

Mundos en dos dimensiones: los secretos de las superficies

JUAN M. ROJO ALAMINOS

INTRODUCCIÓN

El papel de las superficies en las propiedades físico-químicas de los sólidos es mucho mayor de lo que cabría esperar en función del número de átomos involucrado. El número de átomos en la superficie de un sólido es en general muchos órdenes de magnitud menor que el número de átomos en el volumen. Para un cristal esférico la proporción de átomos en la superficie frente a los del volumen es del orden de a/r donde a es el diámetro atómico. Para un cristal de radio $r = 1$ cm, dicha proporción resulta ser menor de un átomo en superficie por cada diez millones de átomos en el cristal. Sin embargo esa pequeña proporción de átomos es capaz de controlar un buen número de propiedades importantes del sólido¹. Por ejemplo, la reactividad química de los sólidos en medios gaseosos o líquidos prácticamente solo depende de las características de las superficies de los mismos: los átomos del volumen, en número millones de veces superior, no juegan un papel relevante.

El mismo sencillo argumento geométrico anterior muestra que la fracción de átomos del cristal en la superficie frente al volumen crece cuando el tamaño del cristal disminuye. Ni que decir tiene que en determinadas geometrías el tamaño relativo de la superficie puede aumentar drásticamente. Un caso extremo es el del grafeno, donde todos los átomos están en superficie y del que hablaremos después. Por otra parte están los nanomateriales, que al estar constituidos por partículas muy pequeñas, tienen una fracción de átomos superficiales muy alta. No es necesario insistir en la importancia actual de estos nanomateriales, se

diría que hoy día es arriesgado solicitar fondos para proyectos de investigación en ciencia de materiales sin la presencia del prefijo *nano*. Nótese que este “mundo nano” empieza a extenderse también ahora al terreno de la biología.

Recientemente han alcanzado un gran desarrollo las microscopías y espectroscopías denominadas de campo cercano, que permiten la visualización a escala atómica de los procesos en superficie y la obtención de información espectroscópica, por ejemplo vibracional, con resolución espacial también a escala atómica.

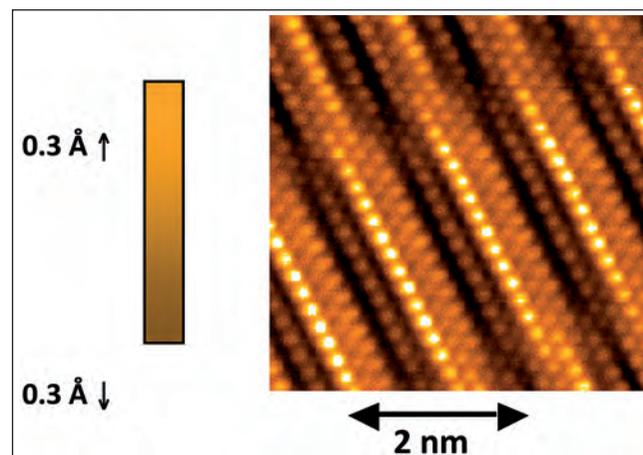


Figura 1. Imagen de microscopía túnel de una superficie de oro (001) reconstruida. El color representa la coordenada perpendicular al plano de la figura con una tonalidad que barre el intervalo desde +0.03 nm a -0.03 nm en el color más oscuro (véase la barra de escala). Se observan las dos periodicidades perpendiculares en las direcciones compactas del cristal, una de ellas de periodo 5 y la otra aproximadamente 26. (Laboratorio de Ciencia de Superficies UCM).

¹ G.Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*, (Wiley, N.York 1994)

Quizás la técnica que más impacto ha tenido, fue la microscopía túnel de barrido (STM) con la que se pueden visualizar los átomos en la superficie. Esta técnica fue desarrollada por Rohrer y Binnig en los laboratorios IBM de Zurich y recibieron por ello el premio Nobel de Física en 1986. En la Figura 1 se muestra una imagen de una superficie de oro obtenida en nuestro laboratorio de Superficies de la UCM con esta técnica². Nótese que se visualizan perfectamente los átomos de oro.

MATERIALES DONDE *TODO* ES SUPERFICIE

Desde que Novoselov y Geim recibieron el Premio Nobel de Física de 2010 por su descubrimiento, el grafeno ha pasado a ser “material de moda” y se están poniendo de manifiesto nuevas propiedades y posibles aplicaciones basadas en sus extraordinarias propiedades electrónicas, mecánicas y de reactividad³.

El grafeno es una forma de cristalización del carbono (como lo son también el diamante o los fulerenos) y que consiste en láminas estrictamente bidimensionales

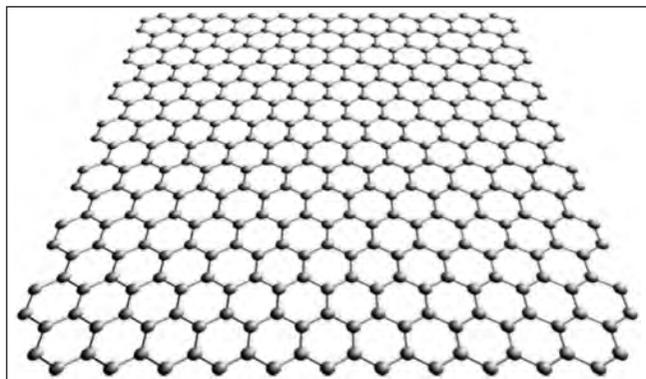


Figura 2. Esquema de una lámina de grafeno. Las bolitas representan átomos de carbono.

de átomos de carbono dispuestas en forma de panal de abeja (Figura 2). Otra forma de cristalización conocido desde antaño es el grafito (sin ir más lejos, el material de la punta de los lápices) que puede considerarse como una superposición de láminas de grafeno. El carácter bidimensional del grafeno equivale a afirmar que el espesor de una lámina de grafeno es de una sola capa atómica, del orden de 0.1 nm (recuérdese que 1 nm = 1 millonésima de milímetro). Una consecuencia obvia es que en el grafeno todos los átomos están en la superficie, se puede decir que el grafeno es *todo* superficie.

Para tener 1 kg de grafeno se necesita más de 1 kilómetro cuadrado de lámina. El precio actual de una laminilla de grafeno de 10 x 10 cm² de óptima calidad está en torno a los 100 €. Por tanto ¡1 kg de grafeno costaría unos 30.000 millones de €! Como referencia: 1 kg de oro está en torno a 35.000 €, esto es 100.000 veces más barato. Puede sorprender entonces, algunos anuncios que ofrecen grafeno a precios muchísimo menores pero hay que tener presente que (i) frecuentemente no es grafeno sino grafito en polvo muy fino y (ii) a veces se trata de grafeno sobre un sustrato masivo, p.ej. de cobre, y el precio se calcula sobre el peso total (un soporte de 0.1 mm de espesor daría lugar a un precio aparente del “grafeno” un millón de veces menor). Varias empresas españolas investigan y comercializan ya grafeno.

El grafeno es un excelente conductor de la electricidad, también excelente conductor del calor, posee gran dureza (“hardness”), gran resistencia mecánica (“strength”) y difusividad muy baja. Sus muy singulares propiedades eléctricas provienen de la forma de cono de su relación de dispersión electrónica que da lugar a portadores de carga extremadamente ligeros y que deben ser descritos por una ecuación tipo Dirac. Esta y otras propiedades fascinantes han dado lugar a una verdadera explosión en el número de laboratorios que trabajan en este dominio. (Figura 3)

² J.dela Figuera et al., *STM characterization of extended dislocation configurations in Au(001)*, (1998), Phys. Rev. B **58**, 1169

³ A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, (2009), *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109

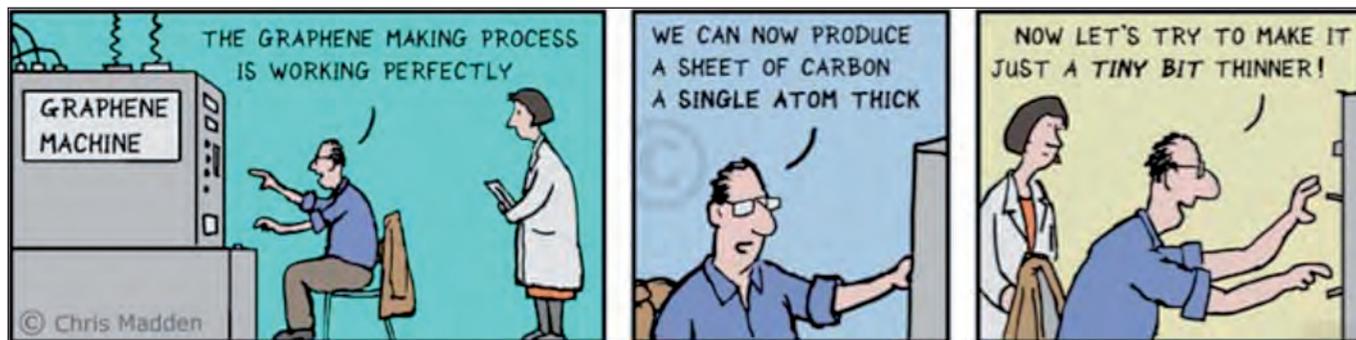


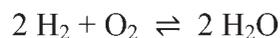
Figura 3. ¿Es un sistema formado por una sola capa de carbón suficientemente delgado?

LAS SUPERFICIES CONTROLAN LA REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES

El desarrollo de la Ciencia de Superficies, con sus posibilidades de observar procesos a escala atómica que tuvieran lugar en las mismas, hizo que muchos investigadores comprendieran que se había abierto una nueva vía para investigar reacciones químicas en superficie, particularmente en la denominada fisico-química del estado sólido¹. Cabía la posibilidad ahora de que procesos tan importantes económicamente como la catálisis heterogénea pudieran estudiarse con una metodología mucho más científica. Preciso es reconocer que las grandes expectativas así abiertas no se han cumplido aún del todo. En parte esto es debido una objeción proveniente de los profesionales del mundo de la catálisis que viene a decir: “los procesos catalíticos reales tienen lugar generalmente a presiones muy altas y a temperaturas elevadas. Los fisicoquímicos de superficies, trabajan en ultraalto vacío y a temperatura ambiente o incluso menor. Sus resultados pueden que sean científicamente interesantes pero ¿Qué pueden aportar al conocimiento de la catálisis real?”. A veces este “desencuentro” se denomina “pressure gap”. La respuesta a esta objeción es la siguiente: en sistemas complejos (como las reacciones de catálisis en superficie), se puede obtener información muy valiosa procediendo de lo simple a lo complejo, tratando de entender primero los procesos elementales en condiciones *bien caracterizadas* e introduciendo paso a paso los elementos que contribuyen colectivamente a la complejidad de la vida real. Esta estrategia (ciertamente contestada por quienes siguen considerando que la mejor estrategia es la de “prueba y error”) ha llevado en los últimos años al desarrollo de catalizadores con mejores prestaciones. Además, esta nueva vía para abordar viejos pro-

blemas no resueltos recibió el espaldarazo del Premio Nobel de Química de 2007 otorgado al Profesor Ertl de Berlín, pionero en la aplicación de la metodología de la fisicoquímica de superficies a problemas reales de catálisis o similares.

Recordemos que un catalizador no modifica el equilibrio de una reacción, particularmente su constante K que solo depende de la temperatura. Para el caso del agua y la reacción



dicha constante se define en función de las concentraciones *en equilibrio* como:

$$K(T) = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \times [\text{O}_2]} \quad [1]$$

y en el caso del agua, a temperatura ambiente toma un valor $\gg 1$. Sin embargo, como es bien sabido, si en un recipiente cerrado simplemente mezclamos gas hidrógeno y gas oxígeno podríamos haber estado esperando desde la época de los romanos sin que se forme agua. No obstante, si se introduce en el recipiente un catalizador (en este caso, polvo de platino) la reacción tiene lugar rapidísimamente (incluso con una explosión) y se forma agua de acuerdo con la ecuación [1]. El catalizador hace aumentar muchos órdenes de magnitud la velocidad de la reacción pero no modifica la constante K . Los catalizadores no afectan a la cinética al equilibrio de la reacción sino a la velocidad a la que se alcanza ese equilibrio.

La Ciencia de Superficies comienza a desvelar algunos de los interrogantes planteados en el pasado en este área. Ahora ya es posible empezar a responder a nivel

fundamental a preguntas tales como ¿Por qué el platino cataliza la reacción del hidrógeno con el oxígeno para formar agua y no lo hace el cobre? También, como ilustraremos después, hay serios indicios de que algunos de estos importantes procesos están controlados por los defectos en la superficie de los catalizadores.

Una reacción de gran interés es la síntesis del amoníaco, base de la industria de fertilizantes. La producción anual mundial de amoníaco para fertilizantes es aproximadamente de 200.000 millones de kg anuales con valor aproximado de 100.000 millones de € y un crecimiento de mercado del 30% en los últimos 10 años. El método industrial utilizado comúnmente está basado en la denominada síntesis de Bosch-Haber



que utiliza un catalizador de óxido de hierro a temperaturas de más de 500°C y presiones de cientos de atmósferas, lo que da lugar a instalaciones complicadas y de elevado costo de inversión y de mantenimiento.

Romper la molécula de nitrógeno, con energía de enlace de 942 kJ/mol no es tarea fácil y aunque la reacción [2] es exotérmica la cinética en condiciones normales es extraordinariamente lenta. Por ello, no deja de ser maravilloso que las leguminosas produzcan amoníaco a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Tal proceso que tiene lugar en sus raíces involucra a la enzima nitrogenasa (Figura 4). El mecanismo por el que actúa la nitrogenasa no ha sido desvelado aún pero es interesante recalcar que en la composición de esta enzima aparecen átomos de hierro y molibdeno. No es necesario subrayar la importancia no solo científica sino tecnológica de conseguir entender, y quizás imitar, el funcionamiento de la nitrogenasa⁴. Es un ejemplo de la metodología denominada *biomimetismo* que trata de desarrollar procesos tecnológicos imitando a los procesos existentes en el medio natural.

Un ejemplo de la investigación actual en esta línea es el de un reciente trabajo⁵, quizás basado en la similitud entre molibdeno y wolframio, que afirma haber conseguido la rotura de la molécula de N₂ mediante

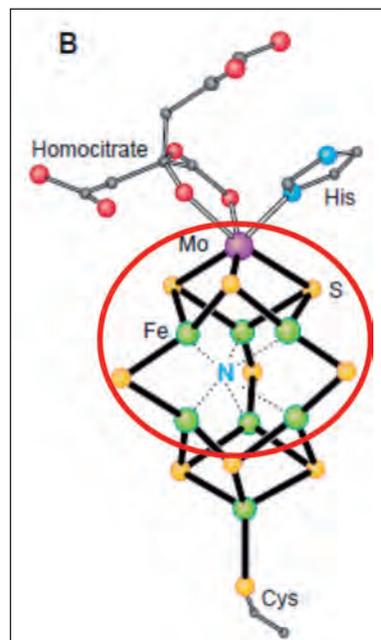
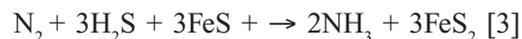


Figura 4. Estructura molecular de la nitrogenasa. Nótese la presencia de átomos de hierro y molibdeno, ambos excelentes catalizadores.

la intervención de un nanoaglomerado (“nano-cluster”) de 5 átomos de wolframio. Aunque los resultados anteriores necesiten ser completados en muchos aspectos, este tipo de investigación es un ejemplo de lo que la nanociencia puede aportar en un futuro próximo.

En nuestro laboratorio del Instituto IMDEA Nanociencia estamos comenzando a estudiar, también con técnicas de Ciencia de Superficies, una reacción de la misma familia; pero en vez de: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, nos interesa la reacción:



La reacción [3] pudo jugar un papel importante en el comienzo de la vida en nuestro planeta. Efectivamente, la reacción [3] es una posible reacción prebiótica que utiliza como reactivo H₂S muy abundante en los entornos volcánicos de la Tierra primitiva. Aparte de este interés fundamental la reacción [3] también posee

⁴ Incluso la propia estructura de la molécula es objeto de polémica, véase p.ej. T.Spatzal et al., *Ligand binding to the Fe-Mo cofactor: structures of CO-bound and reactivated nitrogenase*, (2014) *Science*, **345**, 1620.

⁵ J.Murakami, and W.Yamaguchi, *Reduction of N₂ by supported tungsten clusters gives a model of the process by nitrogenase*, (2012), *Scientific Rep.* **2**, 407

gran interés industrial con el valor añadido de que el H_2S es un contaminante producido en los procesos de la industria petrolera. Para este tipo de reacción hemos acuñado el nombre de *prebiomimetismo* puesto que pretendemos analizar, y quizás imitar, no una reacción que tiene lugar ahora en el medio natural, como la de la nitrogenasa, sino una reacción prebiótica que pudo tener lugar en épocas pretéritas. En general, la evolución ha conducido en nuestro entorno a sistemas bastante complejos, quizás con muy altos rendimientos, pero el enfoque del *prebiomimetismo* apunta a procesos con la posible ventaja de la simplicidad.

LAS SUPERFICIES NO SON IDEALES

Muchos de los catalizadores utilizados en la industria son metales raros de elevado costo, tales como Os, Pd, Pt, Ru. Por otra parte, los datos existentes apuntan a que solamente pequeñas zonas del catalizador son verdaderamente activas. Hace más de 80 años, Taylor⁶ conjeturó la existencia de unos “centros activos” en la superficie del catalizador que, según su criterio, eran los verdaderos centros de reactividad. Esta conjetura no fue confirmada hasta hace muy pocos años en que Ertl⁷ estudiando la adsorción de NO y CO sobre rutenio identificó un cierto tipo de defectos de superficie (escalones) como los misteriosos centros activos de Taylor. Este descubrimiento abre la vía a la modificación controlada de la superficie de un catalizador introduciendo en ella defectos de forma regulada y, tal vez, incluso a la posibilidad de sustituir los materiales catalizadores tradicionales por otros de menor costo. Conviene también recordar, a estos efectos, que las nanopartículas suelen ser ricas en defectos por lo que los catalizadores formados por nanopartículas pueden tener una reactividad muy superior a los constituidos por partículas de tamaño del orden de micras. Este posible valor añadido justifica la investigación de las propiedades catalíticas de nanopartículas y, en particular, de los defectos que se encuentran en ellas.

Para entender bien el papel de los defectos de superficie en la reactividad, es necesario ser capaces de

introducir dichos defectos de forma controlada. En nuestro laboratorio, introducimos defectos en la región superficial por bombardeo con iones Ar^+ . Como ejemplo de los resultados que se obtienen, se muestra en la figura 5 la superficie de oro (100) reconstruida bombardeada con una dosis alta de iones de 20 iones/átomo de superficie. Puede observarse la formación de defectos consistentes en pozos e paredes “en bancales” similares en su geometría a las que se observan en canteras o minas a cielo abierto. Nótese que el bombardeo con iones da lugar a una superficie rica en *escalones*. Los átomos de gas adsorbidos cerca o sobre los escalones presentan, en general un mayor número de enlaces con los vecinos más próximos del sustrato (Figura 6) y, por lo tanto, constituyen centros de reactividad preferencial. Esta es la razón central por lo que es esperable que las superficies bombardeadas sean más reactivas.

Como ejemplo del papel de dichos escalones en la reactividad, reportamos aquí un estudio realizado en

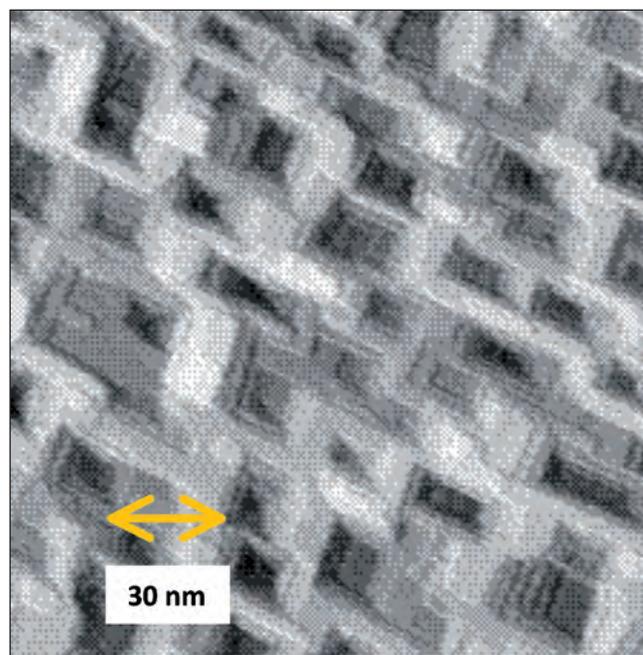


Figura 5. Superficie de oro orientado (001) después de una dosis de 20 iones Ar^+ /átomo de superficie. Nótese los pozos de varios “pisos” cuyos bordes son escalones monoatómicos.

⁶ H.S.Taylor, *A theory of the catalytic surface*, (1925), Proc.Roy.Soc.London **A108**, 105

⁷ J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli & G. Ertl, *Atomic and Macroscopic Reaction Rates of a Surface-Catalyzed Reaction*, (1996), Science, **273**, 1688

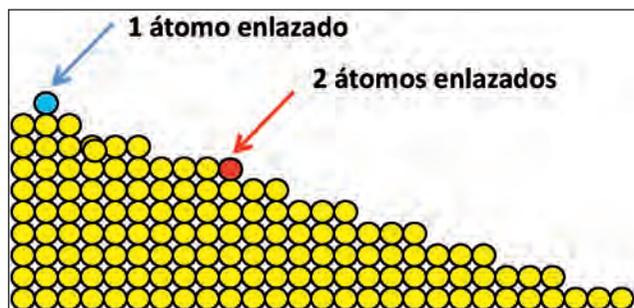


Figura 6. Esquema de una superficie escalonada. Se muestra el número de enlaces de un átomo adsorbido (número de vecinos más próximos de átomos del sustrato).

nuestro laboratorio de la UCM sobre el papel de dichos escalones en la coadsorción de oxígeno y metanol sobre una superficie de rutenio (Ru). Aparte de su interés científico, el estudio de la adsorción y posterior evolución del metanol sobre el Ru ha estado fuertemente impulsado por el interés de las celdas de combustible que utilizan aleaciones de Ru. En nuestro grupo hemos intentado contestar a la pregunta siguiente: ¿Qué papel desempeñan los defectos introducidos controladamente en la superficie de Ru(0001) en la adsorción y evolución del metanol (CH_3OH)? Para ello, aparte de las técnicas de microscopía antes aludidas hemos utilizado asiduamente la espectroscopia de reflexión infrarroja (IRRS) incorporada a unos de nuestros equipos de ultra alto vacío.

Un resultado muy llamativo en este sistema ha sido obtenido recientemente en experimentos de coadsorción (o adsorción sucesiva) de O_2 y CH_3OH siempre sobre Ru(0001). Palacio y Rodríguez de la Fuente han podido demostrar⁸ que los defectos superficiales, introducidos de forma bien caracterizada por bombardeo iónico no solamente modifican la cinética sino que activan nuevas rutas de reacción dando lugar a productos finales dis-

tintos de los obtenidos sobre una superficie plana. En efecto, en procesos de coadsorción tanto sobre la superficie plana como sobre la escalonada se detectan picos asociables a ciertas especies intermedias del proceso de deshidrogenación tales como formaldehído (CH_2O) metoxi (CH_3O) o formil (CHO) pero solamente en la superficie bombardeada, rica en escalones superficiales, se observa oxidación selectiva con la formación de una gran cantidad de formiato a partir de la oxidación del formaldehído. Este último proceso es muy significativo, e incluso puede ser importante en el contexto del problema del origen de la vida porque el formiato juega un papel importante en las rutas metabólicas de los protoorganismos de nuestro planeta⁹.

CONCLUSIONES

A modo de conclusiones recogemos aquí algunas de las ideas más importantes expuestas.

La bidimensionalidad abre un abanico de nuevas propiedades físicas y químicas respecto a la Ciencia de Materiales tradicional que involucra preferentemente al volumen de los sólidos. Las superficies de los materiales constituyen un buen ejemplo de sistemas bidimensionales

Es posible construir materiales reales que tengan estrictamente 2 dimensiones, el ejemplo más notable (pero no el único) es el grafeno. En este caso todo el material es todo él superficie.

La reactividad química de un sólido (catalizadores heterogéneos) está dominada por los fenómenos que ocurren en su superficie. Controlando esta última, y particularmente los defectos en superficie, se puede modificar sustancialmente dicha reactividad.

⁸ Irene Palacio, Juan M. Rojo, Oscar Rodríguez de la Fuente, *Surface Defects Activating New Reaction Paths: Formation of Formate during Methanol Oxidation on Ru(0001)*, (2012), *ChemPhysChem* **13**, 2354

⁹ G. D. Cody, N. Z. Boctor, T. R. Filley, R. M. Hazen, J. H. Scott, A. Sharma and H. S. Yoder Jr., *Primordial Carbonylated Iron-Sulfur Compounds and the Synthesis of Pyruvate*, (2000), *Science*, **289**, 1337