

# Tópico 5

## Adsorção, dessorção e reações químicas em superfícies

<http://www.ifi.unicamp.br/gfs/Abner/FI216>

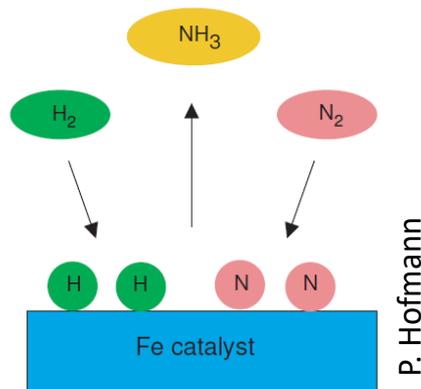
Para esta aula é extremamente recomendado o livro:

**“Surface Science – Foundations of Catalysis and Nanoscience” 2nd Edition by Kurt W. Kolasinski, J.Wiley & Sons (2008)**

# Adsorção Física versus Química

Adsorção é um aspecto extremamente importante em catálise, tribologia, crescimento de materiais, entre outros tópicos. É a forma de interação de átomos e moléculas com a superfície.

Esta pode ser muito complexa e envolver muitos passos, por exemplo: a) aproximação, b) adsorção, c) interação com a superfície de forma difusiva/dissociativa/associativa, d) modificação ou não da superfície, e) com difusão na superfície, interdifusão no material, desorção, etc.

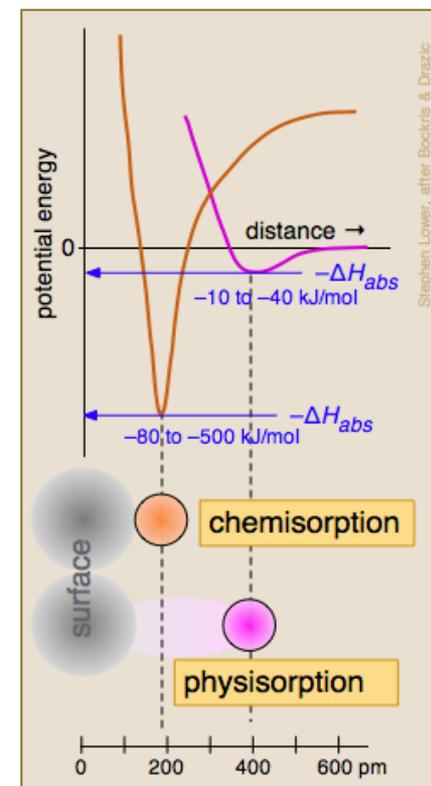


O primeiro passo de qualquer interação com a superfície é a **adsorção** que tipicamente podemos especificar como o acúmulo de átomos ou moléculas (na superfície ou através dela).

Podemos ainda tentar separar em duas categorias:

**Fisissorção:** Envolve interações fracas de polarização do adsorbato e da superfície sem transferência de carga ou modificações da superfície.

**Quimissorção:** Envolve a formação de ligações químicas entre o substrato e o adsorbato (ou partes deles se for uma interação dissociativa).



- **Fraca:** A adsorção física ou fisissorção é muito fraca ( $\leq 0.1$  eV). Todo átomo ou molécula apresenta interações fracas do tipo van der Waals e virtualmente pode adsorver fisicamente em qualquer superfície se a temperatura for suficientemente baixa. Gases nobres podem apenas interagir via forças de van der Waals. **Apesar de fraca é uma interação de longo alcance.**
- **Exotérmica e reversível :** A fisissorção é exotérmica. A espécie perde energia ao interagir com a superfície sendo estabilizada. O processo é tipicamente reversível (**dessorvendo**) quando a **superfície é aquecida**. Desta forma, superfícies em baixa temperatura também podem **estabilizar moléculas mais reativas antes de promover reações por canais ativados**.
- **Não específica:** Devido a interação ser fraca, não existe muita especificidade por sítios de adsorção (top, bridge, hollow). As interações laterais **adsorbato-adsorbato são tipicamente mais importantes que adsorbato-substrato**.

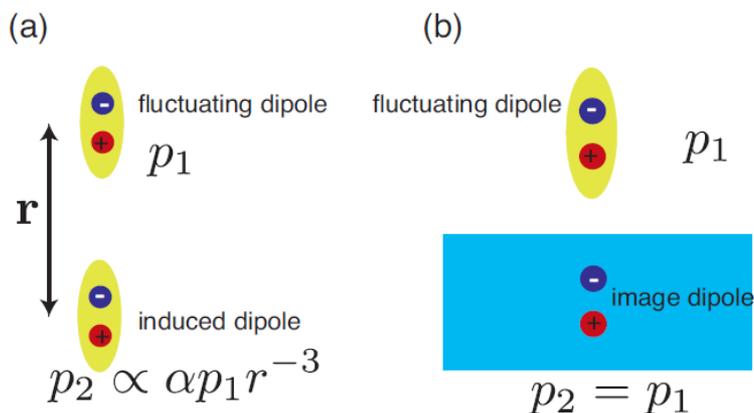
Note: A dependência na interação de dipolo (expansão dipolar) vai com  $1/r^3$ . (Veja potencial de dipolo).

**No caso de átomos e moléculas** o dipolo induzido depende da **polarizabilidade da molécula/átomo** que também vai com  $1/r^3$ . Desta forma a força de van der Waals entre átomos e moléculas separadas é muitíssimo fraca na fase gasosa para propiciar uma estabilização ( $V \propto 1/r^6$ ).

**No caso da superfície** podemos entender que apenas 1 dipolo igual é gerado (**dipolo imagem**) dentro do material como  $p_2 = p_1$ . Desta forma,  $V \propto 1/r^3$ . Esta interação é muito mais forte que a de van der Waals.

De fato isto tem a ver com *repulsão de Pauli* e *ortogonalização com todos orbitais preenchidos da superfície*.

**Veja: H.W.Kolasinski Cap. 3**



- **Mobilidade:** Devido a interação ser fraca e a grande distância entre a superfície e o adsorbato, normalmente existe grande mobilidade.

A mobilidade na superfície é extremamente importante no processo de **crescimento de materiais (filmes finos, surface coating, nanoestruturas, etc)** bem como no processo **de reação catalítica associativa**.

Fisissorção reduz grau de liberdade (xyz → xy) → Difusão → nucleação/reação

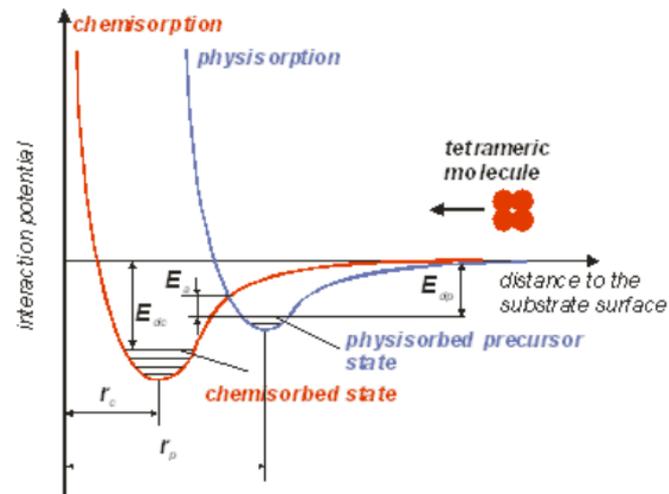
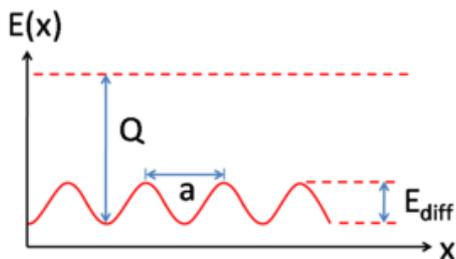
A difusão em superfície é um processo ativado ou seja é necessário energia para transpor uma determinada barreira e é facilmente descrito por uma equação do tipo **Arrhenius**:

$$h(T) = A_m \exp[-E_m / (K_B T)]$$

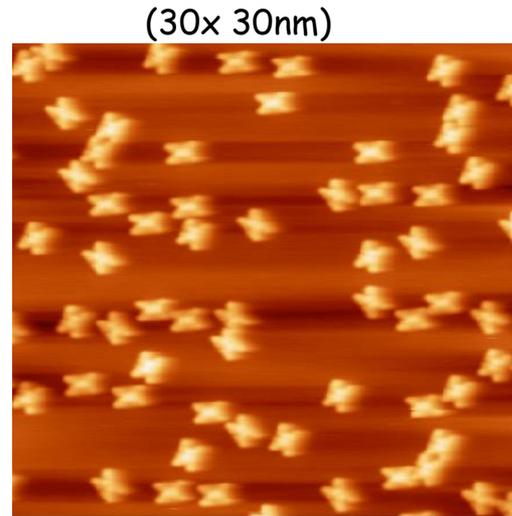
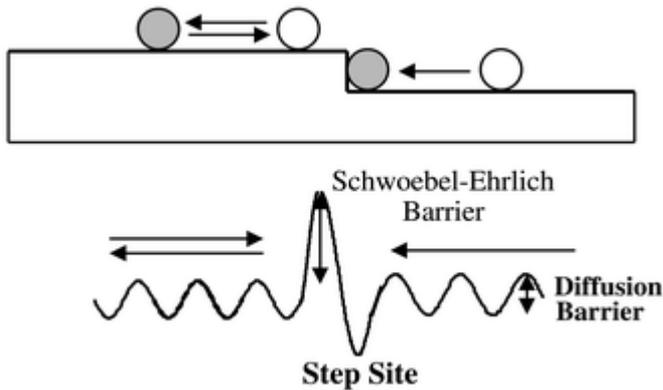
$$h(T) = \langle (\Delta x)^2 \rangle / \langle \lambda \rangle^2 t$$

$h(T)$  é a frequência de pulos entre sítios. Este pode ser, por exemplo, medido como função da temperatura diretamente com algumas microscopias, STM, por exemplo.

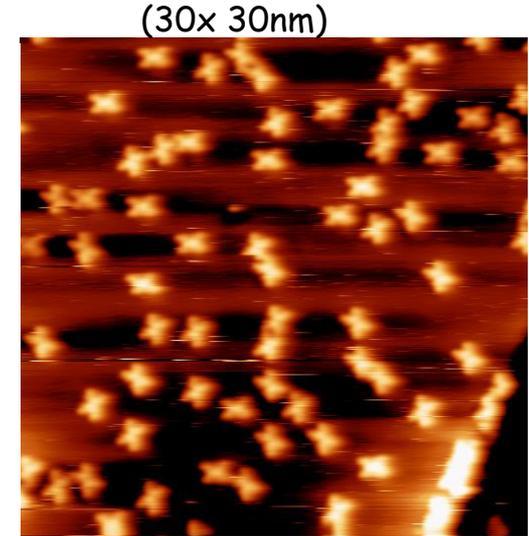
$E_m$  é a energia de barreira



# Difusão em superfícies: Barreiras de difusão



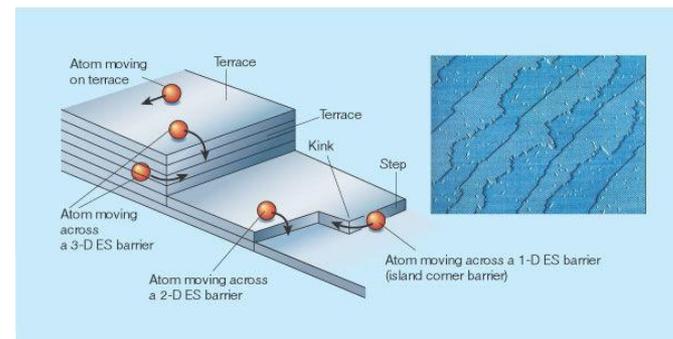
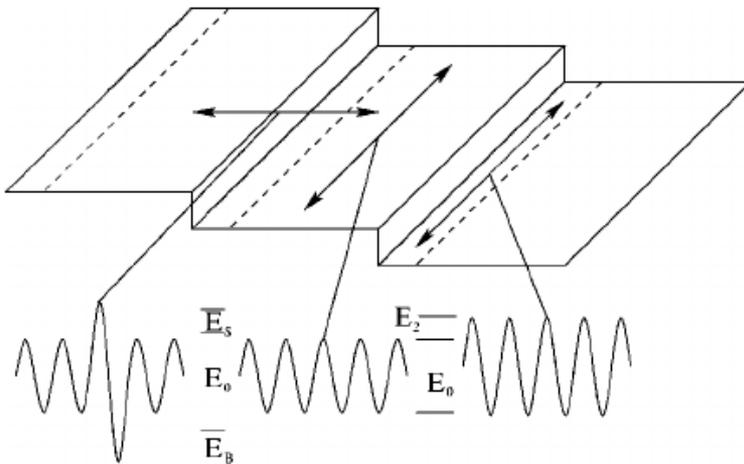
243K



273K

Juan Carlos Moreno-López, et al. (GFS-UNICAMP)

[Chemistry of Materials 2019 31 \(8\), 3009-3017](#)

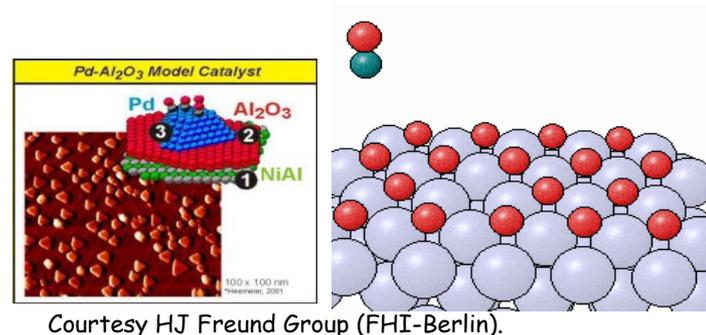
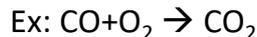
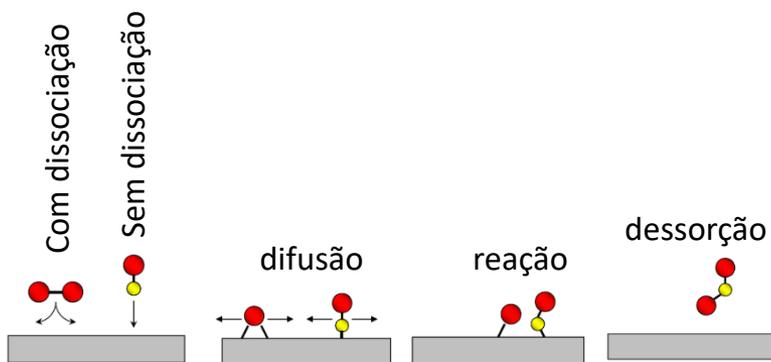


[Max G. Lagally & Zhenyu Zhang, Nature 417, 907-910 \(27 June 2002\) | doi:10.1038/417907a](#)

Materials science: Thin-film cliffhanger

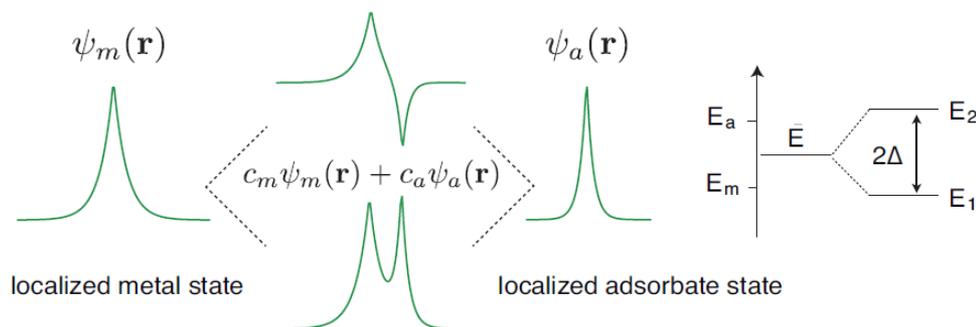
# Características da Quimissorção

- **Forte:** Na quimissorção ligações químicas são feitas (as energias envolvidas são  $\geq 1$  eV tipicamente).
- **Não reversível :** Como formaram-se ligações química, tipicamente não é possível reverter o processo sem que mais energia seja dada para que ocorram dissociações.
- **Específica:** As ligações químicas são em muitos casos direcionais e ocorrem em sítios específicos na quimissorção (*top, bridge, hollow*). As interações laterais (adsorbato-adsorbato) são menos importantes que adsorbato-substrato.  
Exemplo: CO adsorve top no Ni(111).
- **Possível dissociação:** Em muitos casos ocorre adsorção dissociativa, ou seja, a molécula quebra uma ou várias ligações antes do processo final de adsorção química. Interessante notar que eventualmente os produtos dissociados não formam ligação e acabam por comporta-se como moléculas fisissorvidas. **Este é um importante processo na catálise, que permitirá vários estágios da reação. Dissociação → difusão → reação.**



[Goodman et al. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 10769-10774](https://doi.org/10.1021/jp971077a001)

# Adsorção Química não Dissociativa: Tratamento Teórico



**Figure 6.4:** A simple model for the interaction between a localized state on a metal surface  $\psi_m(\mathbf{r})$  and an adsorbate state  $\psi_a(\mathbf{r})$ . (a) Sketch of the separate wave functions and their possible linear combinations. (b) Illustrations of the energies involved.

Escrevemos o Hamiltoniano combinado do metal + adsorbato e a função de onda do mesmo como uma combinação linear das funções de onda das partes separadas:

$$\psi(\mathbf{r}) = c_m\psi_m(\mathbf{r}) + c_a\psi_a(\mathbf{r})$$

$$E_m = \int \psi_m^*(\mathbf{r})H\psi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad E_a = \int \psi_a^*(\mathbf{r})H\psi_a(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad -V = \int \psi_m^*(\mathbf{r})H\psi_a(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \psi_a^*(\mathbf{r})H\psi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

(Energias envolvidas: do metal, do adsorbato e de interação)

$$S = \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_a(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad \longrightarrow \quad \text{Superposição direta das funções de onda}$$

A equação de Schrödinger a ser resolvida será:  $H(c_m\psi_m + c_a\psi_a) = E(c_m\psi_m + c_a\psi_a)$

Onde podemos obter os coeficientes por integração:

$$\int \psi_a^* H \psi d\mathbf{r} = -c_m V + c_a E_a = E(S c_m + c_a) \quad \int \psi_m^* H \psi d\mathbf{r} = c_m E_m - c_a V = E(c_m + S c_a)$$

A solução do sistema de equação é obtida do determinante:  $\begin{vmatrix} E - E_a & V - ES \\ V - ES & E - E_m \end{vmatrix} = 0$  E assumindo  $S \approx 0$ ,

$$E_{1,2} = \frac{E_a + E_m}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_a - E_m}{2}\right)^2 + V^2} \quad \text{ou} \quad E_{1,2} = \bar{E} \pm \Delta,$$

Típico sistema de desdobramento de energia em dois níveis. Se  $V=0$  (sistema totalmente não interagente)  $2\Delta$  é o *desdobramento*.

Determinando os coeficientes das autofunções teremos:

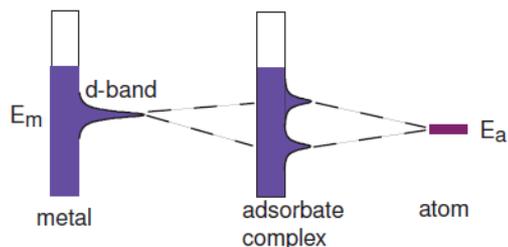
$$c_a = -c_m \frac{E_1 - E_m}{V}$$

Sendo  $E_1 < E_2$  e como  $E_1 < E_m$ , então  $c_a$  e  $c_m$  tem o mesmo sinal. Portanto,  **$E_1$  tem função de onda com caráter ligante!**

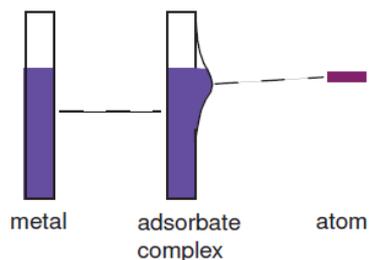
$$c_a = -c_m \frac{E_2 - E_m}{V}$$

Como  $E_2 > E_m$ , então  $c_a$  e  $c_m$  tem sinais contrários. Portanto,  **$E_2$  tem função de onda com caráter antiligante!**

## Descrição qualitativa para metais “d” e “sp”

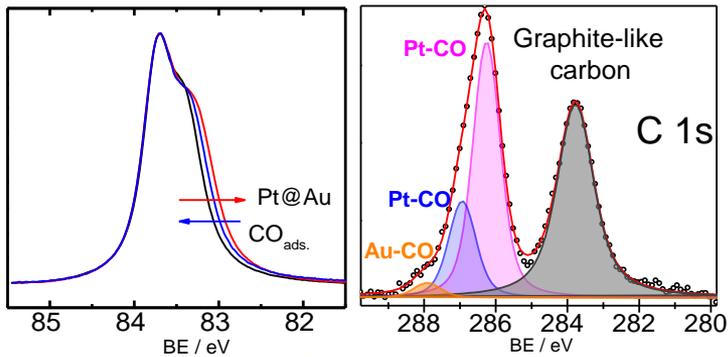


**Figure 6.5:** Schematic energy level diagram for an adsorbate / substrate system in case of a transition metal. The filled areas correspond to the density of states. The situation is very similar to the picture in Fig. 6.4, but the presence of the *sp* electrons leads to an additional shift and broadening of the resulting bonding and antibonding states.



**Figure 6.6:** Schematic energy level diagram for an adsorbate / substrate system in case of a simple metal. The filled areas correspond to the density of states.

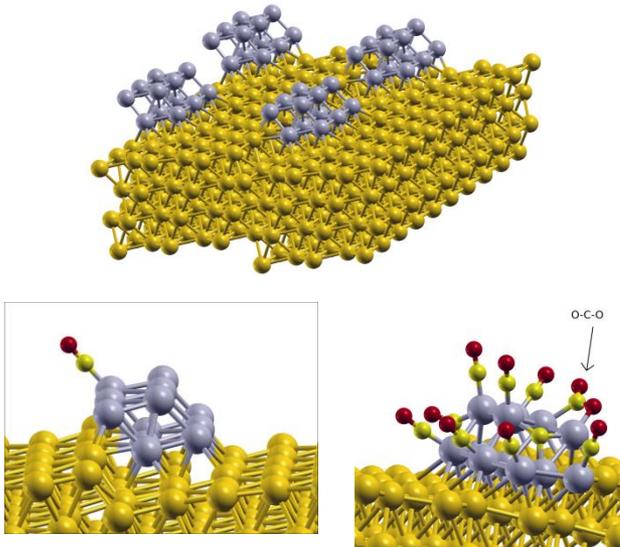
- ❑ Este modelo simples proporciona uma descrição qualitativa, mas não preditiva a menos que cálculos complexos sejam realizados. Por exemplo, DFT permite descrever de forma muito precisa e mesmo preditiva para vários sistemas. Este é sempre muito interessante se combinado com resultados experimentais.
- ❑ Exemplos de adsorção em um metal simples (comportando-se como *Jellium*) é discutido no livro de P. Hofmann e no artigo: **N. D. Lang and A. R. Williams. Theory of atomic chemisorption on simple metals. Phys. Rev. B, 18, 616, 1978.**



→ Exemplo: Adsorção dissociativa de CO

- Nanoislands with mixed composition of Pt@Au (ML or BL height).
- **Au** in Pt@Au have an **active role** in CO dissociative adsorption.
- Pt alone does not produce dissociation of CO @ RT ! (results from Pt(111) and Pt(332))
- DFT calculations to support our finds (collaboration with F. Negueiros (UFABC))  
**F. Negueiros et al. (in preparation)**

*Prieto et al., J. Phys. Chem. C, 120, 10227 (2016)*



- **Mudança do substrato:** A interação forte com o substrato pode provocar reconstruções drástica da superfície, inclusive com mudança da estrutura cristalina (rede de Bravais) na formação de um novo composto. exemplo: Fe é BCC, por outro lado, FeO (rock salt), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (romboédrica), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (spinel cúbica invertida)

## Comparação Adsorção Física/ Adsorção Química

	Adsorção Física	Adsorção Química
1	Devido à flutuações de polarização/ forças de van der Waals.	Ligação química
2	Reversível	Irreversível
3	Não específica	Específica
4	Entalpia de adsorção é baixa (< 30 KJ/mol)	Entalpia de adsorção é alta (> 100KJ/mol)
5	Gases facilmente liquefeitos (N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , etc) são facilmente adsorvidos	Gases que formam compostos com o substrato tipicamente fazem quimissorção diretamente.
6	Decresce com o aumento da temperatura	É favorecido com o aumento da temperatura
7	É favorecido com a diminuição da temperatura	Baixa temperatura pode inibir o processo.
8	É favorecido com alta pressão e a diminuição da pressão causa dessorção.	É favorecido com alta pressão, mas a diminuição da pressão não causa dessorção
9	Crescimento de multicamadas	Somente camadas uni moleculares são formadas (exemplo: Gr/Ir(111), envenenamento da superfície.
10	Não necessita energia de ativação	Tipicamente necessita energia de ativação → <b>Item 6.</b>
11	É instantânea	Tipicamente um processo mais lento.

## Não dissociativo e Dissociativos

- Haber sugere que a adsorção estava relacionada à forças com orbitais não saturados na superfície.
- Langmuir descreve a formação de ligações químicas entre estados da superfície e do adsorbato (Nobel 1935)
- Em 1932 Lennard-Jones descrevem potenciais de adsorção ao estudar a adsorção de  $H_2$  em metais (estes são conhecidos como *Diagramas de Lennard-Jones*). A molécula deve perder energia para ligar-se a superfície. **A energia total é obviamente um fator decisivo** conforme figuras abaixo.

## Processos ativados e não ativados

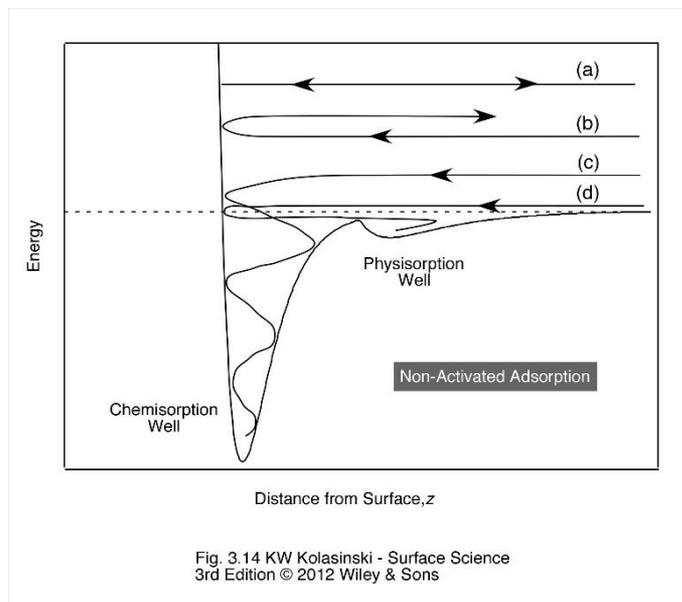
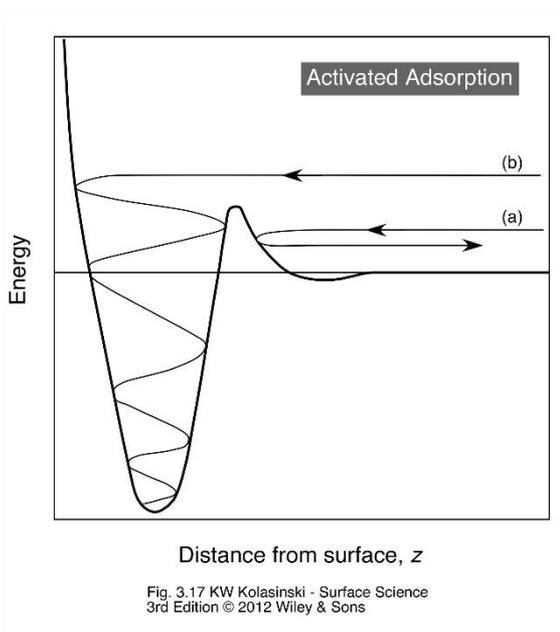
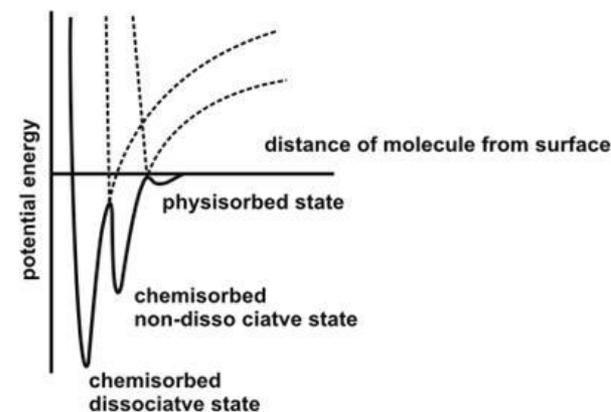


Diagrama 1-D.

(a) Espalhamento elástico, (b) espalhamento inelástico direto, (c) quimissorção direta (d) fisissorção.



Processo ativado. Para baixas temperaturas o adsorbato espalha. Dando energia o mesmo pode ser quimissorvido.



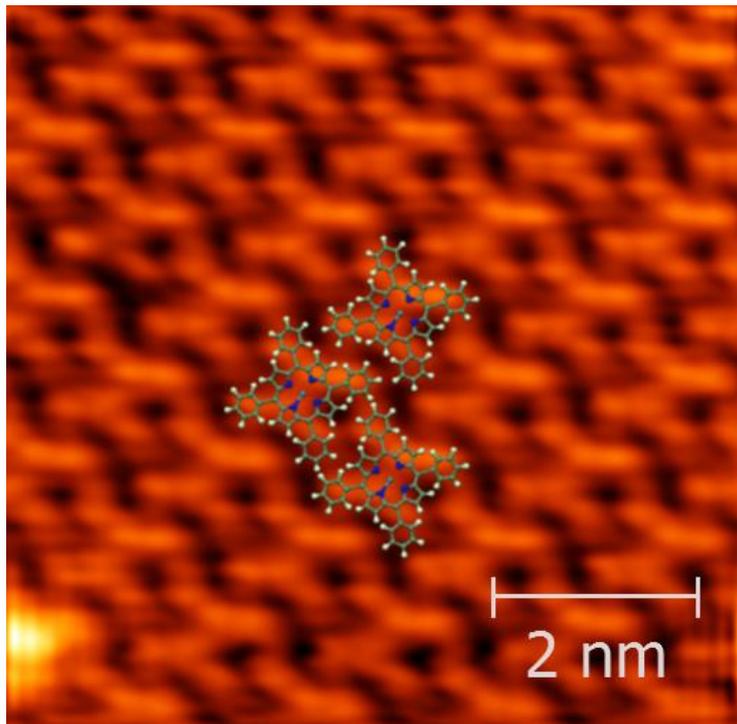
As interações químicas entre adsorbatos é extremamente importante em reações químicas. São determinadas não somente pelas propriedades da superfície mas também pela interação adsorbato-superfície e interação adsorbato-adsorbato além de competições entre estas. **Os vários mecanismos de interação adsorbato-adsorbato podem ser enumerados como:**

1. **Forças de van der Waals sempre presentes e podem produzir fisissorção de várias camadas não polarizada e inertes. São menos importantes (mas não desprezíveis) na presença de outras interações.**
2. **Forças entre momentos de dipolo permanente dos adsorbatos.**
3. **Superposição direta dos orbitais**
4. **Interações mediadas por propriedades do substrato (eletrônica/elástica).**

**Forças 2 e 3 são responsáveis por manter os adsorbatos afastados um do outro (repulsão estéril).**

**Força 4 pode ser atrativa ou repulsiva.**

STM image of Ni-TPP



T=RT

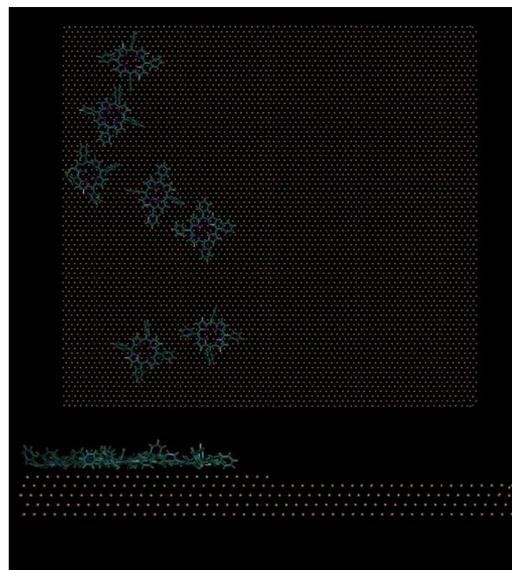
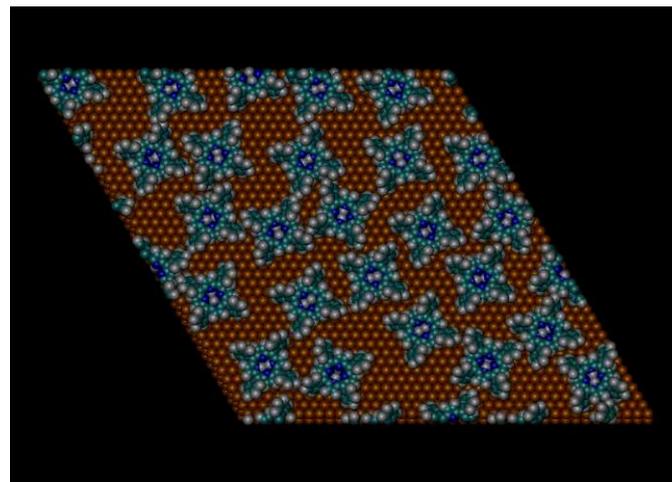
Bias voltage: 1200 mV

Tunneling current: 280 pA

Master thesis of Shadi P. Fatayer

*Shadi Fatayer et al.; Phys. Chem. Chem. Phys.,*

2015,17, 18344-18352

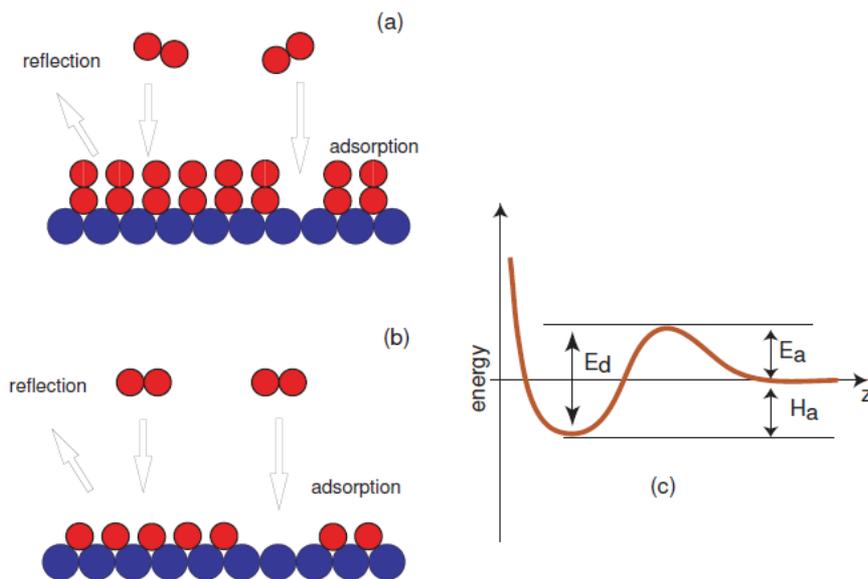


Simulations by  
Eric Perim  
(DFA-UNICAMP)

## Modelo de Langmuir:

Assume que um gás (molécula/átomo) tem certa probabilidade de adsorver na superfície em um sítio vazio. Uma vez adsorvido ele não desorve mais.

$\Theta$  é definido como a razão entre sítios ocupados e disponíveis da superfície com  $N_0$  sítios. Todos os sítios são equivalentes e a energia de adsorção é independente da cobertura, ou seja, despreza a interação adsorbato-adsorbato.



**Figure 6.12:** The Langmuir model for adsorption: (a) associative adsorption (a first order process); (b) dissociative adsorption (a second order process). (c) Simple energy diagram with activation energies for adsorption and desorption ( $E_a$  and  $E_d$ ) and the heat of adsorption  $H_a$ .  $z$  is the distance from the surface.

Da teoria cinética dos gases, já no tópico 2 que

$$R = \frac{dN}{dt} = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$$

Portanto a taxa de cobertura da superfície será  $R \cdot S$  ( $S$  = sticking coefficient = coeficiente de “colagem”).

$$\frac{d\Theta}{dt} = S \frac{dN}{dt} = S \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T}}, \quad S = c(1 - \Theta)^n e^{-E_a/k_B T} = S_0(1 - \Theta)^n$$

$S_0 \rightarrow$  representa o coeficiente da superfície limpa.

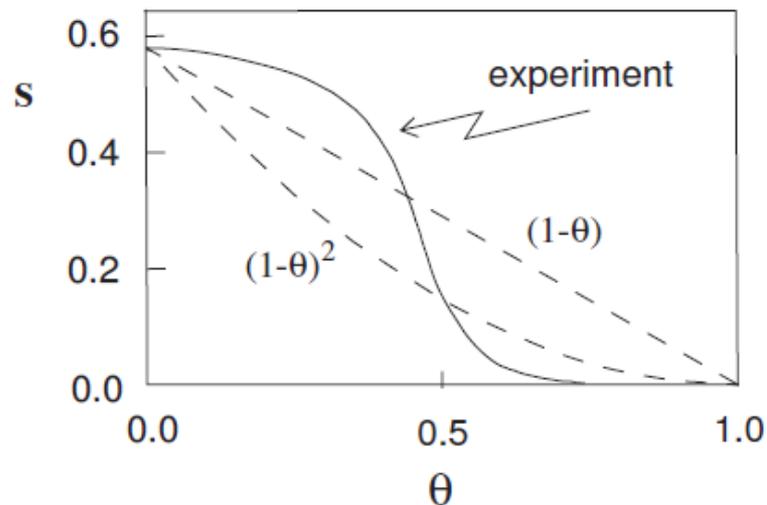
$c \rightarrow$  fração de moléculas que são efetivamente adsorvidas (algumas são refletidas)

$(1 - \Theta)^n \rightarrow$  Leva em conta os sítios ainda livres.

$n$  é a ordem :  $n=1$  (primeira ordem) adsorção de átomos ou adsorção associativa de moléculas : todo sítio é ocupado.

$n=2$  (segunda ordem) adsorção dissociativa ou moléculas diatômicas que usam 2 sítios.

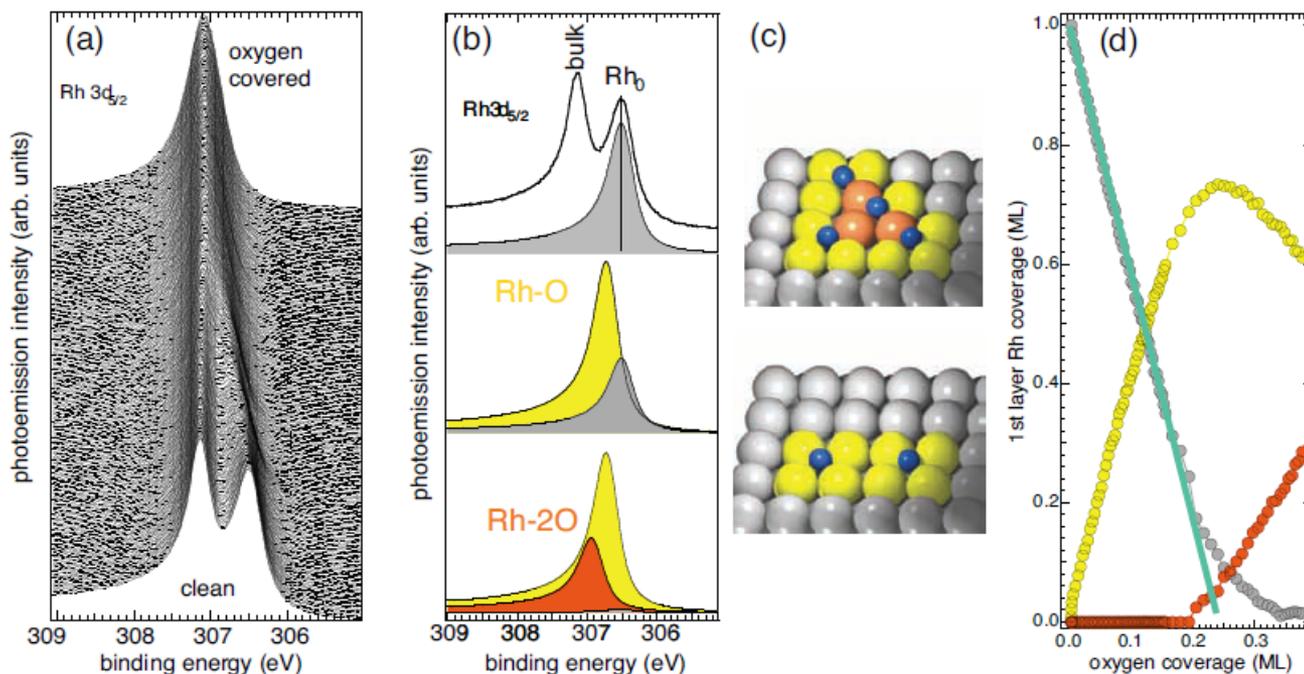
$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T}} c(1 - \Theta)^n e^{-E_a/k_B T}.$$



**Figure 6.13:** Sticking probability of  $N_2$  on tungsten as a function of coverage. The experimental data is compared to results of a Langmuir model with first and second order adsorption processes. After Ref. [18].

**Funciona em pouquíssimos casos dado a complexidade dos potenciais envolvidos !!!**

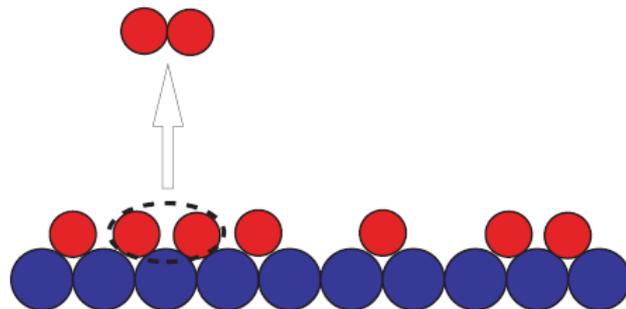
**Modelos mais elaborados e mais complexos preveem melhor a adsorção, por exemplo, Brunauer-Emmett-Teller (BET)**  
**Para referência, veja Cap. 4 do livro do Kurt W. Kolasinski.**



**Figure 6.14:** Exposure of Rh(001) to molecular oxygen. (a) A series of Rh  $3d_{5/2}$  core level spectra taken while the surface is exposed to oxygen. (b) Three spectra taken at different coverages with a fit to the data. The clean surface shows the bulk peak and a single surface core level shifted component. The bulk peak is not shown for the oxygen-covered surfaces. (c) Sketches of the possible 4-fold adsorption sites. The colour of the surface atoms corresponds to those of the clean surface (grey), the ones in contact with one (yellow) and two (orange) oxygen atoms. (d) Intensity of the different surface core level shifted components as a function of oxygen coverage. The green line is a fit to the data, illustrating that initially the adsorption of one oxygen atom removes the intensity corresponding to four atoms of the Rh of the clean surface. After Ref. [19].

## Dessorção: taxa de dessorção

A dessorção de átomos e moléculas de uma superfície é um processo dinâmico que tipicamente inclui muitos fatores difíceis de serem descritos. Por exemplo, reações que ocorrerem em apenas alguns sítios da superfície, dessorção e adsorção ocorrendo ao mesmo tempo, adsorbatos de sítios vizinhos ocupados formando novas moléculas, etc.



**Figure 6.15:** Langmuir model for desorption.

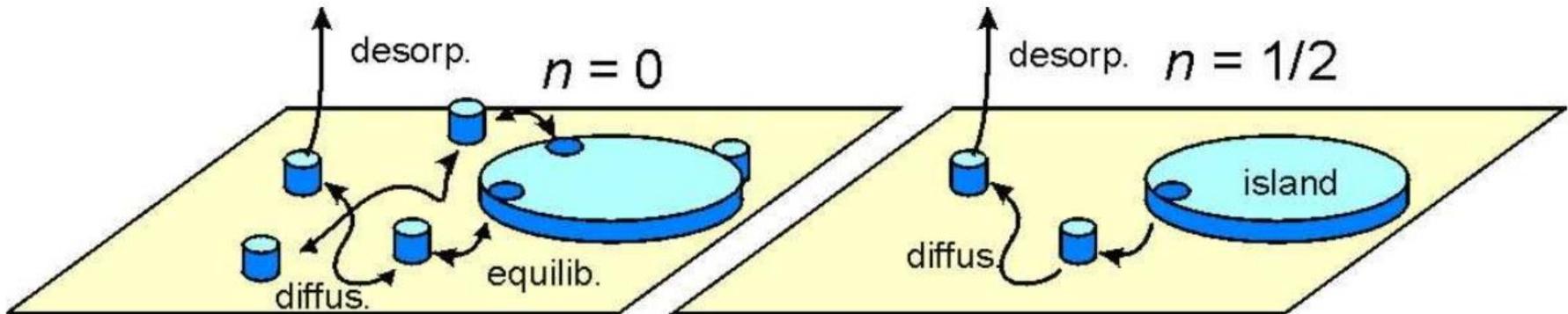
**Tratemos o caso mais simples possível: a dessorção ocorre sem re-adsorção subsequente a partir da fase gasosa.**

A taxa de reação em um processo químico é descrito pela equação de *Polanyi-Wigner*:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \nu\Theta^n e^{-E_a/k_B T}$$

$\nu$  é um fator pre-exponencial que tem dimensão de frequência. Ou seja indica que nem toda molécula tem energia suficiente para dessorver, por exemplo. A magnitude de  $\nu$  é da ordem da frequência de vibração ( $\approx 10^{-13}$  Hz).

$\Theta$  descreve a cobertura e  $n$  a ordem da reação química.  $n = 1$  primeira ordem  $\rightarrow$  processo atômico ou não dissociativo.  $n > 1$  (processo associativo/ dissociativo). O último termo e mais importante está relacionado à barreira de energia para dissociação.

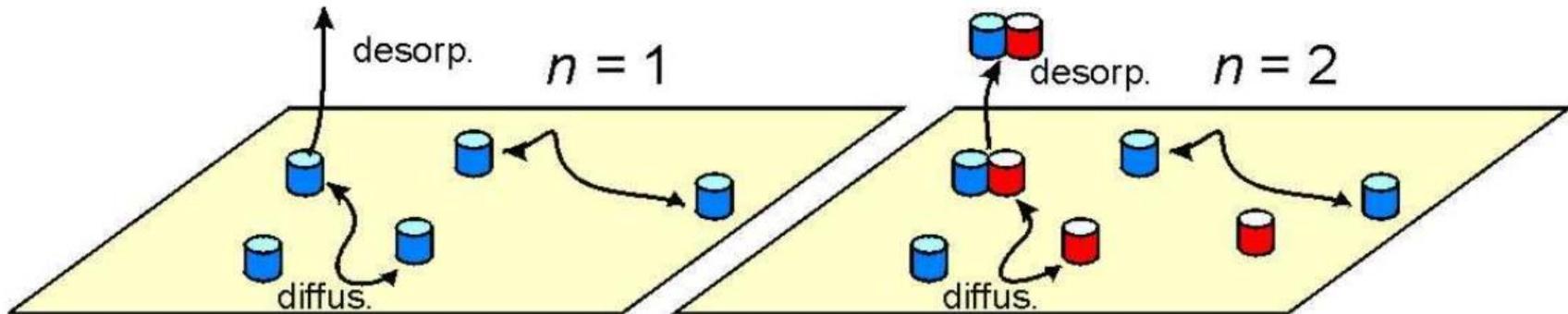


**Left:** 2D gas with very fast exchange and equilibration with islands (2D vapor pressure in equilibrium with 2D fluid): Desorption rate *independent of  $\Theta$* , as long as islands are left; desorption order  $n=0$ . The same order for sublimation of thick condensed layers.

**Right:** The desorption rate is proportional to the circumference of the islands and thus *proportional to  $\Theta^{1/2}$* ; desorption order  $n=1/2$ .

Cortesia de Dirk Rosenthal (FHI-Berlin)

## Dessorção Térmica: ordem de dessorção



**Left:** *Molecular desorption, mobile or immobile adsorbate; desorption rate proportional to  $\Theta$ ; desorption order  $n=1$ .*

**Right:** *Associative desorption, at least one of both species must be mobile; desorption rate proportional to  $\Theta^2$ ; desorption order  $n=2$ .*

Cortesia de Dirk Rosenthal (FHI-Berlin)

A forma mais simples de investigar a **cinética de dessorção** é acompanhar algum processo que **dependa da temperatura**. Podemos monitorar diretamente as **massas dessorvidas** ou ainda **um sinal que permanece ou aparece na superfície via (STM, XPS, IRAS, XPS, etc)**. Estas técnicas são tipicamente conhecidas como **Espectroscopia Térmica de Dessorção (Thermal Desorption Spectroscopy)** ou **Dessorção Térmica Programada (Temperature Programmed Desorption)**.

Tradicionalmente em TPD, **preparamos a superfície com uma certa cobertura**, e monitoramos a dessorção de gases como função da temperatura que segue uma **rampa de taxa constante (FUNDAMENTAL !!!!)**:

$$T = T_0 + \beta t$$

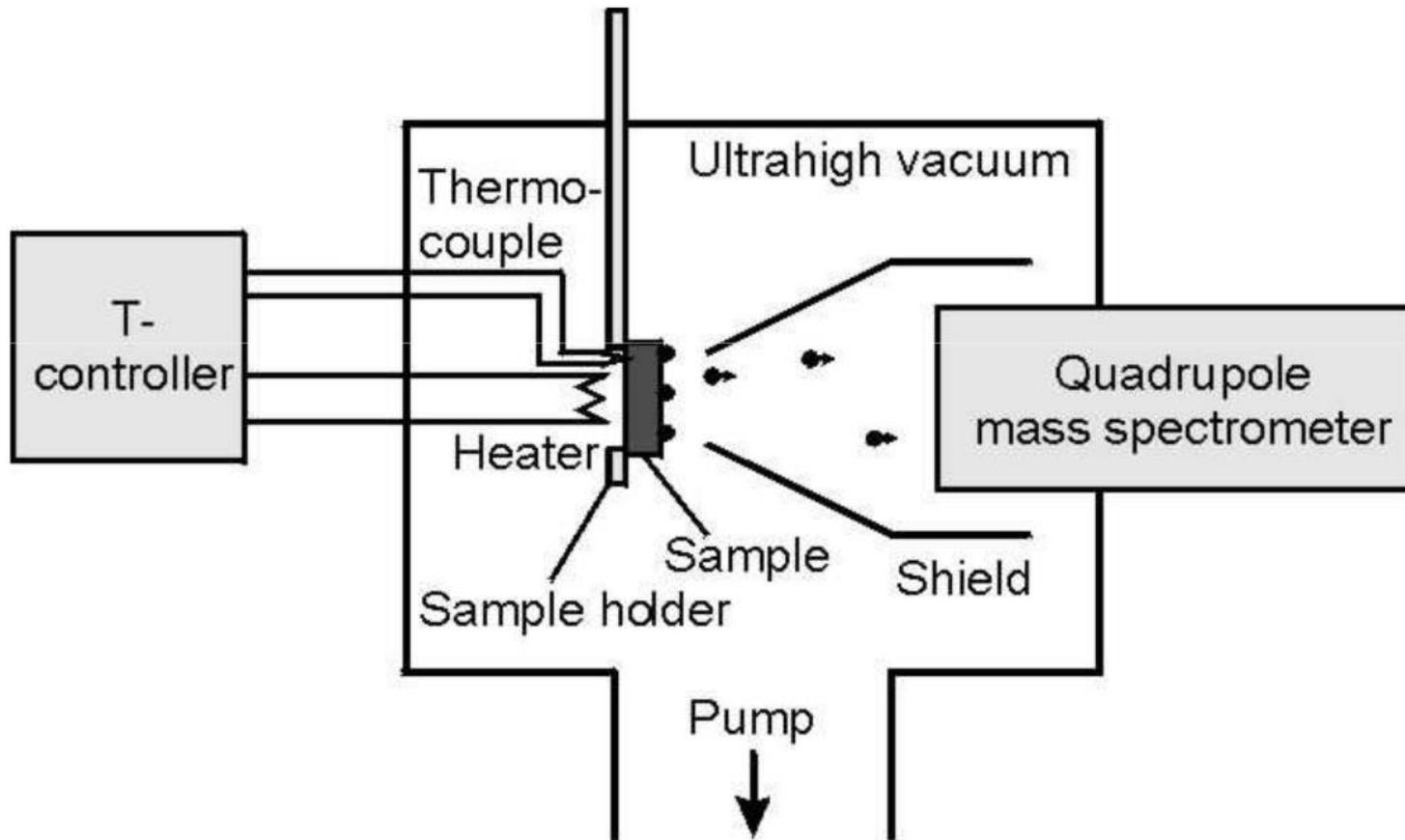
Para o caso de  $\beta = cte$  e no limite de **velocidades de bombeamento muito alta (tudo que dessorve não é readsorvido)**, temos:

$$-\frac{d\Theta}{dt} \propto P_{partial}$$

Nestas condições podemos utilizar a equação de *Polanyi-Wigner* (ou derivadas desta) para descrever o processo. Por exemplo uma aproximação muito utilizada sobre certas condições (dessorção 1ª ordem) é a equação de Redhead onde se determina diretamente  $E_{des}$ .

Redhead, P. A. "Thermal desorption of gases" Vacuum 12 (1962) p.203-211  
 D.A. King, Surface Science 47 (1975) p 384.

# Experimento de TPD ou TDS



Cortesia de Dirk Rosenthal (FHI-Berlin)

# Experimento de TPD ou TDS

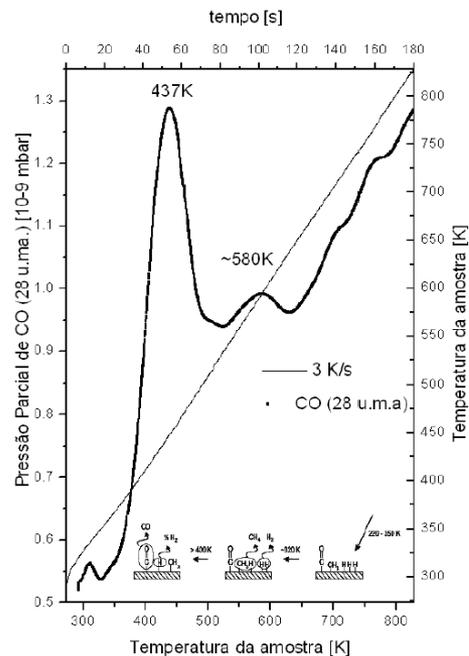
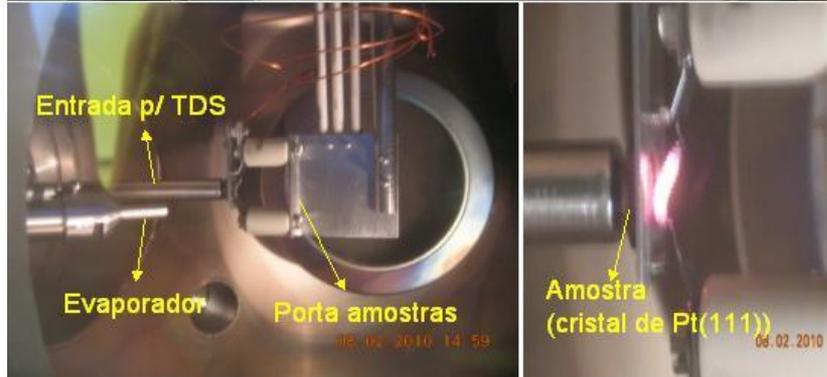
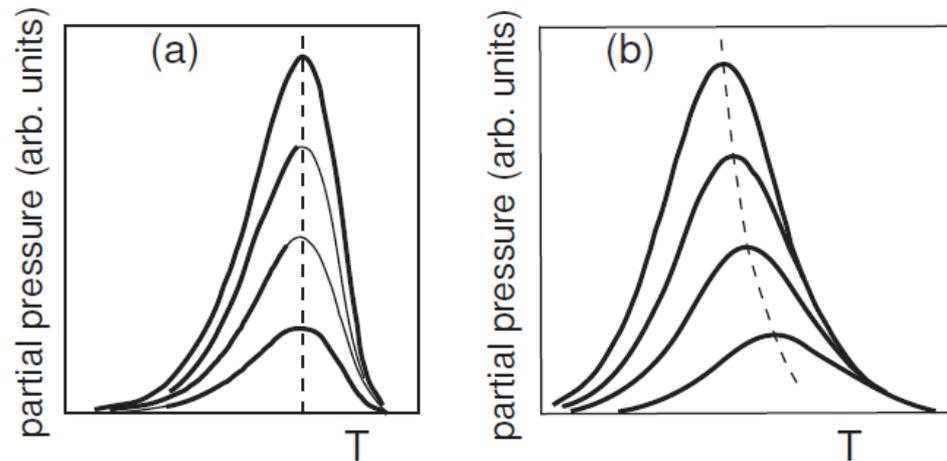


Figura 4 – Curva de aquecimento à 3K/s e TDS para CO a partir de 30L de etanol em Pt(111) (RT). No detalhe é mostrado o esquema de reação na superfície conforme proposto por Lee *et al.* [5].

Os sistemas são tipicamente *home-made* feito para as necessidades do seu problema. Existem alguns sistemas comerciais. Exemplo de um sistema TPD comercial: [https://youtu.be/iGazHQzY6\\_M](https://youtu.be/iGazHQzY6_M)

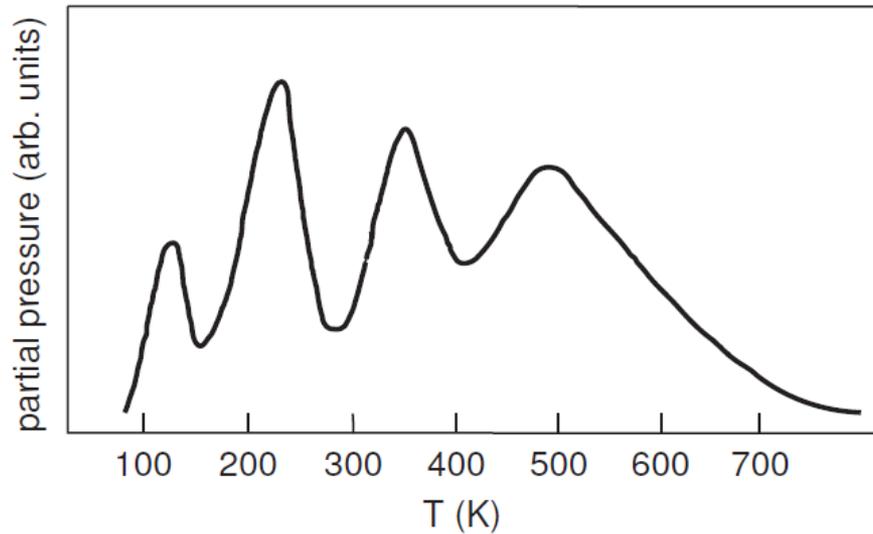


**Figure 6.16:** Thermal desorption curves for a linear heating rate: (a) a first order process ( $n = 1$ ) and (b) a second order process  $n = 2$ .

Podemos qualitativamente identificar processos de 1ª e 2ª ordem imediatamente de um experimento de TPD. Na figura acima temos:

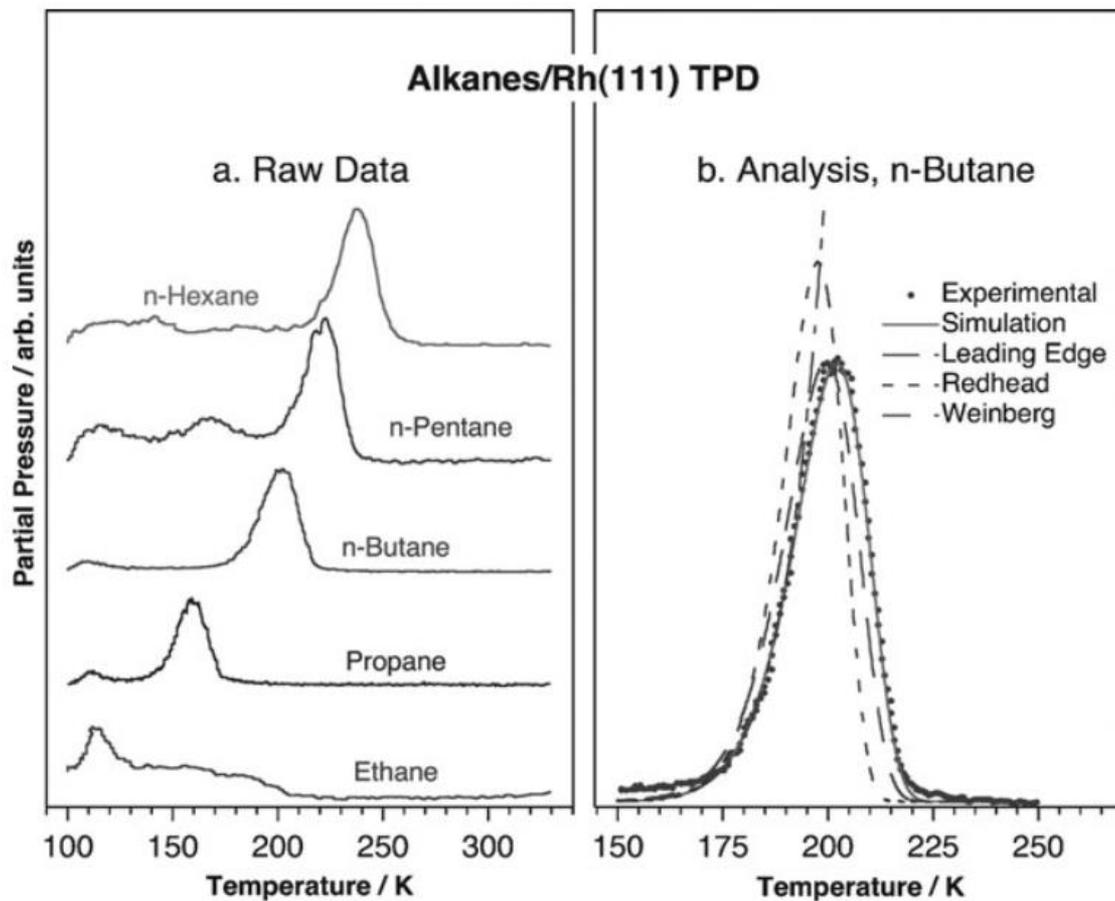
- 1- A área sob a curva é proporcional à cobertura.
- 2- Processos de primeira ordem : A temperatura de dessorção é independente da cobertura
- 3- Processos de segunda ordem: A temperatura de dessorção varia com a cobertura.

## Dessorção Térmica: Exemplos de TPD



Thermal desorption spectrum for H<sub>2</sub> from a tungsten surface.

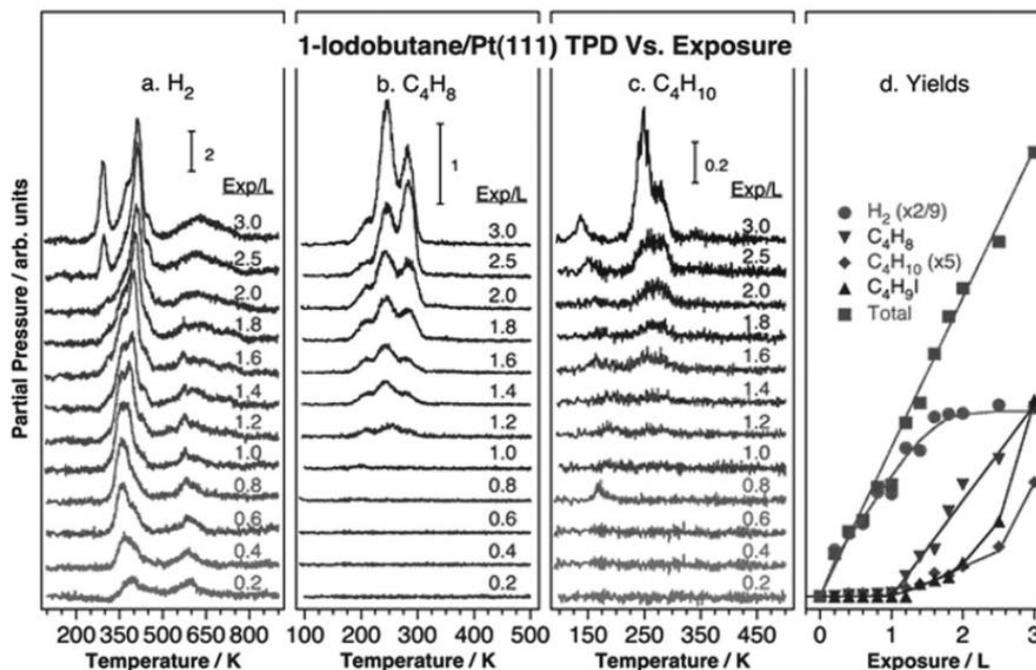
Neste caso fica claro que existem pelo menos 4 configurações diferentes de dessorção para Hidrogênio na superfície de tungstênio



Kinetic measurements of hydrocarbon conversion reactions on model metal surfaces

Jarod Wilson, Hansheng Guo, Ricardo Morales, Egor Podgornov, Ilkeun Lee and **Francisco Zaera**

[\*Phys. Chem. Chem. Phys.\*, 2007, 9, 3830-3852](#)

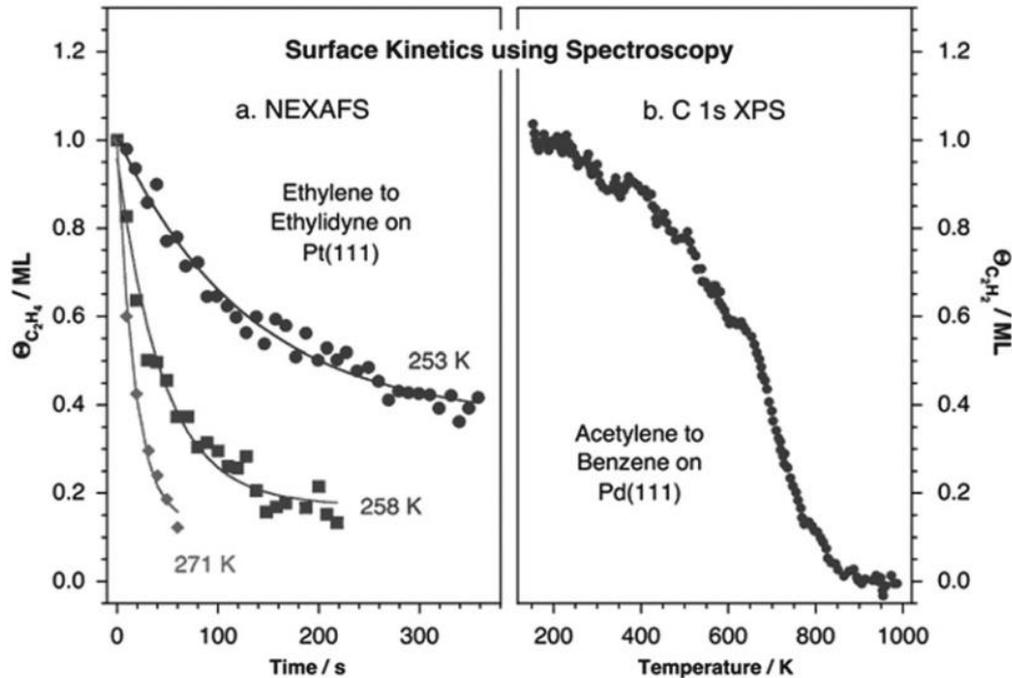


**Fig. 2** TPD data from 1-iodobutane adsorbed on a Pt(111) single-crystal surface at 100 K as a function of initial exposure.<sup>66</sup> Shown are the desorption traces for hydrogen (left panel), butene (second from left) and butane (third from left), and the yields of all products as a function of exposure. Gradual but significant changes are seen in the TPD traces as the exposure is increased, mostly involving the growth of new peaks and/or the shift of old ones to higher temperatures. Those trends exemplify the general behavior seen with adsorbed hydrocarbons, namely, a transition from almost exclusive deep dehydrogenation and  $H_2$  production at low exposures to the desorption of significant amounts of hydrocarbons, butene and butane in this case, at saturation. Note also the several distinct peaks seen in the  $H_2$  and  $C_4H_8$  TPD traces, an observation that indicates the occurrence of several reactions as the surface temperature is increased.

### Kinetic measurements of hydrocarbon conversion reactions on model metal surfaces

Jarod Wilson, Hansheng Guo, Ricardo Morales, Egor Podgornov, Ilkeun Lee and **Francisco Zaera**

[\*Phys. Chem. Chem. Phys.\*, 2007, 9, 3830-3852](#)



**Fig. 7** Examples of kinetic measurements of surface reactions using surface-sensitive spectroscopies. Left: time dependence of the conversion of ethylene to ethylidyne on a Pt(111) single-crystal surface at three different temperatures, as followed by the signal for ethylidyne seen at 285.8 eV in near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra.<sup>224,225</sup> Right: evolution of the C 1s XPS signal *versus* temperature in temperature programmed experiments for the conversion of acetylene to benzene on Pd(111).<sup>226</sup> Both examples show how spectroscopic techniques can be used to follow the kinetics of surface reactions as long as a spectroscopic feature unique to the species of interest can be identified, and provided that its intensity can be calibrated to convert it to surface coverages. The left panel shows an example of isothermal kinetics, while the right displays results from an experiment carried out in a temperature programmed mode.

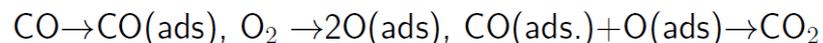
### Kinetic measurements of hydrocarbon conversion reactions on model metal surfaces

Jarod Wilson, Hansheng Guo, Ricardo Morales, Egor Podgornov, Ilkeun Lee and **Francisco Zaera**

[Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 3830-3852](#)

- Em catálise heterogênea, a presença do sólido (superfície catalítica) aumenta a velocidade de reação que são lentas ou impossíveis na fase gasosa.
- Na presença do catalisador a probabilidade dos adsorbatos ou frações destes de encontrarem em um processo difusivo na superfície é muito maior que na fase gasosa.
  - Tomemos como exemplo o processo *Haber-Bosch* :  $H_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
  - A dissociação de  $H_2$  e  $N_2$  é fundamental para a síntese. Na fase gasosa só corre para temperaturas extremamente altas (energeticamente muito ineficiente). **No catalisador, necessita de uma pequena energia de ativação.**
  - O produto desorve do catalisador pois é mais estável que os reagentes. **Necessário encontrar um catalisador onde ocorra pouco envenenamento.**
- A Ciência de Superfícies aplicada à catálise busca entender todos os passos e caminhos envolvidos em um processo catalítico para encontrar formas de melhorar o catalisador.
- Uma das questões centrais está em encontrar/descrever os caminhos catalíticos envolvidos. Tipicamente podemos citar a oxidação de CO como exemplo:

- *Langmuir-Hinshelwood* → Todos os reagentes são adsorvidos na superfície, ocorrer dissociação na adsorção, difusão, reação para formação do produto desejado, desorção.

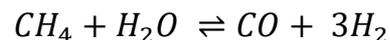


- *Eley-Rideal* → a superfície é somente necessária para dissociar uma das espécies, oxigênio. CO captura o oxigênio atômico a partir da fase gasosa.

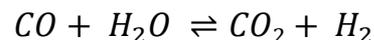


Existem inúmeras reações famosas e de grande importância bem documentadas na literatura:

- ❑ *Synthesis gas or syngas* :  $CO + H_2$
- ❑ *Fischer-Tropsch* : Produção de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos oxigenados (esta última a partir da syngas).
- ❑ *Steam reforming*: síntese de gás a partir de petróleo, gás natural, carvão e outros carbonáceos de origem mineral.

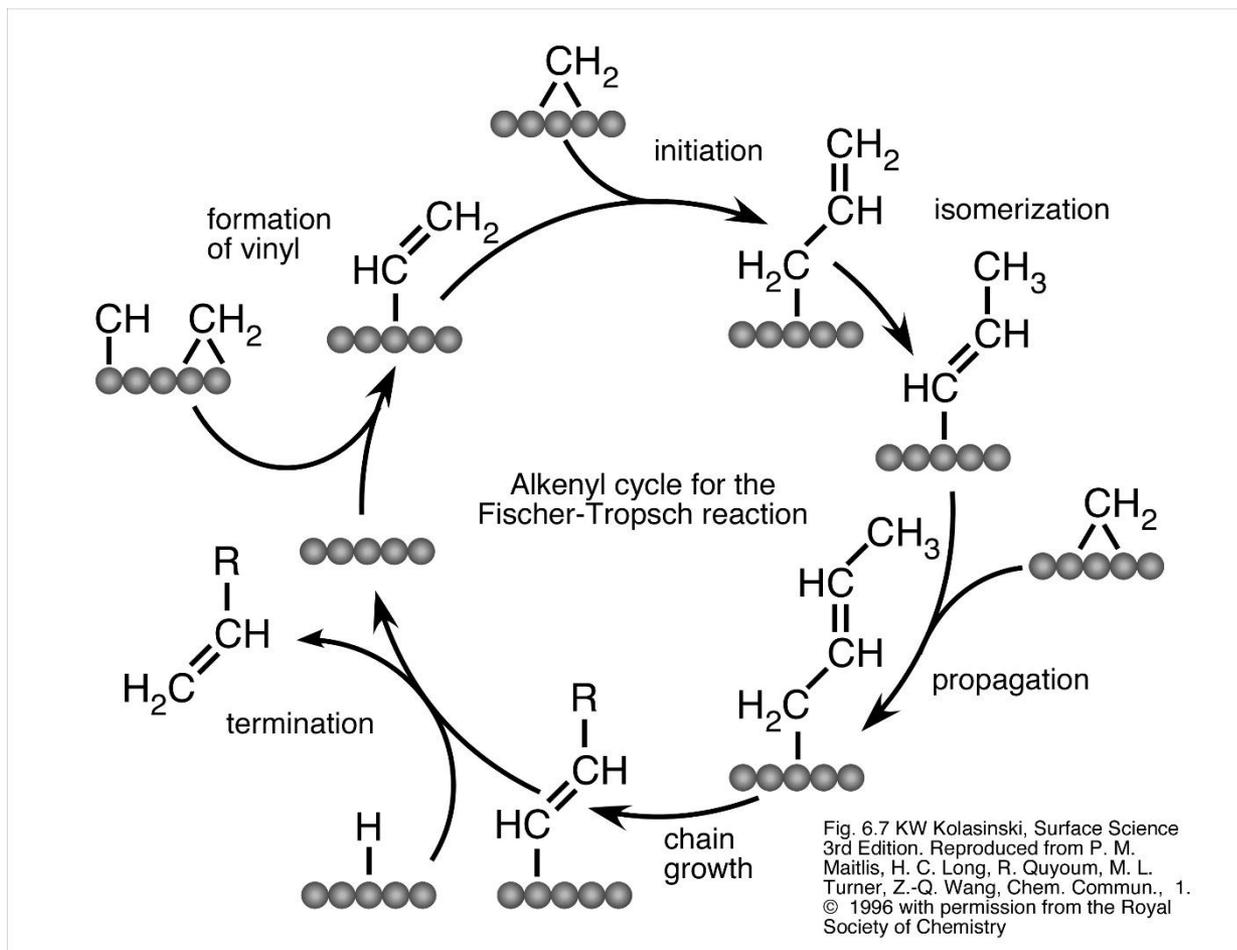


- ❑ *Water-gas shift*:  $CO + H_2O$  para formar  $CO_2 + H_2$



Esta é uma importante reação: catálise automotiva. Catalisador a base de  $Fe_3O_4$  sobre  $Cr_2O_3$  a reação acontece  $\sim 400 - 500C$ . Típico objetivo é reduzir a temperatura de reação adicionando  $Cu+Zn$  ou  $Cu+Zn+Al$  para operar  $\sim 190 - 260 C$ .

- ❑ *Chain propagation (Alkyl mechanism)* : *Pode ser bastante complexa e envolver muitos passos!!!!*



Uma coletânea e discussão em maior profundidade sobre catálise heterogênea é feita no capítulo 6 do **Kolasinski**.