

VACANCIAS DE OXIGENO EN TRIOXIDO DE MOLIBDENO ESTUDIADAS MEDIANTE EL EMPLEO DE UNA TECNICA HIPERFINA

F. G. Requejo, A. G. Bibiloni y H. Saitovitch *

Departamento de Física (Laboratorio Espectroscopia Nuclear e Interacciones Hiperfinas), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CC67, 1900 La Plata

Por su caracter extremadamente microscópico, la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en el Tiempo (TDPAC) ha sido exitosamente empleada para estudiar propiedades localizadas en materiales semiconductores. Presentamos aquí una investigación, utilizando la técnica TDPAC, sobre MoO_3 empleando la sonda $^{99}\text{Mo} \rightarrow \beta^- \text{ } ^{99}\text{Tc}$.

La irradiación de MoO_3 con neutrones provee a la vez la sonda y los centros de color debidas a las vacancias de oxígeno.

Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente luego de recocidos en vacío y en aire. Los tratamientos en aire conducen a la recuperación completa de la muestra, mientras que después de los tratamientos en vacío se observa todavía la permanencia de defectos.

A partir de la determinación de las interacciones hiperfinas cuadrupolares eléctricas y de su comparación con resultados obtenidos por un modelo de cargas puntuales, los defectos fueron identificados como vacancias de oxígeno distribuidas no homogéneamente en la muestra. Los resultados revelan una posición bien definida de los defectos en el entorno del Mo.

INTRODUCCION

Uno de los compuestos de molibdeno de mayor interés es el trióxido de molibdeno, MoO_3 . En efecto, óxidos de molibdeno constituyen precursores del catalizador $\text{S}_2\text{Mo}(\text{Co})/\text{Al}_2\text{O}_3$, de fundamental importancia para la industria como agente en la hidrodesulfuración de petróleo.

Si bien diferentes técnicas han aportado importantes resultados durante la última década¹, aún permanecen algunas cuestiones abiertas: vínculo entre la actividad del catalizador y los porcentajes y características de las especies adsorbidas sobre alúmina, interacción entre el soporte y el catalizador mismo, es decir, aspectos referidos a la relación entre la estructura del catalizador y su actividad.

De aquel conjunto de técnicas, la espectroscopía Mössbauer² ha sido de gran utilidad para la propuesta de modelos que pretenden explicar diferentes aspectos del catalizador. Su principal limitación en este caso reside en la imposibilidad de conocer directamente el estado del Mo, dado que éste no es sonda Mössbauer. Más recientemente la aplicación de otra técnica hiperfina, las correlaciones angulares perturbadas diferenciales en el tiempo (TDPAC), ha mostrado ser de gran utilidad para estos estudios. En dichos experimentos se determinaron las interacciones hiperfinas cuadrupolares eléctricas en compuestos de molibdeno utili-

zando como sondas el $^{99}\text{Mo} \rightarrow \beta^- \text{ } ^{99}\text{Tc}$ y el $^{111}\text{In} \text{ } \text{ec} \rightarrow \text{ } ^{111}\text{Cd}$.

La sonda ^{99}Mo se incorpora a los compuestos de molibdeno por la simple irradiación de éstos con neutrones térmicos ($^{98}\text{Mo}(\text{natural}) + n \rightarrow ^{99}\text{Mo} + \gamma$) y no constituye una impureza en los mismos. Por otro lado, el empleo del ^{111}In también resulta de gran interés, por ser una impureza capaz, en estos sistemas, de atrapar defectos.

Efectivamente, otro aspecto de interés en el MoO_3 es la formación y evolución de defectos. La reducción del compuesto (con sitio preferencial para la localización de vacancias simples de oxígeno doblemente ionizadas cuando éste es tratado con amoníaco⁴) y la formación de centros de color debida a daños generados por irradiación de neutrones han sido estudiados por TDPAC⁵.

En el presente trabajo se estudiaron muestras de MoO_3 sometidas a tratamientos térmicos en argón (muestra I) y en aire (muestra II) luego de ser irradiadas con neutrones térmicos. Se pudo así determinar con mayor precisión el valor de la frecuencia cuadrupolar estática generada a partir del daño producido por la irradiación y también caracterizar al defecto como vinculado a vacancias de oxígeno.

Otras dos interacciones son determinadas en ambas muestras. Una de ellas es producida por la fracción de núcleos sonda que emiten su señal desde el sitio del Mo en una red perfecta de MoO_3 . Respecto a la segunda, fue posible establecer algunos aspectos de su origen por comparación con los resultados de la referencia⁴.

* CBPF, Rio de Janeiro, Brasil

Las conclusiones a las que se llega constituyen un aporte importante para el conocimiento del comportamiento del MoO_3 y sus defectos y además sientan un importante antecedente en lo que se refiere a la aplicabilidad de la técnica TDPAC para el estudio de temas de interés en catálisis.

SONDA TDPAC Y EQUIPO EXPERIMENTAL

Las medidas fueron realizadas utilizando la sonda $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$, de una vida media de 66hs. La cascada utilizada fue la de 739-181 Kev, cuya anisotropía es $Az \approx 0,1$. El nivel intermedio en dicha cascada posee una vida media de 3,6 hs. La obtención de los datos se realizó en el Laboratorio de Física Nuclear del CBPF utilizando un arreglo característico de cuatro detectores. A partir de estos datos se construyó la función $R(t)$. Posteriormente la función:

$$AzGz(t) = Az [f_0 + \sum_i f_i \sum_n \exp(-\delta_i \omega_{ni}) \cos(\omega_{ni} t)] \equiv R(t) \quad (1)$$

fue ajustada a los resultados experimentales, donde f_i es la fracción de núcleos en el entorno i , ω_i la frecuencia cuadrupolar eléctrica, η_i el parámetro de asimetría de la interacción producida y δ_i es una medida de la distribución de la frecuencia ω_i .

PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Muestra I: MoO_3 obtenido comercialmente (Analar) fue encapsulado en atmósfera de Ar y luego

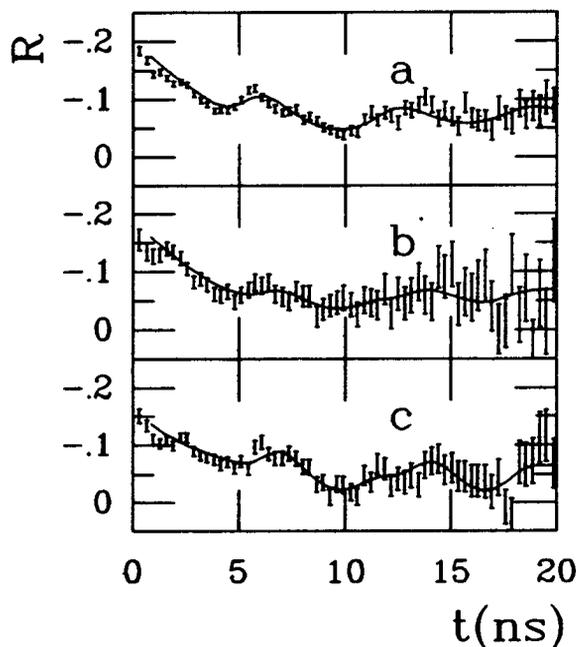


Fig. 1: Espectros tomados en Ar (ver texto).

irradiado por un flujo de neutrones térmicos.

Muestra II: Idem muestra I, con la diferencia que el encapsulamiento fue realizado al aire.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Espectros característicos tomados sobre la muestra I se pueden observar en la figura 1; la 1-a corresponde a una medida TDPAC realizada luego de la irradiación sin mediar ningún tratamiento térmico, a diferencia de las medidas que se ilustran en las figuras 1-b y c que corresponden a espectros tomados, también a temperatura ambiente (RT), luego de tratamientos térmicos de 24 hs. a 230 y 450°C respectivamente.

En estos espectros se ajustan por cuadrados mínimos tres interacciones cuadrupolares estáticas (ver tabla I) caracterizadas por:

— $\omega_{Q1} = 29 \text{ MRad / s}$ y $\eta_1 = 0.55$ que corresponde al conjunto de núcleos sonda que emiten su señal desde el sitio del Mo en la estructura perfecta del MoO_3 . Los valores de ω_Q y η fueron fijados en los ajustes a partir de los resultados de Butz et al.^{5,6} que observan un período completo de la oscilación, a diferencia de nuestro caso, que abarca sólo el 70% de éste.

— $\omega_{Q2} = 95 \text{ MRad / s}$ y $\eta_2 = 0$. Esta interacción también ha sido reportada en trabajos previos^{6,7}, aunque no existe acuerdo sobre su naturaleza y su presencia no ha sido claramente determinada.

Su pequeña distribución evidencia la presencia de un sitio bien definido como origen de esta interacción. El cociente entre ω_{Q2} y ω_{Q1} , previsto por un cálculo de cargas puntuales⁴, para la interacción de un núcleo de Mo con una vacancia de O primer vecino en el sitio de ligadura más débil al que produciría un entorno perfecto, es 3,48, en excelente acuerdo con las aquí encontradas. Por otra parte,

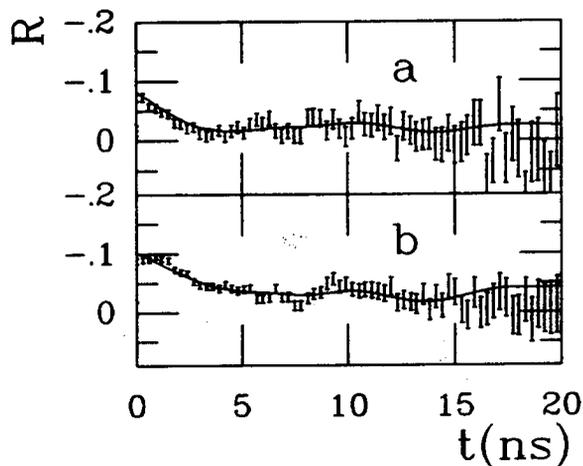


Fig. 2: Espectros tomados en aire (ver texto).

	f_1	ω_1	η_1	δ_1	f_2	ω_2	δ_2	f_3	ω_3	δ_3
ESPECTRO	[%]	[MRad / s]		[%]	(#: parámetro fijo)					
1 - a	35 ₂₃	29 _#	0.55 _#	0 ₅₀	15 ₁₉	90 ₉	0 ₂₅	50 _#	220 ₇	1 ₇
1 - b	23 ₄₀	29 _#	0.55 _#	5	32 ₃₀	86 ₅	0 ₁₂	45 _#	227 ₁₇	3 ₇
1 - c	43 ₄₀	29 _#	0.55 _#	8	11 ₃₀	87 ₁₆	0 ₄₄	46 _#	220 ₁₈	3 ₁₁
2 - a	20 ₁₂	29 _#	0.55 _#	20 _#	80 _#	97 ₁₁	21 ₁₅			
2 - b	64 ₂₃	29 _#	0.55 _#	19 ₄₁	36 _#	102 ₃	0 ₇			

Tabla I: Parámetros hiperfinos ajustados para cada espectro. (h_2 y h_3 se fijaron en cero para todos los ajustes).

en experimentos de reducción con amoníaco⁴ se encontró un resultado similar ($\omega_{Q1} / \omega_{Q2} = 3.5$). Por lo tanto podríamos asignar ω_{Q2} a sitios de Mo con una vacancia simple de O doblemente ionizada en el sitio descripto.

— $\omega_{Q3} = 200$ MRad / s y $\eta_3 = 0$. Dada la calibración empleada (0,32 ns / canal) fue posible obtener claras evidencias de su presencia, ya reportada con mayor dificultad en trabajos anteriores⁵. Dicha interacción corresponde al daño generado por la irradiación con neutrones térmicos^{5,6} y, según la serie de medidas en atmósfera de Ar (fig. 1), la misma es detectada aún luego de los tratamientos térmicos realizados (ver tabla I). No sucede esto cuando la muestra es expuesta al aire (fig. 2), ya que las medidas realizadas en tales condiciones muestran que (ver tabla II) la interacción desaparece rápidamente (menos de 80 hs a RT). El mismo efecto es observado en la ref. 5. En la fig. 2 se ven espectros tomados: (a) después de 80 hs a RT, (b) luego de un tratamiento a 600°C por 24 hs. Los resultados se muestran en la tabla I, donde nuevamente $\omega_{Q2} / \omega_{Q1} = 3.1$.

Del análisis de ambos conjuntos de medidas se concluye en forma inmediata que el origen de esta interacción se debe a la formación de vacancias de O, más aún, podríamos decir que este defecto inestable no tiene por origen vacancias simples de O, dadas las características que tendrían que tener las mismas según la ref. 4.

REFERENCIAS

1. R. Candia, Rev. Latinoam. Ing., Quím. Quím. apl. 16,239 (1986).
2. H. Topsoe, B.S. Clausen y S. Morup. Hyp. Int. 27,231 (1986).
3. T. Butz, C.Vogdt, A. Lerf y H. Knözinger. J. Cat. 116, 31 (1989).
4. F.G. Requejo, A. G. Bibiloni, C.P. Massolo, J. Desimoni y M. Rentería. Phys. Status Solidi (en prensa).
5. C. Vogdt, T. Butz, A. Lerf y H. Knözinger. Polyedrom 5,95 (1986).
6. C. Vogdt, T. Butz, A. Lerf y H. Knözinger. En Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Beerlin 3,117 (1984).
7. R. P. Sharma, M.B. Kurup y K.G. Prasad. Hyp. Int. 4, 622 (1978).