

## ***Projeto para Bolsa de Iniciação Científica PIBIC/CNPEM***

### ***Filmes ultrafinos epitaxiais de óxidos ferro para produção catalítica de hidrogênio.***

Orientador : Túlio Rocha

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

#### ***Introdução***

O hidrogênio como fonte de energia está sendo pesquisado em vários países do mundo, constituindo uma terceira geração de combustíveis cuja entrada em operação comercial é prevista para o pós-2030 [1]. O hidrogênio apresenta algumas vantagens em relação a outros combustíveis: traz benefícios ambientais (apenas vapor d'água como subproduto, e não compostos de carbono que causam efeito estufa); e é um recurso ilimitado (existe em grande quantidade combinado com o oxigênio na forma de água). Em uma economia baseada em hidrogênio, células de combustível substituirão motores de combustão interna (gasolina, etanol, diesel) como a forma primária para converter energia química em energia elétrica ou cinética. Porém, um dos gargalos desta tecnologia é a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) limpo, sem impurezas de monóxido de carbono (CO) que são extremamente prejudiciais para as células de combustível.

Uma das alternativas para reduzir a contaminação de CO em grandes volumes de hidrogênio é utilizar um catalisador para reagir CO com H<sub>2</sub>O formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, em um processo denominado reação de deslocamento água-gás (WGSR do inglês water-gas shift reaction) [2]. O catalisador mais utilizado na indústria para este processo é baseado em óxido de ferro, dopado com cobre e óxido de cromo. Apesar de ser um processo amplamente utilizado na indústria ainda não há consenso sobre o mecanismo de reação. Além disso, não há uma descrição em nível atômico do centro ativo do catalisador. Desta forma, catalisadores industriais ainda são otimizados por tentativa e erro.

O que faz determinado material um bom catalisador e outro não para uma dada reação? Desde a formulação do conceito de centros ativos por Taylor no início da década de 20, no qual apenas uma pequena fração da superfície do metal participa da catálise, especulava-se que o arranjo atômico dos materiais fosse determinante para atividade catalítica. Foi apenas 50 anos depois com o desenvolvimento de técnicas de análise de superfície que a influência da estrutura atômica na atividade catalítica foi demonstrada experimentalmente. Atualmente, considera-se que, em última análise, as instruções que determinam as propriedades catalíticas de um material encontrem-se na estrutura eletrônica, que é determinada unicamente pelo arranjo atômico e composição do material. Neste contexto busca-se a correlação da performance catalítica com aspectos atomísticos da estrutura da matéria, como esquematizado na figura 1, em uma abordagem apelidada na literatura de genoma da catálise [xxx].

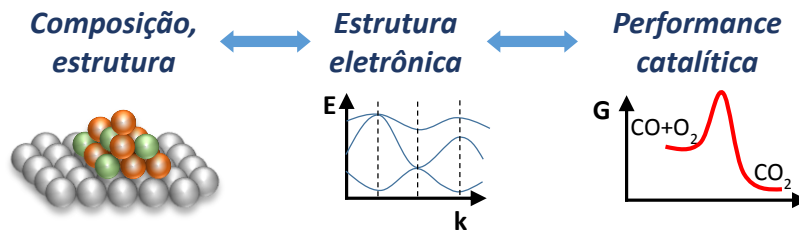


Figura 1. Diagrama ilustrativo da relação estrutura-função em catalisadores.

O problema é que a relação entre a estrutura (atômica e eletrônica) e a função catalítica não é trivial e depende de múltiplos parâmetros. Catalisadores heterogêneos não são sistemas estáticos e isolados, mas sistemas dinâmicos em constante mudança durante a reação devido à interação com os gases. Assim, para a compreensão abrangente dos parâmetros que determinam performance catalítica, faz-se necessária a caracterização detalhada de diferentes aspectos do catalisador, antes, depois e principalmente durante a reação. A alta complexidade estrutural de catalisadores industriais tem sido apontada por diversos pesquisadores como uma das causas que impedem obtenção de informação atômica sobre os centros ativos do catalisador. Por isso, estudos em sistemas modelo com complexidade reduzida tem recebido renovada atenção [4]. Óxidos de ferro são particularmente desafiadores pois suas propriedades dependem fortemente da terminação atômica da superfície, que por sua vez depende não só do método de preparação como também do ambiente químico local (gases e temperatura)

Neste projeto, propõe-se a fabricação de catalisadores-modelo de óxido de ferro de espessura controlada por técnicas de deposição de filmes finos. Além do controle estrutural apurado, as amostras em geometria planar produzidas por deposição são totalmente compatíveis com diversas técnicas de caracterização avançadas que permitem estudar de forma detalhada a estrutura atômica e eletrônica do catalisador antes e depois do contato com gases.

### **Objetivos**

- Preparação e caracterização de filmes ultrafinos de óxido de ferro com controle atômico da estrutura cristalina e composição química.
- Caracterização das modificações estruturais e eletrônicas causadas na superfície dos catalisadores-modelo após a exposição a ambientes de reação utilizados na produção de hidrogênio.

### **Metodologia**

As amostras de filmes finos serão fabricadas pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês Molecular Beam Epitaxy) em uma nova câmara de ultra-alto vácuo *in situ* da empresa SPECS, recentemente instalada no LNLS. Este é um instrumento único no Brasil, que permite a fabricação de amostras com altíssimo grau de pureza e controle atômica da espessura.

A caracterização estrutural será feita pelas técnicas de difração de elétrons LEED (do inglês low energy electron diffraction) e RHEED (do inglês Reflection high energy electron diffraction) disponíveis na própria câmara de preparação.

A composição química da superfície será caracterizada por espectroscopia de fotoelétrons XPS (do inglês X-ray photoelectron spectroscopy) em outra câmara de ultra-alto vácuo conectada por uma linha de transferência.

As amostras serão então expostas à uma mistura de gases e temperatura que simula o ambiente de reação durante a produção de hidrogênio e as modificações estruturais e eletrônicas serão caracterizadas pelas técnicas previamente descritas.

### ***Aprendizado do bolsista***

Além do envolvimento com a pesquisa em catálise e produção de energia, o aluno terá contato com técnicas de ultra-alto vácuo, crescimento de filmes, e diversas técnicas de caracterização amplamente utilizadas em diferentes áreas da física e química. Além disso, será parte de um grupo multidisciplinar de pesquisa em materiais funcionais que inclui, materiais nanoestruturados, magnetismo, supercondutividade e terá a oportunidade de participar de experimentos utilizando a fonte de luz síncrotron do LNLS.

### ***Referências***

[1] Crabtree, George W., Mildred S. Dresselhaus, and Michelle V. Buchanan. "The hydrogen economy." *Physics Today* 57.12 (2004): 39-44.

[2] Ratnasamy, Chandra, and Jon P. Wagner. "Water gas shift catalysis." *Catalysis Reviews* 51.3 (2009): 325-440.

[3] Nørskov, Jens K., and Thomas Bligaard. "The catalyst genome." *Angewandte Chemie International Edition* 52.3 (2013): 776-777.

[4] Shaikhutdinov, S., and H-J. Freund. "Ultrathin oxide films on metal supports: structure-reactivity relations." *Annual review of physical chemistry* 63 (2012): 619-633.