

Fábio Lofredo César e Abner de Siervo

Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas

Resumo

Catalisadores são importantes elementos na indústria química. Para melhor entender o processo catalítico, uma série de estratégias são utilizadas, entre elas estudar superfícies catalíticas modelo. Nesta iniciação científica estudou-se a adsorção de CO em Pt(111). As metodologias empregadas envolveram a aplicação de várias técnicas de análise, como o TPD (Dessorção Térmica Programada), LEED (difração de elétrons de baixa energia) e XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X). No processo utilizamos técnicas de preparação e de limpeza da amostra como o bombardeamento por íons de argônio (sputtering) e aquecimento por bombardeamento de elétrons (e-beam). Conseguiu-se reproduzir os processos descritos na literatura.

1- Introdução

A interação entre moléculas e diferentes superfícies é um problema fundamental para estudar diferentes fenômenos com impacto tecnológico, como por exemplo, oxidação, corrosão, catálise, etc. Podemos, em primeira aproximação, descrever a interação gás-superfície por potenciais do tipo Leonard-Jones (ex: forças de Van der Waals). Uma forma de determinar a energia de ligação de uma molécula à superfície pode ser feita por métodos termodinâmicos.

O conceito básico da espectroscopia de dessorção térmica envolve expor uma superfície a um gás e monitorar, por diferentes formas, as pressões parciais dos gases dessorvidos da superfície de interesse como função da sua temperatura. Consideremos a situação da figura 1 abaixo.

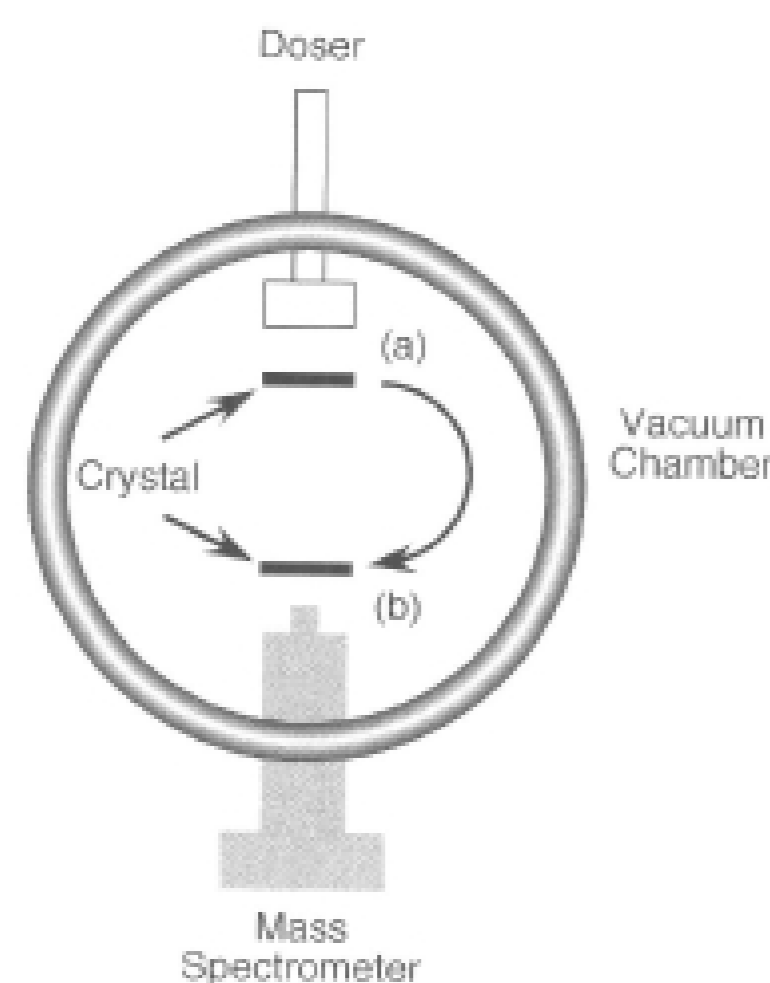


Figura 1- Esquemático para experimento TDS

O gás dessorve da superfície de interesse A_s a uma taxa dependente do tempo e da temperatura. Esta dependência temporal é fundamental porque a temperatura na amostra pode ser tipicamente controlada com precisão para variar como uma função linear no tempo: $T_s = T_0 + \beta t$, onde T_s é a temperatura da amostra no instante inicial e β é a taxa de aquecimento constante. No limite de altas velocidades de bombeamento, onde a influência da dessorção proveniente das paredes pode ser desprezada, é possível mostrar que a variação da pressão parcial de um determinado gás é dada por:

$$\Delta p = \frac{K_B T_g A_s}{S} r_{des}(t)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, T_g a temperatura de dessorção do gás em uma particular superfície A_s , e $r_{des}(t)$ é a taxa de dessorção no tempo que depende da cinética, uma função tipicamente exponencial com dependência na temperatura e energia de ligação das moléculas à superfície.

Um espectro típico de TDS é apresentado na figura 2. Neles podemos verificar a cinética complicada de dessorção de ciclo-pentano adsorvido em Ag(221).

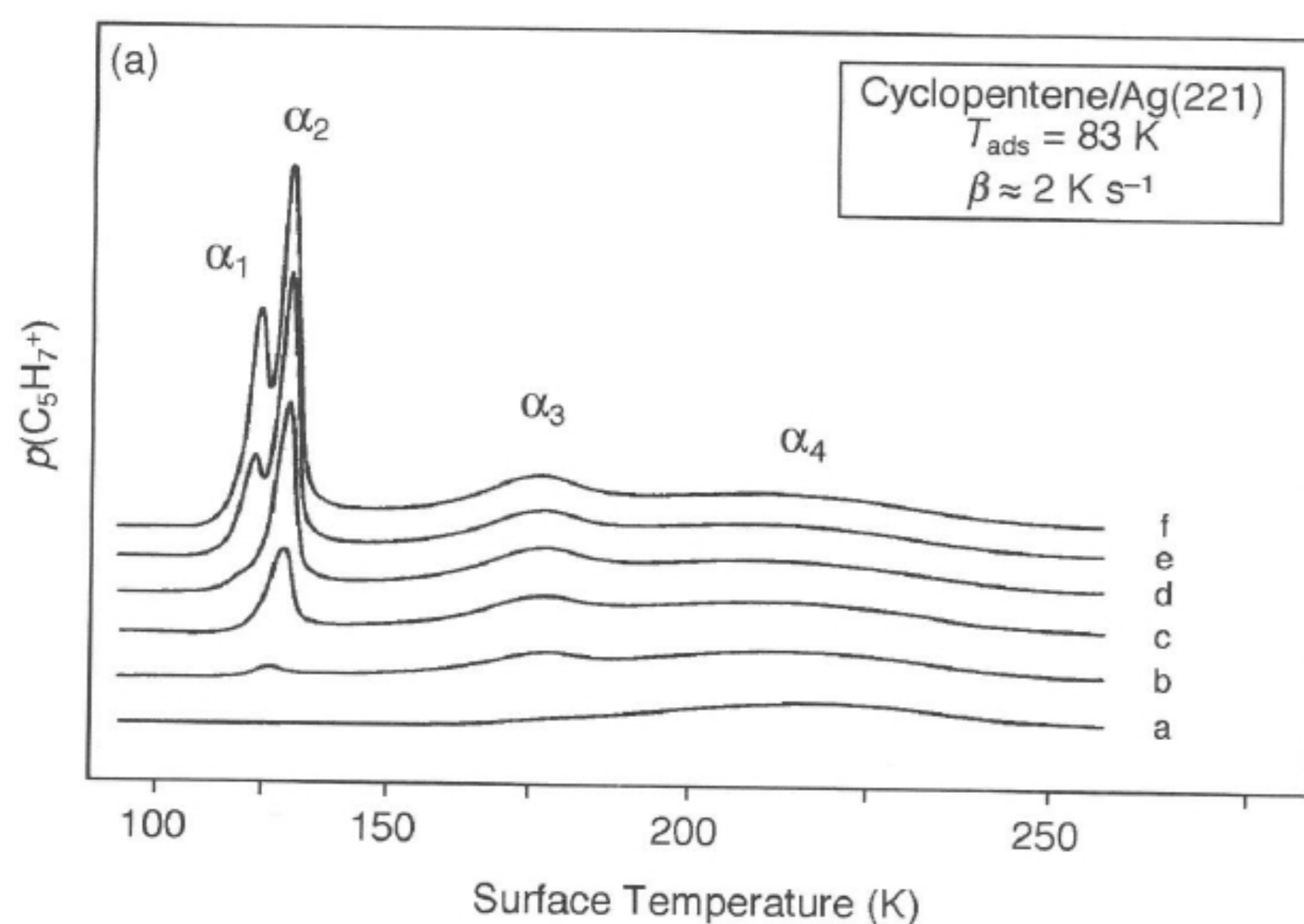


Figura 2- Espectro de TDS para baixas coberturas de ciclo-pentano adsorvido em Ag(221). (a) corresponde a ~0.1 ML até (f) ~0.6ML. Os picos α_i indicam diferentes sítos e ou energia de ligação da molécula à superfície (extraído a partir da ref. [1]).

2- Análises

relacionados a adsorção de CO sobre Pt(111).

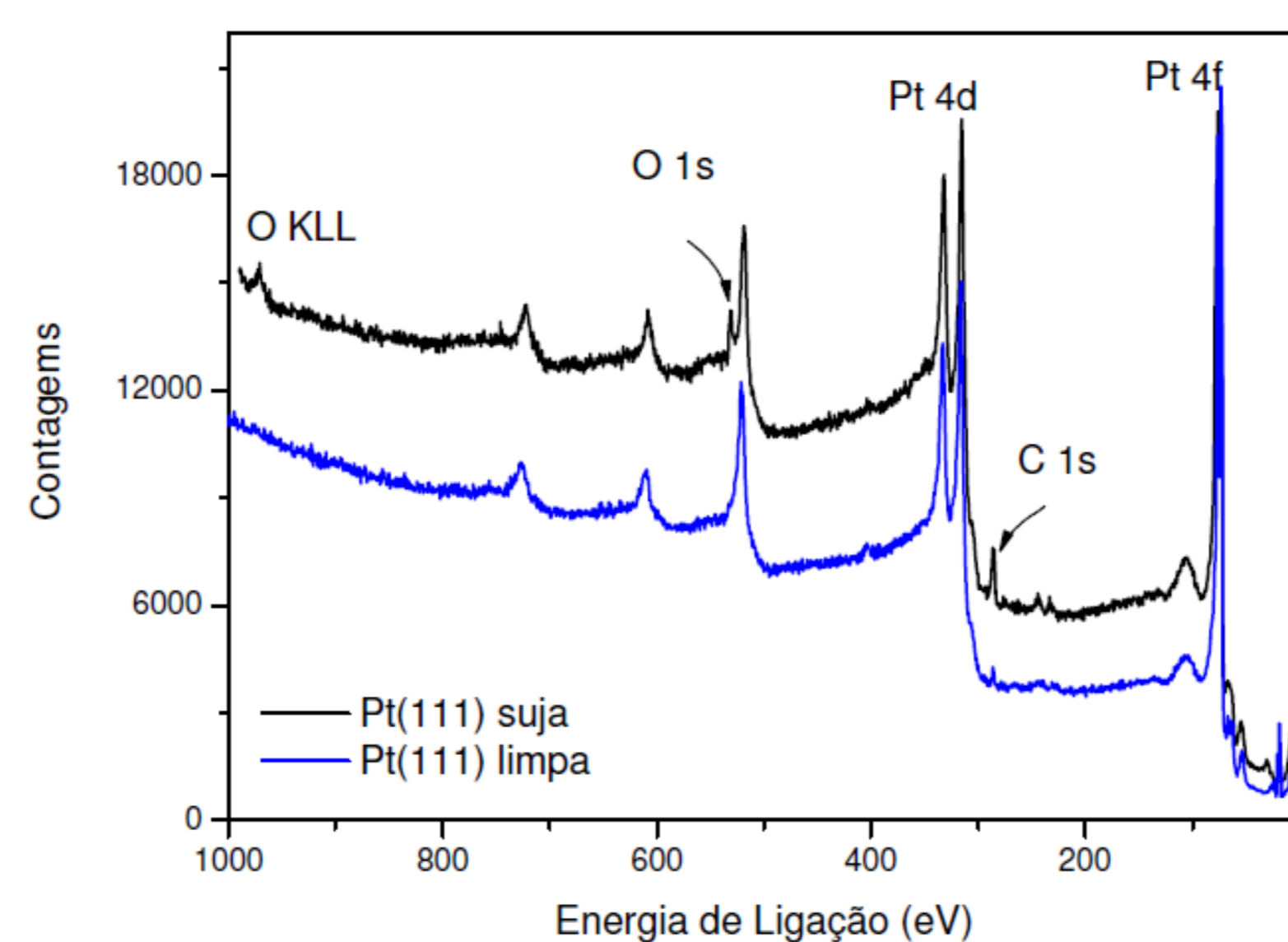


Figura 3 – XPS da amostra antes (gráfico em preto) e após a limpeza (azul). Nota-se mesmo após a limpeza, pequenos traços de C na superfície da Pt(111). Por outro lado a camada de óxido foi totalmente removida.

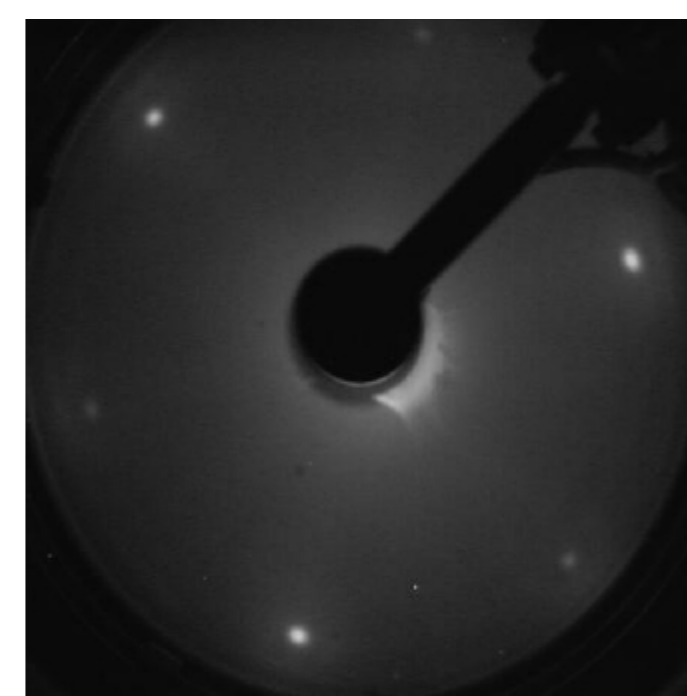


Figura 4- Padrão de difração LEED para elétrons de energia primária igual a 65eV. Os pontos brilhantes, bem definidos e com simetria 3 indicam uma boa cristalinidade e reconstrução da superfície (111) do cristal.

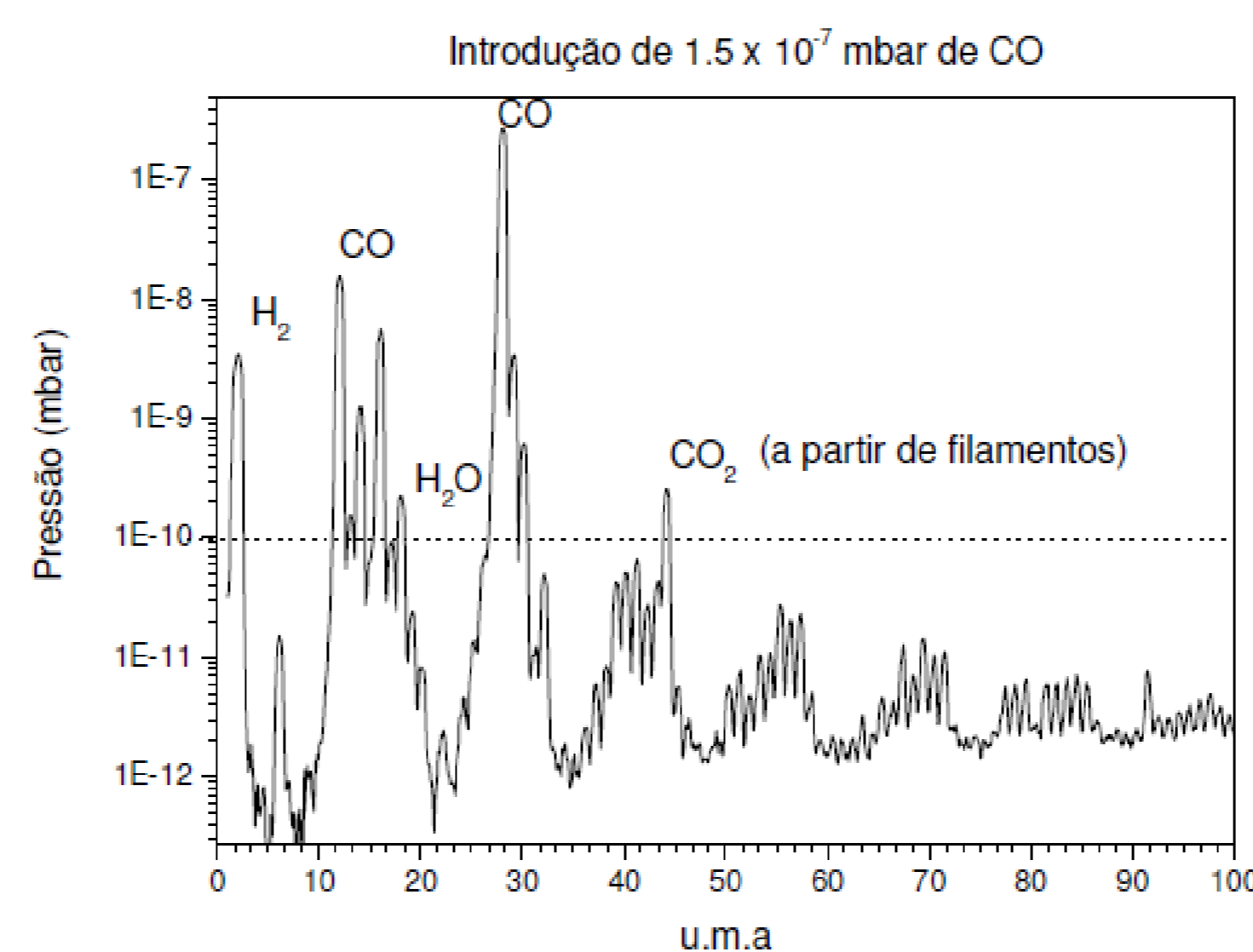


Figura 5- Espectro de massas para introdução de CO.

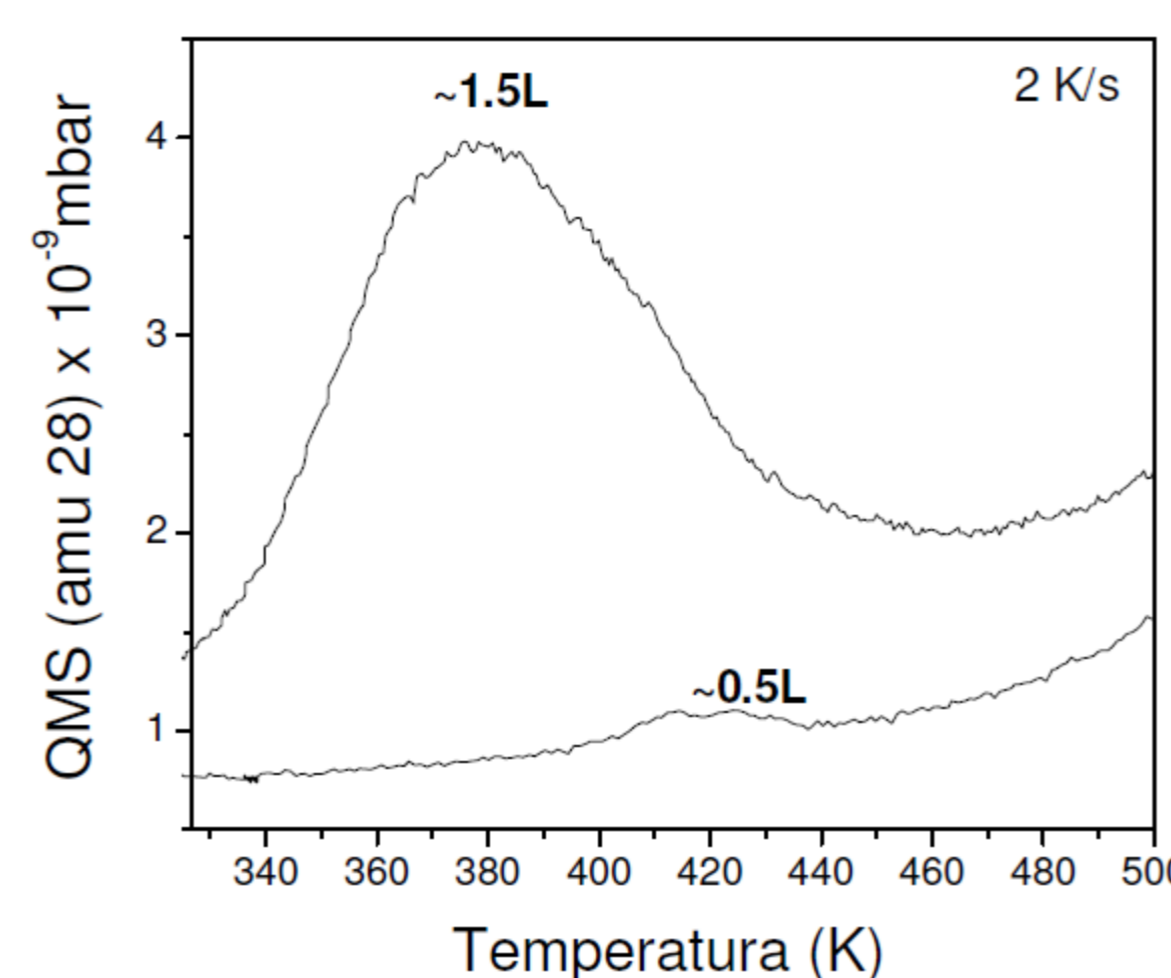


Figura 6- Espectro TPD de CO dessorvido de Pt(111). A figura apresenta os resultados para 0.5L e 1.5L de CO adsorvido na superfície à temperatura ambiente.

4- Equipamentos

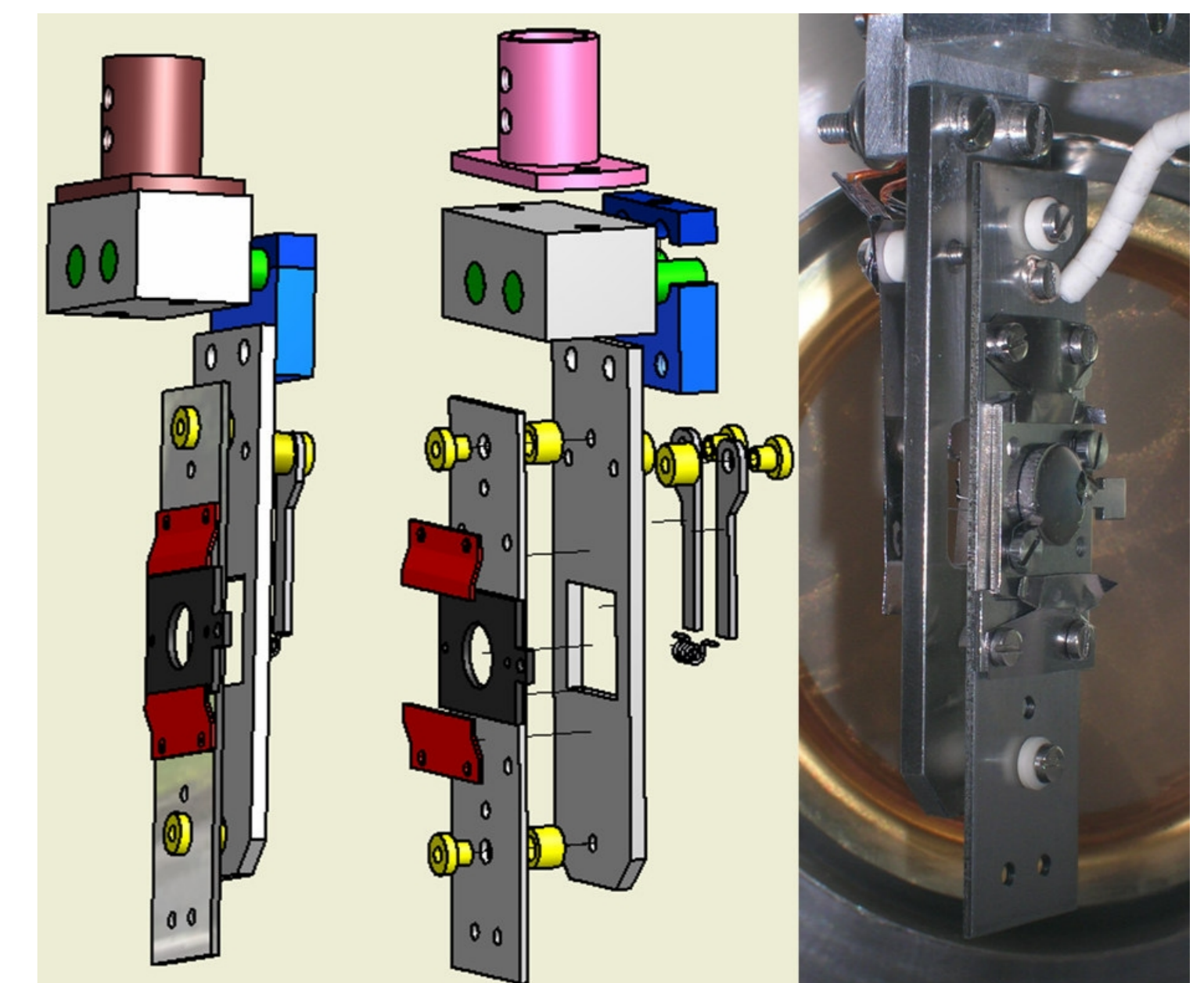


Figura 7 – Projeto mecânico e montagem do porta amostra com transferência, aquecimento e refrigeração.

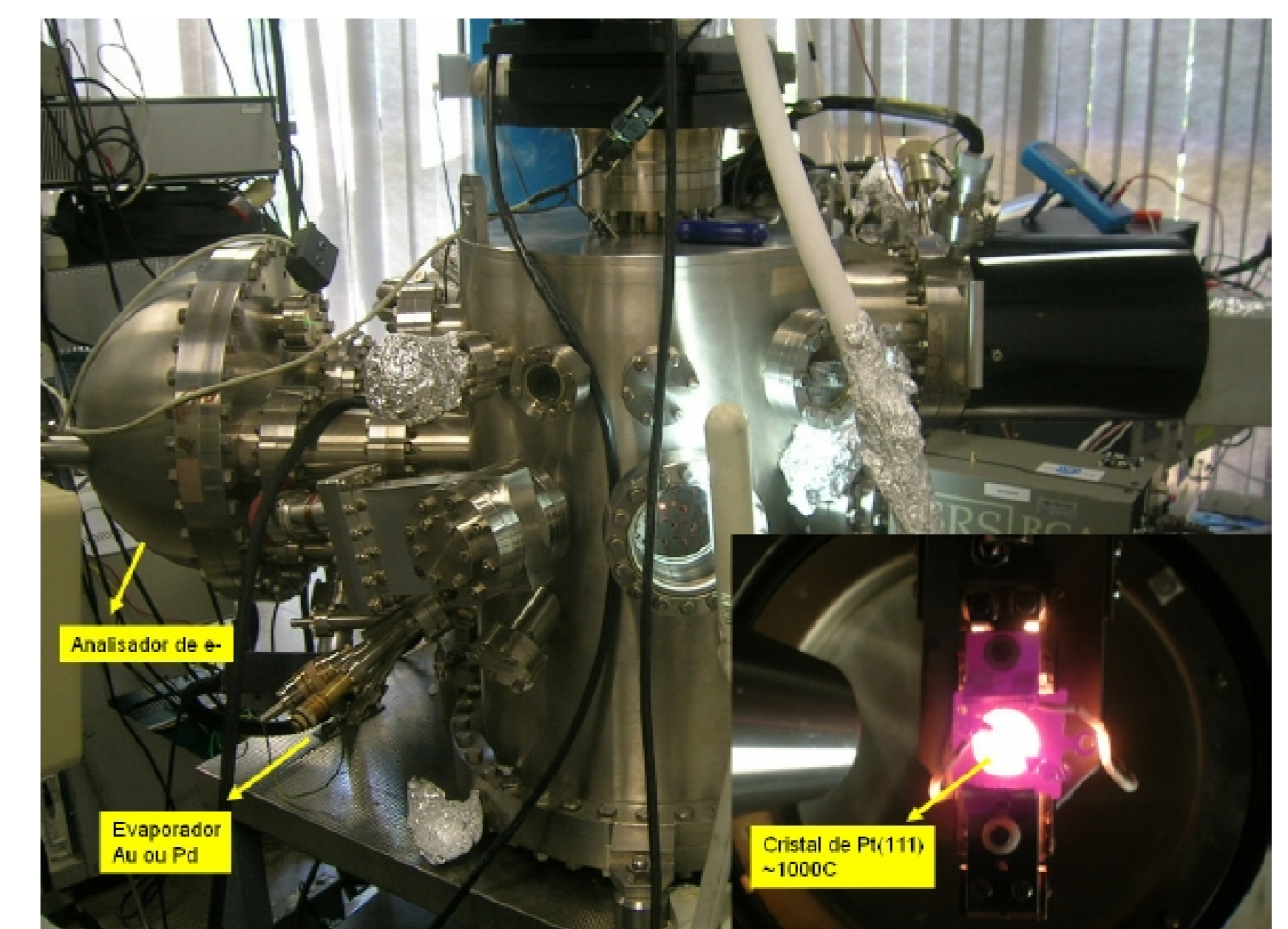


Figura 8- Estação experimental. Detalhe amostra de Pt(111) sendo aquecida à 1000C

Conclusões

Desenvolvemos neste a terceira etapa do projeto um porta amostras para medidas de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) em ambiente de UHV com controle automatizado via interface LabView.

Nesta iniciação fizemos experimentos relacionados à adsorção de CO sobre Pt(111). Podemos dizer que conseguimos reproduzir os resultados da referência [4]. Nota-se no entanto um fundo crescente, particularmente para altas temperaturas. Este deve-se à dessorção do gás proveniente de regiões do porta amostras que são indiretamente aquecidas pela radiação do filamento.

Agradecimentos

Este projeto teve o apoio financeiro do CNPq, FAEPEX e PIBIC. Os autores agradecem ao Prof. Richard Landers pelo apoio e valiosas discussões. Também agradecemos ao Idalício Barroso e funcionários da OMC/IFGW pelas confecção das peças.

Referências

- [1] K. W. Kolasinski in *Surface Science, Fundations of Catalysis and Nanoscience 2nd edition*, J. Wiley & sons, Ltd. (2007).
- [2] P. Kondratyuk and J. T. Yates, Jr.; *J. Vac. Sci. Tech A* 23, 215 (2005)
- [3] A.F. Lee, D. E. Gawthorpe, N. J. Hart, K. Wilson, *Surface Science* 548, 200 (2004).
- [4] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt, and H-J. Freund, *J. Phys. Chem.* 105, 3797-3802(2001)