



\* 5 3 0 9 5 6 1 4 8 6 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MARCOS FERNANDEZ GARCIA

*Estudio de sistemas modelo de catalizadores  
metálicos soportados mediante técnicas de  
Radiación Sincrotrón y Cálculos  
Mecanocuánticos*

MEMORIA

para aspirar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas

DIRIGIDA POR:

DR. D. JOSE CARLOS CONESA CEGARRA

Investigador Científico del  
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (C.S.I.C.)

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física I

AÑO 1993

Esta Tesis Doctoral ha sido llevada a cabo en la U.E.I. de Metales Soportados, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C., bajo la dirección del Dr J.C. Conesa Cegarra, a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su ayuda y constante estímulo en la realización del trabajo. Mi reconocimiento también al Prof. J. Soria, Director del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, por las facilidades concedidas para llevar a buen puerto esta Tesis.

Asimismo quiero expresar mi gratitud a los Profesores F. Illas, D.C. Koningsberger, D.P. Woodruff, J.L.G. Fierro y J.A.R. Cheda, así como a los Doctores C. Prieto, M.C. Asensio, M. Kerkar, A. Guerrero y M. López-Granados, sin cuya ayuda y conocimientos no hubiera sido posible la conclusión de este trabajo.

Del mismo modo quiero mostrar mi agradecimiento a mis compañeros de laboratorio, Manuel, Rafael, Félix, Arturo, María José, Juan, Rosita, María Jesús, Elena y Carlos, por tantos y tantos días buenos que hacen que rápidamente se olviden los pocos malos.

Y por último, dar mis más profundas gracias a mis padres, mis hermanos y mi novia. Sin ellos nada hubiera sido posible.

-INDICE-

	<u>Pág.</u>
<b>I. INTRODUCCION.</b> . . . . .	1
1.1 Problemática general en Catálisis Heterogénea. . . . .	2
1.2 Resumen de los objetivos del trabajo. . . . .	6
1.3 Referencias. . . . .	11
<b>II. TECNICAS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES.</b> . . . . .	13
2.1 Generalidades. Aspectos Fundamentales. . . . .	14
2.1.1 Absorción de Rayos X. . . . .	16
2.1.1.1 Principio físico. . . . .	16
2.1.1.2 Metodología experimental. . . . .	26
2.1.1.3 Tratamiento de datos experimentales. . . . .	29
2.1.2 Cálculos Ab-Initio con Pseudopotenciales. . . . .	35
2.1.2.1 Pseudopotenciales. . . . .	37
2.1.2.2 Métodos de análisis de la función de onda. . . . .	43
2.1.2.2.1 Operador de Proyección. . . . .	43
2.1.2.2.2 Curvas de momento dipolar. . . . .	44
2.1.2.3 Frecuencias de vibración. . . . .	46
2.2 Instrumentación y Metodología empleadas. . . . .	48
2.2.1 Sistema Pt(111)/TiO <sub>x</sub> , 0 ≤ x ≤ 2 . . . . .	48
2.2.2 Sistema Rh/VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> , 1 ≤ x ≤ 2.5 . . . . .	51
2.2.3 Sistemas Cu/CeO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.5 ≤ x ≤ 2 . . . . .	53
2.3 Referencias. . . . .	58

	<u>Paq.</u>
<b>III. SISTEMA Pt/TiO<sub>x</sub>.</b> . . . . .	61
3.1 Introducción. Planteamiento del trabajo. . . . .	62
3.2 Resultados. . . . .	68
3.3 Discusión. . . . .	78
3.3.1 Caracterización del sistema modelo. . . . .	78
3.3.2 Adsorción de CO. . . . .	87
3.4 Referencias. . . . .	100
<b>IV. SISTEMA Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>.</b> . . . . .	104
4.1 Introducción. Planteamiento del trabajo. . . . .	105
4.2 Resultados. . . . .	112
4.3 Discusión. . . . .	136
4.3.1 Morfología de las partículas metálicas. . . . .	136
4.3.2 Interfase metal-soporte. . . . .	140
4.3.3 Relación con las propiedades catalíticas. . . . .	144
4.4 Referencias. . . . .	155
<b>V. SISTEMAS Cu/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b> . . . . .	156
5.1 Introducción. Planteamiento del trabajo. . . . .	157
5.2 Resultados. . . . .	165

	<u>Pág.</u>
5.3 Discusión. . . . .	190
5.3.1 Interacción Cu-NO. . . . .	190
5.3.1.1 Sensibilidad estructural. . . . .	194
5.3.1.2 Interacción metal-soporte. . . . .	200
5.3.2 Relación con las propiedades catalíticas. . . . .	204
5.4 Referencias. . . . .	210
<b>VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES. . . . .</b>	<b>213</b>

## I. INTRODUCCION.

1.1 Problemática general en Catálisis Heterogénea.

1.2 Resumen de los objetivos del trabajo.

1.3 Referencias.

### 1.1 Problemática general en Catálisis Heterogénea.

Como es bien conocido, el objetivo principal de la Catálisis es acelerar las reacciones químicas. La velocidad de una reacción química es básicamente dependiente de tres variables, temperatura, presión y concentración de los reactivos y productos de reacción. La utilización de un catalizador puede alterar el camino de reacción respecto al seguido en ausencia del mismo y, como consecuencia, la velocidad global puede verse modificada y/o pueden obtenerse nuevos productos de reacción. Así pues, la correcta descripción de un catalizador ha de tener en consideración sus dos características: su *actividad*, esto es, la velocidad (de reacción) a la que los productos son generados, y su *selectividad*, que indica qué fracción de los productos generados corresponde a un producto específico.

Existen muchos tipos de catalizadores pero, de manera general, pueden clasificarse en dos grandes grupos; *catalizadores homogéneos y heterogéneos*. Por catálisis homogénea se entiende aquella en que el catalizador está en la misma fase (fluida) que los reactivos y productos de reacción. Un ejemplo típico lo constituyen los complejos de metales de transición que actúan en fase líquida. En el caso de los catalizadores heterogéneos, catalizador y productos constituyen parte de distintas fases, siendo usual que el catalizador sea un sólido, mientras que reactivos y productos sean gases. Ejemplos de este último tipo de catalizadores son todos los sistemas de metal soportados, óxidos

de metales de transición o zeolitas intercambiadas. Estos sistemas se utilizan en un número considerable de reacciones químicas de interés industrial; a modo de ejemplo, puede mencionarse la formación de hidrocarburos o compuestos oxigenados a partir de hidrógeno y CO (también CO<sub>2</sub>) en la conocida síntesis de Fischer-Tropsch, reacciones selectivas de reducción u oxidación, ciclaciones específicas o la eliminación de contaminantes por reducción total y/o oxidación.

Este trabajo se centrará en aquellos catalizadores heterogéneos que constan de dos partes: una metálica, que es la parte activa, y un soporte, de complejidad variable, al que históricamente se le ha asignado la función de permitir la máxima dispersión posible de la fase activa, pero al que, en la actualidad, frecuentemente se le reconoce un papel directo en el proceso químico catalítico.

Estos catalizadores se preparan habitualmente por deposición-impregnación de un precursor metálico (una sal soluble del metal) desde una disolución, y también, por intercambio iónico entre los iones de dicha sal y grupos hidroxilo del soporte. Tras una etapa de secado, se calcinan en presencia de oxígeno, aire u otro gas, lo cual suele dejar el elemento activo en forma de óxido disperso o de complejos superficiales oligonucleares. Cuando se trata de reacciones en las que la especie catalíticamente activa es el metal (que es el caso de los sistemas aquí abordados), los catalizadores calcinados se reducen con hidrógeno, CO o un hidrocarburo, previamente a su inserción en el medio de reacción.

---

La manera de operar que tiene cualquier catalizador heterogéneo, incluidos los que trataremos en este trabajo, es globalmente muy parecida; el metal, o fase activa, es capaz de adsorber los reactivos debilitando el/los enlace/s intramoleculares, pudiendo llegar a la disociación de los mismos. En la superficie metálica, a veces ayudada por aditivos conocidos como promotores, los átomos generados por la disociación y/o moléculas (disociadas o no) reaccionan para dar los productos, que posteriormente se desorben dejando la superficie del catalizador libre y disponible para un nuevo ciclo. Aquí se encuentra uno de los aspectos más importantes en catálisis heterogénea, *sólo la superficie del metal* es expuesta a los reactivos y productos de reacción. Por consiguiente, sólo los átomos superficiales son activos en el proceso. Los átomos subsuperficiales en contacto directo con la superficie externa tienen, no obstante, un cierto papel, mientras que aquellos situados en el seno de la fase metálica carecen de efectividad en la catálisis. De todo ello, se deduce fácilmente la importancia que cobra la obtención de fases activas altamente dispersas (esto es, la obtención de tamaños de partícula razonablemente pequeños en el caso de metales) y, por ende y como más adelante veremos, la importancia de las etapas de preparación y de los tratamientos que el sistema catalítico recibe previamente a su entrada en reacción.

La actividad y selectividad de un número importante de sistemas catalíticos heterogéneos dependen, enormemente, de la historia del catalizador (entendiendo por tal el método particular

---

de preparación y los consiguientes tratamientos de calcinación, reducción, etc...) ya que una gran parte de los procesos catalíticos son "sensibles a la estructura". A partir de los conceptos propuestos por Boudart<sup>1a-c</sup>, se dice que un sistema catalítico heterogéneo presenta *sensibilidad estructural* cuando variaciones tanto de la morfología superficial o del tamaño de partícula de la fase activa del catalizador inducen modificaciones en las propiedades catalíticas, esto es, en la actividad y selectividad del mismo.

Evidentemente, las partículas metálicas pequeñas (dispersadas sobre el soporte) pueden presentar propiedades físico-químicas notablemente distintas de las correspondientes al seno de un metal, pudiendo incluso ser modificadas con relativa facilidad por el entorno, esto es, por el soporte sobre el que descansan. Un ejemplo típico de ello es el fenómeno descubierto por Tauster et al.<sup>2,3</sup> en 1978. En el caso de partículas metálicas soportadas en óxidos reducibles de elementos de transición o lantánidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) son dos los "estados" diferentes a los que el metal puede acceder, esto es: el llamado estado "normal" en el que las propiedades de la partícula metálica no difieren de las correspondientes a un sistema equivalente en el cual el soporte sea un óxido inerte ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y el conocido como estado "SMSI" ("Strong Metal Support Interaction") alcanzado al reducir el catalizador a alta temperatura, en el que las propiedades de adsorción y catalíticas sufren una notable alteración respecto a las del sistema en el estado "normal". En la actualidad, el modelo

---

más comunmente aceptado para explicar este efecto se basa en el cubrimiento parcial (decoración) de las partículas metálicas por el subóxido producido en la reducción<sup>4</sup>. Este fenómeno lleva además asociado el hecho de que los átomos metálicos situados en la interfase metal-óxido soportante vean también afectadas sus propiedades electrónicas<sup>4</sup>.

Es evidente pues, que las propiedades de un sistema tan complejo como es un catalizador dependen de un número considerable de variables, que se configuran en las etapas de preparación, calcinación o reducción y, que en ciertos casos, se presentan incluso en la de la propia reacción. En una breve enumeración podemos señalar que, en la etapa de preparación, el grado de interacción entre los distintos componentes del sistema afecta directamente a la dispersión de la fase activa<sup>5</sup>; en la etapa de calcinación, la posible formación de compuestos "superficiales" por reacción entre algunos de los constituyentes, o la formación de distintas fases oxídicas para un mismo compuesto<sup>6</sup>, alteran enormemente las propiedades catalíticas; en las reducciones, diferentes procesos de agregación y/o cambios de morfología de las partículas metálicas<sup>7</sup>, cubrimiento de éstas por óxidos soportantes<sup>4,8</sup>, o cambios estructurales en la interfase metal-soporte<sup>9</sup>, producen variaciones significativas en las propiedades del sistema.

### 1.2 Resumen de los objetivos del trabajo.

En las últimas décadas las nuevas técnicas espectroscópicas de caracterización microestructural *in situ* junto a los avances en química teórica y computacional, han permitido un considerable desarrollo del conocimiento de los procesos físico-químicos que acontecen en los catalizadores. El trabajo que aquí se presenta tiene como objetivo la aplicación de algunas de estas nuevas y potentes técnicas (sólo recientemente empleadas en nuestro país para el estudio de este tipo de sistemas) con el fin de elucidar aspectos estructurales y de reactividad en varios catalizadores metálicos soportados, que se caracterizan por presentar fenómenos de interacción metal-soporte. En particular, se examinará cómo puede obtenerse información detallada sobre los mismos a partir de técnicas espectroscópicas basadas en radiación sincrotrón (absorción de rayos X, fotoemisión) y de cálculos de orbitales moleculares, complementando así resultados obtenidos por otros métodos más conocidos como las espectroscopías XPS, ESR e IR, y las medidas de actividad catalítica, en su caso.

Como ya hemos comentado, la complejidad de estos sistemas es de por sí suficientemente grande como para que un estudio en profundidad no sea posible en muchas ocasiones, por lo que, en algunos casos, se impone el uso de sistemas modelo, si se quiere ahondar en la comprensión de cada uno de los fenómenos particulares que acontecen en las distintas etapas de la vida de un catalizador. En particular, los estudios realizados con

monocristales, como parte del sistema modelo, permiten simular de manera simplificada las características geométricas de la interfase entre el metal y el soporte, y por consiguiente, facilitan el análisis de la influencia de dicha interfase en los fenómenos catalíticos.

Con este tipo de enfoque, en este trabajo se analizará el sistema  $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) como sistema modelo de uno de los catalizadores soportados sobre óxidos reducibles, al que la literatura ha prestado más atención en relación a los efectos catalíticos del estado "SMSI",  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ . En dicho sistema, empezaremos por analizar los parámetros geométricos de la interfase monocristal- $\text{TiO}_x$  en la deposición de  $\text{Ti}$ ,  $\text{TiO}_x$  ( $x < 2$ ) y  $\text{TiO}_2$  sobre la cara  $\text{Pt}(111)$ , para proseguir con el estudio de la adsorción de  $\text{CO}$  sobre los correspondientes sistemas así obtenidos. Todo ello con la intención de conocer en profundidad la interacción metal-soporte en ambos estados "normal" y "SMSI", y de tratar de entender los efectos que este fenómeno supone en ciertas moléculas adsorbidas de gran interés en catálisis. Con este primer sistema modelo se intenta, por consiguiente, aclarar aspectos de la interacción metal-óxido de metales de transición, difíciles de abordar en los catalizadores reales policristalinos.

Dentro de los sistemas catalíticos más próximos a los utilizados en condiciones prácticas, estudiaremos otros dos tipos de catalizadores soportados sobre óxidos de metales de transición, diferentes al dióxido de titanio, y que, hasta el momento, han recibido menor atención desde el punto de vista de su estudio

---

estructural. El primero incorpora el óxido de vanadio  $VO_x$ ,  $1 \leq x \leq 2.5$ , sobre sílice, constituyendo el Rh el metal soportado; se trata del sistema  $Rh/VO_x/SiO_2$ , donde se pretenden relacionar estudios espectroscópicos con reactividad catalítica en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch<sup>10</sup> de formación de hidrocarburos y compuestos oxigenados a partir de CO y  $H_2$ , reacción en la que este tipo de sistemas catalíticos tienen especial actualidad.

El segundo corresponde al sistema  $Cu/CeO_2/Al_2O_3$ , que analizaremos en relación a su uso potencial en la eliminación de óxidos nitrosos<sup>11</sup>. Con el objeto de facilitar el estudio de los efectos del óxido reducible incluido en este catalizador, este trabajo abordará también el estudio de un catalizador  $Cu/Al_2O_3$  como sistema de referencia. Dado que estas dos últimas reacciones<sup>10,11</sup> son sensibles a la estructura, centraremos nuestra atención en el análisis de las posibles causas físicas de dicho comportamiento. Interesa destacar que ambos sistemas son de soporte mixto, lo que implica una complejidad adicional en su estudio.

En el transcurso del análisis de todos estos catalizadores o modelos, haremos especial énfasis en el estudio de aquellos efectos que la interacción "fase metálica-óxido reducible" pueda producir en las correspondientes propiedades de adsorción y/o catalíticas del sistema respectivo. Dado que cada uno de los sistemas propuestos presenta su particular situación en cuanto al estado de conocimientos acerca de aspectos estructurales, reactividad y mecanismos de operación, su estudio se presentará

---

separadamente. Cada uno constituirá el objeto de un capítulo independiente, III, IV y V, que introducirá oportunamente los precedentes bibliográficos al respecto, para después plantear los objetivos concretos en cada caso. Las técnicas experimentales y computacionales serán objeto de un capítulo común, II, si bien una sección del mismo tratará, separadamente, de la Instrumentación y Metodología particularmente relevantes en cada uno de los tres sistemas. La presentación de resultados y discusión se desarrollará separadamente para cada sistema en los mencionados capítulos III, IV y V. La discusión general y elaboración de las conclusiones alcanzadas en este Proyecto de Investigación se presentarán en el capítulo final de esta Memoria.

**1.3 Referencias.**

- [1] a) M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C. Harkins, *J. Catal.*, **6**, 92 (1966)  
b) M. Boudart, *Adv. Catal.*, **20**, 153 (1969)  
c) M. Boudart, *Proc. 6th Int. Cong. Catal.*, **1**, 1 (1976)
- [2] S. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garte, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 170 (1979)
- [3] S. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Hosley, *Science*, **211**, 1121 (1981)
- [4] J.P. Belzunegui, J.M. Rojo, J. Sanz, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3463 (1991)
- [5] J.W. Geus, *Proc. 3rd Int. Symp. on Scientific bases for the preparation of the heterogeneous catalysts*, **16**, 1 (1983)
- [6] A.D. Logan, K. Sharoudi, A.K. Dayte, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5568 (1991)
- [7] D.E. Resasco, R.J. Fenoglio, M.J. Juarez, J.O. Cechini, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4330 (1986)
- [8] A.D. Logan, E.J. Braunscheig, A.K. Date, D.J. Smitch, *Langmuir*, **4**, 827 (1988)
- [9] J.H.A. Martens, R. Prins, H. Zandbergen, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1903 (1988)
- [10] F. Fisher, H. Tropsch, *Brennstof Chemie*, **6**, 217 (1924)
- [11] a) F. Kapteijn, S. Stegenga, N.J.J. Dekker, J.W. Bijsterbosch, A.J. Mouijn, *Catal Today*, **16**, 273 (1993)

b) T.J. Truex, R.A. Searles, D.C. Sun, *Platinum Metals Rev.*,  
36, 2 (1992)

## **II. TECNICAS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES.**

### **2.1 Generalidades. Aspectos Fundamentales.**

#### **2.1.1 Absorción de Rayos X.**

2.1.1.1 Principio físico.

2.1.1.2 Metodología experimental.

2.1.1.3 Tratamiento de datos experimentales.

#### **2.1.2 Cálculos Ab-Initio con Pseudopotenciales.**

2.1.2.1 Pseudopotenciales.

2.1.2.2 Métodos de análisis de la función de onda.

2.1.2.2.1 Operador de Proyección.

2.1.2.2.2 Curvas de momento dipolar.

2.1.2.3 Frecuencias de vibración.

### **2.2 Instrumentación y Metodología empleadas.**

2.2.1 Sistema Pt(111)/TiO<sub>x</sub>, 0 ≤ x ≤ 2.

2.2.2 Sistema Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, 1 ≤ x ≤ 2.5.

2.2.3 Sistemas Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **2.3 Referencias.**

### 2.1 Generalidades. Aspectos Fundamentales.

El desarrollo del proyecto de investigación que se expone en esta Tesis ha exigido el uso de un número considerable de técnicas instrumentales. En el capítulo III se han utilizado técnicas espectroscópicas de superficie, SEXAFS, LEIS (dispersión de iones ( $\text{He}^+$ ) de baja energía), XPS, y fotoemisión ultravioleta (UPS), para el estudio del sistema  $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_x$ . En el transcurso del capítulo IV, sistema  $\text{Rh}/\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ , se ha tratado de analizar la actividad y selectividad catalítica en la reacción de Fischer-

---

#### N. B. - ACRONIMOS:

ARUPS = Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy.

FTIR = Fourier Transform Infrared spectroscopy.

LEIS = Low Energy Ion Scattering.

ESR = Electron Spin Resonance.

(S)EXAFS = (Surface) Extended X ray Absorption Fine Structure.

MS = Mass Spectrometry.

NEXAFS = Near Edge X ray Absorption Fine Structure.

TPD = Thermo Programmed Desorption.

UPS = Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy.

XANES = X ray Absorption Near Edge Structure.

XPS = X ray Photoelectron Spectroscopy.

---

Tropşch mediante espectroscopías EXAFS y de fotoemisión de rayos X (XPS). En el sistema Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, capítulo V, el trabajo se ha centrado en el estudio de su interacción con NO, para lo que se han utilizado espectroscopía infrarroja (FTIR), de resonancia de spin electrónico (ESR), fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectrometría de masas (MS) y cálculos Ab-Initio con Pseudopotenciales. Aunque muchas de las técnicas mencionadas son de uso común en catálisis, algunas de ellas lo son menos, por ejemplo, SEXAFS o cálculos Ab-initio, que se caracterizan por una mayor complejidad de sus bases teóricas, razón por la cual resulta adecuado presentar un resumen de dichos fundamentos, así como de los aspectos específicos que se aplicarán en este trabajo.

### 2.1.1 Absorción de Rayos X.

Las dos técnicas experimentales conocidas como SEXAFS y EXAFS, se basan en la absorción de Rayos X por niveles profundos de alguno de los átomos constituyentes del sistema a estudiar. Es conocido que en estos espectros el coeficiente de absorción muestra aumentos bruscos (saltos o bordes de absorción) cuando la energía del fotón sobrepasa el valor (umbral) necesario para excitar un electrón profundo, siendo este valor umbral característico para cada elemento. (S)EXAFS es el acrónimo de "(Surface) Extended X-ray Absorption Fine Structure", es decir estructura fina extendida de absorción de rayos X (en superficie); con él se hace referencia a las ondulaciones observables en un espectro de absorción de rayos X para energías inmediatamente superiores a un umbral de absorción.

#### 2.1.1.1 Principio Físico.

En la espectroscopía de absorción de rayos X se examina el fenómeno en el que la absorción de un fotón X supone la excitación de un electrón desde un nivel profundo a un estado final, que puede ser ligado (estado excitado) o no ligado (electrón "libre") según que la energía del fotón sea menor o mayor, respectivamente, que el potencial de ionización correspondiente en el sistema estudiado. El coeficiente de absorción de los rayos X  $\mu^{1,2}$ , considerados éstos como un campo eléctrico clásico, se puede expresar en la aproximación

semiclásica de dipolo,

$$\mu = \frac{4 (\pi e)^2 \omega}{c} N |\langle \psi(i) | z | \psi(f) \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (2.1)$$

donde  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $z$  es el operador correspondiente a la coordenada cartesiana  $z$  dentro de unos ejes en que el campo eléctrico de la radiación es paralelo al eje  $z$ ,  $\langle \psi(i) |$  y  $|\psi(f)\rangle$  representan el estado inicial y final del sistema,  $\omega/2\pi$  es la frecuencia de la radiación empleada y,  $\rho(E_f)$  es la densidad de estados finales ( $E_f$  corresponde a la suma de la energía de ligadura del electrón excitado (negativa) más la aportada por el fotón). El tratamiento teórico se basa en encontrar expresiones sencillas a partir de una evaluación del elemento de matriz  $\langle \psi(i) | z | \psi(f) \rangle$ . Dicha evaluación se realiza en base a las siguientes premisas:

- 1°- El elemento de matriz se calcula mediante el uso de la llamada "sudden approximation"<sup>3</sup>, que permite expresarlo como la multiplicación de un elemento de matriz monoeléctrico  $\langle i | z | f \rangle$  (donde  $\langle i |$  y  $\langle f |$  corresponden a los estados inicial y final del electrón afectado por el proceso de excitación y  $z$  es la coordenada cartesiana) por un término  $N-1$  electrónico  $|\langle \psi_{N-1}^i / \psi_{N-1}^f \rangle|$ .
- 2°- Las contribuciones al elemento de matriz monoeléctrico que son significativamente distintas de cero pertenecen, obviamente, a aquellas regiones espaciales donde el estado inicial tiene una densidad de probabilidad apreciable. Por consiguiente, para

construir la función de onda final consideraremos un fotoelectrón libre afectado únicamente por el entorno inmediato del átomo absorbente. Las oscilaciones (S)EXAFS se analizan normalmente en la zona del espectro de absorción para la que la energía cinética del fotoelectrón es de unos 30eV o superior, es decir, al menos un orden de magnitud superior a la energía de interacción (química o electrostática) entre átomos vecinos; por ello, y siendo relativamente pequeña la sección eficaz para la dispersión del electrón por dichos átomos para altas energías, los efectos del medio físico sobre el fotoelectrón pueden considerarse como una perturbación respecto al estado que éste tendría en la excitación de un átomo aislado. Consecuentemente, podemos partir de un modelo sencillo para una situación de átomo excitado aislado, si consideramos que el potencial en el entorno de éste se puede aproximar mediante el empleo de uno del tipo "muffin-tin", esto es, se considera esféricamente simétrico alrededor del núcleo central y toma un valor constante fuera de éste (para una distancia mayor que su radio).

La función de onda  $|f\rangle$  puede entonces escribirse fuera del átomo central como la parte real de la función de Hankel,

$$h_1^+(kr) \cdot \cos(\theta) \quad (2.2)$$

donde  $k$  es el vector de onda ( $k=2\pi/\lambda$ ), que se relaciona con la energía,  $E$ , del fotón empleado por la ecuación del efecto fotoeléctrico  $E=E_f+h \cdot c/\lambda$ . Por simplicidad, y puesto que todos los

bordes de absorción que estudiaremos son del tipo K (el nivel a excitar es el 1s), consideramos que el estado inicial tiene simetría s; en cuyo caso, Fig. 2.1, dado que  $z = r \cdot \cos(\theta)$ , por razones de simetría, sólo pueden considerarse en  $|f\rangle$  aquellos componentes de onda con  $l=1$  y  $m=0$  en las proximidades del origen. En el sistema real (átomo no aislado), esta función  $|f\rangle$  sufre difusión por los átomos vecinos, generándose en cada uno de éstos una onda difundida centrada en su posición  $r_j$  y con una amplitud (obtenida en primer orden) de,

$$h_1^+(kr_j) \cdot \frac{e^{ik|\bar{r}-\bar{r}_j|}}{k|\bar{r}-\bar{r}_j|} \cdot \cos\theta_j \cdot f(\alpha) \quad (2.3)$$

donde  $f(\alpha)$  indica una dependencia general respecto del ángulo de difusión  $\alpha$ , definido en dicha Fig. 2.1. La teoría de difusión<sup>4</sup> demuestra que esta función (retro)difundida sufre nuevamente un proceso de difusión por el potencial del átomo central, produciendo en la región de potencial constante, a su vez, una función de onda de igual amplitud y simetría pero con un desfase de  $e^{i2\delta(k)}$ . Por tanto, el estado final se puede expresar como suma de dos contribuciones,

$$|f\rangle = h_1^+(kr) \cos(\theta) \left\{ 1 + h_1^+(kr_j) \frac{e^{i|\bar{r}-\bar{r}_j|}}{|\bar{r}-\bar{r}_j|} \cos^2\theta_j f(\alpha) e^{i2\delta_1} \right\} \quad (2.4)$$

Nótese que, como previamente hemos comentado, la contribución no nula de  $|f\rangle$  a la integral de la ecuación (2.1) queda únicamente reducida al armónico con  $l=1$  y  $m=0$ . Dado que, para  $kr_j \gg 1$ ,  $h_1^+(kr_j)$

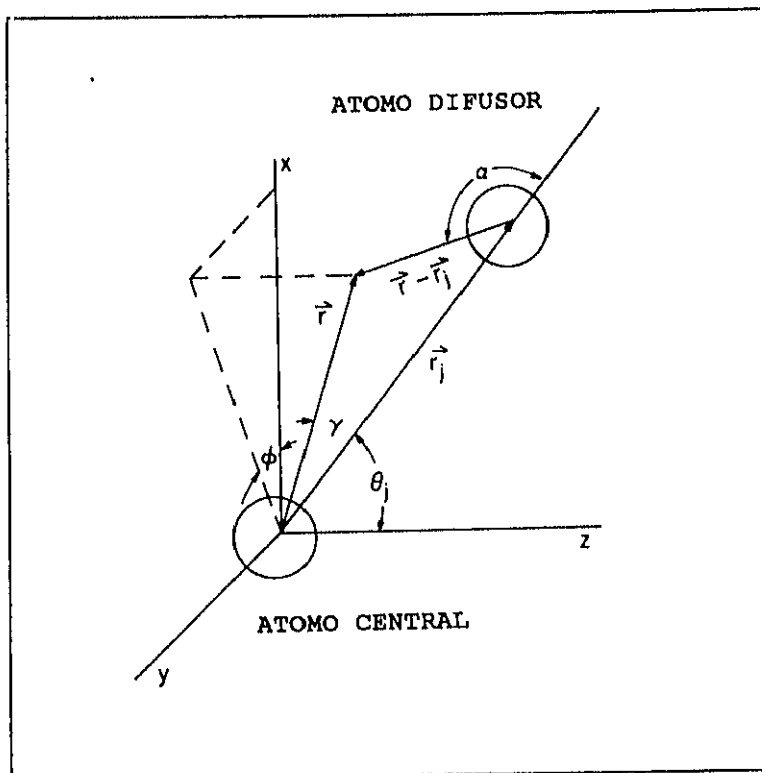


Fig 2.1 Ilustración del fenómeno EXAFS.

se puede aproximar por  $e^{kr}/kr_j$ , desarrollando  $(r-r_j)$  en serie de Taylor hasta primer orden, el estado final de contribución no nula a la integral puede expresarse como,

$$|f\rangle = h_1^+(kr) \cos(\theta) \{1 + 3i [h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2\theta_j f(\alpha) e^{2i\delta_1}\} \quad (2.5)$$

Sustituyendo la ecuación (2.5) en (2.1) se obtiene el valor del coeficiente de absorción  $\mu$ ,

$$\mu = \mu_0 \{1 - 3 \text{Im}([h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2\theta_j f(\alpha) e^{2i\delta_1})\} \quad (2.6)$$

siendo  $\mu_0$  el coeficiente de absorción del átomo aislado. Finalmente, puede definirse la función EXAFS  $\chi(k)$ , que se expresa como :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} = 3 \operatorname{Im}([h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2\theta_j f(\pi) e^{i(2\delta_l - \pi)}) \quad (2.7)$$

donde  $f(\pi)$  se aproxima usualmente por,

$$f(\pi) = \sum (-1)^l (2l+1) \sin\delta_l e^{i\delta} \quad (2.8)$$

que corresponde a una aproximación de onda plana, justificable siempre que el diámetro del átomo adsorbente sea pequeño frente a  $r_j$ . Introduciendo esta aproximación y reagrupando términos podemos llegar a,

$$\chi(k) = 3 \sum \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{N_j t_j(2k)}{kr^2} \cos^2\theta_j \sin[2kr_j + \delta_{lj}(k)] \quad (2.9)$$

donde  $t_j(2k)$  y  $\delta_{lj}(k)$  son magnitudes reales que se definen mediante las relaciones  $e^{i\theta} \cdot t_j(2k) = (2\pi\hbar^2/m) \cdot f(\pi)$  y  $\delta_{lj}(k) = 2\delta_l + \beta - \pi$ , respectivamente, y  $N_j$  es el número de coordinación de la capa, esto es, sumadas así todas las contribuciones "átomo excitado-átomo retrodifusor" correspondientes a la esfera de coordinación. De esta manera la función  $t_j(2k)$ , llamada *función de amplitud de retrodifusión*, es específica del átomo retrodifusor, mientras la función  $\delta_{lj}(k)$ , conocida por *función de desfase*, es dependiente de ambos átomos.

.En el análisis de resultados experimentales, estas dos

funciones se obtienen a partir de compuestos de referencia, aunque también es posible la utilización de funciones amplitud y retrodifusión calculadas teóricamente<sup>5</sup>. En la práctica se observa que las funciones  $t_j$  y  $\delta_{ij}$  varían de forma suave y monótona, para el rango de valores de  $k$  usado en EXAFS; así pues, la característica principal de  $\chi(k)$  es el poderse describir como suma de componentes aproximadamente sinusoidales, una por cada capa de átomos vecinos, con frecuencias proporcionales a las distancias entre el átomo absorbente y los vecinos que forman la capa. Gracias a esto,  $\chi(k)$  puede analizarse por métodos de transformada de Fourier, que dan curvas semejantes a distribuciones radiales, con picos situados a valores de la abscisa  $r$  (variable conjugada de  $k$ ) próximos a la distancia.

Es de señalar que esta derivación es una solución aproximada ya que no ha tenido en cuenta, por razones de complejidad matemática, una serie de factores importantes. El primero de ellos es la vida media del estado excitado  $|f\rangle$ , limitada por fenómenos de interacción inelástica del fotoelectrón y que en la formulación usual es introducida fenomenológicamente a través de un camino libre medio  $\lambda$ ; esto adiciona un factor exponencial,  $e^{-(2r/\lambda)}$ , a la ecuación (2.9). Por otro lado, segunda cuestión, cada capa de vecinos se ha caracterizado con un número total  $N_j$  y una distancia única para todos ellos  $r_j$ ; sin embargo, en la mayoría de los materiales existe un cierto desorden en las esferas de coordinación y, en todo caso, las vibraciones térmicas siempre introducen una distribución de distancias, lo que equivale también

a un cierto desorden. Si se supone en cada capa una distribución de distancias gaussiana, puede verse que la contribución de cada capa en  $\chi(k)$  se verá multiplicada por  $e^{(2k\sigma)}$ , donde  $\sigma$  es el llamado factor de Debye-Waller (que también aparece en difracción de rayos X). Un tercer fenómeno ausente en la derivación es el efecto de la relajación del átomo central, que correspondería (en la llamada "sudden approximation"<sup>3</sup>) a introducir un término  $S_0^2 = |\langle \psi_{N-1}^i / \psi_{N-1}^f \rangle|$ , que para fotoelectrones con E superiores a 100eV es prácticamente independiente de k, lo que permite considerarlo como un parámetro ajustable en la ecuación EXAFS. Por último, hemos considerado el proceso como monofotoelectrónico; dado que al generarse un fotoelectrón es posible la excitación de otros electrones del mismo átomo, o de átomos vecinos a estados enlazantes, o al continuo, la energía y, consiguientemente, la fase de la oscilación EXAFS se ven afectadas. Sin embargo, Stern *et al.*<sup>6</sup> demostraron experimentalmente que este fenómeno no afecta en realidad a la función EXAFS, que resulta ser insensible al estado químico del átomo absorbente.

Los efectos de difusión múltiple, producidos cuando más de dos átomos (el excitado y un difusor) están implicados en el proceso difusivo, merecen una breve mención aparte. Si dichos factores se consideran<sup>7</sup>, su efecto puede incluirse en forma de sumandos adicionales a la ecuación (2.9), uno por cada camino de difusión múltiple, con distancias equivalentes  $r'_j$  igual a la mitad de dicho camino, lo que implica que las correspondientes funciones de amplitud de retrodifusión y desfase pasen a depender de una

variable geométrica (más concretamente, angular) adicional. Para un buen número de casos prácticos en los que participan tres átomos, si éstos son colineales (por ejemplo, la adsorción perpendicular a la superficie de moléculas diatómicas o en complejos carbonílicos, etc), la distancia efectiva equivale a la mitad de la existente entre los átomos de los extremos, con lo que su contribución se confunde con la de la difusión sencilla. En tales casos, la fase considerada sin o con inclusión de difusión múltiple varía en pequeña medida (menos de 0.2 radianes) mientras que la amplitud sufre mayores alteraciones. Ello se traduce en que la utilización de la ecuación EXAFS estándar conduce a errores fundamentalmente en los parámetros estrechamente ligados a la función de amplitud de retrodifusión, v. g., número de coordinación  $N$  y factor de Debye-Waller  $\sigma$ , cuando, existiendo contribuciones significativas de naturaleza multidifundida, se ignoran gratuitamente.

Es interesante notar, ecuación (2.9), que la ecuación EXAFS depende del ángulo que forman el vector campo eléctrico y la dirección de enlace entre los dos átomos absorbente y retrodifusor. Como es obvio, en el caso de muestras poliacristalinas, no orientadas, dicha dependencia no se traduce en observable alguno, y los datos experimentales son los correspondientes a efectuar el promedio  $\langle 3 \cdot \cos^2\theta_j \rangle = 1$ . En el caso de monocristales, sin embargo, la técnica SEXAFS hace buen uso de esta característica para la obtención de información adicional a  $r_j$  y  $N$ , llegando en muchos casos a posibilitar el conocimiento de

la posición de adsorción<sup>8</sup>. Para ello, en los casos en que la superficie tiene simetría de orden 3 o superior, se recurre al hecho de que el coseno antes mencionado puede ser expresado en función de los ángulos  $\delta$ , existente entre la normal a la superficie y el vector de campo eléctrico, y  $\beta$ , que componen dicha normal y la dirección del enlace entre al adsorbente y el difusor,

$$\cos^2\theta_j = \cos^2\delta \cdot \cos^2\beta + 0.5\sin^2\delta \cdot \sin^2\beta \quad (2.10)$$

Por último conviene señalar que, inmediatamente detrás del umbral de absorción, y previamente a la región EXAFS, se extiende la región conocida como NEXAFS (Near Edge X ray Absorption Fine Structure) o XANES (X ray Absorption Near Edge Structure), que corresponde a las excitaciones del electrón a estados ligados del sistema o a otros que, teniendo energía neta positiva (no ligados) y ser ésta muy pequeña (menor a 15eV), se mezclan fuertemente con orbitales Rydberg. Por consiguiente, dicha región resulta de gran utilidad en el estudio del estado químico del sistema, pudiendo aportar información estructural de tipo angular cuando es posible registrar espectros sobre cristales orientados respecto a la radiación excitatriz.

### 2.1.1.2 Metodología experimental.

Un espectro EXAFS (SEXAFS) se obtiene midiendo la variación de la absorbancia (la intensidad de la señal de fluorescencia o Auger) en función de la energía,  $E$ , de los rayos X incidentes. En materiales pulverulentos (como es el caso de una muestra de catalizador) puede determinarse dicha adsorbancia en modo transmisión, esto es, midiendo la intensidad de las radiaciones incidente y transmitida; en monocristales, sin embargo, es necesario recurrir a la medida de la fluorescencia de rayos X (debida a la desexcitación del átomo excitado) o de la emisión inducida de electrones (Auger, fotoelectrones o secundarios), exigiendo esto último el uso de sistemas de ultraalto vacío. La fuente de radiación óptima de estos rayos X es un sincrotrón, debido a la alta colimación de la radiación obtenida de estas fuentes así como a su alto flujo de fotones en un rango amplio de energía (las fuentes de rayos X de laboratorio sólo dan intensidades altas en energías características discretas). Un gran flujo de fotones es condición necesaria para la obtención de razones señal/ruido adecuadas, puesto que la señal EXAFS puede corresponder, típicamente, a un 5% de la intensidad total recibida por los detectores (a veces, bastante menos, sobre todo en la zona del espectro de  $k$  elevado) y el ruido estadístico relativo es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de dicha intensidad.

Nótese que, como es obvio, la relación señal/ruido también

depende de la absorbancia de la muestra, y teóricamente, el óptimo de ésta se alcanza para un valor de  $2.55^\circ$ . Suele preferirse, sin embargo, absorbancia algo menores, empleando espesores de muestra apropiados, para minimizar posibles distorsiones en la amplitud del espectro debidas a inhomogeneidades en dicha muestra.

La necesidad de utilizar luz altamente monocromática (al menos  $\Delta E/E=10^{-3}$ ) en un amplio rango de energía, en unión a la disposición espacial de la fuente de luz respecto a los sistemas de medidas, hace que los monocromadores usuales sean de doble cristal difractante, Fig. 2.3. Obviamente, si la energía máxima emitida por la fuente lo permite, armónicos de la energía seleccionada pueden formar parte del haz que llega a la muestra. Este problema se puede minimizar gracias a la menor aceptación angular de la radiación armónica respecto a la fundamental, lo que permite disminuir fuertemente la proporción de aquélla mediante una ligera desviación del paralelismo de los dos cristales. Dicha desviación o desalineamiento se cuantifica habitualmente por el porcentaje de reducción que provoca en la intensidad del haz difractado principal.

Una vez obtenido el haz monocromático, éste pasa a través de un medidor de la intensidad incidente, y seguidamente llega a la muestra. En EXAFS, donde el experimento usual es la medida directa de la absorción, ambos medidores (el de intensidad incidente y el de transmitida a través de la muestra) son cámaras de ionización de gas, la primera ajustada en presión y longitud para absorber aproximadamente el 20% de la intensidad incidente, mientras la

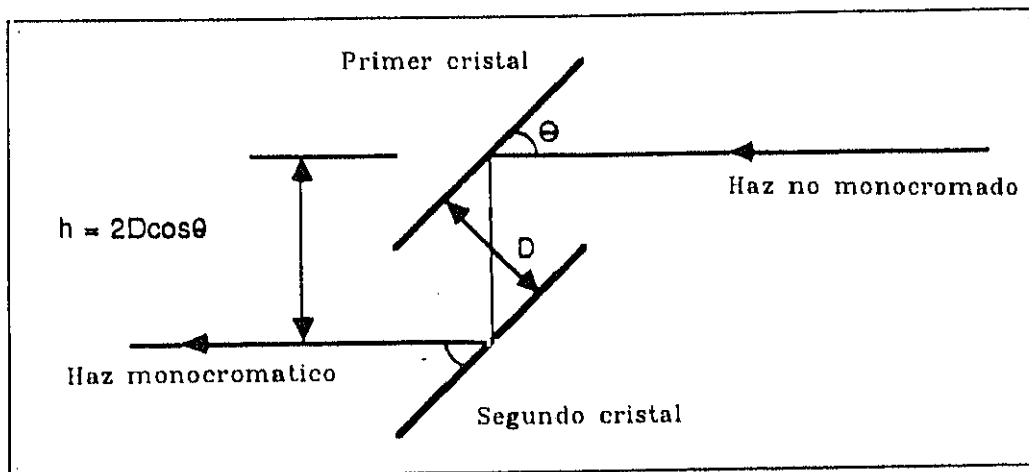


Fig. 2.2 Monocromador de doble cristal.

segunda trata de obtener la máxima señal posible. En SEXAFS el primer medidor suele ser una lámina muy delgada o rejilla de metal en la que se mide la corriente fotoinducida. Tras el fenómeno de absorción por la muestra, se prefiere la detección Auger a la fluorescencia por existir la posibilidad que esta última contenga una fuerte contribución no superficial, así que el segundo medidor de intensidad suele ser un contador de fotoelectrones con un analizador (cilíndrico o hemiesférico) que permite una discriminación de su energía cinética.

De modo general, la señal obtenida tras la muestra ( $I$ ) pasa, consecutivamente, por un picoamperímetro, un convertidor frecuencia/voltaje y un convertidor analógico/digital que, finalmente, permite guardar el espectro como fichero de datos ASCII o binario. A partir de éste, en EXAFS se obtiene el logaritmo  $\ln(I/I_0)$  (donde  $I$  e  $I_0$  son las intensidades incidente y transmitida, respectivamente, obtenidas de las cámaras de

ionización), ya que está directamente relacionado con el coeficiente de absorción neto  $\mu$  de la muestra ( $I=I_0 \cdot \exp(-\mu x)$ , siendo  $x$  el grosor de la muestra). En SEXAFS, se usa el cociente entre la señal de fotoelectrones tomada de la muestra y la del medidor de intensidad incidente ( $I/I_0$ ), ya que la intensidad de la señal Auger ( $I$ ) es directamente proporcional al coeficiente de absorción<sup>10</sup>.

#### 2.1.1.3 Tratamiento de datos experimentales.

Esta sección describe someramente el procedimiento de análisis en un espectro EXAFS, SEXAFS. Un espectro típico, Figura 2.2, se caracteriza por presentar zonas diferentes:

- \* una región previa al salto de absorción examinado, causada por absorción de energía debida a muy diversos fenómenos (otros bordes de absorción de energía inferior al de estudio, efecto Compton, ...),
- \* la región del salto propiamente dicha y la inmediatamente posterior ( $-10 < (E-E_0) < 40$  eV) que, en conjunto, son conocidas como región NEXAFS o XANES,
- \* y finalmente, la región EXAFS propiamente dicha ( $30 < (E-E_0) < 1000$  eV), que consiste en oscilaciones superpuestas a una función monótona decreciente.

En realidad, la frontera entre la región EXAFS a la que se aplica el tratamiento teórico dado más arriba, y la NEXAFS que la antecede, no está claramente delimitada, así que la bibliografía

recoge diversos criterios, aportados por diferentes autores, para determinar desde qué valor de  $E-E_0$  puede usarse el formalismo EXAFS.

Dado que la función EXAFS se ha definido como,

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (2.11)$$

su obtención a partir de los datos puede secuenciarse en dos pasos: primero, la separación del salto estudiado de la absorción de fondo y, segundo, la extracción de las oscilaciones mediante substracción de la contribución atómica  $\mu_0$ , que se sigue de un proceso de normalización de la función diferencia resultante (división por  $\mu_0$ ).

La eliminación de la absorción de fondo se realiza ajustando la línea base en la zona del espectro previa al borde a la fórmula empírica de Victoreen,  $(C/E^3) - (D/E^4)$ . Una vez restada esta contribución se asume que la diferencia contiene sólo la contribución de la excitación estudiada, y se trabaja con la zona EXAFS ( $E-E_0 \geq 30\text{eV}$ ).

La separación de las oscilaciones y normalización requieren determinar  $\mu_0(E)$ , lo que evidentemente no es sencillo, y debe de hacerse previniendo convenientemente la introducción de modulaciones espúreas en el resultado final. Para ello existe un número importante de métodos (ajuste a polinomios, ajuste/colocación de splines, etc.), pero puesto que  $\mu_0(E)$  debe de ser una función "suave", uno de los métodos más eficaces es el del

cálculo de un "spline" suavizante. Tal se basa en la determinación del spline cúbico  $S(k)$ , encadenado de polinomios cúbicos con continuidad de la función y sus dos primeras derivadas, que minimiza la función<sup>11</sup>,

$$\alpha \sum \left\{ \frac{\chi(k_j) - S(k_j)}{\delta(k_j)} \right\}^2 + (1-\alpha) \int_{x_1}^{x_n} [\ddot{S}_i(k)]^2 dk_j \quad (2.12)$$

siendo  $\alpha$  un factor de peso y  $\delta$  una función suave que permite dar, según sea necesario, un peso diferente a las distintas partes del espectro, y realizando el sumatorio sobre los distintos puntos experimentales del mismo. La minimización de esta expresión corresponde, claramente, a la necesidad de que  $S(k)$  llegue a un compromiso entre seguir de cerca a  $\chi(k)$  (primer sumatorio) y ser suave (propiedad cuya parámetro característico es la integral del cuadrado del valor de la segunda derivada), esto es, presentar la mínima curvatura promedio posible. El parámetro  $\alpha$  caracteriza el mayor o menor peso relativo de ambos criterios, y en este trabajo se escoge iterativamente de tal manera que, tras la resta de la curva suave  $\mu_0$  así obtenida, las contribuciones de bajas frecuencias ( $0 \leq r \leq 0.75 \text{ \AA}$ ) en el espectro diferencia resultante tengan una intensidad razonablemente pequeña respecto a la debida a la primera capa de coordinación, sin que la magnitud de ésta, por otra parte, llegue a ser afectada por el proceso eliminador de frecuencias residuales bajas. Esta etapa del análisis concluye normalizando la función diferencia obtenida, lo que se hace dividiéndola por la magnitud de  $\mu_0$  en las cercanías de la energía

umbral  $E_0$ . Cuando el análisis de los datos se realiza empleando funciones de amplitud  $t_j(2k)$  obtenidas a partir de datos experimentales de compuestos modelo (tal y como se hace en este trabajo), no es necesario tener en cuenta la variación de  $\mu_0$  con  $k$  en esta normalización, ya que se puede dar por englobada dentro de la función  $t_j(2k)$  experimentalmente obtenida del sistema modelo.

Una vez obtenida la función EXAFS se procede a su análisis. Puesto que dicha función está constituida por un cierto número de contribuciones sinusoidales, un método apropiado de separación es la transformación de Fourier, que se expresa como,

$$\Psi(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{2ikr} dk \quad (2.13)$$

donde  $k^n$  es una función de peso que trata de contrarrestar tanto el efecto atenuador que tiene sobre  $\chi(k)$  el factor  $1/k$ , ecuación (2.9), como el carácter decreciente (al menos a  $k$  elevados) de la función de amplitud  $t_j(2k)$ , en la función  $\chi(k)$ , según (2.9). El módulo de  $\Psi(r)$  refleja directamente el orden a corto alcance<sup>12</sup> existente en la muestra bajo estudio.

En  $|\Psi(r)|$  aparecen una serie de picos con máximos a valores  $r_j$ , que corresponden a los radios de las esferas de coordinación que contribuyen al espectro, modificados por la componente lineal en  $k$  de la función de desfase  $\delta_{ij}(k)$ . Puesto que la integración se lleva a cabo en una región finita del espacio  $k$ , es necesaria la utilización de funciones de ventana para minimizar los rizados que aparecen a los lados del pico principal de cada capa de

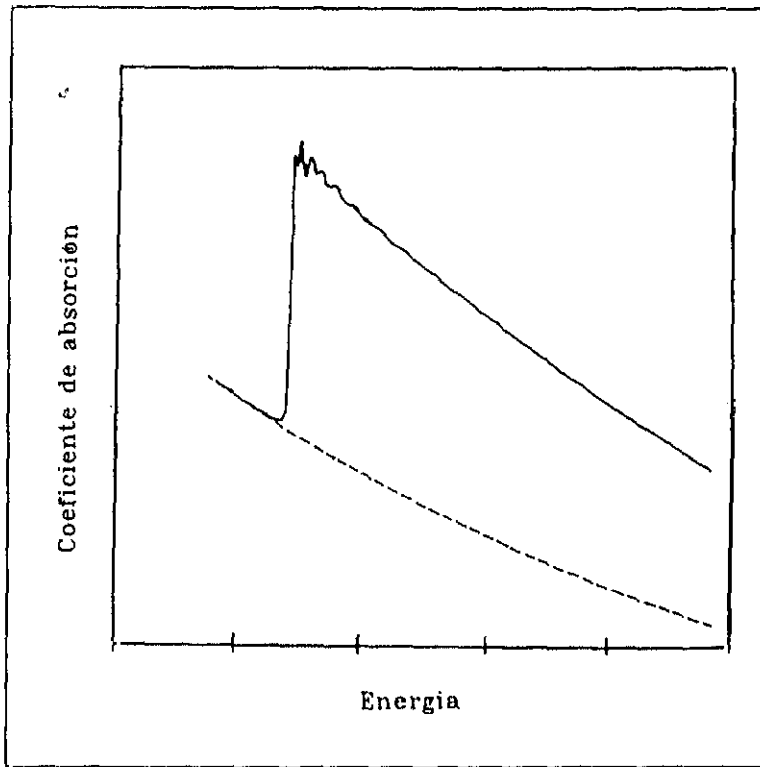


Fig. 2.3 Espectro de absorción EXAFS.

coordinación. Es de notar que la obtención de resultados fiables depende en gran medida de una adecuada elección de  $k_{\min}$  y  $k_{\max}$ , normalmente coincidiendo con ceros de la función  $\chi(k)$ , y otra serie de detalles, como el análisis cuidadoso de la parte imaginaria, entre otros. La retrotransformación de  $\Psi(r)$  en un rango de  $r$  centrado en uno de los picos del módulo de esta función es la vía usual para aislar las contribuciones de las distintas esferas de coordinación.

Finalmente, se realiza un ajuste a la expresión (2.9) por regresión mínimo cuadrática no lineal de las oscilaciones así

aisladas (o del espectro total, en la etapa final del análisis), usando funciones de amplitud y desfase apropiadas para cada capa de coordinación, y tomando como parámetros ajustables por capa:  $N$ ,  $\sigma$ ,  $r$  y  $\Delta E_0$ . El parámetro  $\Delta E_0$  se introduce como una variable en el ajuste, ya que los espectros de la muestra y del compuesto de referencia presentarán un cero de energías ( $E_0$ ) diferente para la determinación del vector de onda  $k$ ,  $k=(2m/\hbar^2)\cdot(E-E_0)^{1/2}$ , si es que existen diferencias en el estado químico del átomo absorbente, que den lugar a cambios en el potencial de ionización del nivel profundo excitado. Por consiguiente,  $\Delta E_0$  es definido como la diferencia entre ambos ceros,  $(E_{0,m}-E_{0,r})$ . El método implica también que el desorden medido a través del factor de Debye-Waller corresponde a la diferencia de los valores de este parámetro entre la muestra y la referencia y, por tanto, no expresa el valor absoluto de dicho factor.

Un aspecto importante a tener en cuenta en los ajustes es que el número máximo de parámetros determinables  $N_p$  está limitado "por la cantidad de información" que realmente contienen la parte del espectro sometida a análisis<sup>13</sup>. En concreto, se cumple que  $N_p=2\cdot\Delta k\cdot\Delta r/\pi$ , donde  $\Delta k$  es el intervalo espectral que se ajusta y  $\Delta r$  el intervalo de valores de  $r$ , ancho de banda de las oscilaciones, efectivamente usado en el análisis.

El procesamiento de los datos experimentales EXAFS presentados en este trabajo fue realizado con programas desarrollados por el Dr. J.C. Conesa (programa EXACE) y el Prof. D.C. Koningsberger (programa NEX).

### 2.1.2 Cálculos Ab-Initio con Pseudopotenciales.

La resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema N-electrónico no es, como sabemos, un problema resuelto más que en aproximaciones razonables que sólo se alcanzan con un notable gasto de tiempo de CPU en los ordenadores actuales. Dado que los fenómenos de enlace y/o químicos están esencialmente gobernados por interacciones entre electrones de valencia, se han desarrollado una serie de métodos de cálculo que permiten obviar la inclusión "directa" de los electrones internos (de "core") en el hamiltoniano. Ello es de particular utilidad para sistemas compuestos por átomos de alto número atómico, como ocurre en la mayoría de los catalizadores. Como más adelante comentaremos, uno de los métodos de cálculo de este género más utilizados en el estudio de dichos problemas es el basado en el concepto de pseudopotencial.

La ecuación de Schrödinger, bajo la aproximación de Born-Oppenheimer y suponiendo despreciables los efectos del acoplamiento spin-órbita, puede ser resuelta mediante el esquema variacional Hartree-Fock-Roothaan<sup>14</sup>, que permite expresar la solución de la ecuación diferencial como el resultado autoconsistente de un sistema de ecuaciones lineales, que tienen como incógnitas los coeficientes del desarrollo de dicha solución en una base de orbitales atómicos. Debido a las propiedades de simetría del hamiltoniano de un sistema n-electrónico, la función de onda debe ser antisimétrica, por lo que la solución se expresa

mediante un determinante, llamado de Slater, que contiene ordenados por columnas los autovectores solución del sistema de ecuaciones lineales, que se denominan orbitales moleculares.

Evidentemente, la forma general de solución de la ecuación de Schrödinger, con las propiedades de simetría requeridas por el hamiltoniano, se puede expresar como una suma de determinantes de Slater, puesto que (según se puede demostrar) éstos forman una base completa en el espacio de las funciones de onda. En la literatura, las soluciones con un único determinante se denominan soluciones a nivel Hartree-Fock. Pueden encontrarse también funciones de onda con más de un determinante, empleándose comúnmente dos tipos de soluciones: soluciones a nivel MCSCF (MultiConfigurational Self-Consistent Field), que implican la optimización simultánea de los coeficientes con que contribuye cada uno de los determinantes, así como de los coeficientes de cada orbital molecular; y soluciones a nivel CI (Configurations Interaction), que únicamente realizan la minimización variacional de los coeficientes de peso de los determinantes, mientras que los coeficientes de los orbitales moleculares son "congelados" tal y como se obtienen a nivel Hartree-Fock en una etapa preliminar. Los resultados que se encuentran en este trabajo han sido obtenidos a nivel Hartree-Fock, usando como parámetro de convergencia la norma de la matriz de densidad, ya que las funciones de onda resultantes contienen suficiente información para que un análisis apropiado<sup>15,16</sup> permita el establecimiento de conclusiones válidas acerca de la naturaleza y propiedades del enlace químico formado

en el proceso de adsorción de moléculas provenientes de la fase gaseosa sobre la superficie de un sólido. Los métodos que emplearemos para estudiar la función de onda resultante del cálculo son, fundamentalmente, el análisis de poblaciones mediante técnicas de proyección, así como de la distribución de cargas en la dirección del enlace sólido-molécula adsorbida. Finalmente, la conexión con los resultados experimentales se ha establecido mediante el cálculo de frecuencias vibracionales de las especies adsorbidas.

### 2.3.1 Pseudopotenciales.

Los cálculos Ab-Initio Hartree-Fock con Pseudopotenciales, que pretenden la obtención de orbitales moleculares (que aquí se denominan pseudorbitales, por razones que más adelante se verán) sólo para las capas más externas (de valencia), requieren la construcción de un operador de energía potencial que contenga el efecto de los electrones de "core" y del núcleo, y que permita obviar el cálculo de un elevado número de integrales de interacción electrónica. En el caso de un átomo, el operador de Fock (en unidades atómicas) expresado en la base de pseudorbitales es,

$$F_{ps} = -\frac{\nabla^2}{2} - \left[ \frac{z}{r} + W_R \right] + \sum (J_i - K_i) \quad (2.14)$$

donde  $z$  es el número atómico efectivo del núcleo (su número atómico menos el número de electrones de core),  $i$  corresponde al

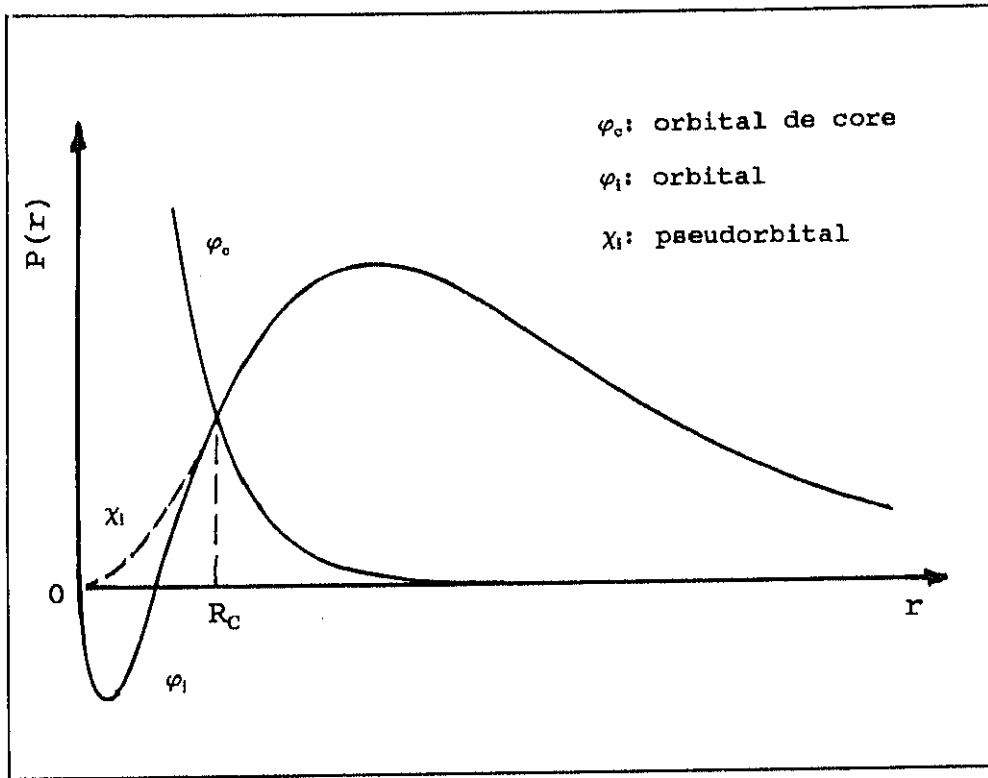


Fig. 2.4 Representación esquemática de un pseudorbital.

pseudorbital  $i$ -ésimo del sistema, y  $J_i$  y  $K_i$  son los operadores de Coulomb e Intercambio, respectivamente. Entre corchetes se encuentra el operador de pseudopotencial, donde  $W_R$  es un operador monoeléctrico. Si la diferencia entre los operadores  $F_{ps}$  y  $F$  (éste construido en la forma usual) es representada por un operador  $V$ , unas sencillas operaciones algebraicas permiten expresar el operador  $W_R$  como,

$$W_R = \sum (\tilde{J}_i - \tilde{K}_i) + \sum (\tilde{J}_i - \tilde{K}_i) - \sum (J_i - K_i) + V + \frac{N_C}{I} \quad (2.15)$$

donde  $N_c/r$  corresponde a la diferencia (el "core") en el término  $Z/r$  de los operadores de Fock,  $F$  y  $F_{ps}$ . Los operadores con tilde están contruidos sobre la base completa de orbitales  $\{\varphi_i\}$  soluciones del operador  $F$ , mientras que los que no la tienen están contruidos sobre la base de pseudoorbitales  $\{\chi_i\}$ .

La ecuación (2.15) señala que para construir el operador  $W_R$  es necesario determinar previamente los pseudoorbitales. Phillips y Kleiman<sup>17</sup> fueron los primeros en definir un pseudorbital,  $\chi_i$ , en la forma más usada actualmente; en concreto, el pseudorbital  $\chi_i$ , análogo a un orbital de valencia  $\varphi_i$ , se escribe como una diferencia entre dicho orbital  $i$ -ésimo y una cierta combinación de los orbitales de "core",

$$\chi_i = \varphi_i - \sum a_c \varphi_c \quad (2.16)$$

Con esta definición se puede conseguir que el pseudorbital, Fig. 2.4, siendo prácticamente igual a  $\varphi_i$  en la región de valencia externa, goce de la propiedad de ser "suave" en la región cercana al núcleo, lo que permite expresarlo como combinación de un número pequeño de funciones sencillas (gaussianas, Slaters, etc), con el consiguiente ahorro de tiempo de computación. Multiplicando la ecuación (2.16) por  $\varphi_k$  (donde  $\varphi_k$  es un orbital de "core"), y teniendo en cuenta la ortogonalidad del conjunto de base  $\{\varphi\}$ , se observa que el coeficiente  $a_c$  es igual a  $-\langle \varphi_c / \chi_i \rangle$ , lo que permite expresar  $\chi_i$  como,

$$\chi_i = \varphi_i + \sum |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \chi_i \rangle \quad (2.17)$$

Definiendo el operador de proyección  $\mathcal{P} = \sum |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$ , tenemos,

$$H\varphi_i = H(1-\mathcal{P})\chi_i = \varepsilon_i\varphi_i = \varepsilon_i(1-\mathcal{P})\chi_i \quad (2.18)$$

y, operando,

$$(1-\mathcal{P})^{-1}H(1-\mathcal{P})\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad (2.19)$$

Por consiguiente, un pseudorbital  $\chi_i$  definido de la forma (2.16), es un autovector de un hamiltoniano efectivo, con valor propio igual al del orbital  $i$ -ésimo.

En la práctica, para determinar los  $\chi_i$  se escoge una forma analítica sencilla que sea suave en la región próxima al núcleo, y se busca que, en la región externa a dicho núcleo (que definiremos a través de un parámetro  $R_c$ ) sea lo más parecido posible a la función  $\varphi_i$  correspondiente. En nuestro caso, el pseudorbital se fija como la combinación lineal de dos funciones de tipo Slater, y los coeficientes de la combinación se obtiene minimizando la función  $\langle \chi_i - \varphi_i | \chi_i - \varphi_i \rangle_{R_c}$  con la restricción  $\langle \chi_i | \chi_i \rangle = 1$ <sup>18</sup>. El subíndice  $R_c$  indica que la integración de la parte radial se produce (Fig. 2.4) en el intervalo  $[R_c, \infty]$ .  $R_c$  es previamente fijado por la intersección entre las partes radiales del orbital de valencia  $\varphi_i$  que nos ocupa y el orbital de "core" más externo de

la misma simetría. Si bien esta definición puede parecer arbitraria, se ha demostrado que la forma del pseudorbital no depende de manera importante del valor de  $Rc^{18}$ . En general, la forma de  $\chi_i$  resultante es muy próxima a la obtenible con una forma del tipo (2.16), de modo que (en caso necesario) se pueden calcular los coeficientes  $a_i = -\langle \varphi_i | \chi_i \rangle$ .

Posteriormente, Bottcher y Dalgano<sup>19</sup> demostraron que el pseudopotencial correspondiente a un hamiltoniano efectivo como el de la ecuación (2.19) es físicamente interpretable como una suma de términos de potencial de "core" y derivados de la polarización de éste, todos ellos dependientes paramétricamente de las posiciones de los electrones de valencia. Un aspecto importante de esta demostración es que todos los términos de dicha suma tienen naturaleza no local (no dependen simplemente de  $r$ ), por lo que los pseudopotenciales utilizados en todos los programas accesibles en la actualidad son no-locales o semi-locales.

En este trabajo se han utilizado los pseudopotenciales relativistas semi-locales desarrollados por Durand y Barthelat<sup>14,20</sup>, que tienen la forma,

$$W_r = \sum W_l(r) P_l \quad ; \quad P_l = \sum |P_{lm}\rangle \langle P_{lm}| \quad (2.20)$$

donde  $P_l = \sum |P_{lm}\rangle \langle P_{lm}|$  es un operador de proyección sobre el espacio de los armónicos esféricos con número cuántico  $l$ , y  $W_l(r)$  es la parte local del operador, que toma forma tipo gaussiana,

$$W_l(r) = C_l r^n e^{\alpha_l r^2} \quad (2.21)$$

$C_l$ ,  $n$  y  $\alpha_l$  son los parámetros a determinar una vez obtenidos los pseudorbitales.

Así pues, la manera de operar es sencilla; dados unos valores iniciales a los parámetros antes comentados, se construye el operador  $F_{ps}$  (empleando para ello los pseudorbitales  $\chi_i$  para determinar  $J_i$  y  $K_i$ ), cuya diagonalización producirá unos nuevos pseudorbitales derivados  $\chi'_i$  y energías orbitálicas  $\epsilon'$ . Por tanto, podemos escribir el nuevo operador  $F'_{ps}$  en su representación espectral como,

$$F'_{ps} = \sum \epsilon'_v |\varphi'_v\rangle \langle \varphi'_v| + \sum \epsilon'_e |\varphi'_e\rangle \langle \varphi'_e| \quad (2.22)$$

Los operadores  $F_{ps}$  y  $F'_{ps}$  tendrán sus partes de valencia tanto más coincidentes cuanto más próxima a cero sea la norma del operador,

$$G = F'_{ps} - F_{ps} = \sum \epsilon'_v |\varphi'_v\rangle \langle \varphi'_v| - \epsilon_v |\varphi_v\rangle \langle \varphi_v| \quad (2.23)$$

donde los sumatorios corren sólo sobre los niveles ocupados. Los valores correctos de los parámetros son, por consiguiente, aquellos que hacen mínima la norma de este operador.

Los pseudopotenciales así hallados para cada elemento de la tabla periódica, se usan entonces como punto de partida en la

construcción del operador de Fock molecular. Por tanto, dado que los pseudopotenciales son calculados para átomos aislados, su utilización en moléculas sólo puede reflejar las repulsiones coulombianas entre los átomos, despreciándose los efectos de polarización que cada "core" sufre tanto por la presencia de "cores" vecinos, como por las modificaciones experimentadas en la distribución de los electrones de valencia al formarse los enlaces químicos.

#### 2.1.2.2 Métodos de análisis de la función de onda.

Una vez conseguida una función de onda para el sistema molecular estudiado, nos centraremos en la interpretación física de ésta y de los observables de ella obtenidos. Para ello utilizaremos dos métodos de análisis que, a continuación, describiremos. Conviene señalar que las conclusiones de los estudios que más adelante presentaremos están basadas en la aplicación conjunta de estos métodos, ya que generan informaciones complementarias entre sí, permitiendo un mejor conocimiento del sistema bajo estudio.

##### 2.1.2.2.1 Operador de Proyección.

Consideremos un sistema AB sobre el que se pueden definir dos subsistemas o fragmentos A y B. Una medida de la ocupación electrónica de un orbital  $\varphi$  perteneciente a A en la función de onda total del sistema AB,  $\Psi_{AB}$ , puede obtenerse hallando el valor esperado del operador  $P(\varphi) = |\varphi\rangle\langle\varphi^+|$ , esto es,

$$N(\varphi) = \langle \psi_{AB} | P(\varphi) | \psi_{AB}^+ \rangle \quad (2.24)$$

Nelin *et al.*<sup>21</sup> demostraron que este tipo de análisis de población es independiente de la base empleada, por lo que, una vez corregido por el solapamiento entre los orbitales de los subsistemas, ecuación (2.25), proporciona una medida cuantitativa de la ocupación de un orbital del subsistema A en el sistema AB. Así,

$$N(\varphi) = \langle \psi_{AB} | P(\varphi) | \psi_{AB}^+ \rangle - \langle \psi_B | P(\varphi) | \psi_B^+ \rangle \quad (2.25)$$

Evidentemente,  $N(\varphi)$  tomará un valor 2 si el orbital  $\varphi$  está totalmente ocupado en el sistema AB y el valor 0 si está completamente desocupado. Valores intermedios entre 0 y 2 implican transferencias de carga netas hacia o desde dicho orbital  $\varphi$ , que se pueden interpretar en función de la naturaleza del enlace.

#### 2.1.2.2.2 Curvas de momento dipolar.

La electrostática clásica nos dice que cualquier distribución espacial de carga se puede aproximar, con un error tan pequeño como se desee, mediante una distribución discreta de cargas. En particular, para el caso NO/metal —que presenta (como se verá en la sección 5.3.1) un enlace básicamente iónico, en el que el NO toma un electrón del metal—, una distribución discreta adecuada para describir los efectos del

enlace no necesita más de dos cargas, dado que los gráficos del perfil de deformación de densidad electrónica (diferencia entre la del sistema -NO/metal- y las partes -NO y metal-) a lo largo de la dirección del enlace demuestran que ésta es razonablemente descrita por un dipolo formado por la carga recibida por el NO (centrado en el centro de cargas de esta molécula) y la carga imagen creada en el metal<sup>22</sup>.

Para conocer la naturaleza de un enlace, esto es, si es iónico o covalente, o participa de ambas naturalezas, este trabajo realizará un estudio de la variación del momento dipolar frente a la distancia de enlace  $z$  entre la molécula adsorbida y la superficie, mediante un desarrollo truncado de Taylor, de orden dos, del momento dipolar,

$$\mu(AB, z) = M_0 + M_1(z - z_0) + M_2(z - z_0)^2 \quad (2.26)$$

siendo  $z$  la dirección del enlace superficie-adsorbato,  $z_0$  la distancia de equilibrio (esto es, la que proporciona la mínima energía), y los coeficientes  $M_i$  parámetros ajustables por mínimos cuadrados.

En el caso de un enlace puramente iónico,  $\mu(z)$  debería ser, evidentemente, una función lineal; las pequeñas variaciones en la polarización mutuamente inducida en el solapamiento entre las distribuciones de carga con  $z$  producirían, todo lo más, una ligera desviación de la linealidad. Un comportamiento cuasi-lineal de  $\mu(z)$ , donde  $|M_1| \gg |M_2/z_0|$  y  $M_1$  sea razonablemente grande, es, por

tanto, característico de un enlace iónico<sup>23</sup>; mientras que, si  $|M_2/z_c| \gg |M_1|$  y  $M_1$  tiende a cero, se considera el caso propio de un enlace covalente<sup>24</sup>. En los casos más complejos en que un sistema adsorbato/metal con fuerte contribución iónica exhiba no linealidad en  $\mu(z)$ , la separación entre ambas contribuciones, aquella correspondiente al efecto de polarización de la nube electrónica metálica y la propiamente debida a la transferencia de carga, puede conseguirse siempre que, junto al estudio del propio sistema, se realice también el estudio paralelo del sistema modelo resultante de sustituir el adsorbato por una carga puntual de valor adecuado<sup>25</sup>.

### 2.1.2.3 Frecuencias de vibración.

En muchos casos de interés práctico en que se estudia las vibraciones de moléculas libres o adsorbidas, resulta que una de las frecuencias fundamentales de vibración es mucho más alta que el resto. Un ejemplo clásico lo tenemos en los hidrocarburos; dada la baja masa del hidrógeno, los modos de vibración en que dicho átomo vibra, sin que el resto de los átomos que componen la molécula observen prácticamente movimiento, tienen una frecuencia considerablemente superior al resto. Así, la vibración de tensión del enlace C-H tiene una frecuencia alrededor de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el resto de los modos vibracionales están por debajo de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Otro ejemplo lo constituye el sistema molécula diatómica-superficie; así, en el caso bajo estudio en este trabajo (sección 5.3.1.2), v. g., la adsorción de

NO sobre superficies de Cu metálico y óxido de cobre, la frecuencia asignada a la tensión N-O es un orden de magnitud superior<sup>26</sup> a los demás modos de vibración, como se verá en el capítulo V. Wilson et al.<sup>27</sup> demostraron que el cálculo de este tipo de "altas" frecuencias se puede realizar con un alto grado de aproximación, en todos estos casos, anulando las constantes de fuerza correspondientes a las frecuencias "bajas". Por consiguiente, si la ecuación secular con que se determinan los modos normales de vibración se emplea en la forma,

$$|FG - E\lambda| = 0 \quad (2.25)$$

donde F y G (conocidas usualmente como matrices F y G de Wilson) corresponden a las matrices de las constantes de fuerza (energía potencial) y de la energía cinética del sistema, respectivamente. Es fácil observar que lo dicho anteriormente equivale a eliminar las filas y columnas correspondientes a aquellas constantes de fuerza anuladas. Dado que anular algunas de las constantes de fuerza implica la aplicación de una condición a la vibración, es posible demostrar que las frecuencias así calculadas son superiores a las correspondientes a la solución exacta de la ecuación secular<sup>27</sup>. El error introducido por esta aproximación es sumamente pequeño comparado con el implícito en el cálculo de un observable desde una función de onda Hartree-Fock o MCSCF, por lo que su aplicación a los problemas que aquí trataremos queda plenamente justificada<sup>27</sup>.

## 2.2 Instrumentación y metodologías empleadas.

### 2.2.1 Sistema Pt(111)/TiO<sub>x</sub>, (0 ≤ x ≤ 2).

El sistema experimental para la realización de los experimentos XPS/LEIS fue un equipo Leybold-Heraeus LHS-10 con una presión base en torno a los 10<sup>-8</sup> Pa. La preparación de la muestra se llevó a cabo en una cámara de reacción lateral conectada directamente a la cámara principal del espectrómetro. Los espectros XPS se obtuvieron en modo de paso de energía constante (cercano a 50eV), usando un analizador hemiesférico y radiación Mg K $\alpha$  como fuente de excitación. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente, usando el pico C<sub>1s</sub> (284.9eV) como estandar interno para la realización de correcciones por carga estática. Los espectros LEIS se realizaron usando un haz de iones He<sup>+</sup> acelerados a 1KeV, con una intensidad cercana a los 5 $\mu$ A, midiéndose en modo de paso de energía constante (3eV) y usando el analizador hemiesférico polarizado positivamente. La intensidad del flujo de iones dispersados con energías, E/E<sub>0</sub>, de 0.939 y 0.722 (con E<sub>0</sub>=1000eV) se usaron para determinar las concentraciones superficiales de Ti y Pt, respectivamente.

Los experimentos SEXAFS y NEXAFS fueron desarrollados en la cámara UHV situada en la Línea 6.3 del Sincrotrón SRS, Daresbury, UK. Dicha cámara está provista de óptica de difracción de electrones lentos, LEED (necesaria para verificar la perfección de la cara cristalina), haz de iones Ar<sup>+</sup> para decapado, conjunto de cañón de electrones/analizador cilíndrico coaxial de Physical

Electronics (válido para espectroscopía Auger y de Fotoemisión), analizador cuadrupolar de gases residuales y portamuestras con capacidad de giro sobre el eje perpendicular al plano de la radiación incidente, calentamiento resistivo y enfriamiento por nitrógeno líquido. Los espectros se registraron tomando simultáneamente la señal dada por el analizador de electrones, sintonizado a la energía del pico Auger  $TiKL_{2,3}L_{2,3}$  a 3990eV y la corriente de drenaje saliente del portamuestras. La radiación X fué monocromatizada con un sistema de doble cristal de Si en orientación (111), que permite seleccionar (entre otros) fotones en el rango 4900-5500 eV (umbral de absorción K del Ti).

Los datos de espectroscopía de fotoemisión ultravioleta (UPS) se obtuvieron en la Línea TGM-3 del Sincrotrón BESSY, Berlín, Alemania, usando un espectrómetro con resolución angular VG-Scientific ADES para el análisis de los fotoelectrones y luz monocromatizada por una red de difracción toroidal con una pureza espectral estimada en 50meV. Las medidas sobre niveles de Pt y Ti se realizaron con fotones de 120eV, como compromiso entre resolución e intensidad de señal en el espectrómetro. Los experimentos de fotoemisión resuelta en ángulo (ARUPS) sobre el orbital  $4\sigma$  de la molécula de CO se realizaron con una energía fotónica de 41eV, con la luz incidente sobre el azimut [100], esto es, de modo que el ángulo entre el haz incidente y la normal a la superficie fuera de  $50^\circ$ . El analizador se situó en el plano horizontal de emisión, el cual contenía la dirección del haz incidente, la del campo eléctrico de la radiación (polarizado) y

---

la normal a la superficie. Se define como ángulo polar el correspondiente al formado por la normal a la superficie y la dirección de emisión.

El monocristal de Pt empleado, cedido para estos experimentos por el Prof. W. P. Woodruff (UK), fue preparado con una cara (111) expuesta por corte y pulido al arco; antes de cada experimento fue sometido a limpieza por bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  de 2-3 KeV y recocido a 750K, en ciclos sucesivos, hasta verificar (mediante espectroscopía Auger o fotoelectrónica) la ausencia de contaminación apreciable.

En todos los casos, como fuente de Ti se usaron dos hilos de 0.5 mm de espesor. La evaporación del metal se producía al pasar una corriente en torno a los 11A. En todos los experimentos realizados en ambos Sincrotrones SRS y BESSY, los cubrimientos formales se pudieron medir mediante el uso de una microbalanza de cuarzo previamente calibrada. Los cubrimientos calibrados con la balanza de cuarzo, y por extensión, los tiempos de evaporación, se extrapolaron al equipo XPS/LEIS Leybol mediante la comparación de los espectros Ti XPS obtenidos en el sincrotrón BESSY y en la cámara XPS/LEIS Leybold, permitiendo de esta manera un calibrado aproximado del evaporador usado en esta última.

Todos los experimentos de caracterización estructural de la deposición de las distintas especies de Ti en el monocristal de Pt se realizaron a temperaturas cercanas a 120K (temperatura mínima alcanzable con el sistema de refrigeración de la estación 6.3 del Sincrotrón SRS), mientras que la adsorción de CO se hizo

a 90K (estación TGM-3, Sincrotrón BESSY).

### 2.2.2 Sistema Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, 1 ≤ x ≤ 2.5.

Los métodos usuales de preparación no consiguen que la deposición de vanadio sobre sílica tenga lugar con una alta dispersión del óxido de vanadio sobre la sílice<sup>28</sup>, fundamentalmente debido a la formación, en la disolución de preparación, de agregados con un número elevado de átomos de V. Una forma efectiva de resolver el problema, que aquí se ha utilizado, es la prerreducción del V existente en una disolución ácida hasta V(III), ya que esta especie forma complejos acuosos con no más de 2 ó 3 átomos de V; de esta forma se logran partículas prácticamente bidimensionales hasta cargas de V del 22% en peso<sup>29</sup>, con estructuras locales (alrededor de los átomos de V) dependientes de la carga<sup>23,30</sup>. Por consiguiente, el soporte VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> se preparó por el método de deposición/impregnación partiendo de la sal (NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub> (6% en peso referido a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sobre sílica Degussa Aerosil 200V, con un área BET de 200m<sup>2</sup>/gr. Una vez precipitado el vanadio por adición lenta de una disolución de NH<sub>4</sub>OH a la suspensión agitada de SiO<sub>2</sub>, el sólido resultante se separó por filtrado, se secó a 393K durante 24 horas en aire y se redujo en hidrógeno a 673K durante 4 horas. El Rh fue depositado por el método de impregnación a humedad incipiente, sobre el soporte previamente preparado de la forma anteriormente expuesta, a partir de una disolución acuosa de Rh(NO)<sub>3</sub>. El secado final del catalizador se realizó sometiéndolo a 353K durante 24 horas en

aire, seguido de un tratamiento en flujo de Ar a 393K durante 2 horas. La muestra así obtenida se prerredujo bajo corriente de H<sub>2</sub> de 1 atm a ambas temperaturas 523 y 723K, antes de su inserción en el medio de reacción, con la intención de analizar la influencia que el estado ("normal" y "SMSI", respectivamente) de las partículas metálicas pueda tener sobre sus propiedades estructurales y catalíticas. La reacción se llevó a cabo a 493K con una mezcla H<sub>2</sub>/CO=3/1 a presión atmosférica, inmediatamente después de las reducciones.

Los espectros EXAFS fueron obtenidos en el modo de transmisión en la Estación 9.2 del Síncrotrón SRS, Daresbury (UK), utilizando dos monocristales de Si, orientados para la reflexión (220) y desalineados mutuamente un 50%, con objeto de eliminar armónicos de la radiación fundamental. Las muestras se empastillaron autosoportadas, con espesor apropiado para conseguir una absorbancia de 2.5, y se introdujeron en una celda de tratamientos que permite la realización de éstos *in situ* (a temperaturas menores o iguales a 723K y atmósfera controlada) y la posterior toma del espectro EXAFS sin contacto con el aire y (si interesa) a temperaturas de nitrógeno líquido<sup>31</sup>. Para la obtención de las funciones de desplazamiento de fase y de amplitud de retrodifusión se utilizaron como compuestos modelo una lámina de Rh (para el par Rh-Rh), Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (par Rh-O) y la aleación RhTi (par Rh-V). El análisis de los datos se realizó tras la sustracción de la línea base y normalización por los métodos explicados, a partir de una separación de las contribuciones de los difusores de bajo

y alto Z (número atómico), C, O, y V frente a Rh<sup>32</sup>. Este modo de análisis se inicia obteniendo una primera aproximación de las contribuciones de difusores de alto Z, mediante ajuste a la ecuación (2.9) de la parte del espectro correspondiente a altos valores del vector de onda ( $k > 10 \text{ \AA}^{-1}$ ), ya que en esta zona no hay contribuciones significativas de difusores de bajo Z. Una vez hecho esto, dichas contribuciones de difusores de alto Z, calculadas a partir de los parámetros ajustados, se restan del espectro experimental original, y se pasa a ajustar en el espectro diferencia resultante las correspondientes a difusores de bajo Z. Eliminadas ahora éstas por sustracción al espectro experimental original, se procede a una nueva optimización de las señales asignables a difusores de alto Z, y así se prosigue sucesivamente hasta alcanzar la autoconsistencia en los parámetros totales del ajuste.

El estado químico del Rh y V de los catalizadores, tanto oxidados como reducidos, fué obtenido por XPS, usando un equipo Fisons Escalab 200R con cámara de tratamientos acoplada, a una presión base de  $10^{-8}$  Torr, operando con un paso de energía constante (50eV) y utilizando Mg K $\alpha$  (1253.6eV) como radiación excitatriz. Las energías de ligadura se corrigieron por efectos de carga estática usando el pico C<sub>1s</sub> (284.9eV).

### 2.2.3 Sistemas Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El catalizador Cu(4%)/CeO<sub>2</sub>(10.5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se preparó por impregnación a humedad incipiente, desde una disolución acuosa de

$\text{Cu}(\text{NO})_2$ , sobre  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El soporte se obtuvo previamente por precipitación-deposición, alcalinizando lentamente una suspensión agitada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Condea Puralox 200  $\text{m}^2/\text{gr}$ , en una disolución acuosa de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . Para analizar el efecto del cerio se preparó un catalizador  $\text{Cu}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  de manera similar. Las muestras así obtenidas se calcinaron en aire sintético a 673K durante 4 horas. Ambos catalizadores presentaron el mismo valor tanto de superficie específica BET, de 178  $\text{m}^2/\text{gr}$  (muy cercana a la del soporte 180  $\text{m}^2/\text{gr}$ ), como de su grado de dispersión (medida por XPS como la razón entre la intensidad del pico  $2p_{3/2}$  del Cu y Al). Adsorciones de NO, en el rango 10-100 Torr, se llevaron a cabo sobre el catalizador previamente reducido a 723K durante una hora y evacuado a 573K por el mismo período; después de este tratamiento los experimentos XPS-Augur confirmaron que, efectivamente, el Cu se encontraba en el estado metálico en ambos catalizadores bajo estudio, al presentar valores característicos para dicha especie (energía de ligadura 932.5eV y parámetro Auger a 1951.0eV<sup>33</sup>). Todos los gases utilizados se encontraban en balones de almacenamiento conectados a una línea de vacío (presión habitual  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Torr); previamente a su inserción en la línea, los gases eran purificados mediante sucesivos ciclos de congelación-vacío-descongelación hasta que su espectro IR no presentaba señal espúrea alguna.

Los espectros FTIR se obtuvieron con un equipo Nicolet 5ZDX Fourier Transform, trabajando con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Las pastillas se autosoportaron, teniendo un espesor apropiado para

alcanzar  $10 \text{ mg/cm}^2$ . Para realizar los tratamientos, dichas pastillas se montaron en una celda de vidrio Pyrex, donde los catalizadores eran convenientemente pretratados y expuestos al contacto con NO a temperaturas en el rango 300-773K. Los espectros FTIR presentaron, en la mayoría de los casos, una adecuada relación señal/ruido después de 100 acumulaciones; la temperatura de la muestra durante los experimentos correspondía a la del haz excitador, 320K. Todos los espectros que se presentarán en este trabajo tienen substraído el espectro de la fase gas correspondiente y han sido convenientemente corregidos de línea base.

Para la realización de los espectros XPS y Auger se utilizó un espectrómetro Fisons Escalab 200R a una presión base de  $10^{-8}$  Torr, operando en modo de paso de energía constante (50eV) y conectado a un ordenador de toma de datos. El espectrómetro está equipado con un ánodo Mg K $\alpha$  (energía característica 1253.6eV) y un analizador hemiesférico. Los tratamientos se realizaron en una cámara de pretatamientos anexa a la cámara de medida. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente, a bajos flujos de rayos X (120 wátios), para minimizar la reducción de las especies Cu<sup>2+</sup> por el haz de fotones. Las energías de ligadura se corrigieron adecuadamente por carga estática, usando el pico C<sub>1s</sub> (284.9eV). La proporción entre las distintas especies de Cu oxidado presentes en la muestra después de los tratamientos se obtuvo por desconvolución de la señal Cu2p<sub>3/2</sub>.

La adsorción de NO y O atómico sobre la cara Cu(111) se

estudió por métodos mecanocuánticos, modelizando la superficie con los clusters  $\text{Cu}_5(4,1)$ , donde 5 indica el número total de átomos, cuatro de ellos en la primera capa y uno en la segunda, para el caso de la adsorción de NO, y  $\text{Cu}_4(3,1)$  y  $\text{Cu}_7(3,3,1)$  para la correspondiente a oxígeno atómico. El primer cluster citado contiene las posiciones (de adsorción) Atop, Puente y Tricoordinada fcc, el segundo corresponde exclusivamente a esta última posición, y el tercero se refiere a la posición Tricoordinada hcp. El estudio se realizó a nivel SCF, obteniéndose el mínimo energético para cada posición de adsorción, variando independientemente la distancia del plano superficial al centro de masas de la molécula y, además, en el caso del NO, la distancia intramolecular y el ángulo entre la normal a la superficie y el eje internuclear. Las bases utilizadas para la realización de los cálculos fueron: para el átomo metálico,  $(3s3p5d/2s1p2d)$ , y para los átomos de oxígeno y nitrógeno,  $(4s4p/2s2p)$ . Para computar el valor esperado para la frecuencia de vibración del modo de tensión N-O se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.1.2.3.

La Desorción Térmica Programa de NO (TPD-NO) se monitorizó por Espectrometría de Masas usando un Cuadrupolo Balzers QMG 125 acoplado a una celda que contenía el catalizador y permitía su tratamiento. A fin de eliminar interferencias en la señal, antes de la adsorción de NO y posteriormente a la reducción, se evacuaba el sistema a 723K durante una hora. A continuación se procedía a la inyección de NO, permitiendo su adsorción hasta que el sistema alcanzaba el equilibrio (aproximadamente 30 minutos) a una presión

---

final de 10 Torr. Eliminada la fase gas mediante vacío, la temperatura se incrementó a una velocidad de 5K/min hasta alcanzar 723K, analizándose "en continuo" los productos desorbidos en esta operación. En particular, durante el experimento se siguieron las evoluciones de las masas correspondientes a H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, así como alguna de las líneas secundarias que permiten distinguir entre CO y N<sub>2</sub> (m/e=28) y entre CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O (m/e=44) .

#### 2.4 Referencias.

- [1] P.A. Lee, J.B. Pendry, *Phys. Rev. B*, **27**, 95 (1975)
- [2] J.J. Rehr, R.C. Albers, C.R. Natoli, E.A. Stern, *Phys. Rev. B*, **34**, 4350 (1986)
- [3] T.A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York, USA (1975)
- [4] L.I. Schiff, "Quantum Mechanics", Mc-Graw, New York, USA, (1968)
- [5] J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, R.C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5135 (1991)
- [6] E.A. Stern, B.A. Bunker, S.M. Heald, *Phys. Rev. B*, **21**, 5521 (1980)
- [7] T.B. Teo, "EXAFS. Basic principles and data analysis", Springer Verlag, New York, USA (1986)
- [8] J. Stöhr, "SEXAFS", en "X-Ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", Eds. D.C. Koningsberger, R. Prins, Wiley, New York, USA (1988)
- [9] R. Prins, D.C. Koningsberger, "Catalysis", en "X-Ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", Eds. D.C. Koningsberger, R. Prins, Wiley, New York, USA (1988)
- [10] P.A. Lee, *Phys. Rev. B*, **13**, 5261 (1976)
- [11] J.W. Cook, D.E. Sayers, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5024 (1981)

- 
- [12] D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Whittle, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1204 (1971)
- [13] F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, *Physica B*, **158**, 701 (1989)
- [14] C.C. J. Roothaan, P.S. Bagus, "Methods in Computational Physics", Vol. 2, Academic Press, New York, USA (1963)
- [15] P.S. Bagus, K. Hermann, C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4378 (1984)
- [16] K. Hermann, P.S. Bagus, *Appl. Surf. Sci.*, **33/34**, 252 (1988)
- [17] J.C. Phillips, L. Kleiman, *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959)
- [18] M. Pellisier, Ph. Durand, *Theoret. Chim. Acta*, **55**, 43 (1980)
- [19] C. Bottcher, A. Dalgano, *Proc. Roy. Soc. London*, **A340**, 187 (1974)
- [20] Ph. Durand, J.C. Barthelat, *Theoret. Chim. Acta*, **38**, 283 (1975)
- [21] C.J. Nelin, P.S. Bagus, M.R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2170 (1987)
- [22] P.S. Bagus, Comunicación personal.
- [23] P.S. Bagus, G. Pacchioni, M.R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4287 (1989)
- [24] P.S. Bagus, C.J. Nelin, W. Muller, M.P. Philpott, H. Seki, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 559 (1987)
- [25] P.S. Bagus, F. Illas, *Phys. Rev. B*, **42**, 10852 (1990)
- [26] M. Fernández-García, J.C. Conesa, F. Illas, *Surf. Sci.*, **280**, 441 (1993)

- 
- [27] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, "Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Spectra", Dover Publications, New York, USA (1980)
- [28] M. Schrami-Marth, A. Wokaun, M. Pohl, H.-L. Krauss, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2635 (1991)
- [29] E. Vogth, "Preparation and properties of catalysts supported on modified silica", PhD Thesis, Utrecht, Holland (1988)
- [30] A. Muñoz-Páez, J. Grondelle, M. de Boer, A.J. van Dillen, J. W. Geus, D.C. Koningsberger, *Il Nuovo Cimento*, **65**, 555 (1990)
- [31] D.C. Koningsberger, J.W. Cook, "EXAFS and Near Edge Structure", en *Chemical Physics Vol. 27*. Eds. A. Bianconi, L. Incoccia, S. Stipcich. Springer-Verlag, Berlin, Germany (1983)
- [32] J.B.A.D. van Zon, D.C. Koningsberger, H.J.F. van Blik, D.E. Sayers, *J. Chem. Phys.*, **12**, 5742 (1985)
- [33] "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, (1978)

### III. SISTEMA Pt/TiO<sub>x</sub>, (0 ≤ X ≤ 2).

3.1 Introducción. Planteamiento del trabajo.

3.2 Resultados.

3.3 Discusión.

3.3.1 Caracterización del sistema modelo.

3.3.2 Adsorción de CO.

3.4 Referencias.

### 3.1 Introducción. Planteamiento del trabajo.

Como ya se ha referido en el capítulo I, el descubrimiento del fenómeno SMSI en el sistema Metal/TiO<sub>2</sub> por Tauster et al.<sup>1</sup> abrió un nuevo campo de investigación en Catálisis Heterogénea. En la década de los 80 un abundante grupo de investigadores desarrolló una ingente cantidad de trabajo con el fin de entender las bases físicas de este fenómeno; durante los años 1988-92 se han publicado una serie de experimentos claves, con los que se ha concluido por evidenciar, de manera inequívoca, que este atípico "estado" viene causado por un complejo entramado de fenómenos químico-físicos.

Un tratamiento térmico en hidrógeno a alta temperatura, que como se ha comentado en el capítulo I puede producir el estado SMSI del sistema Metal/TiO<sub>2</sub>, conlleva la reducción de las partículas al estado metálico así como la formación de un (sub)óxido de Ti (TiO<sub>x</sub>) por eliminación de oxígeno de red. Cuando se aplican tratamientos suficientemente drásticos, se puede llegar a la creación de núcleos de Ti metálico en los alrededores de las partículas metálicas del elemento catalizador y, ocasionalmente, a la formación de aleaciones. El proceso de formación del (sub)óxido depende extremadamente de las características de la fase metálica ya que una gran parte del hidrógeno que recoge el soporte es inicialmente captado y disociado en el metal, derramándose posteriormente sobre dicho soporte en forma de hidrógeno atómico en un fenómeno conocido como "spill-over".

Por otra parte, la peculiar disminución de la capacidad de adsorción de hidrógeno, H<sub>2</sub>, y monóxido de carbono, CO, que inicialmente constituyó el criterio más empleado para considerar que un sistema había alcanzado el "estado SMSI" por reducción, fue justificada por Sadeghi y Henrich<sup>2</sup> por el cubrimiento (decoración) de las partículas metálicas mediante especies reducidas TiO<sub>x</sub> (x≤2) de dimensiones moleculares. En 1988 Logan et al.<sup>3</sup> obtuvieron por primera vez, mediante el uso de HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy), una micrografía en la que esta decoración era claramente visible.

En paralelo y desde fechas muy cercanas al descubrimiento del fenómeno SMSI<sup>4</sup>, se empezó a especular con que una interacción local entre los átomos de las partículas metálicas y los iones Ti<sup>n+</sup> formados tras reducción podría afectar, de manera notable, a las propiedades electrónicas de la fase metálica, siempre que los agregados metálicos tuvieran un tamaño suficientemente pequeño. La evidencia directa de la formación de enlaces M-Ti<sup>n+</sup> fue obtenida por Sakelson et al.<sup>5</sup> en un estudio EXAFS tras reducir el sistema a 773K. Posteriormente, Martens et al.<sup>6</sup>, en un trabajo EXAFS/HRTEM observaron que la reducción en hidrógeno a 473K (estado "normal") de una muestra Rh/TiO<sub>2</sub>, con un 0.4% de carga metálica, producía partículas con un promedio de cinco átomos, que se ajustaban epitaxialmente al óxido de Ti y se situaban, preferencialmente, en los bordes de los cristales de TiO<sub>2</sub>; mientras que la reducción a 723K (estado "SMSI") generaba especies Ti<sup>n+</sup> a distancias de 3.4 y 4.3Å de los átomos componentes de

partículas metálicas, las cuales presentaban igual tamaño y forma que las del tratamiento anterior. Martens y colaboradores interpretaban estas distancias mediante un modelo físico, en base al asentamiento de las partículas metálicas sobre un (sub)óxido de Ti. Por otra parte, los experimentos de HRTEM evidenciaron la inexistencia de decoración, por lo que postularon una interacción electrónica como la causa de las anómalas propiedades de adsorción.

Finalmente, en 1992 Belzunegui et al.<sup>7</sup>, empleando RMN de estado sólido para detectar de forma específica el hidrógeno adsorbido sobre el metal, analizaron en detalle el proceso de formación del "estado SMSI" sobre el sistema Rh/TiO<sub>2</sub> en función del tipo, temperatura y tiempo de reducción. Dichos autores pudieron observar, efectivamente, que la capacidad de adsorción de hidrógeno de las partículas metálicas se pierde progresivamente en el rango de temperaturas de reducción en hidrógeno  $373 < T_R < 773\text{K}$ , y que el proceso, aunque continuo, tiene lugar en dos etapas diferenciadas. En la primera, que transcurre en el intervalo  $373 < T_R < 673\text{K}$ , el decrecimiento de la capacidad de adsorción es acompañado por la incorporación de hidrógeno en el soporte; en cuyo caso, la recuperación de las propiedades "normales" de adsorción se consigue fácilmente por simple evacuación a 773K. En la segunda etapa,  $T_R \geq 673\text{K}$ , el hidrógeno incorporado previamente es eliminado, teniendo lugar la formación de enlaces Rh-Ti<sup>n+</sup> que ocasionan una perturbación electrónica y, en el caso de partículas suficientemente grandes, produciéndose además un bloqueo físico

de la superficie metálica por especies reducidas del soporte (TiO<sub>x</sub>, x≤2). Ambos efectos aumentan con la temperatura de reducción y son reversibles pero con tratamientos más drásticos, como son oxidaciones a T≥673K que regeneran completamente el óxido de Ti de estequiometría TiO<sub>2</sub>, toda vez que no hay encapsulación completa (que requiere temperaturas superiores a 773K), y este TiO<sub>2</sub> no es capaz de provocar el "estado SMSI".

En cuanto a las propiedades catalíticas del sistema Metal/TiO<sub>2</sub>, la reciente revisión de Haller y Resasco<sup>8</sup> señala que se observa un decrecimiento en su actividad para reacciones extremadamente sensibles a la estructura, como la hidrogenólisis de hidrocarburos, hidrogenación de benceno, la deshidrogenación de ciclohexano o la isomerización de metilpenteno. Por otro lado, presentan un aumento notable de actividad en aquellas reacciones que implican la activación o ruptura de moléculas oxigenadas sencillas, H<sub>2</sub>+CO ó CO+NO. En tal sentido, particular atención se ha prestado a la síntesis de Fischer-Tropsch (CO+H<sub>2</sub>) de formación de hidrocarburos y compuestos oxigenados, ya que el mencionado aumento de actividad catalítica va acompañado por un cambio notable en la selectividad. Todo ello ha sido justificado por la mayoría de los autores en base a la posible alteración de la etapa limitante de la reacción, esto es, la disociación del monóxido de carbono<sup>9a-c</sup>. La hipótesis más admitida, que goza de cierta base teórica, se debe a Anderson et al.<sup>10</sup>, quienes mantienen que la disociación del CO es facilitada por la formación de un enlace adicional, que une la molécula de CO a especies Ti<sup>n+</sup> vía oxígeno,

CO-Ti<sup>4+</sup>, debilitando así enormemente el enlace intramolecular C-O.

La quimisorción de CO ha sido analizada con cierto detalle en un número notable de sistemas modelo<sup>11</sup> constituidos por monocristales o películas (films) metálicas (Rh, Pt) en contacto con cantidades de óxido (TiO<sub>x</sub>, ZrO<sub>x</sub>) menores a la monocapa. Los datos experimentales accesibles no parecen ser completamente consistentes, dado que sólo una parte de los autores<sup>11a-c</sup> son partidarios del bloqueo físico de la superficie metálica como único origen del estado SMSI, mientras otros<sup>11f-g</sup> se decantan por un modelo según el cual, adicionalmente, existirían modificaciones en los estados electrónicos del metal. Un punto importante a mencionar es que, exceptuando algunos estudios de IR revisados recientemente por Hindermann *et al.*<sup>12</sup>, y en los que se ha señalado la existencia de frecuencias (en la región de 1600-1750 cm<sup>-1</sup>) asignables a especies de CO adsorbido (mediante el enlace C-metal) en las que el átomo de oxígeno está en interacción con el óxido soporte, nunca se ha intentado obtener una información directa de las consecuencias que el supuesto efecto electrónico produce en los orbitales moleculares del CO adsorbido.

De lo anteriormente expuesto se deduce el interés que presenta el estudio de las características geométricas y físico-químicas de la interfase metal-soporte, en relación con la interpretación de los denominados efectos electrónicos y su posible influencia en la adsorción de CO.

A tal fin, en el presente capítulo, se propone el estudio del comportamiento de un sistema modelo, como aproximación al

comportamiento de la situación en un catalizador real. El catalizador elegido es del tipo Pt/TiO<sub>2</sub>, ya que:

\* de acuerdo con Vannice et al.<sup>13</sup> muestran una alta selectividad para la producción de oxigenados y fracción C<sub>2</sub><sup>+</sup> (compuestos con un número de átomos de carbono igual o superior a 2), en la síntesis de Fischer-Tropsch,

\* y, exhibe las características propias del estado SMSI<sup>1,14</sup>.

El sistema que se propone es Pt(111)/TiO<sub>x</sub>, 0 ≤ x ≤ 2, pues, aparte de la supuesta superficie de Pt, se justifica por los siguientes factores:

\* la cara (111) resulta particularmente apropiada puesto que el Pt crece sobre monocristales de TiO<sub>x</sub>, x ≤ 2, exponiendo dicha cara al contacto con el óxido, de acuerdo con el reciente trabajo de Tamura et al.<sup>15</sup>,

\* y, en la adsorción de CO, Cavanagh y Yates<sup>16</sup> observaron que presenta una notable similaridad de comportamiento con las partículas metálicas (grandes) soportadas.

El trabajo a desarrollar consistirá en una detallada caracterización geométrica de la interfase "monocristal-especie de Ti" mediante el uso de las técnicas SEXAFS, XPS y LEIS (dispersión de iones lentos), para proseguir posteriormente con el análisis de la dependencia angular de la intensidad de fotoemisión (ARUPS) del nivel 4σ del monóxido de carbono adsorbido sobre los sistemas Pt(111)/Ti, Pt(111)/TiO<sub>x</sub> (0 < x < 2), y TiO<sub>2</sub>/Pt(111), en orden a analizar los fenómenos físico-químicos que acontecen en los estados "normal" y "SMSI".

### 3.2 Resultados.

La técnica LEIS es muy utilizada para la caracterización estructural de superficies puesto que la energía de retrodifusión de los iones  $-\text{He}^{1+}$  es función del número atómico (de manera equivalente a lo que ocurre en un espectro de masas) de los átomos que se encuentran en la superficie del sistema bajo estudio, sin práctica contribución de especies del "bulk"<sup>17</sup>. Aquí trataremos de aplicarla al sistema Pt(111)/Ti, analizando las señales correspondientes a Ti y Pt, que aparecen a valores de la razón  $E/E_0$  de 0.772 y 0.939 ( $E_0=1000\text{eV}$ ), respectivamente. Cada espectro LEIS se obtuvo aproximadamente en 1 minuto, y la acumulación del orden de 50 espectros proporcionó una relación señal/ruido adecuada para realizar la integración de las señales LEIS de Ti y Pt que se presenta en la Fig. 3.1. En ella se muestra la variación de la intensidad LEIS, normalizada a su valor de saturación, correspondiente al monocristal de Pt(111) y al Ti depositado por evaporación sobre éste, en función del tiempo de evaporación.

Los espectros del umbral TiK SEXAFS (NEXAFS) se realizaron en el rango de energías 4950-5300 eV (4955-5000 eV), tomando un punto cada 0.5 eV (0.25eV) y acumulando la señal durante 10 segundos. Cada espectro llevó de 2 a 3 horas (1 hora) para su realización, y los resultados de la Fig. 3.2 (Fig. 3.3) corresponden a la media de 2-3 espectros. En la Fig 3.2 se puede observar la señal EXAFS  $\chi(k)$ , obtenida por el procedimiento

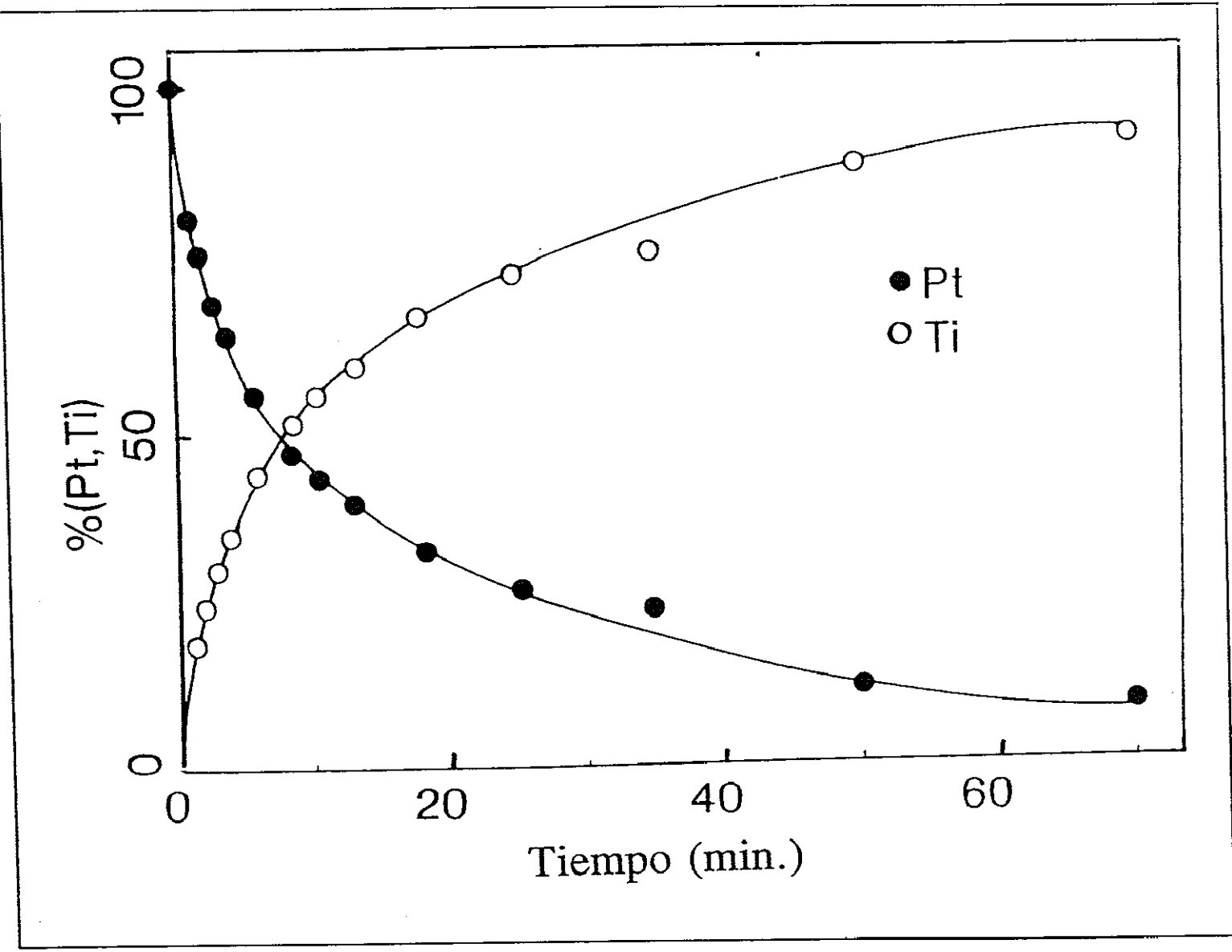


Fig. 3.1 Intensidad de las señales LEIS de Ti y Pt, normalizadas a su valor de saturación, registradas en función del tiempo de deposición.

descrito en 2.1.1.2, de la deposición de 0.5 y 1.0 monocapas (MC) de Ti sobre el el monocristal de Pt(111), para incidencia del haz excitador rasante (R) y normal (N), respecto al monocristal; entendiéndose aquí por "incidencia rasante" la situación en que el haz de excitación se acerca en trayectoria "rasante" a la muestra (lo que, en la geometría del sistema experimental, se traduce en un campo eléctrico aproximadamente perpendicular a la superficie del cristal) y, en consecuencia, se denomina normal cuando la superficie y el haz incidente forman 90 grados (con lo que el campo eléctrico radiante es paralelo a la superficie). A efectos comparativos se adjunta en la Figura 3.2 el espectro obtenido para una lámina de Ti metal policristalino (Bulk).

La Fig 3.3 presenta la región NEXAFS del borde de absorción del Ti para la deposición de 0.5 MC de Ti, distintas especies TiO<sub>x</sub>, con  $x < 2$ , y TiO<sub>2</sub>, sobre el mencionado monocristal. Estas dos últimas muestras se obtuvieron por evaporación de Ti en presencia de  $10^{-8}$  y  $10^{-7}$  Torr de O<sub>2</sub> para el caso de TiO<sub>x</sub>, y  $10^{-6}$  Torr para TiO<sub>2</sub>.

La estimación dada para los cubrimientos formales de Ti se obtuvieron, como se ha comentado en la sección 2.2.1, mediante el uso de una balanza de cuarzo previamente calibrada.

Los espectros Ti2p<sub>3/2</sub> XPS, Fig. 3.4 y 3.5, se obtuvieron recorriendo el rango de energías cinéticas 780-810 eV (utilizando Mg K $\alpha$  como radiación primaria), tomando un punto cada 0.1 eV y acumulando la señal durante 1 segundo. La supresión de ruido hasta un nivel aceptable exigió el muestreo de unos 200 espectros en cada caso. En la Fig. 3.4 se presenta una serie de experimentos

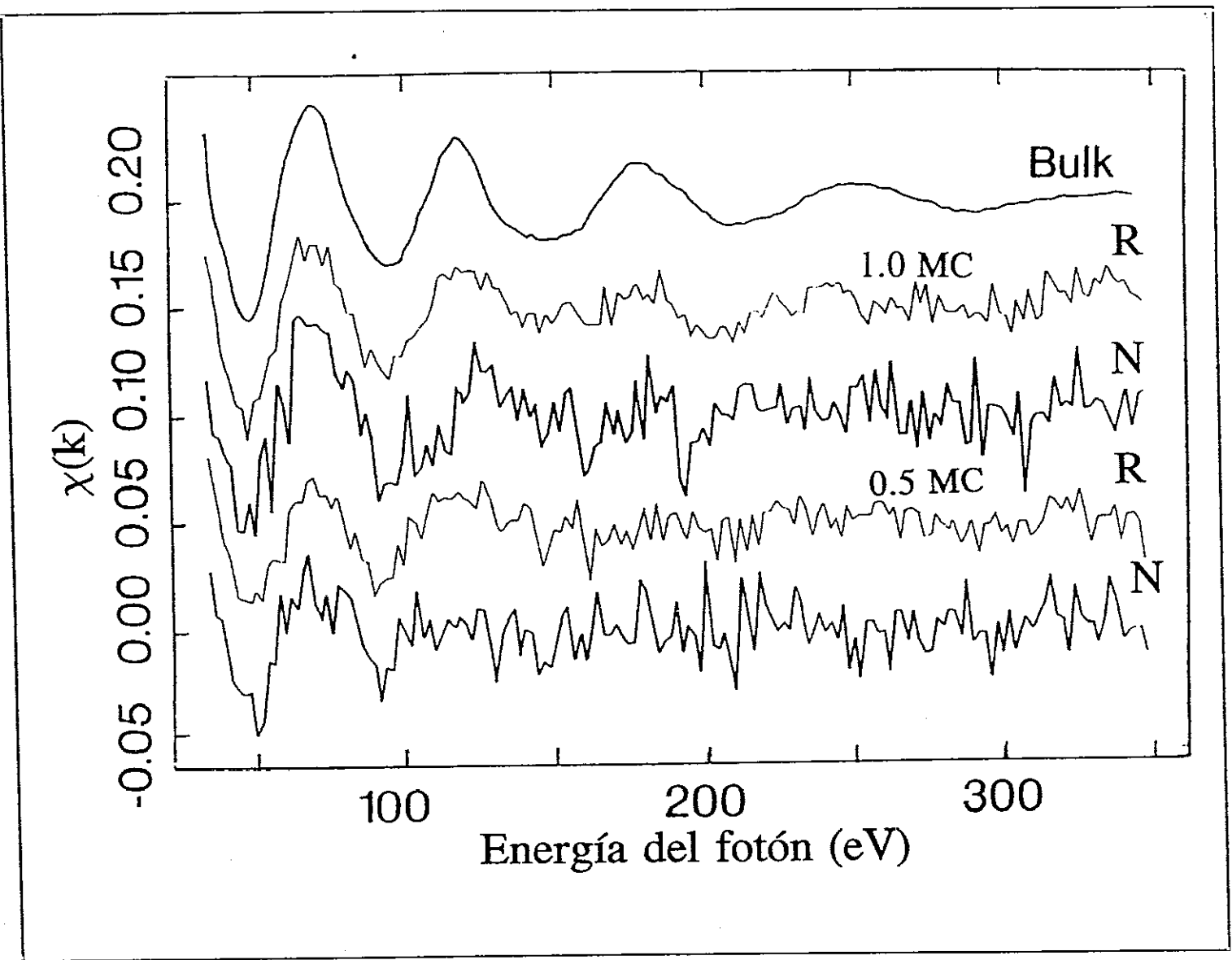


Fig. 3.2 Oscilaciones EXAFS provenientes de espectros SEXAFS en el borde  $PtK$  para recubrimientos de  $Pt$  de 0.5 y 1  $MC$  e incidencias normal (N) y rasante (R).

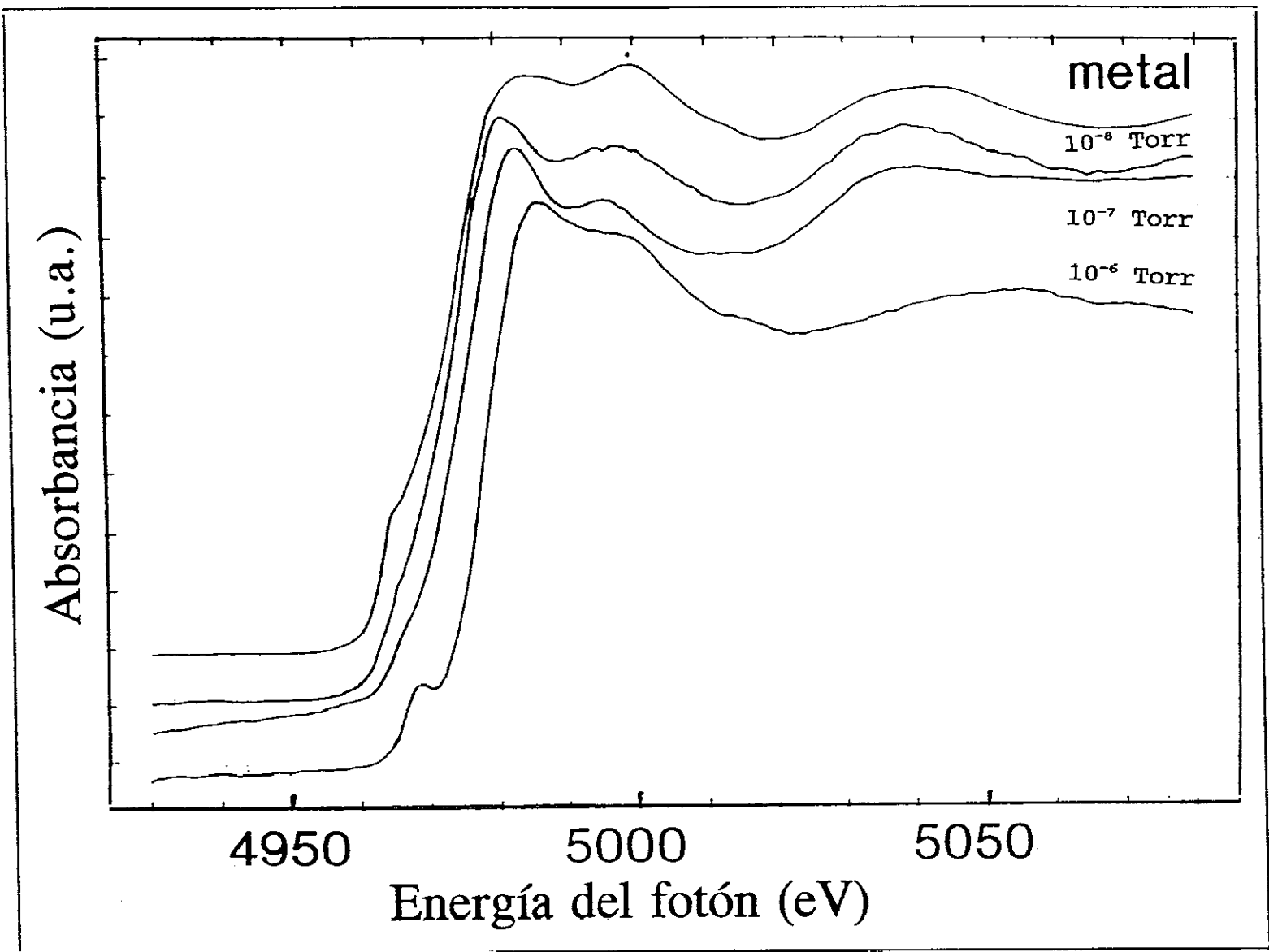


Fig. 3.3 Espectros NEXAFS de Pt evaporado en presencia de diferentes presiones parciales de O<sub>2</sub>.

en los que se deposita 1.0 MC de Ti y, a temperatura ambiente, se somete entonces a exposiciones crecientes de O<sub>2</sub>, 1L, 6L, 16L y 40L, donde L significa Langmuir, Presión·Tiempo [ $10^{-7}$  Torr·s]. En la Fig. 3.5 se puede observar otra serie de experimentos con 1.0 MC de Ti pero, esta vez, el Ti se evaporó en presencia de O<sub>2</sub> a tres presiones parciales de  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$  y  $10^{-6}$  Torr. En esta última figura y a efectos ilustrativos, se ha dibujado una línea vertical correspondiente a los valores de las energías de ligadura Ti2p<sub>3/2</sub> de los distintos máximos presentes en los espectros. Nótese que éstos se hallan comprendidos entre los valores publicados por Bardi<sup>18</sup> de 455.3eV para Pt<sub>3</sub>Ti y TiO, en el caso del espectro tomado tras la deposición de Ti metálico, y de 457.5eV para Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el caso de la coevaporación con  $10^{-6}$  Torr de O<sub>2</sub>.

Finalmente, los datos de fotoemisión de los niveles 4σ, 5σ y 1π de la molécula de CO recorren el rango de energías cinéticas 27-34eV (energía de luz incidente 40eV), registrándose la intensidad de fotoemisión cada 0.1 eV durante un segundo. Un ejemplo de espectros de fotoemisión se representa por símbolos en la Fig. 3.6. En dicha Figura puede observarse también, mediante línea continua, el resultado de un ajuste mínimo-cuadrático no lineal a tres gaussianas (una por orbital) utilizado para obtener las posiciones e intensidades correspondientes a cada orbital; la línea de trazos corresponde a la contribución del orbital 4σ. Los valores de las energías de ligadura obtenidas de esta manera se dan en la Tabla 3.1. En dicha Tabla, la muestra Pt(111)/TiO<sub>x</sub> es aquella preparada por evaporación de Ti en presencia de  $10^{-7}$  Torr

de presión parcial de oxígeno.

Tabla 3.1 Energía de enlace de los orbitales 4 $\sigma$ , 5 $\sigma$  y 1 $\pi$  de CO adsorbido en los sistemas Pt(111)/Ti, TiO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>.

Sistema	Energía enlace orbitales CO (eV)		
	4 $\sigma$	5 $\sigma$	1 $\pi$
Pt(111)	11.7	9.4	8.5
Pt(111)/Ti	11.9	9.6	9.0
Pt(111)/TiO <sub>x</sub>	11.9	9.5	8.7
Pt(111)/TiO <sub>2</sub>	11.8 <sub>5</sub>	9.6	8.9

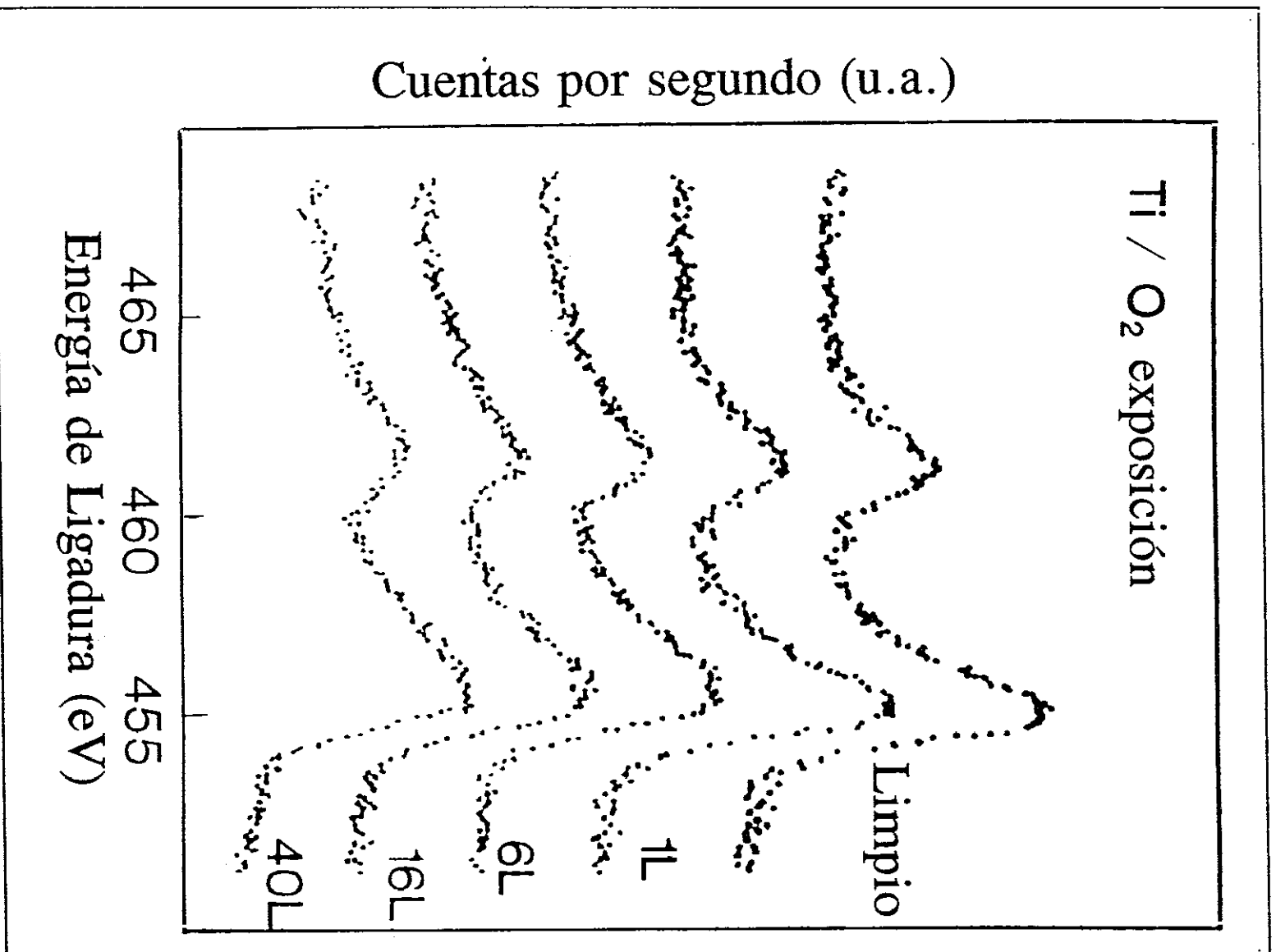


Fig. 3.4 Espectros Ti2p XPS de depósitos de Ti oxidado, tras su deposición, por exposición creciente de O<sub>2</sub>. L=10<sup>19</sup>Torr·s.

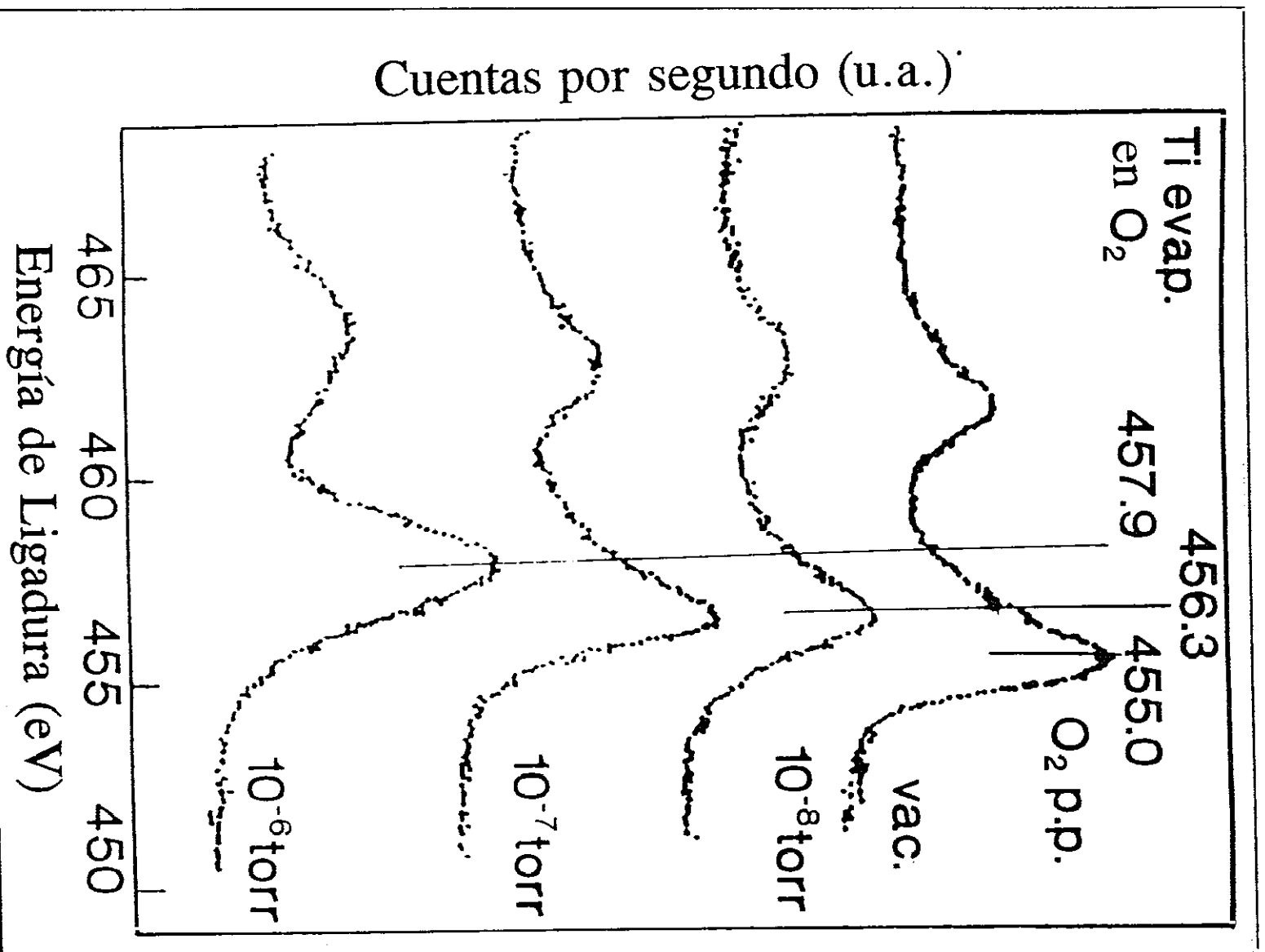


Fig. 3.5 Espectros Ti2p XPS de Ti coevaporado a distintas presiones parciales de O<sub>2</sub>.

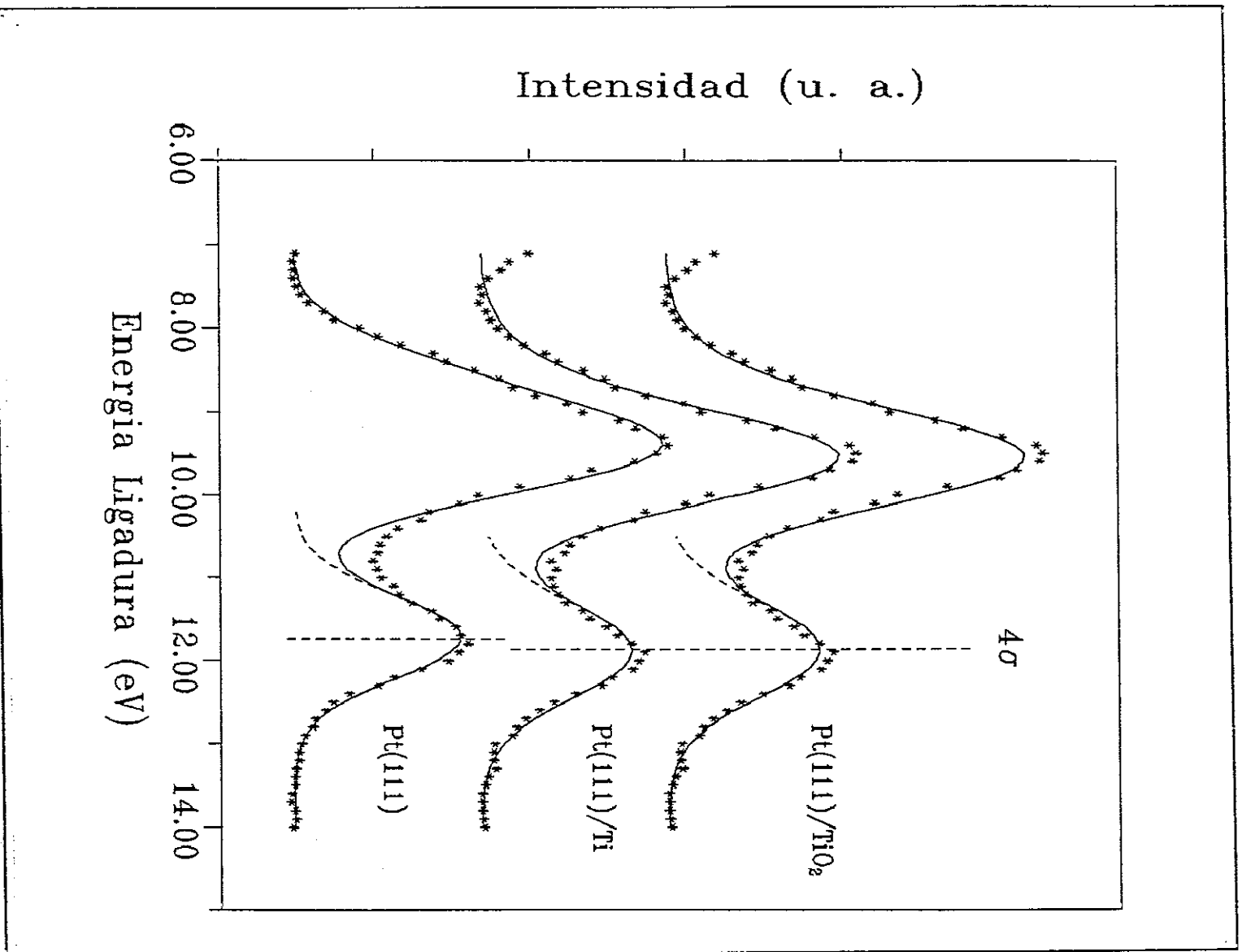


Fig. 3.6 Espectros de fotoemisión de CO adsorbido sobre Pt(111) en los distintos sistemas. Experimental, símbolos; líneas, ajuste por regresión.

### 3.3 Discusión.

En esta sección se realizará, en primer lugar, un meticuloso análisis de la geometría de la interfase entre el Pt y las distintas especies de Ti de interés para, posteriormente, pasar a estudiar la interacción CO-Pt/TiO<sub>x</sub>. Con ello se tratará de desacoplar los fenómenos geométricos y electrónicos que aparecen en estos sistemas y, por consiguiente, de analizar separadamente la influencia de cada uno de éstos en el comportamiento en la adsorción de CO.

#### 3.3.1 Caracterización del sistema modelo.

Se inicia esta sección con el análisis de la deposición de Ti metálico sobre el monocristal (111) de Pt.

En la Figura 3.1 se presentan los resultados LEIS para la mencionada deposición,  $\%(Pt,Ti)$ , en función del tiempo de evaporación. Una somera inspección evidencia que el **crecimiento del Ti depositado se realiza en forma de islas tridimensionales**, ya que un crecimiento monocapa a monocapa produciría un decrecimiento lineal en la señal de Pt, llegando a cero al completar la primera monocapa. Este resultado queda plenamente confirmado a partir de los valores aproximados, tabulados por McMaster et al.<sup>19</sup>, del camino libre medio de electrones XPS, que han permitido determinar que los últimos tiempos presentados en esta gráfica corresponden, efectivamente, a la evaporación de Ti en cantidad equivalente a un número notable de monocapas.

La ausencia de crecimiento monocapa-a-monocapa se deduce también de los espectros EXAFS correspondientes, recogidos en la Figura 3.2, que muestra las oscilaciones EXAFS extraídas por el procedimiento detallado en el capítulo II, sección 2.1.1.3, a partir de los espectros obtenidos tras evaporar titanio en cantidades próximas a 0.5 y 1.0 MC sobre el monocristal de Pt.

Como se ha tratado en el capítulo II, sección 2.1.1.1, en sistemas (mono)cristalinos orientados respecto a la radiación incidente y especies superficiales con simetría de orden 3 o superior, la amplitud de las oscilaciones EXAFS depende de la orientación, lo que puede incluirse en la ecuación EXAFS mediante la definición de un número efectivo de coordinación  $N^*$  en la forma,

$$N^* = 3 \sum N_i (\cos^2\theta \cos^2\beta_i + \sin^2\theta \sin^2\beta_i) \quad (3.1)$$

donde el sumatorio se extiende a los átomos de un mismo tipo y capa de coordinación en torno al elemento excitado,  $\theta$  es el ángulo entre la normal a la superficie y el vector campo eléctrico de la radiación, y  $\beta_i$  corresponde al ángulo entre la dirección normal a la superficie y el vector de posición del átomo  $i$ -ésimo respecto al átomo excitado. Por consiguiente, para crecimientos por capas con cubrimientos por debajo de la monocapa (en que todos los vectores Ti-Ti son paralelos a la superficie, v. g.,  $\beta=90^\circ$ ) e incidencia rasante perfecta ( $\theta=0^\circ$ ), sólo podrían obtenerse contribuciones Ti-Pt en el espectro del Ti. Por el contrario, las

contribuciones Ti-Ti sí serían observables en incidencia normal ( $\theta=90^\circ$ ), lo que implicaría cambios notables en la periodicidad y amplitud de las oscilaciones EXAFS entre las incidencias normal y rasante.

Cuando el crecimiento de la "especie superficial" se produce de forma tridimensional, la naturaleza de la dependencia angular de la señal EXAFS producida por partículas es función de su forma: si dichas partículas crecen mucho más en las direcciones paralelas a la superficie que en la perpendicular, el valor del número de coordinación efectivo,  $N^*$  en la ecuación (3.1), será más grande en incidencia normal; mientras que si las islas presentan un crecimiento preferencial en la dirección perpendicular a la superficie, el valor de  $N^*$  será mayor para incidencia rasante.

Sin embargo, los resultados SEXAFS de la Figura 3.2, correspondientes a  $\theta=20^\circ$  (incidencia más rasante permitida por las condiciones experimentales, R) y  $\theta=90^\circ$  (incidencia normal, N), no muestran, dentro de la incertidumbre impuesta por nuestra relación señal/ruido<sup>(\*)</sup>, tal dependencia, señalando que, efectivamente, el Ti crece formando islas, y que dichas islas tienen aproximadamente igual dimensión en las direcciones paralela y perpendicular a la superficie.

Por otra parte, dichos espectros SEXAFS de la Fig. 3.2 muestran un crecimiento significativo en la intensidad de las

---

(\*) En realidad, en la transformada de Fourier es posible detectar una cierta contribución Pt-Ti, si bien ésta es suficientemente débil como para no interferir de manera importante con la señal Ti-Ti.

oscilaciones EXAFS en función del cubrimiento formal, esto es, intensidad creciente en la dirección 0.5MC  $\rightarrow$  Bulk. Estos efectos son los que cabe esperar cuando el crecimiento tiene lugar en **islas de tamaño suficientemente pequeño**, ya que, en tal caso, una proporción considerable de los átomos de Ti se sitúan en caras, vértices y aristas con una coordinación muy alejada de la del "bulk", con lo que se produce la dependencia del número de coordinación promedio con el tamaño de las islas. Ello se traduce, como puede intuirse, en un aumento de la amplitud de las oscilaciones EXAFS de la Fig. 3.2 al aumentar el cubrimiento.

La dimensión de las islas metálicas obtenidas puede estimarse a partir de los espectros SEXAFS, pero para ello se precisaría la utilización de funciones de amplitud de retrodifusión y desfase de sistemas modelos Pt-Ti, pues el espectro registra contribuciones Pt-Ti que deberán ser incluidas en el ajuste de la señal EXAFS. No disponiendo de tales funciones, puede estimarse el valor del número de coordinación (real) Ti-Ti por comparación del salto de absorción con respecto a una lámina de Ti policristalino ( $N=12$ ), consiguiéndose los valores presentados en la Tabla 3.2. Para ahora establecer la superficie del monocristal de Pt cubierta por el Ti, es necesario asumir ciertas hipótesis en relación con la interfase entre ambos componentes, que se derivan del establecimiento de un criterio de "simetría rotacional"<sup>20</sup>. Así, si consideramos que el Ti crece presentando la cara (0001), ya que dicha cara se ajusta a la simetría rotacional del Pt(111), los valores del número de coordinación real,  $N$ , dados

real,  $N$ , dados en la Tabla 3.2, para los cubrimientos (formales) de 0.5 y 1.0 MC corresponderían a islas con 3-4 y 5 pisos, respectivamente. Consecuentemente, a partir del grosor de las islas estimado por EXAFS, éstas cubrirían únicamente un 15% de la superficie del Pt para el caso de 0.5 MC y un 20% para 1 MC.

**Tabla 3.2** Número de coordinación Ti-Ti para las deposiciones de 0.5 y 1.0 MC de Ti sobre Pt(111).

Muestra Pt(111)/Ti. Cubrimiento (monocapas formales)	$N$
0.5 MC	6.5±1.5
1.0 MC	9.5±1.5

Un camino alternativo para concretar mejor dicha estimación, requiere la asunción de varias hipótesis sugeridas por los datos experimentales. En particular, la aparente tendencia a desarrollar islas más o menos esféricas indica que el enlace Ti-Ti es más fuerte que el Ti-Pt (sobre la cara (111), al menos), de modo que puede suponerse que los átomos de Ti depositados de forma inicialmente aislada se difundieron después sobre la superficie, dando lugar a la formación de islas en los centros de nucleación existentes. Esto implicaría que, a lo largo del crecimiento del

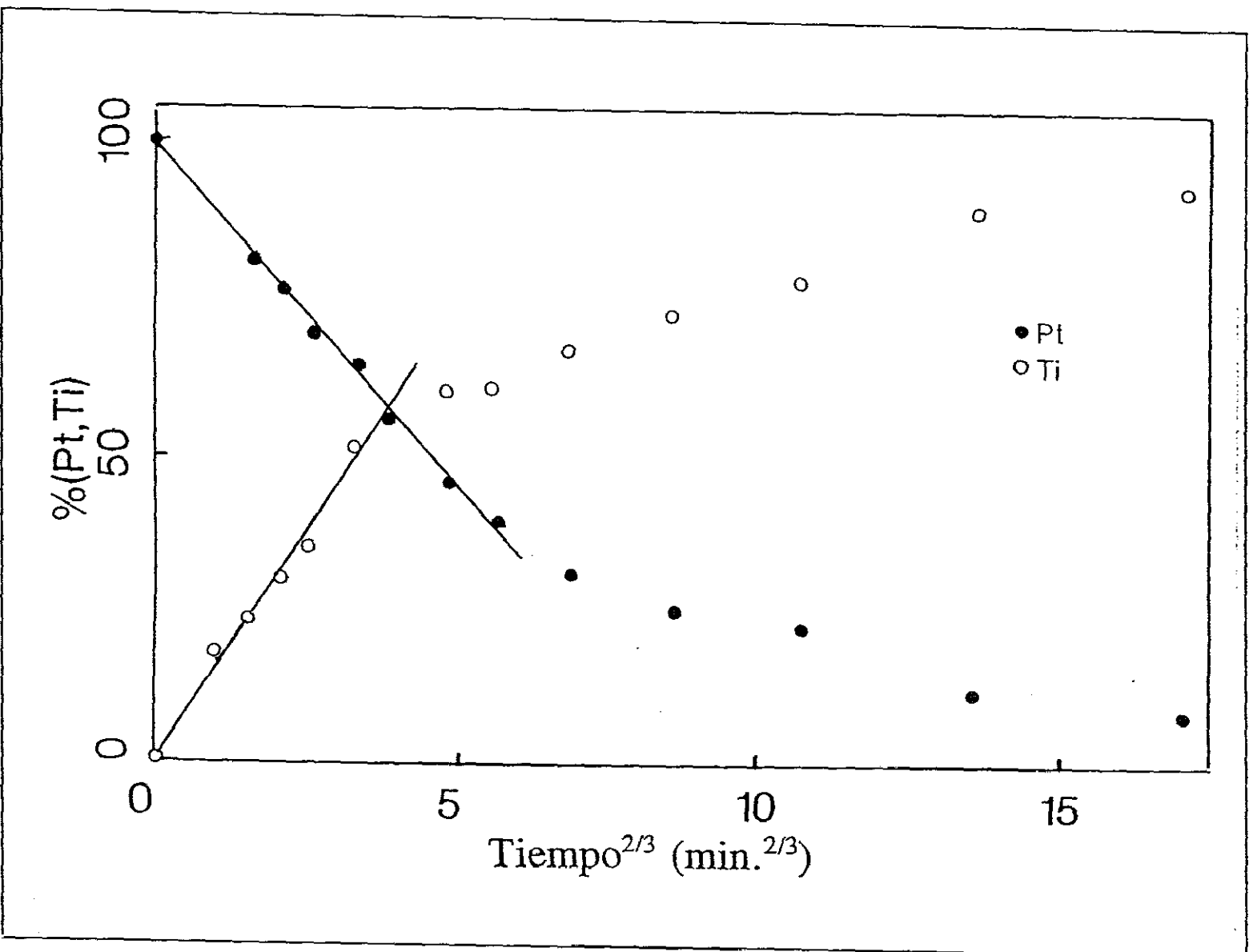


Fig. 3.7 Mismos datos que la Fig. 3.1, representados en función de  $t^{2/3}$ .

depósito, el número de islas fuera aproximadamente constante, al menos mientras su crecimiento no diera lugar a contacto entre islas y se produjera coalescencia. Dentro de este modelo, v.g., número de islas constante y forma esférica de las mismas, los valores del número de coordinación real, calculados en la Tabla 3.2, para 0.5 y 1.0 MC deberían corresponder a **islas con dimensiones lineales (radio de la esfera) con relación 1:2<sup>1/3</sup>**. De modo general, es evidente que siempre que el número de islas sea constante, el volumen de éstas crece linealmente con el tiempo de deposición, y por consiguiente, el radio de la esfera para dos cubrimientos está relacionado por la ecuación  $r_2 = t^{1/3} \cdot r_1$ , y que la superficie de Pt cubierta es directamente proporcional al cuadrado del radio ( $r^2$ ) y, por tanto, función de  $t^{2/3}$ . Una confirmación de este modelo podría encontrarse en los experimentos LEIS, donde entonces las señales de Ti y Pt deberían variar linealmente con  $t^{2/3}$ , siendo  $t$  el tiempo de deposición. Tal variación, en efecto, es meridianamente clara en la gráfica de la Fig. 3.7, en donde se representan los mismos datos experimentales de la Fig. 3.1, esta vez en función de la potencia 2/3 del tiempo. Obviamente para atenuaciones de la señal del Pt mayores al 50% la gráfica se separa del modelo, ya que para grandes cubrimientos el contacto lateral entre islas bloquea parcialmente el crecimiento en paralelo a la superficie; la menor pendiente de esta zona respecto a aquella en la que no existe interacción lateral entre islas está de acuerdo con este mecanismo.

**Así pues, tanto los resultados SEXAFS como LEIS evidencian**

que el Ti, depositado en cantidades menores a 1.0 MC, crece formando islas prácticamente esféricas en la superficie Pt(111).

Respecto a los sistemas Pt(111)/TiO<sub>x</sub>, ( $x \leq 2$ ), lo primero a señalar es que, desafortunadamente, la baja relación señal/ruido alcanzada en los espectros SEXAFS con el montaje experimental disponible no permitió establecer conclusiones con el mismo nivel de precisión que en el caso anterior de deposición de islas de Ti no oxidado.

No obstante, se trató de establecer un método preparativo para la obtención de un alto grado de homogeneidad en lo referente al estado químico (redox) del Ti. Para ello se estudiaron dos procedimientos; el primero consistía en la oxidación de Ti previamente depositado del modo ya indicado, mientras el segundo evaporaba el Ti en presencia de una presión parcial controlada de oxígeno.

Los espectros XPS de ambos tipos de preparación, Figuras 3.4 y 3.5, respectivamente, muestran inequívocamente que, en lo referente al estado de oxidación del Ti, el grado de homogeneidad resultante es mucho mayor evaporando el Ti en presencia de oxígeno. Efectivamente, en la Fig. 3.5 se observan picos XPS más estrechos y definidos que en la Fig. 3.4 y, además, en posición claramente diferenciada para cada una de las distintas presiones parciales de oxígeno empleadas. Conviene mencionar, no obstante, que la comparación de estos valores de la energía de ligadura con las correspondientes a sistemas másicos no permite la extracción de conclusiones inequívocas sobre el estado de oxidación del Ti,

puesto que el valor de dicha energía puede depender sustancialmente del tamaño de partícula cuando se trata de partículas pequeñas.

Centrándonos en los experimentos de coevaporación de Ti y O<sub>2</sub>, ha de añadirse que, tanto el espectro XPS, Fig. 3.5, con la presencia de un pico razonablemente simétrico a 457.9eV, (10<sup>-6</sup> Torr), correspondiente a una única especie de Ti, como, Fig. 3.3, el espectro NEXAFS, (10<sup>-6</sup> Torr), en el que se observa el característico pre-edge de Ti<sup>4+</sup> en posiciones octaédricas<sup>21</sup>, señalan que, efectivamente, bajo 10<sup>-6</sup> Torr de oxígeno se produce un material con estado de oxidación muy cercano a TiO<sub>2</sub>.

Suponiendo que el estado alcanzado a presiones parciales de 10<sup>-6</sup> Torr de O<sub>2</sub> es, por lo dicho, equivalente a TiO<sub>2</sub>, los estadios intermedios corresponderán probablemente a estados Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>3+</sup>. Para representar el sistema Pt(111)/TiO<sub>x</sub> con 0 < x < 2 se consideró apropiada, por tanto, la preparación resultante de evaporar Ti en presencia de 10<sup>-7</sup> Torr de oxígeno, ya que ésta presenta un pico más definido y componentes mayoritarios Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>3+</sup>, según puede fácilmente apreciarse en la Fig. 3.5. Tanto los espectros XPS de dicha Fig. 3.5 como los espectros NEXAFS de la Fig. 3.3 señalan que Ti<sup>2+</sup> y Ti<sup>3+</sup> son los componentes mayoritarios en los tratamientos con 10<sup>-7</sup> y 10<sup>-8</sup> Torr de oxígeno. Por otra parte, el gran parecido de los espectros NEXAFS correspondiente al Ti metálico y la última preparación conseguida a la p.p. de 10<sup>-8</sup> Torr, indica, posiblemente, que el oxígeno no penetra extensamente en las islas de Ti o, dicho de otro modo, que la deposición de Ti es

lo suficientemente rápida como para que la probabilidad de reacción entre un átomo de Ti y la molécula de oxígeno sea pequeña cuando las condiciones de deposición son de muy baja presión parcial de oxígeno.

Seleccionando el segundo de los métodos preparativos mencionados, esto es, la coevaporación de Ti y oxígeno, como el más apropiado para la realización de los experimentos con CO, se confirmó mediante EXAFS, de manera semejante a lo expuesto para Ti no oxidado, que **estos sistemas también crecen formando islas**. Lamentablemente la calidad de los espectros realizados sobre los sistemas Pt(111)/TiO<sub>x</sub>,  $0 < x \leq 2$ , resultó muy inferior a los de Ti, no pudiéndose avanzar mucho más en el conocimiento de la morfología de estas islas. Finalmente, la disminución de la señal UPS del CO adsorbido sobre las muestras con Ti oxidado respecto al sistema Pt(111)/Ti, permitió comprobar (sección 3.3.2) que, para una misma cantidad de Ti evaporado, **dichas islas ocupan, en los sistemas Pt(111)/TiO<sub>x</sub> ( $0 < x \leq 2$ ), una superficie de 4 a 6 veces superior que en el caso Pt(111)/Ti.**

### 3.3.2 Adsorción de CO.

Esta sección consiste en el análisis de la interacción del CO con los sistemas Pt(111)/TiO<sub>x</sub>,  $0 \leq x \leq 2$ . Para ello, se utilizaron las preparaciones que formalmente corresponden a 0.5 MC de Ti, obtenidas con o sin presencia de oxígeno durante la evaporación de Ti.

En la Tabla 3.3 se han presentado los desplazamientos en la energía del nivel Ti3p de los sistemas bajo estudio, respecto al Ti metálico, para el que se ha tomado<sup>22</sup> una energía de ligadura de 32.6eV, obtenidos tras adsorción de CO. Nótese que los desplazamientos observados para las preparaciones frescas (esto es, previamente al tratamiento con CO) son muy parecidos a los obtenidos mediante XPS, Figura 3.5, lo que indudablemente indica

**Tabla 3.3** Desplazamiento de la energía de ligadura (eV) del nivel Ti3p respecto a Ti metálico<sup>a</sup>.

Tratamiento	Ti	TiO <sub>x</sub> <sup>b</sup>	TiO <sub>x</sub> <sup>c</sup>	TiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>
Deposición	1.8	2.7 <sub>5</sub>	2.7	4.1
Adsorción CO	2.1	2.9	2.7 <sub>5</sub>	4.1

a) Energía de ligadura<sup>22</sup> 32.6eV.

b) Ti coevaporado en presencia de 10<sup>-8</sup> Torr de O<sub>2</sub>.

c) Ti coevaporado en presencia de 10<sup>-7</sup> Torr de O<sub>2</sub>.

d) Ti coevaporado en presencia de 10<sup>-6</sup> Torr de O<sub>2</sub>.

la equivalencia entre las preparaciones analizadas en la sección anterior y las que aquí se tratan. Un dato de interés es el desplazamiento medido para la deposición de Ti no oxidado, 1.8eV, que se corresponde razonablemente bien con la diferencia entre el valor del Ti metálico y el de la aleación Pt<sub>3</sub>Ti, 1.5eV, según Ref.18, lo que podría interpretarse como una prueba de la

existencia de interacción entre ambos componentes del sistema. Sin embargo, puesto que, según los datos EXAFS/LEIS, en este sistema modelo sólo una fracción (entre 33% y 25%) de los átomos de Ti están en contacto con el Pt, parece difícil justificar inequívocamente dicho desplazamiento en base a una interacción Pt-Ti. Por consiguiente, como antes se ha mencionado, los valores de la energía de ligadura obtenidos por XPS no son directamente relacionables con el estado químico del Ti, ya que el tamaño de partícula debe ser una de las contribuciones a considerar para explicar la magnitud de dicho desplazamiento.

Volviendo a la adsorción de CO, los datos de la Tabla 3.3 ponen de manifiesto que tanto el Ti, como (en menor grado) el TiO<sub>x</sub> obtenido en presencia de 10<sup>-8</sup> Torr de oxígeno, sufren oxidación tras dicha adsorción (aumenta la energía de ligadura del nivel Ti3p), mientras que el TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>x</sub>, que se obtienen a la presión parcial de 10<sup>-7</sup> Torr de oxígeno, no sufren alteraciones apreciables, lo que señala que **la ruptura del enlace C-O, requisito para poder oxidar el Ti, depende críticamente del estado de oxidación de los átomos de Ti.**

El análisis teórico de la adsorción/disociación de CO sobre Pt en presencia de Ti y TiO<sub>x</sub> ha sido realizado por el grupo de Anderson<sup>9</sup>. Estos autores indican que, respecto a la adsorción de CO sobre Pt limpio, que tiene lugar con orientación de la molécula perpendicular a la superficie, la presencia de especies Ti y TiO<sub>x</sub> dan lugar a la inclinación de la molécula hacia átomos de Ti con formación de enlace O-Ti. Este proceso conlleva notables

alteraciones electrónicas, respecto a la referencia mencionada del Pt limpio, en una dirección conducente a la activación del CO. Como es bien conocido, el enlace "CO-metal noble" es típicamente covalente-dativo<sup>23</sup> con donación "CO→metal" en el espacio  $\sigma$ , más concretamente desde el orbital  $5\sigma$  del CO, y retrodonación en el espacio  $\pi$ , de forma que el CO recibe una pequeña cantidad de carga en los orbitales  $2\pi^*$ . Sin embargo<sup>9</sup>, la presencia de Ti o TiO<sub>x</sub> produce que los orbitales antienlazantes del CO reciban de los orbitales d del Ti una cantidad considerable de densidad electrónica, así como que los orbitales enlazantes  $1\pi$  de la molécula entren a participar en el enlace entre ésta y la superficie. Es evidente que ambos efectos debilitan el enlace intramolecular C-O de manera notable respecto a la situación propia de la adsorción de la molécula sobre un metal noble, lo que conduce<sup>9b</sup> a energías de activación en la disociación notablemente menores (una disminución de 0.5 eV, esto es,  $\approx 12$  Kcal/mol), y a que dicha adsorción sea finalmente posible a temperatura ambiente. Obviamente, este fenómeno no es posible en el caso de TiO<sub>2</sub>, ya que los orbitales d del Ti se encuentran prácticamente vacíos<sup>24</sup>; no obstante, la presencia de vacantes de oxígeno en la estructura de óxido de Ti en un estado más reducido, además de disminuir la repulsión de Pauli, poblará los orbitales 3d de Ti adyacentes a las vacantes dando lugar a la creación de estados que, primeramente se situarán energéticamente entre las bandas de valencia y conducción de este óxido semiconductor y que, al incrementarse en número, terminarán por solapar con esta última

banda<sup>25</sup>. Claramente, en el extremo de este proceso se encuentra el Ti metálico. Como han señalado Sung y Hoffmann<sup>26</sup>, el Ti, a diferencia de los metales nobles, es capaz de introducir una cantidad de carga importante en los orbitales  $2\pi^*$  del CO, fundamentalmente por la más alta posición de su nivel de Fermi y la mayor amplitud espacial de sus orbitales d.

Otro dato importante a resaltar, en cuanto al comportamiento de las dos preparaciones TiO<sub>x</sub> examinadas, es que la adsorción de CO sólo produce un cambio apreciable de la posición del pico Ti3p en aquella preparación obtenida a  $P(O_2)=10^{-8}$  Torr. Ambas preparaciones pueden describirse en principio, según se ha discutido, como formadas por especies Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>3+</sup>; por consiguiente, puede suponerse que la principal diferencia entre ellas será que con  $10^{-7}$  Torr de O<sub>2</sub> la especie mayoritariamente formada es Ti<sup>3+</sup>, lo que indica que es el estado Ti<sup>2+</sup>, y no el Ti<sup>3+</sup>, el capaz de activar la molécula de CO lo bastante como para romperla y dar lugar a oxidación neta de la fase TiO<sub>x</sub> superficial. En relación con lo expuesto, es interesante notar que la detección de las distintas especies oxidadas de Ti<sup>n+</sup> en contacto con un metal no es posible con la mayoría de las técnicas experimentales, y sólo mediante la realización de experimentos XPS resueltos en ángulo (ARXPS) puede analizarse esta situación. En el sistema Pt foil/TiO<sub>x</sub>, Tamura et al.<sup>27</sup> han realizado dichos experimentos confirmando que, tras una reducción a 773K, la especie Ti<sup>2+</sup> es mayoritaria en las inmediaciones del Pt.

Para estudiar los efectos que las especies de Ti producen en

moléculas de CO adsorbidas que permanezcan no disociadas, se examinaron los espectros UPS respectivos, en particular los picos correspondientes a los orbitales  $4\sigma$ ,  $5\sigma$  y  $1\pi$  del CO adsorbido sobre la superficie Pt(111) cubierta con Ti (oxidado o no) hasta un nivel de 0.5 MC. Cabe notar aquí que dichos picos UPS, que tienen energías de ligadura en el intervalo 8-13 eV, como puede verse en la Tabla 3.1, no aparecen tras exponer la muestra a CO en experimentos con depósitos de TiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) preparados con recubrimientos cercanos a 1 MC de Ti, mientras que sí lo hacen en el caso de que se deposite la misma cantidad de Ti pero en ausencia de oxígeno. Esto evidencia que **las especies TiO<sub>x</sub> se depositan de forma más bidimensional que el metal (Ti), recubriendo en mayor extensión la superficie de Pt(111)**. Por otra parte, la integración de la señal UPS del orbital  $4\sigma$  permite estimar que las islas formadas por las especies oxidadas de Ti, obtenidas por coevaporación, esto es, en presencia de oxígeno, ocupan entre 4 y 6 veces más superficie de monocristal Pt que aquellas obtenidas mediante una deposición equivalente de 0.5 MC de Ti en ausencia de oxígeno.

A partir de los datos UPS se determinó la dependencia angular de la intensidad de fotoemisión del pico debido al orbital  $4\sigma$  respecto a  $\theta$ , que se ha representado en la Figura 3.8, así como las energías de ligadura de los orbitales  $4\sigma$ ,  $5\sigma$  y  $1\pi$ , dadas en la Tabla 3.1. Es importante señalar que todos los espectros sobre los que se ha realizado la integración a partir de la que se

obtienen los datos dados en la Figura 3.8<sup>(\*\*)</sup>, han sido satisfactoriamente ajustados con tres gaussianas, lo que **excluye de manera determinante la posible existencia, dentro de la resolución experimental, de más de una especie de CO adsorbida (molecularmente) en cada uno de los sistemas bajo estudio.**

Como es bien conocido, el orbital  $4\sigma$  (esencialmente no enlazante) del CO contiene un par aislado, y su densidad de carga se extiende mayoritariamente a partir del oxígeno hacia el exterior de la molécula<sup>28</sup>. Esto unido a que, en general, no participa en la interacción con la superficie durante la adsorción sobre metales nobles, lo hace idóneo para la evaluación de posibles cambios debidos a interacciones con el depósito de Ti ó TiO<sub>x</sub>. De los datos de la Tabla 3.1 puede deducirse que, en nuestro caso, dicho orbital no se ve afectado directamente (o de manera importante) por la posible interacción con Ti, TiO<sub>x</sub> ó TiO<sub>2</sub>, ya que, en comparación con el CO adsorbido sobre Pt(111) limpio —sistema en el que el adsorbato mantiene una posición perpendicular a la superficie enlazándose mediante una interacción del tipo covalente-dativo—, el desplazamiento energético observado para dicho nivel en cualquiera de los sistemas estudiados con Ti evaporado es igual o menor a 0.5eV, lo cual es justificable simplemente en base a un pequeño alargamiento, inferior a 0.05Å de la distancia C-O. En el caso de la aleación Pt<sub>3</sub>Ti, Anderson et

---

(\*\*) La integración correspondiente al sistema Pt(111)/TiO<sub>x</sub> no aparece en la Fig. 3.8 al perderse la mayoría de los espectros ARUPS, por malfuncionamiento temporal de la toma de datos en origen.

al.<sup>9b</sup> encuentran un aumento del enlace C-O de 0.05Å, y un desplazamiento de 0.5eV en la energía del orbital 4σ para una molécula de CO adsorbida, de forma que está inclinada en posición puente entre átomos de Pt y sin contacto directo con átomos de Ti. En los casos Pt(111)/TiO<sub>x</sub> (0 < x ≤ 2), sin embargo, un efecto de campo eléctrico podría producir una contribución en sentido contrario, esto es, podría reducir la distancia C-O y contrarrestar, al menos parcialmente, el primer efecto mencionado. En tal dirección conviene recordar que Pacchioni *et al.*<sup>29</sup> observan decrecimientos en el rango 0.005-0.02Å cuando someten al CO al efecto de campo esperable para superficies de distintos óxidos. En cualquier caso, en sistemas con adsorción no perpendicular a la superficie en los que el orbital 4σ juega un papel químico activo, los desplazamientos descritos son mucho mayores<sup>9b,30</sup>, del orden de (1.0-1.2)eV.

Así pues, considerando que el orbital 4σ es químicamente "inactivo" en estos sistemas, la notable diferencia en la distribución angular de la intensidad de fotoemisión 4σ entre la adsorción de CO sobre Pt(111)/Ti y las correspondientes a las muestras Pt(111) limpio y Pt(111)/TiO<sub>2</sub>, según se puede apreciar en la Fig. 3.8., indica que la posición del CO, relativa a la superficie de Pt, sufre alteraciones dependientes de la especie de Ti presente.

En el caso del Pt limpio, la variación de la intensidad debe presentar un máximo a  $\theta=20^\circ$  para nuestra disposición geométrica de medida<sup>31</sup>, ya que se adsorbe perpendicularmente a la superficie y las medidas se realizan en el plano que incluye la normal a la

superficie, la dirección del haz excitador y el vector campo eléctrico de la radiación; en estas condiciones la intensidad de los electrones fotoemitidos será máxima en dirección próxima a la bisectriz entre la normal y el vector campo eléctrico radiante, que en nuestra geometría se sitúa justamente a un valor del ángulo polar  $\rho=45^\circ$ . Así pues los datos obtenidos para Pt(111)

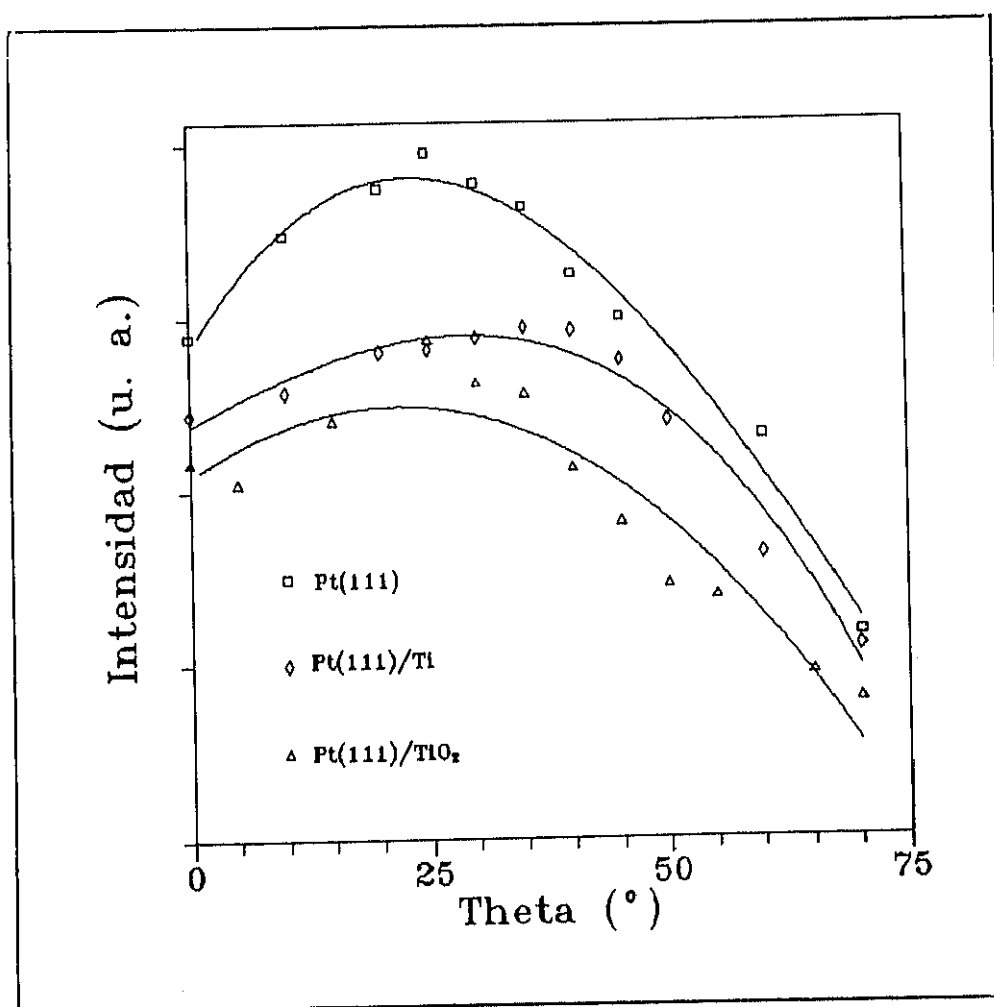


Fig. 3.8 Intensidad de fotoemisión del orbital  $4\sigma$  del CO en función del ángulo polar.

sin depósito de especies de Ti concuerdan con la orientación normal del CO generalmente aceptada.

Puesto que la energía electrostática<sup>(\*\*\*)</sup> de interacción entre una molécula de CO y la componente del campo eléctrico  $F$  generado por una superficie en la dirección del eje internuclear C-O es igual a,

$$E_i = \mu F + \frac{1}{2} \Theta dF/dR + \frac{1}{6} \Omega d^2 F/dR^2 + \dots \quad (3.2)$$

donde  $R$  corresponde a la distancia entre el centro de masas del CO y la superficie, y  $\mu$ ,  $\Theta$  y  $\Omega$  son los momentos dipolar, cuadrupolar y octupolar del CO gas, respectivamente.

El empleo de la ecuación (3.2) permite el cálculo aproximado de la energía de interacción electrostática entre el CO y las especies TiO<sub>x</sub>, si se representa la molécula de CO por sus momentos multipolares hasta orden ocho (tomando los valores de la referencia 25, donde éstos se han calculado a nivel CI con una base triple zeta con polarización), y el campo eléctrico generado por los iones se hace mediante un agregado de cargas puntuales, con valores variables entre sus cargas formales y la mitad de éstas, situados en esquinas u otros lugares de baja coordinación para diversas terminaciones (caras (100) y (111) representadas por un total de 400-500 cargas puntuales) de las estructuras rutilo (a la que pertenece el TiO<sub>2</sub>) y NaCl (a la que corresponden la

---

(\*\*\*) Obsérvese que esta ecuación desprecia los efectos del campo eléctrico en la polarizabilidad de la molécula, ya que es conocido que es un término poco relevante de la interacción<sup>26</sup>.

mayoría de los subóxidos de Ti). Estos cálculos indican que la interacción eléctrica "CO-superficie" toma un valor entre 1.0-0.25 eV (20-5 Kcal/mol) para el rango de distancias "OC-plano superficial del óxido" de 2.5-5.0 Å. Si bien la componente del campo eléctrico paralela a la superficie se verá notablemente reducida por la presencia del metal, puesto que la energía de enlace del CO con cualquier superficie de Pt se encuentra en el rango 30-35 Kcal/mol<sup>32</sup>, resulta plausible considerar que la posición de equilibrio corresponda a un compromiso entre la adsorción perpendicular y aquélla que permita una interacción máxima "CO-campo eléctrico".

Partiendo de estas ideas, y en orden a interpretar los resultados obtenidos tras la adsorción de CO sobre el sistema Pt(111)/Ti, lo primero que conviene discutir es la superficie ocupada por los agregados metálicos de Ti tras dicha adsorción. Como se ha mencionado previamente, las especies oxidadas de Ti ocupan una superficie notablemente superior a la correspondiente a la misma cantidad de Ti metálico; por consiguiente, la oxidación detectada tras la adsorción de CO en este sistema puede cambiar la morfología de las partículas, y aumentar el porcentaje de superficie cubierta respecto al 15% que ocupaba con anterioridad a la adsorción. Puesto que el CO adsorbido molecularmente, sin cambios electrónicos aparentes respecto a la adsorción de Pt(111), muestra un cierto grado de inclinación, es razonable pensar que **el efecto de campo eléctrico es el causante de este fenómeno.**

En cuanto al sistema Pt(111)/TiO<sub>2</sub>, puesto que no menos de un

60% de la superficie de Pt está cubierta por el óxido<sup>(\*\*\*\*)</sup>, y los orbitales del CO no muestran alteraciones significativas respecto a la adsorción en Pt limpio, debería observarse la inclinación de la molécula por efecto del campo eléctrico producido por el óxido presente en la superficie. No obstante y dado que, muy probablemente, el efecto neto sobre una molécula de CO es debido a un número importante de islas, pueden existir efectos de cancelación. El resultado experimental para este sistema (Pt(111)/TiO<sub>2</sub>), que indica una posición perpendicular de la molécula, sugiere que las contribuciones individuales de las islas de TiO<sub>2</sub> sufren dicho fenómeno de cancelación.

En resumen, se observa que la deposición de especies TiO<sub>x</sub> ( $0 \leq x < 2$ ) produce dos efectos claramente diferenciados: el primero y más conocido es la disociación (a temperatura ambiente) de las moléculas adsorbidas en las proximidades de las partículas de TiO<sub>x</sub> cuando el grado de oxidación formal del Ti es igual o menor a 2, comprobándose claramente que este proceso es tanto más eficiente cuanto menor es el grado de oxidación; todo ello de acuerdo con los resultados teóricos de la bibliografía. El segundo consiste en la variación de las propiedades geométricas de adsorción que experimentan las moléculas sin contacto directo con las especies de Ti, aunque ello no suponga necesariamente un cambio importante en las propiedades electrónicas. Obviamente, este segundo efecto se presenta también con la deposición de TiO<sub>2</sub>, si bien los efectos

---

(\*\*\*\*) Evidentemente, la disociación del CO tiene que dejar C sobre el Pt, que de esta manera ve reducida aún más su superficie útil para la adsorción de dicha molécula.

---

electrostáticos se cancelarían en presencia de un gran número de islas homogéneamente distribuídas; en todo caso, dado que esta última especie no da lugar a decoración en los catalizadores reales, cabe suponer que en éstos no se producen los efectos mencionados.

**3.4 Referencias.**

- [1] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 170 (1978)
- [2] a) H.R. Sadeghi, V.E. Henrich, *J. Catal.*, **87**, 279 (1984)  
b) D.N. Belton, Y.M. Sun, J.M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3059 (1984)
- [3] A.D. Logan, E.J. Braunscheig, A.K. Date, D.J. Smitch, *Langmuir*, **4**, 827 (1988)
- [4] T. Huizinga, R. Prins, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2156 (1981)
- [5] S. Sakelson, M. McMillan, G.L. Haller, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1733 (1986)
- [6] J.H.A. Martens, R. Prins, H. Zandbergen, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1903 (1988)
- [7] J.P. Belzunegui, J. Sanz, J.M. Rojo, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6749 (1992)
- [8] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.* **36**, 173 (1989)
- [9] a) S. Takani, Y.W. Chung, *J. Catal.*, **90**, 75 (1984)  
b) G.B. Raupp, J.D. Dumessic, *J. Catal.*, **96**, 597 (1985)  
c) J.B.F. Anderson, J.D. Bracey, R. Burch, A.R. Flambart, Proc. IX Inter. Congress on Catalysis. Calgary (Canada), Vol. 5, pag. 120, (1988)
- [10] a) A.B. Anderson, D.Q. Downd, *J. Phys. Chem.*, **91**, 869 (1987)  
b) S.P. Mehandru, A.B. Anderson, P.N. Ross, *J. Catal.*, **100**, 210 (1986)

- 
- [11] a) D.J. Dywer, S.D. Cameron, J. Gland, *Surf. Sci.*, **159**, 430 (1985)
- b) M.E. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **195**, 429 (1988)
- c) C.S. Ko, R.J. Gorte, *J. Catal.*, **90**, 59 (1984)
- d) J.P.S. Badyal, A.J. Gellman, R.W. Judd, R.M. Lambert, *Catal. Lett.*, **1**, 41 (1988)
- e) U. Bardi, P.N. Ross, *Langmuir*, **9**, 132 (1993)
- f) M. Levin, M. Salmeron, A.T. Bell, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **169**, 123 (1986)
- g) A. Takatani, Y.W. Chung, *J. Catal.*, **90**, 75 (1984)
- [12] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35**, 1 (1993)
- [13] M.A. Vannice, *J. Catal.*, **74**, 389 (1982)
- [14] a) M.A. Vannice, C. Sudhakar, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2429 (1984)
- b) D.N. Belton, Y.M. Sun, J.M. White, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1690 (1984)
- [15] K. Tamura, Y. Nihei, U. Bardi, *Surf. Sci.*, **216**, 209 (1989)
- [16] R.R. Cavanagh, J.T. Yates, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4150 (1981)
- [17] a) E. Taglaue, *Appl. Phys.*, **A38**, 161 (1985)
- b) B.A. Horrel, D.L. Cocke, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 447 (1987)
- [18] U. Bardi, *Catal. Lett.*, **5**, 81 (1990)
- [19] W.H. McMaster, N. Kerr Del Grande, J.H. Mallet, J.H. Hubell, "Compilation of X Ray Cross Sections", National Technical Information Service, Springfield, USA (1969)

- 
- [20] M.C. Asensio, M. Kerkar, D.P. Woodruff, A.V. de Carvahlo, A. Fernández, A.R. González-Elipe, M. Fernández-García, J.C. Conesa, *Surf. Sci.*, **273**, 31 (1992)
- [21] B. Pomellec, R. Cortes, G. Tourillon, J. Berthon, *Phys. Stat. Sol.*, **164**, 319 (1991)
- [22] J.C. Fuggle, N. Martensson, *J. Electron Spectros. Rel. Phen.*, **21**, 275 (1980)
- [23] a) P.S. Bagus, C.J. Nelin, C.W. Bauschiler, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**, 905 (1984)
- b) S. Fung, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 578 (1985)
- [24] J.K. Burdett, *Inorg. Chem.*, **24**, 2244 (1985)
- [25] V.E. Henrich, *Phys. Chem. Minerals*, **14**, 396 (1987)
- [26] S.S. Sung, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 578 (1985)
- [27] K. Tamura, U. Bardi, Y. Nihei, *Surf. Sci.*, **197**, L281 (1988)
- [28] J. Kreile, W. Scheweig, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 259 (1984)
- [29] G. Pacchioni, G. Coliandro, P.S. Bagus, *Inter. J. Quantum Chem.*, **42**, 1115 (1992)
- [30] N.D. Shinn, T.E. Madhey, *Phys. Rev. B*, **33**, 1464 (1986)
- [31] a) D.P. Woodruff, T.A. Delchar, "Modern Techniques of Surface Science", Cambridge University Press, U.K. (1986)
- b) P. Hofmann, S.R. Bare, N.V. Richardson, D.A. King, *Solid St. Commun.*, **42**, 645 (1982)

- [32] J. C. Campuzano, "The adsorption of CO by the transition metals", en "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysts", Eds. D.A. King, D.P. Woodruff, Wiley, New York, USA (1991)

#### **IV. SISTEMA Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>.**

**4.1 Introducción. Planteamiento del trabajo.**

**4.2 Resultados.**

**4.3 Discusión.**

4.3.1 Morfología de las partículas metálicas.

4.3.2 Interfase metal-soporte.

4.3.3 Relación con las propiedades catalíticas.

**4.4 Referencias.**

#### 4.1 Introducción. Planteamiento del trabajo.

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, la síntesis de Fischer-Tropsch (F-T) es uno de los procesos catalíticos más relevantes de la industria química. En este complejo proceso, con el objetivo de la formación de hidrocarburos<sup>1</sup> o de compuestos oxigenados<sup>2</sup> gaseosos, se han ensayado un número considerable de catalizadores. Tales catalizadores están constituidos, en general, por metales de transición u óxidos metálicos, pero también se ha estudiado la potencialidad de catalizadores modelo del tipo perovskitas que contienen metales activos, por ejemplo, Rh o Cu (si bien, en algunos casos la perovskita no está presente en reacción). Aunque el mecanismo de esta "reacción" es complejo y no ha sido elucidado por completo, existe un consenso general<sup>3</sup> en que pueda ser expresado esquemáticamente mediante las distintas fases de la Figura 4.1. En dicho esquema pueden distinguirse tres etapas fundamentales: la disociación de CO, que es una reacción sensible a la estructura del centro activo superficial (y, por ello, al tamaño de partícula) y es el paso limitante de la reacción; la inserción del CO en los fragmentos CH<sub>x</sub> producidos a partir de las especies carbonosas resultantes de la disociación del CO (proceso que compite con la polimerización de dichos fragmentos CH<sub>x</sub>); y la hidrogenación de las especies superficiales.

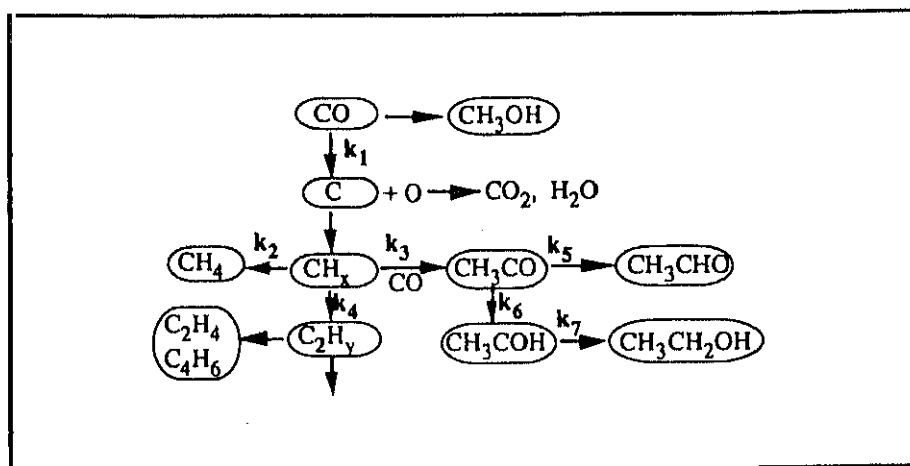


Fig. 4.1 Esquema mecanístico de la síntesis de Fisher-Tropsch.

El sistema que aquí estudiaremos, Rh/SiO<sub>2</sub> promovido con óxido de vanadio, es uno de los catalizadores que mayor atención recibe en la actualidad<sup>4</sup> en relación con la obtención de hidrocarburos distintos al metano, aldehidos y alcoholes. Fundamentalmente, el efecto del promotor de vanadio se muestra tanto en un aumento de la actividad catalítica, como en una mayor selectividad (respecto al sistema sin promover) hacia la fracción C<sub>2</sub><sup>+</sup> (compuestos con un número de átomos de carbono igual o superior a 2), y compuestos oxigenados, en detrimento de la producción en la formación de metano. Koerts *et al.*<sup>5</sup> han señalado, muy recientemente, que esta mayor actividad se debe a una importante disminución en la energía de activación de la disociación de CO, lo que físicamente se ha interpretado en base a la existencia de una interacción entre las moléculas de CO adsorbidas en el Rh y átomos de V del soporte,

que se establece a través del átomo de oxígeno de la molécula. La disminución de la selectividad para la formación de metano y el aumento paralelo del peso de la fracción C<sub>2</sub><sup>+</sup> no tienen por el momento una justificación clara; la hipótesis más aceptada, propuesta por el grupo de van Santen<sup>6</sup>, indica que ciertos cambios en la naturaleza y energía del enlace metal-carbono serían los responsables de estos fenómenos. En cuanto a la formación de compuestos oxigenados, diversos autores<sup>7</sup> justifican el incremento de selectividad como debido a una mejor estabilización de las especies intermedias de reacción en el caso del sistema promovido. Nótese que, dentro de los compuestos oxigenados, aquellos que tienen un único átomo de carbono, esto es, metanol y formaldehído, se forman por una vía diferente al resto que aquí nos ocupa, pues tienen lugar a partir del CO no disociado por el catalizador.

Como se ha comentado en el capítulo II, sección 2.2.2, con el método de preparación que aquí usaremos se logra una gran homogeneidad en la dispersión del vanadio y se obtienen partículas prácticamente bidimensionales hasta cargas de V del 22% en peso<sup>8</sup>. Dichas partículas presentan estructuras locales alrededor de los átomos de V, dependientes del porcentaje de V añadido a la muestra<sup>8,9</sup>. Conviene señalar que, aunque la preparación de las muestras no se ha realizado por los métodos usuales, los catalizadores obtenidos con este método preparativo presentan propiedades catalíticas<sup>10</sup>, Figuras 4.2, 4.3.1 y 4.3.2, sin diferencia alguna esencial con las propias de los sistemas publicados<sup>4,7</sup> con anterioridad. En dichas Fig. 4.2, 4.3.1 y 4.3.2

pueden observarse la actividad y selectividad catalíticas<sup>10</sup>, respectivamente, obtenidas en la reacción CO+H<sub>2</sub> a presión de 4MPa (relación CO/H<sub>2</sub>=1/3), usando un reactor de flujo continuo con una velocidad espacial 4000 h<sup>-1</sup>, para dos catalizadores con un 1% de Rh, que difieren en la cantidad de V con la que fueron preparados, 6 y 16% (anotados aquí como Rh1V6 y Rh1V16, respectivamente). Así mismo, se ha estudiado un tercer catalizador con la misma carga de metal pero sin promover, Rh1, como muestra de referencia. Las variaciones en las propiedades catalíticas son, en términos globales, las esperadas a partir de la información bibliográfica y comentadas en páginas anteriores de esta sección.

Dado que, como puede verse en la Fig. 4.2, el efecto del promotor sobre la actividad catalítica resultó máximo en la muestra con el 6% de contenido en VO<sub>x</sub>, se seleccionó ésta para hacer el estudio EXAFS que corresponde a la parte central de este capítulo. Por tanto, con el objetivo de obtener información acerca de las bases físicas que justifiquen las características catalíticas que se han descrito, se han realizado una serie de experimentos EXAFS/XPS sobre el sistema Rh(1%)/VO<sub>x</sub>(6%)/SiO<sub>2</sub>. El estudio tratará de establecer una conexión entre la carga de vanadio, por un lado, y la temperatura de reducción, por otro, —variables macroscópicas de las que dependen las propiedades catalíticas, según las Fig. 4.2, 4.3.1 y 4.3.2— con ambos parámetros geométricos y electrónicos del sistema, que se analizarán mediante las técnicas EXAFS y XPS, respectivamente.

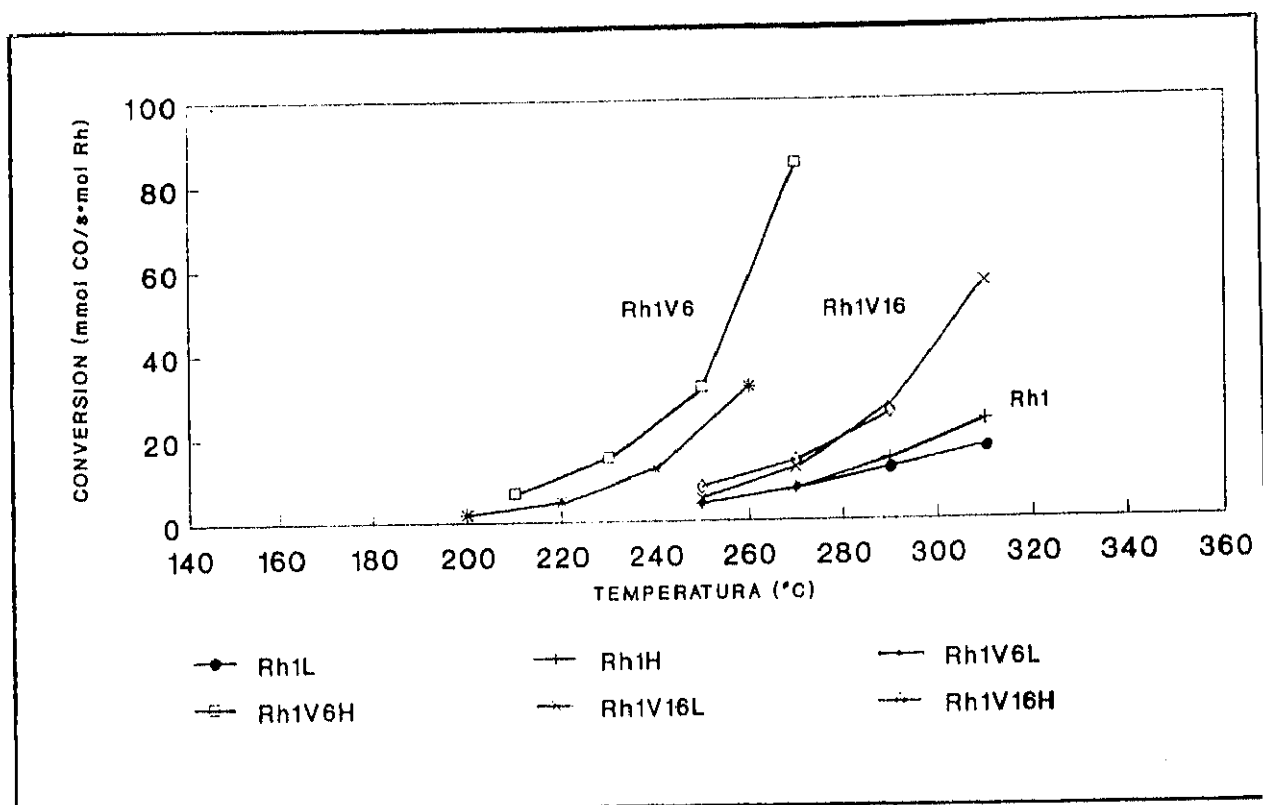


Fig. 4.2 Actividad Catalítica para la hidrogenación de CO (F-T). Conversión de CO frente a la temperatura, para diferentes catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub> promovidos con VO<sub>x</sub> y prerreducidos a 523K (LTR) y 723K (HTR). Tomado de Ref. 10.

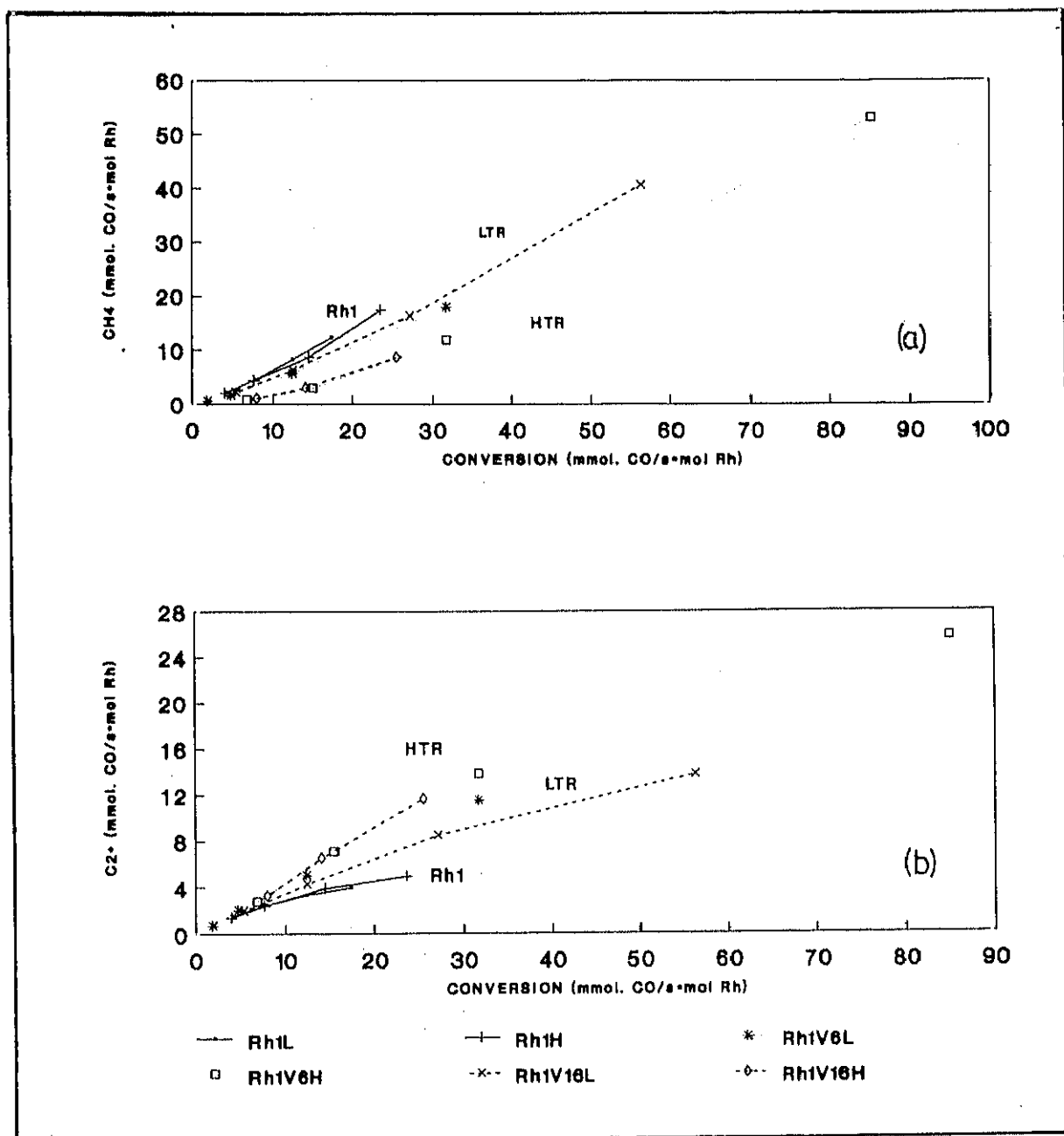


Fig. 4.3.1 Selectividad Catalítica de la reacción F-T hacia la formación de metano (a) y fracción C<sub>2</sub><sup>+</sup> (b) en función de la conversión de CO para distintos catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub> promovidos con VO<sub>x</sub> y prerreducidos a 523 (LTR) y 723K (HTR). Tomado de Ref. 10.

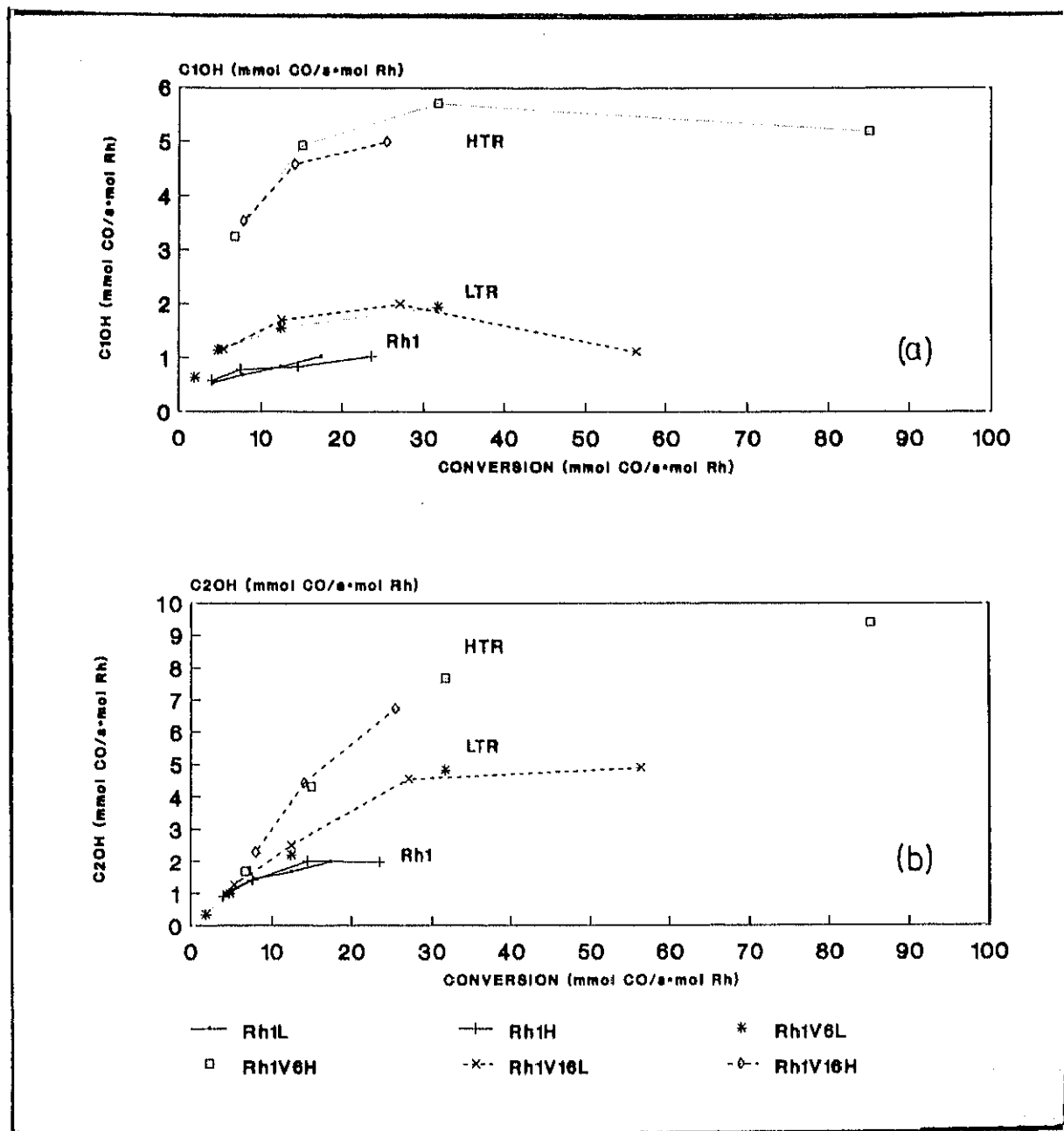


Fig. 4.3.2 Selectividad Catalítica de la reacción F-T hacia la formación de metanol (a) y etanol (b) en función de la conversión de CO para distintos catalizadores Rh/SiO<sub>2</sub> promovidos con VO<sub>x</sub> y prerreducidos a 523 (LTR) y 723K (HTR). Tomado de Ref. 10.

#### 4.2 Resultados.

Se obtuvieron espectros de absorción de rayos X en el rango del umbral K del Rh, rango de energías 23150-24150 eV, tomando un punto cada eV y acumulando la señal 3 segundos, tanto en el caso las muestras reducidas en corriente de hidrógeno (rampa de calentamiento 5K/min) como en aquellas que, subsecuentemente a la reducción, se sometieron a la reacción de hidrogenación de monóxido de carbono, CO+H<sub>2</sub>, con los siguientes parámetros de operación:

T=493K

relación CO:H<sub>2</sub>=1:3

P=1 atm

tiempo=2 horas.

que emulaban las condiciones de reacción descritas en la sección anterior 4.1, pag. 108.

En todos los casos y tras el tratamiento citado, la muestra correspondiente se enfrió a temperatura ambiente en presencia del mismo gas de tratamiento, que se eliminó entonces con corriente de gas inerte (He) durante 5 minutos y, finalmente, las medidas de realizaron a 130K. De estos espectros se obtuvo la señal EXAFS en la forma expuesta en la sección 2.1.1.3 y los resultados conseguidos se dan en la Fig. 4.4. Las curvas se ajustaron a la ecuación (2.9) mediante un método de regresión mínimo cuadrático no lineal basado en el algoritmo de Levender-Marquardt, empleando las funciones de fase y de amplitud de retrodifusión mencionadas

en la sección 2.2.2. Los rangos hábiles para los ajustes fueron: (3.51-14.80)Å<sup>-1</sup> y (3.41-14.57)Å<sup>-1</sup> para las muestras reducidas a 523K (LTR) y 723K (HTR), respectivamente, y (3.20-14.37)Å<sup>-1</sup> y (3.24-14.51)Å<sup>-1</sup> para los espectros de las muestras previamente reducidas y sometidas a reacción (LR y HR). Los parámetros obtenidos del ajuste se recogen en las Tablas 4.1 y 4.2, respectivamente, y la simulación de la señal realizada con dichos parámetros puede observarse en línea de trazos en las Fig. 4.4.1, 4.5.1, 4.6.1 y 4.7.1, para cada uno de los respectivos cuatro sistemas estudiados. Si bien alguno de los espectros requiere para su correcto ajuste un número importante de capas de coordinación, 6, por ejemplo, la gran calidad de los datos hace que el número de parámetros estadísticamente independientes sea de 25, como mínimo. Debe aquí mencionarse que las últimas capas de los ajustes de la señal EXAFS correspondientes a las muestras sometidas a reacción se incluyen también, al resultar estadísticamente significativas (Test F de aumento de grados de libertad); sin embargo, dado que los átomos correspondientes a las dos últimas capas de la muestra LR, y la última de HR, son difusores débiles situados a distancias considerables, no basaremos en estas contribuciones ninguna de las conclusiones que más adelante se desarrollan.

En las Fig. 4.4.2, 4.5.2, 4.6.2 y 4.7.2 se dan las respectivas transformadas de Fourier (FT) de señales y ajustes, corregidas de fase y amplitud empleando las funciones correspondientes al par Rh-Rh y multiplicadas por k<sup>3</sup>. A efectos de mostrar la bondad del ajuste conseguido por el método de análisis

aquí empleado, v.g., la obtención de los parámetros EXAFS por el método de optimización iterativa de las contribuciones de difusores de bajo y alto-Z (sección 2.2.3), en las Fig. 4.4.3, 4.5.3, 4.6.3 y 4.7.3 se presentan las FT de las curvas que se obtienen restando las contribuciones Rh-Rh conseguidas en los ajustes respectivos de los espectros experimentales. Esta diferencia corresponde a los difusores de bajo Z (V, O y, en ocasiones, C), por lo que también se muestra en dichas Figuras, mediante línea de trazos, la FT de la suma de las oscilaciones correspondientes a dichos difusores, de acuerdo con los parámetros obtenidos en el ajuste. En este caso las FT se han corregido empleando la función de fase Rh-O y multiplicado por  $k^1$ .

Para finalizar con esta sección interesa hacer dos pequeños comentarios acerca del análisis de los datos EXAFS. El primero gira en torno a la veracidad de la contribución Rh-V. Es interesante destacar que, a tal objeto, se ensayó cuidadosamente la posibilidad de que el átomo retrodifusor de esta capa fuera otro de los elementos presentes en la muestra, v.g., O, Si y C (tras la reacción); eliminándose todas ellas por producir ajustes sensiblemente peores al que se consigue mediante el uso de V. El segundo comentario versa sobre la naturaleza de las especies de carbono que producen la contribución Rh-C obtenida tras la reacción. Nótese que las distancias obtenidas para la capa Rh-C, 2.0-2.1Å, según los ajustes que se resumen en las Tablas 4.1 y 4.2, señalan que dicha contribución corresponde a residuos carbonáceos depositados sobre la superficie del metal y no a

especies moleculares CO, ya que la distancia Rh-CO típica<sup>13</sup> es de 1.8Å.

Con objeto de obtener información acerca de los efectos electrónicos que los fenómenos estructurales visibles por EXAFS pudieran llevar asociados, se realizaron una serie de oportunas experiencias XPS. Los espectros V2p<sub>3/2</sub> XPS se obtuvieron cuantificando la intensidad de fotemisión en el rango de energías cinéticas 730-738 eV (utilizando Mg Kα como radiación excitatriz), tomando un punto cada 0.1 eV, con un tiempo de medida de 1 segundo. La supresión de ruido hasta valores razonables se logró con la acumulación del orden de 30 espectros. En la Fig. 4.8 se presentan los espectros EXAFS de la muestra oxidada y subsecuentemente reducida a ambas temperaturas de 523 y 723K (LTR y HTR), para los dos catalizadores con distinto contenido de vanadio, Rh1V6 (6%) y Rh1V16 (16%). Las líneas verticales corresponden a las contribuciones obtenidas por un ajuste no lineal, con una combinación Lorentziana/Gaussiana para la morfología del pico XPS, usando el software propio del equipo instrumental. Las dos energías de ligadura más altas son muy próximas a las correspondientes<sup>11</sup> de las especies V<sup>5+</sup> y V<sup>+3</sup> (517.0 y 515.6 eV, respectivamente), mientras que la menor debe de corresponder a una especie con un estado de oxidación muy semejante al V<sup>2+</sup>, si bien no presenta la energía de ligadura típica<sup>12</sup> de VO (513.8eV). Interesa destacar que, como han demostrado Takagi-Kawai et al.<sup>13</sup>, los corrimientos hacia valores crecientes de la energía de ligadura de especies de V soportadas

sobre sílice se deben a fenómenos puramente electrostáticos y no químicos.

Los datos Rh3d<sub>5/2</sub> XPS presentados en la Fig. 4.9 se obtuvieron en condiciones análogas a las anteriormente dadas para V, si bien el rango de energías cinéticas fue 930-948 eV y el muestreo se realizó sobre un total de 200-300 espectros. En este caso, las líneas verticales correspondientes a las contribuciones obtenidas por regresión se situaron a 309.7, 308.3 y 306.9 eV, respectivamente. La primera de estas energías, que aparece en las muestras oxidadas, debería corresponder a Rh<sup>3+</sup> si el catalizador se hubiera preparado en cualquiera de las formas usuales, aunque la bibliografía<sup>14</sup> aporta un valor sensiblemente superior (310.2eV) para tal especie. Esta discrepancia ha sido explicada recientemente por López-Granados et al.<sup>10</sup> en base a suponer que la deposición del Rh en estos catalizadores se produce mediante un proceso redox con las especies reducidas de V (posiblemente V<sup>3+</sup>), que, en el momento mismo del contacto se oxida al estado V<sup>4+</sup>, a la vez que simultáneamente se reduce el Rh. Por consiguiente, al menos una parte del Rh en las muestras oxidadas tiene un estado químico inicial inferior al Rh<sup>3+</sup>. Las otras dos energías de ligadura, observadas en las muestras reducidas LTR y HTR, corresponden a Rh<sup>1+</sup> y Rh<sup>0</sup>, respectivamente<sup>15</sup>.

La contribución porcentual de las distintas especies experimentalmente observadas en los espectros XPS, V2p<sub>3/2</sub> y Rh3d<sub>5/2</sub>, se recogen en las Tablas 4.3 y 4.4, respectivamente.

Para las muestras bajo estudio, la Fig. 4.9 evidencia que el

---

tamaño de partícula no afecta al valor de la energía de ligadura obtenida para el componente mayoritario del espectro Rh3d<sub>5/2</sub>, ya que los sistemas representados en esta Figura tienen tamaños de partícula situados en un amplio rango y no se observa desplazamiento alguno en el valor obtenido para los distintos tratamientos y muestras.

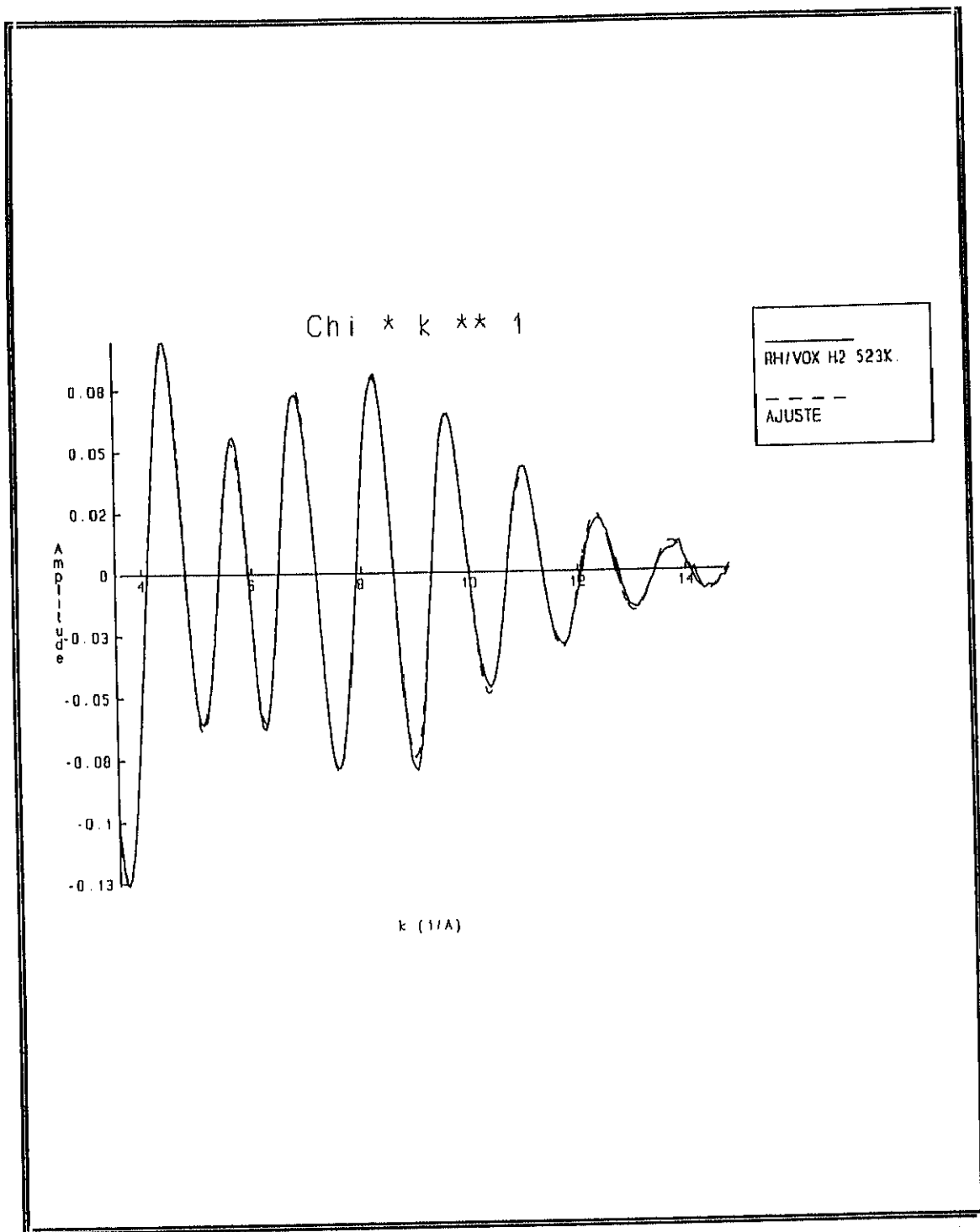


Fig 4.4.1 Oscilaciones EXAFS de la muestra Rh1V6 LTR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

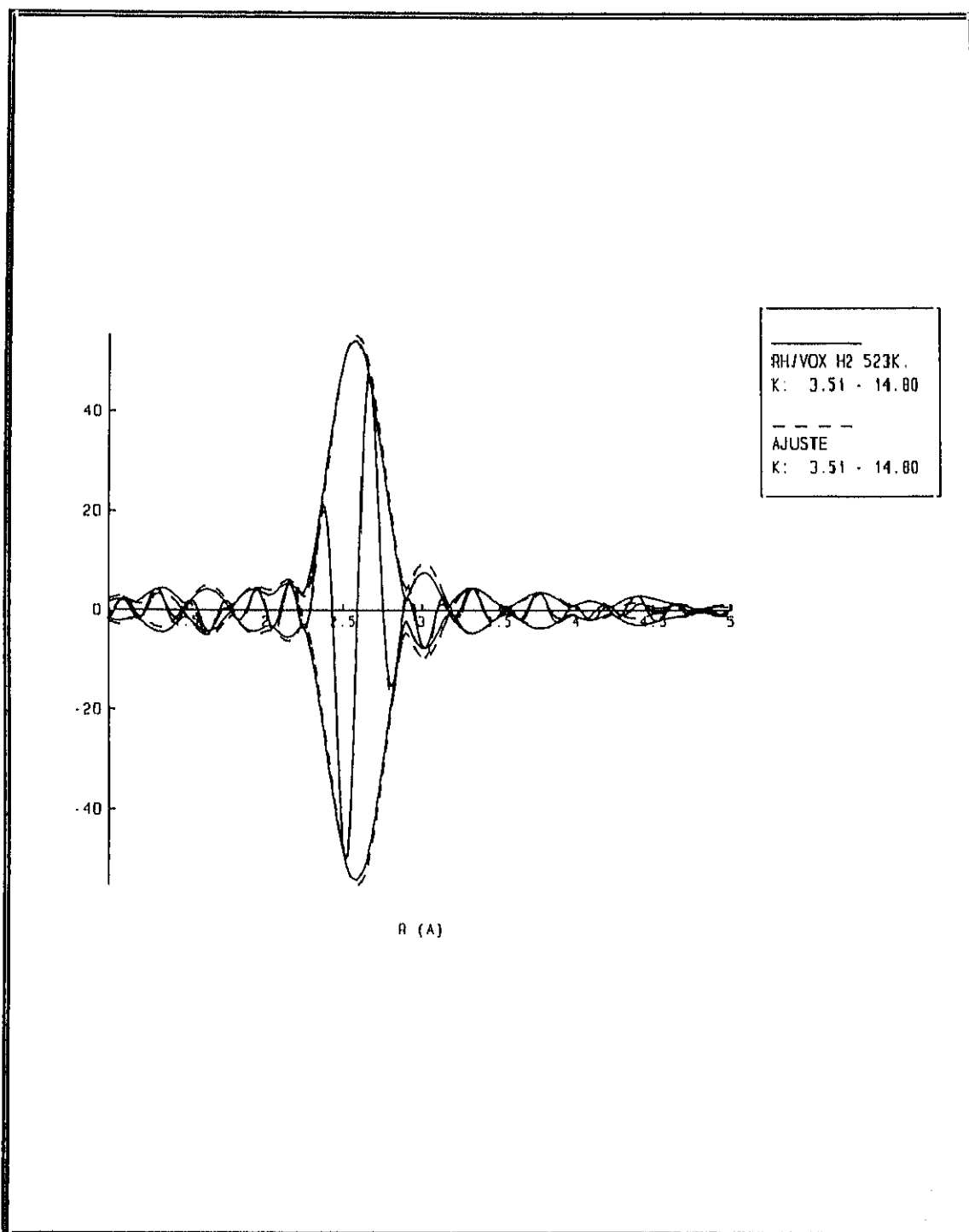


Fig. 4.4.2 FT corregida de las oscilaciones EXAFS de la muestra Rh1V6 LTR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

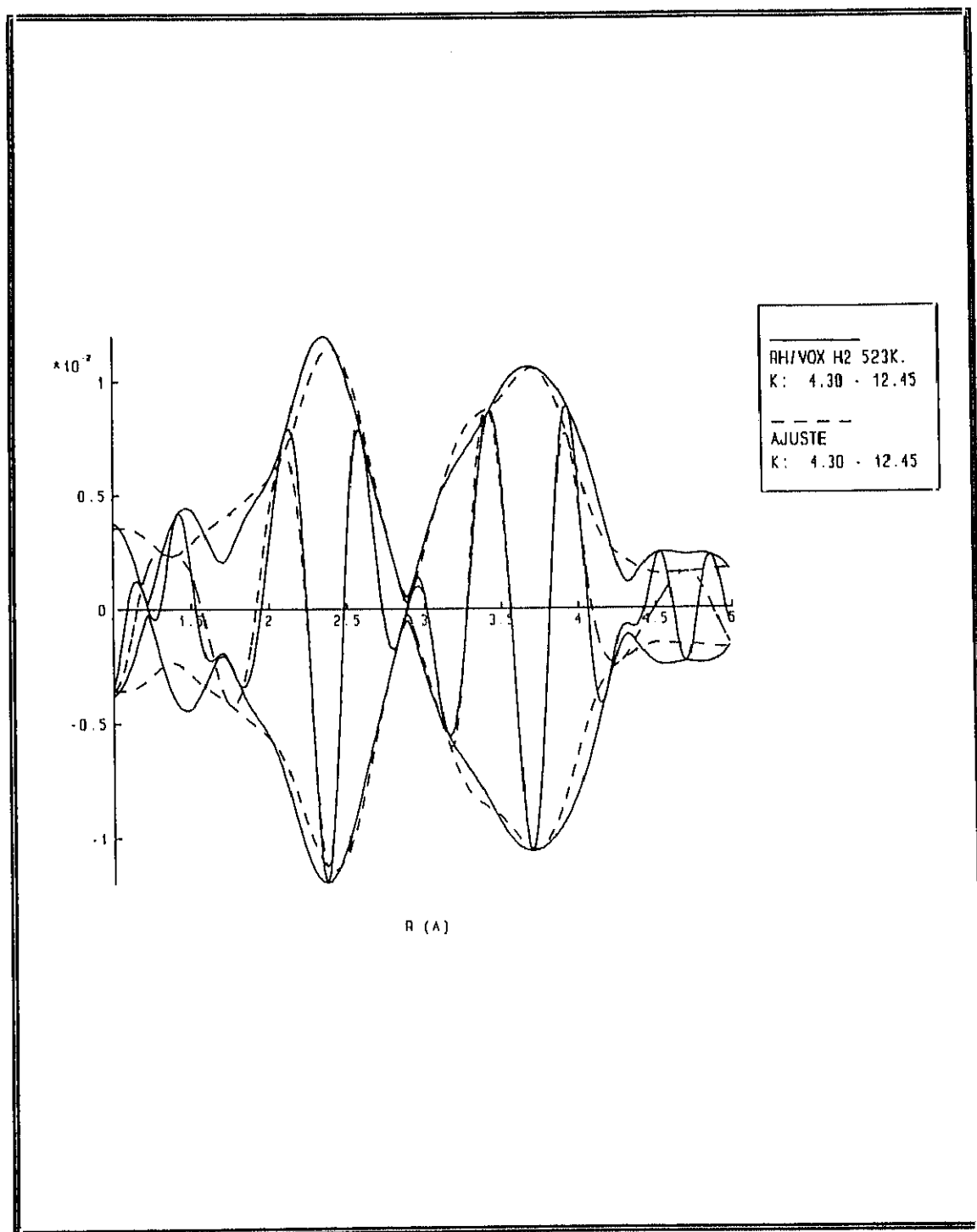


Fig. 4.4.3 FT corregida de las contribuciones de difusores de bajo Z a la señal EXAFS de la muestra Rh1V6 LTR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

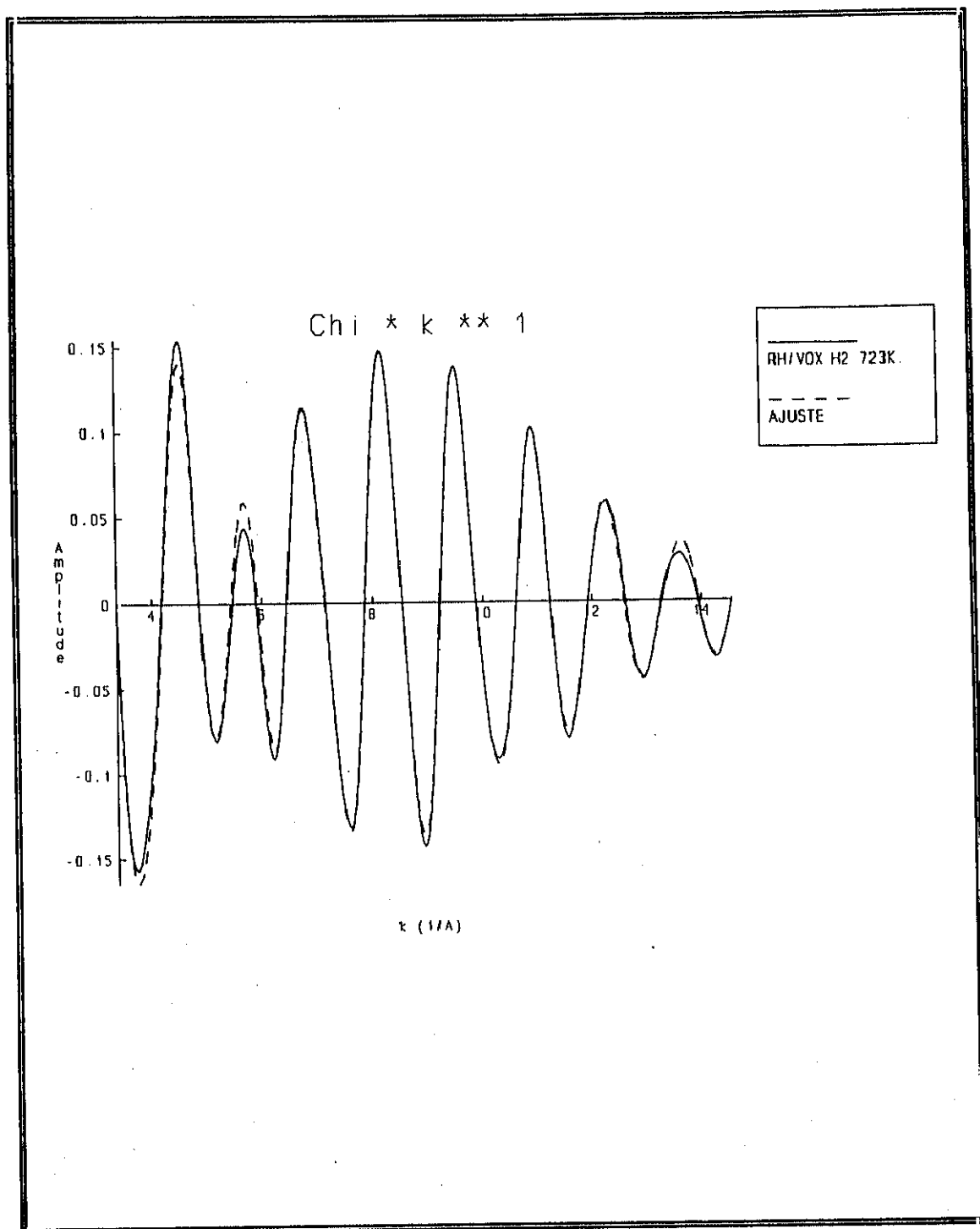


Fig 4.5.1 Oscilaciones EXAFS de la muestra Rh1V6 LR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

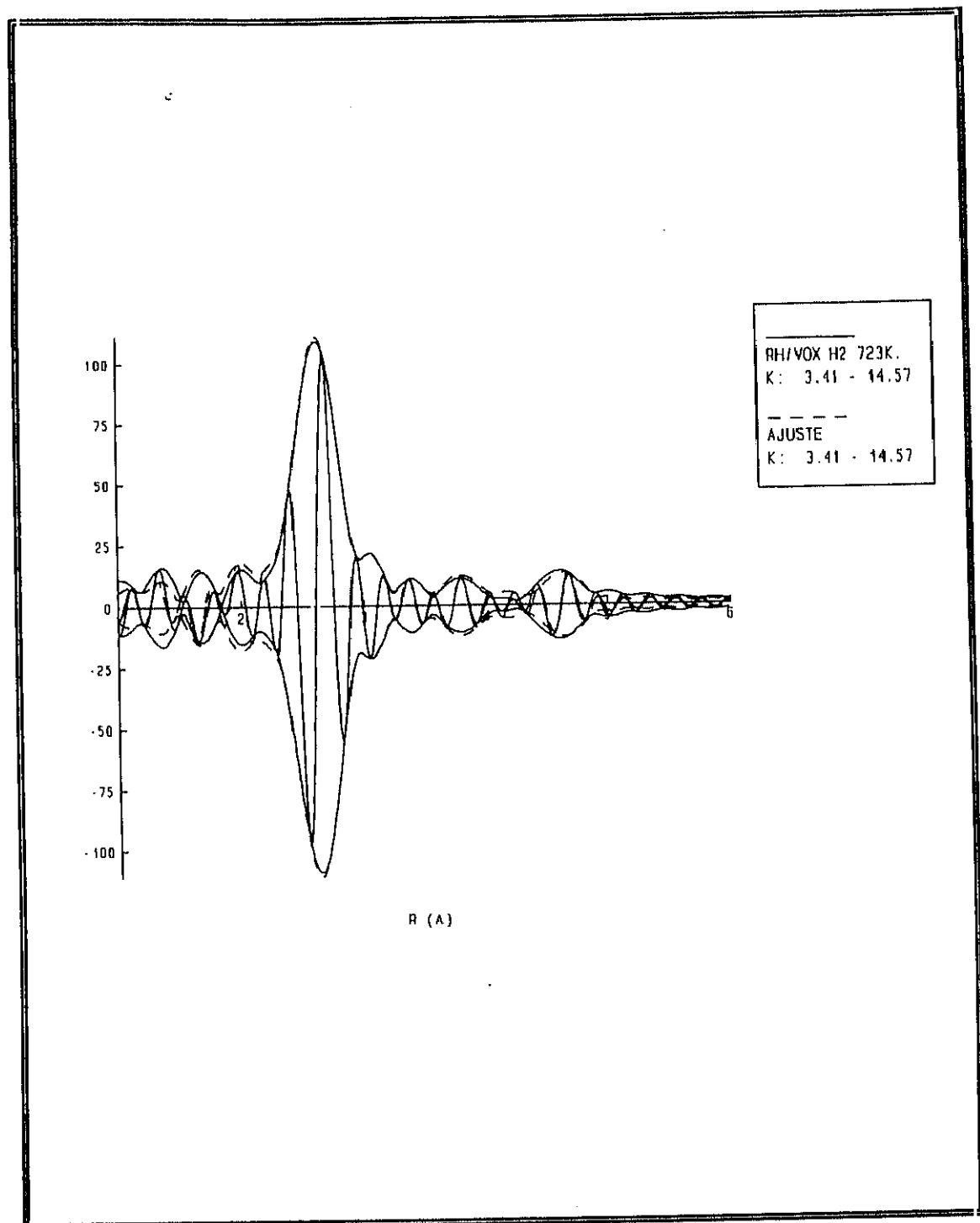


Fig. 4.5.2 FT corregida de las oscilaciones EXAFS de la muestra Rh1V6 LR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

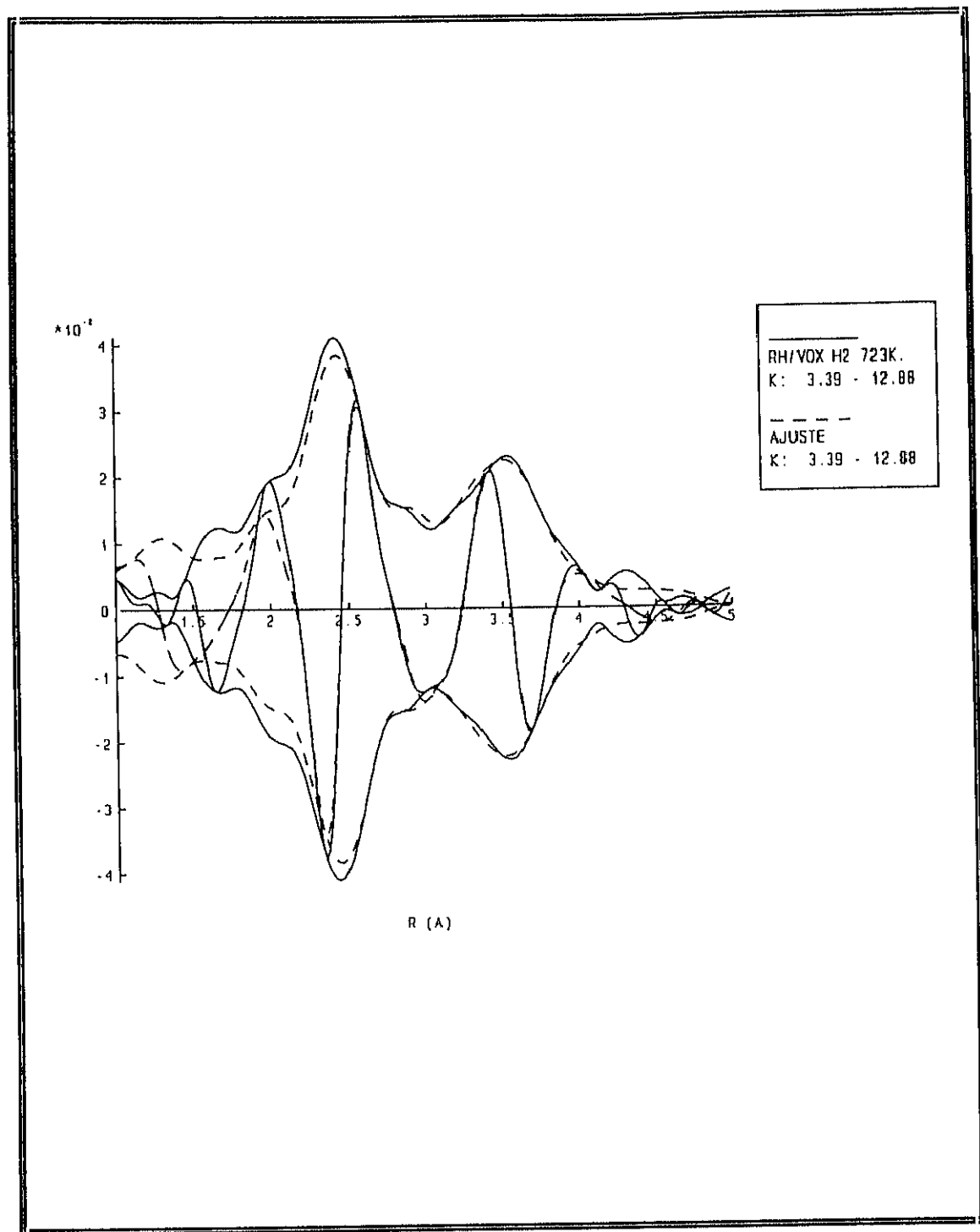


Fig. 4.5.3 FT corregida de las contribuciones de difusores de bajo  $Z$  a la señal EXAFS de la muestra Rh1V6 LR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

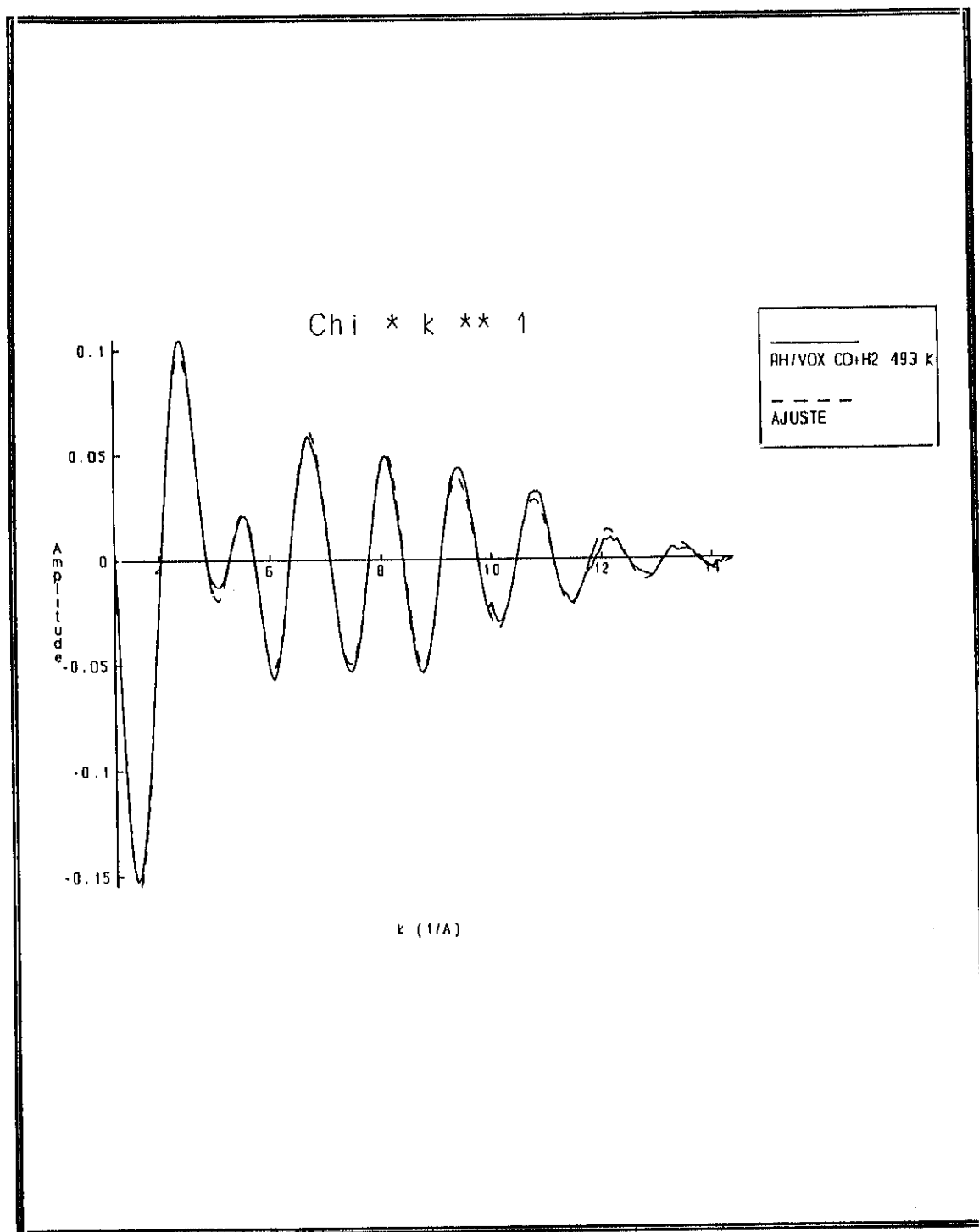


Fig 4.6.1 Oscilaciones EXAFS de la muestra Rh1V6 HTR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

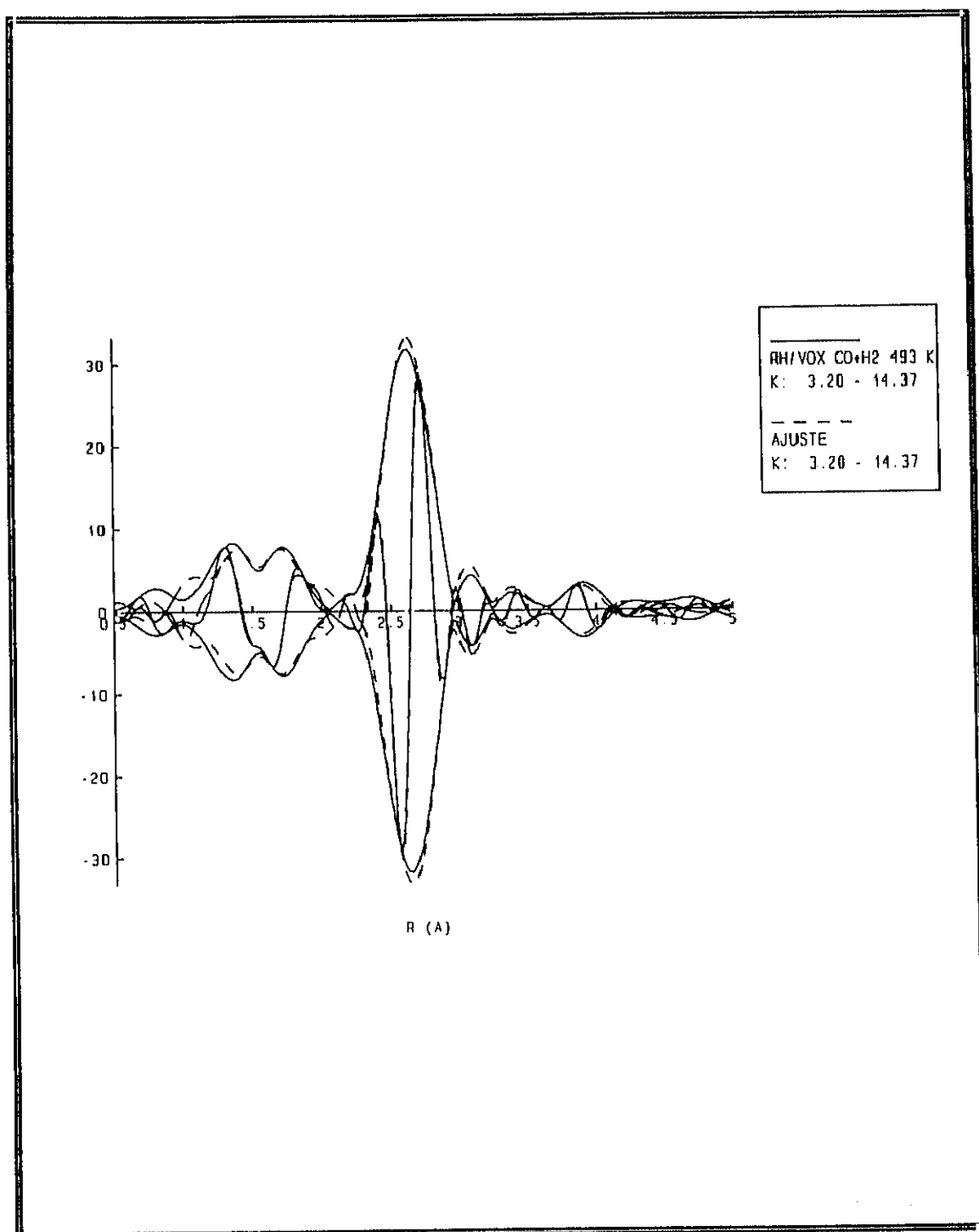


Fig. 4.6.2 FT corregida de las oscilaciones EXAFS de la muestra Rh1V6 HTR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

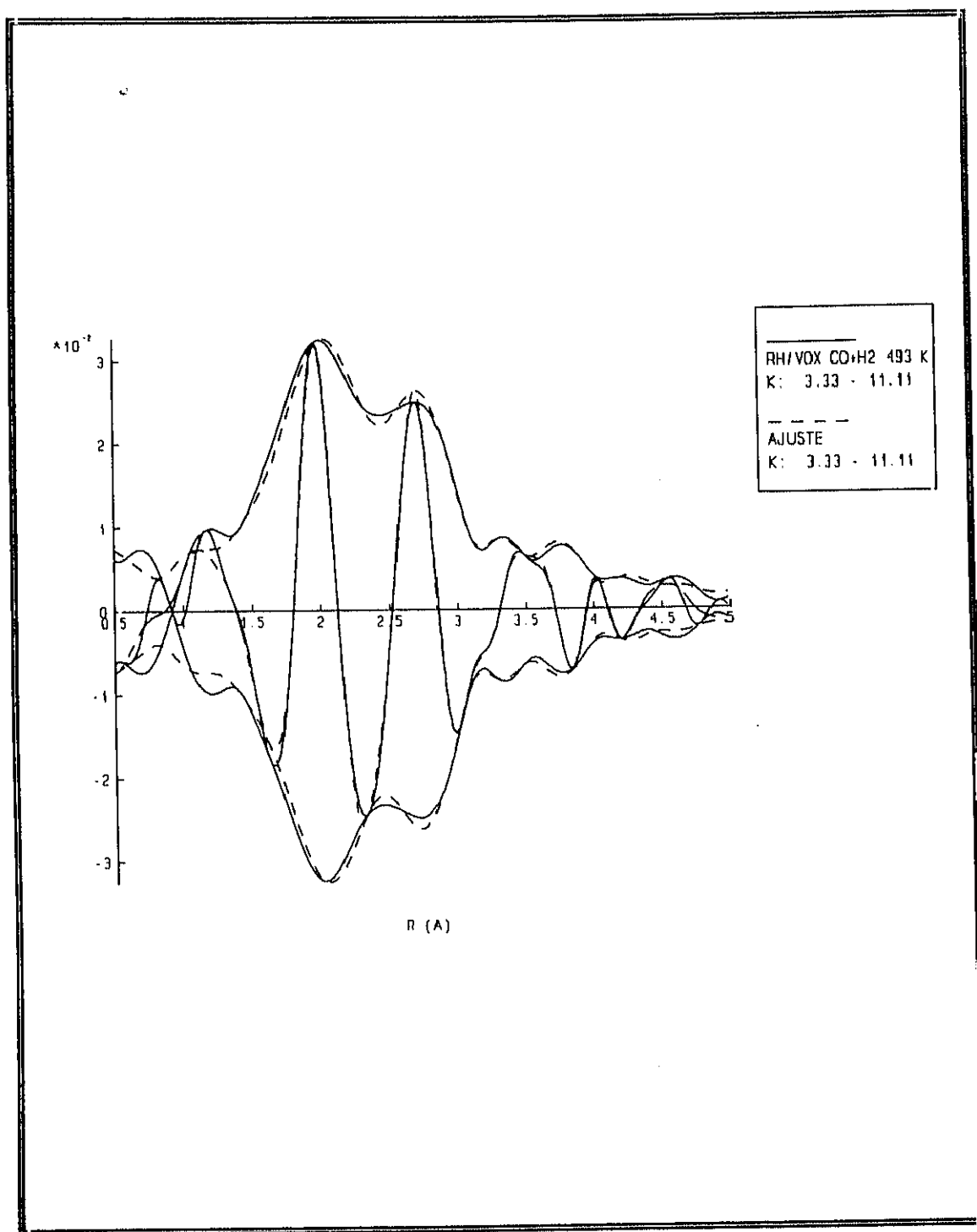


Fig. 4.6.3 FT corregida de las contribuciones de difusores de bajo Z a la señal EXAFS de la muestra Rh1V6 HTR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

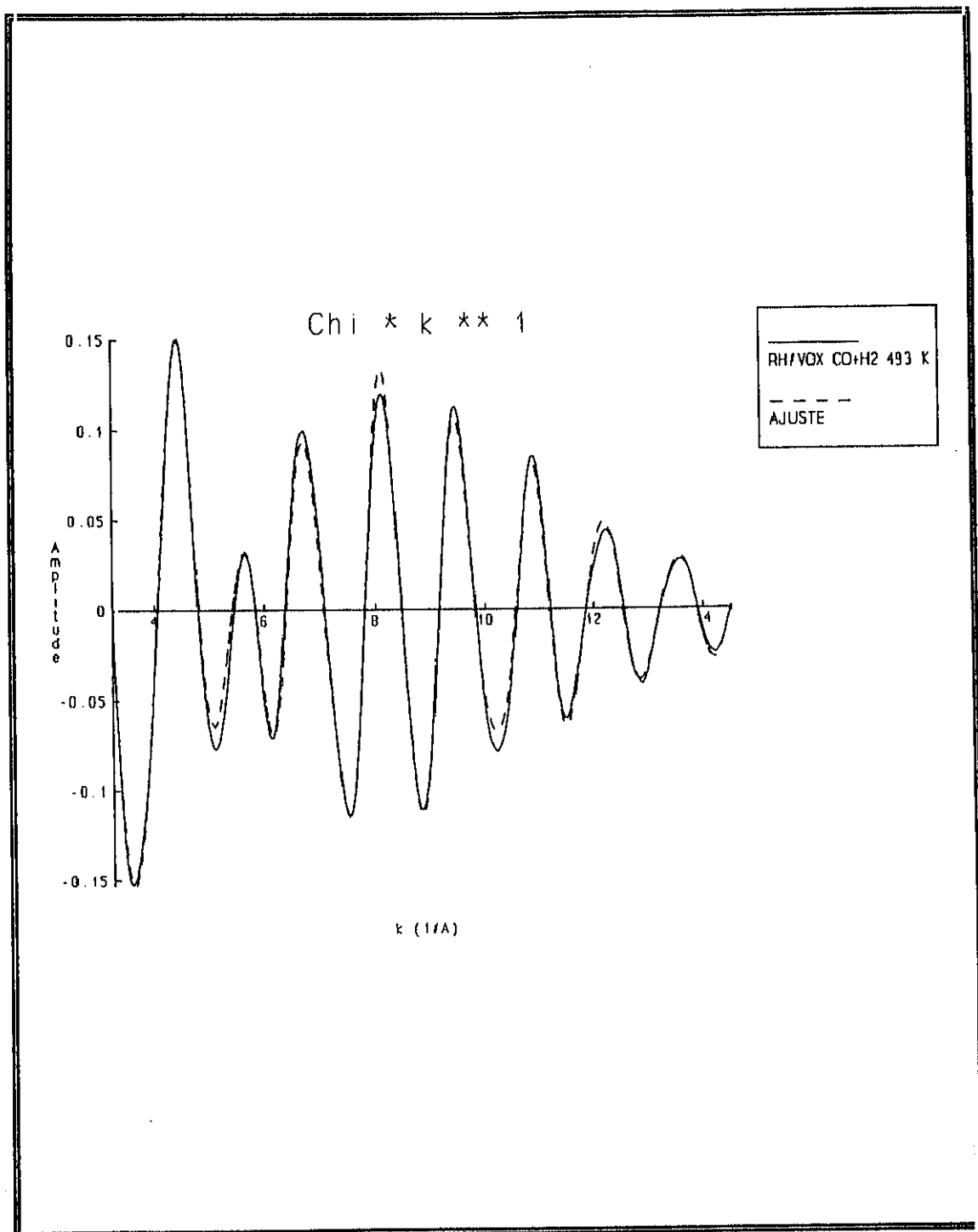


Fig 4.7.1 Oscilaciones EXAFS de la muestra Rh1V6 HR; línea continua. Simulación de la señal por regresión; línea a trazos.

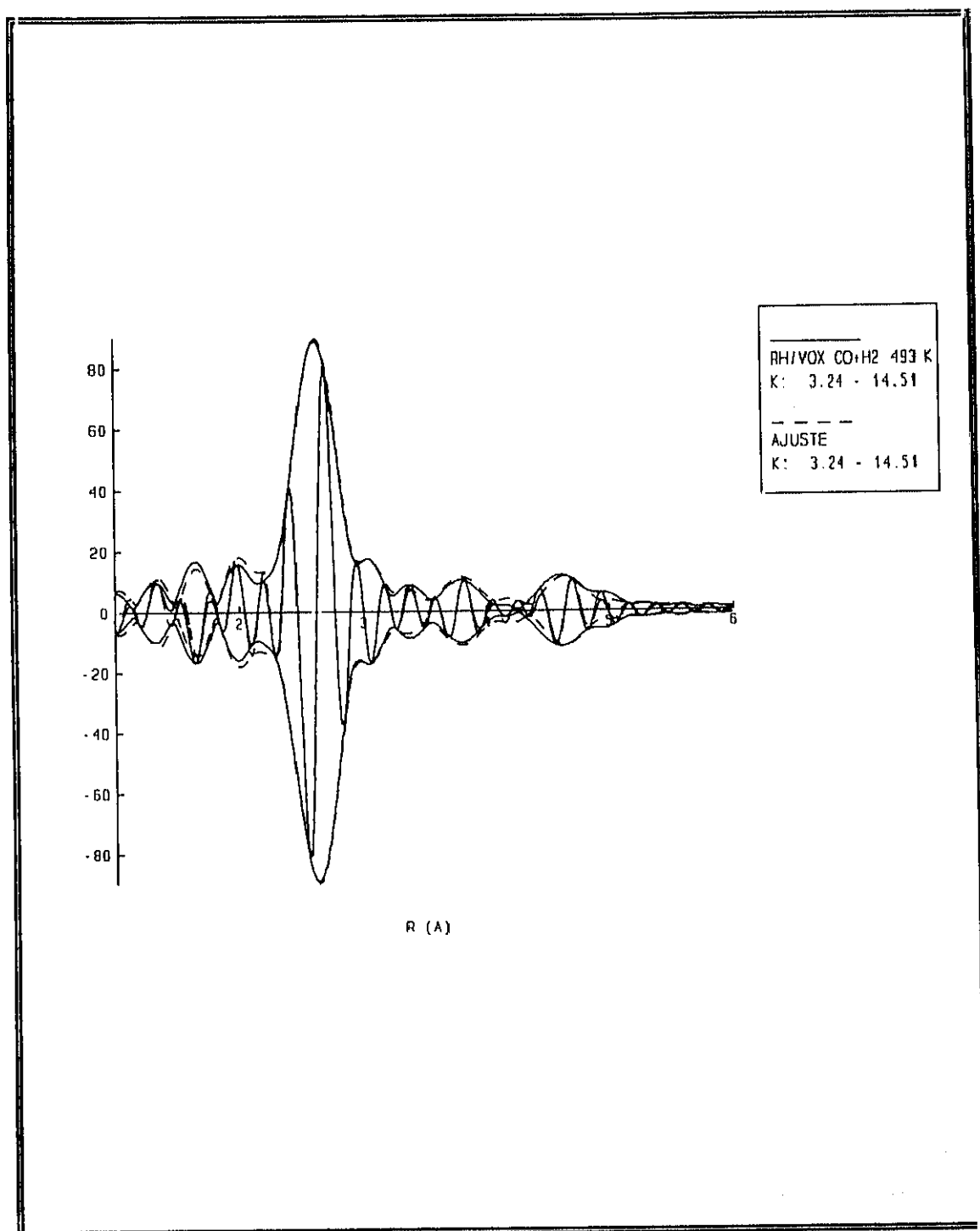


Fig. 4.7.2 FT corregida de las oscilaciones EXAFS de la muestra Rh1V6 HR; línea continua. Simulación la señal por regresión; línea a trazos.

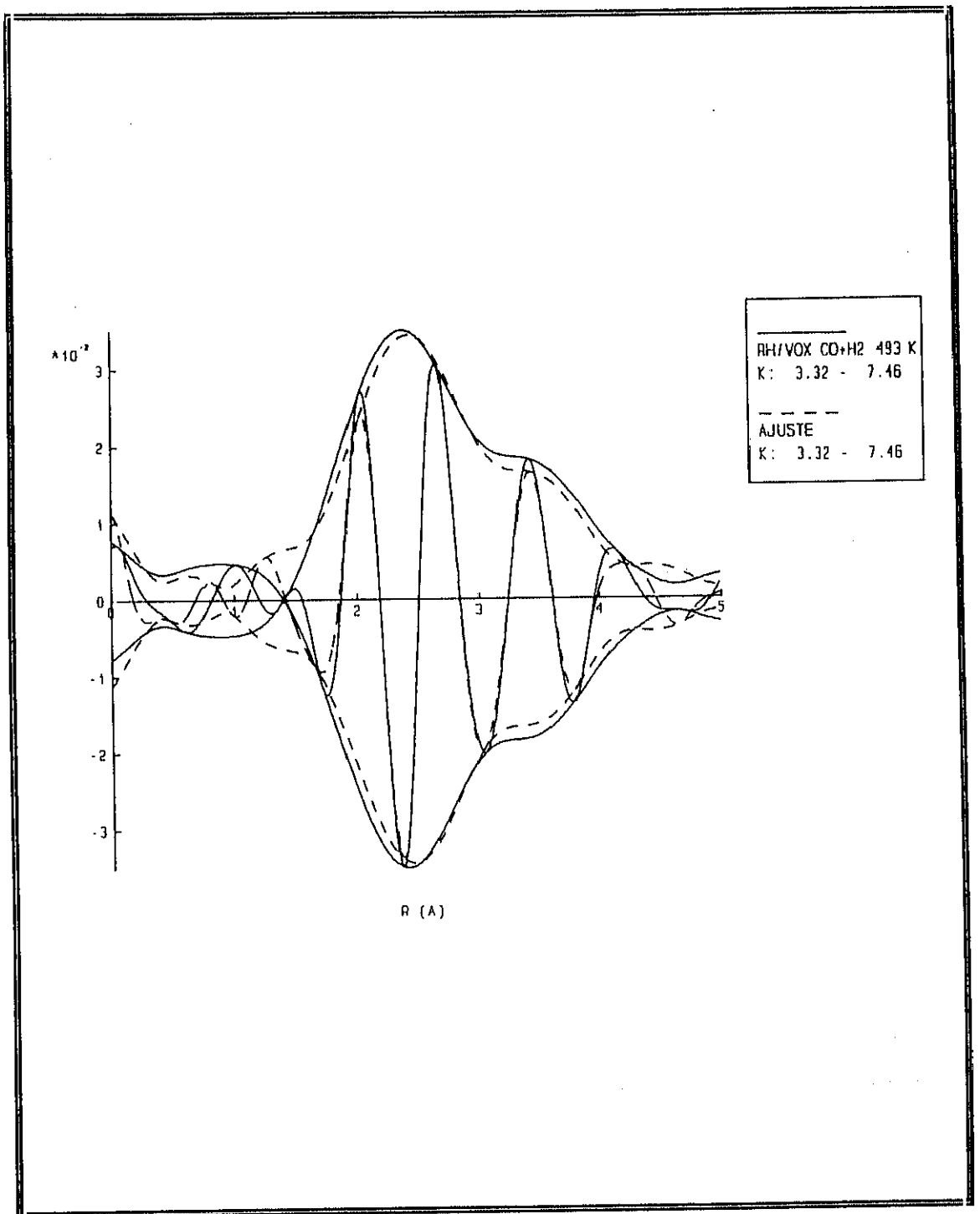


Fig. 4.7.3 FT corregida de las contribuciones de difusores de bajo Z a la señal EXAFS de la muestra Rh1V6 HR, línea continua; simulación de la señal por regresión, línea a trazos.

**Tabla 4.1** Resultados del ajuste de datos EXAFS para la muestra Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> sometida a reducción por H<sub>2</sub> a 523K y posterior reacción.

Muestra	Difusor	N	R(Å)	$\Delta\sigma^2(10^{-3} \text{ \AA}^2)$	E <sub>0</sub> (eV)
LTR	Rh	5.6	2.63	4.7	8.9
	O	1.3	2.50	2.7	13.1
	V	1.3	3.13	3.2	-8.8
	O	3.0 <sub>5</sub>	3.85	2.7	4.6
LR	Rh	5.6 <sub>5</sub>	2.68	6.2	9.0
	C	0.8	2.00	3.0	-5.4
	O	2.6	2.79	3.7	-11.4
	V	2.0	3.10	2.3	1.2
	O	2.3	3.63	9.5	-0.5
	O	2.0	4.01	0.3	-3.0

LTR: espectro tomado tras reducción.

LR: espectro tomado tras reacción.

Tabla 4.2 Resultados del ajuste de datos EXAFS para la muestra Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> sometida a reducción por H<sub>2</sub> a 723K y posterior reacción.

Muestra	Difusor	N	R(Å)	$\Delta\sigma^2(10^{-3} \text{ \AA}^2)$	E <sub>0</sub> (eV)
HTR	Rh	6.7	2.66	2.2	5.8
	Rh	1.4	3.77	2.2	2.4
	Rh	3.9	4.66	2.2	3.1
	O	2.0	2.48	-1.1	11.3
	V	3.9	3.55	3.0	-3.1
HR	Rh	6.5	2.66	2.6	9.5
	Rh	1.5	3.78	2.6	3.1
	Rh	3.8	4.66	2.6	5.4
	C	1.1	2.12	5.3	-8.5
	O	2.9	2.73	6.5	-10.3
	V	2.2	3.15	3.7	-11.4

HTR: espectro tomado tras reducción.

HR: espectro tomado tras reacción.

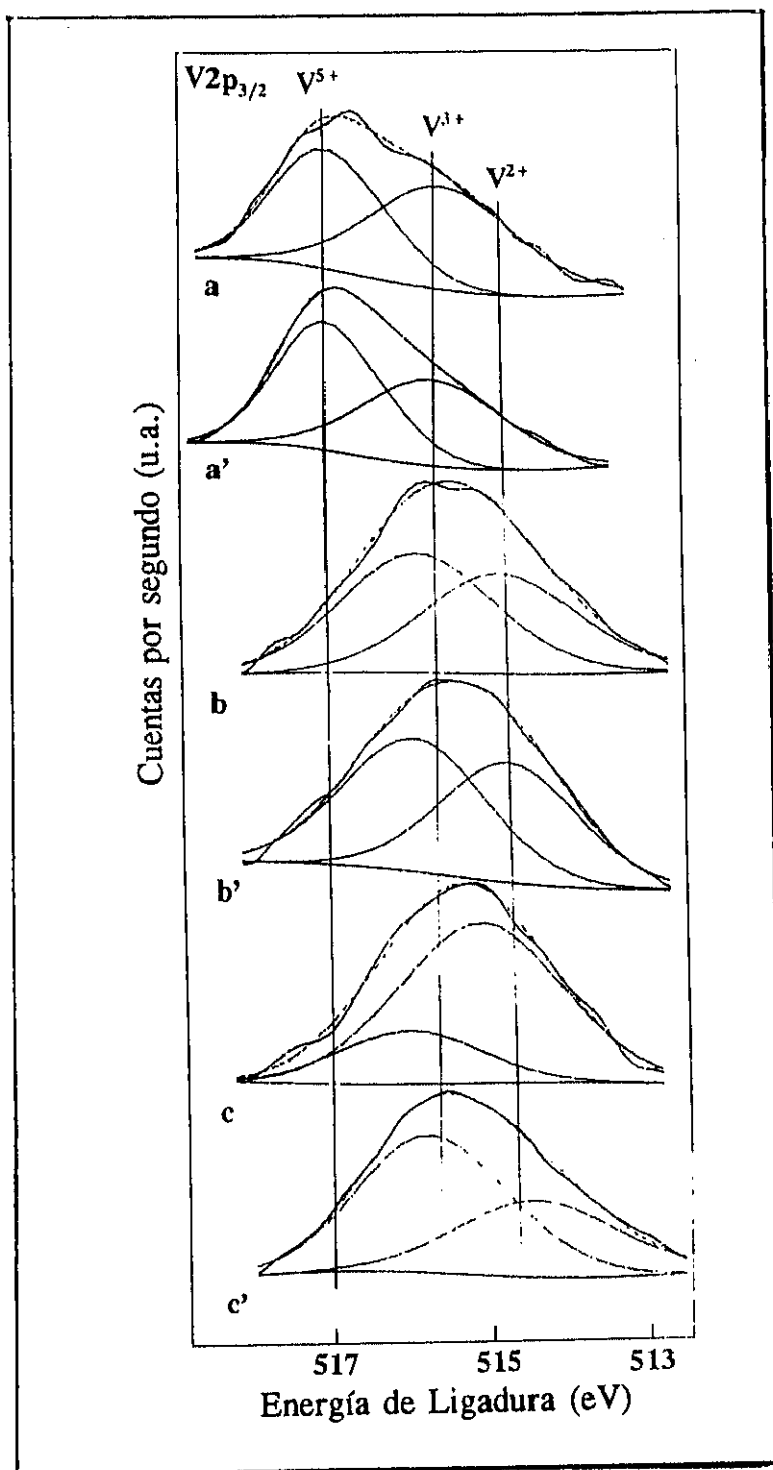


Fig. 4.8 Espectros V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> XPS tras los tratamientos de calcinación (a), reducción a 523K (b), y reducción a 723K (c), de las muestras Rh1V6. (a') , (b') y (c') son los respectivos de la muestra Rh1V6.

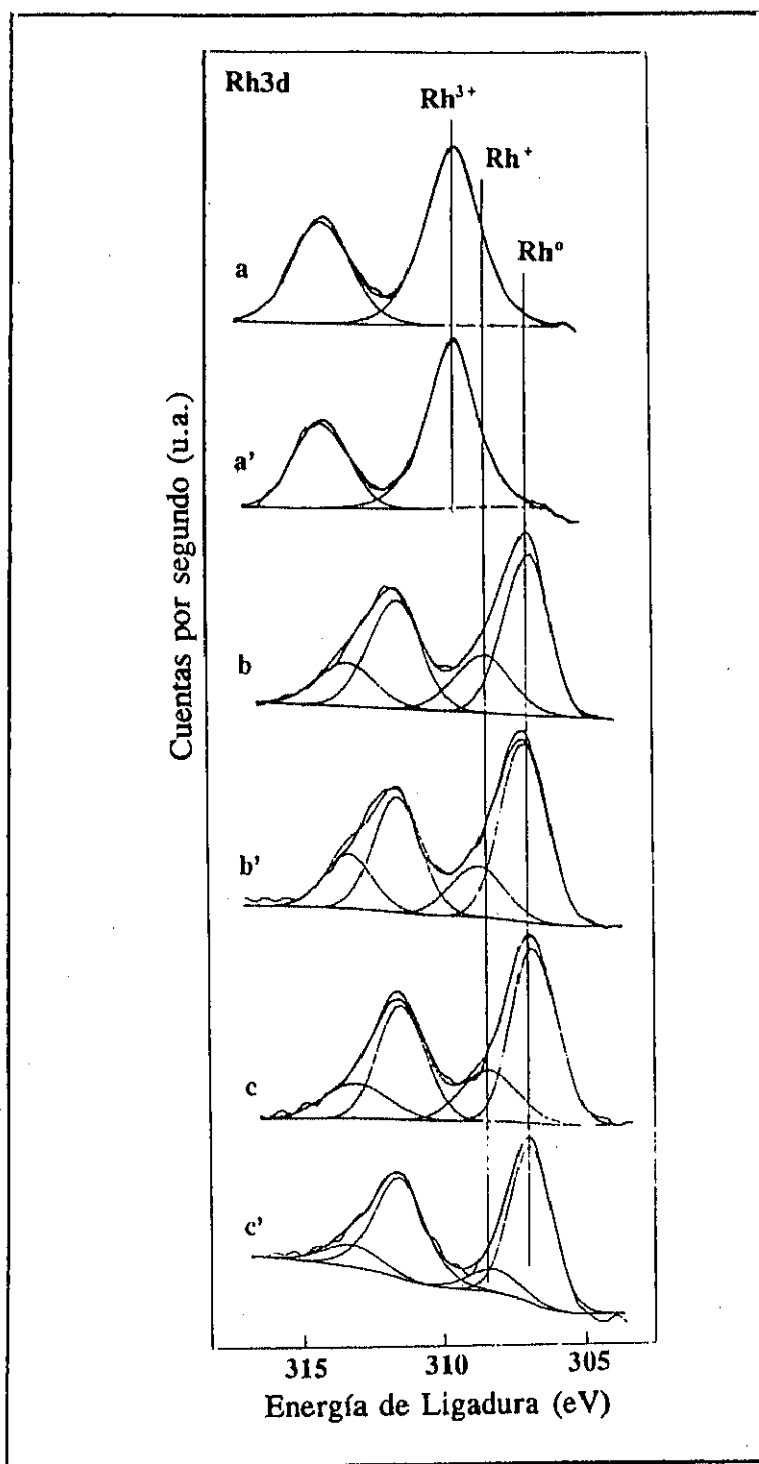


Fig. 4.9 Espectros Rh<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> XPS tras los tratamientos de calcinación (a), reducción a 523K (b), y reducción a 723K (c), de las muestras Rh1V6. (a') , (b') y (c') son los respectivos de la muestra Rh1V16.

**Tabla 4.3** Distribución porcentual de las diferentes especies V<sup>n+</sup> obtenidas tras los distintos tratamientos (Fig. 4.8) en las muestras Rh1V6 y Rh1V16.

Tratamiento	Muestra	V <sup>5+</sup>	V <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup>
Oxidada	Rh1V6	53	47	-
	Rh1V16	48	52	-
LTR	Rh1V6	-	54	46
	Rh1V16	-	54	46
HTR	Rh1V6	-	22	78
	Rh1V16	-	62	38

LTR: muestra reducida a 523K      HTR: muestra reducida a 723K

**Tabla 4.4** Distribución porcentual de las diferentes especies Rh<sup>n+</sup> obtenidas tras los distintos tratamientos (Fig. 4.9) en las muestras Rh1V6 y Rh1V16.

Tratamiento	Muestra	Rh <sup>3+</sup>	Rh <sup>1+</sup>	Rh <sup>0</sup>
Oxidada	Rh1V6	100	-	-
	Rh1V16	100	-	-
LTR	Rh1V6	-	44	56
	Rh1V16	-	39	61
HTR	Rh1V6	-	38	62
	Rh1V16	-	21	79

LTR: muestra reducida a 523K

HTR: muestra reducida a 723K

### 4.3 Discusión.

#### 4.3.1 Morfología de las partículas metálicas.

De los resultados EXAFS anteriores lo primero que se observa es que, tras los dos tratamientos de reducción, las señales EXAFS no presentan contribuciones Rh-O asignables a fases oxídicas (típicamente caracterizadas por distancias Rh-O cercanas a 2.05Å), esto es, **en ambos casos se tienen partículas metálicas.**

La morfología de estas partículas puede deducirse de dichos resultados EXAFS. Según las modelizaciones de Kip et al.<sup>16</sup>, que calculan los números de coordinación esperables para las distintas capas correspondientes a formas sencillas (cúbica, esférica, discal, etc.) de partículas metálicas con estructura fcc, el número de coordinación de primeros vecinos Rh-Rh obtenido tras la reducción a 523K indica que la partícula tiene unos 15 átomos. Por otra parte, la inexistencia de un pico en la transformada de Fourier del espectro EXAFS LTR, asignable a la segunda capa de coordinación Rh-Rh, señala que dichas partículas crecen exponiendo al soporte una cara (111) o similar (ya que dicha configuración geométrica minimiza el valor del número de coordinación Rh-Rh de esta capa), o bien que existe un cierto grado de desorden en las partículas metálicas obtenidas bajo este tratamiento. Posiblemente la primera hipótesis es la correcta ya que el factor de Debye-Waller obtenido para la primera capa Rh-Rh está dentro de los márgenes usuales, Tabla 4.1. Tal suposición se refuerza si se efectúa una comparación entre la FT de la contribución a 3.85Å,

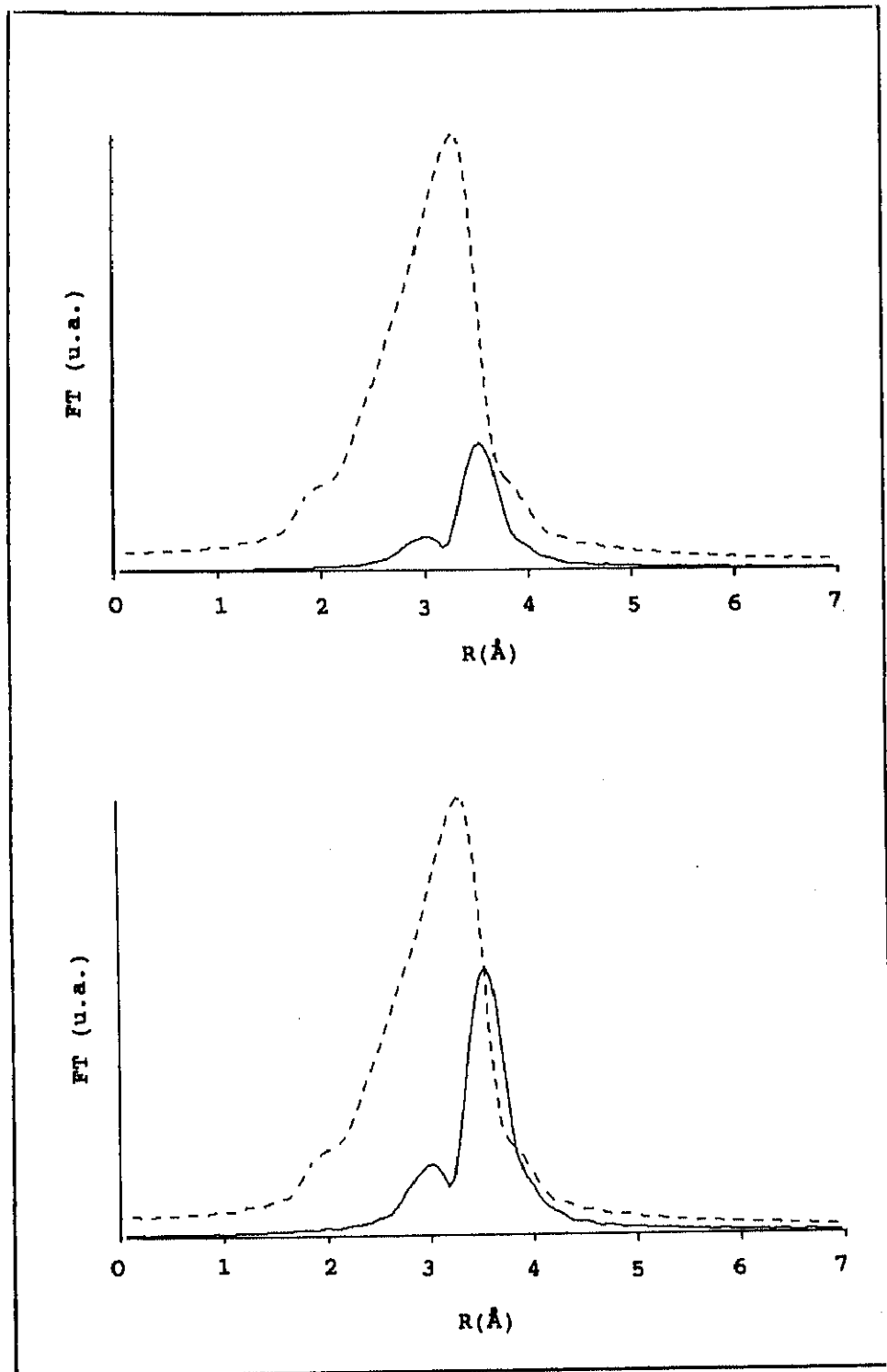


Fig. 4.10 FT de las oscilaciones EXAFS simuladas para la capa Rh-O a 3.85Å (trazos) y la correspondiente a la segunda esfera de coordinación Rh-Rh (continua), suponiendo crecimiento (111), Fig. 4.10a, ó (100), Fig. 4.10b.

asignada por ajuste al par Rh-O, con aquellas correspondientes a la simulación de la señal EXAFS de una supuesta segunda esfera de coordinación Rh-Rh existente en una partícula de 15 átomos, si ésta constara de dos capas y creciera exponiendo preferencialmente la cara (111), Fig. 4.10a, o la cara (100), Fig. 4.10b. Estas simulaciones ponen de manifiesto que la contribución Rh-Rh (2ª capa) dejaría de observarse sólomente en el caso de valores pequeños del número de coordinación. Un modelo de esta partícula, creciendo según el plano (111), se muestra en la Figura 4.11.

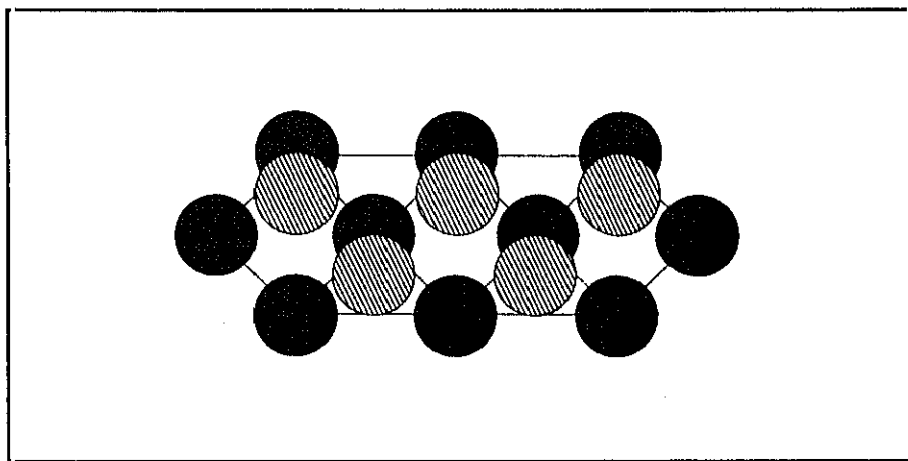


Fig. 4.11 Modelo de la partícula metálica obtenida tras reducción a 523K. ●, 1ª capa; ⊘, 2ª capa.

En el caso de la reducción a 723K, la presencia evidente de las tres primeras capas de coordinación Rh-Rh, con valores de ocupación fraccionaria —respecto a la correspondiente del Bulk— de 0.56, 0.23 y 0.16, para las capas primera, segunda y tercera, respectivamente, muestra la existencia de agregación durante el

**tratamiento de reducción.** A partir del conocido trabajo de Greeger et al.<sup>17</sup>, puede deducirse que los números de coordinación de estas capas corresponden a partículas metálicas aproximadamente discales y no esféricas; es decir, **las partículas metálicas fundamentalmente se desarrollan en dos dimensiones.** Según las modelizaciones hechas por Kip et al.<sup>16</sup>, dicho tipo de partícula tiene alrededor de 30 átomos, unos 15Å de diámetro y un espesor aproximado de 2-3 capas.

Finalmente, es importante señalar que la invariancia de los números de coordinación Rh-Rh cuando las muestras se someten a reacción, y para ambos pretratamientos de reducción, LTR y HTR, indica que **las morfologías asignadas previamente a las partículas se mantienen después de dos horas de reacción.** Esto es particularmente interesante por cuanto que la interacción "CO-Rh soportado sobre alúmina" ha mostrado ser capaz de provocar la ruptura de las partículas de Rh para dar especies aisladas gem-dicarbonilo [Rh(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> muy estables<sup>18</sup>.

#### 4.3.2 Interfase metal-soporte.

En relación con las contribuciones de difusores de bajo Z a la señal EXAFS, los resultados de las Tablas 4.1 y 4.2 ponen de manifiesto la existencia de una única distancia correspondiente a oxígenos del soporte en contacto directo con la partícula, lo que hace poco probable una deposición sobre ambos óxidos (VO<sub>x</sub> y SiO<sub>2</sub>) y, por tanto, sugiere que la deposición se produce preferencialmente sobre uno de ellos. Evidentemente, la distancia Rh-O (oxígeno del soporte) es característica del óxido soportante<sup>19</sup> y ello podría permitir su identificación. Lamentablemente, no existen en la literatura estudios EXAFS de catalizadores de Rh soportado sobre VO<sub>x</sub> ó SiO<sub>2</sub> en los que se haya estudiado con detalle las distancias Rh-O, por lo que estos datos no permiten avanzar en la discusión acerca de la naturaleza del óxido sobre el que se asienta el Rh.

Con todo, dado que la mayor parte de los espectros EXAFS obtenidos tras los tratamientos aquí utilizados, así como los correspondientes a otras muestras preparadas de la misma forma, como Rh(1%)/VO<sub>x</sub>(16%)/SiO<sub>2</sub> (Rh1V16) estudiada en la referencia 10, presentan una contribución Rh-V a distancias que denotan la existencia de una interacción física directa entre los átomos de Rh de la partícula y el V del óxido, es probable que la deposición se produzca sobre el componente VO<sub>x</sub>. Conviene aquí resaltar, por otra parte, que distancias similares a 3.0-3.1Å para el par Rh-V no han sido observadas previamente en ningún sistema Rh/óxido y corresponden, a nuestro juicio, a una de las características más

acusadas de este catalizador. Por otra parte, esta distancia denota un importante grado de interacción entre ambos átomos ya que, por ejemplo, las aleaciones entre ambos elementos presentan distancias cercanas a 2.7Å.

Los espectros V2p<sub>3/2</sub> XPS de esta muestra, que se presentan en la Fig. 4.8a, 4.8b y 4.8c, muestran que las especies de V presentes en el catalizador oxidado son V<sup>5+</sup> y V<sup>3+</sup>, como ya se ha comentado en la sección 4.2 anterior. Puesto que la proporción V<sup>5+</sup>/V<sup>3+</sup>, según la Tabla 4.3, es prácticamente invariante y no presenta dependencia con la carga de V, y puesto que Vogth<sup>8</sup> ha demostrado con un detallado estudio experimental que, para el método de preparación aquí utilizado y cargas de vanadio menores del 22%, no se producen inhomogeneidades o acumulaciones de VO<sub>x</sub>, es muy posible que las dos especies de vanadio observadas se encuentren en la misma partícula, el V<sup>3+</sup> será mayoritario en los lugares con baja coordinación, v. g. los bordes de la isla, mientras que el V<sup>5+</sup> lo será en el interior de ésta.

Como puede verse en dicha Tabla 4.3, el efecto de la reducción en el VO<sub>x</sub> de ambas muestras es realmente importante, obteniéndose ya desde la primera temperatura bajo estudio dos especies de V correspondientes a V<sup>3+</sup> y V<sup>2+</sup>. Puede observarse también que el proceso de reducción se lleva a cabo en, al menos, dos fases. Claramente, la primera se produce a temperaturas inferiores a los 500K, donde el Rh está todavía parcialmente oxidado y la reducción del soporte se produce sin influencia significativa del metal. Ello explica la semejanza que presentan

las muestras con distinto contenido de promotor tras su reducción a 523K. A partir de esta temperatura, donde los resultados EXAFS indican que el Rh se encuentra en estado metálico y, por tanto, se crea una nueva fuente de incorporación de hidrógeno al soporte por medio del conocido fenómeno de "derrame" (spill-over)<sup>16</sup>, la relación atómica V/Rh pasa a ser una de las variables de las que depende el grado de reducción del soporte. Es por consiguiente claro, que el mayor grado de reducción alcanzado por la muestra Rh1V6 se debe al menor valor de esta razón.

Por otra parte, el Rh parece depositarse en los alrededores de átomos de V<sup>3+</sup>, como se ha representado esquemáticamente en la Fig. 4.12. Esto ha sido sugerido recientemente por López-Granados

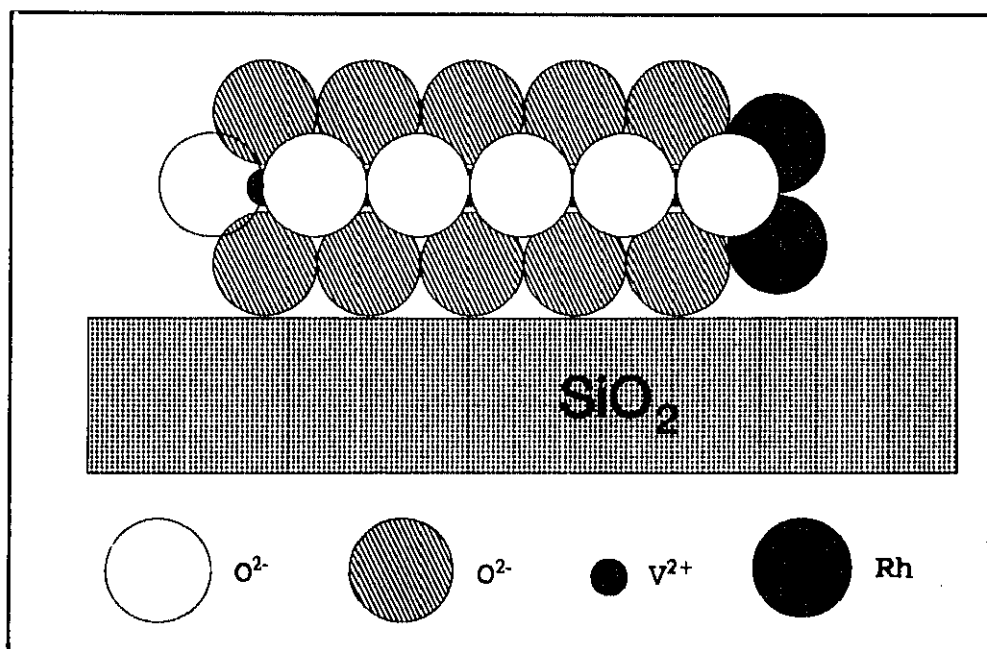


Fig. 4.12 Representación esquemática de la posición de las partículas metálicas.

et al.<sup>10</sup> en base a un modelo geométrico que considera todas las posibles posiciones en las que una partícula metálica puede depositarse sobre una monocapa de los óxidos de V(III) y V(II), y que justifica los números de coordinación y distancias observados en resultados EXAFS para otras muestras (entre ellas Rh1V16) preparadas de modo idéntico a la que ahora nos ocupa.

Con objeto de analizar con mayor detalle la interfase metal-soporte, se han obtenido los números de coordinación entre los Rh situados en contacto con el soporte, VO<sub>x</sub>, y los átomos (O,V) del mismo, que se recogen en la Tabla 4.5. Para ello, los valores de los números de coordinación "Rh-O,V" obtenidos del ajuste EXAFS, en el caso de las muestras LTR y LR, se dividieron por 0.75, número que corresponde a la fracción de átomos situados en la interfase metal-soporte, según el modelo de la Fig. 4.11.

La información más importante de esta Tabla 4.5 está relacionada con el tratamiento de reducción a 723K y posterior reacción, HR, ya que los números de coordinación dados para este caso son los obtenidos directamente del ajuste regresional, sin corrección alguna, supuesta la existencia de decoración, ya que si la partícula es aproximadamente discal y con un espesor de dos capas, un máximo del 50% de los átomos de Rh deben de encontrarse en contacto con la superficie del óxido; lo que implicaría un número de coordinación Rh-O de 6 para la muestra HR, cifra que es irreal, puesto que el número de coordinación es en el óxido de Rh justamente 6.

Resulta obvio que el número de coordinación corregido Rh-O

obtenido para el tratamiento HTR, no permite afirmar que el fenómeno de decoración que se detecta tras la reacción esté ya presente en el tratamiento previo de reducción. No obstante, es conocido que el fenómeno de decoración, cuando se produce, se genera siempre por tratamientos de reducción a alta temperatura.

**Tabla 4.5** Números de coordinación Rh-O,V corregidos.

Muestra	R <sub>o</sub> (Å)	N <sub>o</sub>	R <sub>v</sub> (Å)	N <sub>v</sub>
LTR	2.50	1.9	3.13	1.9
LR	2.79	3.9	3.10	3.0
HTR	2.48	2.0	3.55	3.9
HR	2.73	2.9	3.15	2.2

#### 4.3.3 Relación con las propiedades catalíticas.

En la Figura 4.2 puede observarse que los catalizadores promovidos presentan una actividad catalítica por átomo superficial sensiblemente superior a la mostrada por los sistemas de referencia Rh/SiO<sub>2</sub>, así como una acusada dependencia entre dicha actividad y la cantidad de promotor introducida en el sistema. Conviene aclarar que los datos de esta Figura tiene en

cuenta la fracción del metal que está expuesta a la atmósfera y, por tanto, es susceptible de interaccionar con la fase gaseosa.

Como se ha comentado previamente en este capítulo, la evidencia experimental acumulada en estos últimos años sugiere que la base física del efecto promotor del V en la actividad catalítica es la formación de un enlace entre el oxígeno de la molécula de CO y un átomo de V situado en los alrededores de la partícula metálica, facilitando con ello la ruptura del enlace C-O y justificando la experimentalmente observada disminución de la energía de activación ( $E_a$ ) del proceso<sup>5</sup>.

Los datos EXAFS que se han presentado en la Tabla 4.5 son, en principio, compatibles con esta hipótesis, ya que tras reacción (muestras LR y HR) se sigue observando la existencia de átomos de V a muy corta distancia de los átomos de Rh de la interfase, y no hay evidencia alguna de distancias Rh-O oxídicas. En otras palabras, **no hay evidencia de la oxidación de las partículas metálicas y sí de la reoxidación del (sub)óxido de V presente en las cercanías de la fase metálica**, puesto que aumenta el número de coordinación Rh-O sin observarse cambio alguno en la morfología de las partículas.

Dado que la ruptura de la molécula de CO es el paso limitante de la reacción, el aumento del número de coordinación corregido<sup>(\*)</sup>,  $N^{\circ}\text{Rh-C}$  de la Tabla 4.6, indica inequívocamente que **el catalizador reducido a alta temperatura rompe más cantidad de CO**

---

(\*) Resultado de dividir el número de coordinación "Rh-C" derivado de los ajustes EXAFS, (Tablas 4.1 y 4.2) por la fracción de átomos metálicos que pueden exponerse a la fase gas.

por átomo metálico superficial que el prerreducido a baja temperatura. Por otra parte, la razón entre los  $N_{\text{Rh-C}}^c$  de las muestras HR y LR (Tabla 4.6) está en buen acuerdo con la correspondiente a las medidas catalíticas a 493K (temperatura a la que se llevó a cabo la reacción en los experimentos EXAFS), corroborando que la disociación de CO es la etapa limitante y justificando la mayor actividad de la muestra HR en base a una mayor efectividad en la ruptura del enlace C-O tras la reducción a altas temperaturas.

Esta fenomenología ha sido justificada en fechas muy cercanas por Somorjai y colaboradores<sup>20</sup> sugiriendo que el efecto promotor tiene una relación directa con la cantidad de V<sup>2+</sup> presente en el óxido. Ya en el capítulo III hemos discutido, para el caso de un sistema con un óxido (TiO<sub>x</sub>) de muy similares características al presente, la posibilidad de que el estado Ti<sup>2+</sup> fuera el realmente

**Tabla 4.6** Parámetros del ajuste EXAFS de la capa Rh-C obtenida tras reacción.  $N_c$  y R corresponden al número de coordinación corregido y distancia de enlace, respectivamente.

Parámetros Rh-C	LR	HR
$N_c$	1.2	2.2
R(Å)	2.00	2.12

activo en la disociación de CO, así como las posibles razones físicas de ello. En este tipo de óxidos, la creación de vacantes actúa en dos vertientes: primero, reduce la repulsión de Pauli entre el átomo de oxígeno del CO y la superficie del óxido, y segundo, puebla de manera importante los orbitales 3d del metal de transición, en este caso V, permitiendo una mayor extensión de la donación de carga a los orbitales  $2\pi^*$  del CO y, por ende, un mayor debilitamiento del enlace C-O. Por consiguiente, la necesidad de un estado de valencia II (o menor) parece indicar que la retrodonación  $\pi$  se exalta fuertemente al llegar a dicho estado. Nótese que el mantenimiento de la interacción Rh-V<sup>n+</sup> observada por EXAFS para la muestra Rh1V6 bajo reacción indica que la especie V<sup>2+</sup> presente en el espectro XPS tras los tratamientos LTR o HTR debe de ser estable bajo las condiciones de reacción.

Por otra parte, y en relación con la disociación de CO en presencia del promotor, existe un importante número de investigadores<sup>21</sup> que han estudiado los efectos del campo eléctrico generado por diversos óxidos en dicha molécula. Aunque está claro que la molécula no sufre activación electrónica alguna significativa por efectos directos del campo eléctrico, lo que parece probable, como se ha demostrado en el capítulo III, es que la molécula de CO puede sufrir cierta inclinación respecto a la posición perpendicular a la superficie característica del enlace con metales nobles, pudiéndose facilitar así su disociación sin la intervención de ningún fenómeno electrónico de los arriba propuestos.

En cualquier caso, es evidente que los dos fenómenos anteriormente citados en relación a la disociación de CO existen en el caso de producirse decoración o cuando las partículas metálicas son suficientemente pequeñas, por lo que no es fácil (ni posiblemente necesario) desacoplar sus efectos.

En la Tabla 4.3 puede observarse que la cantidad de V<sup>2+</sup> presente en la muestra aumenta con la temperatura de reducción y disminuye con la cantidad de promotor, lo que tiene un reflejo directo en la actividad catalítica presentada en la Fig. 4.2, de acuerdo con lo señalado por Somorjai et al.<sup>20</sup>. Sin embargo, la notable diferencia entre los números de coordinación corregidos N<sup>o</sup><sub>Rh-C</sub> correspondientes a muestras Rh1V6 prerreducidas tanto a 523 como 723K, Tabla 4.6, señala que la adición de promotor influye en la velocidad de disociación del CO no sólo a través de una disminución de la energía de activación, via especies V<sup>2+</sup>, sino que también afecta, por procesos distintos al simple bloqueo físico, al número de centros activos en los que la ruptura del enlace C-O tiene lugar.

Es más, de la Fig. 4.2 se desprende que la cantidad de V añadida al catalizador es posiblemente el factor con mayor peso en la actividad catalítica, siendo la temperatura correspondiente al pretratamiento de reducción una variable con mucha menor incidencia. Esto puede ser debido al hecho de que las islas bidimensionales de V presentan una estructura muy dependiente de la cantidad de V, según Vogth<sup>8</sup> y Muñoz-Páez et al.<sup>9</sup>. Los estudios EXAFS de estos autores sobre sistemas VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> obtenidos tras

calcinación confirman dicha hipótesis ya que señalan que con un 6% de V, esto es, VO<sub>x</sub>(6%)/SiO<sub>2</sub>, se forman estructuras sin relación directa con el orden local de ninguna fase tridimensional oxidica<sup>8</sup>, mientras que para VO<sub>x</sub>(16%)/SiO<sub>2</sub>, las islas del promotor tienen estructuras locales<sup>9</sup> muy cercanas a las de la fase V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>.

Así pues, la peculiaridad que implica soportar previamente un óxido reducible (VO<sub>x</sub>) sobre un soporte inerte (SiO<sub>2</sub>) induce la aparición de variables adicionales en el comportamiento del sistema asociadas a las propiedades geométricas de la fase de V presente. Por consiguiente, los resultados expuestos ponen de manifiesto que, si bien el promotor actúa sobre la energía de disociación por formación de un enlace Rh-CO-V<sup>2+</sup>, existen otros factores, posiblemente de naturaleza geométrica, que inciden sobre el paso limitante de la reacción.

En cuanto al efecto de la promoción de la selectividad catalítica, uno de los aspectos más comentados en la literatura es la causa del aumento de la producción de la fracción C<sub>2</sub><sup>+</sup> en detrimento de la cantidad de metano obtenida. Al principio de los años 80 se creía que la formación de enlaces C-C se producía a partir de especies CH<sub>x</sub> (x≥2) altamente hidrogenadas, ya que dichas especies tienen una gran movilidad. Sin embargo, numerosas investigaciones, tanto experimentales<sup>22</sup> como teóricas<sup>23,24</sup>, han justificado sin duda alguna, que la repulsión estérica de Pauli entre los hidrógenos de los dos fragmentos interactuantes imposibilita esta vía de formación de enlaces C-C. En la actualidad, se estima que el camino de reacción más adecuado<sup>6a</sup>

incluye especies carbeno (CH<sub>2</sub>) y C, si bien sólo existe una fuerte evidencia experimental de la importancia del radical vinilo<sup>25</sup> así como de la presencia de intermedios radicalarios vinílicos<sup>26,27</sup> (CCH<sub>2</sub>, CCH<sub>1</sub>) en la reacción. En cualquier caso, la hipótesis más razonable sobre el efecto promotor del V estaría relacionada con las propiedades del enlace metal-CH<sub>x</sub>, ya que la energía de activación del proceso de formación del enlace C-C debe ser función de la fuerza de tal enlace metal-CH<sub>x</sub>, al tener éste que romperse<sup>28</sup>. Ello es debido a que los orbitales de los fragmentos C<sup>29</sup> y/o CH<sub>x</sub><sup>6a</sup> que interactúan con el metal, y que han de romperse para formar el enlace C-C, están altamente poblados, lo que implica que los orbitales antienlazantes (C-C) de la interacción están parcialmente ocupados al inicio de la formación de dicho enlace, como se ilustra en la Fig. 4.13. Por tanto, si la formación de un enlace entre Rh y una especie iónica de V es capaz de detraer carga desde el Rh al V, constituirá una contribución positiva a la creación de enlaces C-C en, al menos, dos sentidos: disminuir la población de los fragmentos interactuantes (disminuyendo la repulsión de Pauli entre éstos) y, en segundo término, reducir el coste energético (E<sub>a</sub>) del proceso de vaciado de los orbitales antienlazantes C-C.

La posible detacción de carga del Rh por especies V<sup>n+</sup> queda inequívocamente puesta de manifiesto en los datos de las energías de ligadura del nivel Rh5d<sub>3/2</sub> obtenidas en los espectros XPS de la Fig. 4.9. Como se ha comentado en relación con los resultados EXAFS (Tablas 4.1 y 4.2), el Rh se encuentra en estado metálico

tras los tratamientos de reducción, por consiguiente, la contribución observada a unos 308.3 eV en todos los espectros XPS de muestras reducidas, LTR y HTR, ha de interpretarse como originada por **especies de Rh con defecto de carga**, al igual que se ha propuesto en otras ocasiones en la bibliografía<sup>30</sup>, para otros sistemas a base de Rh. Es más, este tipo de mecanismo

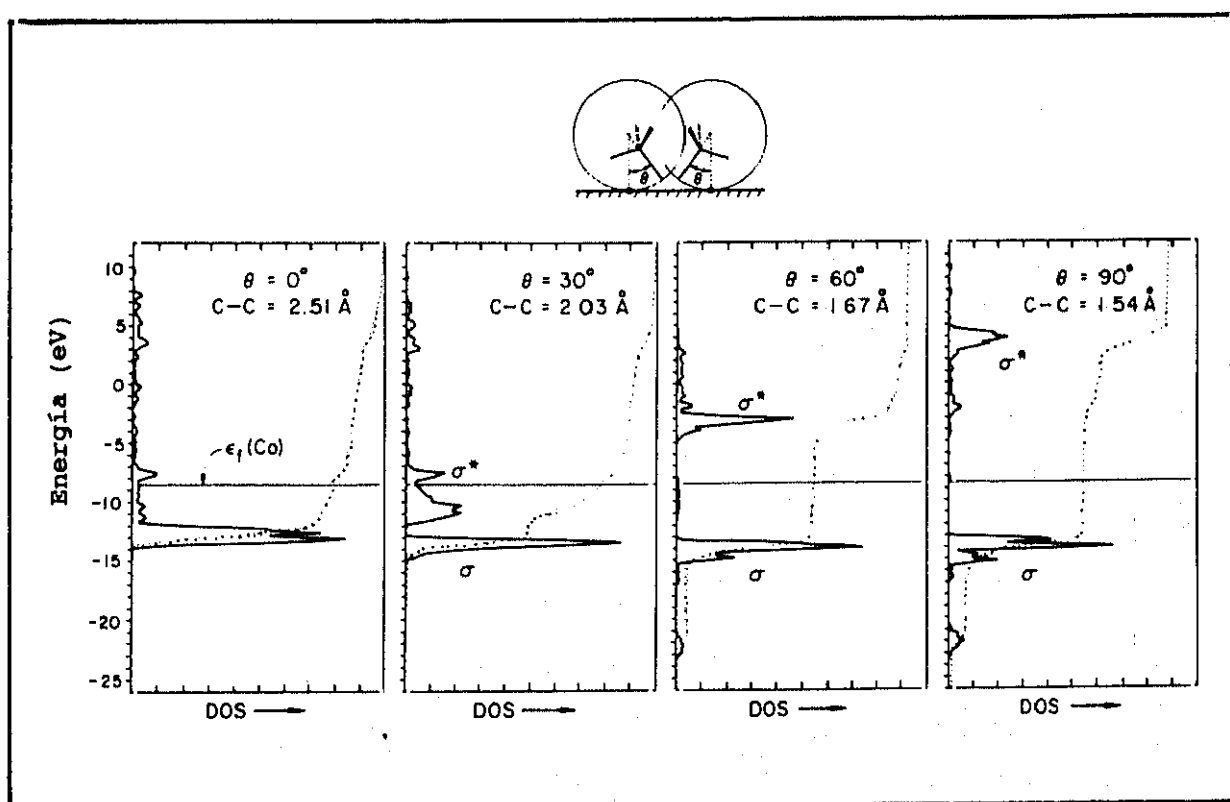


Fig. 4.13 Evolución de la interacción C-C en el sistema CH<sub>3</sub>/Co(0001). Adaptado de Ref. 25.

"oxidativo" del metal ha sido anteriormente revisado por Lee y Ponec<sup>31</sup> para explicar parte de las propiedades de diversos catalizadores metálicos soportados en la síntesis de Fischer-Tropsch. Obviamente, dado que la naturaleza del enlace Rh-V es posiblemente covalente en un alto grado<sup>32</sup>, la eficacia de la interacción depende de manera notable de la geometría local, esto es, del tamaño de la partícula metálica, de la posición de adsorción, de la carga de V, etc., en suma, de un número notable de parámetros que dificultan la predicción de las variaciones de la selectividad con la carga de V o la temperatura de reducción. En este sentido, el único comentario posible se deriva de la Tabla 4.4, que indica que la muestra Rh1V6 no parece afectarse mucho por los tratamientos de reducción, HTR y LTR, dado que la pérdida de enlaces Rh-V<sup>n+</sup> que supondría la agregación de la fase metálica es compensada por el fenómeno de decoración; por el contrario, la muestra Rh1V16 sí se ve afectada por dichos tratamientos de reducción, de acuerdo con la inexistencia de decoración que se cita en la Ref. 10. Conviene señalar que la inexistencia de decoración en esta última muestra puede deberse al pequeño tamaño de partícula, ya que es conocido que dichas partículas no sufren tal fenómeno de decoración<sup>33</sup>.

Para terminar con la discusión sobre los efectos del promotor en la fracción C<sub>2</sub><sup>+</sup>, se ha de comentar que algunos autores<sup>6b</sup> señalan a un cierto aumento de la energía del enlace metal-CH<sub>x</sub> como el factor de mayor importancia en el incremento del peso de dicha fracción, considerando que dicho aumento se justifica únicamente

en base a la mayor probabilidad de formación de enlaces C-C generada por el aumento de estabilidad de los radicales CH<sub>x</sub> existentes en la superficie metálica.

En cuanto a la obtención de productos oxigenados, parece que el efecto del V consiste en la estabilización de los intermedios adsorbidos sobre él<sup>7a</sup>, sin papel alguno de la fase metálica o de la interacción Rh-V<sup>n+</sup>. El único aspecto de ésta que podría influir en la síntesis de productos oxigenados C<sub>1</sub> (metanol, formaldehído) es el efecto de campo eléctrico generado por el soporte, ya que dichos compuestos se forman a partir de CO sin disociar, y es posible que el ataque electrófilo del hidrógeno se vea favorecido si esta molécula presenta cierto grado de inclinación.

En resumen, al igual que en el caso del conocido sistema Metal/TiO<sub>x</sub>, la reducción a alta temperatura produce en este tipo de catalizador Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> los fenómenos físico-químicos propios del estado SMSI, esto es, se produce la decoración de las partículas metálicas (si éstas tienen un tamaño suficientemente grande) y se observan distancias "metal(Rh)-metal del óxido de transición(V)" que indudablemente señalan la existencia de los fenómenos conocidos como "efectos electrónicos". El estudio demuestra la existencia de decoración tras reacción (al menos en los tiempos de estudio) e indica que los genéricamente llamados efectos electrónicos existen también en este caso y corresponden a un delicado equilibrio entre una interacción V<sup>2+</sup> → OC, que debilita el enlace C-O, y otra correspondiente a Rh → V<sup>n+</sup>, que elimina carga del metal facilitando la formación de enlaces C-C.

---

Por último, dado el importante papel que la interacción Rh-V juega en el catalizador, es interesante mencionar que una fuente de desactivación del mismo (diferente a la coquización) es la reoxidación de la fase VO<sub>x</sub>.

### 4.3 Referencias.

- [1] M.A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **14**, 153 (1976)
- [2] K. Klier, *Adv. Catal.*, **31**, 243 (1982)
- [3] T. Koerts, "The reactivity of surface carbonaceous intermediates", PhD Thesis, Eindhoven, Holland (1992)
- [4] V. Ponec, "New trends of CO activation", en "Studies in Surface Science and Catalysis", Ed. L. Guzci, Vol **64**, (1991)
- [5] T. Koerts, W.J.J. Welters, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **133**, 1 (1992)
- [6] a) T. Koerts, R.A. van Santen, *J. Mol. Catal.*, **70**, 119 (1991)  
b) T. Koerts, R.A. van Santen, *Catal. Lett.*, **6**, 49 (1990)
- [7] a) T. Koerts, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **133**, 13 (1992)  
b) H. Orita, S. Naito, K. Tamuru, *J. Catal.*, **90**, 183 (1984)
- [8] E. Vogth, "Preparation and properties of catalysts supported on modified silica", PhD Thesis, Utrecht, Holland (1988)
- [9] A. Muñoz-Páez, J. Grondelle, M. de Boer, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *Il Nuovo Cimento*, **65**, 555 (1990)
- [10] M. López-Granados, M. Fernández-García, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, (en prensa).
- [11] a) "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, (1978)  
b) B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Foger, *J. Catal.*, **77**, 85 (1982)

- 
- [12] B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Foster, *J. Catal.*, **77**, 85 (1982)
- [13] M. Takagi-Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Can. J. Chem.*, **58**, 2132 (1980)
- [14] R.D. Shannon, J.C. Verdine, C. Naccache, L. Lefevbre, *J. Catal.*, **88**, 431 (1984)
- [15] D. Goldfard, S. Contarini, L. Kevan, *J. Chem. Soc. Faraday Soc.*, **84**, 2335 (1988)
- [16] B.J. Kip, F.B. Duivenvoorden, D.C. Koningsberger, R. Prins, *J. Catal.*, **105**, 26 (1987)
- [17] R.B. Gregor, F.W. Lytle, *J. Catal.*, **63**, 476 (1980)
- [18] H.F.J. van't Blik, J.B.A.D. van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, C.D. Koningsberger, R. Prins, *J. Phys. Chem.*, **107**, 3139 (1985)
- [19] J.C. Conesa, P. Esteban, H. Dexpert, D. Bazin, "Characterización of catalyst structures by EXAFS", en "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. **50** (1991)
- [20] A.B. Boffa, A.T. Bell, G.A. Somorjai, *J. Catal.*, **139**, 602 (1993)
- [21] a) G. Pacchioni, T. Minerva, P.S. Bagus, *Surf. Sci.*, **275**, 450 (1992)
- b) A.B. Anderson, Md.K. Awad, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7854 (1985)
- c) J.K. Norskov, *Physica*, **127 B**, 193 (1984)
- [22] W.A.A. Barneveld, V. Ponc, *J. Catal.*, **88**, 382 (1984)
- [23] K. de Koster, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **127**, 141 (1991)

- 
- [24] C. Zeng, Y. Apeloig, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 749 (1988)
- [25] K.-L. Tanaka, I. Yaegashi, K. Aomura, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 938 (1982)
- [26] B.M. Trost, G. Dyker, R.J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7809 (1990)
- [27] P.M. George, N.R. Avery, W.H. Weinberg, F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1393 (1983)
- [28] E. Shustorovich, *Adv. Catal.*, **37**, 101 (1990)
- [29] P.J. Feibelman, *Phys. Rev. B*, **26**, 5347 (1982)
- [30] a) P.R. Watson, G.A. Somorjay, *J. Catal.*, **74**, 282 (1982)  
b) G.A. Somorjay, S.M. Davis, *Chemtech.*, **13**, 502 (1983)
- [31] G. van der Lee, V. Ponec, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**, 183 (1987)
- [32] A.B. Anderson, D.Q. Dowd, *J. Phys. Chem.*, **91**, 869 (1987)
- [33] J.H.A. Martens, R. Prins, H. Zandberger, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1903 (1988)

## **V. SISTEMAS Cu/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

**5.1 Introducción. Planteamiento del trabajo.**

**5.2 Resultados.**

**5.3 Discusión.**

5.3.1 Interacción Cu-NO.

5.3.1.1 Sensibilidad estructural.

5.3.1.2 Interacción metal-soporte.

5.3.2 Relación con las propiedades catalíticas.

**5.4 Referencias.**

### 5.1 Introducción.

El cobre es conocido en catálisis por ser un componente activo en la oxidación de CO e hidrocarburos, así como en la reducción de especies NO<sub>x</sub>. Catalizadores de Cu soportados, especialmente sobre alúmina o carbón, presentan una notable actividad para la reacción CO+NO<sup>1</sup>, y para la reducción de NO tanto por NH<sub>3</sub><sup>2</sup> como por hidrocarburos<sup>3</sup>. Recientemente se ha propuesto la sustitución de metales nobles por este metal en la formulación de los catalizadores de automóviles soportados sobre CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, si bien su baja tolerancia a compuestos sulfurados no permite aún su utilización práctica<sup>4</sup>. En otro contexto, es de mencionar el notable interés que ha suscitado el sistema Cu-zeolita ZMS-5 por presentar actividad en la descomposición catalítica de NO<sup>5</sup>, esto es, sin la contribución de un reductor, dando N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>.

En estas circunstancias, los estudios básicos sobre la interacción entre el NO y el Cu metal cobran un notable interés. En particular, el mecanismo y la cinética de la interacción de NO con un número importante de caras de monocristal de Cu, y la subsecuente reducción con CO, han sido estudiados en fechas cercanas por Geus et al.<sup>6</sup>. Tales estudios revelan que la adsorción de NO es disociativa y, aparentemente, no activada. La probabilidad de disociación, expresada como la fracción de moléculas que reaccionan con respecto al número de ellas que colisionan con la superficie, es elevada (0.1) en el caso de

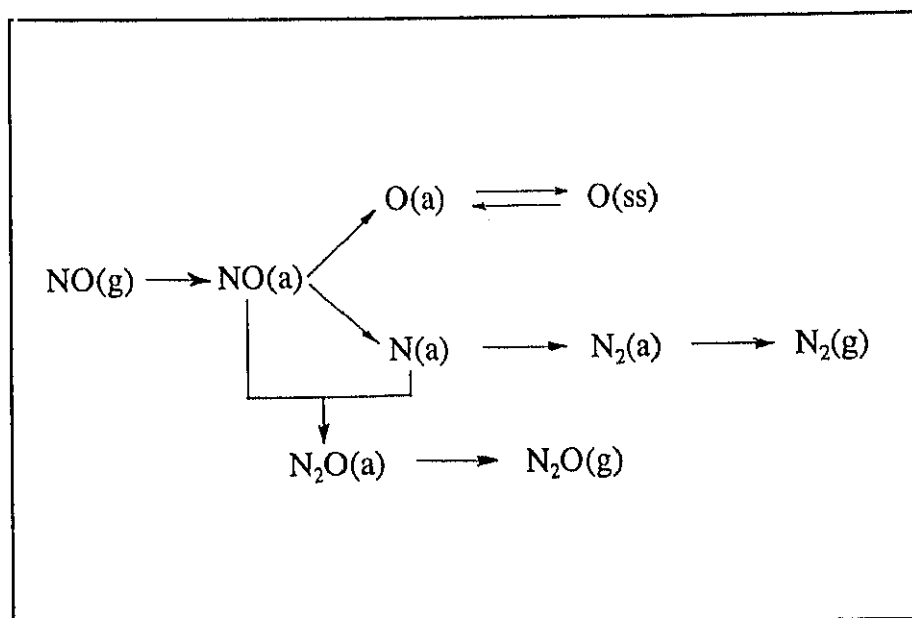


Fig. 5.1 Esquema de la disociación de NO adsorbido.

superficies poco compactas o con escalones, tales como Cu(110), Cu(710), Cu(711); decrece un orden de magnitud para la cara Cu(100) y cuatro órdenes para la densamente empaquetada Cu(111). Así pues, puede decirse que la disociación de la molécula de NO sobre Cu es una reacción "sensible a la estructura" en el sentido citado en el capítulo I. Después de la saturación de cualquiera de estas superficies, la disociación de NO inicia la incorporación de oxígeno en capas subsuperficiales, sin que esta etapa del proceso muestre dependencia alguna con la estructura superficial; mientras el nitrógeno atómico no es acumulado sino que se libera como N<sub>2</sub> ó N<sub>2</sub>O, según el esquema de la Figura 5.1. La efectividad de la posterior reducción con CO depende de la temperatura y de la ocupación fraccional de la superficie por oxígeno; esta etapa

es sólo ligeramente sensible a la estructura y se produce con una probabilidad en torno a  $10^{-3}$ . Los datos cinéticos dados en dichos trabajos<sup>6</sup> sugieren además que no se produce una oxidación completa de la superficie metálica en presencia de cantidades estequiométricas de CO, esto es, para relaciones CO:NO=1:1 en el gas reaccionante. De todo ello se deduce que la disociación de NO, por su sensibilidad estructural, es una etapa crítica del proceso y, en algunos casos, puede llegar a ser la etapa limitante de la velocidad de reacción.

Por otra parte, es evidente que el Cu puede ver afectado su estado de oxidación por la presencia de NO, con posibles consecuencias en la reactividad catalítica. En este tema existe un importante cúmulo de datos que indican que, bajo las condiciones de reacción, la especie activa en la adsorción/disociación de NO sobre catalizadores de Cu soportados es<sup>7</sup> el ión Cu<sup>1+</sup>, si bien no todos los autores están totalmente de acuerdo<sup>8</sup>. Tiempo atrás el debate se centraba en la posible existencia de centros Cu<sup>1+</sup> bajo reacción; más recientemente, la polémica se ha trasladado a dilucidar si la activación de la molécula de NO se realiza sobre dichos centros Cu<sup>1+</sup> o sobre los correspondientes de Cu<sup>2+</sup>. En la actualidad, el primer punto parece claramente resuelto ya que los estudios sobre monocristales previamente comentados han permitido observar que, en presencia de un reductor, la superficie metálica no está completamente oxidada a Cu<sup>2+</sup>; además, ciertos autores<sup>9</sup> han señalado que los catalizadores de Cu completamente oxidados (v.g., hasta el estado

Cu<sup>2+</sup>) desorben oxígeno por pretratamiento con NO a temperaturas entre 623K y 690K, creando una pequeña cantidad de centros Cu<sup>1+</sup>. Por consiguiente, la discusión acerca de si la activación de la molécula se realiza por Cu<sup>1+</sup> ó Cu<sup>2+</sup>, se desarrolla ahora en términos relativos a la naturaleza de la interacción de las especies de Cu con el NO. Mientras unos autores<sup>7</sup> entienden que el proceso de activación de la molécula que nos ocupa sería llevado a cabo inicialmente por formación de un complejo (Cu<sup>(1+δ)+</sup>-NO<sup>δ-</sup>), a partir de moléculas de NO e iones Cu<sup>1+</sup>; otros<sup>8</sup> sugieren que especies Cu<sup>2+</sup> coordinativamente insaturadas serían las responsables de tal fenómeno.

Aparte de todo lo anterior, se entiende fácilmente que la mayor o menor relevancia de unos u otros estados del Cu se verá influida también por el tipo de soporte empleado en el catalizador y, en particular, por la presencia en el mismo de aditivos o promotores que puedan cambiar la estabilidad relativa de dichos estados, o participar en los procesos redox que configuran el mecanismo global de la reacción. Tales fenómenos juegan un papel importante, como es sabido, en los catalizadores a base de metales nobles comúnmente utilizados para eliminar NO en los escapes de automóvil, que emplean como tal aditivo CeO<sub>2</sub> sobre el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Interesa hacer notar que el CeO<sub>2</sub> puede alterar en dichos catalizadores el proceso de adsorción/disociación de NO (también otros pasos posteriores de las reacciones CO+NO ó NH<sub>3</sub>+NO) puesto que tiene una notable capacidad para actuar como reserva de oxígeno<sup>10</sup> y óxidos de nitrógeno<sup>11</sup>, y porque, además, presenta

cierta facilidad de acceder al estado SMSI a (relativamente) bajas temperaturas<sup>12</sup>. Laachir et al.<sup>13</sup> han señalado, por otra parte, que la efectividad del óxido de cerio en todos estos procesos depende del número y propiedades de las vacantes formadas en los tratamientos y, por tanto, de la facilidad de formación de óxidos deficientes en oxígeno. Así pues, los procesos de reducción y/o oxidación del CeO<sub>2</sub> tienen una relación directa con el área superficial del óxido, observándose tanto mayor facilidad de formación de vacantes de oxígeno cuanto mayor es este área superficial<sup>13</sup>. En un segundo término, la inclusión del óxido de cerio puede favorecer la actividad catalítica dado que, en comparación con la alúmina, los soportes complejos CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mantienen el metal activo en un estado de mayor dispersión<sup>14</sup>.

Siendo pues relevante en estos sistemas la interacción metal-soporte, resulta de interés, dentro del marco general de este trabajo, abordar esta problemática estudiando la adsorción de NO y sus implicaciones en la reacción CO+NO en dos catalizadores, Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tienen inicialmente las características físicas adecuadas para la realización de un análisis comparativo, tal y como se describió en el capítulo II, sección 2.2.3. Así pues, se intentará clarificar el estado producido por la adsorción de NO sobre estos catalizadores mediante las espectroscopías IR y XPS, completando el estudio con datos de Desorción Térmica Programada/Espectrometría de masas. Por otra parte se efectuarán cálculos mecanocuánticos a fin de modelizar el sistema NO/Cu(metal), empleando los métodos de

---

computación y análisis de la función de onda descritos en la sección 2.1.2 y sus correspondientes subsecciones.

## 5.2 Resultados.

Se obtuvieron espectros XPS e IR tras la adsorción de NO, en el rango 10-100 Torr, sobre los catalizadores Cu4Ce (Cu(4%)/CeO<sub>2</sub>(10.5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y Cu4Al (Cu(4%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), preparados según se explica en la sección 2.2.3 y previamente reducidos a 723K, estudiándose la evolución temporal, y/o bajo calentamiento, de la interacción Cu-NO. Para estos estudios se ensayó y seleccionó previamente la temperatura de reducción oportuna a fin de que el Cu alcanzara el estado metálico y permitiera analizar después los efectos del estado SMSI que el óxido de cerio pudiera inducirle. Evidentemente, temperaturas de reducción demasiado altas pueden significar la sinterización (agregación) de la fase metálica, con la consiguiente pérdida de área específica. Así que y en primer lugar, como decimos, se examinó mediante el estudio de los correspondientes espectros XPS el efecto que las distintas temperaturas del pretratamiento de reducción, entre 423 y 723K, pudieran ejercer sobre la fase metálica.

Los espectros Cu2p<sub>3/2</sub> XPS se obtuvieron midiendo la intensidad de fotoemisión en la región de energía cinética 300-320eV, utilizando Mg K $\alpha$  como radiación excitatriz, tomando un punto cada 0.1eV y acumulando la señal durante 1 segundo. Adecuadas relaciones señal/ruido se obtuvieron con muestreos de 80 registros. Con el objeto de dilucidar las especies de Cu existentes tras cada tratamiento, los espectros así obtenidos se sometieron a un ajuste de regresión mínimo-cuadrático no lineal

con una combinación Lorentziana/Gaussiana para la morfología de los picos correspondientes, utilizando el software propio del equipo XPS.

Es interesante destacar que la pérdida de intensidad que el sistema Cu4Ce experimenta en la etapa de reducción con H<sub>2</sub> a 523K —primera temperatura a la que aparece Cu metálico— y la que se observa a la temperatura de reducción más elevada, 723K, es prácticamente la misma; justificándose así la elección de esta última temperatura de reducción para favorecer la consecución del estado SMSI. Cabe aquí notar que estas sinterizaciones se revierten en ambos Cu4Ce y Cu4Al, por adsorción de NO, esto es, por reoxidación de la muestra, como lo muestran los valores de la intensidad XPS de la última fila de ambas columnas de la Tabla 5.1.

Las Fig. 5.2 y 5.3 muestran los espectros Cu2p<sub>3/2</sub> XPS obtenidos después de la adsorción de NO, manteniendo el contacto del gas con el catalizador durante 1 minuto, a la presión parcial de 10 Torr, sobre ambas muestras reducidas. La Tabla 5.2 presenta los resultados regresionales de las energías de ligadura (E<sub>l</sub>) de las especies de Cu resueltas por el ajuste no lineal, E<sub>l</sub>(Cu), así como las correspondientes al pico N<sub>1s</sub> debido a productos de la adsorción del NO, E<sub>l</sub>(N), y los parámetros Auger CuL<sub>3</sub>VV del Cu, A(Cu), definidos como la suma de la energía de ligadura del nivel Cu2p<sub>3/2</sub> y la energía cinética correspondiente a la transición Auger CuL<sub>3</sub>VV. Cuando después de alguno de los tratamientos expuestos el ajuste correspondiente resuelve la presencia de dos componentes

**Tabla 5.1** Razón entre las intensidades XPS de los picos Cu2p<sub>3/2</sub> y Al2p, relativa al valor obtenido tras evacuación a temperatura ambiente (T.A.).

Tratamiento	$(I_{Cu}/I_{Al})_{rel}$	
	Muestra Cu4Ce <sup>a</sup>	Muestra Cu4Al
Evacuación (T.A.)	1	1
Evacuación 673K	0.89	0.49
Reducción 423K	0.90	0.47
Reducción 523K	0.25	0.22
Reducción 723K	0.31	0.06
NO (T.A.)	0.43	0.20

a) La relación  $I_{Ce}/I_{Al}$  en esta muestra se mantuvo constante ( $\pm 10\%$ ) en el transcurso del experimento.

de Cu en el pico Cu2p<sub>2/3</sub> XPS pero, contrariamente, sólo se resuelve una línea Auger, el parámetro A que aparece en la Tabla 5.2 se calcula suponiendo que la línea Auger corresponde básicamente al pico Cu2p<sub>2/3</sub> mayoritario. Las líneas verticales de la Fig. 5.2 corresponden a las energías de ligadura  $E_l(Cu)$  de 932.7 y 934.5eV,

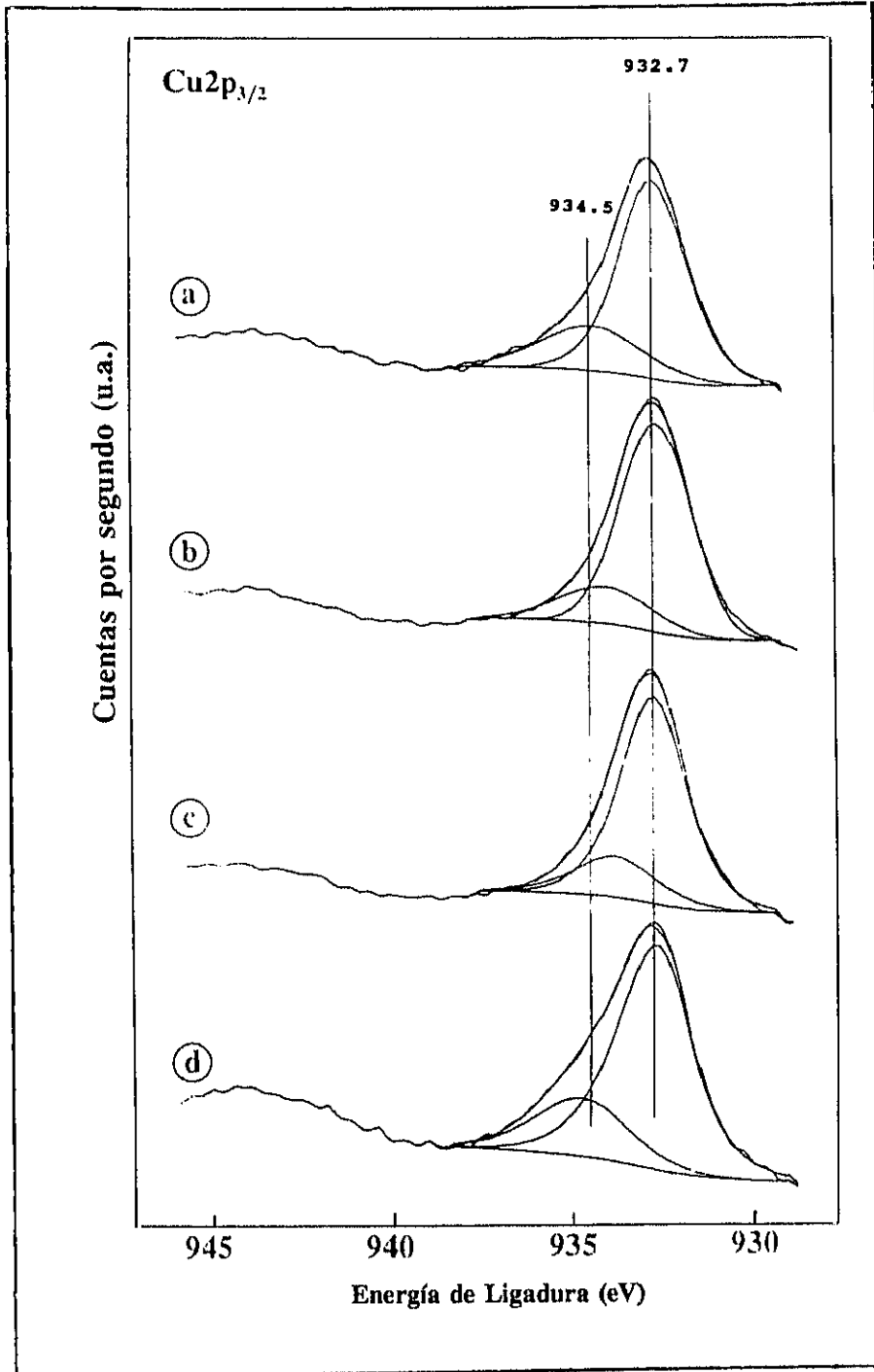


Fig. 5.2 Espectros Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> XPS de la muestra reducida Cu<sub>4</sub>Ce sometida a los tratamientos de adsorción de NO a 10 Torr, T.A. y 1 min. (a), y subsecuente calentamiento en vacío a 473K (b), 573K (c), y 773K (d). Desconvolución regresional del pico principal (Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>) en dos contribuciones.

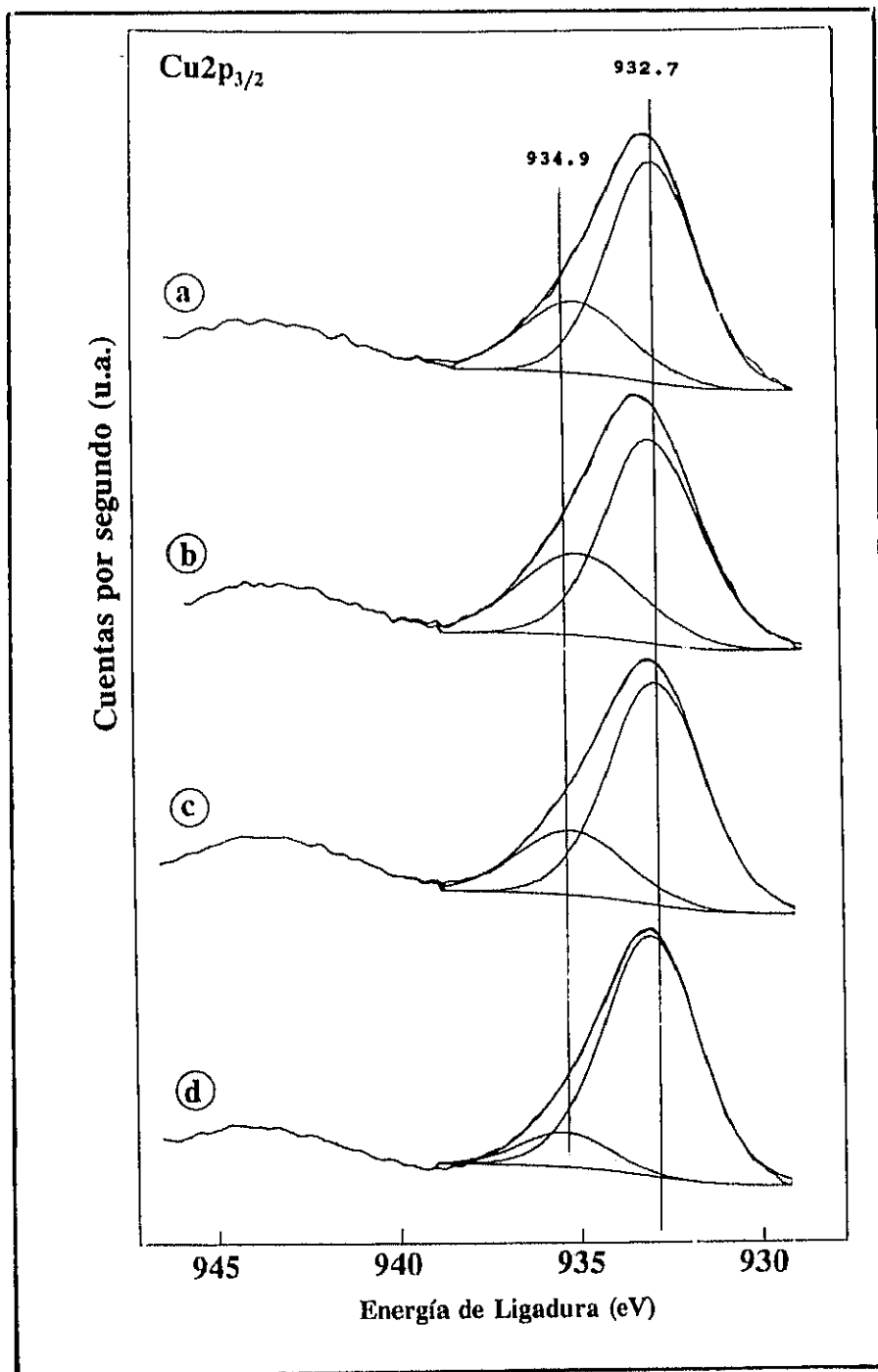


Fig. 5.3 Espectros Cu<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> XPS de la muestra reducida Cu<sub>4</sub>Al sometida a los tratamientos de adsorción de NO a 10 Torr, T.A. y 1 min. (a), y subsecuente calentamiento en vacío a 473K (b), 573K (c), y 773K (d). Desconvolución regresional del pico principal (Cu<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>) en dos contribuciones.

**Tabla 5.2** Energías de ligadura,  $E_1$ (eV), de los picos Cu2p<sub>3/2</sub> y N<sub>1s</sub>, y parámetro Auger, A(eV), usando la línea CuL<sub>3</sub>VV, para las muestras reducidas Cu<sub>4</sub>Ce y Cu<sub>4</sub>Al.

Tratamiento (secuencial)	Cu <sub>4</sub> Ce			Cu <sub>4</sub> Al		
	$E_1$ (Cu)	A(Cu)	$E_1$ (N)	$E_1$ (Cu)	A(Cu)	$E_1$ (N)
Evacuación 673K	933.3	1851.7	-	932.9	1849.3	-
	935.2	1851.7	-	934.4	1850.8	-
Reducción H <sub>2</sub> 723K	932.5	1851.3	-	932.4	1851.3	-
NO (T. A.)	932.7	1849.2	400.2	932.7	1849.0	399.8
	934.5	-	-	934.9	-	-
"Calentamiento" 473K (UHV)	932.6	1849.0	399.7	932.9	1849.5	399.9
	934.0	-	-	935.0	1851.9	-
"Calentamiento" 573K (UHV)	932.7	1849.0	399.7	932.9	1849.5	399.3
	933.6	-	-	935.3	1851.9	-
"Calentamiento" 723K (UHV)	932.8	1849.2	399.3	933.1	1849.3	399.4
	934.7	-	-	935.4	1851.7	-

UHV: "Ultra Alto Vacío"

para el caso del sistema Cu4Ce. Las correspondientes de la Fig.5.3, 932.7 y 934.5eV, para el sistema Cu4Al, resultan muy parecidas a las anteriores. En ambos casos, las energías de ligadura  $E_i(\text{Cu})$  son muy próximas a los valores que la literatura da para  $\text{Cu}^{1+}$  ( $E_i=932.5\text{eV}$ ,  $A=1849.0\text{eV}$ )<sup>15</sup> y  $\text{Cu}^{2+}$  en un entorno local parecido al que ocupa en la estructura  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ( $E_i=935.2\text{eV}$ )<sup>16</sup>, respectivamente. Conviene señalar que la Tabla 5.2 recoge también otras señales, aparte de estas representadas en las Fig 5.2 y 5.3, que aparecen en posiciones semejantes a las características de Cu metálico ( $E_i=932.5\text{eV}$ ,  $A=1851.0\text{eV}$ )<sup>15</sup>, y de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{CuO}$  ( $E_i=933.8\text{eV}$ ,  $A=1851.5\text{eV}$ )<sup>15</sup>.

Por otra parte, la comparación entre los valores  $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Al}}$  correspondientes al estado inicial (evacuación T.A.) de ambas muestras, Cu4Ce y Cu4Al, arroja una diferencia, alrededor del 25% en favor del sistema promovido con óxido de cerio. Tal diferencia puede justificarse, en principio, por la pérdida de intensidad del pico Al2p como consecuencia del cubrimiento sufrido por la alúmina a causa de la deposición del cerio. En cualquier caso, los valores absolutos de dicha relación son extremadamente altos, 0.30 y 0.25 respectivamente, indicando que la fase metálica se deposita con un alto grado de dispersión en ambos catalizadores. Por consiguiente, y en relación con el grado de dispersión, los estados iniciales de ambos catalizadores pueden considerarse "comparables".

Sin embargo, a juzgar por los datos de la Tabla 5.1 correspondientes a la reducción a 723K, los catalizadores Cu4Ce

y Cu4Al presentan un tamaño de partícula muy diferente, indicando posibles diferencias estructurales entre ellos. Por consiguiente, pareció oportuno profundizar en este punto, realizando sobre ambos catalizadores reducidos un estudio IR de la adsorción de CO a 10 Torr, como molécula test comúnmente empleada para conocer la morfología de las superficies que las partículas metálicas exponen. Los espectros IR se realizaron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y corresponden a la acumulación de 100 barridos. Los espectros resultantes se presentan en la Fig. 5.4 para las muestras Cu4Ce a) y Cu4Al b), y las frecuencias y asignaciones correspondientes a dichos picos IR se recogen en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3** Frecuencias de vibración (cm<sup>-1</sup>) correspondientes al modo de tensión Cu-CO, obtenidas después de la adsorción de CO sobre las muestras reducidas Cu4Ce y Cu4Al.

Muestra	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
1Cu4Ce	2002	iones Cu
	2115	Cu(755)
Cu4Al	≈2070	planos de índices pequeños
	2099	Cu(211)
	2115	Cu(755)
	2185	iones Cu

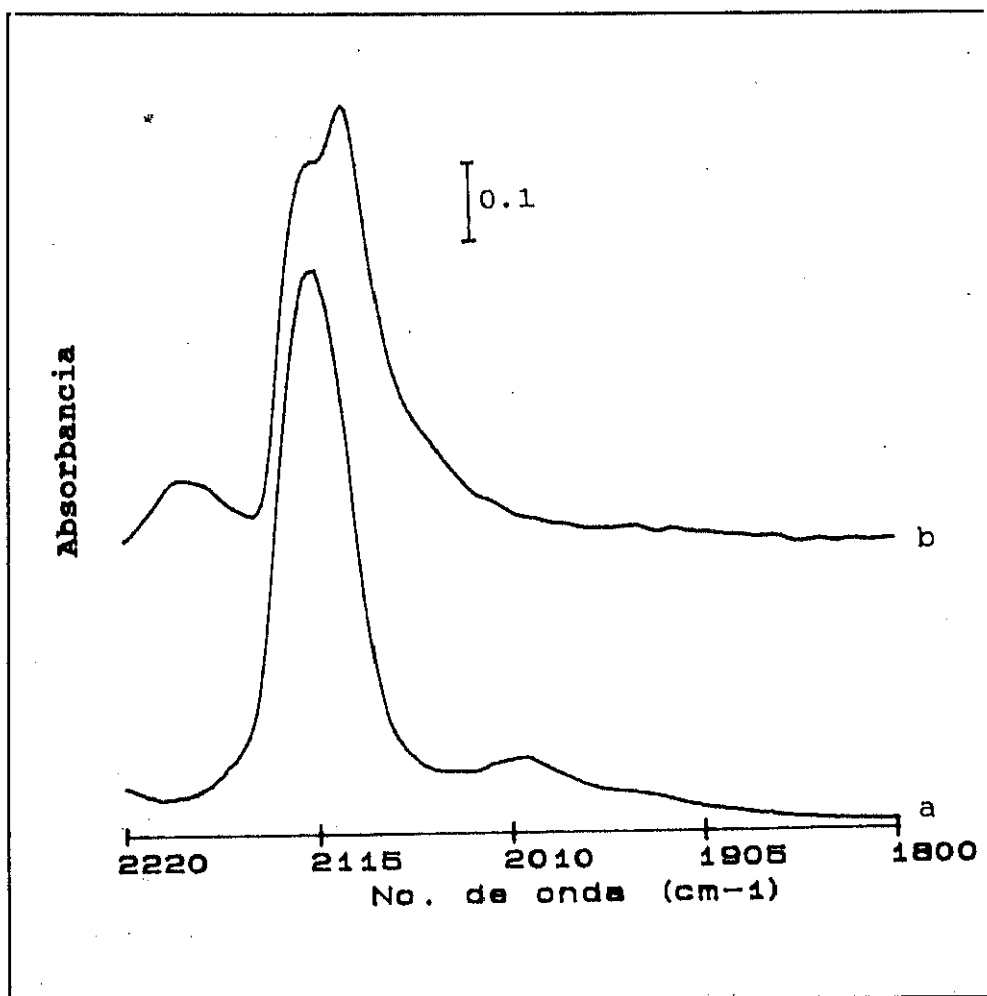


Fig. 5.4 Espectro FTIR de la adsorción de CO a 10 Torr y T.A. en los catalizadores reducidos Cu<sub>4</sub>Ce:(a) y Cu<sub>4</sub>Al:(b).

Tras la adsorción de CO el catalizador Cu<sub>4</sub>Ce muestra una gran banda a 2115 cm<sup>-1</sup>, muy semejante al modo de vibración de tensión de moléculas de CO adsorbidas sobre la superficie Cu(755)<sup>17</sup>, la cual básicamente corresponde a terrazas con orden local (111) y seis filas de átomos de anchura, separadas por saltos monoatómicos. Acompañando a dicho máximo este sistema presenta un

hombro a 2002 cm<sup>-1</sup>, que dada la ausencia de antecedentes tanto en catalizadores de Cu soportado como en monocristales de Cu, tentativamente se asigna a CO adsorbidos sobre iones de Cu insertos en el cerio. El catalizador Cu4Al, además de presentar la banda a 2115 cm<sup>-1</sup>, presenta otra de intensidad semejante centrada a 2099 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la adsorción sobre caras poco compactas (211), según Pritchard et al.<sup>23</sup>. Nótese que la asimetría de esta banda, más ancha en el lado de frecuencias bajas, indica que los planos que se exponen a la atmósfera gaseosa son aquellas con índices de Miller bajos, que dan lugar<sup>23</sup> a vibraciones de CO en el rango 2070-2050 cm<sup>-1</sup>. Finalmente, dicha muestra Cu4Al presenta un hombro a 2185 cm<sup>-1</sup>, que, de acuerdo con Anderson et al.<sup>18</sup>, corresponde a iones Cu insertos en alúmina.

En otra serie de experimentos similares se registraron los espectros IR correspondientes a la adsorción de NO a 10 Torr y T.A., también sobre ambos catalizadores. Estos espectros se obtuvieron en las mismas condiciones de operación que en el caso CO, y se presentan en las Fig. 5.5 y 5.6. En la Fig. 5.5 se recogen los espectros de la muestra Cu4Ce reducida inmediatamente después de la adsorción de NO (a), y a tiempos de 1 hora (b) y 3 horas (c), Cu4Ce oxidada (d) y Cu4Al reducida (e). Dicha Figura presenta la zona de frecuencias característica de NO neutro y positivamente cargado, NO<sup>+</sup>, donde se observan dos bandas a 2130 y 1865 cm<sup>-1</sup>, características de los modos de vibración de tensión<sup>9a</sup> de las especies NO<sub>2</sub> (tensión antisimétrica) y NO adsorbidos sobre Cu<sup>2+</sup> respectivamente. Estas bandas se desarrollan suavemente en la

muestra reducida Cu<sub>4</sub>Ce, mientras que en la Cu<sub>4</sub>Al alcanzan rápidamente una intensidad importante. Obsérvese que en el primer espectro presentado en esta Figura existe también una banda ancha cercana a 1800 cm<sup>-1</sup>, asignada en la literatura<sup>9b</sup> a la especie Cu<sup>1+</sup>-NO, que desaparece rápidamente. En el transcurso del experimento fueron observadas especies N<sub>2</sub>O gaseosas (2223 cm<sup>-1</sup>), pero no adsorbidas, por lo que en la Fig. 5.5 no se presenta el rango típico para la adsorción de dichas especies. En la Fig. 5.6 se presenta el rango de frecuencias 1800-1300 cm<sup>-1</sup>, en la que puede observarse la existencia de un número notable de bandas de adsorción. En esta Figura puede observarse el espectro de las muestras Cu<sub>4</sub>Ce y Cu<sub>4</sub>Al reducidas, (a) y (b) respectivamente, momentos después del contacto con NO.

Las frecuencias de los picos IR obtenidos para la muestra Cu<sub>4</sub>Ce se resumen en la Tabla 5.4 y pueden asignarse a especies de NO o productos de reacción del mismo; tales asignaciones se han realizado a partir de los datos de la literatura<sup>7,9,19,21</sup> y/o con la ayuda de los experimentos de Desorción Termoprogramada, tal como se detalla más adelante. Salvo el NO<sub>2</sub>, especie observada a la frecuencia de vibración 2130 cm<sup>-1</sup>, todas las demás especies superficiales detectadas por IR son estables frente a la evacuación a T.A. y, por consiguiente, son susceptibles de originar procesos de desorción a temperaturas superiores y ser detectadas en los experimentos TPD. Aquellas especies observadas que no son estables a temperaturas inferiores a las típicas de la reacción CO+NO, 523-573K, esto es, nitritos/nitratos/NO

**Tabla 5.4** Frecuencias IR (cm<sup>-1</sup>), en el rango 2000-1300 cm<sup>-1</sup>, obtenidas tras la adsorción de NO sobre la muestra reducida Cu4Ce y asignación de las mismas.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Referencia
1865	Cu <sup>2+</sup> -NO	7, 9b, 21
1798	Cu <sup>1+</sup> -NO	7, 9b, 21
1580	M <sup>n+</sup> -O <sub>2</sub> NO	19, 9b
1460	Cu <sup>2+</sup> -ONO	19, 9b
1405	Cu <sup>2+</sup> -ONO	19

adsorbidos sobre Cu<sup>2+</sup> y nitritos sobre el cerio, no juegan, según los trabajos de Oh y colaboradores<sup>20</sup>, ningún papel en la reacción que nos ocupa, por lo que no se les prestará mayor atención.

Tratando de conectar los resultados previamente expuestos con las propiedades catalíticas que estos materiales tendrían en las condiciones de temperatura que operan en la práctica durante la reacción CO+NO, se estudió la estabilidad térmica de las especies producidas en la adsorción/disociación de NO sobre los sistemas Cu4Ce, Cu4Al, así como sobre los soportes Ce10Al y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, realizando experimentos de TPD con seguimiento de los productos

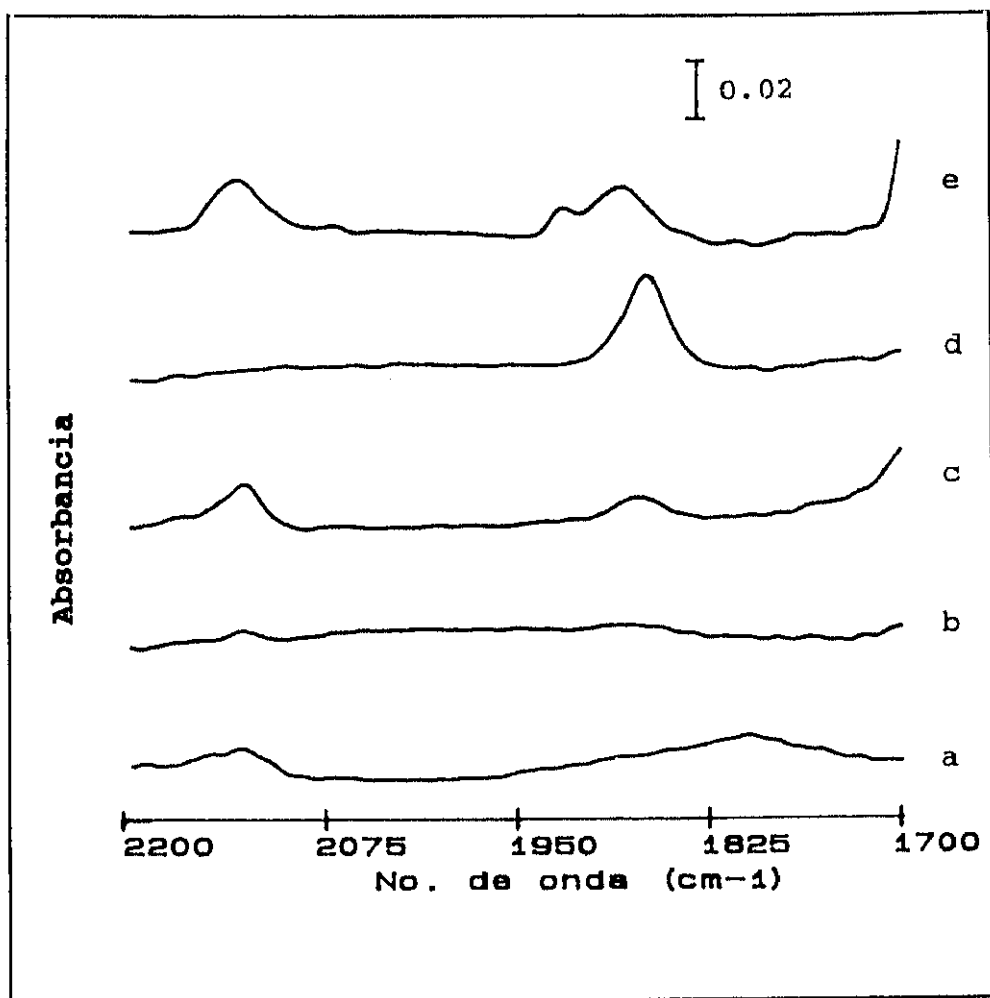


Fig 5.5 Espectros FTIR tras la adsorción de NO sobre la muestra Cu4Ce reducida (a: 5 min.; b: 1h; c: 3h), Cu4Al reducida (e: 5min.) y Cu4Ce oxidada (d).

desorbidos por espectrometría de masas, según puede verse en la Fig. 5.7. Para ello se redujeron los catalizadores en H<sub>2</sub> durante 1 hora a 723K, se sometieron a evacuación a 723K durante el mismo período de tiempo y finalmente se expusieron al NO, a 10 Torr, T.A., durante un tiempo de contacto de 30 minutos. Los

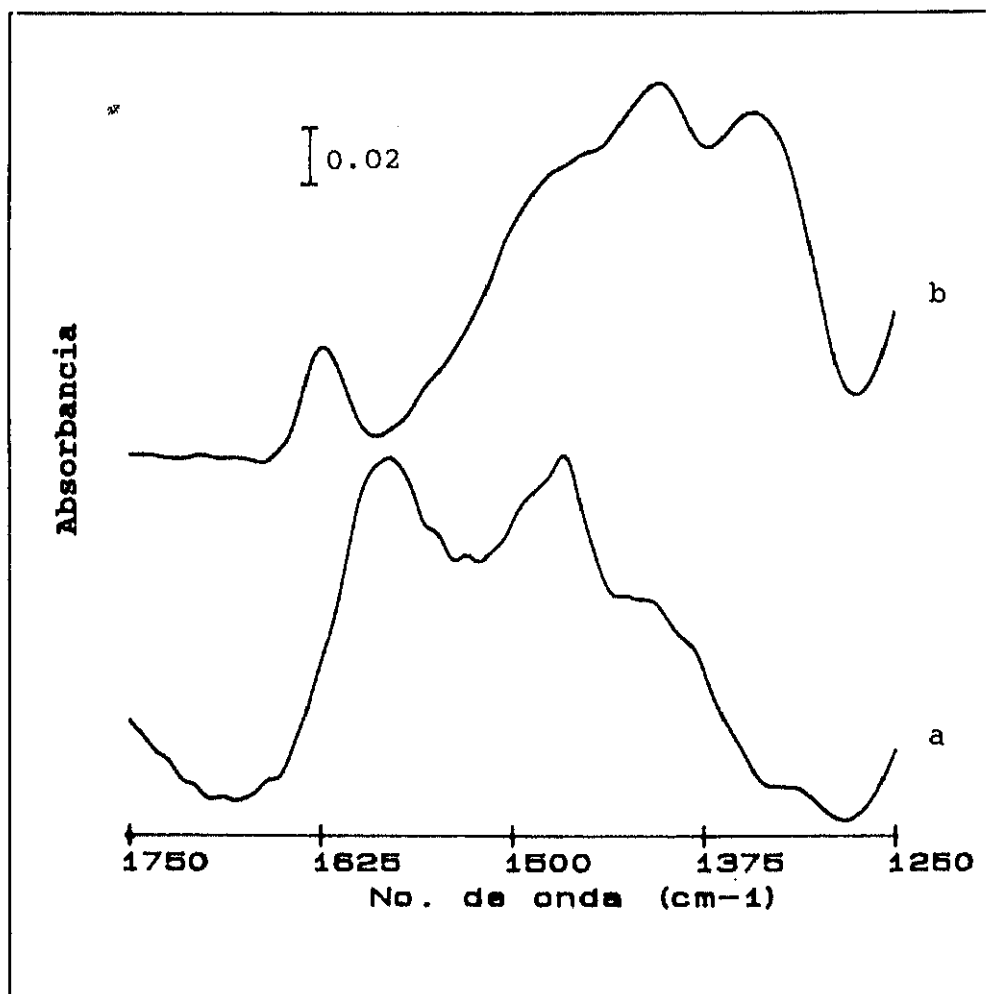


Fig. 5.6 Espectro FTIR (1800-1300 cm<sup>-1</sup>) tras la adsorción de NO a 10 Torr y T.A. sobre las muestras reducidas Cu<sub>4</sub>Ce y Cu<sub>4</sub>Al.

experimentos TPD se realizaron en vacío, sometiendo al catalizador a una rampa de 5K/min, y siguiendo las señales correspondientes a NO, Fig. 5.7.1, N<sub>2</sub>, Fig. 5.7.2, y N<sub>2</sub>O, Fig. 5.7.3.

La etapa siguiente consistió en el estudio IR de la acción de la mezcla equimolecular CO+NO sobre el catalizador Cu<sub>4</sub>Ce que se resume en las Fig. 5.8 y 5.9. La Fig. 5.8 muestra el rango de

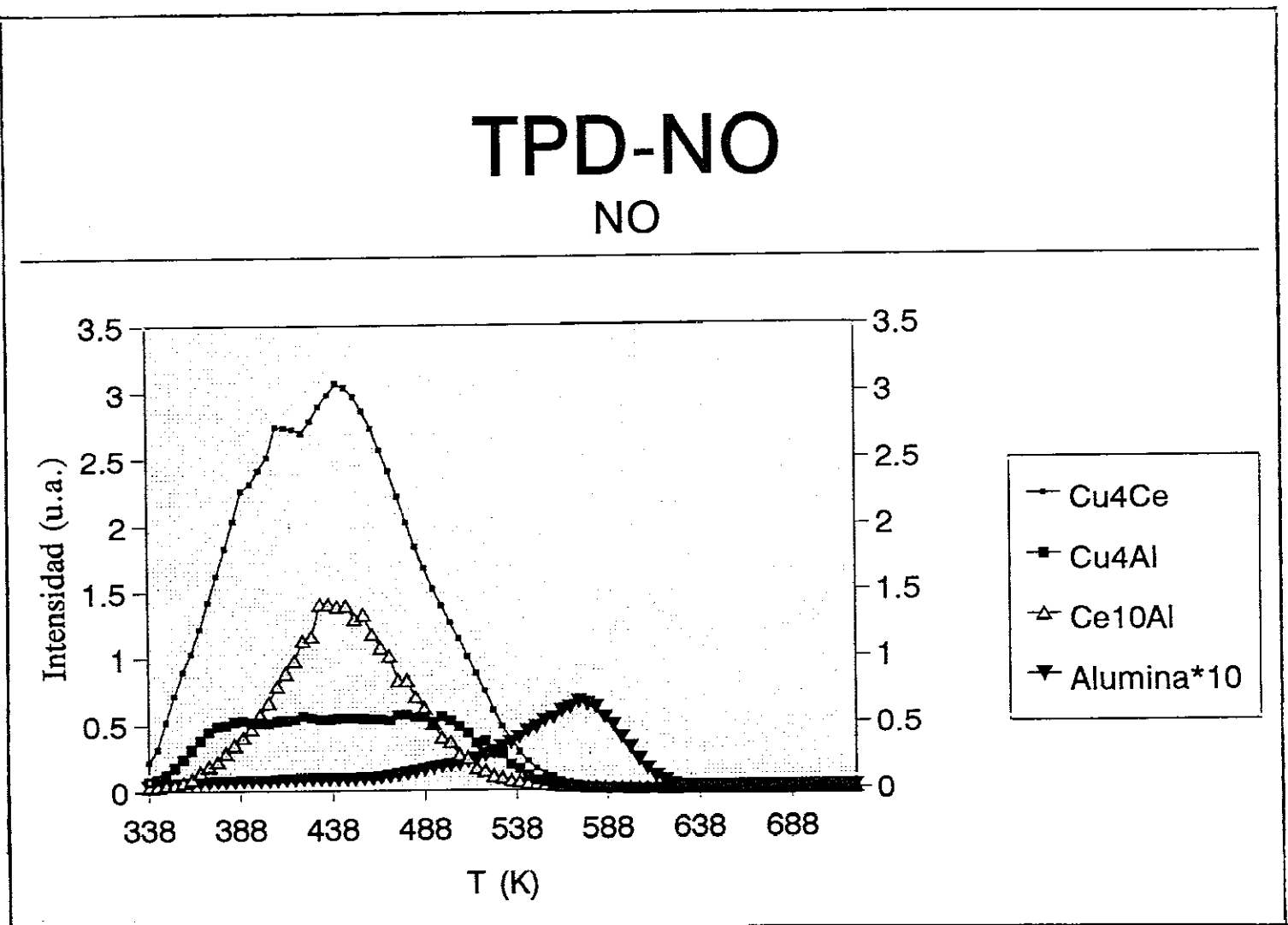


Fig. 5.7.1 Espectro de Desorción Térmica de NO desde los sistemas reductores: Cu4Ce, Cu4Al, Ce10Al y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

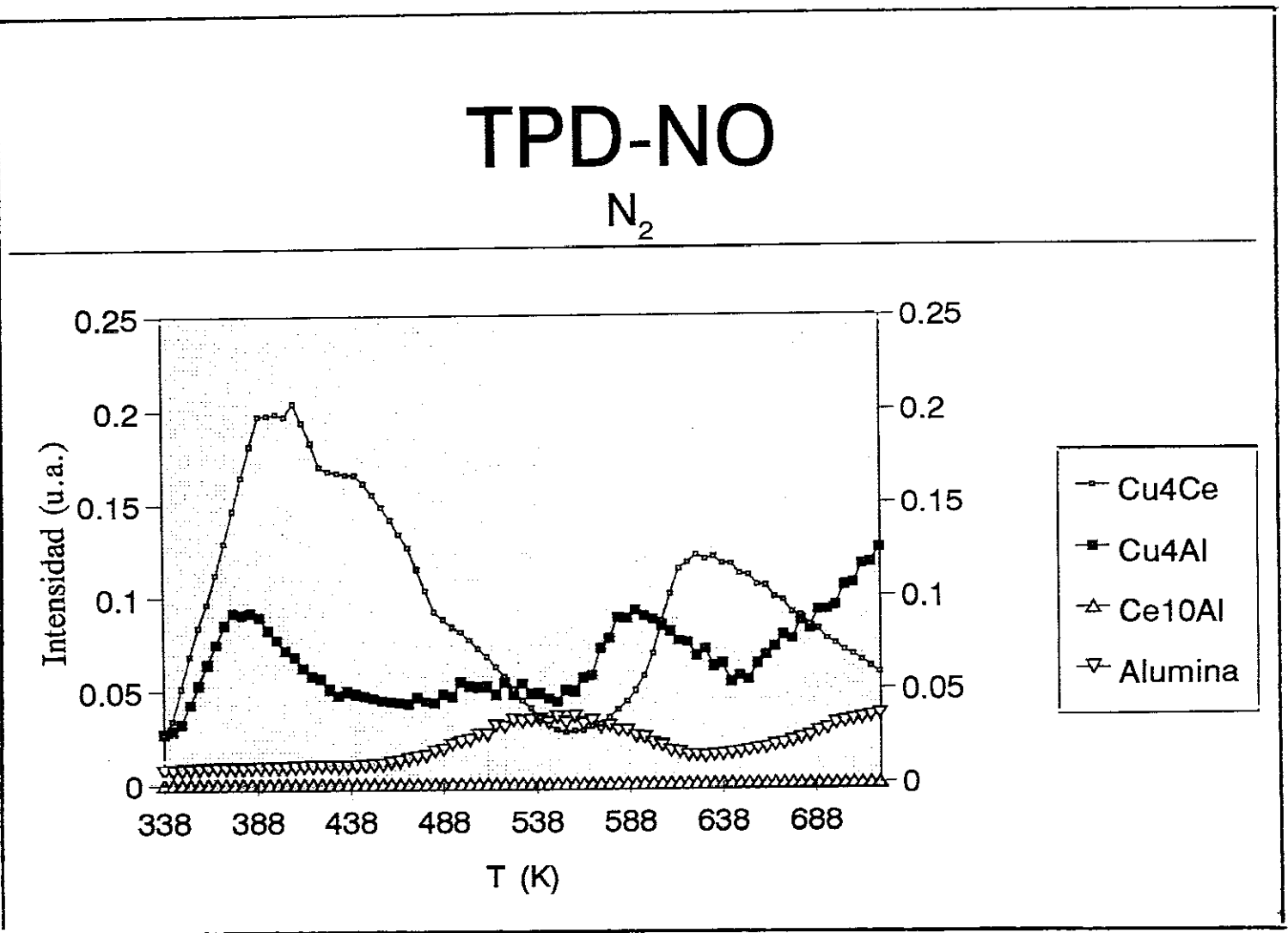


Fig. 5.7.2 Espectro de Desorción térmica de N<sub>2</sub> desde los sistemas reductores: Cu4Ce, Cu4Al, Ce10Al y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

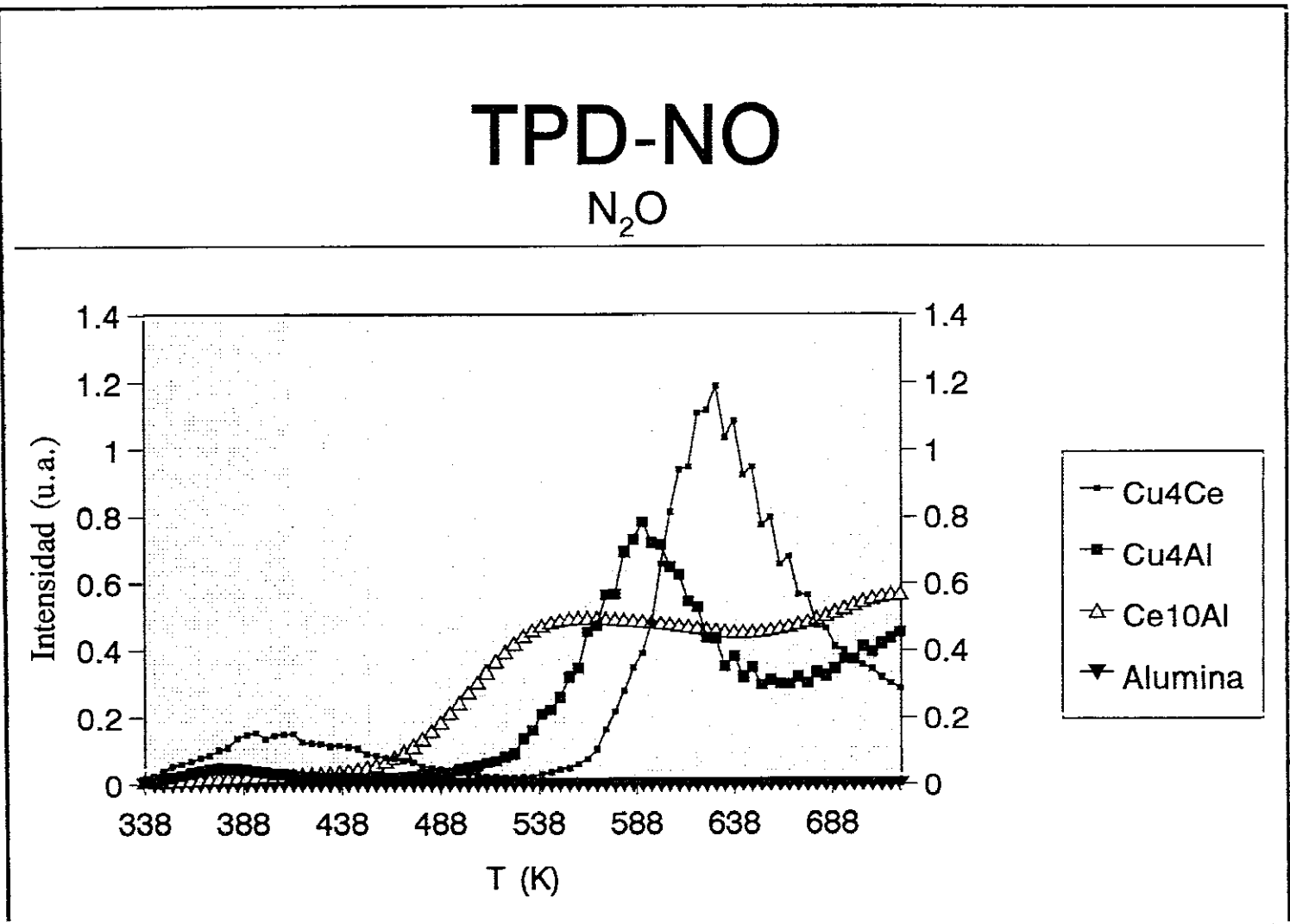


Fig. 5.7.3 Espectro de Desorción Térmica de N<sub>2</sub>O desde los sistemas reducidos: Cu4Ce, Cu4Al, Ce10Al y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

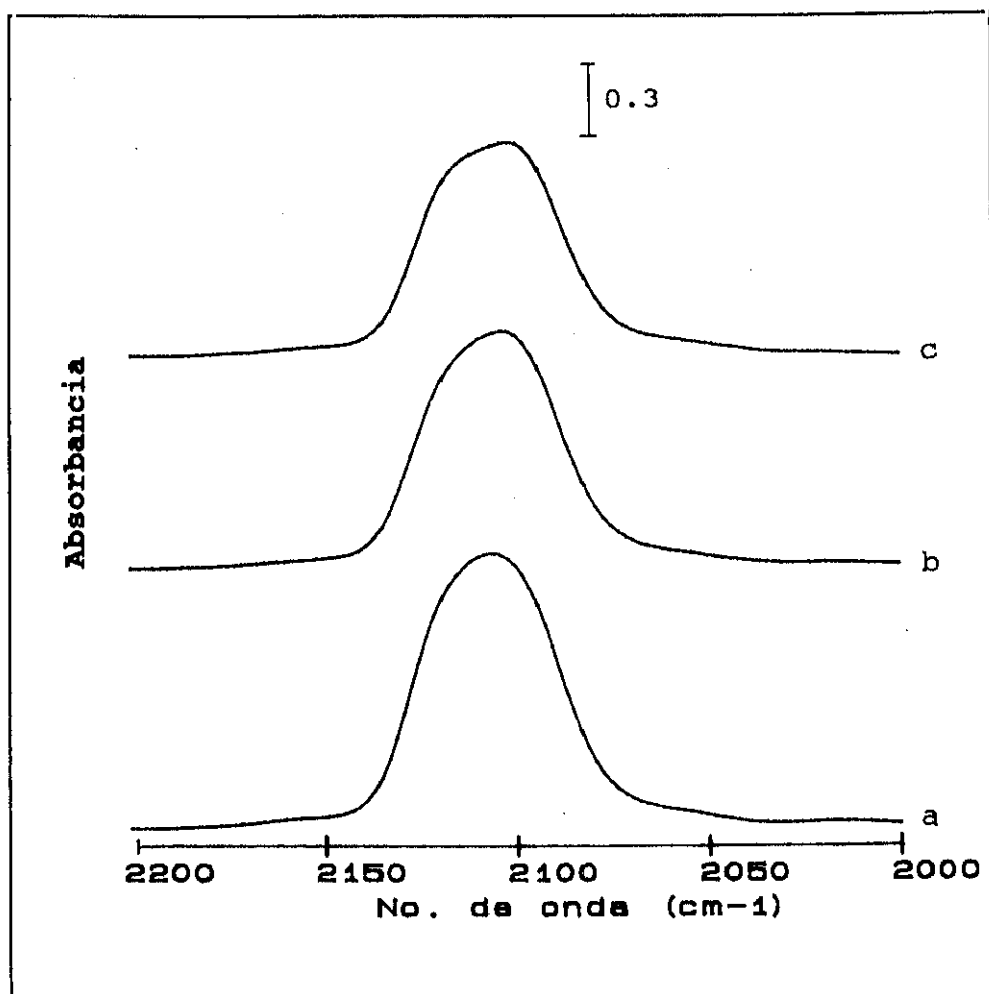


Fig. 5.8 Espectros FTIR tras adsorción de una mezcla (CO+NO) a 10 Torr y T.A. sobre la muestra Cu<sub>4</sub>Ce reducida (a: 5 min.; b: 1 hora; c: 3 horas).

frecuencias característico del modo de tensión C-O de especies adsorbidas sobre Cu, donde se observan dos máximos a 2117 y 2102 cm<sup>-1</sup>, mejor resueltos tras tiempos de contacto largos —espectros tomados después de 1 hora de contacto con la mezcla (b) y 3 horas (c)—, que se corresponden bien con los modos de tensión

observados para moléculas de CO adsorbidas en una superficie Cu(111) previamente tratada con oxígeno atómico<sup>21</sup>. La Fig. 5.9 presenta el rango de frecuencias correspondientes al modo de tensión N-O de especies resultantes de la adsorción de NO en los mismos sistemas y condiciones de la Fig. 5.8; en el que se observan varias bandas, alguna de las cuales desaparece

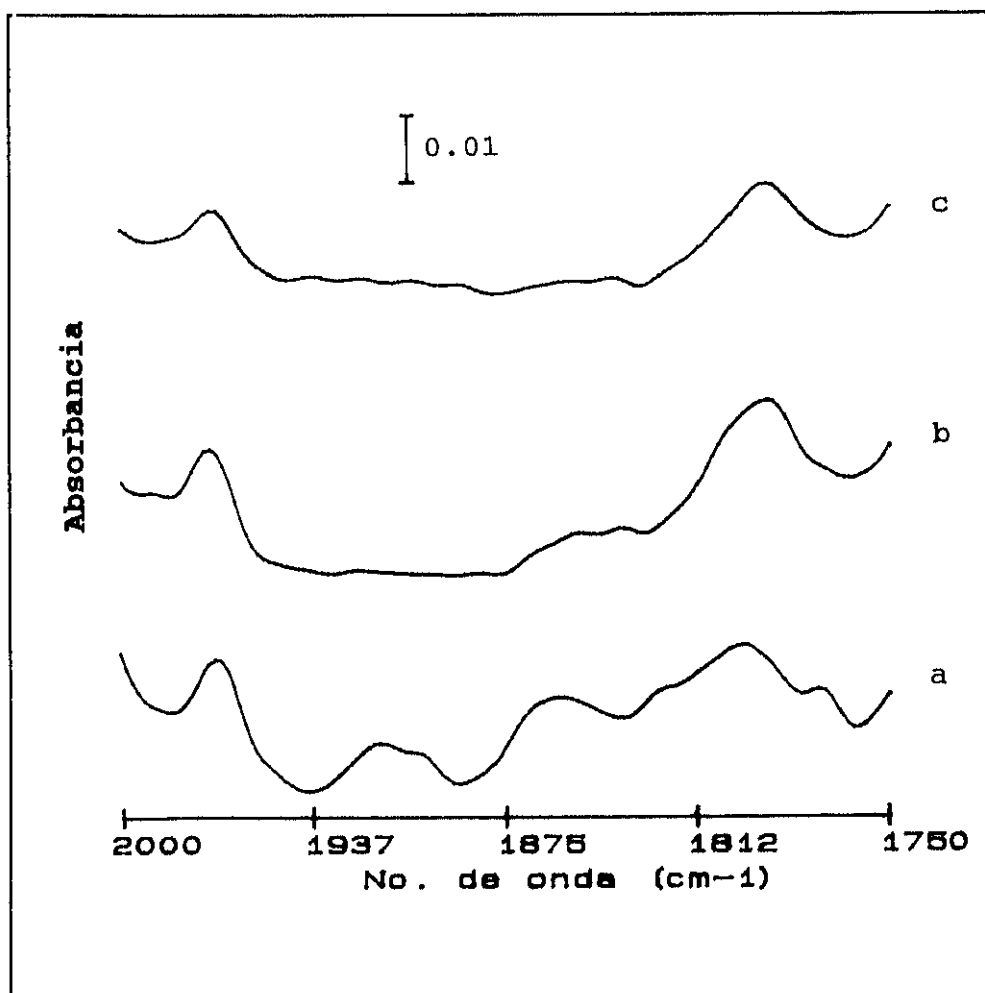


Fig. 5.9 Espectros FTIR tras adsorción de una mezcla (CO+NO) a 10 Torr y T.A. sobre la muestra Cu<sub>4</sub>Ce reducida (a: 5 min.; b: 1 hora; c: 3 horas).

rápida. Posiblemente, los dos picos más inestables, situados a 1918 y 1862 cm<sup>-1</sup>, correspondan a una única especie del tipo [Cu(NO)(CO)], como se ha propuesto para catalizadores de Rh en otras ocasiones<sup>18</sup>.

Por tanto, únicamente son dos las bandas estables después de una hora de contacto con la mezcla CO+NO. La primera se sitúa a 1971 cm<sup>-1</sup> y su asignación no resulta fácil pero, tentativamente, aquí se hace al modo de tensión de moléculas de CO adsorbidas sobre especies de Cu<sup>n+</sup> pero interaccionando también a través del átomo de oxígeno con el óxido de cerio, en virtud de los argumentos dados en la literatura para este tipo de situaciones<sup>22</sup>. La segunda banda aparece a una frecuencia de 1798 cm<sup>-1</sup> y corresponde<sup>9b</sup> a la especie Cu<sup>1+</sup>-NO, que ya aparecía fugazmente en la adsorción de NO, como puede verse en la Fig. 5.4.

Con el fin de intentar obtener información acerca del crecimiento y estado químico del óxido de cerio sobre la alúmina, se procedió a analizar la muestra Cu4Ce por microscopía y espectroscopía XPS, respectivamente. Por TEM (Transmission Electron Microscopy) se observó que el CeO<sub>2</sub> crece recubriendo, parcialmente, el soporte en forma de islas de pocas monocapas; utilizando SEM (Scanning Electron Microscopy) se estimó que el tamaño de dichas islas era aproximadamente de 1 μm.

El estado de oxidación del cerio tras el proceso de reducción se analizó a través de la integración del pico a 914 eV (v<sup>'''</sup>) incluido en el espectro Ce3d<sub>5/2</sub> XPS, empleando la calibración obtenida por Shyu et al.<sup>23</sup>, que ajustan los espectros obtenidos

**Tabla 5.5** Datos XPS. Porcentaje de Ce(IV) presente en la muestra Cu<sub>4</sub>Ce.

Tratamiento	$I_{V^{IV}}/I_{Ce3d}$ (%)	Ce(IV) (%)
Evacuación (T.A.)	12	100
Reducción 723K	8	60

a una combinación lineal de los espectros correspondientes a CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siguiendo el método sugerido por Platau<sup>24</sup>. Los resultados correspondientes se presentan en la Tabla 5.5. Debe señalarse que en la Ref. 23, la relación entre la cantidad de Ce(IV) y el valor de la razón  $I_{V^{IV}}/I_{Ce3d}$  se comporta linealmente, con lo que la utilización de este método resulta sumamente sencilla.

Inicialmente, resulta plausible que alguna de las diferencias observadas en la interacción entre el NO y los catalizadores bajo estudio pueda explicarse en función de cambios en el estado químico del NO adsorbido relativos a la posición de adsorción sobre el Cu metal, esto es, puedan ser debidas a la sensibilidad estructural de la adsorción/disociación de NO. Para analizar en qué medida esta hipótesis es posible, se han realizado cálculos teóricos Ab-initio SCF sobre modelos simples de las correspondientes especies adsorbidas, utilizando los métodos

descritos en la sección 2.1.2.2 y subsecciones para el análisis de las funciones de onda derivadas de dichos cálculos.

El estudio de la interacción NO/Cu se desarrolló tomando como substrato un modelo de la cara Cu(111), Fig. 5.10, puesto que ésta geometría es la dominante en la superficie metálica expuesta por el catalizador Cu<sub>4</sub>Ce, según los experimentos previos IR-CO.

En la Tabla 5.6 se presentan los parámetros geométricos del mínimo energético de adsorción, esto es, la distancia del átomo de N al plano superficial  $d_{\text{Cu-NO}}(\text{Å})$ , la distancia intramolecular  $d_{\text{N-O}}(\text{Å})$ , y el ángulo Cu-N-O,  $\theta$ (grados), según Fig. 5.10, y la energía de adsorción (Kcal/mol). Como es bien conocido, la energía es un observable pobremente descrito a nivel HF-SCF, por lo que se prefiere el cálculo de otros observables alternativos para la identificación de las especies experimentalmente observadas. En particular, y puesto que una parte sustancial de los datos experimentales conocidos han sido obtenidos por técnicas vibracionales, aquí se tratarán de calcular varios de los modos de vibración de las moléculas adsorbidas. Como se ha comentado en la sección 2.2.3, siempre que se dispone de una situación de referencia adecuada que permita minimizar los efectos producidos por la utilización de una base finita, lo más adecuado es expresar los modos vibracionales como desplazamientos respecto a la mencionada referencia; así, en la Tabla 5.6 se presenta el desplazamiento obtenido para el modo de tensión N-O, en  $\text{cm}^{-1}$ , respecto al correspondiente a la molécula libre calculado con la

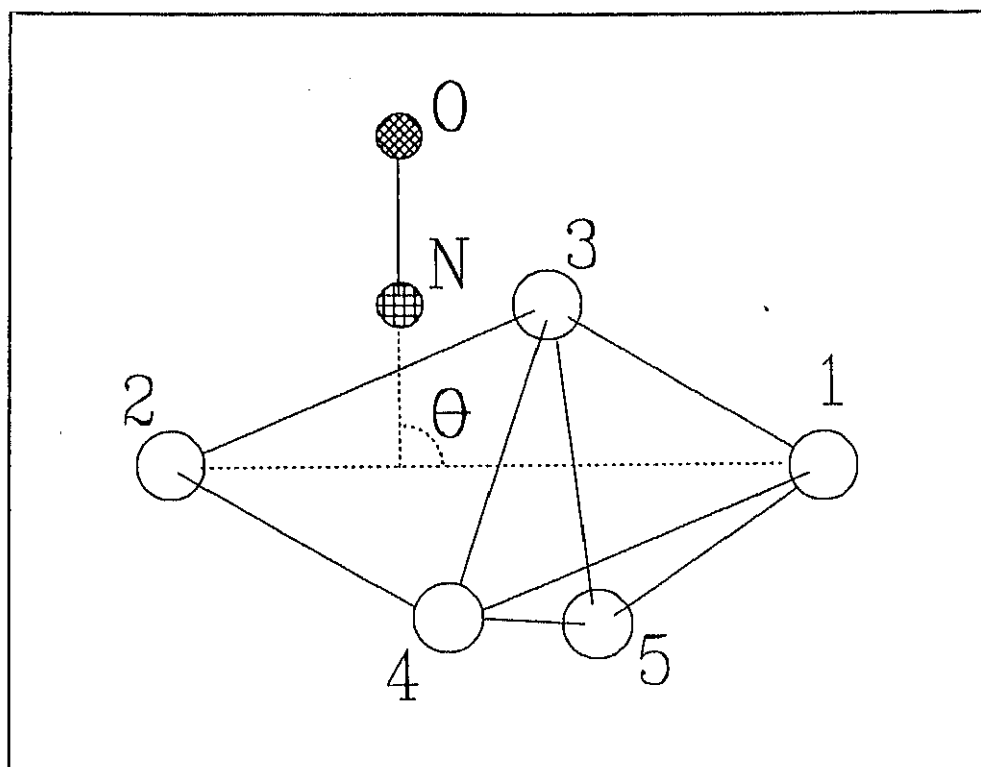


Fig. 5.10 Modelo geométrico Cu<sub>3</sub>(4,1)/NO para la adsorción de NO sobre la cara (111).

misma base. El modo de tensión Cu-NO y los parámetros geométricos y energéticos de dicho enlace Cu-NO también se incluyen en dicha Tabla.

Con el fin de explicar algunos datos vibracionales de la literatura que habrán de emplearse para establecer la relación entre estos cálculos mecanocuánticos y los datos experimentales obtenidos, también se realizaron otras simulaciones similares sobre distintas posiciones posibles de adsorción de O atómico resultante de la disociación de NO. Para ello se modelizó la

**Tabla 5.6** Parámetros geométricos, energía de adsorción y frecuencias vibracionales N-O (desplazamiento respecto a NO libre) y Cu-NO, correspondiente a NO adsorbido sobre las distintas posiciones de adsorción de la cara Cu(111).

Posición	Parámetros geométricos y energéticos				Parámetros vibracionales (cm <sup>-1</sup> )	
	d <sub>Cu-NO</sub> (Å)	d <sub>NO</sub> (Å)	θ (°)	E (Kcal/mol)	Δν <sub>N-O</sub>	ν <sub>Cu-NO</sub>
Mono-	1.90	1.24	50	-9.8	-467	450
Puente	1.87	1.28	11	-13.3	-713	-
Tri-	1.75	1.24	58	-12.4	-444	660

adsorción de oxígeno atómico sobre dos clusters, correspondientes a las posiciones tricoordinadas fcc, modelizada por el cluster Cu<sub>4</sub>(3,1), y posiciones tricoordinadas hcp, por el cluster Cu<sub>7</sub>(3,3,1). De esta manera, la Tabla 5.7 recoge las frecuencias de vibración calculadas para el modo de tensión Cu-O, junto a las experimentales observadas al exponer la superficie (111) a oxígeno atómico, como tal<sup>31</sup> y como el derivado<sup>28</sup> de la disociación de NO.

**Tabla 5.7** Frecuencias vibracionales del modo de tensión Cu-O (cm<sup>-1</sup>) para la adsorción de oxígeno en las posiciones tricoordinadas fcc y hcp de la cara Cu(111).

Resultados experimentales		Resultados teóricos	
O <sup>a</sup>	O/(NO) <sup>b</sup>	O/Cu <sub>4</sub> (3,1)	O/Cu <sub>7</sub> (3,3,1)
237	510	252	508

a) De Ref. 31.

b) De Ref. 28.

### 5.3 Discusión.

#### 5.3.1 Interacción Cu-NO.

Como ya se ha comentado en secciones previas de este capítulo, la adsorción de NO sobre Cu metálico es (parcialmente) disociativa. Los estudios de monocristales<sup>6</sup> señalan que el recubrimiento máximo de oxígeno y nitrógeno es menor de 0.5 para cualquier cara, por lo que hasta el momento en que la superficie alcanza la saturación, el estado de oxidación formal de los átomos de Cu superficiales debe describirse como +1. Es más, se conoce que sobre las caras (100) y (111) de Cu metálico se observan estructuras locales correspondientes a Cu<sub>2</sub>O, inmediatamente después de la adsorción de NO y/o de oxígeno atómico<sup>25</sup>.

De acuerdo con lo expuesto en el párrafo anterior, los experimentos XPS-Auger presentados en las Fig. 5.1 y 5.2 y Tabla 5.2, permiten observar que tras 1 minuto de contacto a T.A. con NO a 10 Torr --exposición claramente superior a de la necesaria para obtener el recubrimiento máximo citado-- **la especie superficial mayoritaria es Cu<sup>1+</sup>**. Acompañando a esta especie ambos catalizadores, Cu<sub>4</sub>Ce y Cu<sub>4</sub>Al, presentan un porcentaje cercano al 25% (Cu<sub>4</sub>Al) y 20% (Cu<sub>4</sub>Ce) de especies Cu<sup>2+</sup> ya desde los momentos inmediatamente posteriores a la adsorción del NO. Como se ha comentado en la sección 5.2, la energía de ligadura de dichos iones Cu<sup>2+</sup> tras calentar en vacío a 773K y permitir de este modo, según lo descrito por Friedman et al.<sup>26</sup>, la formación de

estructuras superficiales características de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir de Cu<sup>2+</sup> depositado sobre la alúmina, señala la formación de dicho compuesto tipo espinela en el catalizador Cu4Al; para el Cu4Ce, sin embargo, la energía de ligadura queda a medio camino entre la propia del CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y la obtenida inicialmente, más próxima a la del CuO. Esto significa probablemente, que el Cu se encuentra depositado sobre ambos componentes del soporte aunque, como más adelante veremos, existe una deposición mayoritaria en la ceria.

Puesto que los citados experimentos en monocristales<sup>6</sup> indican que una vez saturada la superficie y con independencia del plano expuesto se observa un período de incubación antes de que el oxígeno penetre en capas subsuperficiales, no es extraño que la oxidación completa del Cu, más propiamente, la cantidad de Cu<sup>2+</sup> observada por XPS, no progrese de modo importante durante la adsorción llevada a cabo en los experimentos mencionados, ya que el tiempo de contacto permitido antes de someter a la muestra a vacío para la realización de las medidas es relativamente corto.

Sin embargo, las experiencias IR en las que el catalizador está en una atmósfera de NO por varias horas, Fig. 5.4, permiten observar cómo avanza la oxidación; se evidencia entonces tal fenómeno por el aumento de la intensidad de la banda IR a 1865 cm<sup>-1</sup>, asignada en la literatura<sup>9a</sup> al complejo Cu<sup>2+</sup>-NO.

Respecto a los resultados IR conviene primero recordar, como han señalado Chiotti *et al.*<sup>27</sup>, que muestras con una alta dispersión de la fase activa, como lo son las muestras oxidadas aquí estudiadas, transmiten el haz IR incidente en una gran

proporción; mientras que, aquellas en las que el tamaño de partícula es del orden de nanómetros, como ocurre en las muestras reducidas aquí estudiadas, la luz que incide sobre la fase metálica apenas es transmitida y la radiación recibida por el detector corresponde mayoritariamente a fenómenos de reflexión múltiple.

En consecuencia, para interpretar correctamente los resultados experimentales IR en base a la comparación entre los catalizadores Cu4Ce y Cu4Al hay que tener presente que, si bien **en origen ambos son sistemas ultradispersos muy similares, con la reducción se llega a catalizadores que, aun presentando tamaños de partícula grande en ambos casos, se diferencian notablemente en dicho tamaño**, como muestra la amplitud de las señales XPS. Esto es así, **incluso tras la adsorción de NO**; a pesar de la redispersión mostrada por los datos XPS, el catalizador Cu4Ce retiene en ese momento la relación  $I_{Cu}/I_{Al}$  al 43% de su intensidad inicial (muestra original), mientras que Cu4Al sólo mantiene un porcentaje cercano al 20%. Es más, las acusadas diferencias morfológicas encontradas en el espectro IR de CO, Fig. 5.3 y Tabla 5.3, son una evidencia de que, efectivamente, las partículas de Cu presentes tras el tratamiento de reducción en ambos catalizadores tienen tamaños diferentes.

Por otra parte, una comparación (Cu4Ce/Cu4Al) apropiada habría de tener en consideración que el óxido de cerio es un fuerte absorbente de la radiación IR, de forma que la situación sería aún más favorable para el sistema Cu4Ce.

Aún con todos los problemas citados que inciden en su interpretación cuantitativa, los experimentos IR en la región de frecuencias de interés para esta discusión, Fig. 5.4, dejan patente que la evolución temporal de la intensidad de la banda correspondiente a la especie Cu<sup>2+</sup>-NO, frecuencia 1865 cm<sup>-1</sup>, es muy lenta en Cu4Ce respecto al sistema Cu4Al; no alcanzándose, por otra parte, la oxidación completa de la muestra a temperatura ambiente después de 3 horas de permanencia en atmósfera de NO, Fig. 5.5c y d. Obviamente, parte de la pérdida de intensidad de esta banda de absorción es debida directamente a la agregación producida en el tratamiento de reducción; sin embargo, una estimación sencilla (posiblemente, semicuantitativa) de la superficie metálica perdida en la muestra Cu4Ce, basada en la relación  $I_{Cu}/I_{Al}$  medida por XPS, Tabla 5.1, indica que aún corregida por la pérdida de área metálica, la intensidad de esta banda está muy lejos de alcanzar el valor esperado para la oxidación completa del sistema. Por consiguiente, es claro que el óxido de cerio produce una mejor dispersión de la fase activa que la alúmina.

Los resultados IR-CO previamente comentados sugieren que el diferente tamaño de partícula se debe a que en la muestra Cu4Ce existe una fuerte interacción entre el metal y el óxido de cerio que "fuerza" al Cu a crecer de una manera muy particular, presentando mayoritariamente superficies (111) escalonadas.

En resumen, los datos XPS/IR presentados sugieren que el proceso de oxidación del Cu por adsorción/disociación de NO se produce, para las partículas metálicas presentes en los

catalizadores aquí estudiados, de manera equivalente a lo ya conocido en monocristales, formándose inicialmente Cu<sup>1+</sup>, que tras la saturación de la superficie es oxidado hasta el estado Cu<sup>2+</sup>. La inclusión de un óxido reducible (ceria) en la formulación de un catalizador produce efectos sobre el tamaño y forma de las partículas metálicas, que desarrollan en su superficie terrazas con geometría local (111), lo que, finalmente, induce un comportamiento peculiar frente al NO. Sin embargo, la explicación de este último resultado no es trivial, ya que tanto la sensibilidad estructural de la disociación de NO como los posibles efectos del estado SMSI (decoración) pueden, en principio, inducir también esta fenomenología.

#### 5.3.1.1 Sensibilidad estructural.

La sensibilidad estructural de la disociación de NO sobre Cu metálico es, como se ha dicho, una característica peculiar del comportamiento frente a esta molécula de los sistemas catalíticos basados en Cu. Por otra parte, dicha sensibilidad estructural podría en principio ser la causa de las diferencias observadas entre los sistemas Cu<sub>4</sub>Ce y Cu<sub>4</sub>Al tras la adsorción de CO, toda vez que los espectros IR correspondientes ponen de manifiesto que éstos presentan diferentes planos de Cu metálico a la atmósfera gaseosa. Como se ha visto, el sistema Cu<sub>4</sub>Ce presenta una superficie semejante a la cara (755), la cual, junto con cierta densidad de escalones, está constituida mayoritariamente por áreas

de cara compacta (111) que, según los trabajos de Balkenende et al.<sup>6</sup>, disocia NO con una probabilidad tres órdenes de magnitud menor que el resto de las caras. Podría pues suceder que, incluso si el NO disocia sobre todas las superficies produciendo en todos los casos un estado de tipo Cu<sup>1+</sup>, la continuación de este proceso para formar Cu<sup>2+</sup> fuera más rápida en la muestra Cu4Al, que tiene una fracción importante de su superficie constituida por caras más abiertas.

Por tanto, es en principio posible que los distintos planos superficiales expuestos a la atmósfera gaseosa por los catalizadores Cu4Ce y Cu4Al justifiquen, al menos parcialmente, las diferencias de comportamiento encontradas entre ambos catalizadores frente a la adsorción/disociación de NO. Para analizar dicho comportamiento diferencial, supuesta la hipótesis de la sensibilidad estructural como fuente del problema, pueden emplearse los resultados del estudio teórico de la adsorción de NO sobre la cara Cu(111), que se ha resumido en la Tabla 5.6. El cálculo de las frecuencias vibracionales de los modos de tensión N-O y Cu-NO permitió identificar la especie Cu<sup>0</sup>-NO, observada a bajo cubrimiento mediante HREELS (High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy) por So et al.<sup>28</sup>, presentando un desplazamiento de -350 cm<sup>-1</sup> para la tensión N-O. Los valores obtenidos para el modo de tensión N-O mostraron que la especie adsorbida a bajo cubrimiento en la superficie Cu(111) se coordinaba a 1 ó 3 átomos de Cu. Por otra parte y dado que estos autores<sup>28</sup> observan otro pico a la frecuencia de 355 cm<sup>-1</sup>, asociada a la anterior de tensión N-O,

se calcularon también las frecuencias correspondientes al modo de tensión Cu-NO y al modo de flexión Cu-N-O para identificar la especie experimentalmente observada en el trabajo de la Ref. 28. Los cálculos relativos al modo de flexión resultaron con frecuencias muy bajas ( $<150\text{ cm}^{-1}$ ) no observables mediante la técnica HREELS; por consiguiente, el estudio se centró en los valores correspondientes a la tensión Cu-NO. Dado que para la adsorción mono- y tricoordinada se obtuvieron las frecuencias de 660 y 450  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, la especie obtenida experimentalmente a bajo cubrimiento se asignó a un NO adsorbido en la posición tricoordinada (fcc).

Un análisis de la naturaleza y propiedades del enlace de las especies experimentalmente observadas en las caras Cu(111) y Cu(100), asignadas según este trabajo y el realizado por Bagus et al.<sup>29</sup>, respectivamente, puede verse en la Tabla 5.8. La naturaleza y propiedades del enlace se estudiaron también mediante un análisis de población basado en el uso del operador de proyección  $P_{2\pi}$  para los orbitales  $2\pi$  del NO, y en la expansión de Taylor de orden dos (coeficientes  $M_1$  y  $M_2$ ) de las curvas de momento dipolar, según las definiciones dadas en la sección 2.1.2.2. De estos resultados se puede concluir que **no hay variación alguna apreciable en el carácter iónico/covalente del estado de adsorción de NO en ambas caras Cu(111) y Cu(100)** cuyos coeficientes de disociación de NO difieren en tres órdenes de magnitud. Nótese que esta semejanza en el estado de adsorción no es en modo alguno sorprendente en vista de los resultados de dicha Tabla 5.8, ya que

el enlace Cu<sup>0</sup>-NO resulta prácticamente iónico, con transferencia de 1 electrón desde el Cu metálico a los orbitales 2π de la molécula de NO. Por consiguiente, y dado que **un enlace iónico no implica mezcla de orbitales entre los fragmentos interactuantes, el NO adsorbido debe de tener propiedades electrónicas sin práctica dependencia de detalle de la posición de adsorción, o dicho de otro modo, el NO es activado por el Cu sin dependencia de la coordinación local.** Conviene aquí mencionar que, en acuerdo con lo anteriormente expuesto, un cálculo de las propiedades del enlace en las otras posiciones de adsorción, Monocoordinada y Puente, de la cara (111) demuestra que **el enlace es esencialmente iónico en todas las posiciones de adsorción**<sup>30</sup>, por lo que la conclusión dada en este párrafo adquiere aún mayor generalidad.

**Tabla 5.8** Parámetros geométricos y propiedades electrónicas calculadas para el enlace Cu-NO en las caras (111) y (100).

Cara	Parámetros geométricos			Propiedades enlace		
	d <sub>Cu-NO</sub> (Å)	d <sub>NO</sub> (Å)	θ (grados)	P <sub>2π</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
(111)	1.75	1.24	58	0.97	1.58	0.14
(100) <sup>a</sup>	1.98	-	30	0.97	1.56	0.11

a) De Ref. 29.

Por consiguiente, puesto que no es razonable basar la sensibilidad estructural de la disociación de NO en diferencias de estructura electrónica que provengan, a su vez, de diferencias en el orden de coordinación (O)N-Cu de dicha molécula adsorbida, es posible que, o bien se produzcan marcadas diferencias en la energía de activación de la disociación, o que la causa de tal hecho se encuentre en el estado final de los productos de disociación.

So et al.<sup>28</sup> sugieren que difícilmente la energía de activación puede ser la causa del bajo coeficiente de disociación encontrado para la superficie (111), ya que a 180K todas las especies de NO existentes a saturación disocian dando oxígeno y nitrógeno atómicos en sus posiciones estables termodinámicamente. Es más, estos autores observan ya a 85K y para cubrimientos muy bajos, productos de disociación (N<sub>2</sub>O). Este resultado puede conectarse con las geometrías de adsorción que producen los mínimos de energía adsorción calculados aquí para las distintas posiciones de la cara Cu(111), puesto que, según puede verse en la Tabla 5.6, la geometría de adsorción del NO sobre la posición Puente sitúa la molécula casi paralela a la superficie, con una interacción O-Cu apreciable; es por ello prácticamente una vía abierta a la disociación y, muy posiblemente, corresponde al precursor de los productos de disociación observados a temperaturas bajas (85K). Es posible pues, que sea la distinta facilidad para pasar de la posición preferida, tricoordinada en el caso de Cu(111), monocoordinada en Cu(100), a otra de características parejas a la

posición Puente de la cara (111), lo que dé lugar a la diferencia de reactividad de ambas superficies para la disociación de NO. Sin embargo, la baja temperatura a que se observa disociación total en la cara (111) no permite confirmar tal conclusión.

Por tanto cabe buscar una explicación alternativa para la sensibilidad estructural observada en la disociación de NO. Una posibilidad es que este efecto pueda tener relación con el estado de adsorción de los productos de la reacción, oxígeno y nitrógeno atómicos, si bien este último es, en parte importante, eliminado de la superficie como N<sub>2</sub>O y/o N<sub>2</sub>. Podemos pues buscar posibles efectos en los átomos de O que quedan sobre el Cu tras la disociación.

Una vez más, para interpretar este hecho podemos referirnos a los resultados HREELS de la Ref. 28; iniciada la disociación de NO a 85K, se observan dos nuevas pérdidas de energía situadas a 1040 y 510 cm<sup>-1</sup>. Obviamente, la segunda de ellas es la única que puede adscribirse al modo de tensión Cu-O. Sin embargo la adsorción de oxígeno atómico sobre la cara (111) induce<sup>31</sup> la aparición de una frecuencia a 237 cm<sup>-1</sup>, que, justamente, corresponde a la observada por So et al.<sup>28</sup> tras la disociación completa de las especies superficiales derivadas de la adsorción de NO a saturación. Esto es, parece que el oxígeno producido en los momentos iniciales de la disociación de NO no puede llegar a situarse en la posición más estable, posiblemente por estar ésta ocupada previamente por alguna especie adsorbida.

Los resultados de la Tabla 5.7 indican, efectivamente, que

el oxígeno ocuparía la posición tricordinada fcc en ausencia de NO, pero que, cuando éste está presente en la superficie, el oxígeno es forzado a situarse en la posición hcp, y sólo tras la disociación de esta especie NO, pasa nuevamente a la posición más estable.

Obviamente, este cambio de posición conlleva un coste energético que, por ejemplo, no se produce en la cara Cu(100), donde la especie de NO presente se adsorbe en la posición "on-top"<sup>29</sup>, mientras que la posición más estable del oxígeno atómico es la tetracoordinada<sup>32</sup>. Obsérvese también, que la explicación dada está en acuerdo con el hecho de que la disociación de NO deja de ser sensible a la estructura una vez producida la saturación de la superficie, tal y como experimentalmente observan Balkenende et al.<sup>6</sup>.

#### 5.3.1.2 Interacción metal-soporte.

De lo expuesto en el epígrafe anterior, es claro que la sensibilidad estructural de la disociación de NO sobre Cu metálico no justifica las diferencias de comportamiento en atmósfera de NO encontradas para los catalizadores Cu<sub>4</sub>Ce y Cu<sub>4</sub>Al, aún cuando ambos catalizadores presentan superficies notablemente distintas. Por consiguiente, cabe pensar que las marcadas variaciones en la interacción Cu-NO evidenciadas por XPS, IR y TPD-NO puedan ser explicadas, al menos parcialmente, en base a la interacción metal-soporte propiamente dicha. Esto es verosímil, puesto que la fase

metálica del catalizador que contiene el óxido reducible (CeO<sub>2</sub>) puede sufrir decoración tras la reducción a 723K, induciendo una mejor resistencia de las partículas metálicas a la oxidación por parte del NO, respecto a las existentes en Cu4Al. La hipótesis de este proceso de decoración se apoya, como se comentó en la sección 5.3.1.1, en la pequeña intensidad obtenida para la banda Cu<sup>2+</sup>-NO en IR; los resultados TPD-NO, si bien de manera menos directa, también apoyan esta conclusión. En efecto, podemos suponer que las especies adsorbidas formadas por activación del NO son las que desorben como N<sub>2</sub>O a temperaturas mayores de 450K. Entonces, si la correspondiente curva de desorción de N<sub>2</sub>O observada para el catalizador Cu4Al, se corrige por el factor correspondiente a la relación de áreas metálicas existentes entre los sistemas Cu4Ce y Cu4Al --estimado a través de las relaciones  $I_{Cu}/I_{Al}$  obtenidas por XPS que difieren en un factor 2.15-- la comparación de dicha curva con la del catalizador Cu4Ce indica que éste presenta menor número de tales especies, según puede verse en la Fig. 5.11.

Debe reconocerse de todas formas que, con los datos a nuestro alcance, no es posible analizar en detalle la génesis del estado SMSI en estos catalizadores. Únicamente podemos asegurar que el catalizador Cu4Ce cumple los requisitos usuales para poder generar este tipo de estado en el metal, ya que:

- el Cu debe encontrarse, mayoritariamente, en las cercanías del componente óxido de cerio. Puede deducirse que esto es así puesto que en la muestra Cu4Ce oxidada, en la que el metal está altamente disperso y todo él debe ser visible por XPS, según la Tabla 5.2

exhibe dos tipos de señales XPS atribuibles a Cu<sup>2+</sup>, una correspondiente a CuO, 933.3eV<sup>15</sup>, con un 75% del total de la señal XPS del Cu, y otra cercana a 935.2 eV<sup>16</sup>, asignable a CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que da cuenta del 25% restante, mientras que en la muestra Cu4Al el 100% de dicho Cu<sup>2+</sup> se encuentra como CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Evidentemente, este comportamiento indica que una importante fracción del Cu del catalizador que contiene el óxido reducible (CeO<sub>2</sub>) se encuentra depositado sobre dicho óxido. Esto quiere decir, que **el fenómeno de decoración es potencialmente realizable sobre un elevado tanto por ciento del Cu presente en la muestra Cu4Ce**. Nótese que si bien el proceso de reducción agrega la fase metálica y por consiguiente, proporciona a ésta cierta movilidad, el tamaño de las islas de CeO<sub>x</sub>, medido por SEM es algo mayor a 1μm, lo que ciertamente, es bastante mayor que el camino libre medio de un átomo de metal sobre una superficie de óxido.

- Por otra parte, es claro que en las condiciones experimentales de este trabajo existen óxidos CeO<sub>x</sub> inferiores (x<2), que, como se ha comentado reiteradamente, es la condición necesaria para la consecución del estado SMSI. De la Tabla 5.5 puede estimarse que sólo el 60% del cerio presente tras la reducción se encuentra en el estado de valencia propio de CeO<sub>2</sub> Ce(IV). En este caso, la alta área superficial del óxido de esta muestra permite que el tratamiento de reducción tenga una incidencia muy elevada; compárese, por ejemplo, con las muestras Pd/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiadas por Shyu et al.<sup>25</sup>, que tienen aproximadamente un 80% menos de área BET superficial y en las que la reducción del Ce al estado Ce(III)

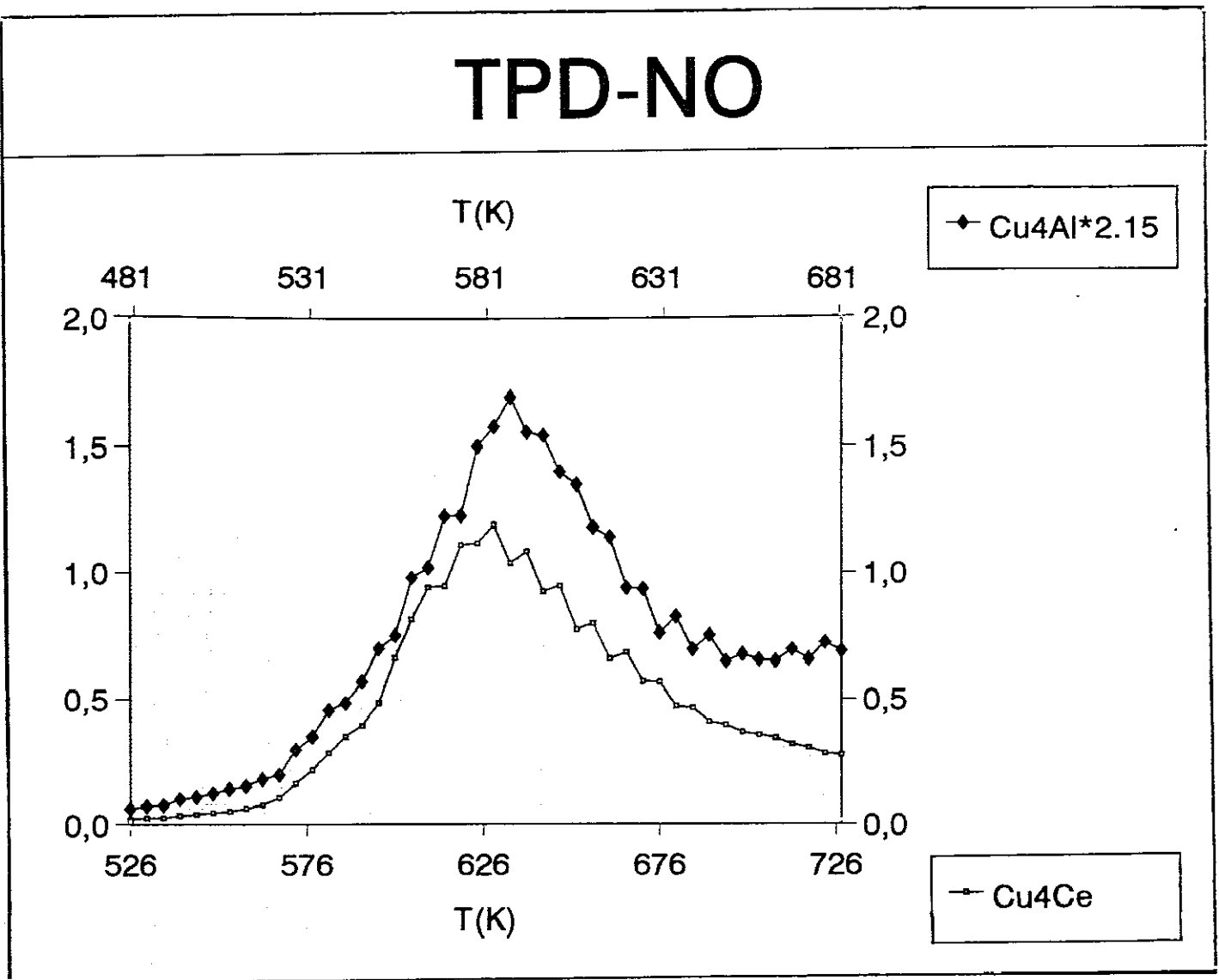


Fig. 5.11 Representación del pico TPD de desorción de N<sub>2</sub>O para Cu4Ce y Cu4Al.

### 5.3.2 Relación con las propiedades catalíticas.

A la hora de analizar los datos TPD de la Fig. 5.6 se observó, en primer lugar, que en las desorciones producidas a  $T \leq 500\text{K}$  se registra NO en todas los sistemas catalíticos y soportes empleados salvo alúmina, que es obviamente mucho menos reactiva; mientras que N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> sólo desorben en cantidades apreciables en aquellas muestras que contienen Cu. Esto indicaría que en ausencia del metal no se produce la ruptura del enlace N-O a baja temperatura. Dado que está comprobado que la adsorción de NO a T.A. sobre CeO<sub>2</sub> reducido da lugar a la formación de enlaces N-N, observándose una banda a 1090 cm<sup>-1</sup> atribuible a (cis)(Ce<sup>3+</sup>ON=NO-Ce<sup>3+</sup>)<sup>11</sup> (\*); dichos N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup> adsorbidos sobre el componente CeO<sub>x</sub> son, verosímilmente, las responsables de la desorción del N<sub>2</sub>O que se observa en la muestra Ce10Al a partir de 480K.

Por otra parte, la desorción de N<sub>2</sub>O, acompañada de una menor cantidad de N<sub>2</sub>, que presenta la muestra Cu4Al se produce a una temperatura apreciablemente superior a la correspondiente a Ce10Al. Esta temperatura coincide tanto con aquella a la que se produce la desorción de NO adsorbido sobre muestras de Cu<sup>1+</sup> soportado<sup>9b,21</sup>, como con la de movilización de especies nitruro (N<sup>δ</sup>) formadas sobre Cu metálico<sup>22</sup>. Por consiguiente, **el modelo más probable que justifique esta desorción de N<sub>2</sub>O implica una combinación de ambas especies, NO y N<sup>δ</sup>, para dar el mencionado producto que desorbe y/o sufre nueva reacción con el catalizador,**

---

(\*) Especie que en nuestros espectros no es discernible por causa tanto de un fondo de absorción muy fuerte en esa zona de frecuencias, como del alto número de contribuciones observadas.

oxidándolo más y generando el N<sub>2</sub> que acompaña al producto principal en la desorción.

Acerca de la naturaleza de la interacción Cu<sup>1+</sup>-NO en estas muestras, es posible obtener información mediante la energía de ligadura medida por XPS para el nivel N<sub>1s</sub>, que puede observarse en la Tabla 5.2. El valor de E<sub>1</sub>(N) tras un calentamiento moderado que permita eliminar especies débilmente adsorbidas en las muestras estudiadas, 399.8±0.1eV, es menor que la correspondiente a NO neutro (400.2eV)<sup>33</sup>, lo que señala que el NO adsorbido en estas superficies ha recibido densidad de carga negativa en ambos casos desde las especies de Cu, para dar NO<sup>δ-</sup> o incluso N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>=</sup>. El nitruro que se forma tras la disociación sobre Cu metal daría valores aún menores, cercanos a 399.0eV<sup>14</sup>, que aquí sólo son dominantes a temperaturas superiores de tratamiento, según la Tabla 5.2. Puesto que las especies hiponitrito no han sido nunca observadas por adsorción de NO sobre Cu, parece más probable que la especie de N que corresponde a la mayoritariamente observada por XPS sea NO<sup>δ-</sup> sobre estados Cu<sup>1+</sup>, lo que indica que, ciertamente, **este estado del Cu es capaz de activar la molécula de NO**. En perfecto acuerdo con ello, los resultados preliminares de un estudio teórico de la adsorción de NO sobre la cara Cu<sub>2</sub>O(111), actualmente en fase avanzada de desarrollo<sup>34</sup>, **evidencia que el enlace Cu<sup>1+</sup>-NO es fuertemente covalente pero conteniendo, además, cierta contribución iónica que origina una transferencia de carga neta de, aproximadamente, 0.2 electrones desde el Cu<sup>1+</sup> a uno de los orbitales 2π del NO**.

Nótese que tal especie Cu<sup>1+</sup>-NO debería contribuir al espectro IR con una banda alrededor de 1800 cm<sup>-1</sup> asignable al modo de tensión N-O. Sin embargo, recordamos que en la Fig. 5.4 sólo se observa esta banda IR para períodos muy cortos de contacto con NO, que son los aquí usados en XPS, y sólo en presencia de un reductor, CO, dicha banda es visible durante períodos largos, lo que evidentemente indica que esta especie desaparece progresivamente por oxidación profunda del Cu. Debe mencionarse, de todas formas, que la baja intensidad de la banda a 1798 cm<sup>-1</sup> podría deberse, como se ha comentado en la sección 5.3.1, a que esta absorción es muy débil para cualquier especie (y en especial, para las minoritarias, como es el caso en ausencia de CO) adsorbida sobre partículas metálicas grandes.

Resumiendo, la interacción de NO con superficies de Cu hace que, a las temperaturas de interés para la reacción CO+NO, existan NO, N y O (sub- y superficial) adsorbidos sobre el Cu, y especies hiponitrito en el óxido de cerio. Los resultados TPD-NO muestran que dichas especies (posiblemente con excepción del oxígeno adsorbido) son reactivas en el rango de temperaturas 523-573K y pueden ser liberadas de la superficie por reacción. Un punto interesante a destacar es que, para ser activado, el NO no disociado presente en reacción debe estar adsorbido sobre Cu<sup>1+</sup> y no sobre Cu<sup>2+</sup>; por tanto, dado que la adición de ceria dificulta la progresión de la oxidación del Cu por NO desde el estado +1 al +2, el catalizador Cu<sub>4</sub>Ce podría presentar, en principio, mejores rendimientos en la reducción de NO.

rendimientos en la reducción de NO.

Los datos TPD muestran, sin embargo, que la eliminación de N<sub>2</sub>O se produce en la muestra Cu4Ce a temperaturas superiores que en cualquiera de las otras. El hecho de que la desorción de esta molécula no se observe a las temperaturas en que el soporte Ce10Al lo produce a partir de N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, no resulta demasiado extraño pues el N<sub>2</sub>O producido en el soporte podría ser adsorbido por el Cu, a tales temperaturas, tan pronto como se liberara de la fase óxido de cerio. Llama la atención el hecho de que se necesite una temperatura apreciablemente superior a la que corresponde a la muestra Cu4Al. Es de notar, por otra parte, el que esta diferencia de temperaturas está plenamente de acuerdo con los datos de energía de ligadura N<sub>1s</sub> por XPS, los cuales muestran que el paso de una situación con especies N adsorbidas mayoritariamente en forma de NO<sup>δ</sup> a la de N<sup>δ</sup>, se produce a T>573K en Cu4Ce y a T≤573K en Cu4Al. Por consiguiente, parece que los datos obtenidos indican la posibilidad de que exista la desorción final de N<sub>2</sub>O esté afectada por una interacción Cu-CeO<sub>x</sub>, probablemente producida por el cubrimiento de la partícula de Cu mediante especies CeO<sub>x</sub> (efecto SMSI). Este fenómeno podría entonces dificultar la movilidad de las especies NO<sup>δ</sup> y/o N<sup>δ</sup> superficiales. La existencia de tal recubrimiento, en su aspecto de puro bloqueo de la superficie metálica, había sido sugerida en alguna medida por los datos TPD de la Fig. 5.11, discutidos anteriormente.

A la hora de trasladar estos resultados a la interpretación de los fenómenos que tienen lugar en la práctica real de la

catalizador Cu<sub>4</sub>Ce a una mezcla equimolecular CO+NO no produce, según se puede observar en la Fig. 5.8, ninguna señal IR en el rango 2130-2175 cm<sup>-1</sup>, esto es, no se observan especies Cu<sup>2+</sup>-CO. Es más, en la Fig. 5.9 se manifiesta la existencia del complejo Cu<sup>1+</sup>-NO, con una banda situada a 1798 cm<sup>-1</sup>, y no se observan especies correspondientes a la adsorción sobre Cu<sup>2+</sup> (1865 cm<sup>-1</sup>).

Evidentemente, sucede que el CO captura el oxígeno proveniente de la ruptura del NO, formando CO<sub>2</sub> que puede observarse en la fase gas en los experimentos IR, e impidiendo la progresión de la oxidación del metal. A fin de transferir estos resultados a las condiciones reales de reacción, en principio, lo único importante a considerar es que el poder reductor del CO aumenta notablemente desde 300K hasta las temperaturas usuales de reacción, 523-573K; de forma que, si bien la especie visible en nuestros resultados es Cu<sup>1+</sup>, en las condiciones reales de temperatura y composición gaseosa de reacción también podría existir incluso Cu<sup>0</sup>. Es más, los únicos datos cinéticos completos que existen en la literatura sobre<sup>20</sup> la reacción CO+NO señalan que la superficie del metal se encuentra mayoritariamente cubierta por N y NO, pero no por O. Esto es, parece que el funcionamiento del Cu podría basarse en un ciclo redox, oxidándose hasta Cu<sup>1+</sup> al contactar con NO, y reduciéndose posteriormente por el CO.

En relación con estos comentarios, es importante señalar que el óxido de cerio produce, como hemos visto en este capítulo, tanto la decoración de la fase activa como un crecimiento específico de ésta sobre el óxido. Ambos efectos tendrían

---

probablemente una incidencia singular en la reacción CO+NO, ya que el primero está relacionado con el comportamiento del sistema a través de la sensibilidad estructural de la disociación de NO, mientras que el segundo protege a la fase metálica de la progresión de la oxidación desde la especie activa Cu<sup>1+</sup> a la inactiva Cu<sup>2+</sup>, si bien puede dificultar la movilidad de especies adsorbidas así como reducir el número de éstas. Conviene destacar que la decoración puede actuar por simple bloqueo físico, como hasta ahora venimos comentando, o promoviendo su disociación, como han señalado Kudo et al.<sup>35</sup>, y en este trabajo se ha observado para el caso del CO en los sistemas con Ti o V. Ello no es particularmente importante en el caso de Cu<sup>0</sup>, dada la facilidad con que este estado activa y rompe la molécula de NO aún en las caras menos activas, pero debe cobrar mayor importancia en el caso de que la especie que produce la disociación sea Cu<sup>1+</sup>.

**5.4 Referencias.**

- [1] T. Ohara, "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", Ed. R.L. Klimish, J.G. Larson, Plenum, London (1975)
- [2] J. Blanco, J.F. García de la Banda, P. Avila, F. Melo, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4789 (1986)
- [3] S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal.*, **70**, L1 (1990)
- [4] F. Kapteijn, S. Stegenga, N.J.J. Dekker, J. Bijsterbosch, A. J. Moulijn, *Catal. Today*, **16**, 273 (1993)
- [5] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57 (1991)
- [6] a) R. Balkenende, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, *Appl. Surf. Sci.*, **37**, 189 (1989)
- b) R. Balkenende, H. den Daas, M. Huisman, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, *Appl. Surf. Sci.*, **47**, 341 (1991)
- c) R. Balkenende, R. Hoodegan, T. de Beer, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, *Appl. Surf. Sci.*, **55**, 1 (1992)
- [7] W.K. Hall, J. Vaylon, *Catal. Lett.*, **15**, 311 (1992)
- [8] M. Shelef, *Catal. Lett.*, **15**, 305 (1992)
- [9] a) R. Hierl, H.-P. Urbach, H. Knözinger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 335 (1992)
- b) Y. Li, W.K. Hall, *J. Catal.*, **129**, 202 (1991)
- [10] H.C. Yao, Y.F. Yu-Yao, *J. Catal.*, **86**, 254 (1984)
- [11] M. Niwa, Y. Furukawa, Y. Murakami, *J. Colloid Interf. Sci.*, **86**, 260 (1982)

- 
- [12] J. Cunningham, S. O'Brien, J. Sanz, J.M. Rojo, J. Soria, J. L.G. Fierro, *J. Molec. Catal.*, **57**, 379 (1990)
- [13] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. le Normand, E. Quéméré, G. Noël, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1601 (1991)
- [14] W.C. Hecker, R.B. Poreman, en "Catalysis and Automotive Pollution Control", Elsevier, Amsterdam (1987)
- [15] "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer (1978)
- [16] Y. Fu, Y. Tian, P. Lin, *J. Catal.*, **132**, 83 (1991)
- [17] J. Pritchard, T. Catterich, R.K. Gupta, *Surf. Sci.*, **83**, 1 (1975)
- [18] J.A. Anderson, G.J. Millar, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 571 (1990)
- [19] G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Catal.*, **72**, 303 (1981)
- [20] a) C.H.F. Peden, D.W. Goodman, D.S. Blair, P.J. Berlowitz, G.B. Fisher, S.H. Oh, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1563 (1988)  
b) S.H. Oh, G.B. Fisher, D.W. Goodman, *J. Catal.*, **100**, 360 (1986)
- [21] P. Hollins, J. Pritchard, *Surf. Sci.*, **134**, 91 (1983)
- [22] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35**, 127 (1993)
- [23] J.L. Shyu, K. Otto, W.L.H. Walkings, G.W. Graham, R.K. Belitz, H.S. Gandhi, *J. Catal.*, **114**, 23 (1988)
- [24] A. Platau, Ph. D. Thesis, Linköping University, Sweden (1982)

- 
- [25] a) J. Haase, H.-J. Kuhr, *Surf. Sci.*, **203**, L695 (1988)  
b) F. Jensen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, *Surf. Sci.*, **269/270**, 400 (1992)  
c) J.C. Boulliard, J.L. Domange, M.P. Sotto, *Surf. Sci.*, **165**, 434 (1986)  
d) H.C. Zeng, R.A. McFarlane, R.N.S. Sodhi, K.A.R. Mitchell, *Can. J. Chem.*, **66**, 2054 (1988)
- [26] R.M. Friedman, J.J. Friedman, F.W. Litle, *J. Catal.*, **55**, 10 (1978).
- [27] G. Chiotti, F. Boccuzzi, A. Chiorino, *Surf. Sci.*, **187**, 553 (1986)
- [28] S.K. So, R. Franchy, W. Ho, *J. Chem. Phys.*, **95**, 1385 (1991)
- [29] P.S. Bagus, C.J. Nelin, Ph. Avouris, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 701 (1987)
- [30] M. Fernández-García, J.C. Conesa, F. Illas, *Surf. Sci.*, **280**, 441 (1993)
- [31] L.H. Dubois, *Surf. Sci.*, **119**, 399 (1982)
- [32] F. Illas, M. Bachs, J. Rubio, J.M. Ricart, *J. Chem. Phys.*, **91**, 5466 (1989)
- [33] D.W. Johnson, M.H. Matloob, M.W. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **75**, 1393 (1978)
- [34] M. Fernández-García, J.C. Conesa, F. Illas, resultados preliminares.
- [35] A. Kudo, M. Steinberg, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T.E. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White, *J. Catal.*, **125**, 565 (1990)

## **VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES.**

\* En este trabajo se han estudiado los fenómenos de interacción metal-soporte en sistemas modelo y catalizadores metálicos soportados. Las fases metálicas correspondientes estuvieron constituidas por distintos metales de transición, Pt, Rh y Cu, que se soportaron sobre óxidos reducibles de metales de transición,  $TiO_x$ ,  $VO_x$  y de elementos lantánidos,  $CeO_x$ ; comprendiendo la preparación de los siguientes sistemas:

- Pt(111)/ $TiO_x$ ,  $0 \leq x \leq 2$
- Rh/ $VO_x/SiO_2$ ,  $1 < x \leq 2.5$
- Cu/ $CeO_x/Al_2O_3$ ,  $1.5 \leq x \leq 2$ , y Cu/ $Al_2O_3$

La investigación se ha centrado en la caracterización estructural de los respectivos sistemas, desarrollando una experimentación basada en la utilización de técnicas espectroscópicas de radiación sincrotrón, como (S)EXAFS, NEXAFS y UPS (de reciente introducción en el estudio de este tipo de sistemas complejos), apoyadas por otras más convencionales dentro de la ciencia de superficies, como son LEIS y XPS.

\* Se ha analizado la influencia que dicha interacción metal-soporte ejerce sobre:

\*\* las propiedades de adsorción de moléculas diatómicas de interés en procesos catalíticos, concretamente, la adsorción de CO en los sistemas Pt(111)/TiO<sub>x</sub> y Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, y la adsorción de NO en el sistema Cu/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\* las propiedades catalíticas que los sistemas presentan en relación con la hidrogenación de CO (síntesis de Fisher-Tropsch) en Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, y con la reacción (NO+CO) en Cu/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\* las propiedades morfológicas y geométricas de la fase metálica soportada en los sistemas Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> y Cu/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La experimentación correspondiente ha hecho uso de técnicas espectroscópicas ARUPS y FTIR, y Desorción Térmica Programada-Espectrometría de masas.

El comportamiento del sistema Cu(metal)/NO se ha modelizado mediante la aplicación de cálculos mecanocuánticos Ab-initio con Pseudopotenciales, con el objeto de analizar la sensibilidad estructural del proceso de disociación del NO.

De estos estudios, con el apoyo de los precedentes bibliográficos, se han extraído las siguientes conclusiones:

**Para el sistema Pt(111)/TiO<sub>x</sub>:**

\* El crecimiento de especies TiO<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 2) sobre caras monocristalinas Pt(111) se produce en islas tridimensionales, con independencia del valor de x. Para Ti (x=0) las islas tienen aproximadamente igual dimensión en las direcciones paralela y perpendicular a la superficie. Las especies oxidadas TiO<sub>x</sub> (0 < x ≤ 2) se desarrollan mucho más en la dirección paralela, ocupando entre 4 y 6 veces más superficie del monocristal que el Ti metálico.

\* La adsorción de CO sobre los sistemas Pt(111)/TiO<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 2) tiene naturaleza disociativa a temperatura ambiente, siempre que las especies de Ti<sup>n+</sup> tengan un estado de oxidación n ≤ 2. El efecto de promoción de las especies Ti se interpreta mediante una transferencia de carga electrónica desde Ti<sup>n+</sup> al espacio π de la molécula de CO. Este efecto se traduce en una reducción de la energía de activación del proceso de disociación del CO.

\* Las especies TiO<sub>x</sub> (0 < x < 2) depositadas sobre el monocristal Pt(111) producen además una variación en la orientación del CO adsorbido respecto a la superficie, que es considerada como un efecto del campo eléctrico generado por las islas de TiO<sub>x</sub>.

---

**Para el sistema Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>:**

\* Los resultados indican que la interpretación del efecto del promotor en la actividad catalítica, basada en una disminución de la energía de activación del proceso de disociación del CO por formación de estructuras de enlace Rh-C-O-V<sup>2+</sup>, no es suficiente para la completa justificación de los resultados obtenidos; habiéndose observado adicionalmente una variación del número de centros activos para este proceso.

\* El aumento de la fracción C<sub>2</sub><sup>+</sup> en detrimento de la formación de metano producido durante la reacción de Fisher-Tropsch (CO+H<sub>2</sub>), se interpretó en base a la detracción de carga sufrida por una fracción del metal, a causa del "fuerte enlace" Rh-V<sup>n+</sup> surgido tras la reducción de las muestras. Este hecho produce dos efectos benéficos para la formación del enlace C-C: disminuye la repulsión de Pauli entre los fragmentos CH<sub>x</sub> interactuantes y disminuye la energía de activación del proceso de formación del enlace C-C por vaciado de los orbitales antienlazantes del mismo.

---

**Para el sistema Cu/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**

\* Una vez reducido, este catalizador sufre el proceso de oxidación por NO de manera análoga a la ya conocida para sistemas monocristalinos: la superficie del Cu metálico es oxidada rápidamente a Cu<sup>1+</sup>, en el mismo momento en que es contactada por el NO, siendo posterior y más lenta la progresión de la oxidación hasta el estado de Cu<sup>2+</sup>.

\* El análisis de la sensibilidad estructural de la disociación de NO sobre Cu metálico sugiere que el comportamiento de la cara (111), que presenta un coeficiente de disociación extremadamente bajo, puede estar basado en el estado de adsorción del oxígeno liberado en el proceso de ruptura del enlace N-O, que compite con la molécula de NO por los centros de adsorción en dicha cara.

\* Si bien la primera etapa de la reacción Cu<sup>0</sup>+NO tiene lugar independientemente de la presencia del óxido reducible, CeO<sub>x</sub>, la inclusión de éste dificulta la progresión de la oxidación del Cu<sup>1+</sup> hasta Cu<sup>2+</sup> por NO adsorbido. Este hecho se interpreta en base a los efectos que la decoración de la fase metálica pudiera producir, aunque debe considerarse que la morfología y dispersión de las partículas de Cu formadas se vió afectada por la presencia del promotor, lo que denota la existencia de una interacción específica entre el cobre y el óxido de cerio.