

Projeto de IC bolsa PIBIC

Título: Experimentos *in-situ* de materiais funcionais na linha Paineira do Sirius: instrumentação e caso científico

Supervisora: Cristiane B. Rodella

Instalação: linha Paineira do Sirius

Laboratório: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Áreas do projeto: engenharia física, física, química, engenharia química, materiais e engenharia de materiais

Contextualização do projeto e caso científico

A linha Paineira será uma estação do Sirius dedicada a experimentos de difração em policristais, operando com geometria de Debye-Scherrer ou modo de transmissão. Ela está em construção e prevista para entrar em operação em janeiro de 2023. A fonte de raios X será um ondulador, o que garantirá elevado fluxo de fótons na posição da amostra, estimado em 10^{13} fótons/s (15 keV), e faixa de energia coberta de 5 keV a 30 keV (2,48 Å – 0,41 Å). Um difratômetro de 3 círculos da Newport acoplará dois tipos de detectores, os quais permitirão que os difratogramas de raios X sejam coletados em modo de alta resolução ou de aquisição rápida. Estima-se que um difratograma de raios X completo (5° - 100° em 2θ) seja coletado em poucos segundos com o detector rápido. Assim experimentos em condição de reação química, com fluxo de gases, líquidos e vapor e aquecimento e pressão, que chamamos de experimentos *in situ* serão bastante explorados na Paineira.

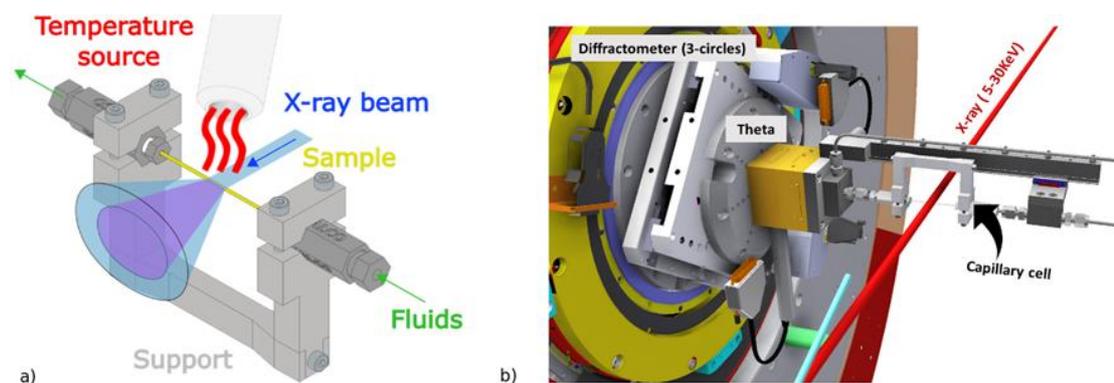


Figura 1: Desenho da cela de reação *plug-flow* para experimentos *in situ* e *operando* da linha Paineira. a) Desenho da montagem do capilar instalado num suporte em “U” e com a fonte de aquecimento, que será um soprador de ar. b) O suporte em “U” está instalado num outro suporte, previamente instalado no círculo θ do difratômetro da Paineira. Este sistema permite o alinhamento do capilar com o feixe incidente e os detectores e também a entrada e saída de fluidos, que atravessarão a amostra.

Estes experimentos necessitam de instrumentação especial, como celas (Fig. 1 a)), controladores de fluxo e pressão, por exemplo, além de planejamento e procedimentos especiais para sucesso do experimento. As amostras são inseridas em capilares de vidro ou quartzo (1-1.5mm de diâmetro interno) e estes são conectados a celas de reações para segurar esses capilares, e que se conectam ao difratômetro como mostrado na Figura 1 b). Nessa montagem são permitidas a passagem de líquidos e gases por entre a amostra dentro do capilar, e um sistema de aquecimento é colocado próximo ao capilar.

Caso científico alvo

Exsolução é um processo no qual uma solução sólida, inicialmente homogênea, se separa em duas fases sólidas cristalinas. Partindo de uma matriz hospedeira, os elementos ativos, inicialmente na forma de solução de óxido de sólido, liberam partículas metálicas, após em condição de redução e aquecimento. A matriz passa a sustentar essas partículas [1], como mostrado na Figura 2.

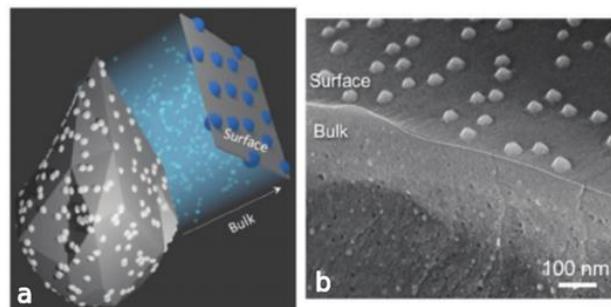


Figura 2: Ilustração mostrando como as nanopartículas se dispersam no volume (“*bulk*”) e na superfície do material catalisador. (a) Modelo 3D. (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do material catalisador após formação das exsoluções. Figura adaptada de

Os materiais com partículas exsolvidas são altamente ativos na catálise devido a interação partícula-superfície, que implica em tensionamento da rede cristalina. Estes também são resistentes a sinterização, e apresentam maior resistência a deposição de carbono durante reação catalítica [1]. Em alguns materiais, as partículas exsolvidas podem se redissolver na matriz de óxido sob atmosfera oxidativa. Essa característica regenerativa permite evitar aglomeração de partículas e aumentar a vida útil do material [2]. Catalisadores de partículas exsolvidas são adaptáveis, característica fortemente desejada em catalisadores, pois é possível controlar a população, tamanho e formato das partículas exsolvidas ao mudar condições de tempo, temperatura e a força motora, por exemplo, e também modificando a estequiometria da rede. A região de formação das

partículas exsolvidas e das vacâncias de oxigênio também necessitam ser explorados em mais detalhes [1]

Os experimentos *in situ* na Paineira possibilitarão estudo da cristalinidade das perovskitas, permitindo detectar o nascimento das exsoluções e controlar a atmosfera redutora de H₂ e temperatura no instante do surgimento destas. Esse ajuste mais fino permitirá um controle maior e mais rápido do tamanho das nanopartículas formadas. A cinética de mudanças estruturais, desde a formação da exsolução e sua evolução na matriz hospedeira são registradas nos difratogramas medidos, e serão analisados de forma qualitativa e principalmente, quantitativa com Refinamento Rietveld para identificação das fases cristalinas, parâmetros de rede, tamanho médio de cristalitos, mudanças de estequiometria e substituições de íons, existência de vacâncias e defeitos e para a determinação de microdeformações, por exemplo.

Objetivos do projeto de IC:

- Inserir e/ou expandir os conhecimentos e vivência do aluno(a) na carreira científica, dentro do “universo” de possibilidades de um laboratório síncrotron: instrumentação, engenharia, teoria, experimento, tratamento de dados, escrita científica, entre outros;

- Criar metodologia de montagem para os experimentos *in situ* de exsoluções na linha Paineira. Isso envolve cela capilar, fonte de calor, sistema de controle de fluidos, variação de pressão, análise de gases, entre outros;

- Realizar testes de validação da montagem tanto em bancada, quanto com toda a montagem já dentro da Paineira;

- Aprender usar o software de tratamento de dados de difração de raios X desenvolvido pelo grupo, bem como os de refinamento Rietveld;

- Realizar experimentos *in situ* com feixe de raios X na Paineira;

- Fazer o tratamento de dados e análises de dados e

- Escrever relatório, manuais e colaborar na redação de artigos científicos.

O IC PIBIC será muito bem-vindo no grupo Paineira e contará com o apoio da equipe que é muito colaborativa, motivadora, dinâmica e comprometida com o trabalho científico que realizamos.

[1] doi: 10.1002/sml.202006479. [2] doi: 10.1002/anie.201915140