

**Mola, E. E., Ranea, V. A., Irurzun, I. M., Coria, I. D.,
Hernandez, S. N., Medina, S.**

*Quimisorción de dióxido de azufre sobre
oxido de cromo*

Energeia, Año 9, N° 9, 2011

Este documento está disponible en la Biblioteca Digital de la Universidad Católica Argentina, repositorio institucional desarrollado por la Biblioteca Central "San Benito Abad". Su objetivo es difundir y preservar la producción intelectual de la institución.

La Biblioteca posee la autorización del autor para su divulgación en línea.

Cómo citar el documento:

Mola, E. E., Ranea, V. A., Irurzun, I. D. et al. Quimisorción de dióxido de azufre sobre oxido de cromo [en línea]. *Energeia*, 9(9), 2011. Disponible en: <http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/repositorio/revistas/quimisorcion-dioxido-azufre-oxido-cromo.pdf>

(Se recomienda indicar fecha de consulta al final de la cita. Ej: [Fecha de consulta: 19 de agosto de 2010]).

Quimisorción de Dióxido de Azufre sobre Oxido de Cromo

Director: E.E. Mola^{ab1}

Investigadores: V.A. Ranea^a, I.M. Irurzun^a, I.D. Coria^b
Becaria: S.N. Hernandez^b, S. Medina^b

^a CCT-La Plata-CONICET, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calle 64 y Diagonal 113, 1900 La Plata, Argentina

^b Facultad de Química, e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica Argentina, Mendoza 4197 CP 2000 Rosario, Argentina

Resumen

Se utilizó la técnica experimental desorción térmica programada (TPD) para investigar la interacción de SO₂ con Cr₂O₃ policristalino. Se estudió, además, la adsorción de SO₂ sobre la superficie (0001) de Cr₂O₃ utilizando la teoría del funcional densidad (DFT). Se exploraron diferentes geometrías de adsorción para la molécula de SO₂ sobre la superficie α -Cr₂O₃(0001). Dos configuraciones de adsorción similares resultaron ser las más estables, con energías de quimisorción de -3.09 y -2.79 eV/mol. Estas corresponden a la formación de especies sulfito sobre la superficie. Es importante destacar que estos resultados fueron predichos sólo dentro del marco de DFT+U. Bajo estas condiciones y a pesar de los grandes esfuerzos, no se encontraron especies sulfato estables sobre dicha superficie. El espectro TPD presenta un pico de desorción de T_p \approx 870 °C con una velocidad de calentamiento de $\beta \approx$ 0.12 °C/seg. La energía de desorción calculada mediante los análisis propuestos por Redhead y Adams, suponiendo que la velocidad de desorción está dada por la ecuación de Polanyi-Wigner, es \approx -3.12 eV. Este valor está de acuerdo con el predicho mediante los cálculos teóricos. Para nuestro conocimiento, éste es el primer estudio teórico de adsorción de SO₂ sobre la superficie de Cr₂O₃(0001).

Palabras clave: adsorción, desorción, quimisorción, óxido de cromo.

Abstract

The adsorption of sulfur dioxide (SO₂) on polycrystalline Cr₂O₃ was experimentally investigated using temperature-programmed desorption (TPD). The chemisorption of SO₂ on the (0001) surface was also studied using theoretical methods. Different adsorption geometries were explored for SO₂ adsorption on the α -Cr₂O₃ (0001) surface. Two similar adsorption configurations were found to be the most stable with chemisorption energies of -3.09 and -2.79 eV/molecule. In both calculated stable adsorption configurations the appearance of sulfite-like species is predicted on the (0001) surface after adsorption. It is important to emphasize that these results are predicted only within the DFT+U framework. Under these conditions and despite great efforts, no stable sulfate-like geometry was found on this surface. The TPD spectrum exhibit a desorption peak at T_p \approx 870 °C with a heating rate of $\beta \approx$ 0.12 °C/s. The desorption energy calculated by the analysis given by Redhead and Adams, assuming the rate of desorption is given by a Polanyi-Wigner equation, is \approx -3.12 eV. This value is in good agreement with the predicted one using DFT+U calculations. To our knowledge, this is the first theoretical study of SO₂ adsorption on the Cr₂O₃ (0001) surface.

1. Introducción:

Las superficies de los óxidos metálicos son de gran interés en temas como catálisis, corrosión y electrónica, por mencionar solo algunos. Las ciencias del medio ambiente han prestado mucha atención a las superficies catalíticas, que han sido utilizados con el fin de eliminar moléculas perjudiciales para la vida debido a la contaminación que producen en la atmósfera (como SO₂, NH₃, CO y NO_x). Entre estas moléculas, SO₂ es uno de los productos emitidos a la atmósfera proveniente de fuentes naturales y antropogénicas que puede convertirse en lluvia ácida. La mayor parte del SO₂ que llega a la atmósfera (\approx 3/4) es producido por las actividades humanas, sobre todo por la combustión de los combustibles fósiles. Más de la mitad de la producción mundial proviene de unos pocos países desarrollados.

En búsqueda de la mejor superficie para capturar SO₂, su adsorción ha sido investigada en varios metales de transición policristalinos seleccionados (Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo) soportados sobre alúmina [1]. A altas temperaturas, el Cr₂O₃ es el óxido con la máxima capacidad de adsorción de SO₂. También se han investigado la

¹ Autor correspondiente. CCT-La Plata-CONICET, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, Diagonal 64 y Calle 113, 1900 La Plata, Argentina. E-mail: eemola@inifta.unlp.edu.ar (EE Mola).

formación de compuestos en la superficie y el proceso de desorción. La superficie puede ser regenerada por un tratamiento a 800 °C mediante el paso de aire, pudiendo recuperar su estado original y su capacidad de adsorción. Se propone, en aquel artículo [1], que la retención de SO₂ por la superficie de Cr₂O₃ es un proceso de adsorción química con la formación de especies sulfito en su superficie.

La superficie α-Cr₂O₃(0001) ha sido investigada experimentalmente utilizando diferentes técnicas, como difracción de electrones de baja energía (LEED) y microscopía de efecto túnel (STM) [2-5]. También se han utilizado distintas metodologías teóricas para estudiar dicha superficie [6-12]. Existe un acuerdo general entre los diferentes resultados, tanto teóricos como experimentales, sobre las profundas relajaciones verticales que se producen en las capas externas de la superficie sin deformaciones laterales.

En el presente artículo se tienen en cuenta los fuertes efectos electrónicos de la correlación de tipo de Hubbard en el lugar de la repulsión de Coulomb, que se excluye en la descripción funcional de la densidad [11]. Según nuestro conocimiento, esta es la primera investigación teórica de la quimisorción de SO₂ sobre la superficie α-Cr₂O₃(0001).

La metodología de trabajo, que incluye tanto la instalación experimental como la aproximación teórica, se presenta en la siguiente sección. A continuación, de la siguiente sección se informan y discuten los resultados experimentales y teóricos y, finalmente, se exponen las conclusiones.

Parte de los resultados que se detallan en el presente artículo ha sido publicados en la revista internacional de investigación científica *Surface Science* [6], de gran prestigio en el campo de las Ciencias de superficie.

2. Metodología

2.1. Equipo experimental

2.1.1. Suministro de gas

Se hizo circular en nuestro equipo dióxido de azufre en una concentración de 10 ppm diluido en nitrógeno que es el gas portador utilizado. Dicha mezcla es suministrada por un tubo de gas con un medidor para controlar el flujo de acuerdo con los requerimientos experimentales. Se emplearon una válvula de control de flujo y un rotámetro con el fin de garantizar un flujo de nitrógeno dentro del rango de 50-500 ml / min (Figura 1. - C). Durante los experimentos TPD se hizo circular un flujo de N₂ con la dosis de control de flujo mencionada anteriormente.

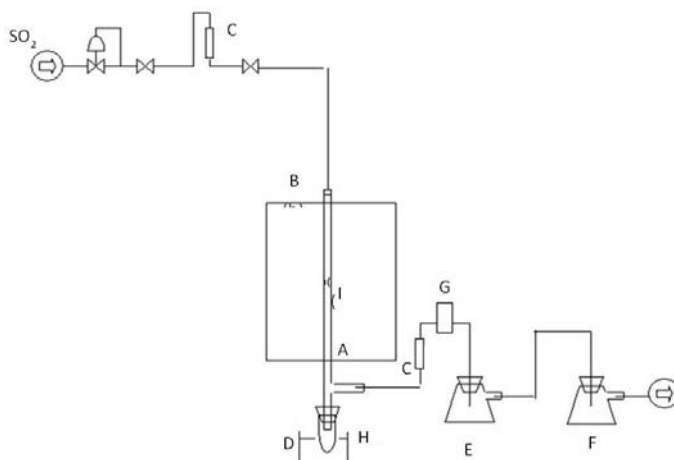


Figura 1: Configuración Experimental. (A) Reactor, (B) Horno Calentado Electricamente, (C) Rotámetros, (D) Trampa de azufre, (E) Burbujeador con agua destilada, (F) Burbujeador con solución de Hidróxido de sodio diluido, (G) Registrador de la Concentración del Dióxido de Azufre (SafeLog 100), (H) Dispositivo de enfriamiento de gas, (I) Columna parcialmente estrangulada.

2.1.2. Reactor

Las experiencias se realizaron en un reactor de lecho fijo (Figura 1. - A) de cuarzo y forma tubular (columna), de 100 cm de largo y de 0,6 cm de diámetro. La pared interna del tubo está parcialmente reducida (a lo largo de una distancia de unos 2 cm) alrededor de la longitud de la columna central para apoyar la muestra (lecho fijo).

La parte de la columna que se encuentra antes del lecho fijo funciona como zona de precalentamiento de los gases de entrada. La columna se coloca en un horno eléctrico vertical (Figura 1. - B), de sección circular y con aberturas superior e inferior para retirar el reactor con el fin de limpiarlo, para volver a llenarlo y colocarlo de nuevo en el

horno. La temperatura del horno se puede ajustar hasta 1200 °C mediante el uso de un termopar de hierro-constantán. La segunda zona es la zona más reducida de la columna (Figura 1. - I). En esa parte y entre dos capas de lana de cuarzo, se coloca el óxido de cromo soportado en alúmina ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

2.1.3. Determinación de la concentración de SO_2

Por último, el gas que llega a través del lecho fijo fluye a través de un dispositivo que funciona como una trampa de azufre y un enfriador de gas (Figura 1 – D y H). A continuación, el flujo de gas atraviesa un medidor de la concentración de SO_2 . Es una celda electroquímica SafeLog 100, Quest Technologies capaz de detectar a menos de 10 ppm de SO_2 en la mezcla de gas de salida (G en la Figura 1.).

A continuación, la mezcla de gas se hace burbujear primero en un Erlenmeyer con agua destilada para verificar la presencia de trióxido de azufre (SO_3) (Figura 1. - E) y en segundo lugar en otro Erlenmeyer que contiene una solución de hidróxido de sodio diluido (NaOH) con el fin de retener el dióxido de azufre remanente (SO_2) y evitar de esta manera la contaminación atmosférica (Figura 1. - F).

2.1.4. Preparación del catalizador

Primero se secó la γ -alúmina (soporte de catalizador) durante la noche a 105 °C y luego se calentó a 600 °C. El Cr_2O_3 se preparó en un vaso de precipitación a partir de una solución acuosa de nitrato de cromo: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca FLUKA. El soporte, previamente preparado, se impregnó en un rotavapor con el Cr_2O_3 . El catalizador preparado estuvo calculado en un 10% sobre alúmina. El rotavapor empleado en la impregnación es de marca Buchi, modelo Waterbath B – 480, evaporando el agua a 70 °C y bajo vacío (-0,7 Bar).

Luego de la evaporación, se secó cada muestra a 105 °C en una estufa durante toda la noche dentro de un recipiente de porcelana, cubiertas. Paso siguiente, la calcinación de cada una de las mismas se efectuó en una mufla Carbolite y con un aumento de la temperatura programada de 10 °C /min (rampa) en crisol de porcelana tapado, hasta que se alcanzó una temperatura de 600 °C, que luego se mantuvo constante durante 3 h.

2.2. Metodología teórica

2.2.1. Detalles computacionales

Los cálculos de energía total y primeros principios se realizaron con el fin de investigar la adsorción de SO_2 sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ tal como está implementado en el Código VASP [13,14]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron utilizando PAW [15,16] y ondas planas de energía hasta 400 eV. Las energías de intercambio y correlación se calcularon mediante la aproximación LSDA en la forma de Perdew-Zunger [17]. En el método DFT+U se emplearon los valores de $J = 1$ y $U = 5$ [11]. La convergencia se considera alcanzada cuando las fuerzas sobre los iones son menores que 0,03 eV/Å. Las condiciones de borde periódicas se aplican en las tres direcciones perpendiculares.

El sistema se modela con una supercelda de superficie hexagonal, cuyas constantes de redes son: $a = 4,954$ y $c = 20$ Å [18]. La superficie se modela con unas capas formadas por cinco capas atómicas Cr-O₃-Cr de espesor separadas por una zona de vacío para evitar las interacciones entre dichas capas. Se les permitió relajar a las nueve capas atómicas externas (Cr o O), junto con el adsorbato. En el cálculo de la barrera de energía de activación para la desorción, la molécula de SO_2 se coloca a diferentes distancias de la superficie. A las nueve capas atómicas externas y los átomos de oxígeno del adsorbato se les permitió relajar libremente, mientras que el S se le permitió relajar sólo en el plano xy paralelo al plano de la superficie dejando fija la posición en el eje z. Se utilizó una superficie (1 x 1) para trabajar con un cubrimiento de una monocapa (una molécula por cada átomo de Cr de la superficie) para investigar la adsorción del SO_2 . Se utilizó una supercelda cúbica de 15 Å para calcular las energías, las frecuencias vibracionales y las estructuras de las especies SO_2 y SO_3^{2-} . Para la primera zona de Brillouin se utilizó una red centrada en el punto gamma de (3x3x1), y sólo el punto gamma para la supercelda cúbica [6].

La energía de adsorción de SO_2 se calcula como:

$$E_a = E(\text{SO}_2/\text{srf}) - E(\text{SO}_2) - E(\text{srf})$$

El primer término es la energía de la configuración optimizada de SO_2 sobre la superficie. El segundo término es la energía del SO_2 en fase gaseosa y el tercer término es la energía de la superficie limpia optimizada. Con esta definición, los valores negativos de E_a son para las configuraciones estables.

2.2.2. Análisis convencional del espectro de desorción térmica

Si la experiencia de desorción se lleva a cabo con un sistema de bombeo continuo con velocidad lo suficientemente alta, puede demostrarse que la velocidad de desorción, $-d\theta/dt$, es proporcional al aumento de la presión parcial del adsorbato. En la práctica, es difícil determinar la constante de proporcionalidad exacta. En el análisis presentado por Redhead [19] y Adams [20], se asume que la tasa de desorción está dada por una ecuación de Polanyi-Wigner:

$$-d\theta/dt = v_n \theta^n \exp(-E_b/k_b T),$$

donde n es el orden de reacción, v_n es la constante de velocidad, y el E_b es la energía de activación para la desorción de un único estado. Para una velocidad de calentamiento lineal, $T = T_0 + t \beta$, y suponiendo que v_n y E_b son independientes del cubrimiento y la temperatura, se puede demostrar que:

$$E_b / k_b T_p^2 = (v_1 \beta) \exp(E_b / k_b T_p) \quad n = 1$$

donde T_p es la temperatura máxima en una curva de $d\theta/dt$ vs. T , y v_1 es a $k_b T_p / h$.

3. Resultados y discusiones

3.1. La superficie α -Cr₂O₃ (0001)

El sólido de α -Cr₂O₃ se puede describir en términos de bicapas de cromo y capas de oxígeno en la dirección [0001]. La estructura de los átomos de O corresponde a una estructura hcp ligeramente modificada con los átomos de Cr ocupando 2/3 de los sitios octaédricos. El espaciamiento ideal en el sólido entre una capa de O y una capa de Cr es 0.94 Å y entre capas de Cr es 0.38 Å [18]. Esta estructura implica que sólo hay tres terminaciones posibles de la superficie (0001): Cr-O₃-Cr, Cr-Cr-O₃- y O₃-Cr-Cr-. La primera, que termina en cromo (Cr-O₃-Cr-) es la superficie más estable y será la única considerada en esta investigación. Este resultado está de acuerdo con los resultados anteriores sobre la misma superficie y en las estructuras similares de Metal₂O₃ (0001) [2, 3, 8, 11, 21, 22].

La Tabla 1 muestra que hay un acuerdo general en los resultados acerca de que la superficie limpia α -Cr₂O₃(0001) está sometida a profundas relajaciones verticales en sus capas más externas. En las estructuras similares de Metal₂O₃(0001) también se observan relajaciones similares [2, 3, 8, 11, 21, 22]. Las fuertes relajaciones verticales se producen debido a la pérdida de la coordinación de los átomos de Cr y O de las capas externas. Hay pequeñas relajaciones laterales de los átomos de O de la segunda capa, debido a la profunda relajación hacia el interior de los átomos de Cr, resultado obtenido también sobre alúmina [21].

Tabla 1. Cálculos DFT+U (LSDA) (este trabajo [6]). Relajaciones porcentuales de las capas externas de la superficie limpia α -Cr₂O₃(0001) respecto a los valores de sólido ideal, Cr-O = 0,94 y Cr-Cr = 0,38 Å. Para comparación, los resultados experimentales y teóricos se incluyen: cálculos DFT (LSDA y GGA) (este trabajo [6]), LEED y simulaciones MD [2].

	DFT+U	LSDA	GGA	LEED	MD
Cr(1)-O(2)	-61	-70	-53	-38	-58
O(2)-Cr(3)	+6	+4	+14	-22	0
Cr(3)-Cr(4)	-44	-48	-70	-25	-36
Cr(4)-O(5)	+9	+6	+12	-12	+17
O(5)-Cr(6)	-2	+6	+12		
Cr(6)-Cr(7)	+7	-44	-56		
Cr(7)-O(8)	-2	+1	+10		
O(8)-Cr(9)	-1	-8	-5		
Cr(9)-Cr(10)	+3	-8	-5		

3.2. Quimisorción del SO₂

La adsorción de SO₂ fue considerado en muchas configuraciones iniciales diferentes sobre la superficie α -Cr₂O₃(0001). Las geometrías de adsorción estables obtenidas se pueden dividir en dos grupos [6]:

- *Chem1*, en este conjunto los dos átomos de oxígeno del SO₂ se unen con dos átomos diferentes de cromo de la superficie y el átomo de azufre está ligado a un oxígeno (O_s) de la superficie.
- *Chem2*, en este conjunto uno o dos átomos de oxígeno del SO₂ interactúan con uno o dos cromos diferentes de la superficie, sin la interacción del azufre con la misma.

A pesar de que las geometrías en el conjunto *Chem2* son estables, no son las más estables, con un máximo de energía quimisorción de $E_a \approx -2$ eV. Este hecho es confirmado por los resultados experimentales de TPD. No se observa un máximo a la temperatura correspondiente ($T_p \approx 450$ °C) para una energía de adsorción de ≈ -2 eV.

Se encontraron dos configuraciones de adsorción estables dentro del conjunto *Chem1*. Sus energías son: $E_a = -3.09$ y -2.79 eV, llamadas sitio 4 y sitio 3, respectivamente. La Figura 2 muestra un modelo de esferas para la quimisorción del SO_2 en estas configuraciones. A pesar de que hay 0,3 eV en sus energías de adsorción, la parte superior de la Tabla 2 muestra que no hay diferencias estructurales entre ellos alrededor de la molécula adsorbida. También muestra que en estas geometrías de adsorción, las longitudes de enlace son $\approx 5\%$ más largas que en la fase gaseosa de SO_2 pero son menos del 1% más largas que tales longitudes de enlace en el SO_3^{2-} en fase gaseosa. Se forma un enlace S- O_s (donde el subíndice s denota un átomo de oxígeno de la superficie) con una longitud de 1,77 Å, que es del 17% más largo que las otras dos distancias S-O y más corto que el la longitud de enlace Cr-O, con 2,02 Å (este enlace se rompe en la formación de la superficie). Después de la adsorción, el ángulo O-S-O es 13° menor que el valor calculado en la fase de gas (119°), pero es mucho más cercano al valor de 112 ° calculado para el SO_3^{2-} en fase gaseosa. De forma similar, ángulos O-S- O_s (100° y 94°) son mucho más cerrados que el valor del ángulo del SO_3^{2-} .

Tabla 2. Geometrías DFT+U optimizadas y cálculo de las frecuencias vibracionales de SO_2 en fase gaseosa y en los sitios 3 y 4. Por comparación, los valores calculados para la especie SO_3^{2-} en fase gaseosa son también los mostrados en la última columna. Entre paréntesis se presenta la distancia S- O_s y los ángulos O-S- O_s .

	SO_2	Sitio 3	Sitio 4	SO_3^{2-}
S-O (Å)	1.44	1.51, 1.51, (1.77)	1.51, 1.51 (1.77)	1.50
O-S-O (°)	119	106 (100, 94)	106 (100, 94)	112
Str. Asimétrico (cm^{-1})	1302	1002, 972	965, 938	1126, 1021
Str. Simétrico (cm^{-1})	1101	604	605	845
Bending (cm^{-1})	495	593	590	506

La inspección de los modos de vibración nos permite asignar los resultados numéricos en la forma en que está expuesta en la parte inferior de la Tabla 2, aunque algunos de los modos de vibración están acoplados debido a la presencia de la superficie. Los modos stretching sufren un corrimiento hacia valores más bajos, el modo stretching asimétrico alrededor de 300 a 350 cm^{-1} y el modo stretching simétrico unos 500 cm^{-1} . Por otro lado, hay un desplazamiento hacia arriba de unos 100 cm^{-1} en el modo bending luego de que la adsorción tuvo lugar. La Tabla 2 muestra que sería posible distinguir entre las configuraciones de adsorción de los sitios 3 y 4 para la geometría final de adsorción de SO_2 , basándonos en la diferencia entre las frecuencias de vibración de stretching asimétrica en ambos sitios. Una tendencia similar ocurre cuando la comparación es contra las frecuencias de vibración de la especie SO_3^{2-} en fase gaseosa. Los modos bending calculados para el SO_2 y el SO_3^{2-} son similares y también lo son las de frecuencias de vibración más altas, con la adsorción molecular. Diferencias menores se obtienen cuando se comparan los modos stretching. Los valores de los modos stretching simétricos de las configuraciones sitios 3 y 4 son más pequeños que el valor del stretching simétrico de SO_3^{2-} por alrededor de 240 cm^{-1} . Esto es la mitad del valor cuando se compara con el modo stretching simétrico de SO_2 . Similarmente las frecuencias de los modos stretching asimétrico de las configuraciones sitio 3 y 4 son levemente menores que aquellos para SO_3^{2-} . Las frecuencias vibracionales de los sitios 3 y 4 son mucho más cercanas a la frecuencia de SO_3^{2-} en fase gaseosa que a la de SO_2 en fase gaseosa.

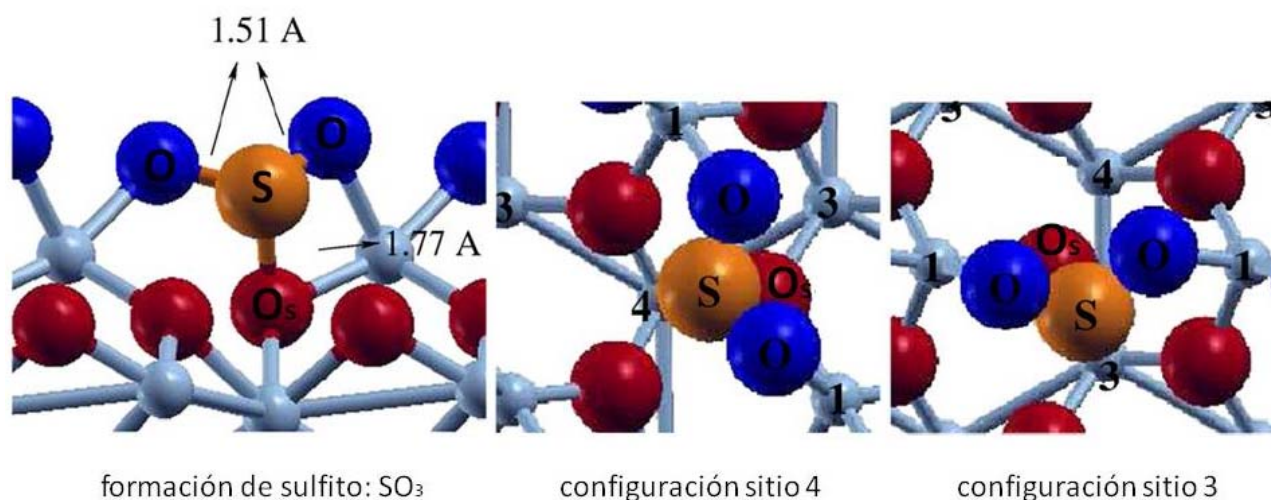


Figura 2. Quimisorción del SO₂ sobre la superficie α -Cr₂O₃(0001). El panel izquierdo muestra una vista lateral de la formación de especies sulfito después de la adsorción del SO₂, con la formación de un enlace largo S-O_s (1,77 Å). El panel central y el panel de la derecha muestran una vista superior de las dos geometrías de adsorción pertenecientes al conjunto de *Chem1*. Estos últimos muestran que hay un átomo de cromo de la cuarta y tercera capa debajo del átomo de azufre. Llamamos a estas dos configuraciones sitio como 4 y 3, respectivamente. Las energías de adsorción son -3.09 y -2.79 eV, respectivamente. Los oxígenos marcados O_s están unidos al átomo de azufre y los oxígenos del SO₂ se unen a los átomos de Cr de la superficie marcados con el número 1. El ángulo O-S-O es de 106 ° y los ángulos O-S-O_s son 100° y 94°. Los números en el panel del centro y en el de la derecha son para individualizar la capa. Las esferas grandes de color naranja representan los átomos de S, las esferas medianas rojas y azules representan O de la superficie y de la molécula, respectivamente, y las esferas azules pequeñas representan átomos de Cr.

Después de la comparación anterior de la estructura y de las frecuencias de vibración de las configuraciones sitios 3 y 4, del SO₂ contra SO₃²⁻ en fase gaseosa, y de los resultados mostrados en la Tabla 2, se puede concluir que, después de la adsorción, el SO₂ pierde identidad para convertirse en una especie sulfito en la superficie.

Encontramos diferencias estructurales entre las dos configuraciones *Chem1* en las capas externas de la superficie. La comparación se muestra en la Tabla 3, en la que están incluidas las relajaciones de la superficie limpia. Una comparación general entre las relajaciones verticales de la superficie limpia y la configuración sitio 3 indica que en esta geometría la adsorción de SO₂ no elimina las relajaciones superficiales (regresar las relajaciones a 0%), es decir, a los espaciamientos del sólido ideal. Una tendencia diferente se muestra en la geometría de adsorción del SO₂ en el sitio 4. La mayor parte de las capas atómicas se someten a pequeñas relajaciones a diferencia de la superficie limpia, especialmente en los cinco espacios externos. No encontramos una reconstrucción superficial después de la adsorción de SO₂ sobre la superficie terminada en Cr en estas condiciones de trabajo.

La característica más importante se encuentra en la relajación del tercer espaciamiento. Está formado por la segunda y la tercera capa de cromo, es decir, la doble capa de cromo completa más externa. El espaciamiento vertical entre ellos en el sólido ideal es de 0,38 Å. Después de la formación de la superficie (0001), se produce una fuerte contracción de 44% a 0,22 Å. Después de la adsorción de SO₂, esta separación vertical es de 0,21 y 0,33 Å para las dos geometrías en el conjunto *Chem1*, en el sitio 3 y sitio 4, respectivamente. En el primer caso hay poco cambio en el espaciamiento Cr(3)-Cr(4) en comparación con la superficie limpia (Figura 2, panel de la derecha), mientras que en el segundo caso, este espaciamiento está más cerca del espaciamiento del sólido ideal (un 15% de relajación hacia el interior) (se muestra en el panel central de la Figura 2).

Los resultados presentados en la Tabla 3 indican que la adsorción de SO₂ en la configuración del sitio 4 acerca a 0 (cero, sólido ideal) a la mayor parte de las relajaciones producidas después de la división de la superficie, cuando se compara con la geometría del sitio 3. Esta es probablemente la razón por la cual el sitio 4 es 0.3 eV más estable que el sitio 3.

Tabla 3. Relajaciones porcentuales de las capas externas de la superficie limpia α -Cr₂O₃(0001) respecto a los valores de sólido ideal, Cr-O = 0,94 y Cr-Cr = 0,38 Å comparadas con las relajaciones producidas en las configuraciones de los sitios 3 y 4.

	Superficie limpia	Sitio 3	Sitio4
Cr(1)-O(2)	-61	-11	-11

O(2)-Cr(3)	+6	+11	+1
Cr(3)-Cr(4)	-44	-46	-15
Cr(4)-O(5)	+9	+11	+3
O(5)-Cr(6)	-2	-5	-4
Cr(6)-Cr(7)	+7	-22	-17
Cr(7)-O(8)	-2	-6	+5
O(8)-Cr(9)	-1	-1	0
Cr(9)-Cr(10)	+3	+3	+2

Un punto importante es que las geometrías del conjunto *Chem1* son sólo previstas en el marco de DFT+U. Ni GGA ni LSDA pueden predecir la formación de especies sulfito después de la adsorción de SO₂ sobre la superficie α -Cr₂O₃(0001). Sólo pueden predecir las interacciones de las geometrías del grupo *Chem2*, que son más débiles. Muchas configuraciones iniciales fueron intentadas para la adsorción de SO₂ en busca de especies sulfato en la superficie, que incluyen la interacción del S con dos O_s diferentes. Se pusieron a prueba diferentes ángulos en el plano de la estructura molecular respecto a los ejes vertical y horizontal. No se encontró la especie sulfato estable en esta superficie, después de la adsorción de SO₂.

3.3. Desorción de SO₂

En la Figura 3 se observa un pico máximo bien definido alrededor de 870 °C en el espectro TPD de SO₂ en la muestra de Cr₂O₃ policristalino. La temperatura del sistema se elevó siguiendo $T = T_0 t + \beta$, con una tasa de calentamiento $\beta = 0,12$ °C/s, de 100 a 1000 °C. En este rango de temperaturas se observa sólo un pico de desorción. En esta serie de experimentos de TPD, se utiliza un alto cubrimiento de SO₂, cerca de 1 monocapa. En estas condiciones, la temperatura del pico parece ser casi independiente del cubrimiento. Se calcula la barrera de energía, E_b, para la desorción de SO₂ de Cr₂O₃ policristalino mediante la ecuación de Polanyi-Wigner, ecuación (2). El valor calculado de E_b = -3.12 eV.

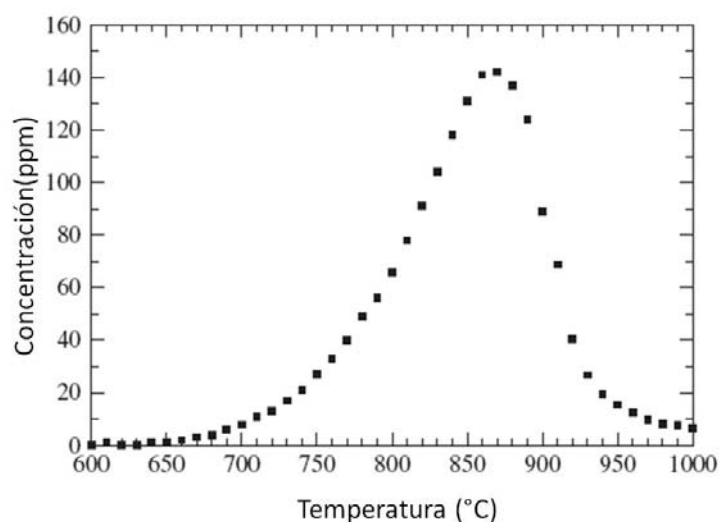


Fig. 3. Resultados TPD experimentales. Desorción de SO₂ policristalino sobre Cr₂O₃ soportado en alúmina. Se suministró un flujo constante de 10 ppm de SO₂ en flujo de N₂ de 200 ml/min (como gas portador). Se elevó la temperatura $T = T_0 t + \beta$, con una velocidad de calentamiento de $\beta = 0,12$ °C/s de 100 a 1000 °C. La masa del catalizador de Cr₂O₃ utilizados en este experimento fue 0.075 g, en el soporte de Al₂O₃. El eje vertical muestra la concentración de SO₂ (ppm) y el eje horizontal la temperatura de la muestra en grados Celsius.

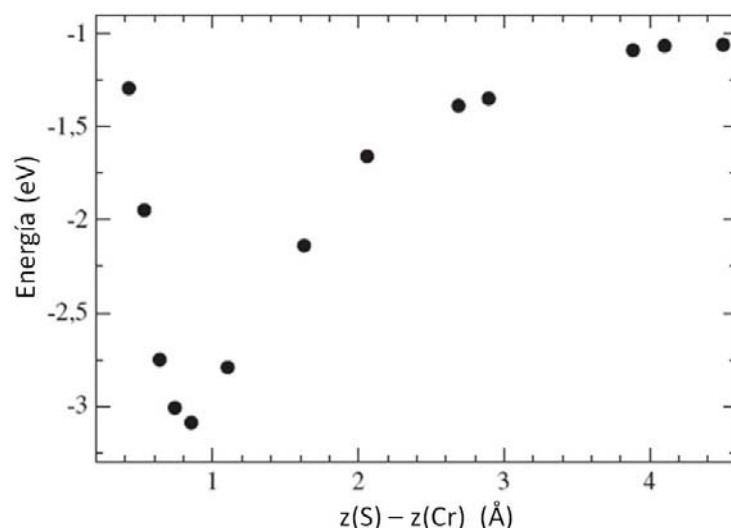


Fig. 4. Energía vs distancia vertical relativa. La energía más baja es de -3,09 eV, que corresponde a la geometría óptima para la adsorción química del SO₂ en la superficie α -Cr₂O₃(0001). Para calcular los puntos de energía, el átomo de azufre se limita a moverse sólo en dirección paralela a la superficie, y a diferentes distancias verticales. El resto de los átomos son libres de movimiento o fijos al igual que en los cálculos anteriores.

La Figura 4 muestra la energía relativa calculada en función de la distancia de la molécula de SO₂ a la superficie (0001). No muestra evidencia de una barrera de energía para la adsorción. Con una energía de activación nula para la adsorción de SO₂ se puede comparar el cálculo de la energía de adsorción DFT+U, $E_a = -3.09$ eV, con la barrera de energía para la desorción, $E_b = -3.12$ eV, obtenido del espectro TPD de experimentación (Figura 3) y de la ecuación Polanyi-Wigner (Ec. (2)). El muy buen acuerdo entre estos valores podría ser interpretado como un apoyo de la formación de especies sulfito sobre la superficie de Cr₂O₃ policristalino después de la adsorción de SO₂.

6. Conclusiones

Se han encontrado varias configuraciones estables de adsorción de SO₂ en la superficie Cr₂O₃(0001). En todos los casos la interacción se produce a través de los átomos de O y los átomos de Cr de la superficie. En las dos geometrías más estables, un átomo de S se enlaza a un O_s en una geometría de especie sulfito.

Las energías de adsorción son -2.79 y -3.09 eV, para las configuraciones de los sitios 3 y 4, respectivamente. Las geometrías calculadas de adsorción de SO₂ en la superficie (0001) son muy similares, así como las frecuencias vibracionales calculadas. La inspección de la relajación de las capas exteriores, muestra algunas diferencias entre las configuraciones. Las relajaciones atómicas superficiales después de la adsorción de SO₂ en el sitio 4 son más pequeñas que las de la configuración sitio 3, están más cerca de los espaciamentos del sólido ideal. Esta es probablemente la causa de que la estructura de adsorción sitio 4 es 0,3 eV más estable que la estructura del sitio 3.

Los espectros de desorción TPD de SO₂ sobre Cr₂O₃ policristalino muestran un pico de desorción a $T_p \approx 870$ °C con una velocidad de calentamiento de $\beta \approx 0,12$ °C/s. El análisis convencional dada por la ecuación de Polanyi-Wigner calcula la barrera de energía para la desorción, E_b , en -3.12 eV. Este valor está de acuerdo con el valor calculado de la energía de adsorción E_a , para la configuración sitio 4. El acuerdo podría ser interpretado como un apoyo a la formación de especies sulfito en la superficie de Cr₂O₃ policristalina después de la adsorción de SO₂.

Es importante tener en cuenta que la geometría de sulfito sólo fue prevista en el marco de DFT+U. Ni GGA ni LSDA pudieron predecir su formación después de la adsorción del SO₂ en la superficie α -Cr₂O₃(0001).

A pesar de grandes esfuerzos, no se encontraron especies sulfato en esta superficie después de la adsorción de SO₂.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) PICT 06 31995, la Universidad Nacional de La Plata y la Facultad de Química e Ingeniería Fray Rogelio Bacon.

Referencias

- [1] I. Coria, S. Medina, I.R. Ramos, A.G. Ruiz, *Energiea* 1 (2003) 49.
- [2] F. Rohr, M. Bäuer, H.-J. Freund, J. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, *Surf. Sci.* 372 (1997) L291.

- [3] V. Maurice, S. Cadot, P. Marcus, Surf. Sci. 458 (2000) 195.
- [4] L. Zhang, M. Kuhn, U. Diebold, Surf. Sci. 375 (1997) 1.
- [5] K. Wolter, D. Scarano, J. Fritsch, H. Kuhlenbeck, A. Zecchina, H.-J. Freund, Phys. Rev. B 58 (1998) 6057.
- [6] V.A. Ranea, S.N. Hernandez, S. Medina, I.M. Irurzun, I.D. Coria, E.E. Mola Surface Science **605** (2011) 489-493
- [7] M. Catti, G. Sandrone, G. Valerio, R. Dovesi, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 1735.
- [8] M.S.M. Barrera, J.F. Sanz, L. Alvarez, J. Odriozola, Phys. Rev. B 58 (1998) 6057.
- [9] J. Cline, A. Rigos, T. Arias, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6195.
- [10] X. Wang, J. Smith, Phys. Rev. B 68 (2003) 201402.
- [11] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, Phys. Rev. B 70 (2004) 125426.
- [12] S. Shi, A. Wysocki, K. Belashchenko, Phys. Rev. B 79 (2009) 104404.
- [13] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251.
- [14] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [15] P. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [16] G. Kresse, J. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [17] J. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [18] R. Wyckoff, Crystal Structures, Second Edition Interscience, New York, 1965.
- [19] P. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203.
- [20] D. Adams, Surf. Sci. 42 (1974) 12.
- [21] V. Ranea, W. Schneider, I. Carmichael, Surf. Sci. 602 (2008) 268.
- [22] D. Costa, K. Sharkas, M. Islam, P. Marcus, Surf. Sci. 603 (2009) 2484.