introducción

La dispersión de iones de baja energía (LEIS) es una técnica de análisis que puede determinar selectivamente la composición de las capas más externas de un sólido. Como es precisamente esa capa la que, ante todo, determina la actividad catalítica de un sólido, LEIS resulta ser una técnica ideal para caracterizar catalizadores. El montaje experimental, sin embargo, exige que la muestra estudiada se encuentre en una cámara de vacío, lo que limita su uso sólo a las superficies que en este entorno sean estables. Si los resultados del análisis por LEIS se tienen que combinar con medidas de reactividad, hay que tener la seguridad de que no se han producido cambios en la superficie inducidos por la reactividad química.

Hay que insistir, además, en que los iones únicamente logran sondear la superficie externa y no la interna (dentro de los poros) de un catalizador. Por lo tanto, LEIS es un método de poco interés en el estudio de las zeolitas, en las que la estructura

interna de los poros determina sus propiedades catalíticas y de sorción. Las posibilidades que ofrece el estudio por LEIS se aprovechan mejor en el estudio de la segregación de partículas metálicas, de los promotores o de los venenos (como el S, el K o el Na.). En los siguientes párrafos, se discutirán los principios básicos, tanto físicos como experimentales, de la técnica. Para una explicación más detallada de la utilización de LEIS en catálisis, el lector puede consultar las referencias (8, 9).

2.2. Principios básicos del análisis LEIS

Cuando se utilizan iones inertes gaseosos para el análisis, la neutralización durante el proceso de dispersión muy alta. Así, la probabilidad de que estas partículas se encuentren en un estado ionizado después de interactuar con más de un átomo del blanco se ve altamente reducida. Si sólo se detectan partículas ionizadas, como sucede a menudo, la dispersión única se ve muy favorecida respecto a la doble o múltiple dispersión de iones. Para la dispersión única, un modelo de colisión de dos cuerpos es suficiente para describir la interacción de un ion con un blanco sólido.

Si se considera un ion, de energía incidente E_i y de masa M_{ion} , dispersado a un ángulo θ por un átomo de masa M_{at} que forme parte del blanco, la energía final E_f del ion será:

$$E_f = E_i \left(\frac{\cos\theta + \sqrt{r^2 - \sin^2\theta}}{1+r} \right) = E_i \cdot k$$

en donde la razón de la masa es $r = M_{at}/M_{ion} \geq 1$, y k es el "factor cinético". La ecuación se obtiene fácilmente resolviendo las ecuaciones de

conservación de energía y del momento.

Durante un experimento dado, el espectro de energías de los iones dispersados a un ángulo de dispersión particular se mide para una energía fija de iones incidentes. Las energías de los iones dispersados son, entonces, características de las masas de los átomos blanco.

dependencia se usa para los análisis estructurales. La rugosidad a escala atómica puede disminuir la intensidad LEIS aun a ángulos de dispersión grandes pero el factor no pasa de ser de alrededor de dos (10).

En cuanto al análisis de la composición de LEIS, se suele sugerir efectuarlo a un ángulo grande (140°-180°) para lograr una buena resolución

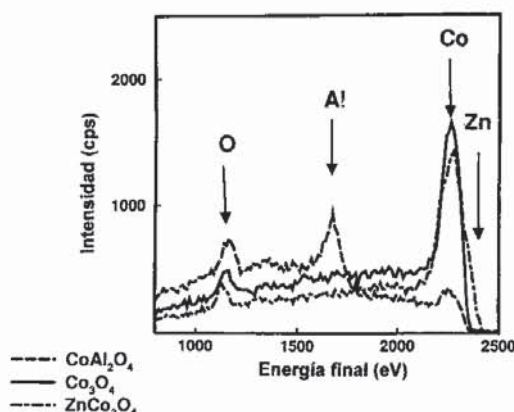


Figura 1
Espectros LEIS
de espinelas de
cobalto

En la figura 1 se presenta el espectro debido a la dispersión elástica de iones He^+ por un catalizador obtenido a 142°. Además, se detectan iones de baja energía (alrededor de 0 a 200 eV) debidos a la interacción con los iones de gas inerte incidente. Los iones ligeros, por ejemplo el H^+ , contribuyen a la intensidad de este pico, así que un pico intenso en las energías bajas es, casi siempre, un claro indicio de que la superficie está contaminada (agua, hidrocarburos). Dado que los ángulos entre los iones incidentes y dispersados de la superficie de la muestra no forman parte de la ecuación 1, la inclinación de la superficie del blanco respecto al haz de iones no altera la energía de un pico de colisión binaria. Esta observación justifica que LEIS se pueda usar aunque la superficie sea muy rugosa. A ángulos muy pequeños (0°-20°) del haz incidente o saliente, la difusión o la absorción del haz pueden, sin embargo, influenciar las intensidades de los picos. Esta

de masas, aunque la sección eficaz de dispersión alcanza, en esta zona, su valor más bajo. Tanto la trayectoria de los iones incidentes (a menudo perpendicular a la superficie), como la de los iones salientes (preferentemente de 40° por lo menos) deben hacer ángulos grandes con la superficie de la muestra para disminuir una neutralización adicional, efectos de difusión o de absorción, que complicaría el análisis cuantitativo. En la retrodispersión, todos los átomos de masa mayor que el más ligero de los iones gaseosos inertes ($^3He^+$) se pueden detectar (ecuación 1). Por lo tanto, con la excepción del hidrógeno, debe ser posible detectar a todos los elementos de la tabla periódica. Aunque esta última observación sea en esencia cierta, las señales de los elementos de masa cercana a la del ion sonda (Li, B, Be, C y N) son muy débiles. Las dificultades para detectar elementos ligeros hacen potencialmente riesgosa la cuantificación de la composición

superficial. Aunque estos elementos no se puedan detectar con gran sensibilidad, átomos tan pequeños como el hidrógeno neutralizan o físicamente ocultan los iones y así evitan la detección de los átomos subyacentes.

La calibración en función de patrones depende por completo de la disponibilidad de muestras de referencia confiables. La fracción de iones dispersados por un átomo de la superficie del blanco debe ser la misma que la fracción dispersada por el patrón (ausencia de "efectos de matriz"). En técnicas como la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) en las que se estudian los átomos en estado ionizado que se le arrancan a la superficie, la composición y la estructura influyen la fracción iónica desprendida. En estas espectroscopías la muestra patrón, por lo tanto, debe parecerse mucho a la muestra de interés, lo que no es fácil. A diferencia de lo que sucede en SIMS, se acepta que los efectos de matriz en LEIS son mínimos sobre todo si se escogen las condiciones de dispersión adecuadas, aunque hay que reconocer que los mecanismos de neutralización aún no están bien entendidos. Si no hay efectos de matriz, la señal de LEIS de un elemento i , S_i , se puede expresar como:

$$S_i = N_i \cdot \theta_i \cdot R \quad (2)$$

en donde:

n_i = factor de sensibilidad del átomo i obtenido por calibración

θ_i = fracción de la superficie cubierta con átomos i .

R = factor que toma en cuenta la rugosidad.

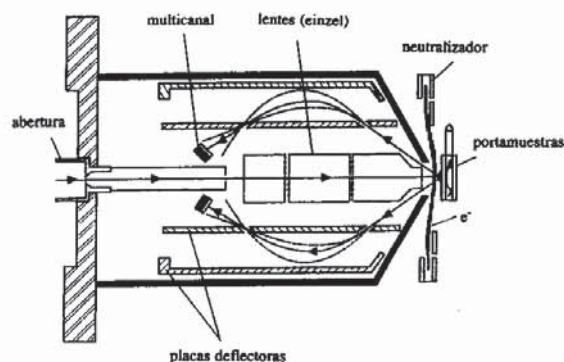
2.3. Parte experimental

Un análisis de la composición

superficial se basa en la aplicación de la ecuación (1). Para un haz de iones bien definido (E_i , M_{ion}) la resolución de masas está determinada por la precisión con la que se mida el ángulo de dispersión θ y la energía de los iones dispersados E_i . En realidad esto no es totalmente cierto ya que los procesos inelásticos (que procuran pérdidas de energía adicionales) y vibraciones de los átomos de superficie (que dan lugar a un ensanchamiento del pico de energía por efectos tipo Doppler) también afectan la energía de los iones dispersados. Sin embargo, en la mayor parte de las condiciones experimentales, la imprecisión en la

detección, lo cual es recomendable ya que la señal suele ser poco intensa debido a la neutralización de la mayor parte de los iones incidentes. En los aparatos comerciales la fuente de iones está incorporada al cilindro interno del analizador. En el primer CMA utilizado para análisis LEIS y desarrollado por Brongersma et al. (11), se utilizó un diseño distinto, es decir, un detector anular que permite separar la fuente de iones del analizador y, así, bombear diferencialmente y "filtrar las masas" del ion primario. Una versión mejorada de este montaje ("NODUS"), Fig. 2, se sigue utilizando en la mayor parte de nuestros estudios.

Figura 2
Analizador electrostático cilíndrico (del módulo "NODUS", en Eindhoven, Holanda).



medida de θ y en la resolución energética dominan los resultados.

En un analizador de energías electrostáticas, las partículas cargadas se deflecan en un campo electrostático. Como la deflexión depende de la energía de los iones, es posible determinar dicha energía. Se utilizan analizadores electrostáticos cilíndricos. (CMA, del inglés "Cylindrical Mirror Analyzer") o semiesféricos. El CMA tiene la ventaja de que cuando el haz de iones es coaxial, el ángulo de dispersión es el mismo en todas las direcciones. En un análisis de la composición, en el que no se requiera información direccional se pueden usar los 360° del analizador. Así se aumenta notablemente la eficiencia de la

El haz primario de iones carga positivamente la superficie de los aislantes. Si el aislante es bueno, la carga aumenta hasta que los iones ya no alcanzan la superficie. Cuando la carga es menos severa, los picos de los iones dispersados se corren hacia energías mayores. Los efectos de carga se pueden reducir bañando la muestra de electrones de baja energía. Cuando la superficie se carga, los picos del espectro LEIS no solo se corren, sino que la movilidad de los átomos de la muestra crece y por lo tanto se altera la composición de la superficie (sobre todo si se trata de iones alcalinos).

Un análisis cuantitativo de la composición de la superficie se torna

difícil cuando la superficie se carga apreciablemente. Esto es, en particular, lo que sucede en las superficies muy rugosas, como las que presentan los catalizadores cuyas superficies se cargan inhomogeneamente.

La neutralización de las cargas es, en estos casos imperativa. Como la corriente de iones primarios que se debe compensar es sólo del orden de 0.1-100nA, un simple filamento produce, sin dificultad, suficientes electrones para conseguirlo. Es recomendable que los electrones incidan en la misma dirección que los iones. En el NODUS esto se consigue usando un filamento anular que rodea el haz primario. Una simple deflexión electrostática mantiene el filamento fuera del alcance de la muestra. Otra posibilidad que no es válida para cualquier catalizador es aumentar la conductividad eléctrica calentando el material. Otra opción es el uso de sistemas modelo en los que una delgada capa de óxido se deposita sobre un material conductor, tal y como se discutió previamente. La extrema sensibilidad superficial de LEIS requiere que las muestras se preparen adecuadamente en todo análisis cuantitativo de la composición. Los polvos se deben comprimir en forma de pastillas para conseguir una densidad más reproducible y para reducir la rugosidad macroscópica y, así, facilitar la compensación de caras (véanse los párrafos anteriores). La superficie se puede limpiar por bombardeo con iones o mediante reacciones químicas. El bombardeo con iones suele afectar la estructura atómica de la superficie y de las capas atómicas inmediatamente abajo de la superficie. Se cree que un bombardeo reducido logra eliminar la mayor parte de hidrógeno antes de que el deterioro de la muestra se vuelva muy importante. La reacción química más recomendable (a saber la oxidación) depende, desde luego, de la

composición de la muestra. Otros requerimientos importantes son la posibilidad de comparar series de catalizadores, la de calibrar comparando con patrones, y la de reproducir las condiciones de dispersión, la corriente y el perfil del haz.

3. Aplicaciones de LEIS en catálisis: algunos estudios clásicos (7,9,12,21)

3.1. La superficie de las espinelas utilizadas en catálisis (4,5)

Las espinelas son compuestos de fórmula general AB_2O_4 . A es un catión divalente tetraédricamente coordinado mientras que B se encuentra en coordinación octaédrica. La estructura y las propiedades de las espinelas son de gran interés. Las ferritas son espinelas que se utilizan como materiales magnéticos en la industria electrónica, como partes de los transformadores o para los medios de grabación. Para prevenir la corrosión, algunas espinelas se usan como recubrimiento porque procuran una capa protectora de óxigenos. En catálisis, las estructuras espinelas se encuentran en varios sistemas, como material de soporte para un componente activo, por ejemplo el $ZnAl_2O_4$ y la $\gamma-Al_2O_3$. También se encuentran estructuras espinelas en los catalizadores soportados como el $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ o el $CuCr/\gamma-Al_2O_3$. Desde luego, existen espinelas catalíticamente activas y que se discutirán en la siguiente sección.

3.1.1. Las espinelas catalíticamente activas (12).

En general, las reacciones catalíticas sobre un metal se pueden describir en términos de reacciones que se efectúan mientras los reactivos están adsorbidos sobre las superficie, o sea que la reacción se limita a la superficie. Pero en las reacciones heterogéneas de oxidación en las que se usan óxidos catalíticamente activos, el mecanismo es diferente ya que en estos casos los oxígenos de la red cristalina del óxido se consumen en la reacción. El oxígeno de la red, en efecto, aparece en los productos de oxidación, mientras que las vacancias de oxígeno así generadas se rellenan con el oxígeno molecular gaseoso. Este mecanismo se conoce como de Mars-Van-Krevelen. En esta situación la actividad y la selectividad de la reacción de oxidación dependen de la fuerza del enlace metal-oxígeno (o sea de la valencia del ion metálico), la coordinación del metal en la red cristalina, la estabilidad y las propiedades de los defectos, la morfología del material, etc.

Además de las reacciones de oxidación selectiva, los óxidos pueden usarse también para catalizar reacciones de reducción selectiva, o sea la eliminación de los átomos de oxígeno en las moléculas orgánicas, como en los compuestos nitrogenados y en los ácidos carboxílicos (desoxigenación). Para estas reacciones se puede utilizar un reductor usual (H_2 , CO_2 , CH_4) o una parte de una molécula mayor (autorreducción). En esta sección se estudia la reducción selectiva (autorreducción) del nitrobenzono a nitrosobenceno con un catalizador de Co_3O_4 .

Sustituyendo el cobalto en distintos sitios de la estructura espinela Co_3O_4

por otros cationes que no sean activos en la reducción selectiva nitro-nitrosobenceno, se puede determinar la importancia de estos sitios en la reacción catalítica. Al combinar los resultados de las medidas de actividad catalítica con el análisis cuantitativo de la superficie por LEIS que solo sondea la última capa atómica, las propiedades catalíticas se pueden relacionar con la composición superficial. Los espectros LEIS obtenidos con $ZnCo_2O_4$, con $CoAl_2O_4$ y con Co_3O_4 se muestran en la figura 1. Se comprueba que en la espinela en la que los cobaltos de los sitios tetraédricos se sustituyen por cationes de zinc, la cantidad de cobaltos en la superficie permanece igual. Sin

medidas de actividad catalítica, los resultados se pueden explicar de dos maneras.

Una es que el Co(II) tetraédricamente coordinado no es activo cuando se encuentra en la superficie. Alternativamente, se puede decir que la superficie de las espinelas está constituida por planos cristalográficos en los cuales el cobalto Co(II) no está directamente expuesto a las moléculas de la fase gaseosa que chocan con la superficie o, por lo menos, que se encuentra enmascarado por los átomos de oxígeno vecinos.

La técnica de LEIS, debido a su selectiva sensibilidad a las capas atómicas externas, es ideal para

	LEIS-análisis (u. arb.)			actividad catalítica
	Zn	Al	Co	($10^{10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
Co_3O_4	-	-	14.8	1.6
$ZnCo_2O_4$	3.0	-	14.1	1.5
$CoAl_2O_4$	-	4.3	1.9	<0.1
$ZnAl_2O_4$	<0.1	4.2	-	<0.1
$\gamma\text{-}Al_2O_3$	-	3.9	-	<0.1
ZnO	15.8	-	-	<0.1

embargo, cuando se sustituyen los aluminios de los sitios octaédricos la cantidad de cobalto superficial disminuye drásticamente.

Al comparar el análisis de superficie por LEIS con los resultados de actividad catalítica, Tabla 1, se deduce que la estructura espinela Co_3O_4 es un catalizador activo para la reacción anteriormente mencionada. La actividad no decrece cuando los iones Co(II) de las posiciones tetraédricas de la espinela se sustituyen por iones Zn(II) que son redox-inactivos. La espinela $ZnCo_2O_4$ presenta aproximadamente la misma actividad por unidad de área que la espinela de cobalto Co_3O_4 . Sin embargo, la actividad de otra espinela totalmente sustituida $CoAl_2O_4$ es casi cero. Al tomar en cuenta solamente las

distinguir entre las dos explicaciones propuestas. Sucede que en las espinelas $A(II)B(III)_2O_4$ un cation A(II) queda difícilmente expuesto a las colisiones directas de los iones sonda. Los resultados sugieren que sitios octaédricos quedan casi exclusivamente expuestos en la superficie de los polvos óxidos espinelas y que únicamente dichos sitios participan en la reacción. En otras palabras, los reactivos no acceden a los sitios tetraédricos. Por lo tanto la estructura de la superficie de las espinelas debe analizarse con más detalle. La celda unidad de la espinela normal consiste de 32 aniones de oxígeno en un empaque denso cúbico. En esta celda unidad, 8 de los 64 intersticios tetraédricos se llenan con cationes metálicos divalentes, y 16

de los 32 intersticios octaédricos se llenan con cationes metálicos trivalentes. En la bibliografía, solo los planos de bajos índices se suelen tomar en cuenta al discutir las superficies de las espinelas. En principio, es posible construir una superficie espinela en la que los sitios tetraédricos no estén expuestos. Los dos únicos planos de bajos índices de la estructura espinela que satisfacen esta condición son los B(III) y D(110), fig. 3a y 3b.

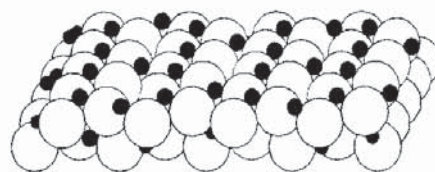
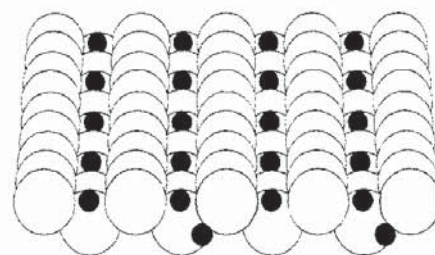


Figura 3a
Planos B (111) de la estructura espinela

Tabla 1
Resultados del análisis LEIS y de la actividad catalítica en la reducción selectiva de nitrobenzeno empleando diferentes óxidos.

Figura 3b
Planos D (110) de la estructura espinela



Aunque los resultados aquí presentados sólo discuten el Co_3O_4 , se cree que la ausencia de sitios tetraédricos en la superficie es una propiedad más general de las espinelas

3.1.2. Influencia del método de preparación en la estructura superficial del $ZnAl_2O_4$ ⁽¹³⁾

En la sección anterior se estableció que en las estructuras espinelas se pueden encontrar, en la superficie, cationes tetraédricamente coordinados. En este estudio los aluminatos de zinc se prepararon por el método sol-gel (disolución de trisecbutóxido de aluminio en alcohol isopropílico y solución acuosa de nitrato de zinc), mezclado húmedo (a partir de óxido de zinc y boehmita) y coprecipitación (a partir de los nitratos de Al y Zn) de tal modo que la razón $Al_2O_3/ZnO = 1$. Con el propósito de mejorar las propiedades de los catalizadores de deshidrogenación la investigación se ha focalizado en estructuras de tipo espinela como los aluminatos de zinc o de magnesio. En efecto sus características (hidrofobicidad, alta resistencia mecánica y acidez superficial baja) hacen de estos óxidos materiales adecuados para usarse en las severas condiciones de reacción que impone la deshidrogenación de alcanos ligeros.

Los aluminatos son espinelas normales. La influencia del método de preparación sobre el volumen y sobre la superficie de la estructura se estudió por difracción de rayos X y por LEIS respectivamente. Por difracción de rayos X se demostró, como era de esperarse, la presencia del $ZnAl_2O_4$ en todas las preparaciones. Los picos de difracción fueron, en todos los casos, agudos y muy intensos, menos en la muestra preparada por el método de sol-gel. En el aluminato de zinc preparado por sol-gel los picos de difracción de los rayos X fueron anchos mostrando que el tamaño de cristalito es pequeño. Sólo el material coprecipitado no presentó compuestos cristalinos

adicionales además del aluminato de zinc. La síntesis de sol-gel produce pequeñas cantidades de ZnO. El difractograma de la preparación por mezclado húmedo presentó claros y agudos picos debidos al ZnO.

alcanzan los átomos de zinc que sólo funcionan como un esqueleto sólido. Así se logra una mejor estabilidad térmica en el aluminato de zinc que en la γ -alúmina. El aluminato de zinc puede, por tanto, resultar un buen

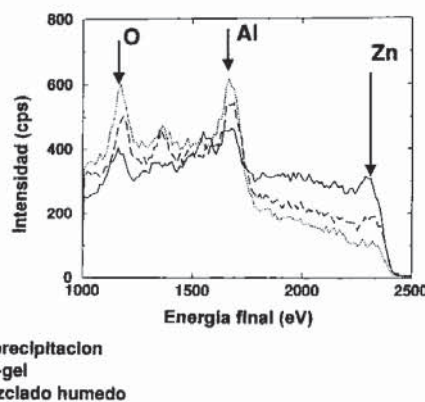


Figura 4
Espectros LEIS del aluminato de zinc preparado por tres métodos diferentes

En la fig. 4 se muestran los espectros LEIS de las tres preparaciones de aluminato de zinc. Aunque las espinelas se prepararon de diferente modo, deben presentar una estructura superficial análoga ya que los resultados de LEIS son semejantes. Tanto en el aluminato de zinc preparado por el método de sol-gel como el que se preparó por coprecipitación, los picos de Al y de O se parecen a la de la γ -alúmina. En ambos casos el fondo de la señal LEIS que se extiende hasta cerca de 2400 eV se debe atribuir a los iones que han penetrado en el volumen, se neutralizan, se dispersan y se reionizan antes de abandonar la superficie. Sólo se detecta una pequeña cantidad de Zn sobre la superficie, lo que está de acuerdo con la idea de que únicamente las capas B(111) y/o D(111) constituyen la superficie, mientras que los Zn, inaccesibles, ocupan los intersticios tetraédricos del aluminato. Como era de esperarse la muestra preparada por mezclado húmedo resultó totalmente distinta debido a la gran cantidad de ZnO.

La estructura de la superficie del aluminato de zinc es equivalente a la de γ - Al_2O_3 , en efecto, los reactivos no

sustituido de la γ -alúmina si se necesita una alta estabilidad ya que la estructura de las superficies, en los dos sólidos es, aparentemente, la misma.

3.2. Catalizadores modelo

Los catalizadores heterogéneos soportados están constituidos por lo general, de un soporte poroso de alta superficie específica (típicamente $100m^2/g$, por ejemplo la γ - Al_2O_3) con una fase activa dispersa sobre la superficie de dicho soporte tal y como se ha esquematizado en la fig. 5a. La fase activa, que puede estar formada por pequeñas partículas, se oculta en los poros soportes que a menudo son aislantes eléctricos; todo ello complica el análisis de la superficie con partículas cargadas tal y como se describió en la sección 2.3. Para superar estas dificultades y conseguir información más detallada, se trabaja con catalizadores modelo.

Estos sistemas modelo pueden ser monocristales con una estructura de superficie bien definida o sistemas algo más complejos, como capas de óxido, planas y delgadas, cubiertas con la fase activa. La figura 5b es una

representación esquemática de estos sistemas modelo.

Catalizador soportado

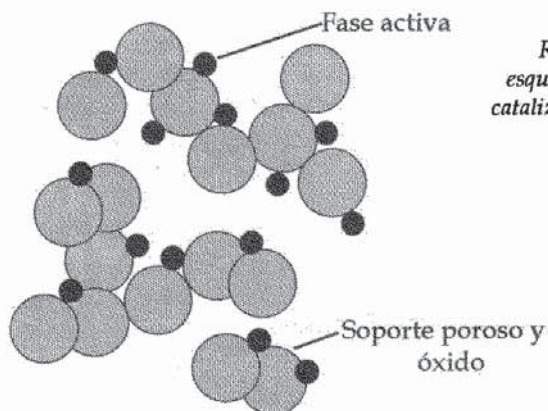
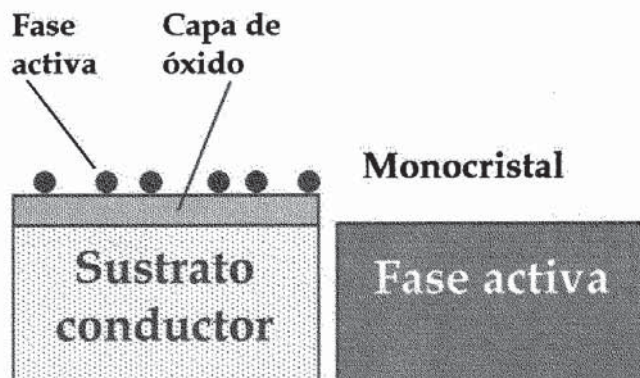


Figura 5 a
Representación esquemática de un catalizador metálico soportado

Figura 5 b
Representación esquemática de catalizadores metálicos modelo



Como se mencionó en la introducción, una caracterización detallada de un catalizador modelo no es posible usando únicamente una técnica de ciencia de superficie, se deben usar varias técnicas de ciencia de superficie^(14,16), aunque el área superficial de estos catalizadores es típicamente pequeña (típicamente $1 \text{ cm}^2/\text{g}$), algunos grupos dedicados a la ciencia de superficies han logrado medir la reactividad de estos catalizadores modelo en condiciones realistas (alta presión)⁽¹⁷⁾. Estos resultados han abierto una nueva manera de determinar la actividad catalítica intrínseca de sitios específicos presentes en la superficie del catalizador, sitios que se pueden preparar y caracterizar adecuadamente.

Se han llevado a cabo gran número de trabajos de ciencia de superficie

utilizando monocristales para resolver problemas fundamentales de la catálisis⁽¹⁸⁾. Sin embargo, actualmente, se hace un gran esfuerzo para acercarse a sistemas más realistas⁽¹⁹⁾. En estos sistemas se suele crecer capas delgadas, de unos cuantos nanómetros de grueso, de óxidos sobre un sustrato que procura una buena conductividad. Sobre estos soportes modelo se depositan los metales activos, quedando todo visible para las técnicas de caracterización de las superficies. A menudo, la deposición se efectúa por evaporación en ultra-alto vacío. También se pueden usar los métodos de mojado químico para depositar el metal (impregnación, intercambio iónico con una solución, etc.) como se hace convencionalmente⁽²⁰⁾.

3.2.1. Catalizadores modelo Cu/SiO₂/Si⁽²¹⁾

En varios sistemas catalíticos el cobre se encuentra presente como componente activo. Nuestro interés se centra en la síntesis del metanol cuyo catalizador industrial es el Cu/ZnO soportado sobre óxido de cromo o aluminio. El metanol es un solvente importante y un reactivo fundamental para producir otros compuestos. El metanol se produce a partir del gas de síntesis (CO, H₂, CO₂ adicional) a 50-100 bar y a alrededor de 250°C. Desde hace ya cerca de 25 años los científicos han estudiado el sistema Cu/ZnO tanto por su interés tecnológico como fundamental. Sin embargo, los problemas de fondo han permanecido sin respuesta, es decir que no se sabe cual o cuales son los sitios activos y cual es la función de los distintos componentes. Como se describió en los párrafos anteriores, la preparación, la caracterización y la prueba de catalizadores bien definidos es un acercamiento prometedor para lograr el entendimiento de los procesos catalíticos a nivel atómico. Por lo tanto se estudiaron por LEIS pequeñas partículas metálicas de Cu, que supuestamente son los centros activos en la síntesis del metanol, depositadas sobre una capa delgada de óxido.

El catalizador modelo Cu/SiO₂/Si se preparó según el mojado químico rotando el soporte y dejando caer una gota de líquido. De esta manera se garantiza un recubrimiento uniforme. Este método se conoce en inglés como "spin coating"⁽²²⁾: un precursor de cobre (acetato de cobre) disuelto en etanol se deposita sobre una pastilla que rota. Sobre la pastilla que era Si(100) se depositó previamente una capa de unos 3 nanómetros de SiO₂. El solvente se evaporó rápidamente y, después del secado la fase de cobre depositada se transformó en partículas de CuO calcinado a 450°C.

La elección del solvente, del precursor, de la velocidad de rotación y de las condiciones de calcinación determinan el tamaño de las partículas.

Por microscopía electrónica de barrido y de alta resolución (HRSEM) y por microscopía de fuerza atómica en ultra-alto vacío (UHV-AFM) se determinó la morfología de estos catalizadores modelo. El tamaño promedio de las partículas resultó ser de 10 nanómetros. La ventaja del UHV-AFM es que la información es tridimensional y la geometría del sistema se puede estudiar después de tratamientos in-situ.

Los tratamientos in-situ que se efectuaron fueron oxidaciones en 50 mbar de oxígeno a 300°C durante 30 minutos y reducciones en 20 mbar de hidrógeno a 250°C durante una hora. La oxidación se hizo para eliminar el carbono residual. Después de la reducción las partículas eran metálicas como lo demuestra el XPS.

LEIS se puede usar para determinar el recubrimiento de cobre sobre el catalizador modelo calibrando contra una superficie de cobre puro.

En la fig. 6 se presenta un espectro LEIS típico después de la reducción.

Es fácil observar los picos de O y de Si provenientes del sustrato y el pico Cu debido a las partículas. Para cuantificar el recubrimiento de cobre hubo que tomar en cuenta la influencia del hidrógeno en la señal de LEIS. Las primeras corridas de LEIS con muestras en las que el cobre era cerca del 10% del pico que se obtiene con cobre puro. El recubrimiento de cobre resultó ser del orden de $6 \pm 3\%$, lo que está de acuerdo con las imágenes de HRSEM.

Es importante conocer el porcentaje de recubrimiento con cobre porque las pruebas catalíticas son, de hecho, un número que representa la actividad intrínseca. Por lo tanto, la actividad total (medida) debe dividirse por el recubrimiento de cobre. Además un cambio en el recubrimiento de cobre después de un tratamiento particular indica efectos de redispersión o de sinterización o el recubrimiento por otro elemento. LEIS puede indicar estos cambios en combinación con estudios morfológicos, por ejemplo UHV-FM. La redispersión y la sinterización son fenómenos importantes en la catálisis heterogénea. Estos efectos están también relacionados con la interacción entre el metal y el soporte. Por lo tanto, la caracterización por LEIS es muy aconsejable para estudiar los efectos SMSI (del inglés "Strong metal support interaction")⁽²³⁾. El efecto de SMSI causa una modificación de la estructura y

composición superficial de los catalizadores metálicos soportados después de la reducción a temperaturas relativamente altas. Se supone que este efecto se debe a un recubrimiento del metal con material parcialmente reducido proveniente del soporte.

Los catalizadores modelo deben facilitar el estudio de los fenómenos mencionados porque las partículas no se ocultan en los poros y están más uniformemente definidas a diferencia de la gran variedad de fases metálicas activas que pueden estar presentes es un catalizador en polvo (real).

Conclusiones

En esta revisión se presentaron algunos casos en los que la técnica de LEIS se utilizó para caracterizar catalizadores. Por un lado en la caracterización de polvos y de catalizadores modelo se discutieron las principales ventajas de este tipo de estudios: se logra analizar la composición de la última capa atómica de la superficie en ultra-alto vacío. Sólo esta técnica procura una resolución tan fina, a diferencia de otras espectroscopías de superficie (XPS, SIMS, AES, ...).

Desde luego, sólo la caracterización cuidadosa de la superficie se puede correlacionar adecuadamente con las propiedades catalíticas, en efecto, no siempre la estructura de la superficie se puede inferir a partir de la estructura del volumen. En este sentido el papel de una técnica como LEIS es preponderante. Hay que resaltar, aquí, que este tipo de estudios no se llevan a cabo en ningún laboratorio de México, por lo que mantener una colaboración recíproca, en este caso específico con la Facultad de Física y el Instituto Schuit de Catálisis en la Universidad Tecnológica de Eindhoven en Holanda, es bastante provechosa.

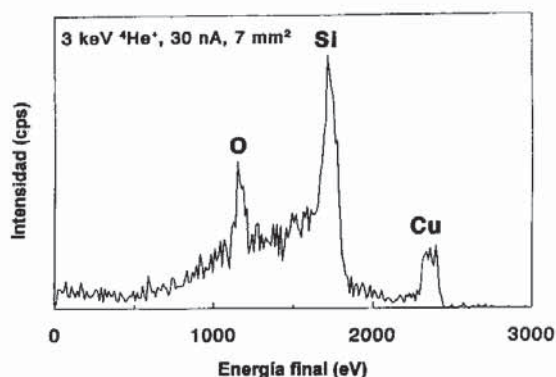


Figura 5 a
Representación
esquemática de un
catalizador metálico
soportado

Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo en base a los apoyos recibidos por los proyectos con la Comunidad Europea CI-1*-CT-94-0064 y con el Conacyt 1988-PA.

Bibliografía

- 1.- G.A. Somorjai and F. Zera, *J Phys. Chem.* **86** (1982) 3070.
- 2.- C.M. Friend, *Scientific American* (april 1993) 42.
- 3.- R.A. van Santen, *J. Molec Catal* **54** (1989) 288.
- 4.- L.J. Alvarez, J. Fernández Sanz, M.J. Capitán, M.G. Centeno and J.A. Odriozola, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **89** (1993)3623.
- 5.- L.J. Alvarez, J. Fernández Sanz, M.J. Capitán and J.A. Odriozola, *Cat. Lett.* **21** (1993) 89.
- 6.- G.A. Somorjai, *Surf. Interf. Anal.* **19** (1992) 493.
- 7.- J.W. Niemantsverdriet, *Surface Spectroscopy in Catalysis an Introduction*, VHC, New York, 1993.
- 8.- B.A. Horrell and D.A. Cocke, *Catal.Rev. Sci. Eng.* **29** (1987) 447.
- 9.- H.H.Brongersma and J.-P. Jacobs, *Apl. Surf. Sci.* **75** (1994) 133.
- 10.- J.-P. Jacobs, S. Regine, R.J.M. Elfrink, S.N. Mikhailov, H.H. Brongersma and M. Wutting, *J. Vac. Sci. Techn.* **A12** (1994) 2308.
- 11.- H.H. Brongersma, N.Hazewindus, J.M. van Nieuwland, A.M.M. Otten and A.J. Smets, *Rev. Sci. Instr.* **49** (1978) 707.
- 12.- J.-P. Jacobs, A. Maltha, J.G.H. Reintjes, J. Drimal, V. Ponc and .H. Brongersma, *J. Catal.* **147** (1994) 294.
- 13.- M.A. Valenzuela, J.-P. Jacobs, S Reijne, B. Zapata, P Bosch and H.H. Brongersma, *in preparation*.
- 14.- A. Jiménez-González and D. Schmeisser, *J Catal.* **130** (1991) 332; A. Jiménez-González and D. Schmeisser, *Surf. Sci.* **250** (1991) 59.
- 15.- C.h. Linsmeier, H. Knözinger and E. Taglauer, *Nucl. Instrum. Meth.* **B64** (1992) 596.
- 16.- X. Xu, S.M. Vesecky and D.W. Goodman, *Science* **258** (1992) 788.
- 17.- I. Chorkendorff, P.A. Taylor and P.B. Rasmussen, *J. Vac. Sci. Techn.* **A10** (1992) 2277.
- 18.- G Ertl, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 742.
- 19.- D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **299/300** (1994) 837.
- 20.- H.J. Borg, L.C.A. van der Oetelaar and J.W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* **17** (1993) 81.
- 21.- L.C.A. van den Oetelaar, P.A.C. Groenen, A. Patridge, S.L.G. Toussaint, C.F.J. Flipse and H.H. Brongersma, *8. congreso Latinoamericano de Ciencias de Superficies y sus Aplicaciones (CLACSA-8)*, 19-23 septiembre 1994, Cancun, México.
- 22.- E.W. Kuipers, C. Laszlo and W. Wieldraaijer, *Cat. Lett.* **17** (1993) 71.
- 23.- J.-M. Pan and T.E. Madey, *Catal. Lett.* **20** (1993) 269.