

## ESTUDOS XAFS EM CATÁLISE

Félix G. Requejo

O conhecimento da estrutura e da eletrônica dos catalisadores em nível atômico é essencial para entender seu comportamento e adaptar suas propriedades, o que facilita o desenvolvimento de materiais ativos, seletivos e estáveis para aplicações reais. Além disso, as estruturas atômica e eletrônica de diferentes elementos químicos em um catalisador são propensas a mudar durante o processo catalítico e precisam ser determinadas em suas condições de trabalho (*in situ*).

As técnicas baseadas em absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray absorption based techniques*) possuem seletividade atômica e alta sensibilidade espacial ao redor do elemento absorvente. Especificamente, a espectroscopia de absorção de raios X na região próxima à borda (XANES, do inglês *X-ray absorption near edge structure*) é uma poderosa ferramenta para a caracterização de impressões digitais e muito sensível ao mapeamento seletivo químico para determinar a densidade de estados eletrônicos desocupados, estado médio de oxidação ou transferência de carga. Por outro lado, de forma complementar, a estrutura fina da absorção de raios X na região estendida (EXAFS, do inglês *extended X-ray absorption fine structure*) é reconhecida como uma ferramenta de primeira importância para o estudo de aspectos estruturais em sistemas de ordem de curto alcance, amorfos ou nanomateriais (1,2) como no caso de catalisadores heterogêneos (3,4) para determinar distâncias interatômicas, distúrbios térmicos e estruturais, e tipo e número de vizinhos próximos para um determinado elemento químico. Hoje, há um número crescente de linhas de luz dedicadas à XAS com resolução de tempo usando a técnica de dispersão de energia EXAFS (EDE) ou a técnica Quick-EXAFS, essencial para reduzir o tempo de coleta de dados, possibilitando estudos com resolução temporal de processos dinâmicos, como reações catalíticas (5).

As nanopartículas bimetálicas são particularmente úteis como catalisadores, devido às suas características eletrônicas e estruturais únicas conferidas pela mistura atômica de dois ou mais elementos em nanoescala. Tais características, por sua vez, são consequentes para taxas de rotatividade e seletividades em reações tão diversas quanto a oxidação de CO (6) desidrogenação de alceno (7) e redução de NOx (8).

Em um estudo recente (3), Iglesia e colaboradores desenvolveram um procedimento geral para o encapsulamento de nanopartículas bimetálicas altamente dispersas (1-2 nm), uniformemente distribuídas em tamanho e composição, dentro de espaços vazios do zeólito LTA, a partir de uma técnica de síntese hidrotérmica assistida por ligante. Para isso, foram caracterizadas amostras com nanopartículas bimetálicas AuPd, AuPt e PdPt e uma variedade de composições de metais, sintetizadas para demonstrar a ampla aplicabilidade da técnica.

Tais sinergias bimetálicas também trazem benefícios auxiliares (9): um segundo metal pode auxiliar a redução de outro (10), inibir a sinterização durante tratamentos térmicos (11) ou enfraquecer os efeitos do bloqueio de local por átomos de S ou outros titulantes (12). Essas consequências podem refletir efeitos de ligante, que levam um elemento a influenciar as propriedades eletrônicas de outro (13), ou efeitos de conjunto causados pela diluição de domínios monometálicos (14). A separação de tais efeitos em seus componentes causais requer a síntese de partículas uniformes em composição e tamanho (14), um objetivo difícil de ser alcançado devido à escassez de estratégias sintéticas efetivas e gerais.

Otto e colaboradores (3) apresentam uma forma alternativa para a síntese de pequenos aglomerados bimetálicos, de tamanho e composição uniformes, nos cristais de zeólita LTA, uma estrutura com aberturas muito pequenas para permitir a troca de precursores. Essa estratégia sintética geral é estudada para uma gama de composições AuPd, AuPt e PdPt. Ao fazê-lo, é possível estender técnicas que utilizam ligantes de proteção para estabilizar precursores de cátions metálicos contra precipitação prematura como metais coloidais de oxihidróxidos, nas condições hidrotermais necessárias para cristalizar estruturas de zeólito (15,16). A cristalização hidrotérmica de LTA, na presença de precursores ligados de dois elementos diferentes, leva à formação de aglomerados bimetálicos quase monodispersos (1-2 nm). Esses aglomerados expõem superfícies sem detritos sintéticos, após tratamentos térmicos sequenciais em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, sem comprometer a cristalinidade do LTA. A natureza bimetálica dos aglomerados foi demonstrada por espectroscopia de absorção de raios X e confirmada pelo espectro infravermelho de CO quimissorvido.

Espectros de absorção de raios X (XAS) foram adquiridos no modo de transmissão na borda Au-L3 (11,919 eV), na borda Pd-K (24,350 eV) e na borda Pt-L3 (11,564 eV) (17) usando o XDS e linhas de luz XAFS-2 do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Dois monocromadores foram utilizados: um cristal Si (311) para a borda Pd-K e um cristal Si (111) para as bordas Pt-L3 e Au-L3. As intensidades foram medidas com três câmaras de ionização sequenciais preenchidas com misturas de N<sub>2</sub> e Ar à temperatura ambiente e 1 bar de pressão. As energias de fótons foram calibradas usando uma fina película metálica (Au, Pd ou Pt) colocada entre a segunda e a terceira câmaras de ionização.

Os espectros XAS foram medidos para nanopartículas AuPd e PdPt em zeólitos Na LTA. A concentração nominal em cada amostra foi de 50% para Au e Pd na primeira amostra e 65% e 35% para Pd e Pt, respectivamente, na segunda amostra (amostras Au50Pd50NaLTA e Pd65Pt35NaLTA, respectivamente). Os espectros foram coletados na borda de absorção para cada metal (Figura 1). As amostras foram tratadas em fluxo de 10% de H<sub>2</sub>/Ar a 573 K durante 1 hora e arrefecidas até a temperatura ambiente sob fluxo de Ar. Eles foram então transferidos em um cobertor Ar e depois armazenados na atmosfera Ar usando células hermeticamente fechadas com janelas Kapton, sendo os espectros XAS coletados

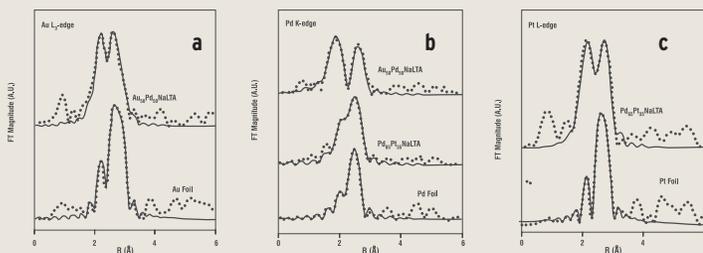


Figura 1. a) Transformadas de Fourier (FT) das EXAFS ponderadas com  $k^3$  e suas correspondentes configurações de dispersão única para AuPd100-nNaLTA e Au foil medidas na borda Au-L3; b) Idem a) para Au50Pd50NaLTA, Pd65Pt35NaLTA e folha de Pd medida no limite Pd-K e c) idem a) para Pd65Pt35NaLTA e Pt foil medidas no limite Pt-L3. Linhas pontilhadas, dados experimentais; linhas sólidas, dados instalados. Os espectros de absorção de raios X foram recolhidos à temperatura ambiente sob 100 kPa Ar após o tratamento com H<sub>2</sub>

à temperatura ambiente em seguida. Os números de coordenação (N), as distâncias interatômicas (d) e os fatores Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) foram obtidos a partir de regressões não-lineares dos dados transformados de Fourier.

XAS foi utilizada para testar a extensão da mistura de metais em amostras bimetalicas. Os resultados de EXAFS permitem uma análise detalhada para ambas as amostras para determinar o número e a composição dos átomos que envolvem cada elemento absorvente. Esses dados confirmam o tamanho pequeno e a uniformidade composicional das amostras bimetalicas preparadas pelos procedimentos aqui relatados. Os dados de EXAFS analisados a partir da transformada de Fourier ponderados em  $k^3$  e seus respectivos ajustes regredidos são mostrados para amostras bimetalicas e folhas de referência nas bordas Au-L3, Pd-K e Pt-L3 na Figura 1a, b e c, respectivamente. Todos os resultados ajustados são mostrados na Tabela 1.

Em resumo, os resultados descrevem a síntese de clusters bimetalicos de tamanho e composição bem definidos, permitindo estudos rigorosos por XAS de catalisadores de nanopartículas ligadas, mesmo em condições que favorecem fortemente a aglomeração de metais. Tais estudos podem combinar as propriedades bem conhecidas de seleção de tamanho de reagente de zeólitos de poros pequenos com a catálise sinérgica de clusters bimetalicos para aplicações customizadas desses materiais. A aplicação bem-sucedida dessa técnica a uma variedade de pares e composições metálicas nos leva a prever que pode ser aplicado de forma análoga a qualquer combinação de metais (Au, Pd, Pt, Ir, Ag, Rh) e zeólitas (LTA, MFI) para as quais técnicas de encapsulamento hidrotérmico monometálicas foram desenvolvidas.

Félix G. Requejo é pesquisador do Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) e docente de física da Universidade Nacional de La Plata, Argentina.

Tabela 1 - Parâmetros das linhas de dipolo

Sample	Edge	Scatterer	N <sup>a</sup>	D (Å) <sup>b</sup>	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) <sup>c</sup>
Au50Pd50NaLTA	Au-L3	Au	6 (1)	2.73 (2)	0.011 (4)
		Pd	3.2 (8)	2.73 (1)	0.008 (2)
	Pd-K	Au	5 (1)	2.73 (1)	0.008 (2)
		Pd	3.1 (7)	2.69 (1)	0.007 (1)
Pd65Pt35NaLTA	Pd-K	Pd	4.4 (4)	2.74 (1)	0.008 (1)
		Pt	4.0 (3)	2.73 (1)	0.008 (1)
	Pt-L3	Pd	4 (1)	2.73 (1)	0.008 (1)
		Pt	5 (1)	2.72 (1)	0.008 (1)

Tabela 1. Números de coordenação, distâncias interatômicas e fatores de Debye-Waller derivados de ajustes únicos de dispersão dos espectros EXAFS para as nanopartículas bimetalicas encapsuladas com zeólito. a) Número médio de coordenação do elemento absorvente. b) Distância interatômica. c) Fator Debye-Waller. Os valores entre parênteses indicam o erro no último dígito

REFERÊNCIAS

1. Acebron, M.; Herrera, F.; Mizrahi, M.; Navio, C.; Bernardo-Gavito, R.; Granados, D.; Requejo, F.;G.; Juarez, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, p. 1999-2007, 2017.
2. Attia, Y.;A.; Buceta, D.; Requejo, F.;G.; Giovanetti, L. J.; López-Quintela, M. A. *Nanoscale*, 7, p. 11273-11279, 2015.
3. Otto, T.; Ramallo-López, J.;M.; Giovanetti, L. J.; Requejo, F. G.; Zones, S. I.; Iglesia, E. *Journal of Catalysis*, 342, p. 125-137, 2016.
4. Anunziata, O. A.; Beltramone, A. R.; Martinez, M. L.; Giovanetti, L. J.; Requejo, F. G. *Applied Catalysis A: General*, 397(1-2), p. 22-26, 2011.
5. Teixeira da Silva, V.; Sousa, L. A.; Amorim, R. M.; Andriani, L.; Figueroa, S. J.; Requejo, F. G.; Vicentin, F. C. J. *Catalysis*, 279(1), p. 88-102, 2011.
6. Yu, W.-Y.; Zhang, L.; Mullen, G. M.; Henkelman, G.; Mullins, C. B. *J. Phys. Chem. C*, 119, p. 11754-11762, 2015.
7. Serrano-Ruiz, J. C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. *J. Catal.*, 246, p. 158-165, 2007.
8. Wolf, R.M.; Siera, J.; Vandelft, F.; Nieuwenhuys, B. E. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 87, p. 275-289, 1989.
9. Riahi, G.; Guillemot, D.; Polisset-Thfoin, M.; Khodadadi, A. A.; Fraissard, J. *Catal. Today*, 72, p. 115-121, 2002.
10. Zhang, Z.; Sachtler, W. M. H.; Suib, S. L. *Catal. Lett.*, 2, p. 395-402, 1989.
11. Rades, T.; Pak, C.; Polisset-Thfoin, M.; Ryoo, R.; Fraissard, J. *Catal. Lett.*, 29, p. 91-103, 1994.
12. Wada, T.; Kaneda, K.; Murata, S.; Nomura, M. *Catal. Today*, 31, p. 113-120, 1996.
13. Paál, Z.; Wootsch, A.; Teschner, D.; Lázár, K.; Sajó, I. E.; Gyorffy, N.; Weinberg, G.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R. *Appl. Catal. A*, 391, p. 377-385, 2011.
14. Kunz, S.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. C*, 118, p. 7468-7479, 2014.
15. Choi, M.; Wu, Z.; Iglesia, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 p. 9129-9137, 2010.
16. Otto, T.; Zones, S. I.; Iglesia, E. *J. Catal.*, 339, p. 195-208, 2016.
17. Bearden, J. A. *Rev. Mod. Phys.*, 39, p. 78-124, 1967.