

## Síntese de Catalisadores Heterogêneos Bimetálicos e Determinação da Distribuição de Fases Metálicas por Difração de Raios-X

Pesquisador responsável: Dr. Érico Teixeira Neto – [erico.neto@lnnano.cnpem.br](mailto:erico.neto@lnnano.cnpem.br)  
Laboratório Nacional de Nanotecnologia – CNPEM

### Introdução

Esse projeto se insere na linha de pesquisa “Morfologia e Morfogênese de Catalisadores Heterogêneos Bimetálicos com Arquiteturas Planejadas”, que é financiada pelo Projeto de Pesquisa Regular da Fapesp 2013/11298-0 e se desenvolve nas instalações do LNNano.

Os catalisadores heterogêneos são usados na produção de um grande número de produtos químicos intermediários e finais para consumo e, portanto a melhora do seu desempenho motiva muita pesquisa científica acadêmica e industrial. A complexidade estrutural da interface onde ocorrem as reações químicas, entre reagentes em fase líquida e a superfície de nanopartículas bimetalicas sólidas suportadas, torna extremamente desafiador o entendimento sobre os fatores que afetam o desempenho dos catalisadores.<sup>1</sup>

Os catalisadores heterogêneos bimetalicos, como o mostrado na Figura 1, são materiais formados por nanopartículas metálicas, que podem ter diferentes tamanhos e composições químicas, dispersas sobre a superfície de suportes nanoestruturados.

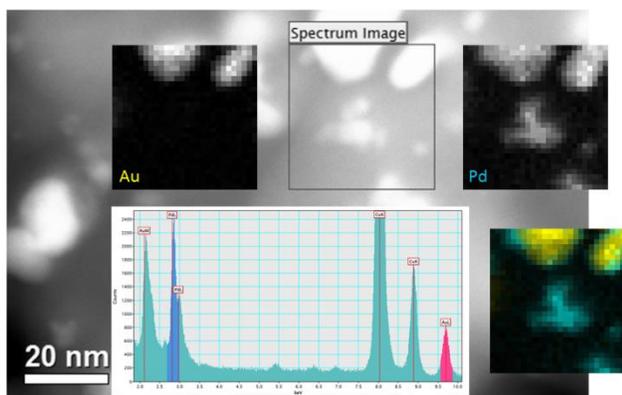


Figura 1 – Investigação da morfologia de nanocatalisadores bimetalicos de Au e Pd depositados sobre carbono amorfo por Microscopia Eletrônica Analítica (AEM). As nanopartículas metálicas são os pontos brilhantes na imagem de HAADF do fundo, com os mapas de Au e Pd sobrepostos.

A estrutura e a distribuição das fases metálicas das nanopartículas, que vão desde misturas homogêneas até a total segregação das fases metálicas, estão diretamente relacionadas com suas propriedades catalíticas e podem ser controladas pelos processos de preparação do catalisador. A existência de diferentes populações de partículas, com composições químicas e tamanhos semelhantes, em um mesmo catalisador faz com que a determinação da morfologia global desses sistemas seja extremamente desafiadora.<sup>2</sup>

Os métodos clássicos de impregnação e calcinação dos sais metálicos sobre o suporte têm sido considerados adequados para a obtenção de uma grande variedade de catalisadores bimetálicos suportados. O tratamento térmico desses materiais em atmosfera redutora, rica em H<sub>2</sub>, permite o controle sobre a distribuição dos domínios metálicos, resultando em catalisadores que são misturas de partículas metálicas, bimetálicas e óxidos metálicos em diferentes proporções.<sup>3</sup>

Pelo desenvolvimento desse projeto, é esperada a obtenção de métodos de síntese confiáveis que permitam o controle sobre a estrutura interna de nanopartículas bimetálicas. Em outro projeto de IC dentro dessa mesma linha de pesquisa, o desempenho catalítico dos materiais preparados será medido em reações modelo de redução e de oxidação de pequenas moléculas orgânicas. A morfologia dos materiais obtidos também será investigada em experimentos de Microscopia Eletrônica Analítica (AEM) e de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) realizados em conjunto com outros integrantes do grupo de pesquisa. Um novo patamar no entendimento da correlação entre a morfologia dos materiais catalisadores e seu desempenho será alcançado pela realização dessa linha de pesquisa.

## **Objetivos**

O objetivo desse projeto é estabelecer as condições e métodos para obtenção de materiais bimetálicos com distribuição planejada de domínios metálicos. Serão preparados nanomateriais suportados em C amorfo ou sílica baseados em Au ou em Pt, e combinados com os metais Ag, Pd, Rh e Ru. Os diferentes tipos de distribuições de domínios metálicos serão obtidos pelo tratamento térmico, em temperaturas fixas e atmosferas controladas, dos materiais calcinados. As morfologias resultantes (distribuições de fases metálicas e tamanho médio de cristalito) serão determinadas usando a técnica de Difração de Raios-X (XRD, na sigla em inglês) usando o instrumento Pan-Analytical X'Pert Pro XL do Laboratório de Caracterização e Processamento de Metais do LNNano.

## Metodologia

Nesse projeto, a síntese dos materiais será feita em duas etapas; primeiro serão preparados materiais secos, compostos pelos suportes impregnados com sais dos precursores metálicos e, numa segunda etapa, esses materiais serão submetidos a diferentes ciclos de tratamentos térmicos em atmosferas controladas. Atmosfera redutora de 5% H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> ou atmosfera oxidante de 5% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Materiais monometálicos de 1% em massa de Pt serão preparados sobre C por calcinação e sua morfologia será determinada por XRD. Novos materiais serão preparados com as combinações (1:1 molar, 1% em massa de metais totais) Pt-Ag, Pt-Pd, Pt-Rh e Pt-Ru e subsequentemente serão reduzidos por tratamento térmico em atmosfera rica em H<sub>2</sub>. As distribuições de fases metálicas e de tamanhos de cristalitos serão determinadas por XRD e correlações morfológicas serão investigadas. Experimentos de AEM serão realizados em conjunto com outros integrantes do grupo e as imagens obtidas serão interpretadas e analisadas pelo aluno de IC, com a determinação das distribuições de tamanhos de partículas e a identificação da distribuição espacial das fases metálicas obtidas. Os resultados obtidos serão organizados e apresentarão uma descrição sistemática dos efeitos dos tratamentos térmicos sobre a morfologia dos materiais obtidos. Eventualmente, materiais baseados em Au também poderão ser investigados. Esses resultados serão disseminados pela apresentação de trabalho em reunião científica ou pela publicação de artigo científico em periódico indexado.

## Referências

- 1 - Meunier, F.C. Bridging the gap between surface science and industrial catalysis. *ACS Nano* **2**, 2441-4 (2008).
- 2 - Deepak, F.L., Casillas-Garcia, G., Esparza, R., Barron, H. & Jose-Yacaman, M. New insights into the structure of Pd-Au nanoparticles as revealed by aberration-corrected STEM. *Journal of Crystal Growth* **325**, 60-67 (2011).
- 3 - Li, P., Liu, J., Nag, N. & Crozier, P.A. In situ synthesis and characterization of Ru promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General* **307**, 212-221 (2006).