

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ALISSON STEFFLI THILL

**Propriedades de Redução do Óxido de Cério Utilizado como Suporte de Nanopartículas
Metálicas**

Porto Alegre

2016

ALISSON STEFFLI THILL

**Propriedades de Redução do Óxido de Cério Utilizado como Suporte de Nanopartículas
Metálicas**

Trabalho de Conclusão de Curso do
Bacharelado em Física – Pesquisa Básica
apresentado à Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como exigência parcial para
obtenção do título de Bacharel em Física

Orientador: Prof. Fabiano Bernardi

Porto Alegre

2016

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Gelson e Lisete, que nunca deixaram de me incentivar, apoiar e investir em minha formação, estando sempre ao meu lado e me ajudando quando eu mais necessitava.

Ao meu orientador, que além de contribuir imensamente para meu aprendizado através de seus ensinamentos e correções, tornou-se também um bom amigo.

À minha namorada, Catiane, que desempenhou um papel essencial para que eu completasse essa etapa de minha vida através de seu incentivo, apoio, amor e paciência.

E também a todos que de alguma forma contribuíram para minha formação, deixo meus sinceros e profundos agradecimentos.

RESUMO

Neste trabalho, foram elucidadas as propriedades de redução do óxido de cério utilizado como suporte de nanopartículas metálicas catalisadoras (Au, Pd, Au-Pd e Pt-Au). O tratamento térmico utilizado corresponde à redução dos catalisadores em atmosfera de H₂ à 500 °C. Foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Absorção de Raios X *in situ* (XAS *in situ* – *X-Ray Absorption Spectroscopy*), Espectroscopia de Absorção de Raios X *in situ* resolvida no tempo (*Dispersive XAS in situ*) e Difração de Raios X (XRD – *X-Ray Diffraction*). Com essa análise, observou-se que a nanopartícula metálica suportada auxilia no processo de redução do óxido de cério e também que a redução do óxido de cério é dependente da composição metálica da nanopartícula. Além disso, foi possível obter informações sobre a energia de ativação do processo de redução e, com isso, propor um modelo para explicar os resultados observados.

ABSTRACT

In this work, the reduction properties of the cerium oxide used as support of metallic nanoparticles (Au, Pd, Au-Pd and Pt-Au) used in catalysis were elucidated. The thermal treatment employed was the catalysts reduction in H₂ atmosphere at 500 °C. The X-Ray Absorption Spectroscopy *in situ* (XAS *in situ*), Time-resolved XAS *in situ* (Dispersive XAS *in situ*) and X-Ray Diffraction (XRD) techniques were used in order to probe these reduction properties. In this way, it was observed that the supported metallic nanoparticle improves the reduction process of the support, as well as the reduction of cerium oxide is dependent on the composition of the metallic nanoparticle. Moreover, it was possible to obtain information concerning the activation energy of the reduction process and, in addition, to propose a model to explain the observed results.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO	9
2.1 Técnicas de análise	9
2.1.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X <i>in situ</i>	9
2.1.2 Difração de Raios X	17
2.2 Procedimento Experimental e Análise de Dados	18
2.2.1 Medidas de Espectroscopia de Absorção de Raios-X	19
2.2.2 Medidas de Difração de Raios X (XRD)	34
3 CONCLUSÕES	37
4 BIBLIOGRAFIA	38

1 INTRODUÇÃO

O óxido de cério é amplamente utilizado atualmente em muitas áreas do conhecimento científico, como: em sistemas de controle de emissão de gases poluentes na indústria automotiva, como eletrólito em células combustíveis e em catálise [1-2]. Sua principal característica, que o torna de grande interesse, é sua facilidade em ganhar e perder oxigênio de maneira reversível. O óxido de cério, $\text{CeO}_{2-\delta}$, pode variar o estado de oxidação continuamente desde o estado totalmente oxidado Ce^{4+} ($\delta=0$, CeO_2) até o estado totalmente reduzido Ce^{3+} ($\delta=0,5$, Ce_2O_3). O processo de redução em atmosfera de H_2 é uma etapa primordial utilizada na indústria química para trazer o catalisador até a sua forma ativa, previamente à reação catalítica.

Catalisadores são compostos, tipicamente, por nanopartículas de metais de transição, tais como Pt, Pd, Rh e Au, suportadas sobre um óxido de metal, como CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , onde as propriedades catalíticas do suporte são dependentes do metal de transição suportado. Como a catálise ocorre apenas na superfície dos materiais envolvidos, é de grande vantagem sintetizar catalisadores que apresentam uma grande razão entre o número de átomos presentes na superfície em relação ao número de átomos presentes no volume total. Por essa razão, as nanopartículas são largamente utilizadas para esse fim. Como mostrado por Tauster et al. [3], interações fortes entre metal e suporte podem ocorrer em sistemas que compreendem pequenas partículas de metais de transição dispersas sobre a superfície de um óxido inorgânico. Os autores mostraram que não são todos os óxidos que apresentam essa característica e que há uma relação direta entre a presença de interações fortes entre metal e suporte e a capacidade de redução do suporte. Além disso, os sistemas que apresentam essas interações reduzem mais facilmente. Esses sistemas, após o óxido ser aquecido até $500\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de H_2 , apresentam uma profunda mudança nas propriedades de quimissorção de moléculas.

Alayoglu et al. [4] mostraram que o CeO_2 utilizado como suporte de nanopartículas de Pt reduz significativamente quando é aquecido em atmosfera de H_2 e oxida completamente quando é aquecido em atmosfera de O_2 . Desse modo, os autores mostraram que a redução do suporte é reversível. Além disso, eles observaram expansões e contrações da célula primitiva do CeO_2 , além da expansão térmica, em atmosfera de H_2 e O_2 , respectivamente. A expansão foi atribuída à formação de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do CeO_2 devido ao

processo de redução. Os autores concluíram que há uma importante interação entre metal (Pt) e suporte (CeO_2) que pode estar associada a mudanças na atividade catalítica em reações de hidrogenação de hidrocarbonetos catalisadas pelos sistemas de Pt/ CeO_2 .

Matte et al. [5] estudaram o CeO_2 utilizado como suporte de nanopartículas de Cu e Ni sujeito a tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 . Eles observaram que as nanopartículas de Ni eram cobertas por grupos funcionais provenientes do suporte após o tratamento térmico em atmosfera de H_2 , evidenciando a forte interação entre metal e suporte no sistema Ni/ CeO_2 . O mesmo não foi observado no sistema Cu/ CeO_2 . Além disso, os autores mostraram que essa forte interação entre metal e suporte tem grande influência sobre as propriedades de redução das nanopartículas de Ni suportadas sobre CeO_2 , facilitando a redução das nanopartículas metálicas se comparadas com nanopartículas metálicas não suportadas. O mesmo fenômeno não ocorre para as nanopartículas de Cu, que mantem as mesmas propriedades de redução estando suportadas ou não sobre o óxido de cério.

Para explicar como ocorre a interação entre as nanopartículas de metais de transição e o suporte de CeO_2 , Tereshchuk et al. [6] estudaram esse sistema através de simulações computacionais utilizando teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*). Os autores consideraram pequenos grupos de 13 átomos (*cluster*) formados com um único elemento: Au, Pt, Pd ou Ag. Com isso, os autores encontraram que esses *clusters* metálicos suportados sobre CeO_2 mudam o estado de oxidação da superfície do suporte. Foi explicado que, por conta da diferença de eletronegatividade entre os átomos de Au, Pt, Pd e Ag com o oxigênio presente no suporte de CeO_2 , ocorre uma transferência de carga do *cluster* metálico para o suporte. Por conta disso, alguns átomos de Ce do suporte mudam seu estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . Como os átomos de metais de transição possuem eletronegatividade menor do que o oxigênio, os autores propõem que essa explicação pode ser considerada geral e que é válida para qualquer metal de transição suportado sobre CeO_2 .

Inspirado nesses trabalhos e com o objetivo de investigar em mais detalhes como nanopartículas de metais de transição suportadas sobre $\text{CeO}_{2-\delta}$, afetam as propriedades de redução do suporte, foi realizado um estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do $\text{CeO}_{2-\delta}$ sujeito a uma atmosfera redutora de H_2 , utilizando nanopartículas monometálicas e bimetalicas de Au, Pd, Au-Pd e Pt-Au suportadas. Para esse estudo, utilizaram-se as seguintes técnicas de análise: Espectroscopia de Absorção de Raios X *in-situ* (XAS – *X-ray Absorption*

Spectroscopy), XAS resolvida no tempo *in-situ* (*Dispersive XAS*) e Difração de Raios X (*XRD – X-Ray Diffraction*).

A técnica de XAS fornece informações cruciais sobre a ordem de curto alcance em torno de um determinado átomo, sendo a principal técnica utilizada neste estudo. A técnica de XAS é amplamente utilizada para elucidar propriedades estruturais, como o número de átomos vizinhos ao redor de um determinado átomo, e eletrônicas, como estado de oxidação de catalisadores e nanopartículas [7]. Uma vantagem dessa técnica é a possibilidade de realizar medidas em condições reacionais reais. Ou seja, com a amostra exposta a altas temperaturas e pressões dos gases reatores. Esse tipo de medida é chamada de *in situ*. Neste trabalho, utilizou-se XAS *in situ* para obter o estado de oxidação do óxido de cério utilizado como suporte de nanopartículas metálicas (Au, Pd, Au-Pd e Pt-Au) como função da temperatura de redução. Também foi investigada a ordem atômica local *in situ* em torno de átomos de Ce. Com esses resultados, foi possível concluir que a nanopartícula metálica suportada ajuda na redução do suporte, a qual é dependente da composição metálica da nanopartícula. Além disso, utilizando um modelo teórico proposto na literatura, foi possível obter informações sobre a energia de ativação do processo de redução e ajudar na elucidação do processo.

2 METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO

Neste capítulo, é apresentada uma discussão sobre as técnicas utilizadas para análise das nanopartículas metálicas suportadas sobre CeO₂, na seção 2.1, e os resultados obtidos através dessas técnicas assim como uma discussão sobre esses resultados, na seção 2.2.

2.1 Técnicas de análise

2.1.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X *in situ* (XAS – *X-ray Absorption Spectroscopy*)

A técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) [8] consiste na medida do coeficiente de absorção da amostra através da incidência de um feixe de raios x monocromático. O espectro de absorção mostra a dependência do coeficiente de absorção μ com a energia da radiação incidente, sendo construído através da Lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida através da amostra, I₀ é a intensidade da radiação incidente na amostra e t é a espessura da amostra. Através desse espectro é possível extrair informações estruturais e eletrônicas da amostra a nível atômico. As medidas de absorção de raios x são, tipicamente, realizadas utilizando luz Síncrotron.

No intervalo de energia correspondente aos raios x, 500 eV à 500 keV, a radiação interage com a matéria através de diversos efeitos, como mostrado na Figura 1, sendo que o efeito dominante é o efeito fotoelétrico. Nesse efeito, um fóton de raio x é absorvido por um elétron que encontra-se em um estado ligado do núcleo atômico. Para um elétron em um nível eletrônico particular, o fóton incidente com energia menor do que a energia de ligação do elétron não é absorvido. Se o fóton possuir energia igual à energia de ligação do elétron existe a probabilidade do fóton ser absorvido e, nesse caso, o elétron, que passa a ser chamado de fotoelétron, não possui energia cinética para sair do átomo e vai para um estado excitado. Por fim, se o fóton possuir energia maior do que a energia de ligação do elétron, também existe a probabilidade do fóton ser absorvido e, nesse caso, o fotoelétron é ejetado do átomo.

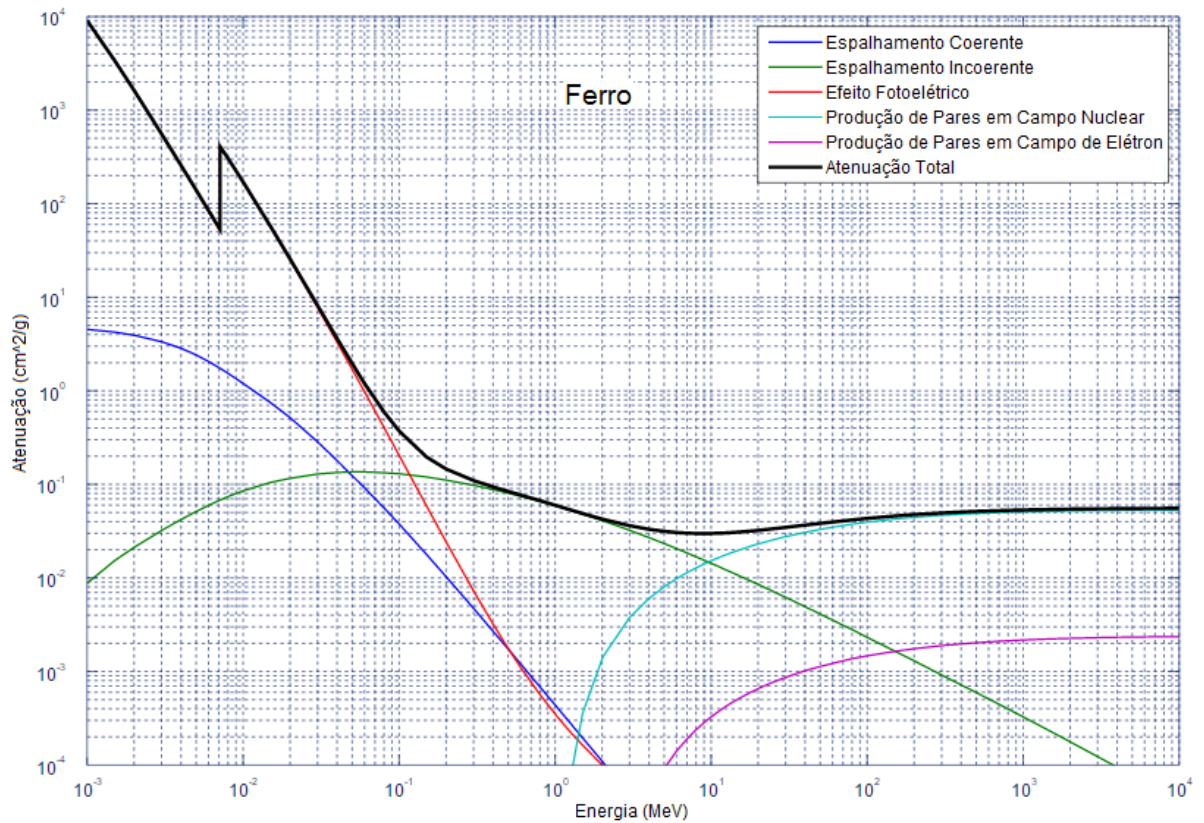


Figura 1: Seção de choque dos diversos efeitos da interação da radiação com a matéria em função da energia da radiação incidente para o ferro. Imagem adaptada de [9].

Em um caso hipotético, se forem incididos fótons de raios x em um átomo isolado, ou seja, sem átomos vizinhos a ele, o átomo pode absorver fótons e, então, emitir um fotoelétron. O espectro de absorção desse caso é mostrado na Figura 2(a). Nessa figura observa-se que quando a energia do fóton incidente ($h\nu$) é menor do que a energia de ligação do elétron (E_b), não há absorção para esse nível eletrônico particular ($\mu=0$). Quando a energia do fóton incidente é igual à energia de ligação do elétron, há um aumento abrupto no coeficiente de absorção, formando a região chamada de borda de absorção. Com energias maiores do que a energia de ligação do elétron, a absorção continua.

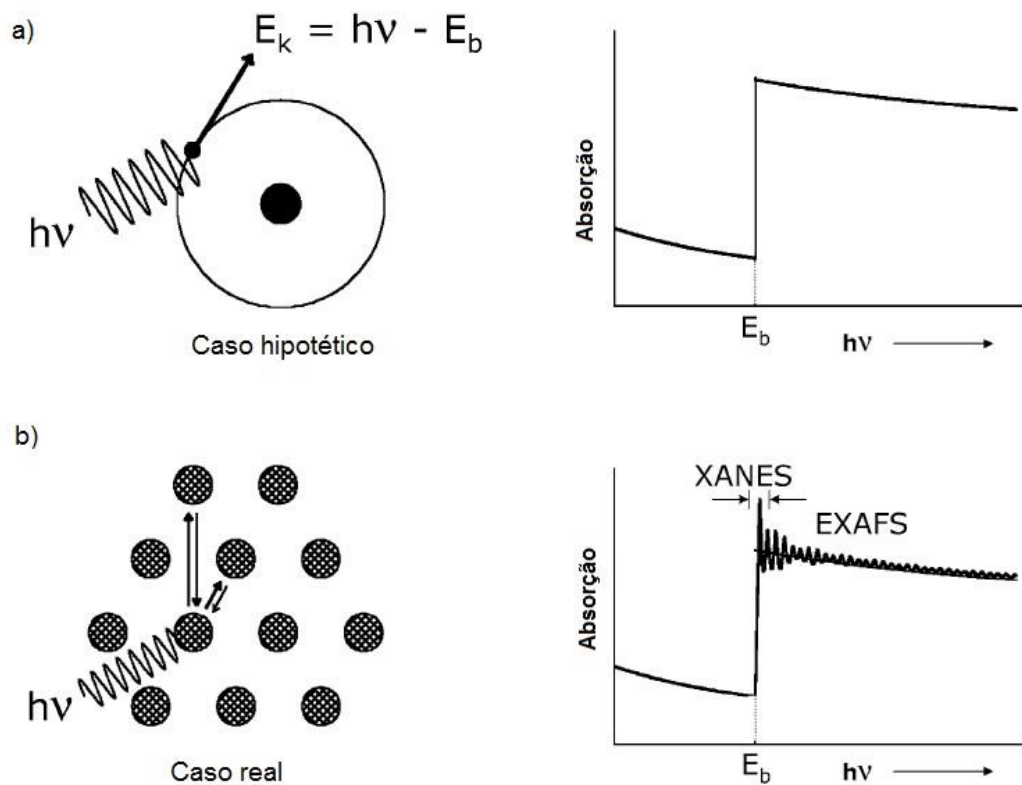


Figura 2: Espectro de absorção como função da energia do fóton incidente $h\nu$ para a) um átomo isolado (caso hipotético) e (b) para um átomo rodeado por átomos vizinhos (caso real). Figura adaptada de [10].

Em um caso real, há átomos vizinhos ao átomo absorvedor (Fig. 2b). Se o átomo absorver o fóton e, então, emitir um fotoelétron, este pode ser retroespalhado pelos átomos vizinhos, como mostrado na Figura 2b. Considerando o fotoelétron como uma onda, essa onda é emitida pelo átomo absorvedor e sofre interferência com ela mesma quando é retroespalhada pelos átomos vizinhos. Essa interferência pode ser construtiva ou destrutiva, dependendo do comprimento de onda do fotoelétron, da distância entre o átomo absorvedor e os átomos espalhadores e da mudança de fase causada pelo evento de espalhamento. Se a interferência for construtiva (destrutiva), demonstra-se que o coeficiente de absorção aumenta (diminui). Isso causa oscilações no espectro de absorção, que guardam informações estruturais da amostra a nível atômico. O espectro de absorção do caso real é mostrado na Figura 2b.

O espectro de absorção compreende duas regiões: XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), como mostrado na Figura 2(b). A região de XANES é a região próxima da borda de absorção, começando em torno de 30 eV antes da borda e terminando em torno de 50 eV após a borda. Com ela pode-se

obter informações estruturais e eletrônicas da amostra, como a geometria espacial atômica e o estado de oxidação do átomo absorvedor. A região de EXAFS é a região além da borda de absorção, começando em torno de 50 a 100 eV depois da borda e se estendendo até cerca de 1000 eV. Com ela, pode-se obter informações estruturais da amostra, como o número de coordenação de cada camada de átomos ao redor do átomo absorvedor, a distância do átomo absorvedor aos átomos espalhadores e informações sobre o grau de desordem estrutural e térmica.

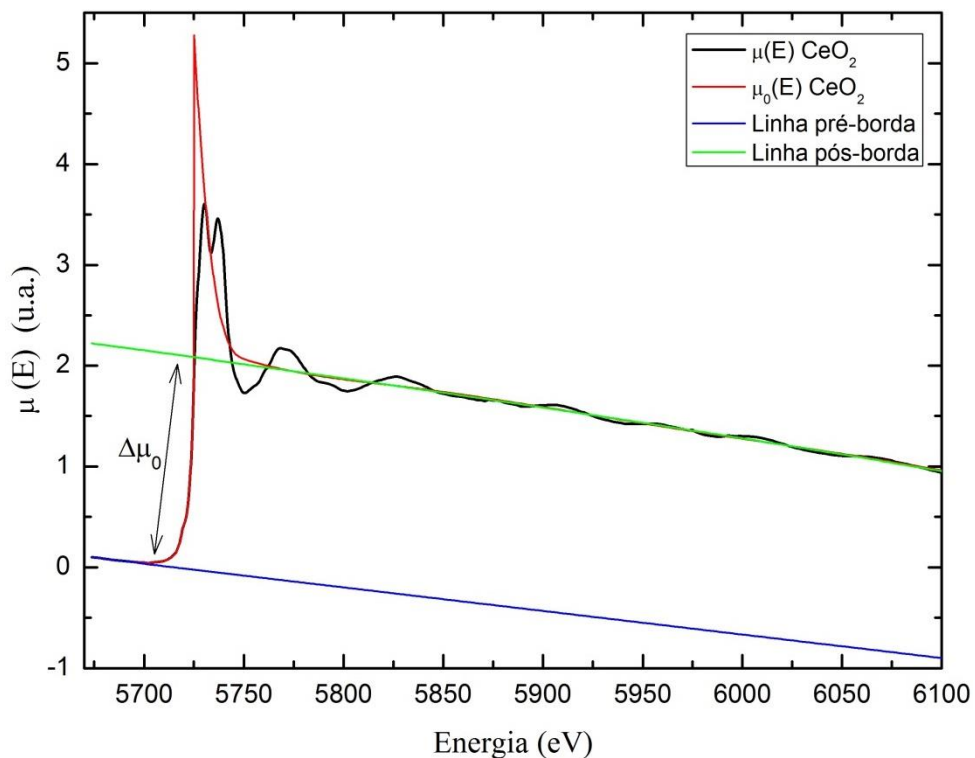


Figura 3: Espectro de absorção $\mu(E)$ da borda L_{III} do Ce (5723 eV) (linha preta), espectro de absorção do átomo isolado $\mu_0(E)$ (linha vermelha), linha pré-borda (linha azul) e linha pós-borda (linha verde) para uma amostra de CeO_2 .

Para analisar a região de EXAFS [7], primeiramente normaliza-se o espectro. Para isso, utilizam-se dois polinômios, um chamado de linha pré-borda, que coincide com a região do espectro presente antes da borda de absorção, e outro chamado de linha pós-borda, que é um polinômio que passa entre as oscilações presentes na região após a borda de absorção, como mostrado na Figura 3. Com esses polinômios, estima-se a altura da borda $\Delta\mu_0(E)$ e normaliza-se o espectro de absorção por esse valor. Assim obtém-se o espectro normalizado mostrado na Figura 4 em vermelho. Após a normalização, no caso do espectro de absorção da borda L_{III} do Ce, é preciso fazer uma correção devido às fotoexcitações de multielétron (MPE

– *Multielectron Photoexcitations*) [11]. A fotoexcitação de multielétron corresponde à geração de um sinal atômico no espectro de absorção, em torno de 5850 eV, junto com o sinal estrutural, devido à coexcitação de elétrons de valência e subvalência dos átomos medidos. No caso do Ce, esse sinal atômico é significativo e precisa ser removido. Para essa correção, consideram-se duas componentes do sinal de MPE, uma para o Ce^{3+} , representada por uma função lorentziana, e outra para o Ce^{4+} , representada pela soma de duas funções lorentzianas. Utiliza-se uma combinação linear dessas duas componentes onde o peso de cada componente corresponde à sua fração presente na amostra, obtida pela análise da região de XANES, para determinar o sinal de MPE que deve ser extraído. Por fim, esse sinal é extraído do espectro de absorção normalizado. A Figura 4 apresenta um espectro de absorção do óxido de cério antes e após a extração do sinal de MPE realizada no programa Origin 8.

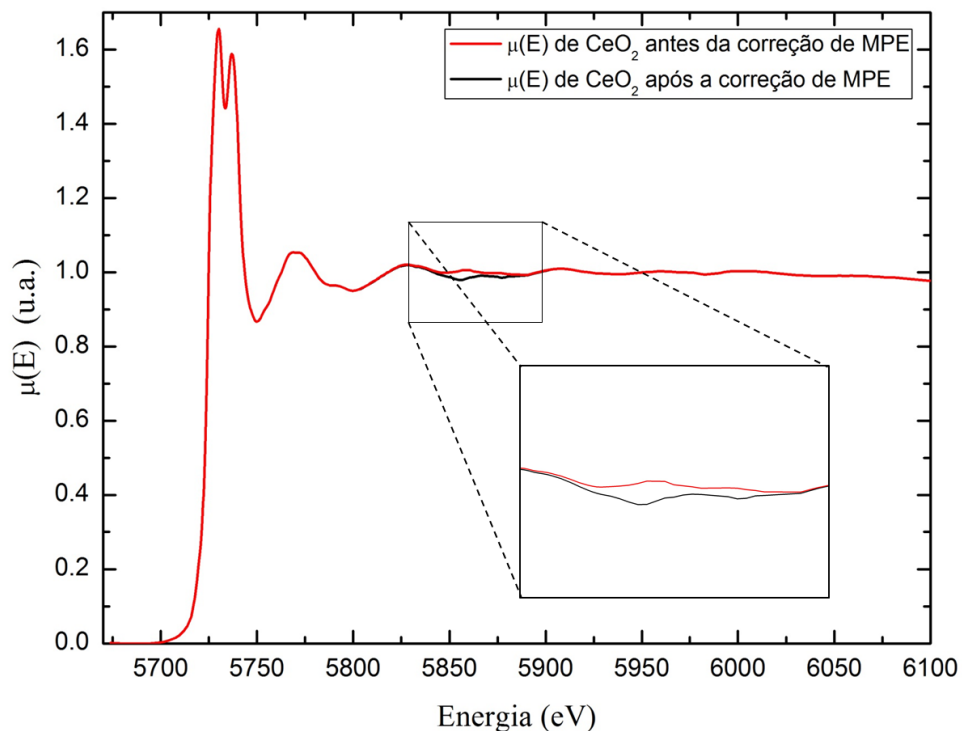


Figura 4: Espectro de absorção normalizado de uma amostra de CeO_2 antes e após a extração do sinal de MPE. O detalhe mostra a diferença entre os espectros com e sem correção de MPE.

Para serem extraídas informações quantitativas da região de EXAFS, é necessário analisar as oscilações de EXAFS, pois são nessas oscilações que estão contidas as informações sobre a amostra. Para isso, é preciso extrair a contribuição de átomo isolado do espectro de absorção medido. Como não existe o espectro de absorção de átomo isolado $\mu_0(E)$ medido, aproxima-se $\mu_0(E)$ com uma função suave criada teoricamente. Na Figura 3 é

apresentada a contribuição de átomo isolado $\mu_0(E)$ para o caso do átomo de Ce absorvedor. Subtraindo-se o espectro teórico $\mu_0(E)$ do sinal real $\mu(E)$, são extraídas as oscilações de EXAFS $\chi(E)$.

Como as oscilações de EXAFS são formadas através de um efeito de interferência, que depende do comportamento ondulatório do fotoelétron, é conveniente pensar nessas oscilações em função do número de onda do fotoelétron, k , ao invés da energia do fóton de raio x incidente. Por isso, faz-se a seguinte transformação:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}} \quad (2)$$

Onde E_0 e m são a energia de ligação e a massa do elétron, respectivamente.

Com essas transformações, obtêm-se as oscilações $\chi(k)$. Para acentuar as oscilações presentes na região de mais alto número de onda, as oscilações $\chi(k)$ podem ser multiplicadas por k , k^2 ou k^3 dependendo do caso. Esse procedimento deve ser considerado nas próximas etapas da análise. A Figura 5 apresenta as oscilações $k^2\chi(k)$ do espectro mostrado na Figura 4.

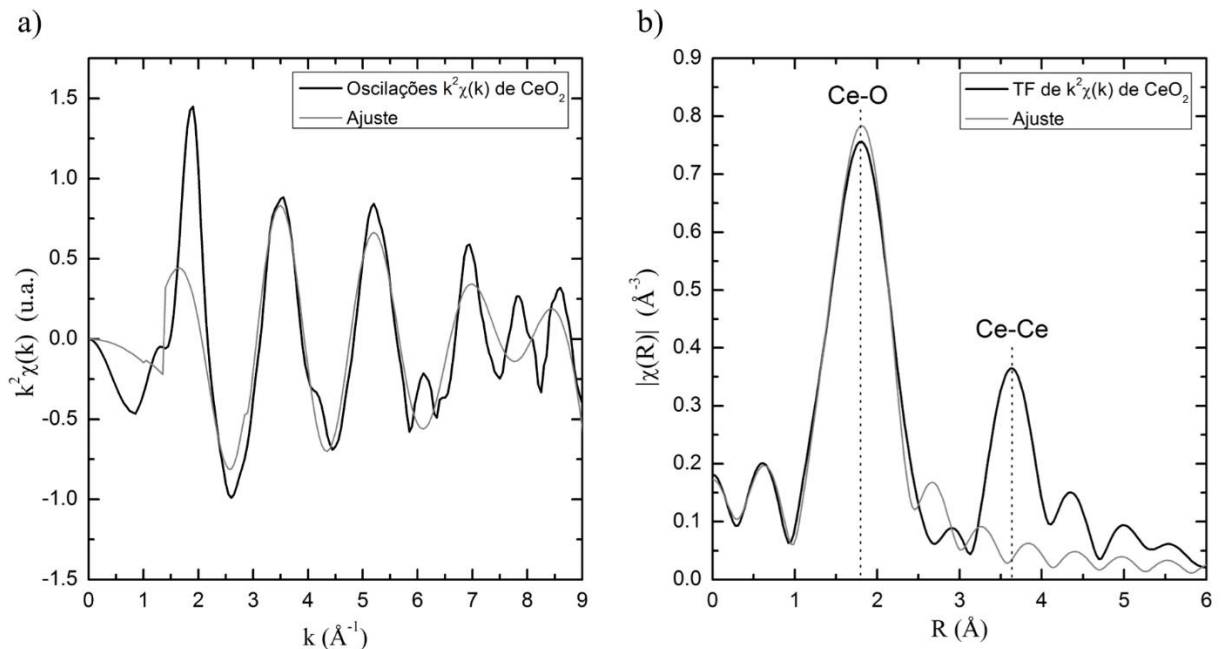


Figura 5: a) Oscilações de EXAFS $k^2\chi(k)$ do CeO_2 extraídas do espectro de absorção normalizado $\mu(E)$ medido na borda L_{III} do Ce (5723 eV) e b) a correspondente Transformada de Fourier (TF). A linha cinza representa o ajuste das oscilações de EXAFS realizado para essa amostra, considerando-se apenas a primeira camada de átomos vizinhos ao redor do átomo absorvedor.

As oscilações de EXAFS são descritas através de:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}} f_j(k)}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad , \quad R_j = R_0 + \Delta R \quad (3)$$

onde j indica a camada atômica em torno do átomo absorvedor, N_j o número de coordenação da camada j , S_0^2 o fator de redução de amplitude, σ_j^2 o fator de Debye-Waller, R_0 a distância do átomo absorvedor ao átomo espalhador, ΔR a variação da distância R_0 , $\lambda(k)$ o caminho livre médio do fotoelétron, $f_j(k)$ a amplitude de espalhamento e $\delta_j(k)$ o deslocamento de fase.

Os parâmetros $\lambda(k)$, $f_j(k)$ e $\delta_j(k)$ da equação (3) são calculados teoricamente e o parâmetro R_0 é proposto através de um modelo. Todos os outros parâmetros (S_0^2 , N_j , σ_j^2 e ΔR) podem ser obtidos através do ajuste dos resultados medidos.

Para obter essas informações, é realizado o ajuste da Transformada de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS. Para realizar essa transformada, é utilizado um determinado intervalo de número de onda (Δk) das oscilações de EXAFS. A TF pode ser interpretada como se o átomo absorvedor estivesse na posição $R=0$, assim cada pico corresponde ao espalhamento simples ou múltiplo do fotoelétron emitido que é causado pelos átomos presentes ao redor do átomo absorvedor. Desse modo, torna-se mais fácil a visualização das contribuições dos átomos vizinhos ao sinal de EXAFS $\chi(k)$. A Figura 5(b) apresenta a Transformada de Fourier da região de EXAFS das oscilações $k^2\chi(k)$ apresentadas na Figura 5(a), utilizando $\Delta k=5,2 \text{ \AA}^{-1}$ (de $3,1 \text{ \AA}^{-1}$ à $8,3 \text{ \AA}^{-1}$). Antes de realizar o ajuste dos dados é preciso gerar um *cluster* de átomos com uma determinada estrutura cristalina. Com isso, é calculada a amplitude de espalhamento e os deslocamentos de fase dos fotoelétrons devido aos espalhamentos com os átomos vizinhos. Para ajustar os dados da Figura 5 foi proposta a estrutura cristalina do tipo fluorita do CeO_2 , mostrada na Figura 6. Com essa estrutura, é possível identificar os espalhamentos representados pelos picos da Transformada de Fourier. O pico identificado como Ce-O na Figura 5b corresponde ao espalhamento simples causado pelos átomos de oxigênio presentes na primeira camada ao redor de um átomo de Ce. O pico identificado como Ce-Ce corresponde ao espalhamento simples causado pelos átomos de Ce presentes na segunda camada ao redor do átomo de Ce.

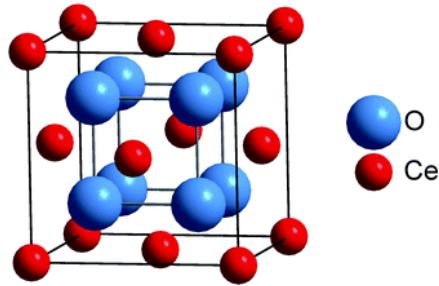


Figura 6: Cella unitária representando a estrutura cristalina do tipo fluorita do CeO_2 . Imagem retirada de [12].

Outra modalidade da técnica de XAS é a técnica de XAS resolvida no tempo (*Dispersive XAS*). Enquanto a técnica XAS consiste em incidir um feixe de raios x monocromático com energia variável para um dado intervalo de energia, gerando o espectro de absorção em torno de 40 minutos, a técnica XAS resolvida no tempo consiste em incidir um feixe policromático de raios x na amostra, gerando o espectro de absorção em poucos segundos. Para tal, utiliza-se um monocromador curvo, mostrado na Figura 7. Como cada espectro de absorção é gerado em poucos segundos, pode-se analisar a evolução temporal do espectro de XAS da amostra durante uma reação catalítica.

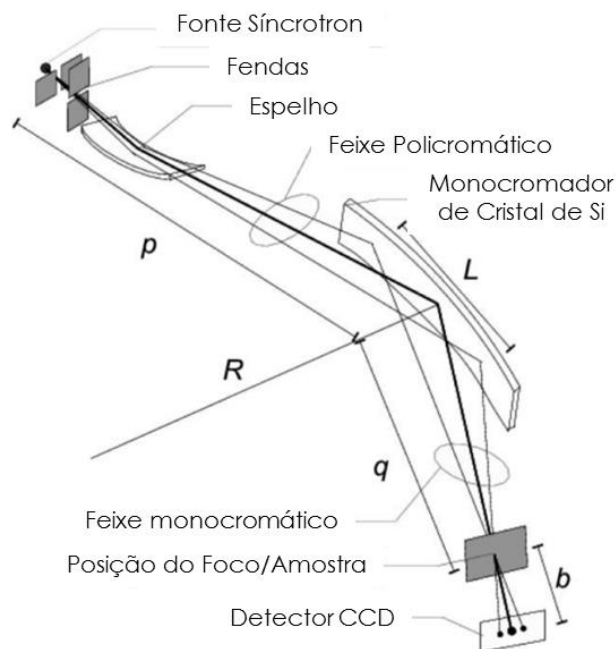


Figura 7: Representação esquemática da incidência de raios x sobre um monocromador curvo durante as medidas de XAS Resolvida no Tempo. Figura adaptada de [13].

2.1.2 Difração de Raios X (XRD – X-Ray Diffraction)

A técnica de Difração de Raios X (XRD) [10,14] permite identificar as fases cristalinas presentes na amostra e determinar o parâmetro de rede e o tamanho dos cristalitos através de seu difratograma. A construção desse difratograma pode ser entendida através da Lei de Bragg. A Figura 8 apresenta os planos atômicos de um cristal com átomos representados por um círculo preto, formando os planos A, B e C com uma distância interplanar d . Os segmentos de reta numerados representam feixes de raios-X incidentes que são espalhados pelos átomos do cristal. Os feixes espalhados são detectados com a máxima intensidade se eles interferirem construtivamente, ou seja, se a diferença de caminho óptico do feixe 2 em relação ao feixe 1, por exemplo, for um múltiplo do comprimento de onda (λ) da radiação. Desse modo:

$$ML + LN = d \operatorname{sen}(\theta) + d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda \quad (4)$$

onde n é um número inteiro positivo. Assim:

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda \quad (5)$$

Essa equação é conhecida como Lei de Bragg. Ela apresenta a condição para haver interferência construtiva em uma medida de XRD e assim relaciona a distância entre planos cristalinos (d) com o ângulo de incidência (θ) do feixe.

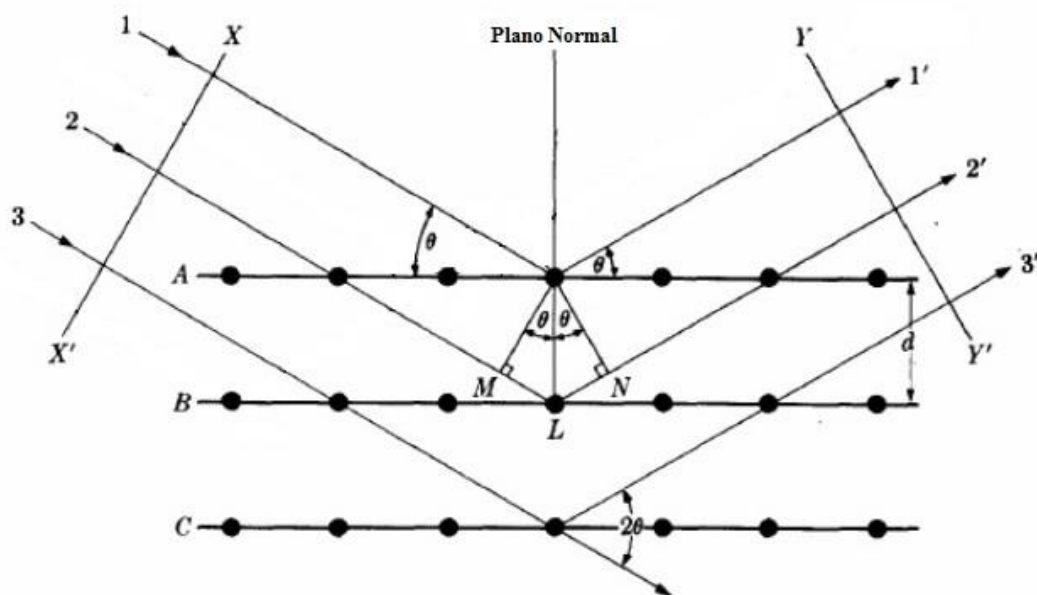


Figura 8: Difração de Raios-X por um cristal. Figura adaptada de [14].

Como exemplo, a Figura 9 apresenta o difratograma de uma amostra de CeO_2 com a identificação dos planos cristalinos.

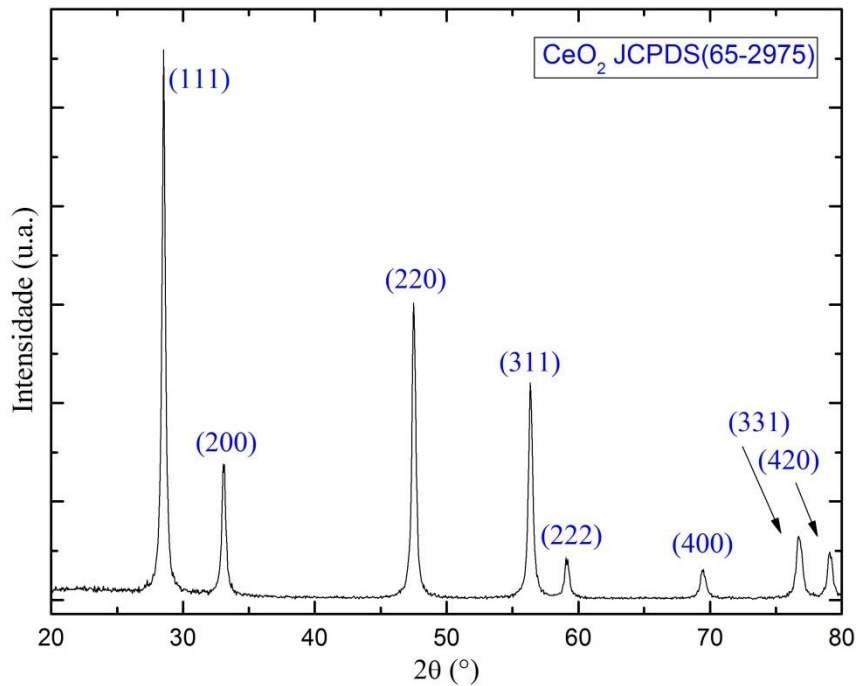


Figura 9: Difratograma de raios x de uma amostra de CeO_2 .

É possível estimar o tamanho do cristalito através da análise do difratograma. A fórmula de Scherrer [14] relaciona esse tamanho com a largura dos picos correspondentes no difratograma:

$$L = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

onde L é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura total do pico à meia altura, e θ é o ângulo de difração. A constante 0,9 é usada quando o cristalito for considerado esférico.

2.2 Procedimento Experimental e Análise de Dados

Nesta seção são apresentados o procedimento experimental e a análise de dados realizada com as técnicas apresentadas na seção 2.1.

Para realizar o estudo proposto, cinco diferentes amostras foram utilizadas: 50% Pd/CeO₂, 50% Au/CeO₂, 50% Au-Pd/CeO₂, 50% Pt-Au/CeO₂ e CeO₂. A última amostra consistia do padrão comercial de CeO₂ (Óxido de Cério (IV) ou céria) enquanto as outras quatro amostras consistiam de nanopartículas metálicas suportadas sobre o padrão comercial de CeO₂. As nanopartículas foram sintetizadas para que constituíssem 50% em massa da amostra utilizando o líquido iônico BMI.PF₆ como agente redutor, segundo método descrito em [15] em colaboração com o Prof. Jairton Dupont (Universidade de Nottingham – Inglaterra). As nanopartículas bimetálicas (Au-Pd e Pt-Au) foram sintetizadas de modo que fossem constituídas de 50 at. % de cada metal.

2.2.1 Medidas de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

As medidas de XAS *in-situ* foram realizadas na linha de luz XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no modo transmissão, na borda L_{III} do cério (5723 eV), que corresponde a uma transição do orbital 2p_{3/2} para o orbital 5d. As medidas foram feitas em um intervalo de energia de 5670 à 6130 eV, com passo de 2 eV na região de EXAFS e de 0,2 eV na região de XANES e com tempo de aquisição de 2 segundos por ponto. Foi utilizado um monocromador de Si(111). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e durante tratamento térmico em atmosfera redutora de H₂. A amostra foi preparada na forma de pastilha com 15 mg em massa misturada com 40 mg de nitreto de boro (BN). O tratamento térmico consistiu no aquecimento da amostra a partir da temperatura ambiente (~25 °C) até 500 °C com uma taxa de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura durante 50 minutos antes da medida. Durante todo tratamento houve a passagem de gás constituído de 5% de H₂ + 95% de He pela amostra, com fluxo de 290 ml/min. Além disso, foi medido simultaneamente um padrão de Cr metálico como referência para calibração da energia dos espectros de absorção. A Figura 10 apresenta os espectros de absorção normalizados e deslocados no eixo y, (a) antes e (b) durante o tratamento térmico. Também é mostrado um espectro de XAS do composto Ce(OH)₂CO₃, utilizado como referência de espectro de XAS do Ce³⁺. Todos esses dados foram analisados através do pacote IFEFFIT [16], que contém programas específicos utilizados tipicamente para análise de espectros de absorção.

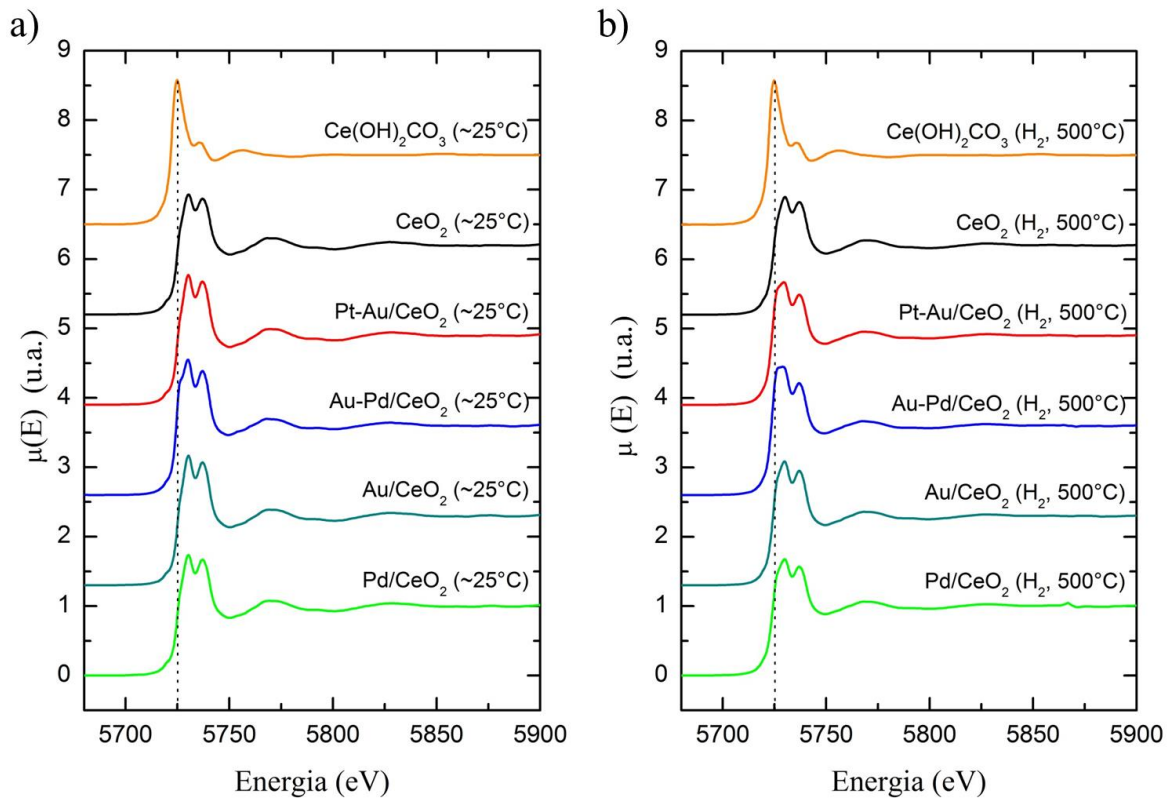


Figura 10: Espectros de absorção medidos a) à temperatura ambiente (~25 °C) e b) à 500°C (durante tratamento térmico em atmosfera de H₂) na borda L_{III} do Ce.

Observando o espectro de referência de Ce³⁺ e o espectro de CeO₂ à temperatura ambiente, que pode ser tratado como uma referência de Ce⁴⁺, pode-se dizer que o valor de μ na região indicada pela linha tracejada na Figura 10 cresce com o aumento da fração de Ce³⁺ na amostra. Analisando essa região, determina-se de forma qualitativa qual amostra apresenta maior (menor) fração de Ce³⁺, ou seja, qual amostra se apresenta mais (menos) reduzida. Olhando apenas a região de XANES dos espectros, mostrada na Figura 11, pode-se observar que à temperatura ambiente os espectros de todas as amostras se apresentam muito parecidos com o espectro do padrão de CeO₂, com a exceção do espectro da amostra de 50% Au-Pd/CeO₂. Isso significa que todas as amostras sintetizadas apresentam, quase que totalmente, apenas o estado de oxidação Ce⁴⁺. A exceção é a amostra de 50% Au-Pd/CeO₂ que já apresenta uma quantidade significativa de Ce³⁺ após a síntese. Também pode-se observar que durante o tratamento térmico os espectros das amostras apresentam diferenças, sendo possível dizer que a amostra com a maior fração de Ce³⁺ é a de 50% Au-Pd/CeO₂.

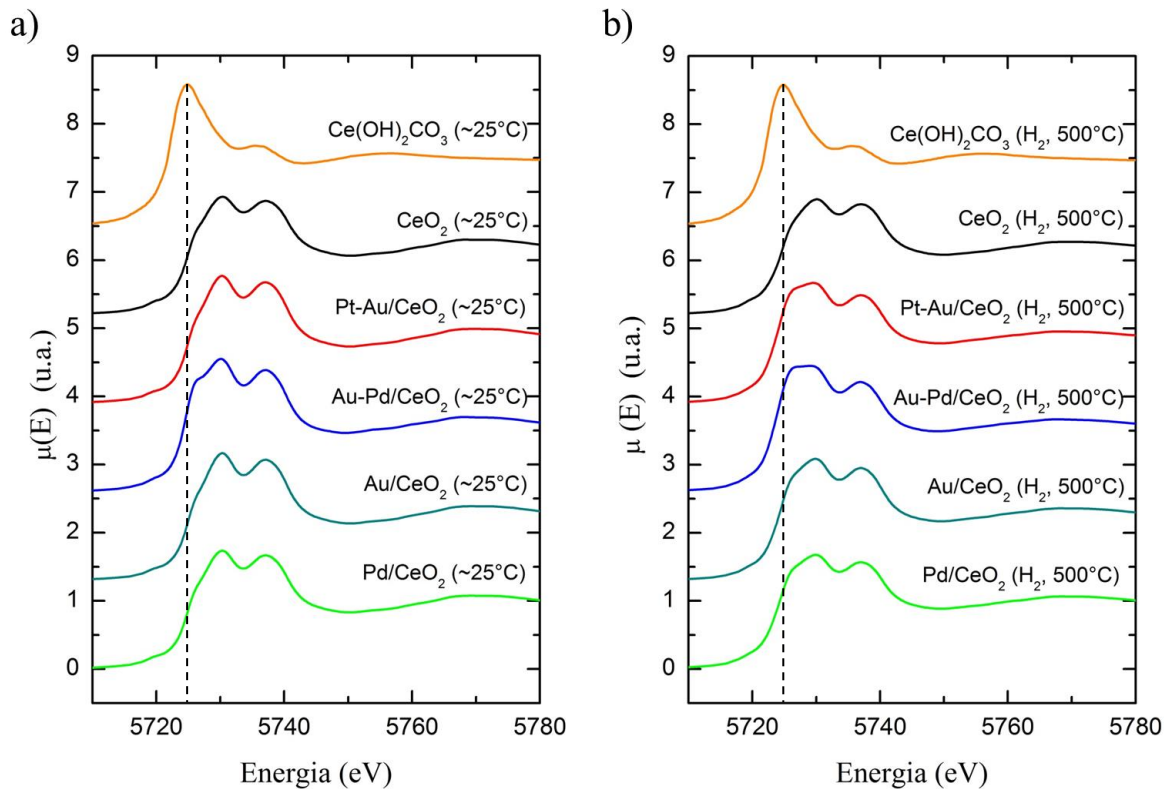


Figura 11: Região de XANES dos espectros de absorção medidos na borda L_{III} do Ce a) à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e b) à 500°C (durante tratamento térmico em atmosfera de H_2).

Para determinar de forma quantitativa a fração de Ce^{3+} em cada amostra antes e durante o tratamento térmico em atmosfera de H_2 , utilizou-se o método de análise proposto em [17]. Esse método consiste em ajustar a parte de interesse da região de XANES do espectro de absorção, entre a energia da borda de absorção até cerca de 20 eV após a borda, através de uma combinação linear dessa parte de interesse dos espectros de absorção que representam as componentes de Ce^{3+} e Ce^{4+} . Esses espectros são descritos por uma soma de funções arco-tangentes e lorentzianas. Uma função arco-tangente e duas funções lorentzianas estão associadas à componente de Ce^{4+} e uma função arco-tangente e uma função lorentziana, estão associadas à componente de Ce^{3+} . As funções lorentzianas representam transições para orbitais desocupados. Para a componente de Ce^{3+} , há apenas a transição eletrônica $2p_{3/2} \rightarrow (4f^1)5d$. Enquanto que para a componente de Ce^{4+} há duas transições eletrônicas: $2p_{3/2} \rightarrow (4fL)5d$ e $2p_{3/2} \rightarrow (4f^0)5d$, onde L indica que um elétron do orbital 2p do oxigênio é transferido para o orbital 4f do Ce. As funções arco-tangentes representam transições do orbital $2p_{3/2}$ para o contínuo [17].

Primeiramente, foi ajustada a região de XANES do espectro da amostra padrão de CeO_2 e de $\text{Ce(OH)}_2\text{CO}_3$, para determinar os parâmetros das funções utilizadas no ajuste (altura, forma e posição em energia das funções arco-tangentes e altura, largura e posição em energia das funções lorentzianas). Em seguida, foram ajustadas as amostras restantes, permitindo apenas que os parâmetros correspondentes à altura das funções arco-tangentes e lorentzianas variassem e fixando os outros parâmetros nos valores obtidos na análise dos padrões de Ce^{4+} e Ce^{3+} . Por fim, fez-se um ajuste fino permitindo que a largura e a posição em energia das funções lorentzianas variassem minimamente, cerca de 0,5 eV. Como exemplo, a Figura 12 apresenta a região de XANES do espectro de absorção da amostra de 50% Pt-Au/ CeO_2 à 500 °C sendo ajustada por essas funções.

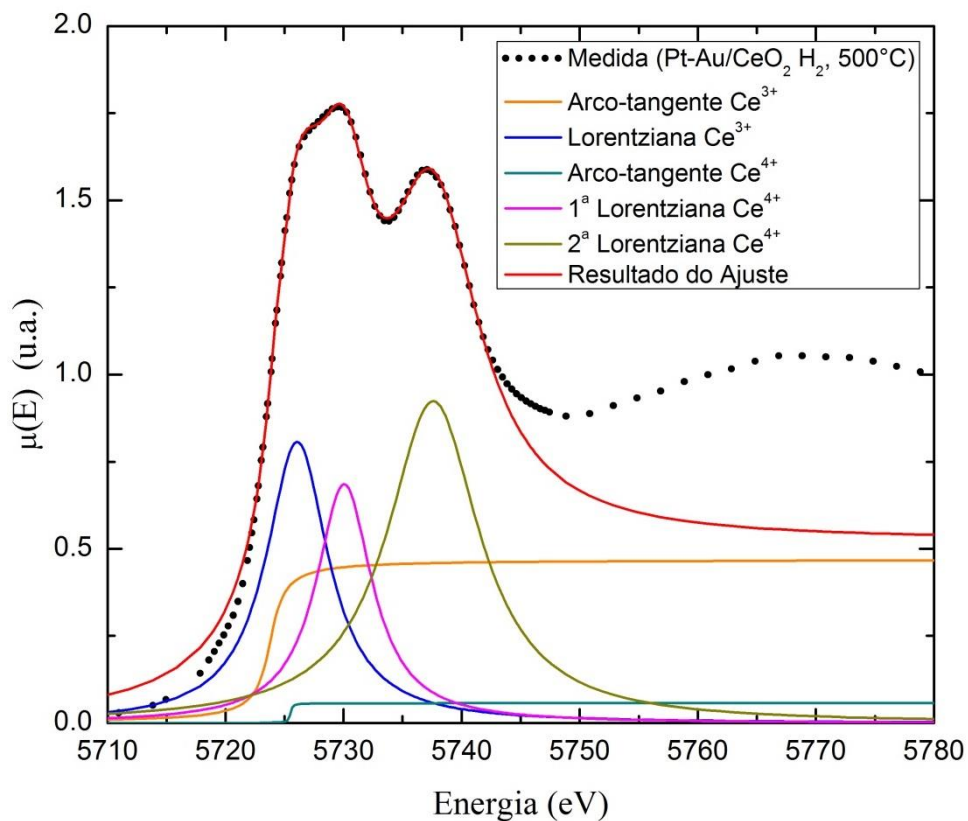


Figura 12: Funções arco-tangentes e lorentzianas referentes às componentes de Ce^{3+} e Ce^{4+} , cuja soma ajusta a região de XANES do espectro de absorção na borda L_{III} do Ce da amostra de 50% Pt-Au/ CeO_2 à 500 °C em atmosfera de H_2 .

A fração de Ce^{3+} , representada por Ξ , é determinada através da razão entre a área da função lorentziana associada à componente de Ce^{3+} e a área total das três funções lorentzianas somadas. Ou seja, se A_1 é a área da função lorentziana associada à componente de Ce^{3+} e A_2 e

A_3 são as áreas das outras duas funções lorentzianas (associadas com o Ce^{4+}), a fração de Ce^{3+} na amostra pode ser determinada através do ajuste apresentado acima pela seguinte equação:

$$\Xi = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3} \quad (7)$$

Para determinar a incerteza de Ξ , foram realizados vários ajustes para uma mesma amostra variando o intervalo em energia do ajuste. Isso foi realizado para todas as amostras. Fez-se uma média com o maior e menor valor de Ξ obtido dessa forma e determinou-se a incerteza como sendo a diferença dessa média com o menor valor de Ξ . Assim, a incerteza obtida para o valor de Ξ de cada amostra foi cerca de $\pm 0,005$. Entretanto, a incerteza proveniente da própria medida é maior do que essa incerteza obtida pelo ajuste. Então, considerou-se a incerteza típica de $\pm 0,05$ para o valor de Ξ .

O fator R^2 típico para os ajustes da região de XANES foi de 0,998. Os resultados obtidos para Ξ através desses ajustes são apresentados na Tabela 1. Observa-se que as amostras à temperatura ambiente, com exceção da amostra de 50% Au-Pd/CeO₂, apresentam um baixo Ξ . Já durante o tratamento térmico em atmosfera de H₂, o maior valor de Ξ é o da amostra de 50% Au-Pd/CeO₂, seguida de 50% Pt-Au/CeO₂, 50% Pd/CeO₂, 50% Au/CeO₂ e CeO₂. Esses resultados estão de acordo com a análise qualitativa realizada anteriormente. Com isso, pode-se dizer que o óxido de cério pode alcançar um maior valor de Ξ quando apresenta alguma nanopartícula metálica suportada e também que há indícios de que Ξ é dependente da composição metálica da nanopartícula suportada.

Amostra	Pd/CeO₂	Au/CeO₂	Au-Pd/CeO₂	Pt-Au/CeO₂	CeO₂
Ξ à ~25 °C	0,048 ± 0,05	0,046 ± 0,05	0,124 ± 0,05	0,045 ± 0,05	0,048 ± 0,05
Ξ à 500 °C	0,241 ± 0,05	0,212 ± 0,05	0,322 ± 0,05	0,286 ± 0,05	0,144 ± 0,05

Tabela 1: Resultado da fração de Ce^{3+} em cada amostra à temperatura ambiente (~25 °C) e à 500 °C (durante tratamento térmico) obtido através do ajuste da região de XANES.

Para a análise da região de EXAFS do espectro de absorção, primeiramente, utilizando o programa Origin 8, foi realizada a correção devido às fotoexcitações de multielétrons (MPE) [11] com os valores obtidos na Tabela 1 e, após, foi utilizado o procedimento padrão

de redução de dados [7], explicado na seção 2.1, através do pacote IFEFFIT [16]. Extraíram-se as oscilações de EXAFS $\chi(k)$ dos espectros de absorção normalizados e, para acentuar as oscilações presentes na região de mais alto número de onda, as oscilações de EXAFS foram multiplicadas por k^2 . A Figura 13 mostra as oscilações de EXAFS $k^2\chi(k)$ das amostras antes e durante o tratamento térmico e suas respectivas Transformadas de Fourier.

Observa-se que as oscilações de EXAFS $k^2\chi(k)$ de uma dada amostra à temperatura ambiente são menos amortecidas se comparadas com as oscilações à 500 °C da mesma amostra. Esse é um comportamento esperado, que é causado pela maior desordem térmica dos átomos devido ao aumento da temperatura das amostras. Esse fenômeno se reflete na largura e intensidade dos picos nas Transformadas de Fourier. Ou seja, oscilações mais amortecidas no espectro $k^2\chi(k)$ produzem picos mais largos e com menores intensidades em sua Transformada de Fourier. Como o pico mais intenso das Transformadas de Fourier corresponde a espalhamentos causados por átomos de oxigênio presentes na primeira camada ao redor de um átomo de Ce absorvedor, a intensidade desse pico depende, além da temperatura e da desordem estrutural, do número de coordenação para o espalhamento Ce-O dessa camada para uma dada amostra. Conforme a amostra torna-se reduzida, esse pico se apresenta menos intenso. Desse modo, observando esse pico nas Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS $\chi(k)$ medidas em uma mesma temperatura, pode-se ter um indicativo de qual amostra possui menos átomos de oxigênio na esfera de coordenação (amostra mais reduzida). Por exemplo, à temperatura ambiente, há um indicativo de que a amostra de 50% Au-Pd/CeO₂ apresenta-se mais reduzida que as outras, pois apresenta o pico correspondente ao espalhamento Ce-O da primeira camada menos intenso, concordando com os resultados obtidos anteriormente. Já à 500 °C em atmosfera de H₂, pela pequena diferença de intensidade dos picos da Transformada de Fourier entre as amostras, não se torna evidente qual amostra apresenta maior número de coordenação na primeira camada ao redor de um átomo de Ce absorvedor. No entanto, essa informação pode ser obtida com o ajuste das oscilações de EXAFS $\chi(k)$.

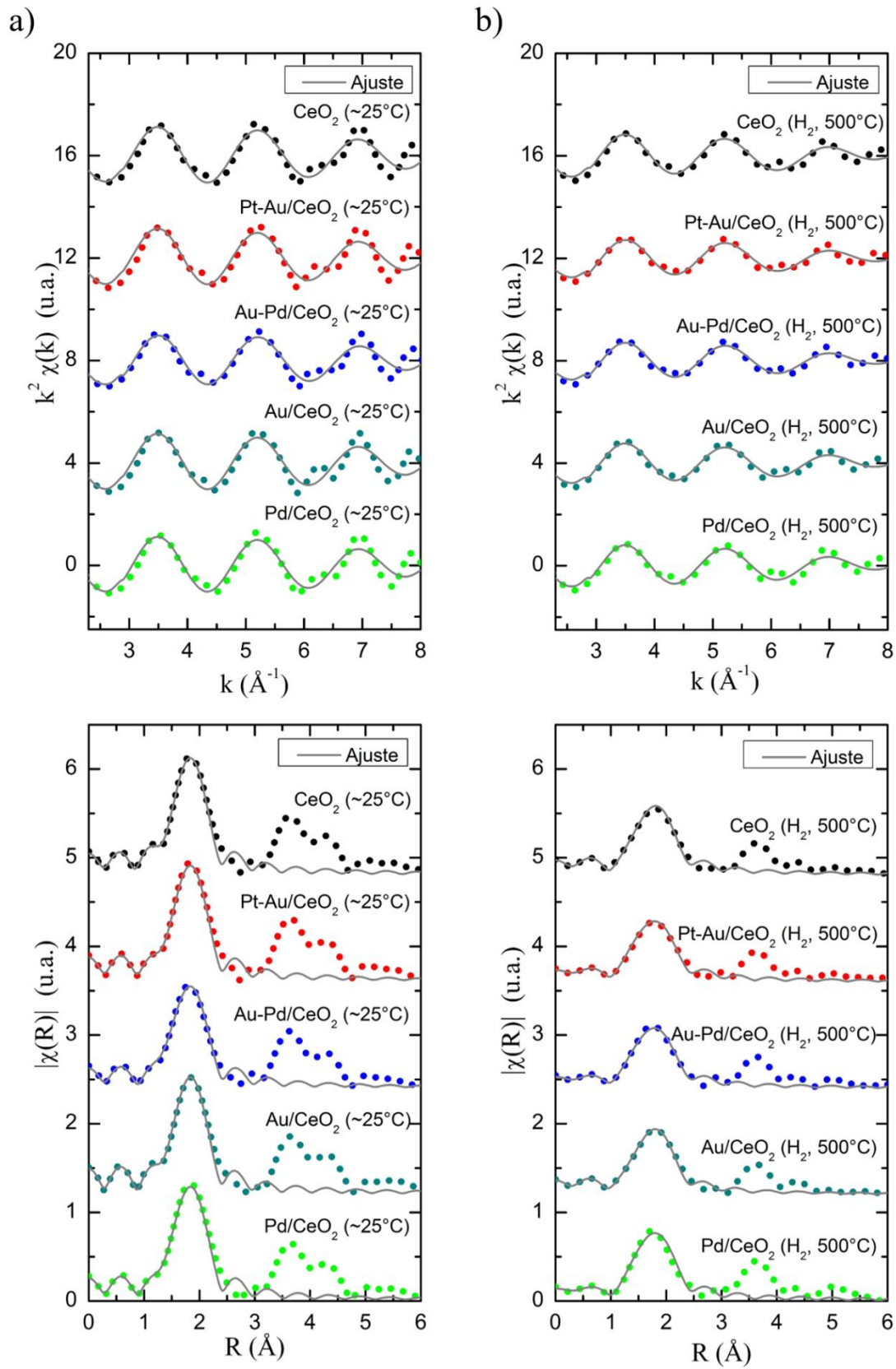


Figura 13: Oscilações de EXAFS $k^2 \chi(k)$ com suas respectivas Transformadas de Fourier e ajuste das medidas a) à $\sim 25^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente) e b) à 500°C (durante tratamento térmico em atmosfera de H_2).

A Transformada de Fourier das oscilações foi realizada utilizando uma janela Kaiser-Bessel com intervalo $\Delta k = 5,2 \text{ \AA}$. Essa janela seleciona a região de EXAFS nas oscilações presentes no espectro de absorção. Teoricamente, quanto maior esse Δk maior será a resolução da Transformada de Fourier, mas a razão sinal por ruído limita o intervalo útil para a análise. Os deslocamentos de fase e as amplitudes de espalhamento foram calculadas considerando um *cluster* de átomos de Ce e O de 10 \AA de raio de acordo com a estrutura cristalina do tipo fluorita do CeO_2 (Fig. 6) através do código FEFF8 [18]. O ajuste da região de EXAFS foi realizada apenas para a primeira esfera de coordenação do átomo de Ce e utilizando o método apresentado em [4]. Esse método considera que a amostra pode ser vista como sendo constituída de uma combinação de dois modelos. Um modelo corresponde à estrutura cristalina do CeO_2 tendo oito átomos de oxigênio e zero vacâncias na primeira esfera de coordenação do Ce. O outro modelo corresponde à estrutura cristalina do CeO_2 , mas tendo quatro átomos de oxigênio e quatro vacâncias na primeira esfera de coordenação do Ce. Assim, ajusta-se simultaneamente a primeira camada ao redor do átomo de Ce absorvedor de todas as amostras, tanto antes quanto durante o tratamento térmico em atmosfera de H_2 . Para isso, considera-se uma série de vínculos entre os parâmetros de ajuste. Esses vínculos são:

- Para todas amostras, o parâmetro S_o^2 foi fixado em um valor determinado (0,633) a partir do ajuste prévio da amostra padrão de CeO_2 .
- Para um mesmo modelo, os parâmetros ΔR e σ^2 são considerados os mesmos para todas amostras a uma mesma temperatura;
- Para um mesmo modelo, o parâmetro ΔR das amostras aquecidas é vinculado ao valor de ΔR das amostras à temperatura ambiente considerando efeito de dilatação térmica [19];
- O número de coordenação para as regiões com zero vacâncias e com quatro vacâncias para cada amostra é, respectivamente, $8(1-x_i)$ e $4x_i$, onde:

$$x_i = m_i a + b \quad (8)$$

sendo m_i a fração de Ce^{3+} presente na amostra i (obtida a partir da Tabela 1) e a e b são parâmetros obtidos através do ajuste e são os mesmos para todas amostras.

Além disso, foram utilizados dois parâmetros correspondentes à expansão de cumulantes [20], referentes ao 3° (c_3) e 4° (c_4) graus, iguais para todas as amostras aquecidas à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. O fator R do ajuste obtido foi menor do que 0,006, indicando a excelente qualidade do ajuste realizado. A Figura 13 mostra o resultado desse ajuste para as oscilações de EXAFS

$k^2\chi(k)$ e suas respectivas Transformadas de Fourier. Os valores obtidos com o ajuste das oscilações de EXAFS $k^2\chi(k)$ foram:

- Para todas amostras, obteve-se $a = 1,3 \pm 0,2$ e $b = -0,02 \pm 0,01$;
- Para as amostras à 500 °C, obteve-se $c_3 = 0,0004 \pm 0,0002$ e $c_4 = 0,00006 \pm 0,00005$;
- Para o modelo com nenhuma vacância, obteve-se $\Delta R = -0,043 \pm 0,002 \text{ \AA}$ e $\sigma^2 = 0,0021 \pm 0,0005 \text{ \AA}^2$ para as amostras a temperatura ambiente e $\Delta R = -0,031 \pm 0,004 \text{ \AA}$ e $\sigma^2 = 0,0074 \pm 0,0008 \text{ \AA}^2$ para as amostras à 500 °C;
- Para a região com quatro vacâncias, obteve-se $\Delta R = -0,12 \pm 0,02 \text{ \AA}$ e $\sigma^2 = 0,003 \pm 0,005 \text{ \AA}^2$ para as amostras a temperatura ambiente e $\Delta R = -0,11 \pm 0,02 \text{ \AA}$ e $\sigma^2 = 0,012 \pm 0,007 \text{ \AA}^2$ para as amostras à 500 °C;

Pode-se observar no resultado do ajuste das oscilações de EXAFS $k^2\chi(k)$ que para um determinado modelo os valores de ΔR e σ^2 aumentam com a temperatura, como esperado. Isso porque, com o aumento da temperatura, a desordem do sistema aumenta e ocorre dilatação térmica. Além disso, comparando as duas regiões a mesma temperatura, pode-se observar que o valor de ΔR é menor e o valor de σ^2 é maior para a região com quatro vacâncias. Isso ocorre porque, com o aumento do número de vacâncias, a distância entre os átomos diminui e causa maior desordem estrutural no sistema.

Através desse modelo, o número médio de átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação ao redor do átomo de Ce absorvedor pode ser calculado para cada amostra com a seguinte equação:

$$N_{Ce-O} = 8 - 4x_i \quad (9)$$

A Figura 14 apresenta o número médio de átomos de oxigênio obtido para cada amostra antes e durante o tratamento térmico.

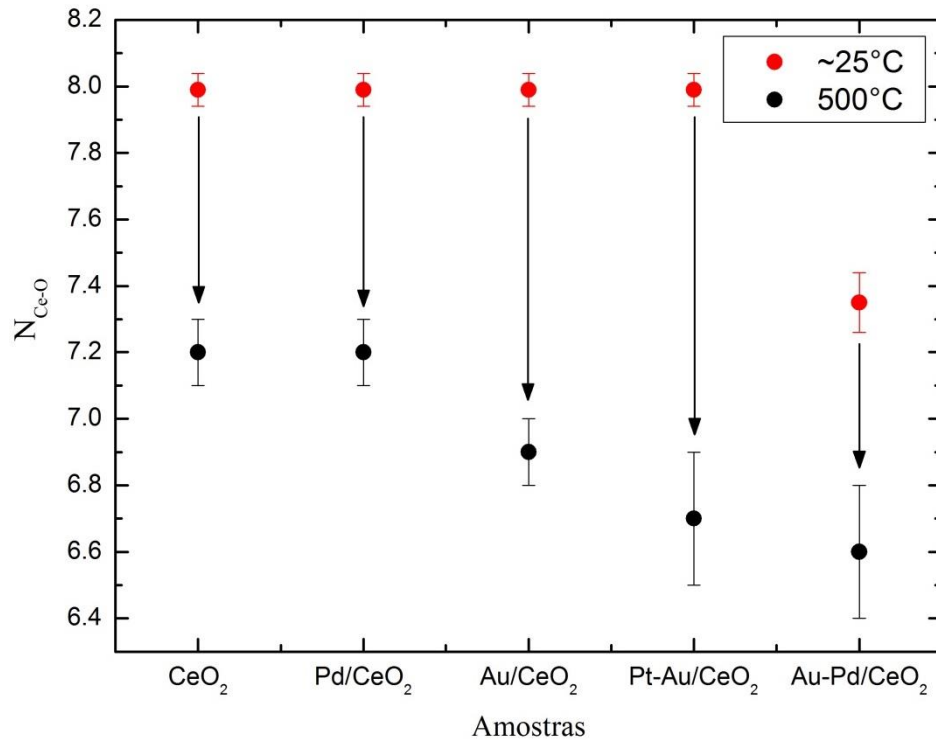


Figura 14: Número médio de átomos de oxigênio na esfera de coordenação ao redor do átomo de Ce absorvedor para as amostras à $\sim 25^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente) e à 500°C (durante tratamento térmico em atmosfera de H_2).

Como um menor número de átomos de oxigênio indica uma maior redução, observa-se na Figura 14 que o número médio de átomos de oxigênio em torno do Ce diminui com o tratamento térmico em atmosfera de H_2 à 500°C . Além disso, apesar das incertezas associadas, o número de coordenação $N_{\text{Ce-O}}$ apresenta a mesma tendência dos resultados obtidos pela análise da região de XANES, mostrados na Tabela 1. Por exemplo, a amostra de 50% Au-Pd/CeO₂, que se apresenta mais reduzida antes e durante o tratamento térmico em atmosfera de H_2 , apresenta um menor número médio de átomos de oxigênio nos dois casos. Dessa forma, fica claro que a natureza da nanopartícula metálica influencia na ordem atômica local em torno do átomo de Ce. Com o intuito de buscar um melhor entendimento de como as nanopartículas metálicas afetam a redução do suporte de óxido de cério, foram realizadas medidas de XAS resolvida no tempo *in-situ*.

As medidas de XAS resolvida no tempo (*Dispersive XAS in-situ*) foram realizadas na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no modo transmissão, na borda L_{III} do cério (5723eV) e em um intervalo de energia entre 5680 e 5990eV . Cada espectro foi obtido durante 4 segundos. Foi utilizada uma câmera CCD para detecção do feixe transmitido. As amostras foram preparadas na forma de pastilha com cerca

de 15 mg em massa e misturada com 40 mg de nitreto de boro (BN). O tratamento térmico consistiu em aquecer a amostra, a uma taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente (~25 °C) até 500 °C fazendo paradas de 15 minutos de duração em todas as temperaturas múltiplas de 100 °C, para a amostra alcançar equilíbrio térmico naquela temperatura. Assim como nas medidas de XAS *in-situ*, durante todo esse tratamento, houve a passagem de gás constituído de 5% de H₂ + 95% de He pela amostra, com fluxo de 290 ml/min. Um exemplo de medida realizada por essa técnica é mostrada na Figura 15, que apresenta os espectros de absorção medidos nas etapas de temperatura constante para a amostra de 50% Pt-Au/CeO₂. Nessa figura, o tempo é contado a partir do momento em que o gás começou a passar pela amostra à temperatura ambiente.

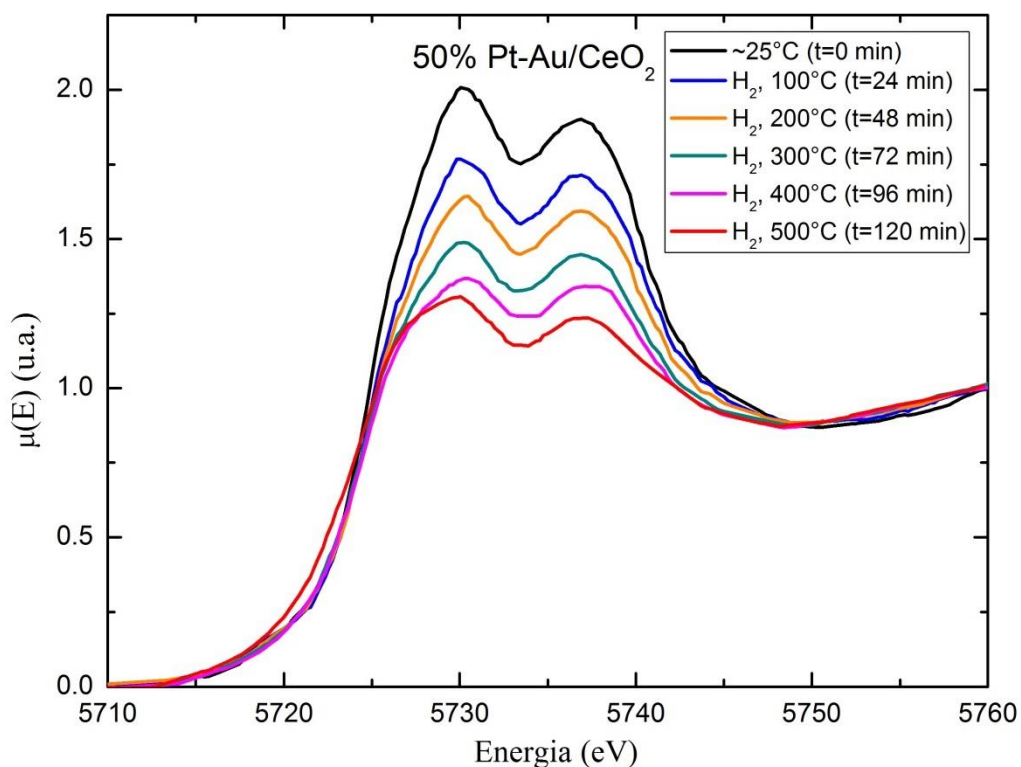


Figura 15: Conjunto de espectros de absorção para diferentes temperaturas da amostra 50% Pt-Au/CeO₂ medido com a técnica XAS Resolvida no Tempo *in situ*.

Observa-se na Figura 15 que a região em torno de 5730 eV se torna mais larga com o passar do tempo, ou seja, com o aumento da temperatura. Como já discutido anteriormente nas medidas de XAS *in situ*, essa mudança está relacionada com o aumento da fração de Ce³⁺ na amostra. Desse modo, nota-se que com a técnica de XAS resolvida no tempo *in situ*, pode-se estudar como a amostra muda seu estado de oxidação com o aumento da temperatura. Com

o intuito de determinar quantitativamente a fração de Ce^{3+} em função da temperatura para cada amostra, utilizou-se o primeiro espectro de absorção medido à temperatura ambiente e uma média dos dez últimos espectros de absorção medidos nas etapas de 15 minutos com temperatura constante, múltiplas de 100 °C, e analisou-se a região de XANES desses espectros com o método proposto em [17].

Com exceção da amostra 50% Au-Pd/CeO₂, observou-se que os valores de Ξ (não mostrados aqui) à temperatura ambiente e à 500 °C concordam com as frações de Ce^{3+} determinadas através dos espectros de absorção medidos pela técnica XAS *in situ*, mostradas na Tabela 1. A não concordância desses resultados para a amostra de 50% Au-Pd/CeO₂ corresponde ao fato dela já estar significativamente reduzida quando a medida de XAS *in situ* à temperatura ambiente foi realizada e o mesmo não ocorrer para a medida de XAS resolvida no tempo *in situ* à temperatura ambiente. Isso ocorre, provavelmente, devido a um efeito de envelhecimento da amostra que foi medida com XAS resolvida no tempo *in situ*. Observa-se também que essa amostra alcança uma maior redução à 500 °C para o caso em que ela já se apresentava significativamente reduzida à temperatura ambiente. Desse modo, conclui-se que a redução em H₂ para uma dada temperatura é dependente da fração inicial de Ce^{3+} .

Com os valores de Ξ das amostras para diferentes temperaturas, utilizou-se um modelo teórico baseado na equação de Arrhenius proposto em [21] para determinar a diferença entre a energia de ativação do processo de redução e a energia de ativação do processo de oxidação (ΔE) do CeO₂. Esse modelo, que foi proposto apenas para temperaturas a partir de 500 °C, considera que os processos de redução e oxidação no óxido de cério ocorrem simultaneamente. O modelo descreve a taxa de mudança da concentração de vacâncias de oxigênio em relação ao tempo como sendo a taxa em que o oxigênio deixa o CeO_{2- δ} (redução) menos a taxa com que o oxigênio recombina-se com o CeO_{2- δ} (oxidação). Além disso, é considerado que essa descrição só é válida para valores de δ menores que 0,35, pois para valores maiores o óxido de cério troca sua estrutura cristalina e a cinética da reação passa a ser outra. Com essa descrição, encontra-se uma condição de equilíbrio através da seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{\delta}{0,35-\delta}\right) = \frac{\Delta E}{RT} + \ln\left(P_{O_2}^{-n} \frac{A_{red}}{A_{ox}}\right) \quad (10)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura, A_{red} e A_{ox} são constantes e P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio na atmosfera ao redor da amostra. O valor de δ é obtido através do valor de Ξ com uma regra de três considerando que $\delta=0,5$ corresponde ao caso em que a amostra

apresenta 100% de Ce^{3+} ($\Xi=1$). Segundo a equação (10), se for construído um gráfico do logaritmo presente no lado esquerdo da equação em função do inverso da temperatura (T) será observada uma reta cujo coeficiente angular será proporcional a ΔE . Construindo esse gráfico com as informações obtidas com a técnica de XAS resolvida no tempo *in situ*, observa-se que não é possível ajustar uma única reta para todos os pontos, mas pode-se dividir esses pontos em dois grupos e ajustar uma reta em cada grupo. Em todas as amostras existem duas regiões de comportamentos lineares nesse gráfico, as quais são compatíveis com uma região entre a temperatura ambiente até 200 °C e outra região entre 300 °C e 500 °C. A Figura 16 apresenta os ajustes lineares realizados nesses dois grupos de pontos para as amostras.

Ajustes lineares considerando outros conjuntos de pontos também foram testados, mas todas as tentativas mostraram a mesma tendência nos resultados. Assim, os conjuntos de pontos escolhidos para realizar os ajustes lineares foram esses mostrados na Figura 16, de modo que todas as amostras apresentam um mesmo comportamento: dois intervalos de temperatura contemplando três pontos cada.

O intervalo de temperaturas menores pode ser considerado como correspondendo a um intervalo onde ocorrem processos de dessorção de moléculas e, nesse caso, o ΔE passa a ser interpretado como uma energia de dessorção (E_D). O grupo de temperaturas maiores corresponde ao processo de redução e, sendo assim, o ΔE continuará a ser empregado normalmente nesse caso. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos de E_D e ΔE para as amostras. As incertezas para esses valores ficam tipicamente em torno de 15% do valor obtido para E_D e ΔE .

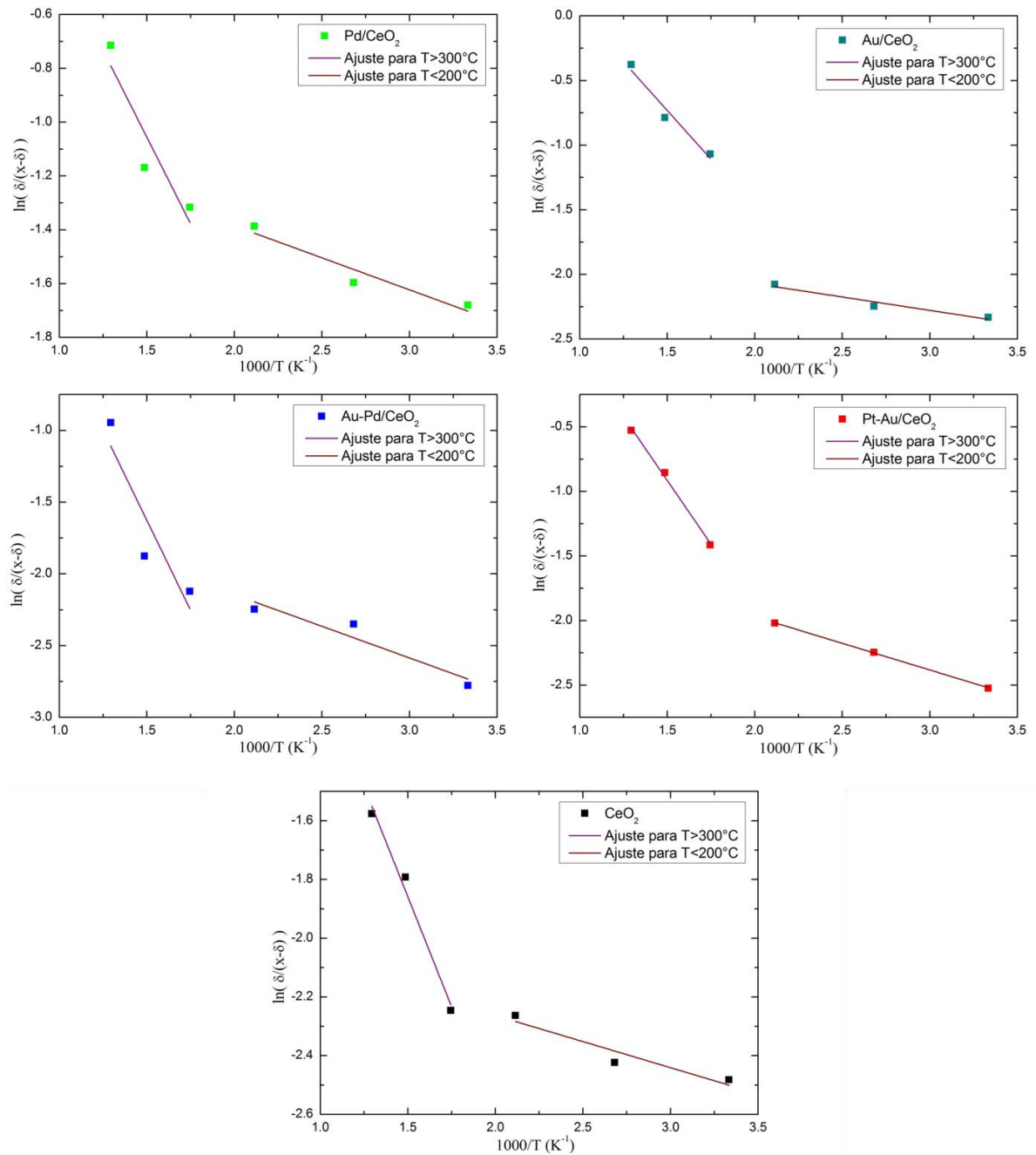


Figura 16: Ajuste linear realizado nos gráficos relacionando a fração de Ce^{3+} com a temperatura de acordo com o modelo teórico proposto em [21].

Amostra	Pd/CeO ₂	Au/CeO ₂	Au-Pd/CeO ₂	Pt-Au/CeO ₂	CeO ₂
E_D (kJ/mol)	2,0	1,7	3,7	3,43	1,5
ΔE (kJ/mol)	10,7	12,5	20,9	16,4	12,5

Tabela 2: Resultados obtidos para a energia de dessorção (E_D) e para ΔE das diferentes amostras estudadas.

Observando a Tabela 2, nota-se que os valores de E_D realmente correspondem a valores típicos de energia de desorção. Nota-se também que os valores de ΔE entre as amostras mudam significativamente, mas de forma aparentemente inconsistente. Esperava-se que as amostras que apresentam maior redução tivessem um valor menor de ΔE , mas isso não é observado. Ou seja, deve estar ocorrendo algum outro fenômeno que é responsável por essa aparente inconsistência. Para explicar esses resultados, pode-se imaginar um modelo em que todo o oxigênio que deixa o óxido de cério, devido ao processo de redução, forma uma atmosfera oxidante na superfície do suporte, possibilitando que haja recombinação do oxigênio com o óxido de cério. Nesse modelo, a nanopartícula suportada afetaria essa recombinação pela afinidade que possui com o oxigênio, mudando, dessa forma, a atmosfera oxidante existente na superfície do suporte. Esse modelo, apesar de não ter sido testado ou demonstrado, consegue explicar a dependência do ΔE e do estado de oxidação do óxido de cério com o tipo de nanopartícula suportada.

Outro modelo que também consegue explicar essa dependência é considerar que existe transferência de carga entre a nanopartícula e o suporte e, dessa forma, a nanopartícula interfere no estado de oxidação do óxido de cério. A transferência de carga depende da composição da nanopartícula e isso é refletido no quão reduzido o suporte se apresenta. Esse efeito é previsto teoricamente [6] e já foram observadas evidências de sua validade, que não serão mostradas aqui, através da análise dos espectros de absorção das bordas L_{II} e L_{III} do Au e da Pt. Apesar desse último modelo ter evidências de sua validade, não deve-se descartar o outro modelo sem uma investigação mais aprofundada.

Outro possível fator que influenciaria no valor de Ξ é o tamanho da nanopartícula suportada. Para determinar o tamanho médio dessas nanopartículas, primeiramente utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*). As medidas de TEM foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200 Ex II à temperatura ambiente. As amostras foram diluídas em etanol, na tentativa de dispersar as nanopartículas e, dessa forma, obter seu tamanho médio. Infelizmente, não foi possível dispersá-las suficientemente para obter a distribuição de tamanhos e, assim, calcular o seu tamanho médio. Além disso, o microscópio eletrônico de transmissão do CMM ficou parado durante um longo período para manutenção, tornando-se inviável a obtenção do tamanho das nanopartículas suportadas com essa técnica nesse momento. Assim, foi preciso encontrar

outra forma de estimar os tamanhos das nanopartículas. Como alternativa, utilizou-se a técnica de Difração de Raios X para esse fim.

2.2.2 Medidas de Difração de Raios X (XRD)

As medidas de XRD *ex-situ* foram realizadas em um intervalo 2θ de 20° à 100° , com um passo de $0,05^\circ$ e tempo de 0,4 segundos por ponto. Foi utilizada radiação característica Cu $K\alpha$ ($1,54056 \text{ \AA}$), com o sistema operando em 40 kV e 17.5 mA. As medidas de XRD foram realizadas antes e após o tratamento térmico em atmosfera redutora de H_2 utilizado nas medidas de XAS *in situ*. As Figuras 17 e 18 apresentam os difratogramas das amostras antes e após o tratamento térmico em atmosfera de H_2 , respectivamente, com seus picos identificados através do programa *Crystallographica Search-Match*.

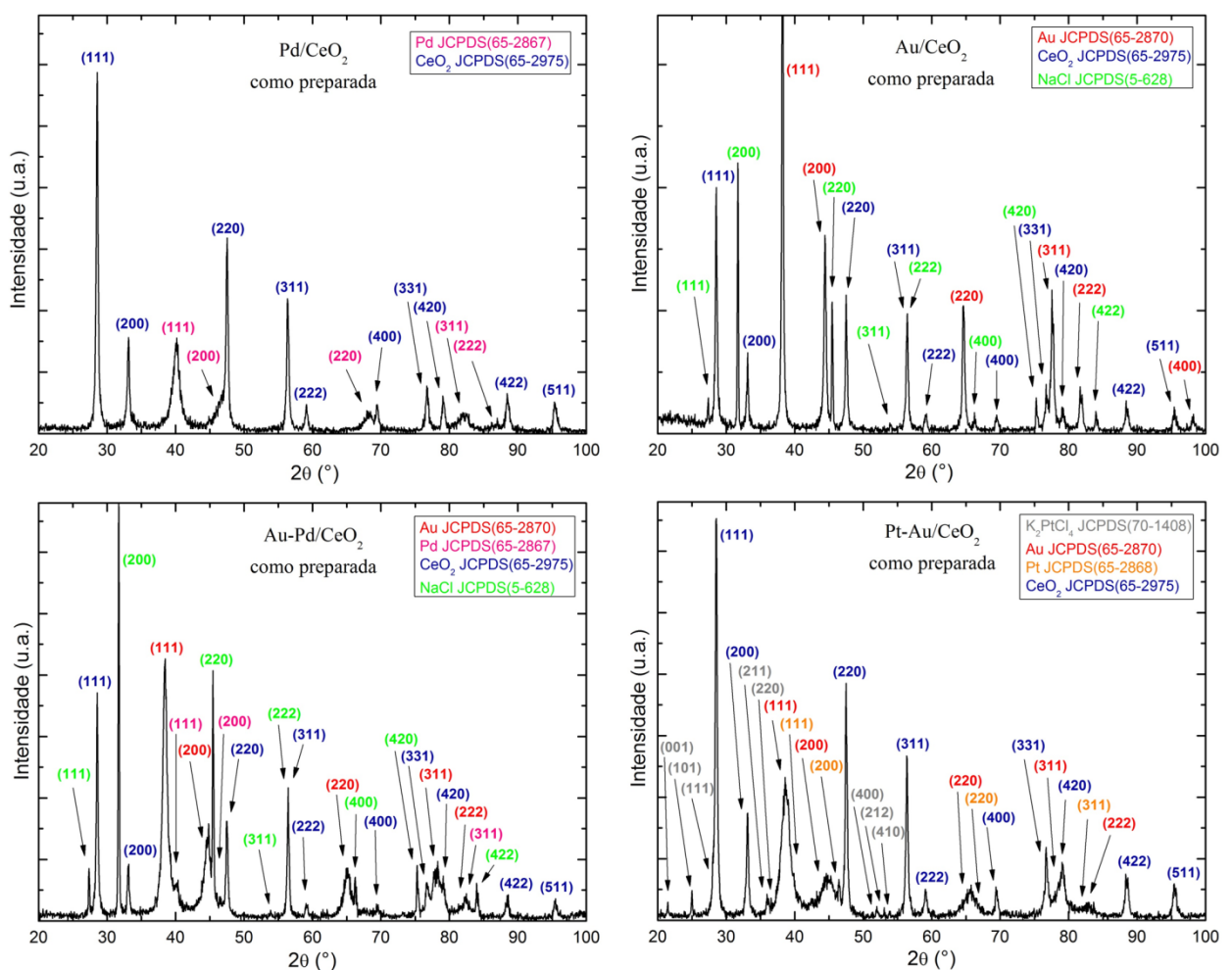


Figura 17: Difratogramas das amostras como preparadas.

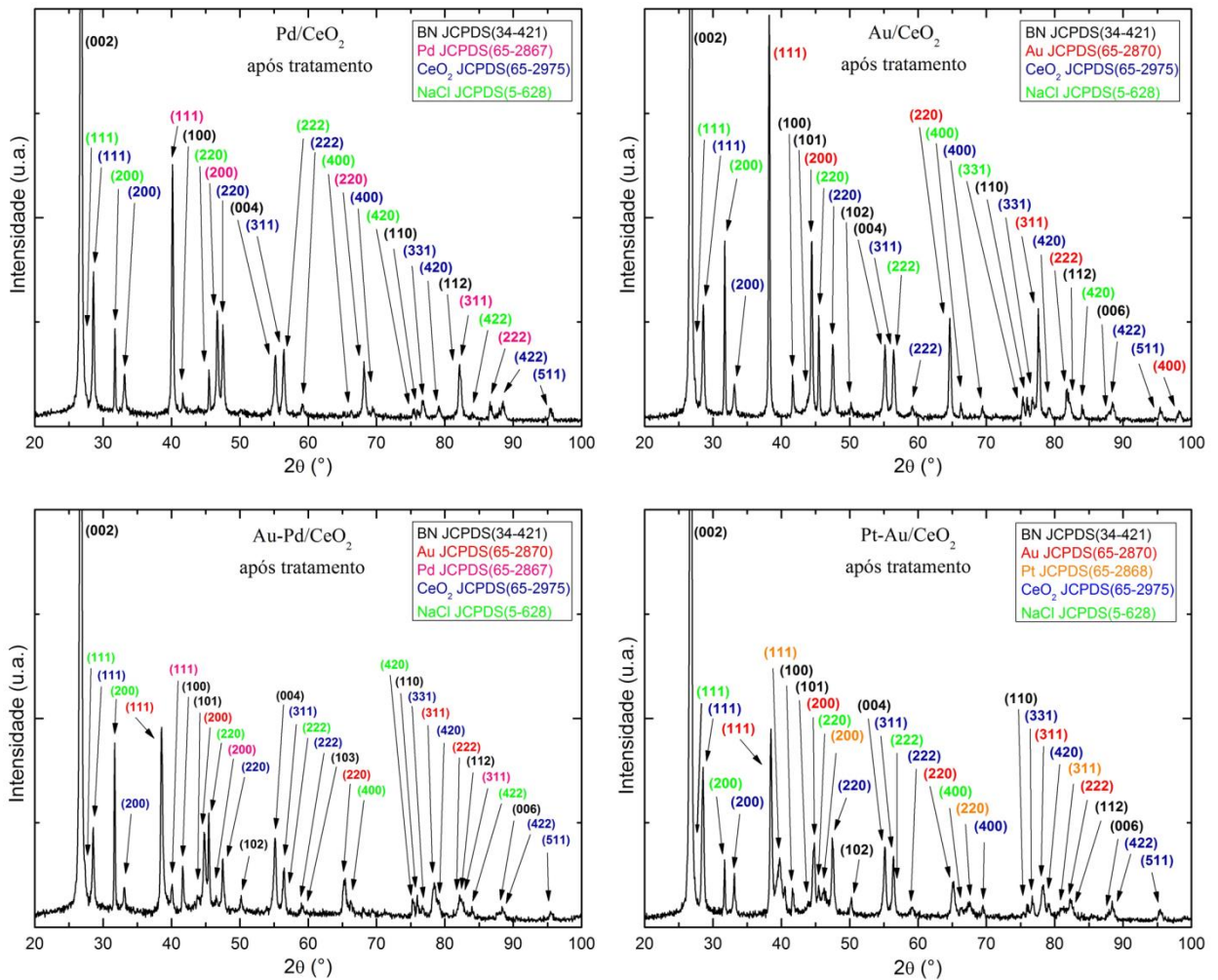


Figura 18: Difratomogramas das amostras após o tratamento térmico em atmosfera de H₂.

Nesses difratogramas pode-se observar, além das fases cristalinas do tipo fluorita referente ao óxido de cério e FCC referente aos metais que compõem as nanopartículas (Au, Pt e Pd), as reflexões de Bragg referentes ao nitreto de boro (BN) nas medidas após o tratamento térmico. Isto é esperado, pois a adição desse composto nas amostras fez parte do procedimento de preparação das amostras para tratamento térmico em atmosfera de H₂ durante as medidas de XAS *in situ*. Além disso, observam-se reflexões de Bragg referentes ao NaCl e à K₂PtCl₄, proveniente do processo de síntese.

Como não foi possível determinar o tamanho das nanopartículas suportadas através da técnica TEM, utilizou-se a Fórmula de Scherrer, apresentada na seção 2.1.3, para estimar esse tamanho. Supondo que as nanopartículas presentes nas amostras são esféricas, o tamanho calculado pela Fórmula de Scherrer corresponde ao diâmetro dessas nanopartículas. Para realizar esse cálculo, ajustou-se uma função lorentziana no pico mais intenso de cada metal

que compõe as nanopartículas de uma dada amostra. Os picos que não apresentavam intensidade suficiente para fornecer resultados significativos não foram ajustados. Foi o caso da Pt, nas amostras de 50% Pt-Au/CeO₂, e do Pd, nas amostras de 50% Au-Pd/CeO₂. Assim, foi possível determinar os parâmetros necessários para realizar o cálculo do diâmetro das nanopartículas. Os resultados são apresentados na Tabela 3. As incertezas nos tamanhos das nanopartículas foram calculadas através da propagação do erro do ajuste dos picos do difratograma com as funções lorentzianas.

Nanopartícula (Amostra)	Diâmetro como preparada (nm)	Diâmetro após tratamento (nm)
Au (Pt-Au/CeO ₂)	5 ± 1	26 ± 3
Au (Au-Pd/CeO ₂)	11 ± 3	24 ± 3
Au (Au/CeO ₂)	34 ± 3	39 ± 3
Pd (Pd/CeO ₂)	7 ± 1	31 ± 3

Tabela 3: Resultados para os tamanhos das nanopartículas suportadas sobre o óxido de cério através dos difratogramas das amostras antes e após o tratamento térmico em atmosfera de H₂.

Observa-se na Tabela 3 que o tamanho das nanopartículas aumenta após o tratamento térmico em atmosfera de H₂. Esse é um efeito esperado, pois com o aumento da temperatura, as nanopartículas ganham energia térmica e, assim, aumentam de tamanho. Observando os resultados da análise dos espectros de absorção medidos com XAS resolvida no tempo (Fig. 16), pode-se considerar que o processo de redução começa a ocorrer efetivamente a partir da temperatura de 300 °C. Nessa temperatura é razoável supor que as nanopartículas já estão significativamente aglomeradas. Assim, como os tamanhos são parecidos entre si após tratamento térmico, conclui-se que a diferença do valor de Ξ entre as amostras não deve ter sido causada por efeito do tamanho das nanopartículas suportadas.

3 CONCLUSÕES

Através das técnicas de análise apresentadas neste trabalho para estudar as propriedades de redução do óxido de cério ($\text{CeO}_{2-\delta}$) utilizado como suporte de nanopartículas metálicas, conclui-se que o óxido de cério reduz mais facilmente na presença de uma nanopartícula metálica suportada se comparado com o caso em que não há nanopartícula metálica suportada. Isso significa que a nanopartícula possui um papel fundamental na redução desse óxido. Além disso, pode-se dizer que a redução do óxido de cério é dependente da composição metálica da nanopartícula suportada. Dessa forma, é possível controlar o estado de oxidação do óxido de cério através da presença das nanopartículas, o que é de grande interesse para a indústria química.

4 BIBLIOGRAFIA

- [1] *Catalysis by Ceria and Related Materials*; A. Trovarelli; Ed.; Imperial College Press: London, Catalytic Science Series, 2002, Vol. 2
- [2] Martins, T. S. et al; *Quim. Nova* 2007, Vol. 30, No. 8, 2001-2006
- [3] Tauster, S. J. et al; *Science* 1981, 211, 1121–1125
- [4] Alayoglu, S. et al; *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 26608–26616
- [5] Matte, L. P. et al; *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 26459–26470
- [6] Tereshchuk, P. et al; *Phys.Chem.Chem.Phys* 2015, 17, 13520
- [7] *X-ray Absorption: Principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES in Chemical Analysis*; Chemical Analysis; Koningsberger, D. C., Prins, R. ,Ed. John Wiley & Sons: New York, 1988; Vol. 92
- [8] Sítio: http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=get&target=Newville_xas_fundamentals.pdf. Acesso em 20/05/2016
- [9] Sítio: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Attenuation_Coefficient_Iron.svg. Acesso em 30/06/2016
- [10] *Spectroscopy in Catalysis An introduction: Third, Completely Revised and Enlarged Edition*; J. W. Niemantsverdriet; Ed. WILEY-VCH, 2007
- [11] Gomilšek, J.P. et al; *Acta Chim. Slov.* 2004, 51, 23–32
- [12] Souza, R. A. et al; *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5445
- [13] Sítio: <http://lnls.cnpem.br/beamlines/xafs/beamlines/dxas>. Acesso em 20/05/2016
- [14] *Elements of X-Ray Diffraction; Second Edition*; B. D. Cullity; Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978
- [15] Dupont, J. et al; *Chemical Reviews* 2002, 102 (10), 3667
- [16] Newville, M.; *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, 8, 322
- [17] Takahashi, Y. et al; *Analytica Chimica Acta* 468 (2002) 345–354

- [18] Zabinsky, S. I. et al; *Phys. Rev. B* 1995, 52, 2995-3009
- [19] Mogensen, M. et al; *Solid State Ionics* 2000, 129, 63–94
- [20] Bunker, G.; *Nucl. Instrum. Methods* 1983, 207, 437–444
- [21] Bufin, B. et al; *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 24129–24137