

ESTUDOS SOBRE A QUANTIZAÇÃO DE CO EM
 Pd , $Pd-Pt$, Pt E $Pd-Cu$

SIDNEY PINTO DA CUNHA

Orientador: Prof. Dr. V. H. Semakova

Tese apresentada à Faculdade de Física "Gleb Seleznev" da Universidade Federal de Campinas, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Física.

UNICAMP

Campinas

1981

A. M. T. D. P. A. E.
(11. 10. 1911)

AGRADECIMENTOS

Ao prof. V. S. Sundaram pela orientação neste trabalho, pelos valiosos ensinamentos durante a implementação do laboratório de física de superfícies e experimentos de rotina.

A minha mãe, pelo carinho, dedicação e luta de todos estes anos.

A Gisela, pelo amor dedicado, paciência e incentivo, sem contar o trabalho de composição e datilografia.

Ao prof. J. D. Rogers, pela ajuda e incentivo.

Ao Richard Landers, pela sua ajuda, comentários e críticas, além da amizade.

Aos técnicos Roberto, Idalício, Rita e Ines, pela colaboração constante.

A todo grupo de Física de Superfícies, pelo companheirismo.

Ao pessoal da biblioteca, pelo auxílio na busca de informações e pelo simpático atendimento de sempre.

A profa. I. Torriani, pela obtenção dos difratogramas de raios-X.

Ao engenheiro Carlos Alfredo do CT, pela confecção das fotomicrografias.

Ao pessoal do desenho, Marta, Charles e Vasco, pelos trabalhos realizados.

Ao Gilberto e Sonia, pelo grande incentivo.

Ao CNPq e FINEP, pelo apoio financeiro.

Os meus mais sinceros agradecimentos.

S U M Á R I O

DEDICATÓRIA		ii
AGRADECIMENTOS		iii
RESUMO		vi
CAPITULO I	- INTRODUÇÃO	01
CAPITULO II	- PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	07
	2.1 Preparação	07
	2.2 Caracterização	08
	2.2.1 Granulação	08
	2.2.2 Estrutura	11
	2.3 Considerações	13
CAPITULO III	- COLOCAÇÃO E MONTAGEM DAS AMOSTRAS NO <u>SIS</u> TEMA ULTRA ALTO VÁCUO	14
	3.1 A aparelhagem experimental	14
	3.2 O suporte-aquecedor de amostras	16
CAPITULO IV	- A ESPECTROSCOPIA DE ELETRONS AUGER E O ESQUEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO	18
	4.1 A espectroscopia de eletrons Auger	18
	4.2 Esquema experimental	22
	4.3 Avaliações quantitativas	24
CAPITULO V	- A CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES E A SEGREGAÇÃO DE IMPUREZAS	25
	5.1 Caracterização das superfícies	25
	5.2 Segregação das impurezas	25
	5.3 A liga Pd-Cu	31
	5.4 Considerações	32
CAPITULO VI	- ADSORÇÃO DE GASES RESIDUAIS E DESSORÇÃO TÉRMICA PROGRAMADA DE MONOXIDO DE CARBONO	33
	6.1 Adsorção de gases residuais	33
	6.2 Dessorção térmica programada	34
	6.3 Dessorção de CO em Pd(Al) e Pd(A2)	39
	6.3.1 Pd(Al)	40
	6.3.2 Pd(A2)	41

6.4	Dessorção de CO em Pd-S	44
6.5	Dessorção de CO em Pd-P	45
6.6	Dessorção de CO em Pd-Cu	46
6.7	Considerações	47
CAPITULO VII - OXIDAÇÃO DO CO EM ESTADO ESTACIONÁRIO		49
CAPITULO VIII - RESULTADOS E CONCLUSÕES		52
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		54

R E S U M O

Espectroscopia Auger (AES), dessorção térmica programada (TDS) e espectroscopia de massa (MS) foram utilizadas para se estudar o comportamento da quimissorção de monóxido de carbono (CO) em Pd, Pd-P, Pd-S e Pd-Cu e também a oxidação de CO sobre Pd-Cu.

As amostras Pd com fósforo na superfície e Pd com enxofre na superfície foram obtidas provocando-se a segregação de fósforo e enxofre através do aquecimento das amostras de Pd em vácuo. Em seguida estudou-se o comportamento da quimissorção do CO nestas amostras, observando-se variações no calor de quimissorção entre 30.0 e 35.0 Kcal/mol, em função da cobertura de CO, para as amostras de Pd, Pd-S, Pd-Cu. Enquanto que para Pd-P, o calor de quimissorção foi de 28.5 Kcal/mol e independente da cobertura de CO.

A amostra Pd-Cu foi estudada também em relação à oxidação de monóxido de carbono, mostrando maior atividade catalítica para esta reação, comparado ao Pd.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

Espectroscopia de eletrons Auger, dessorção térmica e espectroscopia de massa foram usadas com o objetivo de estudar o comportamento da quimissorção do monóxido de carbono (CO) sobre amostras policristalinas, tais como: Pd, Pd-P, Pd-S e Pd-Cu e também a oxidação do monóxido de carbono sobre Pd-Cu.

O monóxido de carbono é um dos produtos da combustão dos hidrocarbonetos e por sua vez um dos poluentes mais abundantes, portanto um melhor entendimento da quimissorção do CO ou da ação catalítica sobre a reação de oxidação do CO é extremamente útil no controle da poluição do meio ambiente.

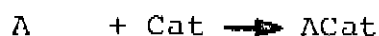
Estudos experimentais em catálise para reagentes gasosos são realizados a altas pressões em cromatógrafos e reatores microcatalíticos, onde as amostras são preparadas de maneira a possuírem a maior área específica possível (as amostras são pulverizadas possuindo cerca de $1\text{m}^2/\text{g}$) e o interesse principal está voltado para as cinéticas e energéticas de reação. Estes métodos permitem uma visão sobre a atividade catalítica da amostra, estudada em situações experimentais que estão muito próximas da realidade das aplicações. Por outro lado, às vezes, estes métodos não permitem o conhecimento detalhado do que ocorre microscopicamente.

Em estudos desta natureza, sob o ponto de vista da física de superfícies, o objetivo principal é a simplificação

ção, ao máximo, dos parâmetros experimentais onde, por exemplo, trabalha-se a pressões da ordem de 10^{-10} torr., a fim de se controlar a adsorção de gases residuais do sistema na superfície do catalisador. As amostras devem ser, preferencialmente, monocristalinas com estrutura e orientação devidamente caracterizadas, para que informações e conclusões dos processos microscópicos possam ser extraídos com facilidade.

De maneira geral, pode-se esquematizar a ação de um catalisador da seguinte forma (1):

Supõe-se que a reação química $A + B \rightarrow C$, seja lenta a temperatura ambiente, com a adição do catalisador Cat, a reação pode ocorrer através de novos processos elementares, como por exemplo:



No caso em que os processos intermediários são rápidos, C seria formado rapidamente (deve-se observar que o passo intermediário mais lento determina a velocidade global da reação).

A tendência de combinação entre A e Cat deve ser adequada para fornecer o complexo ACat, ao invés de ser tão forte e tornar ACat não reativo. Depois ACat reage rapidamente com B para formar C e Cat é regenerado.

A catálise heterogênea, onde o catalisador está numa fase diferente dos reagentes, pode ser dividida nos seguintes processos intermediários (no caso, o catalisador sólido e os reagentes gasosos):

1- Difusão dos reagentes para a superfície do catalisador;

2- Quimissorção dos reagentes;

- 3- Reação entre os reagentes sobre a superfície;
- 4- Dessorção dos produtos;
- 5- Difusão dos produtos.

Neste trabalho estuda-se principalmente o segundo processo, uma vez que, a quimissorção dos reagentes é determinante no processo catalítico.

Metais tem sido extensivamente usados como catalisadores heterogêneos na indústria petroquímica e química (2) em geral. Pesquisas em catálise estão, de certa maneira, dirigidas no sentido de se correlacionar a atividade catalítica dos elementos em função de suas posições na tabela periódica. Em geral grande parte desses catalisadores são metais de transição do grupo VIII e I B, ou seja:

VIII B			I B
Fe	Co	Ni	Cu
Ru	Rh	Pd	Ag
Os	Ir	Pt	Au

Tab. 1 - Metais de transição dos grupos VIII e I B.

Esta correlação seria entre a atividade catalítica e a porcentagem de Linus Pauling no caráter "d" da ligação metálica.

Por exemplo na figura 1 (3), tem-se uma idéia do calor de quimissorção do H_2 , O_2 e CO sobre diferentes metais de transição, onde se nota uma diminuição do calor de qui

missorção com o aumento da concentração de eletrons d.

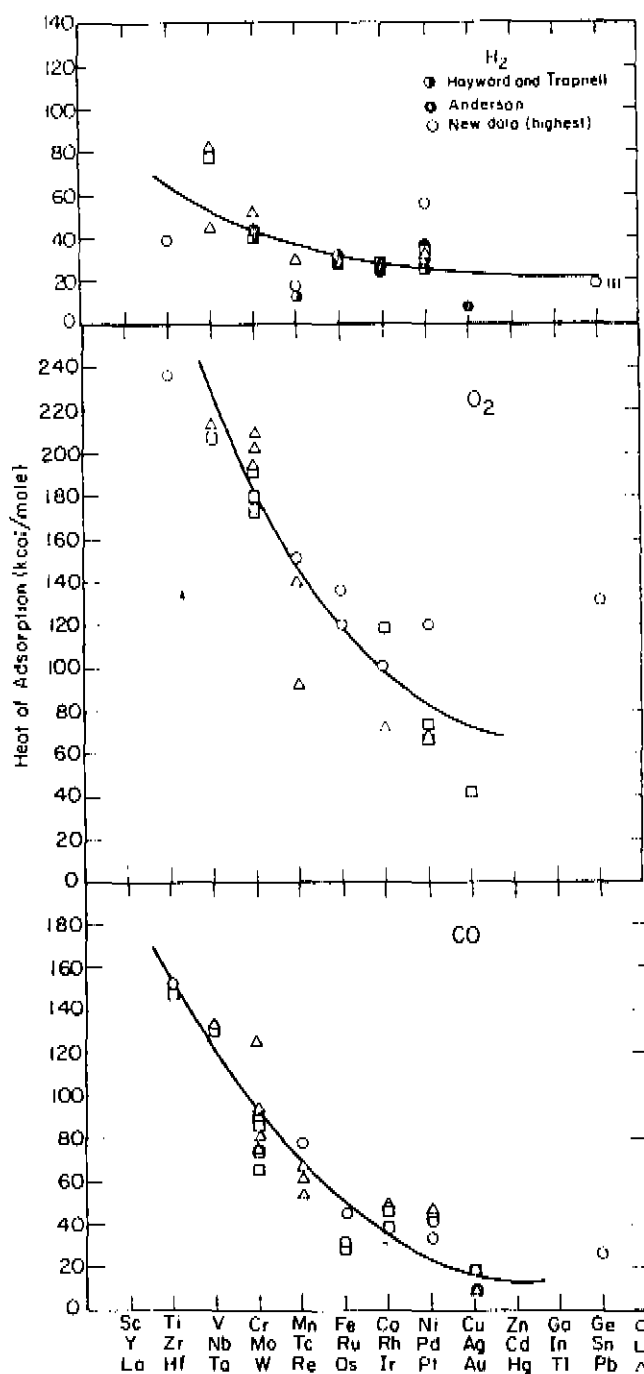


Fig. 1 - Calor de adsorção para H₂, O₂, e CO nos metais de transição

carbonetos (grafito), ocorrendo também o venenamento do catalisador através da exposição a estes subprodutos (11).

Outra linha de interesse está dirigida às investigações sobre a atividade catalítica de pequenas partículas (12) compostas por metais de transição, ligas, "clusters" multimetálicos (13).

Neste sentido investigou-se também o comportamento catalítico de uma liga Pd-Cu, em relação à oxidação de CO. O sistema Pd-Cu é uma solução sólida contínua, monofásica, de maneira que é relativamente simples, sendo adequada para estas experiências, não criando muitas dificuldades.

No caso das ligas pode ocorrer a segregação para a superfície de um dos componentes da liga, modificando a estrutura eletrônica e geométrica, causando alterações em suas propriedades catalíticas. Um trabalho de Landau (14), mostrou que a liga Ni 95 Au 05 é enriquecida com ouro na superfície durante aquecimento em vácuo. Foi mostrado também que para a liga Pt-Cu ocorre modificações na estrutura eletrônica do cobre (15). Estudos realizados através da espectroscopia de fotoelétrons (ESCA) mostraram que ocorre hibridização s-d no Cu, quando adicionado a Pt (16).

Foi observado também que não ocorre enriquecimento na composição superficial com nenhum dos dois componentes da liga Pd-Cu estudada, durante ciclos de aquecimento em vácuo, confirmando observações anteriores realizadas com espectroscopia Auger (AES), que mostraram não ocorrer segregação preferencial no sistema Pd-Cu (17).

CAPITULO II

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1 PREPARAÇÃO

As amostras estudadas foram preparadas a partir dos metais paládio e cobre de pureza 99.9%, segundo dados do fornecedor.

A liga Pd-Cu foi preparada a partir de quantidades estequiometricamente determinadas, sendo fundida em forno a arco voltaico (o recipiente do forno foi evacuado até a pressão de 10^{-3} torr. mantendo-se em seguida uma atmosfera residual de argônio a pressão de 1 atm aproximadamente).

Após a fundição da liga, provocou-se deformações plásticas criando-se várias deslocções e defeitos cristalinos, a fim de se obter boa recristalização e homogeneidade através de tratamento térmico.

Esta fase de tratamento térmico constituiu-se basicamente em manter a amostra a temperaturas da ordem de 1000°C sob atmosfera inerte, argônio, durante cerca de 48 horas. Em seguida foram feitas verificações sobre a composição e homogeneidade, através da microsonda eletrônica, onde se obteve medidas da composição de "bulk" em vários pontos da amostra, notando-se não haver variações na composição, sendo igual a Pd94.5% Cu5.5%, porcentagem atômica.

Foram empregadas duas amostras de paládio, sendo que uma delas (Al), não foi submetida a tratamento térmico

fora de vácuo, enquanto que a outra (A2), foi submetida a um tratamento que consistiu em mantê-la sob atmosfera de "forming gas" (N_2 -92%, H_2 -8%) a $1000^\circ C$, durante 48 horas com a finalidade de se eliminar enxofre e oxigênio (10).

Finalmente as amostras foram laminadas a frio, polidas mecanicamente com alumina (Al_2O_3), até a granulação de $1/4$ de micron, conseguindo-se acabamento espelhado para uma das faces, adquirindo cada uma das amostras forma laminar nas seguintes dimensões $5.0 \times 10.0 \times 0.6$ mm. Depois desta fase de preparação todas as amostras foram submetidas a uma cuidadosa limpeza em banhos de solventes como tricloroetileno, acetona e metanol em ultrassom, para eliminação de quaisquer resíduos de abrasivos, graxas e outros indesejáveis para o sistema de ultra alto vácuo.

2.2 CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 Granulação

Como as amostras utilizadas eram policristalinas, foram feitas avaliações do diâmetro médio de grãos a partir de fotomicrografias, que são mostradas nas Figuras 2, 3 e 4, correspondentes a Pd (A1), Pd (A2) e Pd-Cu, respectivamente. Estas fotomicrografias foram confeccionadas após as amostras serem submetidas a ciclos de tratamento térmico e bombardeamento iônico "in situ", que provocaram a revelação dos contornos de grão. Constatou-se que ambas amostras de paládio possuíam uma característica quanto a granulação, isto é, a variação do diâmetro médio situava-se entre 30 e 300 nm, apresentando portanto certa inhomogeneidade. Enquanto que a amostra Pd-Cu apresentava granulação uniforme com diâmetros médios da ordem de

50 μm .

A granulação destas amostras policristalinas poderia exercer influência na adsorção de gases, como por exemplo, gerar variações no calor de quimissorção, ou no número de sítios de diferentes energias de quimissorção.

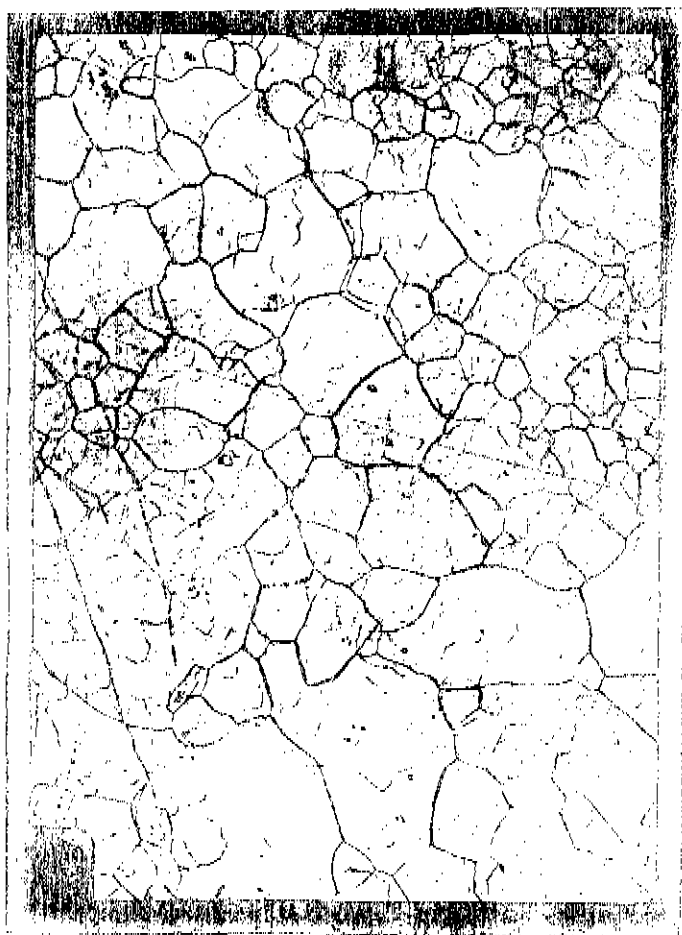


Fig. 2 - Fotomicrografia da superfície da amostra Pd(Al), aumento 30X.

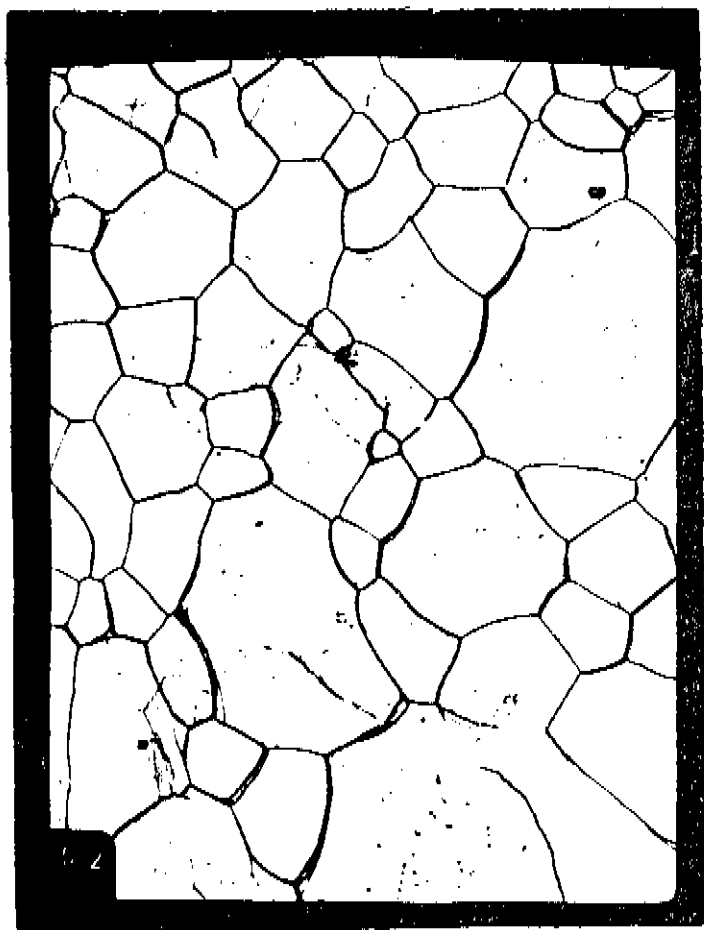


Fig. 3

Fotomicrografia do Pd(A2),
100X

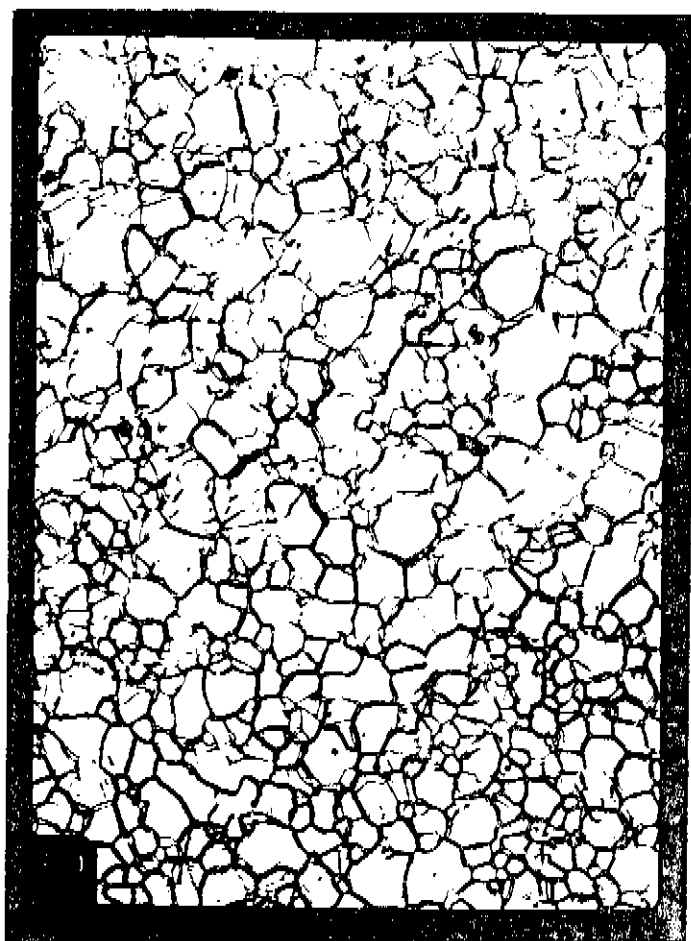


Fig. 4

Fotomicrografia da liga
Pd-Cu, 100X.

2.2.2 Estrutura

Foram obtidos diagramas de difração de raios-X, cujos valores das intensidades são comparados aos da amostra padrão (ASTM).

Pd (ASTM)			Pd (A1)			Pd (A2)		
$d(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)	$d(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)	$d(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)
2.246	100	111	2.229	10	111	2.226	100	111
1.945	42	200	1.931	100	200	1.932	45	200
1.376	25	220	1.370	0.4	220	1.370	4	220
1.173	24	311	1.170	1	311	1.170	15	311
1.123	8	222				1.120	7	222
0.972	3	400						
0.892	13	331						
0.870	11	420						

Tab. 2 - Intensidades e distâncias interplanares obtidas através de diagramas de difração de raios-X, usando radiação: Cu K α (1.54 $\text{\AA}$) filtro: Ni, V = 40Kv, I = 30mA.

Estes resultados indicam que a amostra Pd (A1), apresenta orientação preferencial, na direção (100), enquanto que a Pd (A2), não mostra indícios de orientação preferencial.

No caso da amostra Pd-Cu, obteve-se os seguintes valores de intensidades, a partir do diagrama de difração de raios-X:

$d(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)
2.221	40	111
1.929	45	200
1.367	100	220
1.166	43	311
1.116	6	222

Tab. 3 - Intensidades e distâncias interplanares, obtidas para Pd-Cu, em condições semelhantes ao caso anterior

Resultados que indicaram uma orientação aproximadamente aleatória.

O sistema Pd-Cu forma uma série contínua de soluções sólidas (18), tendo o seguinte diagrama de fase:

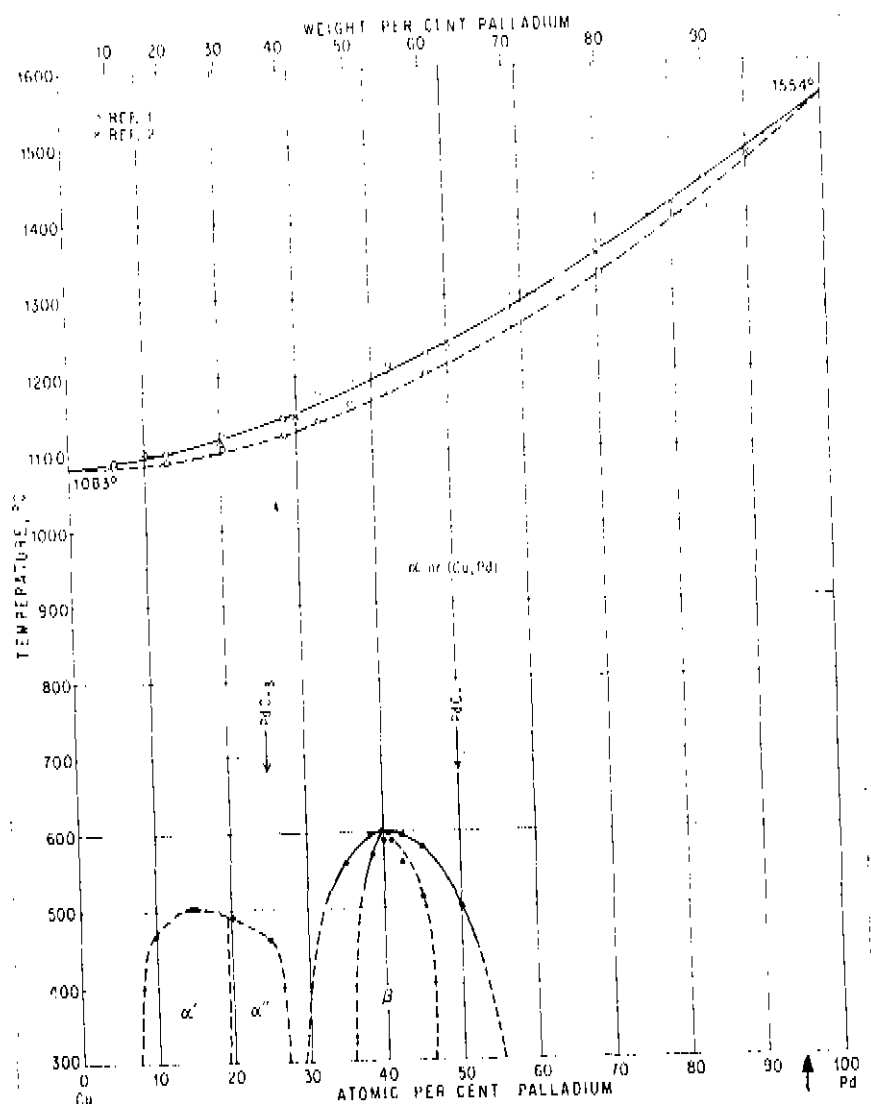


Fig. 5 - Diagrama de fases do sistema Pd-Cu.

De acordo com o diagrama de fases desta liga, nota-se que para a composição obtida através da microsonda eletrônica, esta encontra-se numa região do diagrama onde a estrutura é cúbica de face centrada não ocorrendo transformações de estrutura e nem de ordem-desordem, para temperaturas entre 3000 e 1500°C.

2.3 CONSIDERAÇÕES

Os resultados relevantes desta fase de preparação e caracterização são os seguintes:

1) Granulação: idêntica para ambas as amostras de Pd, apresentando variação no diâmetro médio, enquanto que a liga Pd-Cu, apresentava grãos de tamanho uniforme.

Amostra	Diâmetro médio
Pd (A1)	30 a 500 μ m
Pd (A2)	30 a 300 μ m
Pd-Cu	50 μ m

2) Composição da liga: Pd 94,5% Cu 5,5% - percentagem atômica.

3) Estrutura: Todas as amostras possuíam estrutura cúbica de face centrada.

4) Orientação: A amostra Pd (A1) apresentava orientação preferencial (100), enquanto que as outras tinham orientação aleatória.

CAPÍTULO III

COLOCAÇÃO E MONTAGEM DAS AMOSTRAS NO SISTEMA ULTRA ALTO VÁCUO

3.1 A APARELHAGEM EXPERIMENTAL

O sistema de ultra alto vácuo consistia de uma câmara e tubulações de aço inox 304, com um volume total de 60 litros, com entradas padronizadas para diversos acessórios. A figura 6, mostra em corte transversal, um esquema da

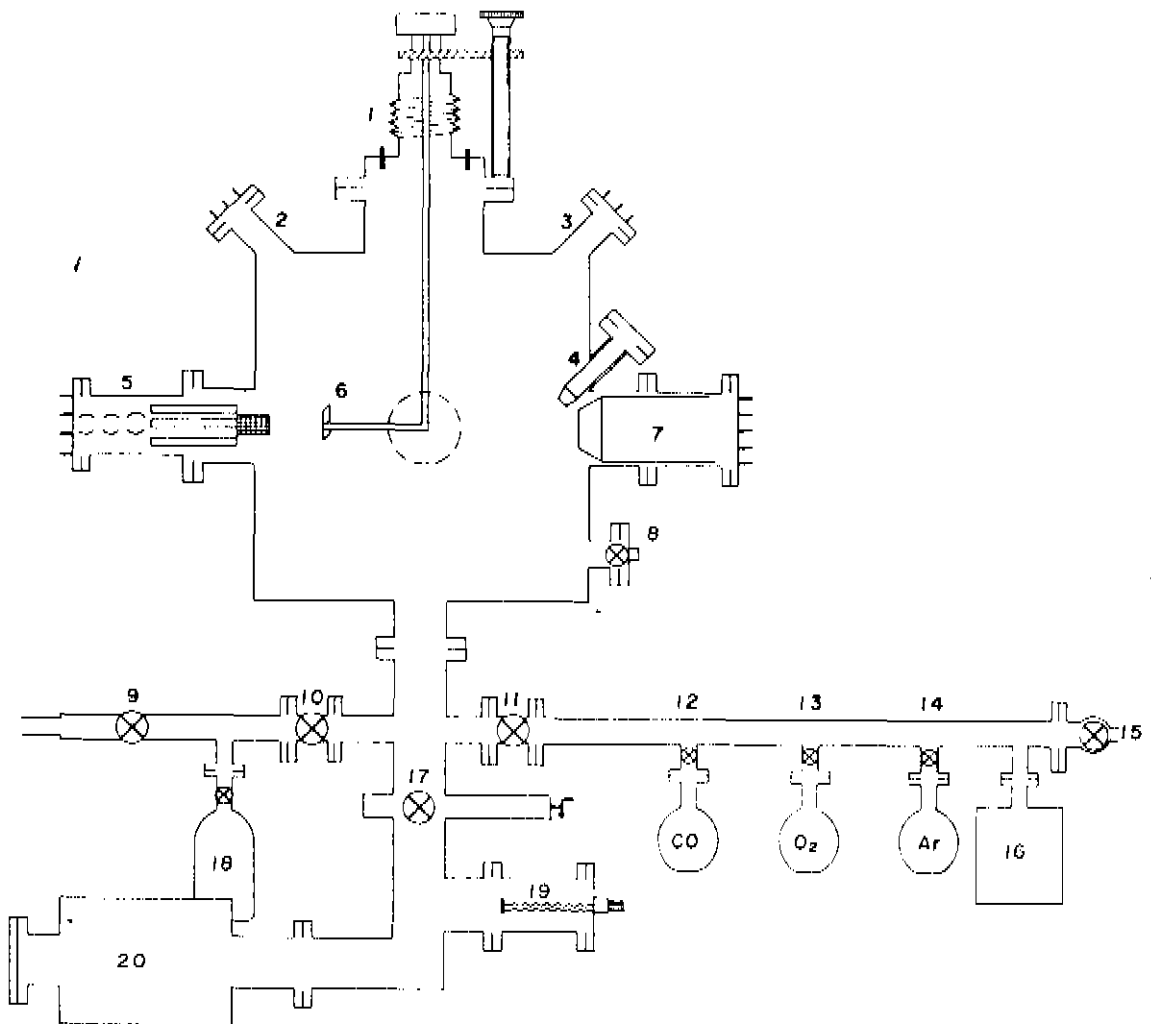


Fig. 6 - Sistema de ultra alto vácuo com acessórios

disposição dos acessórios utilizados.

Seguindo a numeração da figura 6, tem-se:

1- manipulador de alta precisão, para deslocamentos micrométricos da amostra, nas direções x , y , z e ϕ ; 2 e 3- medidores de pressão (tipo Bayert-Alpert), possibilitando medidas no intervalo entre 10^{-3} a 10^{-11} torr.; 4- canhão de ions (para "sputtering"); 5- analisador de gases residuais (espectrômetro de massa - quadrupolo); 6- montador-aquecedor de amostras; 7- analisador cilíndrico (tipo espelho) de energias de eletrons (CMA); 8- válvula de baixo fluxo, para entrada de gases no sistema - fluxos controláveis até 10^{-10} torr-litro-segundo; 9- válvula solenoide; 10 e 15- válvula (primária); 11- válvula para isolamento dos reservatórios de gases ("gas manifold"); 12, 13 e 14- reservatórios de gases CO , O_2 , Ar respectivamente; 16- bomba iônica (8 litros/seg.), para bombeamento do "gas manifold"; 17- válvula gaveta de alta condutância, para isolamento do sistema de bombeamento; 18- bomba de "sorção"; 19- bomba de sublimação de titânio; 20- bomba iônica principal (500 litros/seg.).

Todas junções deste sistema com os acessórios e tubulações eram do tipo "conflat", seladas com anéis de cobre. Todo o sistema era passível de aquecimento a temperaturas da ordem de 250°C

A fase preliminar de bombeamento do sistema era realizada com uma bomba mecânica rotativa, no intervalo de pressão atmosférica até aproximadamente 1 torr., ligada em série com "cold trap" a nitrogênio líquido a fim de evitar contaminação do sistema (UHV) com óleo, em seguida por uma bomba de sorção (zeolite), indo de 1 torr. até 10^{-3} torr. E o bombeamento final era realizado por uma bomba iônica levando a pressão do sistema próxima de 10^{-9} torr., e uma bomba de sublimação de

titânio era acionada periodicamente para auxiliar na captura de gases residuais. Finalmente o sistema era aquecido a temperaturas próximas de 250°C por intervalos de tempo de 12 horas, com a finalidade de se provocar a dessorção de gases adsorvidos nas paredes do sistema (H_2O , CO , CO_2) e serem eliminados, atingindo-se desta maneira pressões terminais da ordem de 3.0×10^{-10} torr.

O sistema era dotado de uma extensão ("gas manifold"), mostrada nos itens 11, 12, 13, 14 e 16 da figura 6, e equipada com válvulas de baixo fluxo e reservatórios de gases como O_2 , CO e Ar de pureza 99.99% (da Matheson Gas Products), que podiam ser introduzidos no sistema a fluxos controláveis até 10^{-10} torr-litro-segundo, cuja finalidade era a exposição controlada das amostras a estes gases e também o controle da pressão parcial de argônio para o bombardeamento iônico.

3.2 O SUPORTE-AQUECEDOR DE AMOSTRAS

O suporte-aquecedor de amostras era fixado ao manipulador de alta precisão, permitindo o posicionamento das amostras para análises Auger e também possibilitando o aquecimento das amostras para tratamentos térmicos ou análises.

Foram empregados os seguintes materiais na construção do suporte: folhas de tântalo, pequenos blocos e tubos de alumina (Al_2O_3) e aço inox 304, que são apropriados para aquecimento em ultra alto vácuo e para as análises realizadas. As amostras em forma laminar eram soldadas a ponto em folhas de tântalo (de 0.08 mm de espessura), cuja finalidade era tornar uniforme a temperatura em suas superfícies. O diagrama esquemático da montagem é mostrado na figura 7.

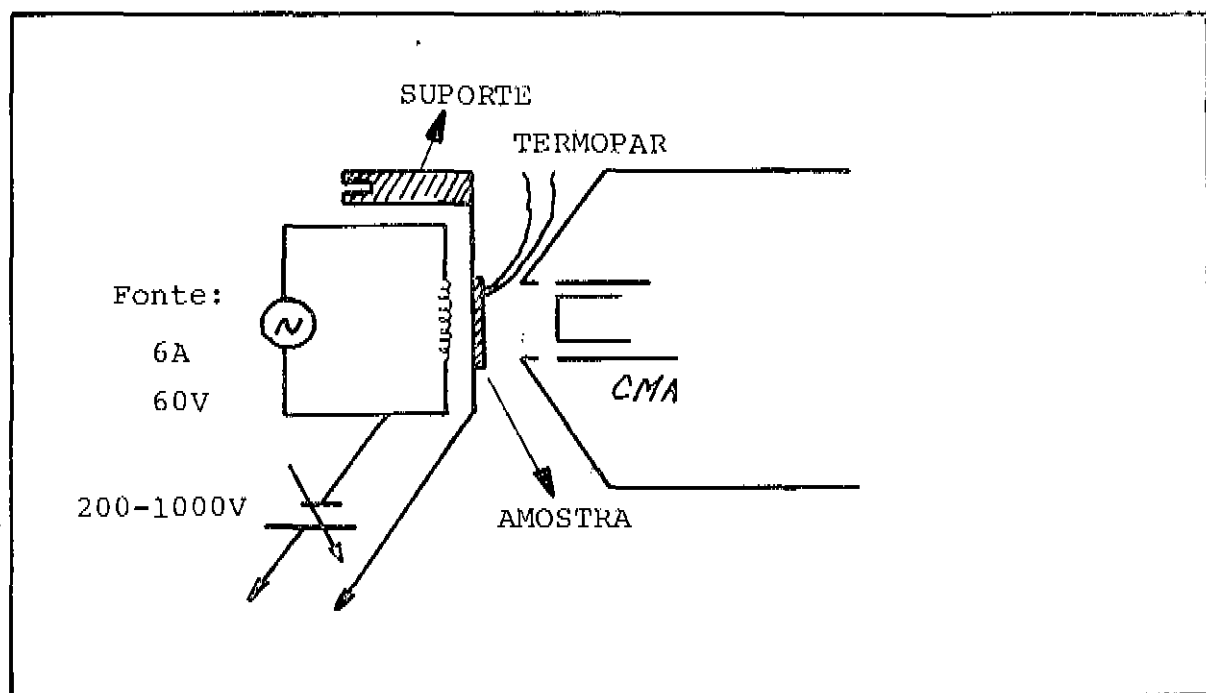


Fig. 7 - Diagrama esquemático do suporte-aquecedor

Na parte posterior da folha de tântalo, onde a amostra estava soldada havia um filamento de tungstênio de 0.25 mm de diâmetro a uma distância de 3 mm desta, e ao se aplicar voltagens da ordem de 60 volts (6A, ac) neste filamento, atingia-se temperaturas de até 700°C na amostra, por radiação e no caso de se manter diferenças de potencial de 200 a 1000 volts entre o filamento e amostra, chegava-se até a 1300°C, por bombardeamento eletrônico.

Medidas da temperatura na superfície da amostra eram efetuadas através de uma junção termopar cromel-alumel (fios de 0.08 mm de diâmetro) soldada a ponto sobre a superfície como esquematizado na figura.

Era possível então, aquecer as amostras a temperaturas desejadas, controlando-se as tensões no filamento de tungstênio ou a diferença de potencial entre a amostra e filamento, permitindo submetê-las a tratamentos térmicos "in situ", bem como a ciclos de aquecimento programados para dessorção térmica ou para eliminação de impurezas da superfície.

CAPITULO IV

A ESPECTROSCOPIA DE ELETRONS AUGER E O ESQUEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO

4.1 A ESPECTROSCOPIA DE ELETRONS AUGER

A monitoração da superfície das amostras em relação às impurezas, gases adsorvidos e outros resíduos, foi realizada através da espectroscopia de eletrons Auger que é especialmente sensível às primeiras camadas atômicas podendo fornecer informações , tanto qualitativas como quantitativas, a respeito dos elementos presentes na superfície.

A emissão de eletrons pode ocorrer de duas maneiras distintas: ejeção ou relaxação. A ejeção pode ser induzida por fotoionização com radiação ultra-violeta, raios-X ou gama, ou ainda por bombardeamento eletrônico ou iônico, desde que as energias das fontes excitadoras excedam as energias de ligação dos eletrons.

Por outro lado, o átomo uma vez ionizado (com vacâncias nas camadas mais internas) sofre relaxação emitindo ftons de raios-X (processo chamado fluorescência de raios-X) ou eletrons, e este segundo processo ocorre em dois passos , isto é, ocorre o decaimento de um eletron de uma camada superior preenchendo a vacância inicial e um segundo eletron é emitido, este processo é chamado Auger, em homenagem ao seu descobridor, Pierre Auger. Na emissão de eletrons Auger, o átomo possui uma vacância no estado inicial (i.e. está simplesmente

ionizado) e duas vacâncias em níveis mais externos no estado final (i.e. duplamente ionizado). A figura 8 ilustra estes processos de emissão de eletrons.

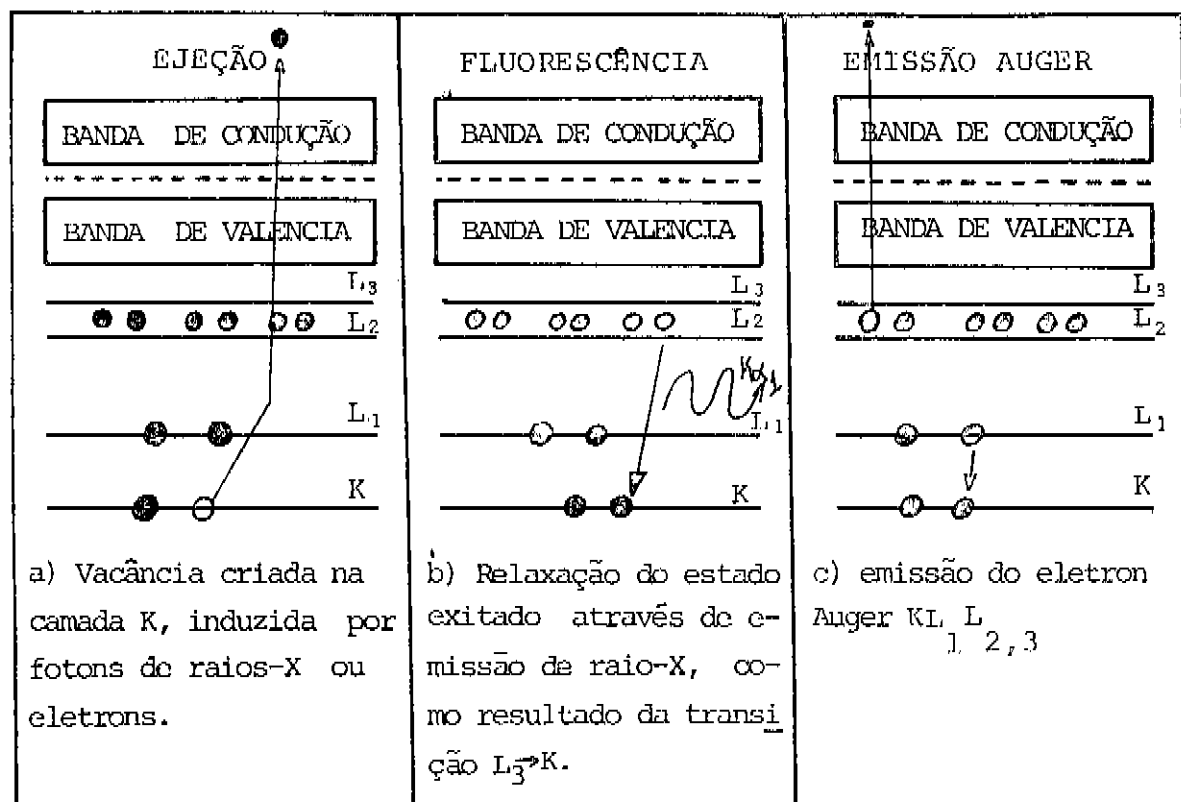


Fig. 8 - Ilustração dos processos de ionização e relaxação

A energia cinética do eletron Auger emitido, é determinada pela diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição. Seguindo o diagrama da figura 8, tem-se que a energia liberada é igual a $E_K - E_{L_1}$ e o eletron ejetado deve perder a energia $E'_{L_{2,3}} + \phi$ para poder escapar do sólido. Onde $E'_{L_{2,3}} \neq E_{L_{2,3}}$ por causa que o átomo possui um eletron a menos, existindo uma interação maior entre o núcleo e os eletrons restantes. Portanto

A energia do eletron é dada (19) por:

$$E(Z) = E_K(Z) - E_{L_1}(Z) - E_{L_{2,3}}(Z+\Delta) - \phi \quad (4.1)$$

Na realidade esta equação tem um termo adicional ($\phi_A - \phi$), que é a diferença entre a função trabalho do analisador e da amostra analisada.

$$E(Z) = E_K(Z) - E_{L_1}(Z) - E_{L_{2,3}}(Z + \Delta) - \phi_A \quad (4.2)$$

No caso geral, para transições Auger usa-se a seguinte notação:

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z + \Delta) - \phi_A \quad (4.3)$$

Energias obtidas através desta equação semi-empírica concordam com a experiência dentro de 1%. Pode-se observar que as energias cinéticas dos eletrons Auger medidas, não dependem da energia da fonte excitadora, desde que esta seja pelo menos suficiente para ionizar a camada mais interna, enquanto que na energia cinética dos fotoeletrons está incluída a energia da fonte excitadora.

Outro fato a ser considerado é que a probabilidade para as transições Auger é muito maior que para a fluorescência de raios-X (transições radioativas) nos elementos leves, com número atômico menor que 33, ou energias de ligação menores que 10 KeV para o nível mais interno. Experimentalmente observa-se eletrons Auger com energias cinéticas entre 0 a 2000 eV, para todos os elementos químicos menos o H e o He.

O uso da espectroscopia de eletrons Auger para análise de superfície está ligado ao fato de que a profundidade de escape destes eletrons varia entre 5 e 30 Å ou seja as primeiras monocamadas atômicas. A figura 9 mostra como varia a profundidade de escape dos eletrons em função da energia acima do nível de Fermi. Como exemplo tem-se que para os eletrons de 355 eV e 850 eV (energia cinética), emitidos pela prata tem profundidade de escape de 5.0 e 7.0 Å respectivamente, e para

os elétrons do $\text{Cu}355$ e $\text{Cu}93$ eV, 5.0 e $13 \text{ \AA}$, respectivamente (20).

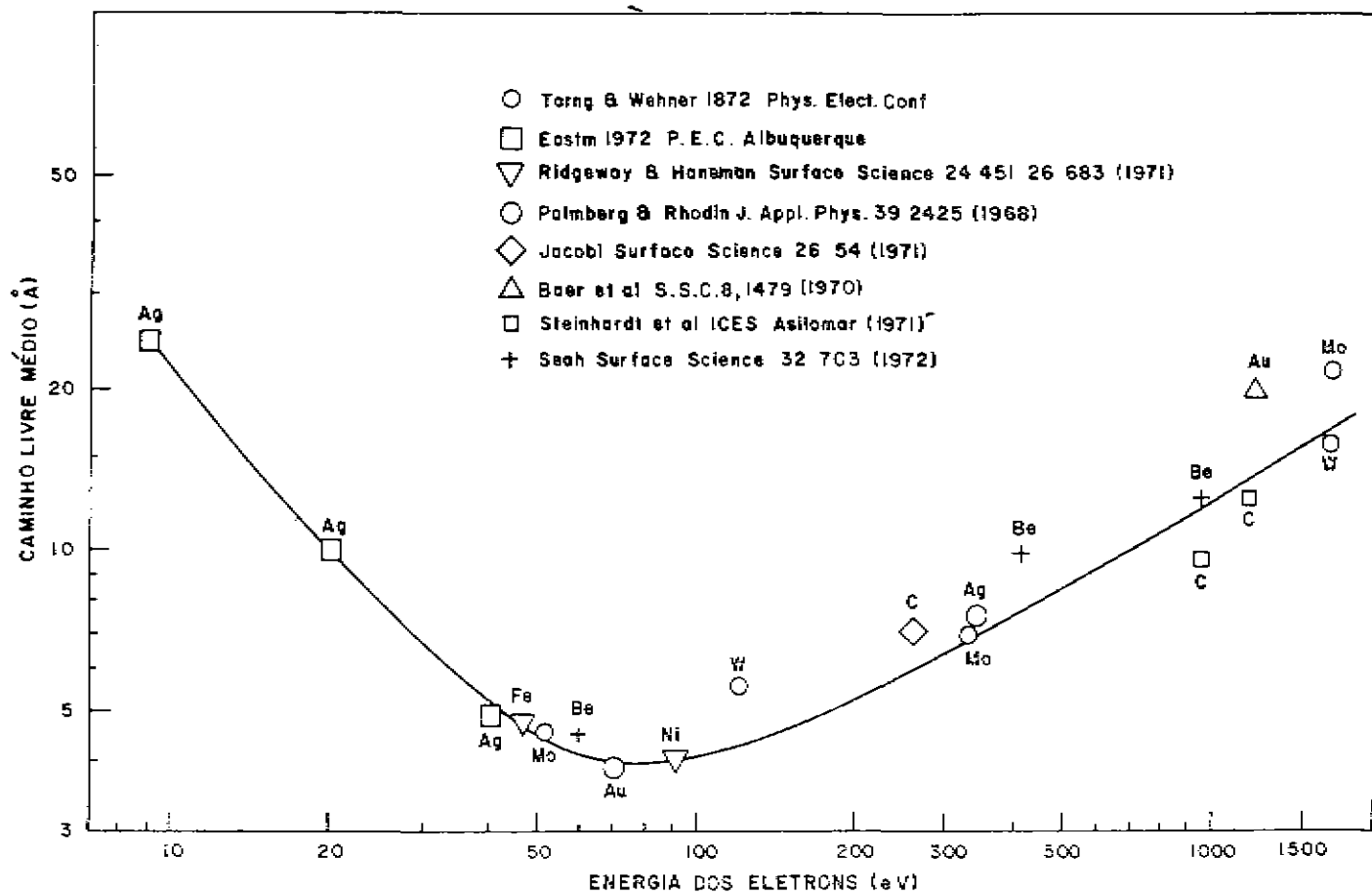


Fig. 9 - Profundidade de escape (20) dos elétrons em função da energia que estes possuem acima do nível de Fermi.

4.2 ESQUEMA EXPERIMENTAL

A montagem experimental empregada na obtenção dos espectros Auger é mostrada na figura 10, abaixo.

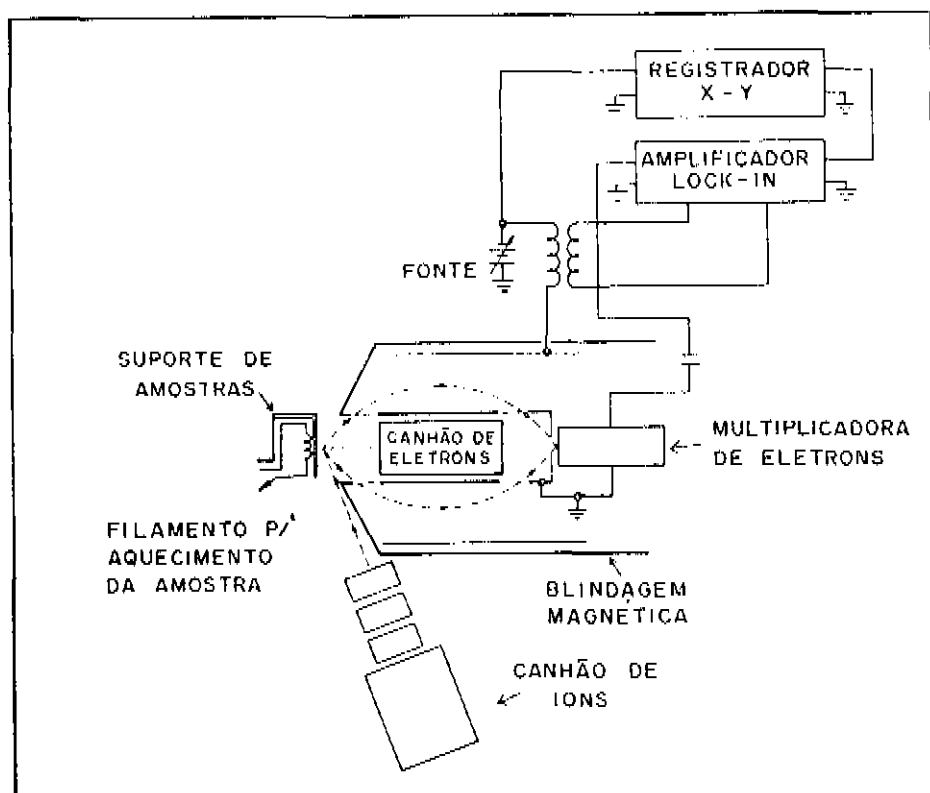


Fig.10 - Esquema utilizado para obtenção dos espectros Auger.

A fonte excitadora usada foi um feixe de elétrons, com energias que podiam ser variadas de 200 a 10000 eV, com diâmetro de feixe entre 3. e 150. μm , estando este feixe posicionado na região central do analisador cilíndrico (CMA). O sinal obtido do analisador era modulado por uma função periódica e com o amplificador "lock-in" era possível sintonizar os harmônicos da função moduladora obtendo-se um sinal dc proporcional ao valor quadrático médio do sinal modulado e desta maneira obtendo-se as derivadas da distribuição de energias dos elétrons em função da energia. A finalidade era a eliminação do "background", visto que existem diversos processos de esp

lhamento, perdas, fotoeletrons e outros que contribuem para o sinal de fundo e os picos de eletrons Auger são pouco pronunciados, de maneira que são facilmente mascarados pelo "background".

A figura 11, mostra espectros $N(E)XE$ e $dN(E)XE$ onde se pode notar como a sensibilidade é aumentada, quando a distribuição de eletrons é derivada (21).

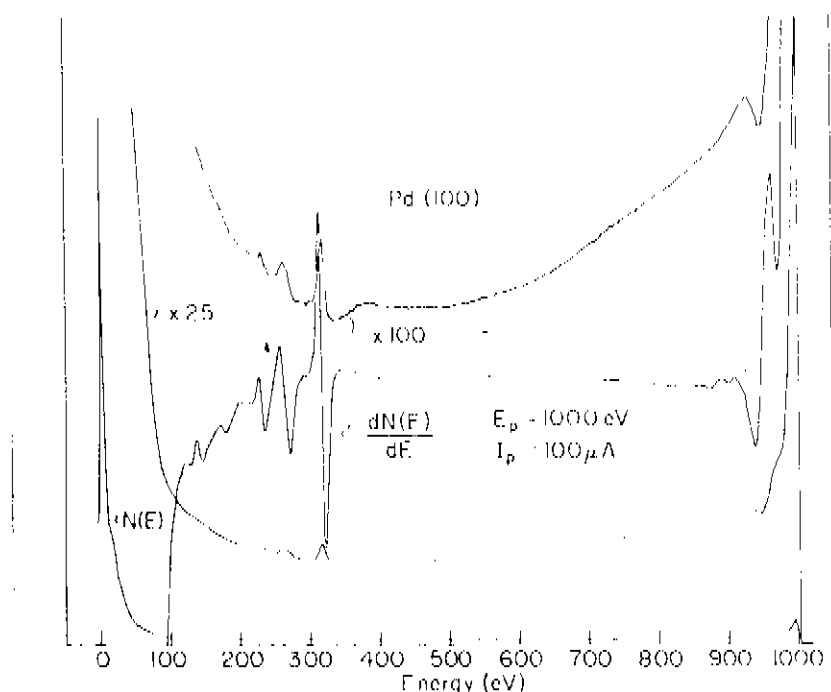


Fig. 11 - Comparação da função distribuição de energia e sua derivada para o Pd(100).

O analisador cilíndrico de energias (CMA) empregado, possuía resolução maior que 3%, ou seja 3 eV; transmissão de 8% e a relação sinal/ruído igual a 250, em relação a linha do Cu 920 eV.

A sensibilidade de detecção através da espectroscopia de eletrons Auger (21) é cerca de 1 a 2% de monocamada ou seja da ordem de 10^{12} a 10^{13} átomos/cm² (1 monocamada = 10^{15} átomos/cm²).

4.3 AVALIAÇÕES QUANTITATIVAS

Análises quantitativas, usando-se espectroscopia de elétrons Auger, são dificultadas por vários parâmetros experimentais envolvidos. Mesmo assim pode-se fazer avaliações semi-quantitativas sobre a composição na superfície a partir da distribuição de elétrons emitidos $N(E)$ (22), ou ainda se fazer algumas aproximações obtendo-se valores sobre a composição a partir da derivada da distribuição $(dN(E)/dE)$, por métodos comparativos, desde que não ocorra variações nas formas dos picos.

Nas avaliações semi-quantitativas usa-se o procedimento descrito por Palmberg e outros (23), onde a composição na superfície do elemento x é dada por

$$Q_x = I_x / S_x \cdot d_x / \sum_j I_j / S_j \cdot d_j \quad (24)$$

onde I_x é a intensidade pico-a-pico $(dN(E)/dE)$, correspondente ao sinal Auger do pico mais intenso do elemento x , S_x é a sensibilidade ao elemento x , em relação a um padrão de prova, os valores tabelados (23), de está ligado a parâmetros experimentais $(d_x = I_x \cdot E_{1/2} \cdot V_{p,x})$, onde I_x = sensibilidade ao elemento x , $E_{1/2}$ = energia de modulação, $V_{p,x}$ = corrente do feixe primário.

Os picos dos espectros Auger $(dN(E)/dE)$ utilizados para estas avaliações quantitativas foram os mais íntensos de cada elemento envolvido, ou seja (24):

- | | |
|-----------------------------------|-----|
| 1- Fósforo - P _{120 eV} | 7MM |
| 2- Enxofre - S _{152 eV} | 6MM |
| 3- Cobre - Cu _{920 eV} | 6MM |
| 4- Paládio - Pd _{330 eV} | 6MM |

CAPÍTULO V

A CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES E A SEGREGAÇÃO DE IMPUREZAS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

A caracterização em relação às impurezas nas superfícies foi realizada através da espectroscopia de elétrons Auger, onde elementos estranhos puderam ser identificados por meio de seus espectros característicos em comparação com espectros tabelados (23). Os espectros Auger das amostras utilizadas são mostrados na figura 12, indicando a presença de contaminantes na superfície, cuja eliminação foi efetuada através de bombardeamento iônico ("sputtering") a temperaturas de 600°C, por períodos de tempo da ordem de 15 minutos.

Para o bombardeamento usou-se íons de argônio, cuja pressão foi mantida em torno de 3.0×10^{-5} torr., e energias de feixe de 3 KeV. O canhão de íons utilizado, possuía uma taxa de remoção igual a 200 Å/minuto para Ta₂O₃ (6.0×10^{-5} torr., 3 KeV), o que dá uma idéia sobre a quantidade de material removido das amostras submetidas a bombardeamento.

O aquecimento durante e após os ciclos de bombardeamento reconstituíam os danos causados a superfície devido a erosão provocada pelos íons.

5.2 SEGREGAÇÃO DE IMPUREZAS

A segregação de impurezas para a superfície li-

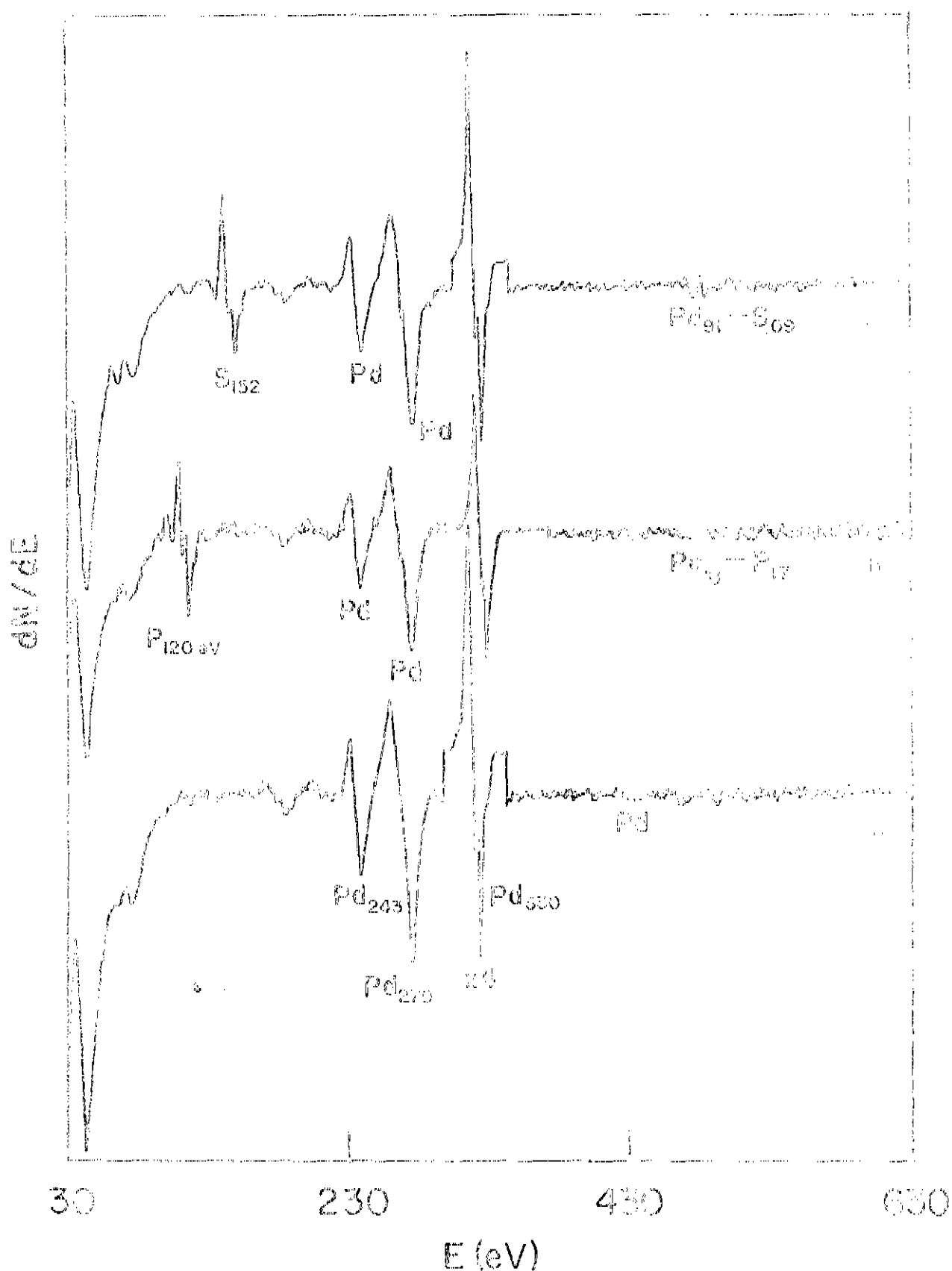


Fig. 12 - Respetivas Auger caracteristicas: (a) superfície limpa de $Pd_{91}S_{09}$ zas do Pd , (b) Pd com enxofre (composição e limpezas a seguir na eq. (4.4) e (c) Pd com S .

vre, através dos contornos de grão, tem importantes consequências tecnológicas. Por exemplo em catálise heterogênea, a superfície desempenha um papel dominante, e a migração de impurezas para a superfície do catalisador quando este é aquecido, pode alterar seu comportamento em relação a atividade e seletividade, para uma reação química qualquer.

A segregação para a superfície pode ser descrita usando-se a equação de adsorção de Gibbs, onde a força propulsora é a minimização da energia livre de superfície (25).

Num sistema binário é esperado que o componente com menor energia de superfície segregue para a superfície livre. O total da espécie segregante dependeria de fatores como orientação da superfície, diferenças em energia de superfície entre os componentes e a matriz.

Iniciando-se as séries de medidas com as superfícies das amostras de paládio isentas de elementos estranhos, segundo a sensibilidade da espectroscopia Auger, observou-se a segregação de fósforo e enxofre do "bulk" para a superfície enquanto a amostra era aquecida em vácuo. Para se observar o comportamento da segregação destas impurezas para a superfície obteve-se espectros Auger em função da temperatura, notando-se a variação da composição na superfície da impureza em questão. A figura 13, mostra o surgimento de fósforo em primeiro lugar e depois enxofre, numa sequência de trechos de espectros Auger entre 100 e 300 eV.

A partir destes resultados construiu-se gráficos da relação entre intensidades dos sinais pico-a-pico do fósforo e paládio (χ_P/χ_{Pd}) em função da temperatura, como mostra a figura 14, o motivo de se tomar esta relação entre intensida

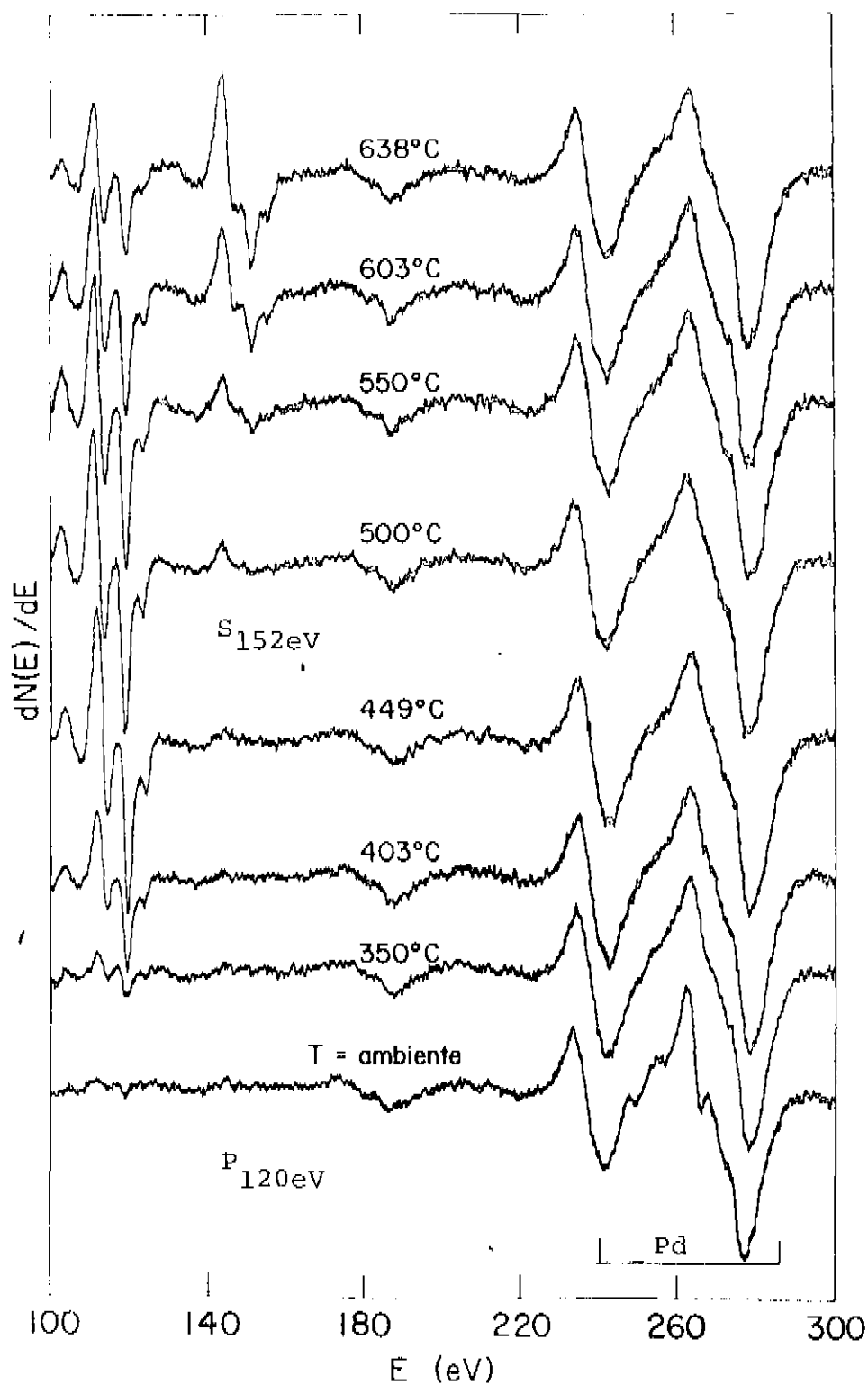


Fig.13 - Trechos de espectros Auger do Pd, em função da temperatura. Os picos observados na figura são $P_{120\text{ev}}$, $S_{152\text{ev}}$, $Pd_{243\text{ev}}$ e $Pd_{330\text{ev}}$.

des é que este valor é proporcional à composição na superfície (22). Este gráfico dá uma visão sobre o comportamento da segregação de fósforo e enxofre em Pd.

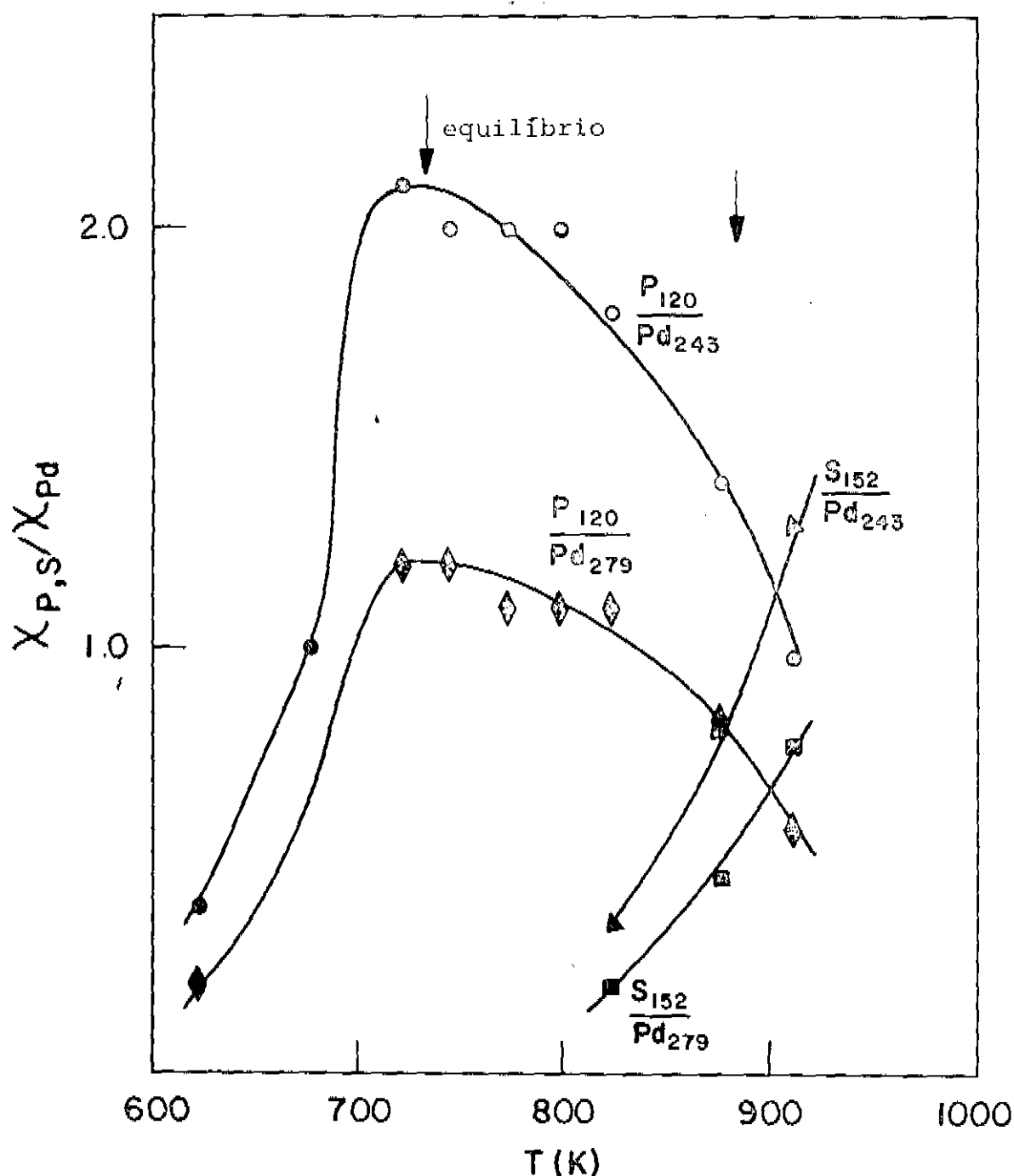


Fig. 14 - Relação entre as intensidades pico-a-pico ($X_{P120} / X_{Pd279,243}$ e X_{S152} / X_{Pd243}) em função da temperatura da amostra.

Estes resultados indicaram que o fósforo segrega a partir de temperaturas próximas de 350°C e o enxofre a 500°C. A amostra permaneceu longos períodos em cada temperatura (fig. 14) e para cada uma foram tirados espectros Auger no decorrer do tempo, até que não mais se observasse mudanças significativas na intensidade pico-a-pico dos sinais de fósforo e enxofre. A temperaturas baixas não se atinge a composição de equilíbrio na superfície (25) em intervalos de tempo razoáveis, por causa da diminuição exponencial da difusividade com a temperatura. A temperaturas intermediárias pode-se afirmar que se atinge a composição de equilíbrio na superfície, na figura 14, indica-se estas regiões de equilíbrio e não equilíbrio.

A composição de "bulk" do fósforo e enxofre nas amostras de Pd eram da ordem de ppm. Supõe-se então que este seja um sistema binário Pd-P, com a presença de um elemento estranho (S) em teores diferentes para as amostras Pd(A1) e Pd(A2) sendo menor para esta última.

A partir da minimização da energia livre em relação a composição das fases de "bulk" e de "superfície" obtém-se (25)

$$\frac{\chi_A^s}{\chi_B^s} = \frac{\chi_A^b}{\chi_B^b} \exp \left[\frac{H_a}{K_B T} \right] \quad (5.1)$$

$\chi_{A,B}^s$ = fração de átomos do componente A ou B na fase superfície

$\chi_{A,B}^b$ = fração de átomos do componente A ou B na fase "bulk"

H_a = calor de segregação

Usando a equação 5.1 e os dados obtidos sobre a segregação de fósforo para as amostras de Pd (A1) e Pd (A2),

que sofreram tratamentos térmicos diferentes, graficou-se (Fig. 14a) o $\ln \frac{\chi_P}{\chi_{Pd}}$ em função do recíproco da temperatura obtendo-se para o calor aparente de segregação 9.0 e 3.0 Kcal/mol para Pd (A1) e Pd (A2), respectivamente (26).

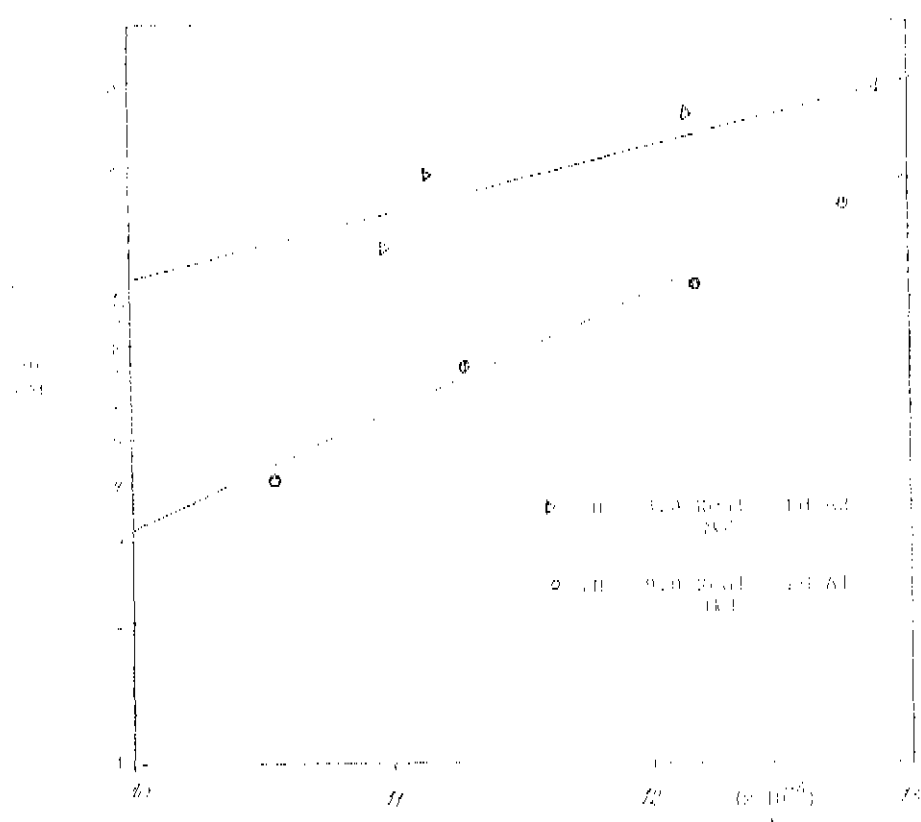


Fig. 14a - $\ln [\chi_P / \chi_{Pd}]$ versus $1/T$. De acordo com a eq. 5.1, a partir da inclinação destas retas obtém-se o calor aparente de segregação.

Como a amostra Pd (A2) apresentava um teor de enxofre menor que a Pd (A1), devido ao tratamento térmico a que foi submetida, conclui-se então que a presença do enxofre altera significativamente a segregação de fósforo em paládio.

5.3 A LIGA Pd-Cu

Segundo esta mesma linha de investigações em relação a segregação, a liga Pd 94.5% Cu 5.5%, foi submetida a temperaturas entre 300° e 700°C, por longos períodos de tempo, não sendo observado enriquecimento da composição na superfície com qualquer dos componentes da liga, o que concorda com resul-

tados anteriores (17).

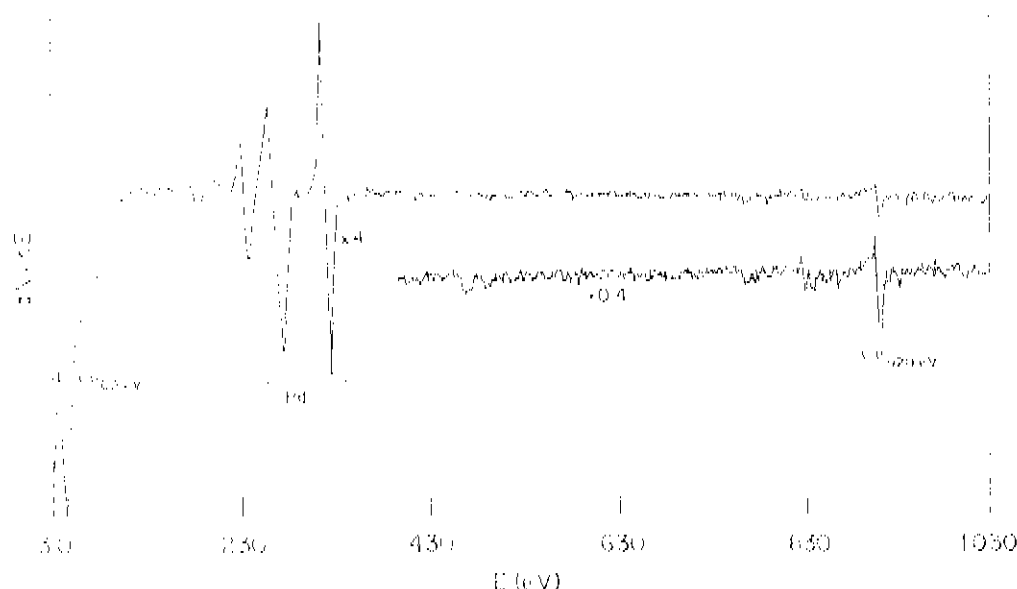


Fig. 15 - Espectro Auger característico da liga Pd 94,5% Cu 5,5% (composição do "bulk" em porcentagem atômica), cuja composição na superfície era Pd .93 Cu .07.

A composição na superfície, segundo o espectro Auger, obtida era Pd .93Cu .07, notou-se uma diferença em relação a composição de "bulk".

Observou-se também que quando esta amostra era submetida a ciclos de bombardeamento iônico, o cobre era retirado preferencialmente, e o aquecimento a temperaturas da ordem de 600°C, reconstituía a composição de cobre na superfície.

5.4 CONSIDERAÇÕES

Algumas conclusões podem ser obtidas destes resultados, como:

- 1- A segregação do fósforo foi substancialmente alterada pela presença do enxofre. Assumindo-se que o tratamento térmico a que foi submetida a amostra Pd (A2), eliminou grande parte do enxofre.

- 2- Existe certa competitividade na segregação do fósforo e do enxofre.

- 3- O fósforo dissolve-se novamente, a temperaturas maiores que 500°C, ou fica abaixo do enxofre não sendo detectado por espectroscopia Auger.

- 4- No caso da liga Pd-Cu não se observou segregação para temperaturas entre 400° e 700°C.

CAPÍTULO VI

ABSORÇÃO DE GASES RESIDUAIS E DESSORÇÃO SELETIVA PROGRAMADA DE MONÓXIDO DE CARBONO

6.1. ABSORÇÃO DE GASES RESIDUAIS

Níveis de pressão de fundo da ordem de 10^{-5} torr são necessários para se obter adsorção de gases residuais do sistema (a qual mesmo a esta pressão ainda permanece no sistema gases como: H_2 , H_2O , CO , CO_2 e Ar) sobre a superfície das amostras, e assim ter disponível superfícies consideradas "limpas" segundo espectroscopia Auger, por intervalos de tempo suficientes para que as análises sejam levadas a cabo. De acordo com a teoria cinética dos gases, o fluxo de moléculas por unidades de tempo e área que atinge a superfície da amostra é dado por

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P}{(2\pi mKT)^{1/2}} \left(\frac{nQ}{cm^2} \right) \text{ de moléculas de massa } m, \text{ por unidade de tempo e área} \quad (6.1)$$

E considerando que a probabilidade de adsorção (sticking factor), seja dada por

$$s = K(0) f(0) \exp \left[\frac{-AE_f(0)}{RT} \right] \quad (6.2)$$

0 = cobertura

$k(0)$ = coeficiente de condensação

$f(0)$ = função da superfície disponível

$AE(0)$ = energia de ativação

Considerando-se 6.1 e 6.2, a taxa de adsorção é dada por:

$$c_{ad} = \frac{PK(0)f(0)}{(2\pi mKT)^{1/2}} \exp \left[-\frac{AE(0)}{RT} \right] \quad (6.5)$$

Fazendo-se algumas suposições a respeito do valor da probabilidade de adsorção para os gases residuais mais comuns, pode-se afirmar que à pressão de 10^{-6} torr, uma monocamada é formada em 1 segundo.

A pressões de base da ordem de 10^{-10} torr, tem-se pelo menos cerca de 3 horas para se realizar as experiências, sem interferência de gases residuais do sistema no superfície da amostra.

6.2 DESSORÇÃO TÉRMICA PROGRAMADA

Uma das propriedades importantes na interação entre gases e superfícies sólidas é a energia de ligação ou calor de adsorção. Este valor é importante em catálise, pois se o reagente gasoso formar um composto estável com a superfície pode ocorrer diminuição na atividade catalítica.

Considere-se a reação elementar



onde

M = superfície sólida
 X = molécula diatômica
 ΔH_{ads} = calor de quimissorção

Se a adsorção não é dissociativa então

$\Delta H_{\text{ligação}} = \Delta H_{\text{ads}}$, o que é verificado para o caso da adsorção do monóxido de carbono em paládio (8).

O calor de adsorção pode ser estimado pelo processo inverso que é a desadsorção, e a energia de ativação para este processo é dada por

$$E_{\text{ativação des.}} = E_{\text{ads.}} + E_{\text{ativação ads.}} \quad (6.5)$$

A adsorção do CO sobre Pd não é um processo ativado (3), então pode-se escrever

$$E_{\text{ativação des.}} = E_{\text{ads.}} \quad (6.6)$$

A equação da velocidade da reação de desadsorção é dada por:

$$R(t) = \frac{d[X]}{dt} = k_d [MX]^x = k_d \theta^x \quad (6.7)$$

θ = cobertura da superfície pela espécie adsorvida

k_d = constante de reação, que segue uma equação tipo Arrhenius, ou seja

$$k_d = v_{\infty} \exp [-E_d/RT] \quad (6.8)$$

Das equações 6.7 e 6.8, tem-se:

$$R(t) = -\frac{d\theta}{dt} = K_d \cdot \theta^x \cdot v_x \exp \left[-\frac{E_a(t)}{RT} \right] \quad (6.9)$$

onde a desorção é descrita por esta equação chamada de Polanyi-Wigner.

R = taxa de desorção

θ = concentração da espécie adsorvida

K_d = constante de taxa de desorção

x = ordem de reação (molecularidade)

v_x = valor de frequência ou preexponencial

$E_a(t)$ = energia de ativação para desorção

Observando-se as formas dos espectros de desorção

obtidas em função das ordens de reação (x), como foi mostrado por Redhead (27), então para $x = 1$, a curva deve ser assimétrica exponencial, e para $x = 2$ deve ser simétrica em relação a temperatura

T_p (temperatura do máximo da taxa de desorção), para $[T_p - T]$ próximo de T_p .

As energias de ativação podem ser calculadas a partir de T_p (27), sabendo-se que no máximo da taxa de desorção, tem-se para

$$x = 1 \rightarrow E_a/RT_p^2 = \frac{v_1}{\beta} e^{\frac{E_a}{RT_p}} \quad (6.10)$$

$$x = 2 \rightarrow E_a/RT_p^2 = \frac{20 \cdot v_2}{\beta} e^{\frac{E_a}{RT_p}} \quad (6.11)$$

θ_p = cobertura na temperatura T_p

$$T = T_0 + (1)$$

A reação para dessorção de CO em $2d \times 10^{-12}$ mol/cm² no vácuo, como pode ser observado nos espectros obtidos, apresenta uma diminuição no religio a T_p , temperatura para a qual, na ausência de dessorção por outro lado a sua liberação é de 0,3 dimoleculares (3), o que confirma este resultado.

Para se medir a taxa de dessorção, deve-se considerar o sistema, tal que existe uma fonte de gases (dessorção de gases das paredes do sistema, vazamento variável) com taxa constante L , no caso dinâmico o sistema está sendo lavado continuamente a uma velocidade constante S , então a taxa de dessorção pode equacionar:

$$AN(t) + L = KSP + KV \frac{dp}{dt} \quad (6.12)$$

onde:

A = Área da amostra (cm²)

V = volume do sistema (litros)

N = taxa de dessorção (moléculas/cm²/seg)

S = velocidade de bombeamento (litros/seg)

L = taxa de entrada de gases a p_{eq}

KSP = taxa de bombeamento (moléculas/seg-cm²)

KV dp/dt = variação da pressão (moléculas/seg-cm²)

K = 3.27×10^{19} (moléculas/litro) a $p = 1$ torr a $T = 295$ K

No equilíbrio quando não ocorre mais dessorção de

$$AN(t), \quad \frac{dp}{dt} = 0 \quad L = KSP_{eq} \quad (6.13)$$

$$\frac{dp^*}{dt} + \frac{p^*}{\tau} = a N(t) \quad (6.14)$$

$$p^* = p = p_{eq} \quad \text{estado estacionário}$$

$$b = KSP_{eq}$$

$\tau = V/S$ = tempo característico de bombeamento

V = volume do sistema (litros)

S = velocidade de bombeamento

Depende-se que não ocorre adsorção de CO_2 no $CaCl_2$ anidro durante os ciclos de bombeio, o que depende da pressão de absorção de CO_2 na velocidade de bombeamento e da duração dos ciclos de bombeio.

Consideram-se dois casos distintos

a) $\tau \gg (T/V) = (T/b) =$ baixa velocidade de bombeamento, sistema em equilíbrio

b) $\tau \ll (T/V) = (T/b)$ = sistema dinâmico

A velocidade de bombeamento para o sorção de carbono foi medida, obtendo-se 630 litros/segundo. Portanto $\tau = 9,9 \times 10^{-6}$ seg. e a equação (6.13) reduz-se $p^* = aN$ que se adequa ao caso (b) acima analisado, significando que a taxa de absorção é proporcional à pressão

$$N(t) = \frac{1}{a} \frac{dp^*}{dt} \quad (\text{moléculas/cm}^2/\text{seg}) \quad (6.15)$$

O esquema de aquecimento utilizado, com o objetivo de absorção, era linear, tal que

$$T = T_0 + \beta t \quad , \quad (5.16)$$

$$\beta = 30 \text{ K/seg} \quad \text{e} \quad T_0 = 330\text{K},$$

o que fez com que o tempo de duração de cada ciclo (t_g) fosse da ordem de 10 segundos ($t_g = 100t$).

Da aproximação entre a pressão e a taxa de dessorção, eq. 6.14, pode-se avaliar as concentrações das espécies adsorvidas na superfície em função da temperatura, para diversas exposições, integrando-se (28) a taxa de dessorção ou a pressão parcial obtida experimentalmente, ou seja

$$N_g(t) = \int_{t^*}^{\infty} N(t) dt. \quad (6.17)$$

Esta maneira de se obter as coberturas pode conduzir a certos erros, pois durante os ciclos de dessorção de CO, ocorre também dessorção a partir do depósito de antrôz, causando aumento da pressão de fundo (background) de monitorio de carbono alterando os espectros, por este motivo foram escolhidos materiais convenientes na construção do suporte, isto é, foram utilizados tantal e tungstênio, cuja energia de adsorção para dessorção de CO é 134 Kcal/mol e 53 Kcal/mol respectivamente.

6.3 DESSORÇÃO DE CO EM Pd (A1) e Pd (A2)

O procedimento para observação dos espectros de dessorção térmica consiste nos seguintes passos: (a) submeter a amostra a ciclos de limpeza, descritos anteriormente; (b) verificar o grau de limpeza com espectroscopia Auger; (c) expor

ção controlada da superfície da amostra ao monóxido de carbono para adsorção e finalmente (d) aquecer a amostra uniformemente segundo um esquema programado (linear) medindo-se simultaneamente a pressão parcial do gás em questão e a temperatura da superfície.

6.3.1 Pd (Al)

A figura 16, mostra espectros de dessorção do

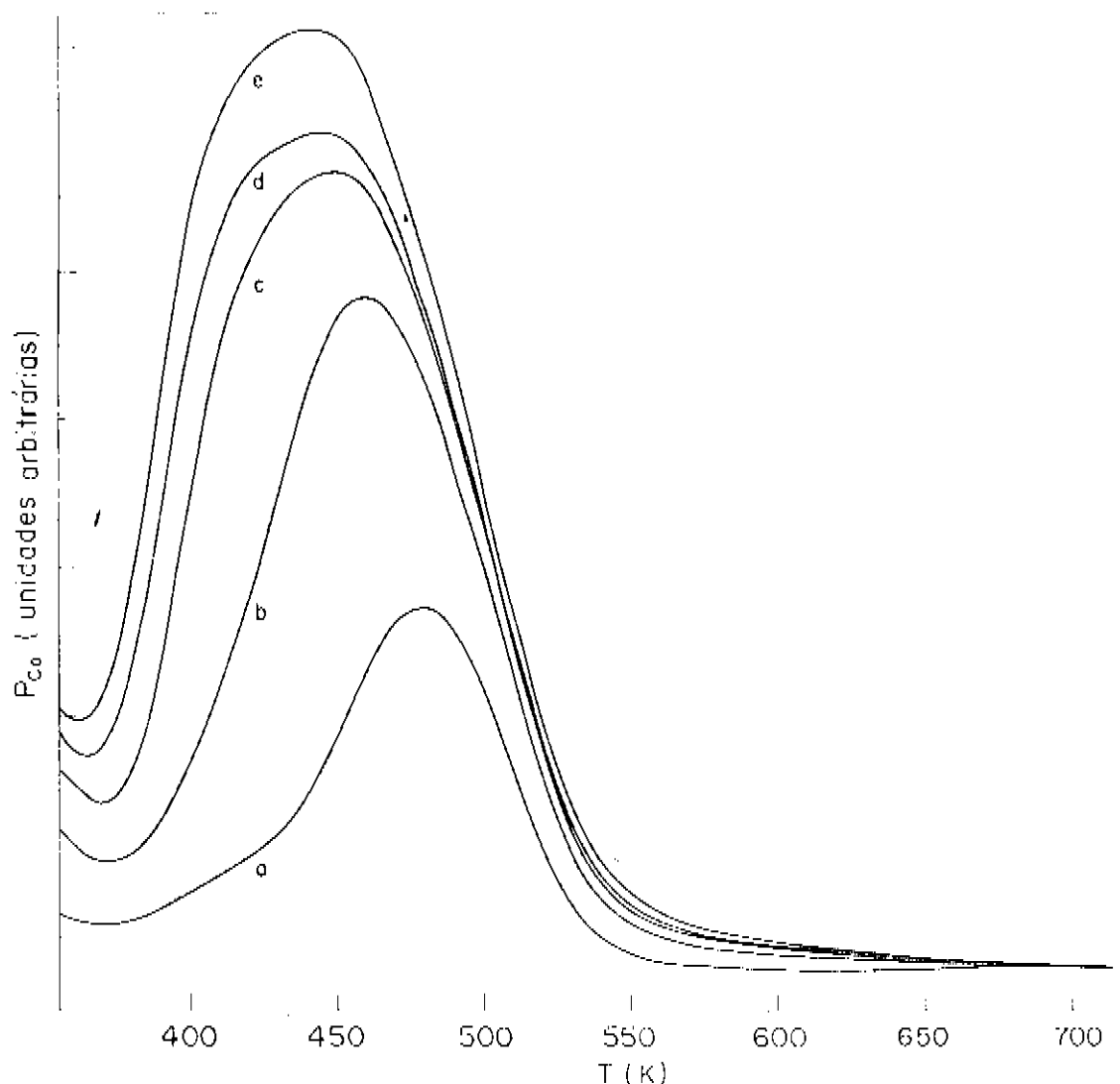


Fig. 16 - Espectros de dessorção térmica do CO em Pd(Al), com coberturas relativas 0.3, 0.6, 0.8, 0.9 e 1.0 correspondentes às curvas (a), (b), (c), (d) e (e) respectivamente.

CO da amostra Pd (A1)-(100), onde cada curva corresponde a coberturas diferentes.

Observa-se que estes espectros deslocam-se no sentido das temperaturas menores a medida que aumenta a cobertura, sendo este fato uma indicação de que o calor de adsorção varia em função da cobertura, uma vez que a dessorção do CO em Pd é um processo de primeira ordem (8). As energias de adsorção foram calculadas a partir dos valores das temperaturas T_p , correspondentes ao máximo da taxa de dessorção, conforme a equação (6.10), onde se assumiu um fator preexponencial $\nu_x = 3.0 \times 10^{14} \text{ seg}^{-1}$ (12). Foram obtidos valores entre 30. e 35. Kcal/mol, correspondentes a cobertura de saturação e baixa cobertura, respectivamente.

6.3.2 Pd (A2)

Foram realizadas experiências semelhantes com a amostra Pd (A2) (de orientação aleatória), obtendo-se a mesma variação para a energia de adsorção em função da cobertura de CO, mas foi observado também a existência de duas fases de adsorção com energias distintas, indicadas na figura 17 como α e β .

A cobertura de saturação foi estimada avaliando-se graficamente a área abaixo da curva de dessorção (de acordo com a equação 6.16), sendo obtido valor idêntico para ambas amostras e igual a 1.0×10^{15} átomos/cm², valor que concorda com os dados de Conrad e Ertl (29).

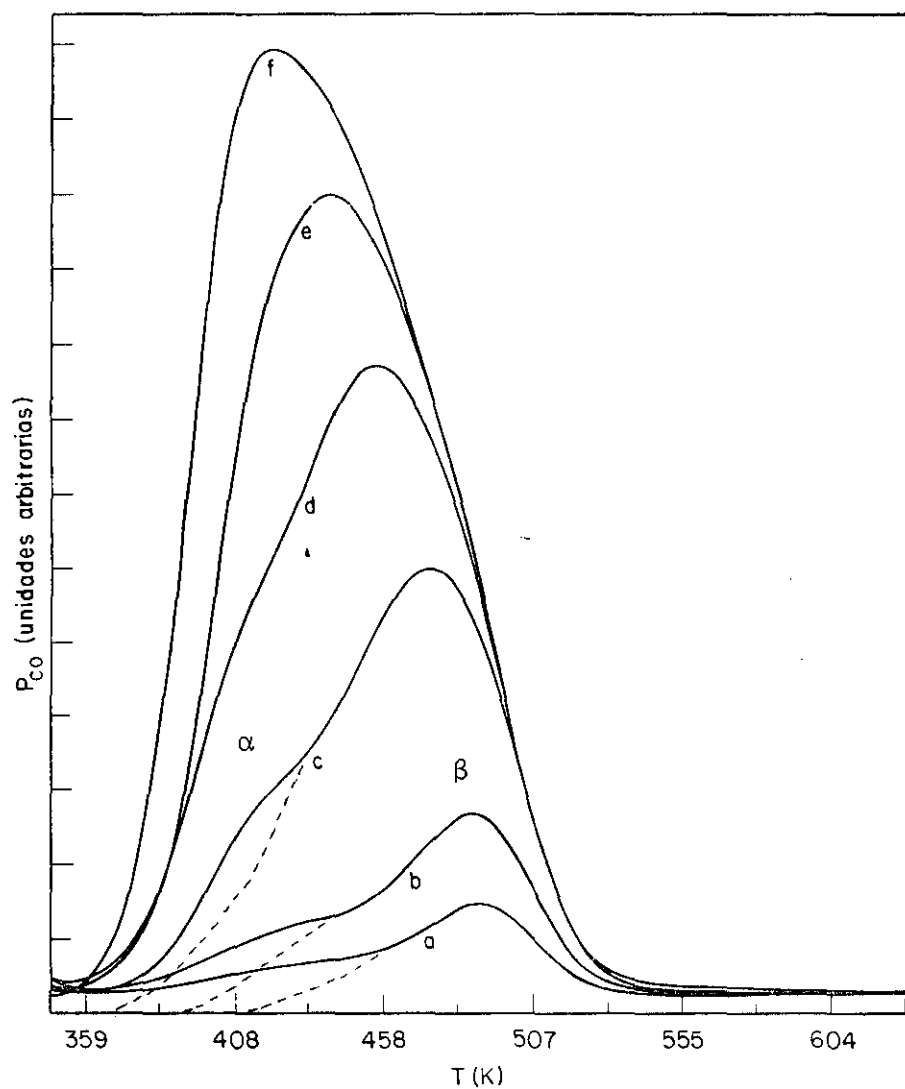


Fig. 17 - Espectros de dessorção térmica do CO em Pd(A2), com coberturas relativas 0.1, 0.15, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0 correspondentes às curvas (a), (b), (c), (d), (e) e (f).

Para comparar os resultados obtidos neste trabalho, mostra-se espectros de dessorção térmica obtidos por Boudart e outros (12), que estudaram adsorção e oxidação do monóxido de carbono sobre pequenas partículas de paládio evaporado sobre α - Al_2O_3 , onde foi observado também, figura 18, a presença de dois estados de adsorção.

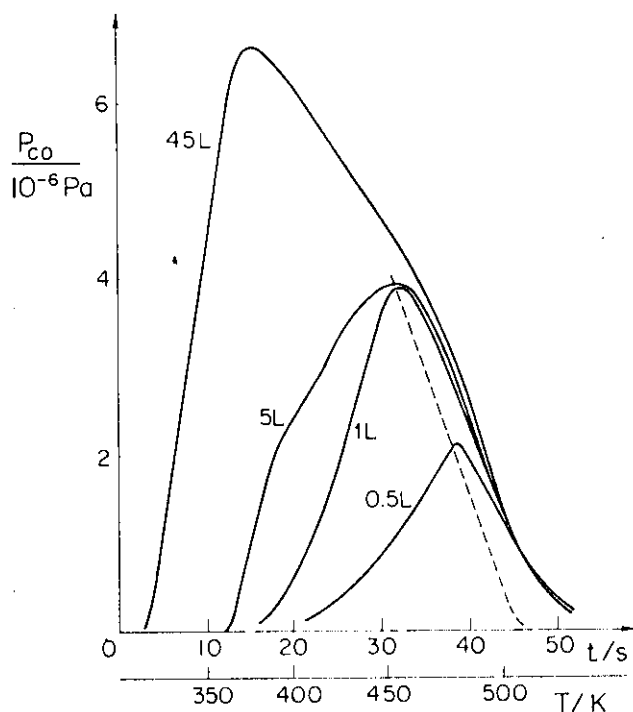


Fig. 18 - Espectros de dessorção (12) térmica do CO em Pd (evaporado em ultra-alto vácuo sobre α - Al_2O_3 , formando pequenas partículas).

6.4 DESSORÇÃO DE CO EM Pd-S

A amostra de paládio com enxofre na superfície, cuja composição foi avaliada a partir do espectro Auger (fig.12c) foi estudada em relação a dessorção de CO, de maneira semelhante aos casos anteriores. A variação do calor de adsorção em função da cobertura e a cobertura de saturação foram idênticas a do paládio.

A diferença verificada entre os espectros de dessorção do Pd (A2) e Pd.91 S.09 foi a variação na população de cada fase. A medida em que aumenta a cobertura de CO para o Pd (A2) ocorre um crescimento na população da fase β , enquanto que para o Pd-S ocorre o mesmo efeito para a fase α .

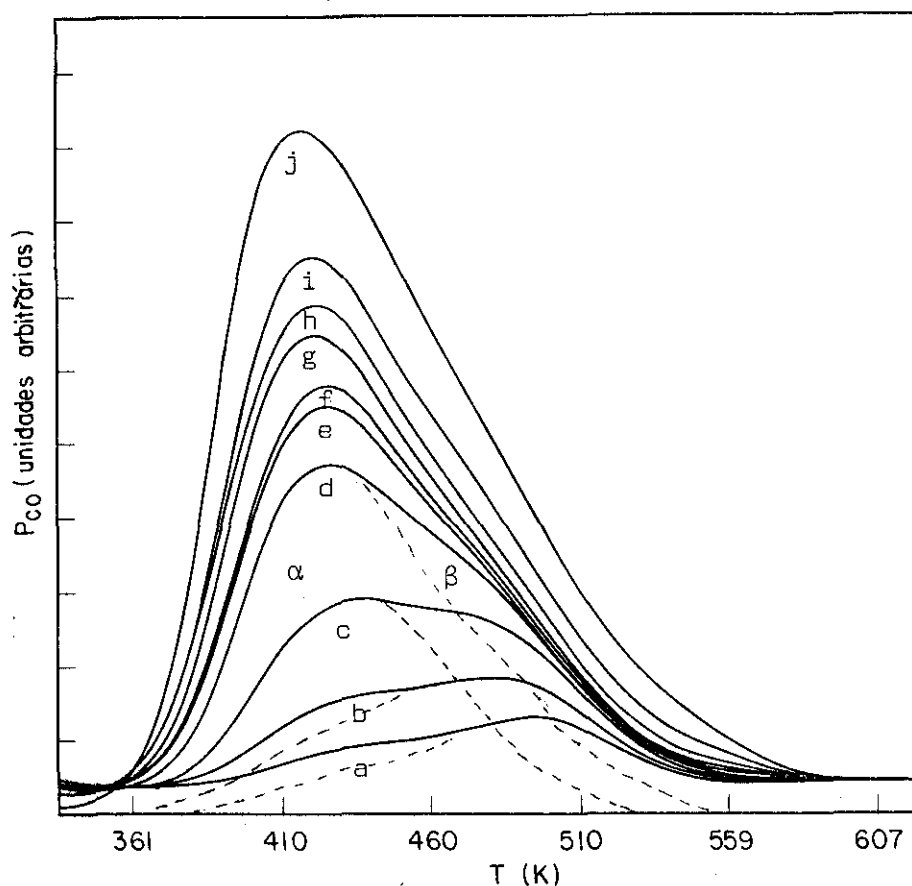


Fig. 19.- Espectros de dessorção térmica do CO em Pd-S, com coberturas relativas: 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.1, 0.2, 0.4 e 1.0 correspondentes às curvas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) e (j), respectivamente.

A interação entre CO e enxofre, adsorvidos sobre Pt(110) foi estudada por Bonzel e Ku (30), que observaram um decréscimo na energia de adsorção e na área ativa para adsorção do CO, em função do aumento da cobertura de enxofre sobre a superfície.

Os espectros de dessorção de CO em Pd-S, figura 19, indicaram que a presença do enxofre na superfície provoca desativação dos sítios β , não ocorrendo variações na energia de adsorção e cobertura de saturação em relação a amostra de Pd (A2), talvez devido a pequena quantidade de enxofre e a complexidade da superfície empregada.

6.5 DESSORÇÃO DO CO EM Pd-P

Na amostra Pd.83-P.17, cujo espectro Auger é mostrado na figura 12(b), os espectros de dessorção obtidos indicaram a existência de apenas uma fase de adsorção, de energia próxima a da fase α do Pd (A2), significando que o fósforo estaria desativando os sítios da fase β . O valor da energia de adsorção obtido foi de 28.5 Kcal/mol, não ocorrendo variações em função da cobertura de CO.

A segregação de impurezas ocorre principalmente através dos contornos de grão, acumulando-se nos defeitos cristalinos e nos planos de alto índice da superfície livre (33) e como a energia da adsorção para CO é maior nestas regiões da superfície, é razoável que neste caso a energia de adsorção do CO tenha diminuído em comparação ao do Pd-CO.

O fato da energia de adsorção do CO ser independente da cobertura indica que o fósforo poderia formar ilhas sobre a superfície livre do paládio provocando uma diminuição na interação "adsorbato-adsorbato", ou ainda poderia ocorrer

interação entre o fósforo e o CO.

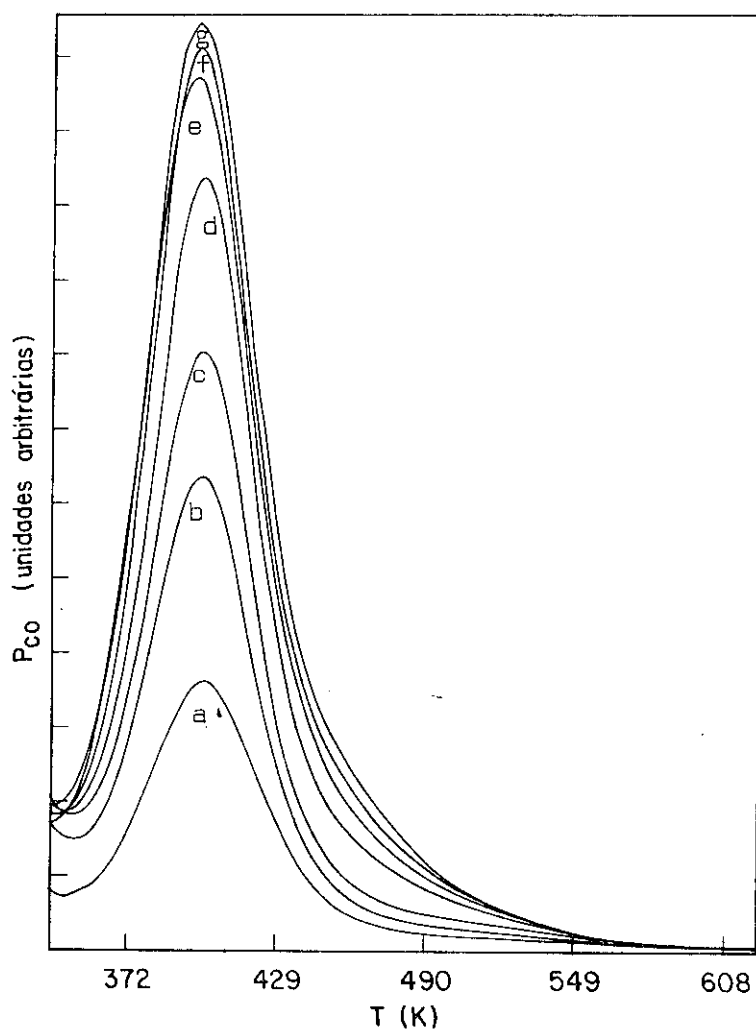


Fig. 20 - Desorção do CO em $\text{Pd}_{0.83} - \text{P}_{0.17}$, com coberturas relativas 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95 e 1.0 correspondentes às curvas (a), (b), (c), (d), (e), (f), e (g), respectivamente.

6.6 DESSORÇÃO DE CO EM Pd-Cu

Usando-se o mesmo procedimento anterior uma amostra de Pd-Cu, cuja composição foi determinada a partir de seu espectro Auger (fig. 21), foi estudada em relação a adsorção e a oxidação de CO. No caso da adsorção observou-se que os valores da energia de adsorção (31) estavam entre 31.5 e 34 Kcal/mol, em função da cobertura de CO. A cobertura de saturação era da mesma ordem que a do paládio.

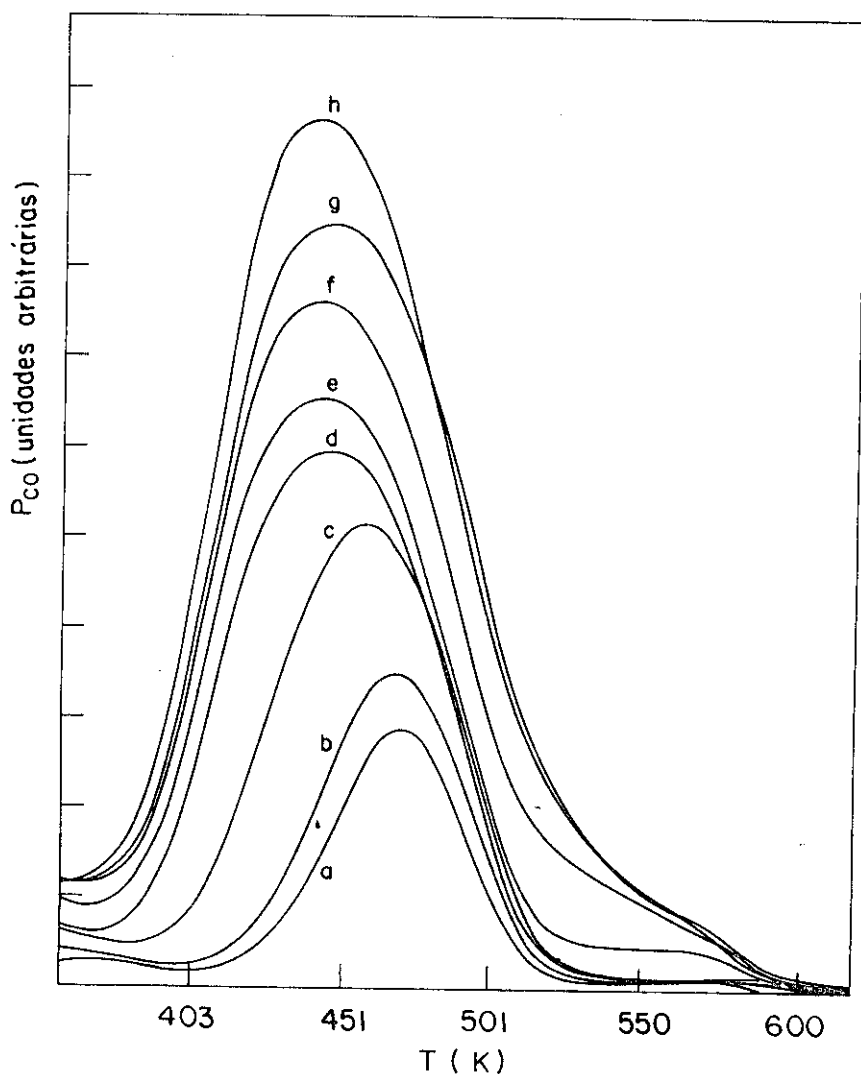


Fig. 21 - Dessorção térmica do CO em Pd-Cu com coberturas 0.2, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9 e 1.0 correspondentes às curvas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h), respectivamente.

6.7 CONSIDERAÇÕES

Resumindo os resultados anteriores tem-se

1- As energias de adsorção de CO em Pd (A1), Pd (A2) e Pd-S, variavam entre 30 e 35 Kcal/mol em função da cobertura de CO. A cobertura de saturação foi da mesma ordem para estas amostras, ou seja 1.0×10^{15} átomos/cm².

2- Constatou-se a existência de duas fases de adsorção (α e β) para CO em Pd (A2).

3- A energia de adsorção de CO em Pd-P, independente da cobertura de CO foi de 28.5 Kcal/mol.

4- Observou-se variação na energia de adsorção do CO em Pd-Cu, entre 31.5 e 34. Kcal/mol, em função da cobertura.

A adsorção ou quimissorção de CO sobre Pd (A1), Pd (A2), Pd-S e Pd-Cu, não apresentou diferenças significativas em relação a variação da energia de quimissorção e cobertura de saturação. A amostra Pd (A2) (orientação aleatória) revelou a existência de duas fases de adsorção, enquanto o mesmo não ocorreu com a Pd (A1) (orientação (100)).

O sistema Pd-P apresentou um resultado interessante, ou seja, a energia de adsorção era independente da cobertura de CO, mostrando um certo "ligand effect".

Existem certas dificuldades para se fazer interpretações quantitativas a respeito destes resultados por causa que as amostras utilizadas apresentavam estruturas complexas na superfície, pois eram policristalinas. Se estas fossem monocristalinas poder-se-ia, em princípio, obter resultados mais conclusivos. Como objetivo para próximas experiências se poderia estudar amostras monocristalinas, seguindo as linhas deste trabalho.

CAPITULO VII

OXIDAÇÃO DO CO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

A experiência sobre a oxidação de CO em Pd-Cu e Pd, consistia em inicialmente expor as amostras ao CO, para adsorção, em seguida deixava-se fluir O₂, mantendo-se sempre as pressões parciais de CO e O₂ constantes e de mesmo valor, (as pressões parciais eram controladas com um espectrometro de massa - quadrupolo).

Em seguida a amostra era aquecida lenta e line-
armente, a 15 K/minuto, enquanto a pressão parcial de CO₂ e temperatura da superfície eram registradas.

Esta experiência foi realizada com a amostra de Pd (Al) e Pd-Cu, a fim de se estabelecer comparação entre a oxidação do CO sobre cada uma delas.

A partir dos dados obtidos construiu-se curvas da pressão parcial ($\Delta P = P_{CO_2} - P_{CO_2 \text{ fundo}}$) de CO₂ em função da temperatu-
ra, para ambas as amostras, como mostra a figura 22. Estas cur-
vas dão uma idéia sobre a taxa de conversão (32) de CO para CO₂ pela ação catalítica das amostras.

Por intermédio destes dados observou-se um de-
crêscimo de 30°C, para uma certa taxa de conversão (isto é, o
ponto de inflexão, indicado na fig. 22), no caso da amostra -
Pd-Cu. Este fato indica que esta amostra apresenta maior ativi-
dade para esta reação (foi observado que o número de sítios de
adsorção do CO em Pd-Cu era de mesma ordem que para as amostras de Pd).

Foi observado o mesmo tipo de deslocamento do ponto de inflexão para temperaturas menores, para Pt-Cu em comparação com Pt (33). Este fato foi explicado pela diminuição de 3 Kcal/mol na energia de ligação entre Pt-Cu e CO.

Nestes estudos não se observou variação entre as energias de adsorção para Pd e CO e Pd-Cu e CO, cuja explicação seria a presença do cobre na superfície, aumentando a atividade para esta reação (seria talvez um efeito do cobre na adsorção dissociativa do O_2).

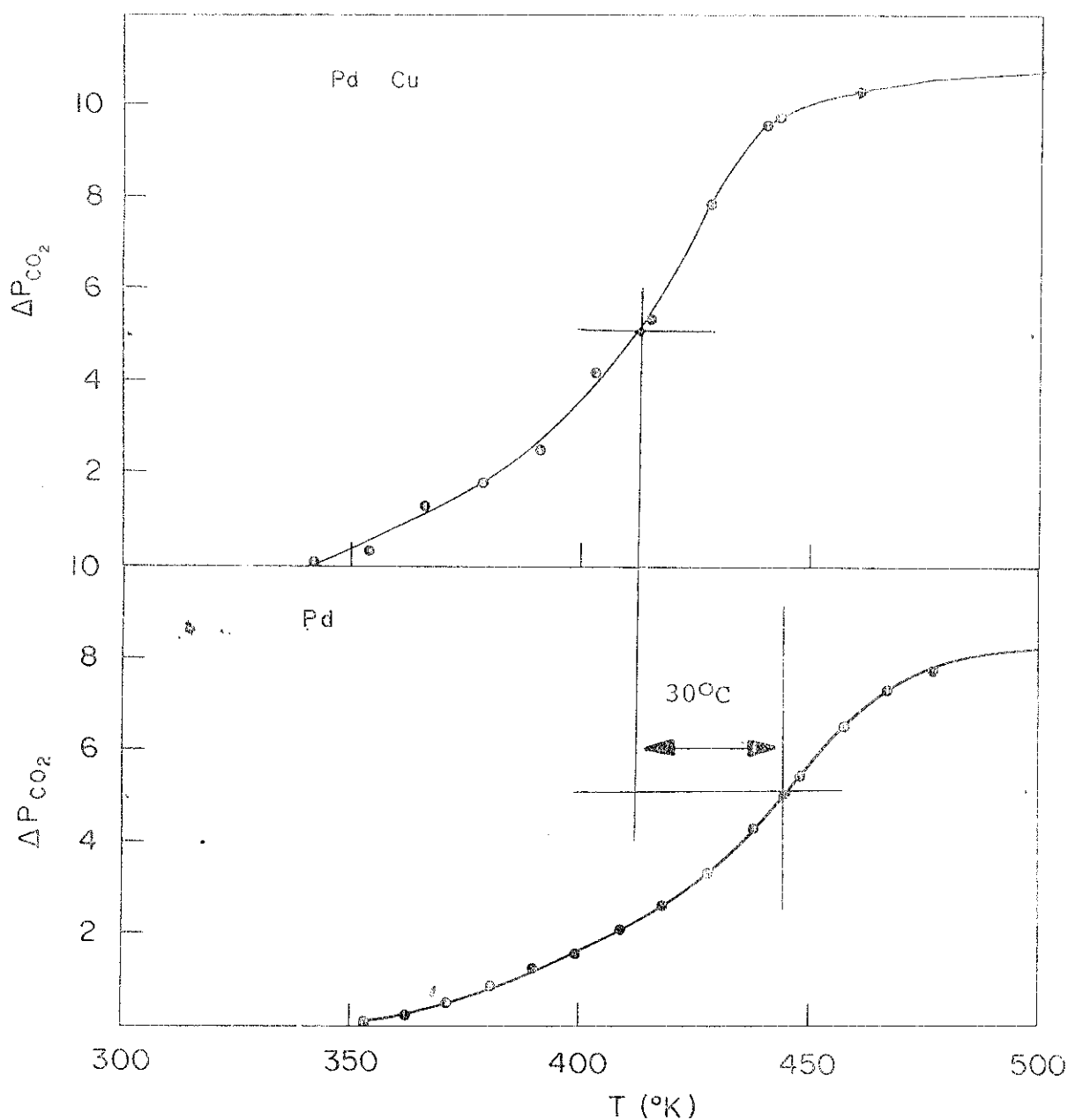
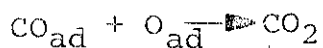
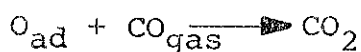


Fig. 22 - Comparação entre as taxas de conversão de CO para CO_2 , sobre as amostras Pd e Pd.95 Cu.05, em função da temperatura das amostras.

Sobre os mecanismos para esta reação de oxidação em estado estacionário, pode-se comentar que o monóxido de carbono começa ter maior mobilidade e a desorver da superfície, a medida em que a temperatura aumenta, ocorrendo a liberação de sítios nos quais o O_2 começa a adsorver e também reagir com CO, resultando CO_2 , então desta forma, pode-se dizer que existe maior probabilidade para que a reação ocorra através do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (34), ou seja



Quando a temperatura da superfície é superior a $200^\circ C$ (temperatura aproximada, onde ocorre o máximo da taxa de dessorção de CO, nas amostras), a reação teria maior probabilidade de ocorrer através do mecanismo de Eley-Rideal, uma vez que a população de O_2 adsorvido deve ser maior que de CO, onde



Nas temperaturas intermediárias, em torno de $200^\circ C$, a reação deveria ocorrer através de ambos mecanismos.

CAPITULO VIII

RESULTADOS E CONCLUSÕES

As amostras Pd (A1) e Pd (A2) com características estruturais distintas na superfície, sendo a primeira com orientação preferencial (100) e a segunda aleatória, apresentaram resultados semelhantes em relação ao intervalo de variação da energia de quimissorção do CO (30.0 a 35.0 Kcal/mol) em função da cobertura. Com a amostra Pd (A2) observou-se dois estados distintos de adsorção (α e β), para o CO.

Aquecendo-se estas amostras em vácuo, observou-se a segregação de impurezas como fósforo e enxofre, do "bulk" para a superfície, sendo que o calor aparente de segregação do fósforo em Pd (A1) foi de 9.0 Kcal/mol e em Pd (A2) de 3.0 Kcal/mol. Atribuiu-se esta diferença ao tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas. Provavelmente a amostra Pd (A1) possuía um teor maior de enxofre comparado a Pd (A2), devido ao tratamento térmico, a que foi submetida esta última.

Estudou-se o efeito destas impurezas na quimissorção do CO. Para o caso Pd-S não houve diferença no intervalo de energia de quimissorção do CO em relação ao Pd. Observou-se que para a composição de ~ 9% de enxofre na superfície ocorreu occlusão parcial dos sítios β de adsorção do CO.

No caso Pd-P observou-se diferenças significativas na quimissorção do CO em relação ao Pd. A energia de quimis-

sorção não dependeu da cobertura de CO, e seu valor foi menor do que para o Pd. O teor de fósforo na superfície (17%), foi suficiente para provocar oclusão dos sítios β de adsorção do CO em Pd e tornar a energia de quimissorção independente da cobertura, por causa da diminuição da interação "adsorbate-adsorbate".

Após esta fase preliminar, estudou-se o efeito do cobre na superfície do Pd, em relação a adsorção e também oxidação ($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) do monóxido de carbono. A quimissorção de CO sobre Pd-Cu apresentou características semelhantes ao caso do Pd, mas verificou-se que ocorre aumento da atividade catalítica para oxidação do CO sobre Pd-Cu, comparado com Pd, indicando que esta liga, seria em princípio, melhor catalizador para esta reação do que o Pd.

Este aumento da atividade seria causado pela presença do cobre na superfície do paládio, ocorrendo interação $\text{O}_2 - \text{Cu}$, no sentido de facilitar a dissociação do oxigênio molecular.

Estes resultados dão indicações aos trabalhos futuros, nos quais se deveria estudar o sistema Pd-Cu, usando-se amostras monocristalinas, de maneira a eliminar efeitos causados pelas bordas de grão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) HAENSEL, V. & BURWELL, R.L. Catalysis: substances that accelerate chemical reactions... *Scient. American*, 225:46-58, 1971.
- (2) FISCHER, T.E. A new look at catalysis. *Phys. Today*, 27: 23-28, 1974.
- (3) TOYOSHIMA, I. & SOMORJAI, G.A. Heats of chemisorption of O₂, H₂, CO, CO₂ e N₂ on polycrystalline and... *Catal. Rev. Sci.-Eng.*, 19:105-59, 1979.
- (4) BARON, K. et alii. Low energy electron diffraction studies of the surface of adsorbed hydrocarbons... *Surf. Sci.*, 41:45-66, 1974.
- (5) ERTL, G. et alii. Adsorption of CO on Pd single crystal surfaces. *Surf. Sci.*, 43:462-80, 1974.
- (6) ERTL, G. & KOCH, J. Adsorption studies with a Pd(111) surface. In: *RICCA, J., ed. Adsorption-Desorption phenomena*. New York, Academic Press, 1972. p.345-57.
- (7) ERTL, G. & RAU, P. Chemisorption und katalytische reaction... *Surf. Sci.*, 15:443-65, 1969.
- (8) ERTL, G. & KOCH, J. The catalytic oxidation of CO on palladium surfaces. (não publicado)
- (9) ENGEL, T. & ERTL, G. A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd(111). *J. Chem. Phys.*, 69:1267-81, 1978.
- (10) HAAS, T.W. et alii. Some problems in the analysis of Auger electron spectra. *J. Vac. Sci. Technol.*, 7: 43-45, 1970.
- (11) WILLIAMS, F.L. & BARON, K. Lead, sulfur and phosphorus interactions with platinum and palladium metals foils. *J. Catal.*, 40:108-16, 1975.
- (12) BOUDART, M. et alii. The adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide on evaporate palladium particles. *Surf. Sci.*, 102:151-71, 1981.

- (13) SINFELT, J.H. Supported "bimetallic cluster" catalysts. *J. Catal.*, 29:308-15, 1973.
- (14) BOUDART, M. & WILLIAMS, F.L. Surface composition of nickel-gold alloys. *J. Catal.*, 30:438-43, 1973.
- (15) SUNDARAM, V.S. et alii. X-ray photoemission lineshapes and energies in $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$. *J. Phys. F*, 11:1151-57, 1981.
- (16) KLEIMAN, G.G. et alii. ESCA determination of the electronic structure of Pt-Cu alloys. *Solid State Commun.*, 32:919-23, 1979.
- (17) FUJINAGA, Y. Leed and AES analyses of Cu-Pd alloy surface prepared by evaporation and annealing. *Surf. Sci.*, 84:01-16, 1979.
- (18) HANSEN, M. Constitution of binary alloys. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1958. p.612-13.
- (19) CHANG, C.C. Analytical Auger electron spectroscopy. In: KANE, P.F., ed. *Characterization of solid surface*. New York, Plenum, 1974. cap. 20.
- (20) LINDAU, I. & SPICER, W.E. The probing depth in photoemission and Auger-electron spectroscopy. *J. Electron Spectr.: Related Phenom.*, 3:409-13, 1974.
- (21) PALMBERG, P.W. Auger electron spectroscopy in LEED systems. In: Somorjai, G.A. *Structure and Chemistry Solid Surfaces*. Wiley, 1969.
- (22) BURTON, J.J. et alii. Surface segregation in alloys. *J. Chem. Phys.*, 65:1089-100, 1976.
- (23) HANDBOOK of Auger electron spectroscopy. 2.ed. Eden Prairie, Minn., Physical Electronics Industries, 1971.
- (24) TRACY, J. C. & PALMBERG, P.W. Structural influences on adsorbate binding energy. *J. Chem. Phys.*, 51:4852-52, 1969.
- (25) WENBLATT, P. & KU, R.C. Surface segregation in alloys. In: *ASM Materials Science Seminar on "Interfacial Segregation"*, 1977. *Proceedings*.
- (26) CUNHA, S.P. et alii. Segregação competitiva de impurezas à superfície de Pd. Trabalho apresentado no 2º CBAVFC: Campinas, Unicamp, 1981.

- (27) REDHEAD, P.A. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12: 203-11, 1962.
- (28) FALCONER, J.L. & MADIX, R.J. Desorption rate isotherms in flash desorption analysis. *J. Catal.*, 48:262-68, 1977.
- (29) CONRAD, H. et alii. Adsorption of CO on Pd single crystal surface. *Surf. Sci.*, 43:462-80, 1974.
- (30) BONZEL, H.P. & KU, R. Adsorbate interactions on a Pt(110) surface. *J. Chem. Phys.*, 58:4617-24, 1973.
- (31) CUNHA, S.P. et alii. Estudo da oxidação de monóxido de carbono sobre superfícies de Pd puro e da liga Pd_{0.95}Cu_{0.05}. Trabalho apresentado na 33a. Reunião Anual da SBPC, Bahia, 1981.
- (32) KUMER, J.T. Laboratory experiments evaluating the effects of S and Cu on a Pt-Al₂O₃ auto exhaust oxidation catalysts. *J. Catal.*, 38:166-71, 1975.
- (33) SUNDARAM, V.S. CO oxidation on Pt and Pt_{0.9}Cu_{0.1}. (a ser publicado)
- (34) ERTL, G. & NEUMANN, M. Zum mechanismus der katalytischen oxydation von CO an palladium. *Z. Physik. Chemie, neue folge*, 90:127-34, 1974.