

Susana Gesari, Beatriz Irigoyen y Alfredo Juan*

Departamento de Física - Universidad Nacional del Sur - Avda. Alem 1253 - 8000 - Bahía Blanca - Argentina

Recibido em 29/2/96; aceito em 3/4/96

STRUCTURAL STUDY OF MoO₃ AND ITS CRYSTAL FACES. In the present work we present geometric models of the most studied MoO₃ surfaces, which were obtained using the DTMM 2.0 Molecular Modeller software. MoO₃ has an orthorhombic layered structure, with each layer comprised of two interleaved planes of MoO₆ octahedral. These layers are parallel to the (010) crystal plane and only oxygen ions are exposed on their surfaces. This situation results in weak van der Waals bonding between layers and in a relatively inert surface. In our approach to surface geometric structure we consider "ideal" crystal surface, in which the bulk atomic arrangement is maintained. These surfaces were generated by imaginary cleavage along appropriate planes in the bulk crystal structure.

Keywords: molybdenum oxide; crystal structures; molecular modeling.

I. INTRODUCCIÓN

La ciencia y la tecnología de materiales han tomado gran auge a partir de los años 50, impulsando el conocimiento y la comprensión del comportamiento de aleaciones, cerámicas y más recientemente polímeros.

En la mayor parte de las aplicaciones, la materia en estado sólido juega un papel preponderante. En particular, el conocimiento de la estructura de las superficies de los óxidos de metales es, entre otras cosas, muy útil para poder comprender sus propiedades catalíticas.

Por otro lado, los investigadores han intensificado también la búsqueda de alternativas para los procesos de consumo intensivo de energía en forma de vapor. En este contexto, el estudio de la oxidación parcial de metano a formaldehído y metanol ha ganado gran atención¹. En esta búsqueda se han examinado distintas alternativas, resultando ser los óxidos de metales los catalizadores más usados para la oxidación de metano.

El MoO₃, de gran importancia por su actividad y selectividad en la oxidación de metano y por su uso comercial en la conversión catalítica de metanol a formaldehído, pertenece al grupo de óxidos de metales con estructuras cristalinas poco comunes.

Los estudios de la estructura del MoO₃ son de gran interés dado que proveen información acerca de sus sitios activos, así como guías para la localización de los mismos. Tales estudios examinan la relación entre distintos planos del cristal de MoO₃ y su contribución a la actividad y selectividad de las reacciones catalíticas.

El modelo de las superficies del MoO₃, puede tomarse como un ejemplo dentro de las de mayor complejidad.

La visualización tridimensional de estructuras, aún las más simples, ha constituido un problema en la enseñanza y se ha tratado de resolver tanto mediante la utilización de modelos espaciales como de analogías². Los modelos permiten una excelente percepción de la disposición espacial de los átomos.

En la actualidad, existe un masivo y creciente uso de computadoras personales en educación, y también se cuenta con software específico para el modelamiento molecular. De esta forma, la simulación y cálculo computacional se han transformado en una nueva forma de abordaje al problema.

El modelado molecular intenta simular algunas propiedades

moleculares para entenderlas mejor, permitiendo representar en una pantalla estructuras bidimensionales (2-D) o tridimensionales (3-D), obtener ángulos de enlace, distancias, analizar superficies y planos cristalográficos.

En este trabajo se presenta el estudio de la estructura del cristal de MoO₃ mediante la utilización del software DTMM 2.0 MOLECULAR MODELLER (Oxford University Press) para su visualización. A partir de los datos cristalográficos y las correspondientes simetrías se construyen los datos de entrada al programa (coordenadas cartesianas y conexiones).

El cristal de MoO₃ se modeló en términos del poliedro de coordinación que es muy conveniente en la discusión de las propiedades catalíticas de los óxidos de metales de transición. En esta representación de la red cristalina, el MoO₃ tiene una estructura en capas formadas por octaedros distorsionados en los cuales un átomo de molibdeno aparece rodeado por 6 átomos de oxígeno³.

II. ESTRUCTURA DEL MoO₃

La estructura de los cristales de óxidos puede considerarse compuesta por esferas rígidas de oxígeno, con empaquetamiento compacto, con cationes distribuidos en los intersticios entre estas esferas. También puede construirse a partir de poliedros de coordinación, formados por el átomo central del metal rodeado por átomos de oxígeno; todos ellos unidos por vértices, aristas o caras dentro de un arreglo, ordenado periódicamente en el espacio⁴.

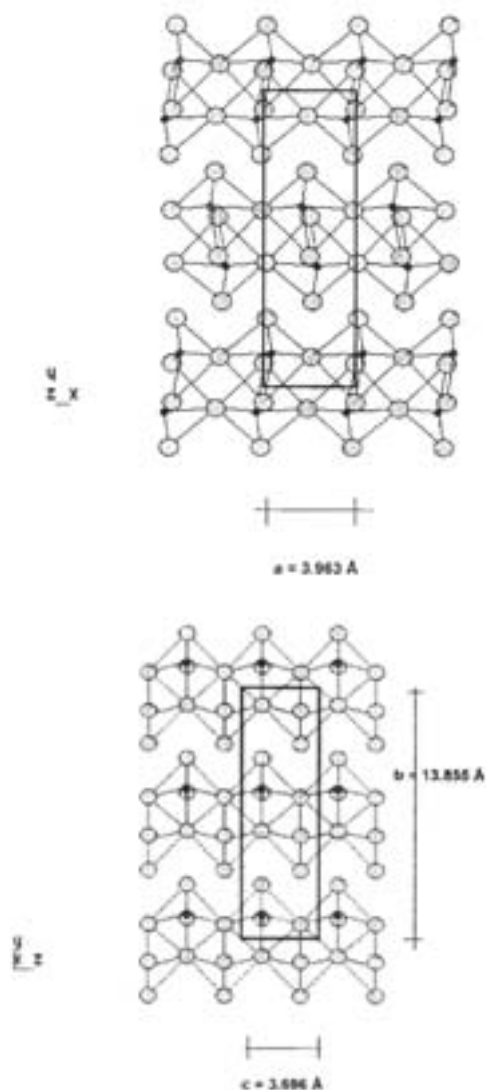
La forma del poliedro de coordinación depende del tipo de enlace químico que une los átomos del metal con los oxígenos adyacentes. En los cristales, estos poliedros se unen entre ellos de un modo ordenado. Debe enfatizarse que los poliedros de coordinación no son equivalentes a grupos de átomos, que puedan definirse como moléculas químicas; sino que deben ser considerados como unidades estructurales arbitrarias.

El poliedro de coordinación adquiere sentido físico cuando los enlaces entre los átomos dentro del mismo son más fuertes que los enlaces entre ellos. Así mismo, es muy conveniente en la discusión de las propiedades catalíticas de los óxidos, porque sirve como modelo de sus centros activos.

Algunos metales de transición, como el MoO₃, cristalizan con distorsiones. Esta distorsión resulta en una disminución de las fuerzas de repulsión catión-catión y en la aparición de una fuerte tendencia a formar una estructura en capas.

* E-mail: cajuan@criba.edu.ar

El MoO_3 cristaliza en el sistema ortorrómbico⁵, con: $a = 3.963 \text{ \AA}$, $b = 13.855 \text{ \AA}$ y $c = 3.696 \text{ \AA}$. En las figuras 1a (plano (001)) y 1b (plano (100)) se muestra la estructura cristalina, en la que se destaca la celda unidad.



Figuras 1a y 1b. Red cristalina del MoO_3 . Dimensiones de la celda unidad.

La estereoquímica del átomo metálico en el MoO_3 puede ser considerada como la de un octaedro distorsionado o también deducida a partir de tetraedros de MoO_3 como unidad básica⁶.

En la estructura del MoO_3 , cada capa está formada por grupos octaédricos de MoO_6 en dos niveles, conectados a lo largo del eje z por aristas y vértices comunes, formando filas en zigzag⁷. En tanto que a lo largo del eje x , están unidos por vértices comunes solamente.

Según el eje z , cada capa presenta átomos de oxígeno comunes a tres octaedros diferentes. En la figura 2a pueden observarse 3 átomos de oxígeno de este tipo.

En la dirección del eje x , cada octaedro comparte dos átomos de oxígeno con dos octaedros vecinos, uno según las x crecientes y otro según las x decrecientes (ver figura 2b).

Cada octaedro tiene además un átomo de oxígeno coordinado solamente a un átomo de molibdeno (enlace doble: $\text{Mo}=\text{O}$). Para los grupos octaédricos del nivel inferior este oxígeno apunta según las y decrecientes y para los del nivel superior en el sentido de las y crecientes (ver figura 2c).

En la figura 3 se muestra la estructura que presenta cada

Figura 2. Distintos tipos de coordinación de los átomos de oxígeno.

○ Oxígeno • Molibdeno

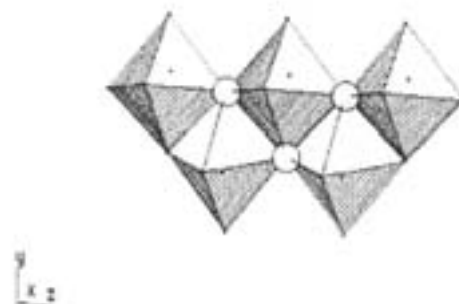


Figura 2a. Átomos que coordinan con 3 átomos de Mo.

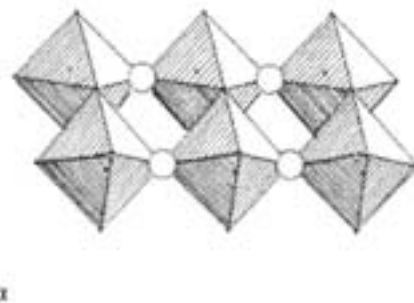


Figura 2b. Átomos que coordinan con 2 átomos de Mo.

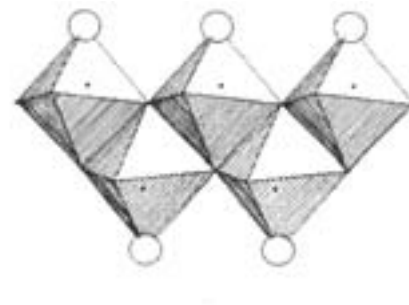


Figura 2c. Átomos que coordinan con 1 átomo de Mo.

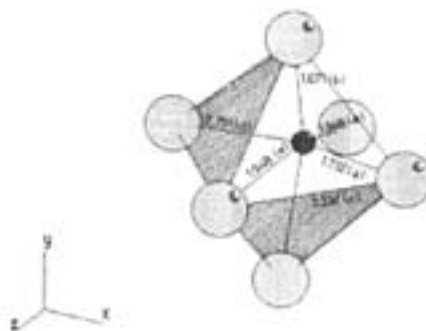
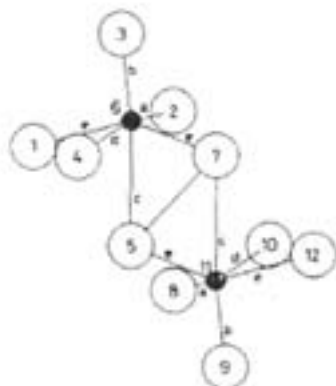
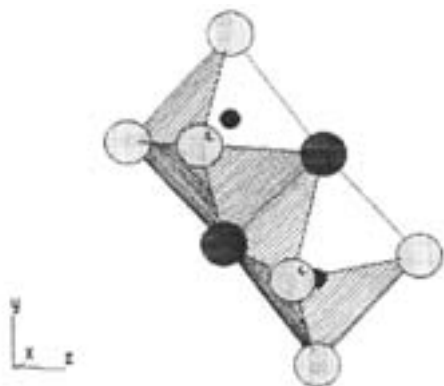


Figura 3. Grupo octaédrico MoO_6 .

octaedro MoO_6 . En la misma están indicadas las distancias de cada átomo de oxígeno al átomo de molibdeno.

En la figura 4a, se observan un par de octaedros que comparten, a lo largo del eje z , una arista y dos vértices. Debe enfatizarse que el octaedro inferior presenta las mismas distancias $\text{Mo}-\text{O}$ que el superior; pero que está rotado respecto de este último, como se puede observar en la figura 4b.

Por otro lado en la figura 5 se muestran las proyecciones³,



Figuras 4a y 4b. Octaedros compartiendo 2 vértices y 1 arista.

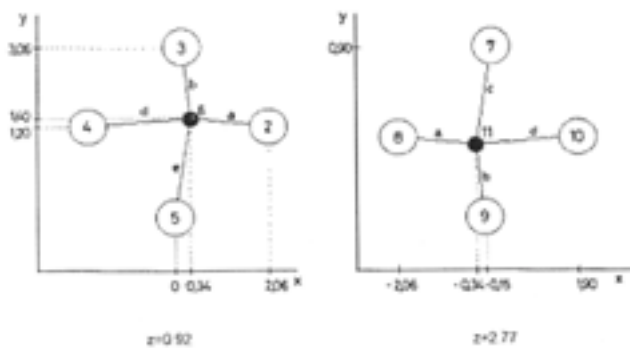


Figura 5. Proyecciones sobre el plano xy . (Las distancias se miden desde el plano)

sobre el plano xy , para $z = 0.92$ y $z = 2.77$. Las distancias de los átomos 1 y 12, son respectivamente:

$$x_1 = 0.00, y_1 = 0.90, x_{12} = 0.00, y_{12} = -0.91.$$

La estructura octaédrica mostrada en la figura 4a, se repite a lo largo del eje z , como se observa en la figura 6. La capa superior se obtuvo desplazando la primera capa en el sentido positivo de las y ; tal que: $y_{2^{o}capa} = y_{1^{o}capa} + 0.5 b$ (donde b es uno de los parámetros de red).

Como se mencionó más arriba, a lo largo del eje x , los octaedros comparten vértices únicamente. Según este eje, las deformaciones correspondientes a una misma capa, son opuestas en los grupos octaédricos de cada nivel, como puede apreciarse en la figura 7. Estas deformaciones se repiten en las siguientes capas, en forma similar. En esta misma figura, también se han señalado 3 átomos: los 2 de oxígeno identificados

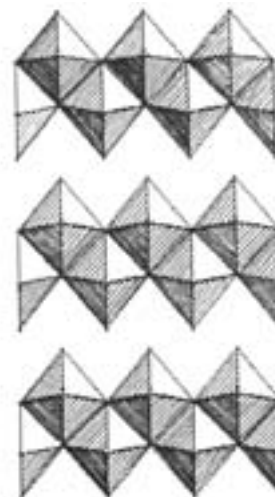


Figura 6. Proyección (100) del arreglo de octaedros del MoO_3 .

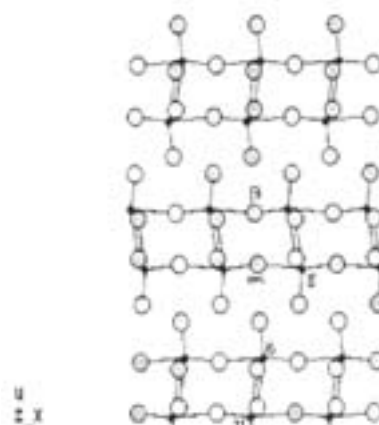


Figura 7. Deformaciones a lo largo del eje x .

como α y β , y el de molibdeno como γ . Las distancias x de los mismos son, respectivamente: $x_\alpha = 0.08$, $x_\beta = -0.08$ y $x_\gamma = 2.32$.

Finalmente, se muestran las proyecciones principales de los arreglos de octaedros. En la figura 6 se ve la proyección (100), mientras que en la figura 8 se muestra la proyección (010) y en la figura 9 la (001).

Una vez construidas las estructuras y planos es posible

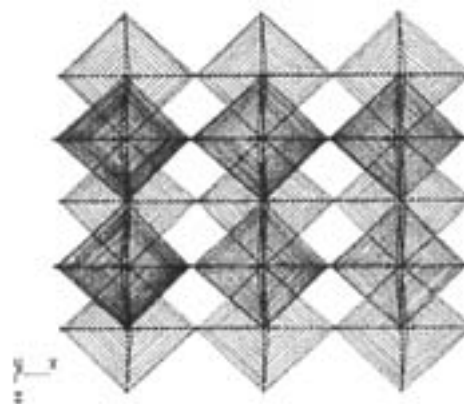


Figura 8. Proyección (010) del arreglo de octaedros del MoO_3 .

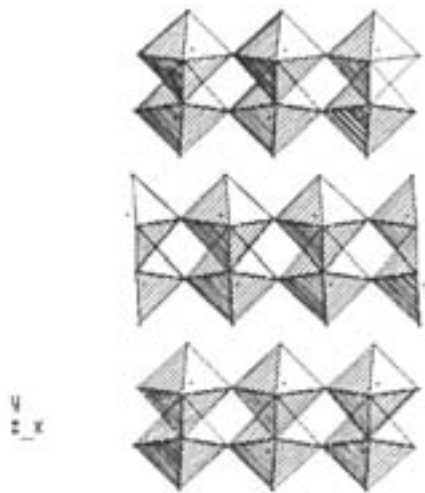


Figura 9. Proyección (001) del arreglo de octaedros del MoO_3 .

obtener diferentes vistas, rotando ejes o cambiando estilos de graficación, ampliando zonas, etc. Para esto último se utilizan las alternativas del programa DTMM 2.0 que requiere facilidades computacionales limitadas a un costo moderado y es de manejo muy sencillo.

III. CONCLUSIONES

El modelamiento teórico de las estructuras es importante, especialmente en el contexto de los defectos y las superficies de los óxidos de metales de aplicación catalítica, debido a las dificultades involucradas en su determinación experimental.

Para interpretar los resultados de los experimentos, tales como LEED (difracción de electrones de baja energía) o ISS (dispersión de iones secundarios), generalmente es necesario comenzar con un modelo de la estructura superficial y refinarlo, basándose en los datos experimentales. En el caso de los óxidos de metales, sólo se han analizado experimentalmente unas pocas superficies⁸.

En este trabajo hemos presentado el modelo de la geometría de las superficies del MoO_3 . Para ello, se consideró a la superficie como generada a partir de la estructura del seno del cristal, realizando un corte en un plano dado del mismo, dejando los átomos en la misma posición que ellos tenían en el seno del cristal.

La geometría octaédrica distorsionada del MoO_3 es un ejemplo de un arreglo irregular, correspondiente a estructuras cristalográficas poco comunes. Estos ejemplos muestran algunas de las limitaciones del modelo de "esferas duras"; en el cual, se espera que el tamaño del ión sea el mayor controlante de la geometría de coordinación. Sin embargo, tanto en el molibdeno como en otros óxidos, por ejemplo V_2O_5 , se encuentra una coordinación distorsionada resultante de los factores específicos de enlace relacionados a la configuración electrónica de los iones del metal. Esta es la razón por la cual el MoO_3 se modeló en términos del poliedro de coordinación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Departamento de Física-UNS y Fundación Antorchas.

REFERENCIAS

1. Fox, J. M.; Cheng, T. P.; Degen, B. D.; *Chem. Eng. Progr.* **1990**, *86*, 42.
2. Kildahl, N. K.; Berka, L. H.; Bodner, G. M.; *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 62.
3. Ziolkowski, J.; *J. Catal.* **1983**, *80*, 263.
4. Wells, A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*; Clarendon Press; Oxford, 1975.
5. Kihlberg, L.; *Arkiv Kemi* **1963**, *21*, 357.
6. Poraj-Koshitz, M. A.; Atovmian L. O.; *Crystalchemistry and Stereochemistry of Coordination Compound of Molybdenum*; Izd. Nauka; Moscow, 1974.
7. Bielanski, A.; Haber, J.; *Oxygen in Catalysis*; Marcel Dekker, Inc.; New York, 1990.
8. Henrich, V. E.; Cox, P. A.; *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University Press; Great Britain, 1994.