Concepção e Construção de um sistema para Espectroscopia de Dessorção Térmica Programada II – TDS

Fábio Lofredo Cesar e Abner de Siervo

Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física "Gleb Wataghin",Universidade Estadual de Campinas

Resumo

Neste projeto de iniciação científica desenvolvemos um sistema, totalmente automatizado por computador, para aquisão de dados em experimentos de espectroscopia de dessorção térmica programada (do inglês TDS-Thermal Desorption Spectroscopy). Este aparato experimental é compatível com ambiente de ultra alto vácuo e permite realizar uma análise detalhada da interação de gases com diferentes superfícies de catalisadores modelo. Nesta segunda etapa, o projeto envolveu a concepção mecânica, construção e montagem das diferentes partes do sistema de análise, a saber: (1) construção do porta amostras, (2) manual de operações em LabView , (3) sistema para inserção de gases, (4) testes de etanol sobre Pt(111). Este projeto é continuação do projeto do ano passado no qual fizemos: (1) câmara de vácuo com bombeamento diferencial, (2) sistema de aproximação do espectrômetro de massa, (3) bombeamento diferencial, e (4) sistema de proteção. A concepção mecânica foi feita utilizando o software de desenvolvimento mecânico *AudoDesk-Inventor for Students*. A automatização da coleta de dados e controle de toda a experiência foi baseada em comunicação RS-232 com programação em LabView.

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 Leonnard-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.

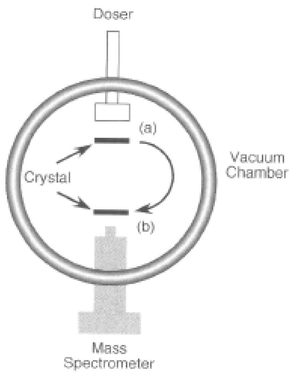

Figura 1- Esquemático para experimento TDS

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 velocidade de bombeamento, onde a influência da dessorção proveniente das paredes pode ser desprezada, é possível mostrar que a 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).

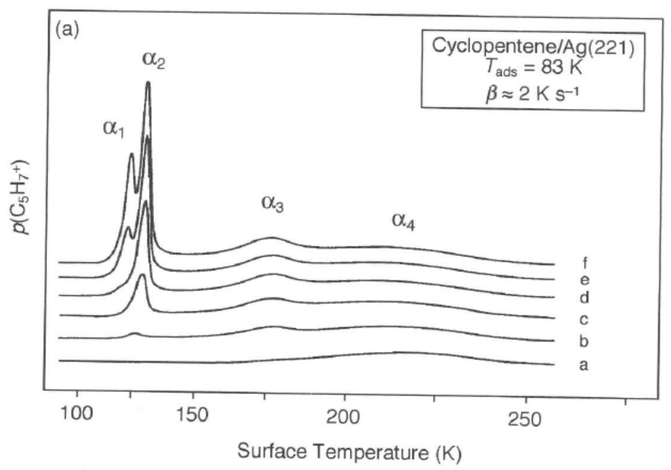

Figura 2- Espectro de TDS para baixas coberturas de ciclo-pentano adsorvido em Ag(221). (a) corresponde a ~0.1 ML até (f) ~0.6ML.. Os picos α_i indicam diferentes sítos e ou energia de ligação da molécula à superfície (extraido a partir da ref. [1]).

2- Concepção Mecânica

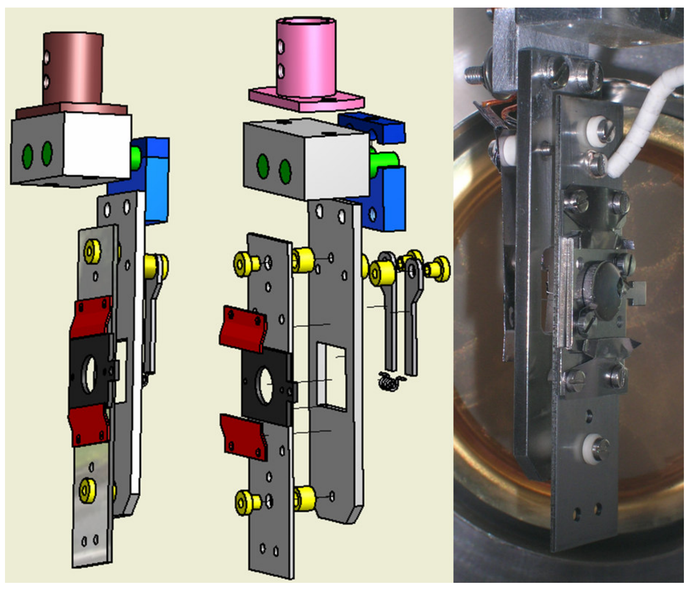

Figura 3 – Projeto mecânico e montagem do novo porta amostra com transferência, aquecimento e refrigeração.

3- Montagem do TDS

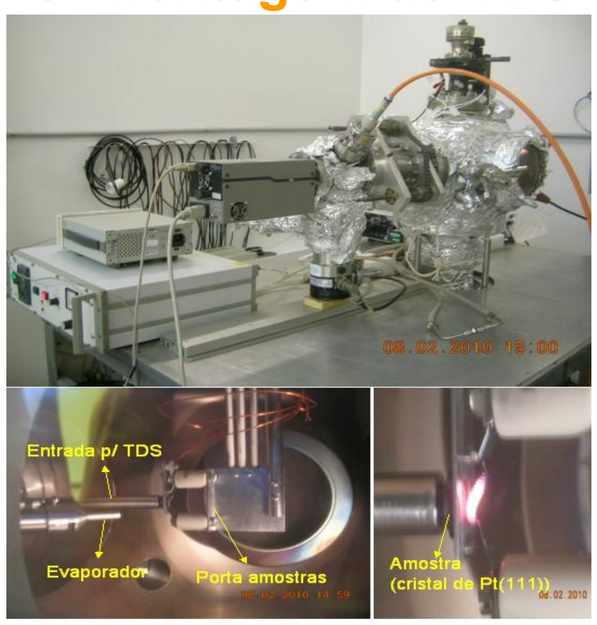

Figura 4- (superior) Câmara de analise de superfícies e TDS. (inferior) Detalhes do porta amostras provisório.

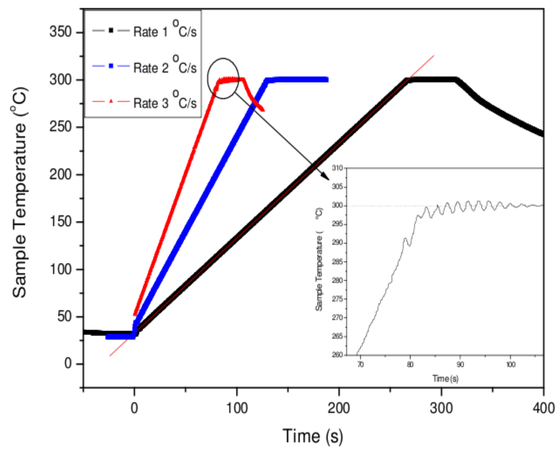

Figura 5- Teste para aquecimento da amostra com diferentes taxas da rampa de temperatura. O controle do aquecimento é realizado por um circuito analógico de PID cujos parâmetros e coleta de dados são automatizados via software escrito em Labview durante o primeiro ano de IC. Note que para taxas altas de aquecimento (> 3C/s) os parâmetros de PID podem ser muito difíceis de controlar e particular para cada amostra.

4- Etanol em Pt(111)

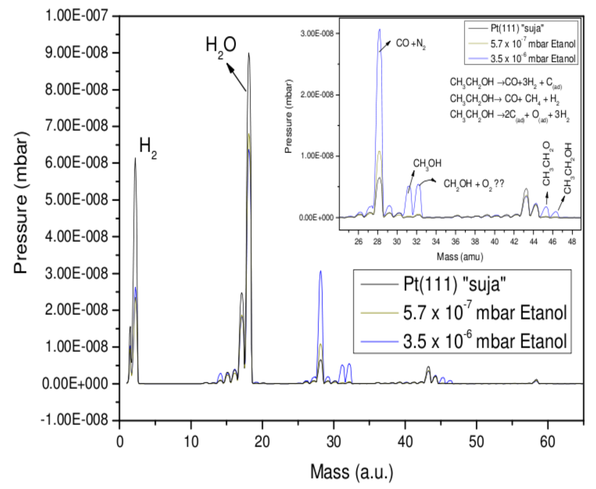

Figura 6- Espectro de massa para etanol + H_2O +N_2.

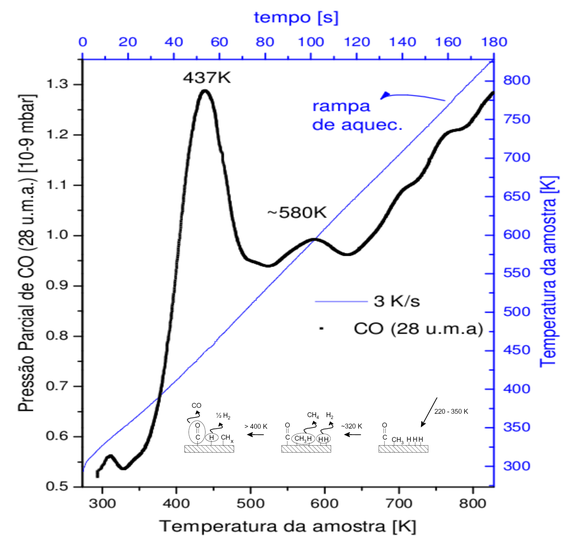

Figura 7 – Curva de aquecimento à 3K/s e TDS para CO a partir de 30L de etanol em Pt(111) (RT). No detalhe é mostrado o esquema de reação na superfície conforme proposto por Lee et al. [3]

Conclusões

Desenvolvemos neste segunda etapa do projeto um porta amostras para medidas de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) em ambiente de UHV com controle automatizado via interface LabView e foi feito o manual de como utilizar o software. Instalamos sistemas para inserir gás na câmara e conseguimos fazer testes com sucesso reproduzindo o caso de dissociação de etanol pela superfície de Pt(111).

Como perspectivas deste trabalho, queremos no futuro próximo realizar experimentos TDS em sistemas de interesse como CH_4 e etanol adsorvidos em nanopartículas metálicas suportadas por óxidos.

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. Gawthrope, N. J. Hart, K. Wilson, Surface Science 548, 200 (2004).