

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado**

**CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS-
ESTRUTURAIS E REATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS
BIMETÁLICAS Pd_xCu_{1-x}**

**Marcus Vinicius Castegnaro
Orientador: Prof. Dr. Jonder Morais**

**Porto Alegre,
2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

**CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS-
ESTRUTURAIS E REATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS
BIMETÁLICAS Pd_xCu_{1-x}ⁱ**

Marcus Vinicius Castegnaro

Tese de doutorado realizada sob orientação do Prof. Dr. Jonder Moraes, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre
2017

ⁱ Trabalho financiado pela CAPES e pelo CNPq.

*Let's drink to the hard working people
Let's drink to the lowly of birth
Raise your glass to the good and the evil
Let's drink to the salt of the earth*

*Say a prayer for the common foot soldier
Spare a thought for his back breaking work
Say a prayer for his wife and his children
Who burn the fires and who still till the earth*

*And when I search a faceless crowd
A swirling mass of gray and black and white
They don't look real to me
In fact, they look so strange*

*Raise your glass to the hard working people
Let's drink to the uncounted heads
Let's think of the wavering millions
Who need leaders but get gamblers instead*

*Spare a thought for the stay-at-home voter
His empty eyes gaze at strange beauty shows
And a parade of the gray suited grafters
A choice of cancer or polio*

*And when I look in the faceless crowd
A swirling mass of grays and black and white
They don't look real to me
Or don't they look so strange*

*Let's drink to the hard working people
Let's think of the lowly of birth
Spare a thought for the rag taggy people
Let's drink to the salt of the earth*

(...)

*Salt of the Earth (The Rolling Stones)
Jagger/Richards*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que dedicaram seu tempo e seu esforço para que esse trabalho fosse realizado. Em especial, agradeço:

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e à UFRGS por possibilitarem a oportunidade de desenvolver esse trabalho, seja através do apoio financeiro ou pela disponibilização da infraestrutura necessária. Sou grato também aos professores e coordenadores do PGFís pelas disciplinas oferecidas pelo programa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro, provido através da bolsa de doutorado. Aproveito para agradecer à CAPES, pela oportunidade de realizar o estágio de doutorado sanduiche pelo programa PROBRAL.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Elétrons, cuja infraestrutura foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho. Aproveito para agradecer aos amigos e colegas do laboratório (Adriana, Alex, Andreia, Antônio, Jéssica, Jocenir, Vagner e Willian) pela parceria nesses últimos anos, seja no laboratório, nas longas noites em claro nos tempos de linha, ou, simplesmente no tradicional almoço seguido por um cafezinho. Agradeço também por tudo que eles me ensinaram nesses anos de convivência diária.

Ao Prof. Jonder, pela orientação, assim como por toda sua colaboração e esforço para que esse trabalho fosse possível. Agradeço também pela sua confiança, amizade e pela dedicação nesses últimos anos e por tudo que aprendi na sua companhia.

Aos professores Maria do Carmo Martins Alves e Fabiano Bernardi pela ajuda na idealização, planejamento e execução desse projeto, bem como na aquisição, tratamento e discussão dos dados.

Ao Dr. Benjamin Balke pela co-orientação no estágio sanduíche na Johannes Gutenberg Universität (Mainz, Alemanha) e, acima disso, pela ajuda, amizade e pelos bons momentos que passamos juntos. Aproveito para agradecer ao Benny, à Elisabeth Rausch e aos companheiros da Breidenbacherstraße, 4 por tornar mais agradável meu tempo longe de casa.

Ao Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids (Dresden, Alemanha), em especial ao Dr. Gerhard Fecher e à Dra. Siham Ouardi, por me acolher tão gentilmente no MPI e por viabilizarem a preparação das referências utilizadas neste trabalho.

Ao CNPEM pelo apoio financeiro nas inúmeras viagens para Campinas e por disponibilizar sua excelente estrutura. Ao LNLS pela oportunidade de trabalhar em suas

instalações e aos técnicos e físicos de linha pela ajuda durante as medidas e por tudo que pude aprender durante cada um dos tempos de linha. Aproveito para pedir desculpas pelas inúmeras vezes que quase transformamos o síncrotron em uma grande câmara de gás nazista com nossos gases reacionais insistindo em vazar. Ao LNNano pelo treinamento de operação do JEM-3010 URP e por disponibilizá-lo para as medidas de HRTEM.

Ao CMM - UFRGS e sua equipe por tornar viáveis as medidas de TEM e pela excelente convivência nos últimos anos. Ao Sr. Otelo, pelas medidas, sempre cuidadosas e bem feitas, de XRD. Ao Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS por disponibilizar o JIB-4500 para as medidas de SEM-EDS. Ao Prof. Marcos Vasconcellos e ao Júlio Schoffen pela ajuda no planejamento e execução das medidas e na interpretação dos resultados. Ao Laboratório de Implantação Iônica e seu pessoal. Ao pessoal das oficinas mecânica, eletrônica, do LII, e de vidros do IF-UFRGS pelo sempre solícito e eficiente apoio técnico.

Agradeço também aos membros da banca, pela revisão cuidadosa e avaliação da tese.

Por fim, mas com muito carinho, agradeço também àqueles que não atuaram diretamente na execução do trabalho, mas que têm sido fundamentais na minha vida:

À Aline, minha namorada e grande amiga, cujo amor, carinho, apoio e companhia são essenciais para mim e têm tornado os últimos anos muito agradáveis e felizes. Obrigado por estar sempre ao meu lado.

A minha mãe, Ines, sem o esforço e amor da qual não poderia nem sonhar em um dia fazer o que faço e que tanto me dá prazer. Agradeço também pelo apoio de toda minha família.

Aos meus amigos, que muito ajudam na manutenção (ou perda?) da minha sanidade.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidas e caracterizadas nanopartículas (NPs) mono e bimetálicas $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x = 1, 0,7, 0,5, 0,3, 0$). A forma, as dimensões e a cristalinidade das NPs isoladas foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM e HRTEM). Adicionalmente, estas foram suportadas em carbono Vulcan a fim de obter catalisadores heterogêneos ($\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$), cujas propriedades eletrônicas e estruturais foram sondadas por uma associação de técnicas complementares. Entre elas, a difração de raios-X (XRD) e a absorção de raios-X (XAS) foram fundamentais para verificar, para os casos bimetálicos, a formação de nanoligas metálicas com composições próximas às esperadas. Além disso, medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, XPS, indicaram mudanças em função da composição na estrutura eletrônica dos átomos de Pd e de Cu presentes nas superfícies das amostras, sendo as mudanças mais pronunciadas nos níveis eletrônicos de valência do que nos níveis de caroço. Das análises por XPS, também se verificou que a quantidade de oxigênio ligado a ambos os metais é inversamente proporcional à concentração de Pd presente nas amostras como preparadas. A reatividade dos sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$ durante processos sob atmosfera redutora (CO , monóxido de carbono) e oxidante (ar sintético) foi avaliada através de medidas de XAS *in situ* na borda K do Cu. Foi possível observar diferenças nas cinéticas de redução dos átomos de Cu de cada uma das amostras durante a reação com CO , sendo que a redução mostrou-se tão mais rápida quanto mais ricas em Pd são as amostras. Durante a reação com ar sintético, também se observou que o comportamento das amostras é fortemente influenciado pela composição. Da correlação entre os resultados da caracterização eletrônica e o comportamento das amostras em condições reacionais, inferiu-se que as amostras cujas bandas de valência estão mais ligadas apresentaram interações mais intensas com átomos de oxigênio.

ABSTRACT

In the present work, Pd_xCu_{1-x} (x = 1, 0,7, 0,5, 0,3, 0) nanoparticles (NPs) were prepared and characterized. The size, shape and crystallinity of the isolated NPs were probed by transmission electron microscopy (TEM and HRTEM). Additionally, the NPs were supported on Vulcan in order to prepare heterogeneous catalysts (Pd_xCu_{1-x} /C), whose electronic and structural properties were probed by an association of experimental techniques. Among them, X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption (XAS) were fundamental to prove, for the bimetallic cases, the formation of nanoalloys with compositions close to those expected. The X-ray photoelectrons spectroscopy (XPS) measurements indicated that the electronic structure of the Pd and Cu atoms within the samples' surfaces depends on the NPs' compositions. Moreover, the compositional effects proved to be more intense in the valence levels than in the core levels. Also from XPS data, it was verified that the amounts of oxygen atoms bonded to both Pd and Cu atoms is inversely proportional to the concentration of Pd present in the sample. The reactivity of the Pd_xCu_{1-x}/C systems during reactions under reducing (CO, carbon monoxide) and oxidant (synthetic air) atmospheres was evaluated by *in situ* XAS measurements at the Cu K edge. It was possible to observe that each sample presented different kinetics of reduction of the Cu atoms during the reaction with CO, and the reduction proved to be as faster as Pd-richer is the sample. During the reaction with synthetic air, it was also observed that the behaviour of the samples is strongly influenced by the composition. From the correlation between the results of the electronic characterization and the behaviour of the samples under reaction conditions, it was inferred that the samples whose valence bands are more bonded showed more intense interactions with oxygen atoms.

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
SUMÁRIO.....	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS.....	15
OBJETIVOS E PROPOSTA DE TRABALHO	17
1. INTRODUÇÃO	19
1.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS. 19	
1.2 VIAS DE PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	20
1.3 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS, SUAS APLICAÇÕES E A INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES.....	23
1.4 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS PdCu	28
2. METODOLOGIA DE TRABALHO	30
2.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	30
2.1.1 Nanopartículas de Pd.....	30
2.1.2 Nanopartículas de Cu	31
2.1.3 Nanopartículas bimetálicas	32
2.1.4 Preparação dos sistemas suportados: Pd _x Cu _{1-x} /C.....	32
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
2.2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X.....	33
2.2.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	41
2.2.2.a Medidas de XAS – bordas K do Pd e do Cu	47
2.2.2.b Medidas de XANES in situ – borda K do Cu	48
2.2.3 Demais Técnicas de Caracterização Utilizadas.....	52

2.2.3.a	<i>Difração de Raios-X</i>	52
2.2.3.b	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	54
2.2.3.c	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	58
2.2.3.d	<i>Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford</i>	59
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
3.1	TAMANHO, FORMA E CRISTALINIDADE DAS NANOPARTÍCULAS Pd_xCu_{1-x}	60
3.2	MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS Pd_xCu_{1-x}/C	66
3.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS SISTEMAS Pd_xCu_{1-x}/C	69
3.3.1	Difração de Raios-X	70
3.3.2	Medidas de XAS das amostras como preparadas	73
3.4	AMBIENTE QUÍMICO DE SUPERFÍCIE E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS SISTEMAS Pd_xCu_{1-x}/C	82
3.5	REATIVIDADE DOS SISTEMAS Pd_xCu_{1-x}/C	91
4.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	121
	PRODUÇÃO DO AUTOR DURANTE O DOUTORADO	122
	ANEXOS	126
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relação entre o tamanho de uma NP de Pd e o número de átomos na sua superfície. Adaptado de [3,4].	20
Figura 2. Relação entre o centro da banda d e a energia de ligação do O ₂ dissociado sobre algumas superfícies monocristalinas e de NPs com estrutura tipo <i>core-shell</i> . Adaptado de [50].	25
Figura 3. Possíveis arranjos dos átomos de dois metais em NPs. Adaptado de [57].	27
Figura 4. Fração percentual de H ₂ O formada (medida direta da atividade catalítica) durante as reações feitas com NPs de Pt e NPs bimetálicas de Pt e Ru com diferentes arranjos atômicos. Adaptada de [59].	28
Figura 5. Intensidade de fotoemissão de uma liga Pd-Cu padrão, apresentada em função de E _k (eixo superior) e E _b (eixo inferior).	36
Figura 6. Intensidade de fotoemissão do nível 3d do Pd presente na superfície da liga Pd-Cu padrão.	37
Figura 7. Intensidade de fotoemissão do nível 2p do Cu de uma chapa metálica e de CuO....	38
Figura 8. Caminho livre médio inelástico (Λ) em função da energia cinética dos elétrons para diferentes materiais. A curva contínua representa a previsão teórica enquanto os pontos são dados experimentais para alguns elementos. Adaptado de [84].	39
Figura 9. Representação esquemática do coeficiente de absorção de raios-X em função da energia dos fótons incidentes. Figura adaptada de 88.	43
Figura 10. Coeficiente de absorção normalizado na borda K do Cu, medido em uma folha de Cu metálico. Na figura, estão indicadas as regiões de XANES e EXAFS.	44
Figura 11. Coeficiente de absorção normalizado da região de XANES da borda K do Cu, medido em padrões de Cu metálico, Cu ₂ O e CuO.	45
Figura 12. Configuração experimental utilizada nos experimentos de XAS envolvendo reações com gases.	49
Figura 13. Condições experimentais utilizadas na primeira sequência de experimentos de XANES <i>in situ</i> na borda K do Cu.	50
Figura 14. Condições experimentais utilizadas nos experimentos de XANES e EXAFS <i>in situ</i> na borda K do Cu durante reações de redução e oxidação das amostras Cu/C, Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C e Pd _{0,7} Cu _{0,3} /C. Espectros de XANES foram coletados nas rampas de aquecimento, bem como nos platôs das etapas envolvendo CO e ar sintético. Espectros mais longos, para análise das oscilações de EXAFS foram adquiridos nos instantes indicados com estrelas.	51

Figura 15. Representação da difração de raios-X por dois planos cristalinos separados por uma distância d . [Retirada de 96].	53
Figura 16. Esquema do microscópio JEM 2010. Imagem retirada do material do curso teórico de TEM do CME-UFRGS.	55
Figura 17. Representação esquemática da interação do feixe de elétrons com uma amostra fina.	56
Figura 18. Micrografia representativa das NPs de Pd. A curva contínua no histograma foi utilizada para obter o tamanho médio e a largura da distribuição.	60
Figura 19. Micrografia representativa das NPs de Cu. A curva contínua no histograma foi utilizada para obter o tamanho médio e a largura da distribuição.	61
Figura 20. Micrografias representativas e distribuições de diâmetros das NPs bimetálicas. As curvas contínuas no histograma foram utilizadas para obter o tamanho médio e a largura da distribuição.	62
Figura 21. Micrografias de HRTEM de NPs do sistema Pd_xCu_{1-x} e suas respectivas Transformadas de Fourier.	64
Figura 22. Análise composicional por TEM-EDS das NPs de bimetálicas do sistema Pd_xCu_{1-x} .	65
Figura 23. Imagens obtidas a partir dos sinais de elétrons secundários (esquerda), e de elétrons retroespalhados no modo composicional (direita), provenientes da mesma região da amostra $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$.	66
Figura 24. Imagens de TEM de duas regiões da amostra $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$.	67
Figura 25. Mapas de composição da mesma região da Figura 23 (amostra $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$). As imagens foram obtidas a partir da soma dos sinais de emissão de raios-X característicos do Pd (linhas de emissão L, em vermelho), Cu (linhas K, em verde) e C (linhas K, em azul). Os demais tons são resultado da sobreposição das cores de cada elemento. A título de comparação a imagem de SE é rerepresentada.	68
Figura 26. Padrões de difração de raios-X das amostras do sistema Pd_xCu_{1-x}/C . As linhas tracejadas verticais indicam as posições dos picos correspondentes aos planos das referências obtidas na base de dados cristalográficos ICSD.	70
Figura 27. Espectros de XANES da borda K do Pd (a) e da borda K do Cu (b) das amostras como preparadas. Também são mostrados os espectro das referências: Cu^0 e CuO (borda K do Cu) e Pd^0 (borda K do Pd).	73
Figura 28. Borda K do Pd: (a) Comparação entre o espectro de XANES da amostra $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$ e os espectros calculados utilizando dois tamanhos de clusters com mesma composição; (b) Espectros de XANES calculados para clusters de 5 Å e composição variada.	75

Figura 29. Borda K do Cu: Comparação entre o espectro de XANES da amostra Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C como preparada e após passar por processo de redução, e os espectros calculados utilizando dois tamanhos de clusters com mesma composição.....	76
Figura 30. Borda K do Pd: (a) Sinais de EXAFS e (b) transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS da referência metálica e da amostra Pd/C. As linhas contínuas representam os ajustes realizados.....	77
Figura 31. Borda K do Pd: Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS das amostras Pd _x Cu _{1-x} /C. As linhas contínuas representam os ajustes realizados.....	78
Figura 32. Distribuição atômica na camada de coordenação do Pd: Variação dos números de coordenação total (N _{Pd-M}), e parciais N _{Pd-Pd} e N _{Pd-Cu} para as amostras contendo Pd.....	80
Figura 33. Esquema da relação do parâmetro de Cowley e a homogeneidade de um sistema bimetálico A-B. Modificado de [106].....	81
Figura 34. Espectros de XPS das amostras bimetálicas do sistema Pd _x Cu _{1-x} /C.	83
Figura 35. Espectros de XPS da região Cu 2p _{3/2} das amostras Pd _x Cu _{1-x} /C (x = 0, 0,3, 0,5 e 0,7). Os círculos representam os dados experimentais. A linha contínua preta representa a soma das componentes químicas Cu-M (azul) e Cu-O (vermelho) usadas nos ajustes. A linha contínua cinza é o background do tipo Shirley. As linhas tracejadas marcam a E _b das componentes químicas Cu-M e Cu-O como medidas para a amostra Cu/C.	84
Figura 36. Espectros de XPS da região Pd 3d das amostras Pd _x Cu _{1-x} /C (x = 0,3, 0,5, 0,7 e 1). Os círculos representam os dados experimentais. A linha contínua preta representa a soma das componentes químicas Pd-M (azul) e Pd-O (vermelho) e do satélite tipo shake-up (verde) usadas nos ajustes. A linha contínua cinza é o background do tipo Shirley. As linhas tracejadas marcam a E _b das componentes como medidas para a amostra Pd/C.....	86
Figura 37. Dependência com a concentração de Cu dos deslocamentos das E _b dos níveis Pd 3d (esquerda) e Cu 2p (direita) em relação àquelas observadas para as amostras Pd/C e Cu/C, respectivamente.....	87
Figura 38. Dependência com a concentração de Cu da razão das áreas das componentes M-M e M-O (M = Cu, Pd).	87
Figura 39. Espectros de fotoemissão da região da banda de valência das amostras Pd _x Cu _{1-x} /C. O nível de Fermi está marcado com a linha tracejada vertical.....	89
Figura 40. Deslocamentos do nível Pd 3d _{5/2} e da BV com relação os valores de E _b medidos para a amostra Pd/C.....	90
Figura 41. Espectros de XANES das amostras como preparadas (a), e após a reação com CO (b). São apresentados também os espectros das referências CuO (somente em (a)) e Cu ⁰	92
Figura 42. Evolução dos espectros de XANES na borda K do Cu das amostras Cu/C (esquerda) e Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (direita), durante o aquecimento das amostras sob fluxo de CO. Nos	

gráficos, estão identificados: os espectros adquiridos para as amostras como preparadas a temperatura ambiente (marcado como 25°C); os espectros adquiridos após o tratamento a 75°C sob fluxo de CO (marcado como 75°C); os espectros adquiridos a 450°C (marcado como 450°C). 94

Figura 43. Exemplo das combinações lineares feitas para ajuste dos espectros coletados a 250°C para as amostras Cu/C (a) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (b). Os círculos representam os dados experimentais e as curvas pretas representam os melhores ajustes obtidos. As curvas em cinza representam as componentes utilizadas em cada combinação linear: $C_i\mu^{inicial}$ (cinza claro) e $C_f\mu^{final}$ 94

Figura 44. Evolução dos espectros de XANES na borda K do Pd das amostras Pd/C (esquerda) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (direita), durante o aquecimento das amostras sob fluxo de CO. Nos gráficos, estão identificados: os espectros adquiridos para as amostras como preparadas a temperatura ambiente (marcado como 25°C); os espectros adquiridos após o tratamento a 75°C sob fluxo de CO (marcado como 75°C); os espectros adquiridos a 450°C (marcado como 450°C). 95

Figura 45. Borda K do Pd: comparação dos espectros de XANES coletados antes das reações e ao atingir 450°C, para as amostras Pd/C (esquerda) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (direita). 96

Figura 46. Dependência da fração metálica, dada por C_f , em função da temperatura durante as reações realizadas com as diversas amostras do sistema Pd_xCu_{1-x}/C..... 97

Figura 47. Relação entre a temperatura em que a redução total é atingida e a energia de ligação do centro da banda de valência das amostras Pd_xCu_{1-x}/C..... 98

Figura 48. Espectros de XANES da borda K do Cu coletados durante o processo de redução com CO realizado com as amostras Cu/C, Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C. No gráfico de cada amostra, estão identificados os espectros utilizados nas CLs ($\mu^{inicial}$ e μ^{final}) e o espectro obtido a 450°C..... 99

Figura 49. Dependência da fração metálica, dada por C_f , em função da temperatura durante as reações realizadas com as amostras Cu/C, Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C..... 100

Figura 50. Módulos das TFs dos sinais de EXAFS pesados em k^2 das amostras Cu/C (a), Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (b) e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C (c) em seus estados como preparado (CP) e após a reação com CO (após CO). Nos gráficos, cada curva contínua é o melhor ajuste obtido para os dados experimentais, representados por círculos. A título de comparação, a TF da folha de Cu foi mantida em todos os gráficos. 101

Figura 51. Comparação entre os módulos das TFs da amostra Cu/C como preparada e de algumas referências. 101

Figura 52. (a) Espectros de XANES da borda K do Cu coletados durante a reação com ar sintético realizada com a amostra Cu/C. As curvas destacadas em cinza, verde, vermelho e cinza escuro são, respectivamente, os espectros da amostra após a redução com CO, da

amostra a 350°C, da amostra ao atingir 450°C, e da amostra após 40 minutos de exposição ao ar a 450°C. Na parte de baixo, aparecem os espectros selecionados na figura superior e, ao lado, os espectros de três referências.	104
Figura 53. Evolução dos coeficientes lineares utilizados nas CLs dos espectros de XANES durante o tratamento em ar sintético da amostra Cu/C. No gráfico, estão identificadas as etapas de aquecimento até 450°C e de temperatura constante (450°C).	105
Figura 54. Esquema da evolução da amostra Cu/C durante a reação com ar sintético. Três estágios estão representados: quando a oxidação ainda não é significativa (até temperaturas próximas a 50°C); quando a oxidação progressiva atinge seu máximo (cerca de 330°C); e quando a amostra participa do processo de redução parcial (para temperaturas maiores do que 350°C).	106
Figura 55. Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS na borda K do Cu da amostra Cu/C nas diversas etapas do experimento. As curvas contínuas são os ajustes obtidos. As temperaturas de aquisição de cada etapa estão indicadas na figura.	107
Figura 56. Distribuição atômica na camada de coordenação do Cu: Variação do número de coordenação N_{Cu-Cu} e N_{Cu-O} para a amostra Cu/C nas diversas etapas do experimento.	109
Figura 57. (a) Evolução dos espectros de XANES coletados durante a reação da amostra Cu/C com CO a temperatura constante de 450°C. (b) Evolução dos coeficientes lineares utilizados nas CLs dos espectros de XANES da amostra Cu/C durante o final da reação com ar e a reação com CO a 450°C. No gráfico, estão identificadas atmosferas utilizadas em cada etapa.	110
Figura 58. Evolução dos espectros de XANES coletados durante a reação com ar realizadas com as amostras Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (a) e Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (c). Evolução dos coeficientes lineares utilizados nas CLs dos espectros de XANES das Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (b) e Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (d). Nos gráficos, estão identificadas regiões de aquecimento e de temperatura constantes, bem como os espectros utilizados nas combinações lineares (μ^0 e μ^{ox}).	111
Figura 59. Relação entre a energia de ligação do centro da banda de valência das amostras Pd _{0,7} Cu _{0,3} /C, Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C e Cu/C e a temperatura em dois casos: quando a redução total é atingida durante a reação com CO; e quando a oxidação tem início durante a reação com ar sintético.	113
Figura 60. Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS na borda K do Cu das amostras Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C e Pd _{0,7} Cu _{0,3} /C nas diversas etapas do experimento. As curvas contínuas são os ajustes obtidos. A temperatura de aquisição de cada dado está indicada na figura.	114
Figura 61. Evolução dos espectros de XANES coletados durante a reação com CO em temperatura constante de 450°C realizadas com as amostras Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (a) e Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (c). Evolução dos coeficientes lineares utilizados nas CLs dos espectros de XANES das Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (b) e Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C (d) durante as reações com CO a 450°C. Em (b) e (d) aparecem	

também as evoluções dos coeficientes lineares na etapa anterior (reação com ar a temperatura constante).	117
Figura 62. Resultados da análise por espectrometria de massas dos gases presentes na exaustão do reator durante a reação com ar sintético (rampa e período em 450°C) e a reação com CO a 450°C.	118
Figura 63. Distribuição atômica na camada de coordenação do Cu: Variação do número total de vizinhos metálicos (N_{Cu-M}), e números de coordenação parciais N_{Cu-Pd} e N_{Cu-Cu} e N_{Cu-O} para as amostras $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$ e $Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C$	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros do acoplamento <i>spin-órbita</i>	37
Tabela 2. Análise por EDS e RBS da composição das amostras Pd_xCu_{1-x}/C	69
Tabela 3. Resultados da análise por XRD.	72
Tabela 4. Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Pd.	79
Tabela 5. Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Cu das amostras como preparadas (medidas feitas em temperatura ambiente) e após reação com CO (medidas feitas a 450°C).	102
Tabela 6. Cu/C: Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Cu.	108
Tabela 7. $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$: Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Cu.	115
Tabela 8. $Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C$: Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Cu.	116

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Å: Ångström

BSE: elétrons retroespalhados (*backscattered electrons*)

BSEC: modo composicional de detecção de elétrons retroespalhados

C: carbono (elemento químico), Vulcan

CA: carvão ativado

CO: monóxido de carbono

CO₂: dióxido de carbono

d: distância entre dois planos atômicos

D_{hkl} : tamanho do cristalito

E_b : energia de ligação

EDS: espectrometria de energia dispersiva (*energy-dispersive spectrometry*)

E_k : energia cinética do fotoelétron

eV: elétron-volt

EXAFS: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

FWHM: largura à meia altura (*full width at half maximum*)

h : constante de Planck

HRTEM: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high resolution transmission electron microscopy*)

HSA: *Hemispherical Sector Analyzer*

I : intensidade da radiação transmitida;

I_0 : intensidade da radiação incidente

K: constante de forma da relação de Scherrer

keV: quiloelétron-volt

kV: quilovolt

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LNNano: Laboratório Nacional de Nanotecnologia

NP: nanopartícula

RBS: *Rutherford backscattering spectrometry*

SDD: *Silicon Drift Detector*

SE: elétrons secundários (*secondary electrons*)

SEM: microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy*)

TEM: microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)

Temp.: Temperatura

XAS: *X-Ray Absorption Spectroscopy*

XAFS: *X-ray Absorption Fine Structure*

XANES: *X-ray Absorption Near Edge Structure*

XPS: *X-Ray photoelectron spectroscopy*

XRD: *X-Ray diffraction*

OBJETIVOS E PROPOSTA DE TRABALHO

No processo de aprimoramento de sistemas catalíticos, sejam estes aplicados à conversão e produção de energia, ao controle de emissões de gases poluentes, ou a processos industriais, o conhecimento aprofundado das propriedades estruturais e eletrônicas dos catalisadores é uma ferramenta importante no projeto de novos materiais, mais eficientes e com aplicabilidade em diferentes reações. Além disso, a investigação detalhada da interação de determinados gases com os catalisadores é de grande importância para elucidar seus desempenhos em condições de uso.

Nesse contexto, o **objetivo geral** que norteou este trabalho foi contribuir para o avanço do conhecimento acerca da influência da composição nas propriedades de catalisadores baseados em nanopartículas (NPs) bimetálicas. E, particularmente, detalhar o papel das propriedades eletrônicas e estruturais na reatividade destes sistemas frente a reações envolvendo atmosferas redutoras (monóxido de carbono, CO) e oxidantes (ar).

Diante disto, o primeiro **objetivo específico** foi o desenvolvimento de catalisadores baseados em NPs mono e bimetálicas do sistema Pd_xCu_{1-x} (x = 1, 0,7, 0,5, 0,3, 0) suportadas em carbono Vulcan (C). Para tanto, a execução do projeto passou pela obtenção das NPs e preparação dos catalisadores. A escolha dos metais foi feita em termos da já bem estabelecida atividade catalítica do Pd em uma vasta gama de reações, e do interesse crescente na síntese e caracterização de NPs bimetálicas utilizando como co-metal um elemento menos nobre, no caso, o Cu. Desta forma, tais materiais encontram aplicação tanto em células a combustível como em reações de redução, oxidação e decomposição de poluentes gasosos. Desta forma, um estudo sistemático acerca de suas propriedades pode contribuir para o aprimoramento da eficiência destes processos. Em termos da síntese das NPs, optou-se pelo desenvolvimento de um método em que os reagentes empregados não são nocivos à saúde ou ao meio ambiente, tentando, assim, reduzir a formação de subprodutos e rejeitos tóxicos e o consumo de energia durante a preparação das NPs, bem como o risco associado à manipulação dos reagentes, dos produtos e dos subprodutos dos processos.

Outro **objetivo específico** foi a caracterização eletrônica e estrutural dos sistemas Pd_xCu_{1-x}/C. Para tanto, foi empregada uma associação de técnicas experimentais. Duas técnicas baseadas na interação de feixes eletrônicos com a matéria foram utilizadas nas caracterizações morfológicas e composicionais das amostras. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM e, em alto contraste de fase e alta resolução, HRTEM) foi empregada na investigação do tamanho, forma e cristalinidade das NPs como preparadas, antes de sua

ancoragem ao suporte. Por microscopia eletrônica de varredura (SEM) associada à espectrometria de energia dispersiva (EDS), sondou-se a dispersão das NPs sobre o material suporte, bem como se estimou a composição de cada uma das amostras. A composição também foi avaliada por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), valendo-se da interação íon-matéria.

Três técnicas que empregam a interação de raios-X com a matéria, duas delas utilizando radiação síncrotron, foram utilizadas na caracterização dos sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$:

(i) difração de raios-X (XRD) foi importante na identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, bem como no cálculo do parâmetro de rede e do tamanho médio dos cristalitos que as compõem;

(ii) espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi empregada para sondar o ambiente químico dos átomos da superfície das amostras, bem como suas propriedades eletrônicas;

(iii) absorção de raios-X (XAS) foi utilizada para sondar a estrutura atômica local em torno dos elementos investigados, Pd e Cu, fornecendo informações tais como estado de oxidação, números de coordenação e distâncias interatômicas. Para tanto, foram realizadas medidas nas bordas K do Pd (24350 eV) e do Cu (8979 eV).

A técnica XAS também está envolvida em uma parte fundamental deste projeto, que constitui outro **objetivo específico** do trabalho: a avaliação da reatividade dos sistemas desenvolvidos. Isto porque esta técnica permite a realização de medidas em condições de trabalho, ou seja, permite realizar medidas enquanto as amostras são submetidas a processos que simulam ou reproduzem aqueles a que catalisadores são submetidos em aplicações industriais. Valendo-se disso, planejou-se acompanhar, por XAS *in situ*, as mudanças em nível atômico em torno dos átomos de Cu durante a interação com CO, dada a importância desta reação em diversas aplicações catalíticas. As amostras também foram submetidas a processos em atmosfera oxidante (ar sintético). Com isso, buscou-se avaliar a reatividade das amostras dos sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$ frente a processos realizados sob atmosferas redutoras e oxidantes e correlacionar seus comportamentos as suas propriedades eletrônicas e estruturais, contribuindo para o avanço do conhecimento acerca deste tipo de material e para o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos aplicáveis a diversas áreas.

1. INTRODUÇÃO

Os nanossistemas, sistemas físicos cujos constituintes apresentam dimensões nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), apresentam distintas propriedades tanto se comparados aos sistemas macroscópicos como a átomos e moléculas. Tais propriedades, largamente estudadas nas últimas décadas, têm revolucionado diversas áreas das ciências aplicadas, estabelecendo inclusive uma nova área de pesquisa, conhecida como nanociência e nanotecnologia.^{1,2}

Além do tamanho, diversos fatores, como forma, cristalinidade e composição, são determinantes para as propriedades finais do material e para sua aplicabilidade, seja em processos catalíticos ou em outra área. Nesse contexto, a investigação das propriedades de um dado nanossistema é fundamental na compreensão de seu comportamento, na busca por novas aplicações e no desenvolvimento de novos materiais.

Neste texto, serão discutidos os resultados do trabalho de alguns anos na investigação das propriedades e da reatividade de NPs de Pd e Cu com variadas composições. Primeiramente, será feita uma revisão de trabalhos que contribuíram no desenvolvimento do projeto e no entendimento dos resultados obtidos.

1.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Como dito anteriormente, a redução das dimensões de um sistema físico até a escala nanométrica tem implicações na maneira como o sistema interage com a vizinhança. Sendo através da superfície do sistema que ocorre a maior parte das interações, uma das alterações mais significativas e diretas causadas pela redução das dimensões é o aumento da fração de átomos localizados na superfície do sistema. A Figura 1 elucida esse efeito, tomando como exemplo três partículas de Pd com diferentes dimensões.

A redução da dimensão das NPs faz aumentar rapidamente a parcela (em relação ao número total) de átomos expostos na superfície. Isso afeta diretamente a maneira como as NPs metálicas interagem com sua vizinhança, afetando principalmente a maneira como ela participa de reações químicas. Supondo um catalisador que empregue partículas de Pd com raio de $9,3 \text{ \AA}$, pode-se inferir que 50 % dos átomos participarão de uma determinada reação catalítica. Já, se supormos outro catalisador cujas partículas têm raio de $4,5 \text{ \AA}$, 80 % de Pd irão participar da reação.

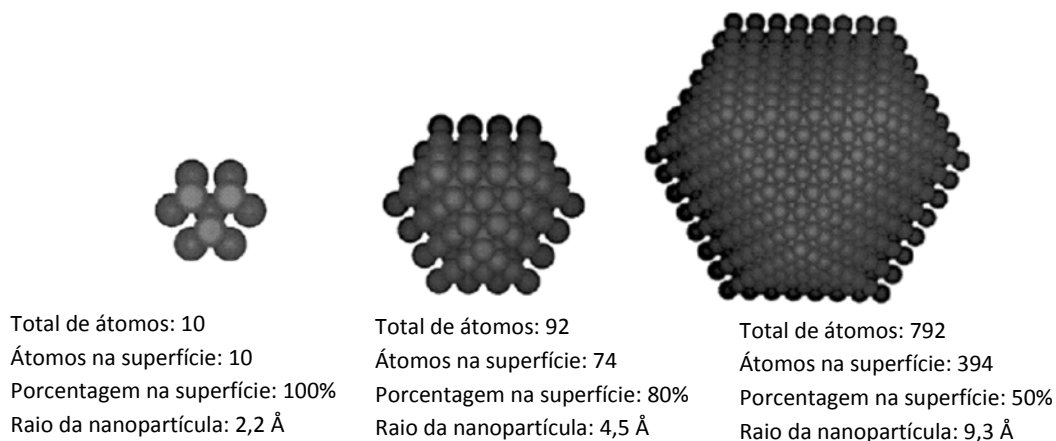


Figura 1. Relação entre o tamanho de uma NP de Pd e o número de átomos na sua superfície. Adaptado de [3,4].

É interessante notar que o pequeno número de átomos de um nanossistema implica também numa maior sensibilidade a modificações na forma, no arranjo atômico e na composição do sistema ^{4,5}. Assim, grande parte do interesse crescente na obtenção de materiais nanométricos remete ao fato de que é possível manipular, a partir de quatro principais variáveis (tamanho, forma, arranjo atômico e composição), as características das NPs resultantes, permitindo a preparação de diferentes materiais com diferentes propriedades e aplicações. Ou seja, a partir da escolha da síntese adequada é possível ajustar as propriedades das NPs, ou nanossistemas em geral, obtendo materiais com diferentes aplicações. A seguir, serão discutidas algumas dos métodos utilizados na preparação de NPs metálicas. E, na sequência, a influência da adição de um segundo metal e do controle do arranjo atômico de NPs metálicas nas propriedades dos materiais baseados em NPs bimetálicas.

1.2 VIAS DE PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para obtenção de NPs com dimensões, formas e estruturas atômicas controláveis a partir dos parâmetros de síntese. Podem-se classificar os diferentes métodos em dois grandes grupos:

- (i) vias físicas: nas quais partículas macroscópicas são reduzidas até dimensões nanométricas. Entre as vias físicas podemos destacar a ablação a laser de alvos metálicos, *sputtering* sobre substratos ou líquidos iônicos e evaporação térmica;

- (ii) vias químicas: nas quais se controla o crescimento dos aglomerados metálicos partindo (de forma idealizada) de átomos isolados. Em geral, as vias químicas resultam em NPs com dimensões e formas mais uniformes e controláveis.

Entre as vias químicas, a redução química em solução (*wet chemical reduction*) de sais metálicos é uma das mais empregadas^{1,5-20}, já que é um processo controlável e que as NPs obtidas por esta via podem ter suas formas, tamanhos e estruturas variadas a partir da mudança nos parâmetros de síntese como tempo, ordem e concentração dos reagentes e temperatura. Nesse método, sais metálicos são reduzidos na presença de agentes redutores e de surfactantes, que são responsáveis, respectivamente, por levar os metais ao estado metálico e por controlar e limitar o crescimento das NPs.

É um método clássico, tendo sido empregado na obtenção das soluções coloidais de Faraday (que reduzia HAuCl_4 com fósforo em uma solução de CS_2 ²) e nos estudos de Turkevitch e seus colaboradores, que propuseram o método de redução por citrato de sódio (conhecido como método de Turkevitch)¹¹, que ainda hoje é largamente usado na preparação de NPs de Au e Ag^{1,2,11}. Os trabalhos clássicos do grupo de Turkevitch^{11,13} na década de 1950 também foram fundamentais para a compreensão dos processos de nucleação e crescimento de NPs metálicas em soluções coloidais, cujo controle é determinante para as propriedades das NPs obtidas. De modo simplificado, os principais fatores que regem a nucleação e o crescimento de NPs metálicas na formação de uma solução coloidal são:

(i) a temperatura de síntese: a taxa de nucleação e a velocidade de crescimento dos núcleos metálicos (que se dá por difusão) são fatores dependentes da temperatura². Assim, na determinação de uma rota de síntese de NPs através da redução química de sais metálicos, a temperatura deve ser um dos fatores estudados;

(ii) a concentração e o tipo do precursor metálico: a disponibilidade de íons do metal no interior da solução determina a estabilidade dos núcleos metálicos formados, bem como a taxa de crescimento dos mesmos². Além disso, diferentes sais metálicos apresentam distintas reatividades com determinados solventes, agentes redutores e surfactantes. Logo, a escolha do precursor deve ser apropriada para a reação que se deseja fazer;

(iii) o solvente empregado na síntese: a maioria das rotas baseadas na redução química de sais metálicos utiliza solventes orgânicos, como heptano¹⁴ e etilenoglicol^{15,16}. Tais solventes apresentam resultados muito bons na síntese de NPs de metais de transição, no entanto são caros e oferecem riscos à saúde e ao meio ambiente.

(iv) o agente redutor: em geral, são empregados agentes redutores agressivos, como hidrazina^{17,18}, boridreto de sódio^{19,20}, hipofosfito de sódio²¹ e dimetilformamida^{22,23}. Tais

produtos são altamente reativos e seu manuseio oferece sérios riscos à saúde e à natureza, no entanto, a sua reconhecida eficiência na redução de sais metálicos valida seu uso em aplicações no âmbito da pesquisa acadêmica e na indústria. Alguns reagentes menos agressivos têm sido testados, como será discutido mais adiante.

(v) o agente surfactante ou estabilizante: responsável pelo controle dos processos de crescimento e de aglomeração das NPs nas soluções coloidais, garantindo a estabilidade do coloide ¹. Uma série de reagentes têm sido empregados para tal finalidade, em geral são cadeias orgânicas longas: CTAB ^{17,24}, glicose ²⁵⁻²⁷, PVP ^{16,18,23}, por exemplo.

A manipulação desses cinco parâmetros, além da escolha do método de adição dos reagentes e do tempo de reação, determina as principais propriedades das NPs obtidas. Disso pode-se entender a motivação da intensa pesquisa na síntese das NPs em solução nas últimas décadas.

Um ponto interessante a respeito da pesquisa na preparação de NPs são os esforços na direção do emprego de materiais e métodos mais sustentáveis para a obtenção dos seus produtos. Os esforços nesse sentido fazem parte de um movimento que ganhou o nome de *Química Verde (Green Chemistry)* e pode ser definido como o desenvolvimento de processos e produtos químicos visando reduzir ou eliminar a produção de resíduos e subprodutos tóxicos e perigosos à saúde e ao meio ambiente ²⁸. Nas últimas décadas, os princípios da Química Verde já foram aplicados no desenvolvimento de uma série de produtos e processos industriais ²⁸.

Em especial, na síntese verde de NPs metálicas, o uso de solventes e reagentes não tóxicos ou perigosos ao meio ambiente é um requisito básico ²⁸⁻³⁰. Além disso, uma síntese verde deve consumir a menor quantidade possível de energia e de reagentes e solventes. Também deve ser projetada de modo a não produzir rejeitos e subprodutos tóxicos ou perigosos.

Diversas sínteses verdes baseadas na já discutida redução química de sais metálicos foram desenvolvidas na última década. O grupo de Raveendran preparou NPs com dimensões menores do que 10 nm, de Ag ²⁶, de Au ²⁷ e de Au-Ag ²⁶ utilizando água como solvente, glicose como agente redutor e amido como agente estabilizante. Liu e seus colaboradores ²⁵ prepararam NPs de Au, com cerca de 9 nm, em água utilizando apenas glicose como agente redutor e estabilizante. Xiong et al. ³¹ utilizaram ácido ascórbico como agente redutor e estabilizante na preparação, em água, de NPs de Cu com cerca de 2 nm. Nadagouda et al. utilizaram extrato de café e chá preto na obtenção de NPs de Ag e Pd ³² com dimensões entre 5 e 100 nm. Em trabalhos recentes de nosso grupo, ácido ascórbico e citrato de sódio foram

utilizados como agentes redutores e estabilizante na síntese de NPs monometálicas de Pd [33,36], Pt [34,35] e Ag [34] em água. Seguindo essa linha, a síntese proposta no presente trabalho visa minimizar os riscos à saúde e ao meio ambiente, decorrentes da síntese das NPs e da preparação dos catalisadores. Além disso, os processos são realizados de maneira a gastar a menor quantidade de energia e de reagentes possível, e a produzir a menor quantidade de rejeitos, sendo eles perigosos ou não.

1.3 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS, SUAS APLICAÇÕES E A INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES

Seja em escala macroscópica ou nanométrica, as propriedades de um material são fortemente dependentes das características dos átomos que o constituem e da maneira como estes estão arranjados em seu interior. No desenvolvimento de novos materiais, é imprescindível investigar e definir qual a composição e o arranjo adequados à aplicação visada para o material.

No caso da catálise, uma das características determinantes em termos de aplicabilidade é a reatividade de sua superfície, juntamente com a seletividade e a durabilidade do catalisador. Vale destacar que determinada superfície apresentará diferentes reatividades para diferentes reações, dadas as interações distintas que uma superfície pode ter com diferentes moléculas ou átomos. Ou seja, um bom catalisador para determinada reação pode não apresentar bons resultados em outras reações. Um dos motivos para isso é o fato de que uma reação catalítica envolve diversas etapas intermediárias, que incluem a adsorção dos compostos envolvidos, a difusão na superfície, a dissociação de ligações químicas, a possível formação de outras e a dessorção dos produtos da reação³. Deve haver um compromisso entre a capacidade de promover cada uma das etapas envolvidas para que um catalisador seja eficiente e seletivo para determinada reação. Evidentemente, um fator crucial no comportamento de um catalisador é o tipo de átomos contidos na sua superfície.

Em geral, os metais apresentam altas reatividades em uma série de reações catalíticas heterogêneas^{1,3,37}, especialmente se comparados a materiais isolantes. Isso ocorre porque as superfícies metálicas facilitam a transferência eletrônica para, de, ou entre os reagentes nela adsorvidos, devido à baixa função trabalho³ (medida da energia necessária para remover um elétron de uma superfície ou de um átomo), que é típica de superfícies condutoras e resultante de suas configurações eletrônicas. No caso de pequenos aglomerados metálicos, como uma NP, a função trabalho é suficientemente baixa para que ocorram as transferências de carga

necessárias para que reações sejam promovidas ³. Além disso, o alto número de átomos expostos torna possível a coordenação com diversos tipos de moléculas, facilitando reações entre elas.

A incorporação de um segundo metal em um catalisador tem sido estudada como uma via de modificar e melhorar as propriedades do catalisador, o mesmo é válido para a atividade catalítica de NPs metálicas. De acordo com a extensa revisão feita por Ferrando et al. ³⁸, a interação entre os metais em uma NP bimetálica confere a ela propriedades catalíticas distintas daquelas apresentadas pelas NPs monometálicas de cada um dos metais. De fato, a introdução de um segundo metal na estrutura de NPs metálicas altera a distribuição de cargas nas NPs. Como efeito, pode-se obter diferentes propriedades eletrônicas a partir da adição de diferentes metais e da variação da composição da liga ³⁹, resultando em reatividades distintas.

Uma das mais importantes funções catalíticas dos metais de transição é a dissociação de moléculas diatômicas como, CO, NO, H₂, O₂, N₂ ^{1-3,33,34,40-42}. Adicionalmente, os átomos resultantes da dissociação das moléculas diatômicas não ficam fortemente ligados ao sítio metálico, estando disponíveis para possíveis reações entre si ou com outros átomos ou moléculas ^{3,39,40}.

Entre as reações de dissociação supracitadas, a que envolve O₂ merece destaque por ser uma das etapas intermediárias da reação de redução de oxigênio (ORR), que, por sua vez, é uma das reações envolvidas no processo de conversão de energia que ocorre em muitos tipos de células a combustível ⁴³⁻⁵⁰. Muitos trabalhos ⁴⁸⁻⁵⁴ estudaram a relação entre as propriedades eletrônicas e interação dissociativa de O₂ e outras moléculas diatômicas em superfícies mono e bimetálicas. De modo geral, estes trabalhos relacionam a reatividade das superfícies com dois fatores ⁵⁰: a barreira energética relacionada à dissociação da molécula na superfície (adsorção dissociativa), e a intensidade da interação dos átomos resultantes da dissociação, ou mesmo da molécula, com a superfície. Estes dois fatores estão claramente ligados a três das etapas envolvidas na ORR – a adsorção do O₂, a sua dissociação e a dessorção dos produtos –, sendo que a reatividade de uma dada superfície para ORR, ou para outras reações que envolvem adsorção dissociativa, é dada pelo compromisso entre uma baixa energia necessária para a dissociação da molécula e uma fraca interação dos produtos da interação com a superfície.

Para metais de transição, o segundo destes fatores pode ser entendido em termos do modelo proposto por Hammer e Norskov ^{51,52}, conhecido como modelo do centro da banda-*d*. A partir desse modelo, os autores mostraram uma relação linear entre a energia de ligação de adsorbatos e o centro da banda-*d* de uma superfície metálica ⁵⁰⁻⁵². Se a banda-*d* estiver distante

do nível de Fermi, a interação do adsorbato com a superfície é fraca. Se a banda-*d* for mais próxima ao nível de Fermi, a interação é mais intensa e ele permanece mais ligado à superfície.

Esse modelo foi aplicado para a adsorção de O₂ em diversos sistemas metálicos *bulk*⁴⁹⁻⁵³. No entanto, são poucos os trabalhos que tratam de nanoestruturas, especialmente porque a estrutura eletrônica, especialmente na banda de valência (BV), de sistemas de dimensões nanométricas é muito sensível a fatores estruturais (tamanho, forma, arranjo atômico, tensão na rede cristalina, diferenças entre as distâncias interatômicas na superfície e no interior da estrutura...)^{38,50,55}.

Em um interessante trabalho, Tang e Henkelman⁵⁰, relacionaram o centro da banda *d* com a energia de ligação do oxigênio (resultante da dissociação do O₂) a diferentes superfícies (alguns monocristais metálicos e NPs com estrutura *core-shell* com diferentes composições). A Figura 2, adaptada de [50], mostra que há uma relação linear entre os dois, sendo que a ligação é tão mais forte quanto mais próximo do nível de Fermi for o centro da BV.

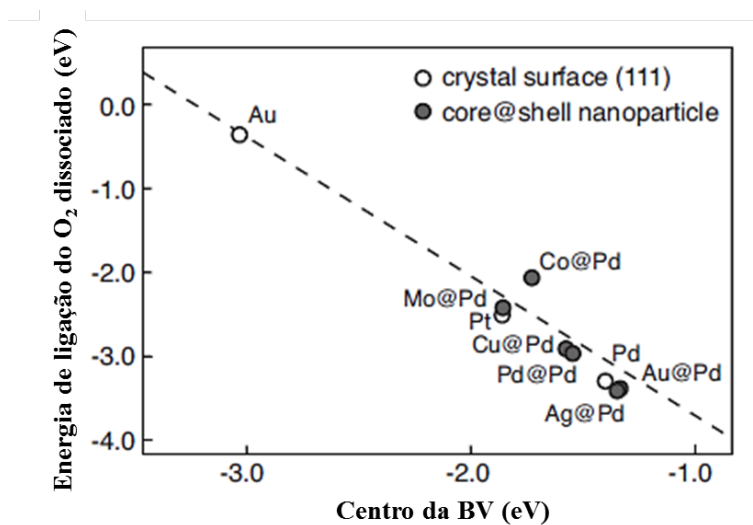


Figura 2. Relação entre o centro da banda *d* e a energia de ligação do O₂ dissociado sobre algumas superfícies monocristalinas e de NPs com estrutura tipo *core-shell*. Adaptado de [50].

A formação de ligas metálicas é uma maneira de deslocar a banda-*d* com respeito ao nível de Fermi, o que, de acordo ainda com esse modelo, pode ser usado para obter superfícies mais reativas para a ORR, ou demais reações semelhantes. Para ilustrar, imaginemos o caso do Pd e Cu em suas formas *bulk*. Para o Pd (cujo centro da banda-*d* está aproximadamente 1,83 eV abaixo do nível de Fermi⁵⁶), verifica-se que a transferência parcial de carga resultante da adição de um metal como o Cu (cujo centro da banda-*d* está

aproximadamente 2,67 eV abaixo do nível de Fermi ⁵⁶) faz com que ligas Pd-Cu apresentem BV centradas em valores entre 1,83 e 2,67 eV. Este efeito de transferência de carga induz uma redução na intensidade das ligações do O, resultante da dissociação do O₂, com a superfície das ligas Pd-Cu em comparação com o Pd puro ^{49,50}. Assim, por apresentarem interações mais fracas com O, poderíamos supor que ligas Pd-Cu são mais eficientes para a reação de oxidação do oxigênio do que o Pd puro. No entanto, é preciso lembrar que a liberação do O resultante da dissociação do O₂ é apenas uma das etapas da ORR.

Predizer a reatividade de uma dada superfície fica mais complicado se considerarmos outra etapa fundamental da ORR: a dissociação do O₂. Esse processo é limitado por uma barreira energética de 497 kJ/mol ^{51,52}. Assim como para outras reações, é papel do catalisador facilitar a reação de dissociação do O₂. É bem estabelecido que diferentes superfícies fornecem condições mais, ou menos, favoráveis para uma dada reação. Em geral, metais mais reativos como Co, Fe ou Cu, apresentam baixas (ou mesmo não apresentam) barreiras para a adsorção dissociativa do O₂. Enquanto metais mais nobres, como o Au ou Pt, apresentam barreiras bastante altas ^{3,50-54}.

Pelo que foi discutido até aqui, se considerarmos apenas a reação de dissociação do O₂, poderíamos supor que o Co (Au) é um eficiente (ineficiente) catalisador para a ORR. Já se considerarmos apenas a energia de ligação do O à superfície após a dissociação, poderíamos supor que Co (Au) é uma má (boa) escolha para catalisar a ORR. Um catalisador ideal apresentaria ao mesmo tempo uma baixa barreira para a adsorção dissociativa e interagiria fracamente com os produtos da dissociação. Na prática, o que se pode fazer na busca por catalisadores mais eficientes, é escolher materiais que permitam o compromisso entre estas duas características.

Além da escolha da dupla de metais adequados e da composição, as propriedades de NPs bimetálicas podem ser ajustadas através da escolha do arranjo atômico dos seus constituintes. Alguns dos possíveis arranjos atômicos são apresentados na Figura 3.

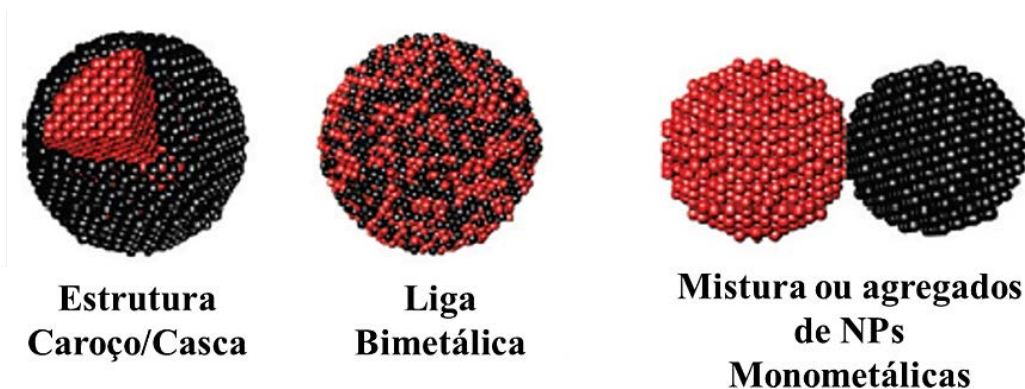


Figura 3. Possíveis arranjos dos átomos de dois metais em NPs. Adaptado de [57].

Tanto as diferentes organizações atômicas representadas na Figura 3, como outras mais complexas, podem ser obtidas através da escolha adequada da síntese das NPs (reagentes, solventes, método de reação, temperatura, concentração relativa dos metais). Além disso, depende da dupla de metais em questão, especialmente do raio atômico dos dois elementos^{38,57}.

Trabalhos investigando os efeitos dos diferentes arranjos atômicos nas propriedades de nanomateriais vêm se multiplicando nas últimas duas décadas, mostrando comportamentos bastante interessantes. Por exemplo, Park e seus colaboradores⁵⁸ mostraram que, após um tratamento térmico, NPs formadas por um caroço de Co e uma casca de Pt, passam a ser constituídas por uma liga dos dois metais. Mais do que isso, as NPs, que, enquanto apresentavam segregação entre os metais, eram paramagnéticas, passam a apresentar comportamento ferromagnético em temperatura ambiente.

A atividade catalítica de NPs também é afetada pelo arranjo atômico de seus constituintes. Um exemplo bastante ilustrativo é o trabalho de Alayoglu e seus colegas⁵⁹, os quais estudaram NPs de Pt-Ru com diferentes estruturas internas, que foram testadas na reação de oxidação preferencial de CO com H₂ e O₂ ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). A Figura 4 mostra a fração percentual de H₂O formada (medida direta da atividade catalítica) durante as reações feitas com NPs de Pt e NPs bimetalicas de Pt e Ru nos seguintes arranjos atômicos: ligas Pt-Ru (PtRu alloy); caroço de Ru – casca de Pt (Ru@Pt); caroço de Ru – casca de Pt após tratamento térmico (Ru@Pt annealed); e uma mistura de NPs de cada um dos dois metais (Pt+Ru monometallic mixture).

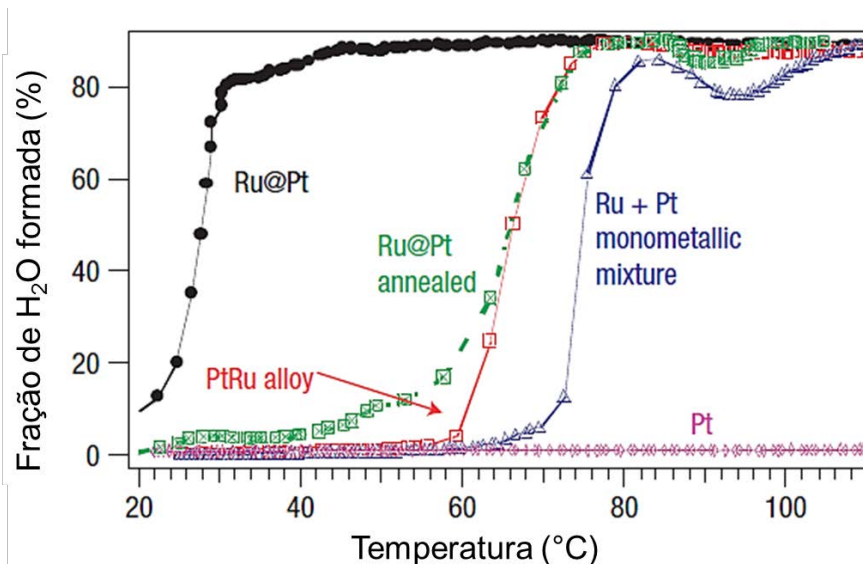


Figura 4. Fração percentual de H₂O formada (medida direta da atividade catalítica) durante as reações feitas com NPs de Pt e NPs bimetálicas de Pt e Ru com diferentes arranjos atômicos. Adaptada de [59].

Primeiramente, comparando o comportamento das NPs monometálicas de Pt com os quatro sistemas bimetálicos, pode-se notar que a adição do Ru faz com que os catalisadores passem a promover a reação de oxidação do CO com O₂ e H₂. Além disso, nota-se que entre os sistemas bimetálicos o arranjo atômico é determinante para a reatividade das amostras. Por exemplo, a amostra com estrutura core-shell passa a ser ativa para a reação em temperaturas cerca de 50 °C mais baixas do que a amostra com estrutura de liga.

Estes foram apenas alguns dos interessantes trabalhos que mostram como o controle da composição e do arranjo atômico de NPs metálicas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas.

1.4 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS PdCu

No caso do Pd, NPs bimetálicas foram obtidas utilizando como segundo metal Ag, Au, Co, Ni, Pt, Mo e Cu^{16,35,38}. Em vista de seu baixo custo e maior disponibilidade em comparação com metais como Pt e Au, o cobre tem sido estudado como segundo metal na obtenção de NPs e de catalisadores bimetálicos PdCu^{38,49,60-64}.

Ligas Pd-Cu (*bulk*) formam soluções sólidas aleatórias em altas temperaturas, para qualquer composição. Em dimensões nanométricas, o sistema PdCu tende a formar uma liga com fase cristalina cúbica de face centrada, *fcc*^{38,46,60-62}. Nosova et al.⁶⁵ e Fernández-Garcia et al.⁶⁶, através da combinação de uma série de técnicas espectroscópicas, mostraram que há a tendência de essas ligas nanométricas PdCu apresentarem superfícies ricas em Cu, devido à migração desse elemento para a superfície. Resultando também obtido por Rousset e seu colaboradores no estudo de filmes finos de PdCu⁶⁷.

Em dois interessantes trabalhos, Mattei et al.⁶⁸ e Bradley et al.⁶⁹, mostraram que a estrutura de “nanoligas” (do inglês, *nanoalloys*) de PdCu pode ser alterada através de tratamentos térmicos em diferentes atmosferas. Por exemplo, Bradley e seus colaboradores⁶⁹ observaram o enriquecimento reversível da superfície das NPs com Pd através da exposição a uma atmosfera rica em CO. A segregação do Pd para a superfície é explicada em termos da maior intensidade da interação Pd-CO se comparada à interação Cu-CO. O interesse nesse tipo de estudo está calcado no fato de que o excesso de um ou de outro metal na superfície de um catalisador altera significativamente as propriedades estruturais e eletrônicas (consequentemente catalíticas) da superfície do catalisador.

Além das propriedades estruturais e da composição da superfície, as propriedades eletrônicas do nanossistema PdCu também foram estudadas em vista de sua importância nas propriedades catalíticas do material. Extensivos trabalhos empregando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) mostraram que a estrutura eletrônica da superfície das ligas PdCu é fortemente dependente da sua composição. A comparação entre resultados teóricos e experimentais⁷¹⁻⁷⁵ mostra que há uma dependência linear da energia de ligação dos níveis mais internos dos átomos de Pd e de Cu com a composição da liga. Tal dependência é explicada em termos da transferência de carga entre os átomos dos dois elementos⁷⁰⁻⁷⁵ e tem implicações diretas nas propriedades catalíticas de catalisadores baseados nas ligas^{49-54,60-62}.

Um dos objetivos deste trabalho foi contribuir na compreensão das propriedades de nanoligas PdCu e correlacionar tais propriedades com a reatividade dos sistemas. Nas próximas páginas, é apresentada a metodologia experimental adotada na execução do projeto.

2. METODOLOGIA DE TRABALHO

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos empregados na preparação das NPs do sistema Pd_xCu_{1-x} (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7 e 1), bem como o método utilizado para suportar as NPs. Também serão descritos os equipamentos, métodos de medidas e de análise dos dados utilizados na caracterização dos materiais obtidos.

2.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Para obtenção das NPs aqui discutidas empregou-se o método da redução química em solução líquida (*wet chemical reduction*) dos cloretos de Pd e de Cu, a partir dos quais foram obtidas soluções coloidais contendo as NPs com diferentes composições. Seguindo a proposta de uma síntese verde, já empregada com sucesso na obtenção de NPs de Pd, Ag e Pt³³⁻³⁵, optou-se por utilizar água deionizada como solvente para a redução dos sais de Pd²⁺ e Cu²⁺. Os demais reagentes também foram selecionados de modo a reduzir os riscos e custos associados aos processos de síntese e manipulação dos materiais desenvolvidos, assim como àqueles associados ao descarte dos rejeitos químicos produzidos. Assim, como agente redutor foi empregado ácido ascórbico, um reagente amplamente utilizado na indústria alimentícia e de fármacos. Como agente estabilizante, ou surfactante, foi utilizado citrato de sódio, que é encontrado na maioria dos produtos alimentícios disponíveis no mercado. Além disso, a síntese das NPs de Cu requereu também a adição de um segundo agente estabilizante, dada a dificuldade de controle do tamanho e forma das NPs obtidas. Para tanto, utilizou-se gelatina alimentícia incolor e sem sabor.

Durante a fase inicial do trabalho, foi feita uma série de testes de variação de concentração dos reagentes, tempo e temperatura da síntese para cada um dos casos, tendo como base o conhecimento estabelecido com os trabalhos anteriores com NPs de Pd, Ag e Pt. A seguir são descritos separadamente os métodos empregados para obtenção das NPs mono e bimetálicas, dada as diferenças nos procedimentos empregados em cada caso.

2.1.1 Nanopartículas de Pd

A síntese das NPs de Pd neste trabalho é uma variação daquela já discutida em trabalhos recentes do LEE³³⁻³⁵. Vale destacar que as mudanças nos parâmetros de síntese

foram feitas visando à obtenção de NPs com forma aproximadamente esférica, em substituição à forma alongada anteriormente obtida³³.

Em uma síntese típica, uma solução com 0,17 mmol de citrato de sódio (Sigma-Aldrich) foi adicionada a uma solução com 0,05 mmol de PdCl₂ (Vetec, 99%). Depois de um minuto de agitação, uma solução com 1,70 mmol de ácido ascórbico (Vetec) foi adicionada. A solução resultante foi mantida sob agitação por 10 minutos em temperatura ambiente. Já durante os dois primeiros minutos da síntese, a solução passou de uma coloração alaranjada para preto, dando indícios da formação das NPs de Pd. O tempo total da síntese foi 45 minutos e o resultado foi um coloide preto estável contendo as NPs de Pd.

2.1.2 Nanopartículas de Cu

A obtenção de soluções coloidais de Cu⁰, estáveis e com partículas de tamanho controlado, é reconhecidamente uma tarefa mais difícil em comparação com outros metais mais nobres, como Pd, Pt ou Au. A dificuldade aumenta quando se tem por objetivo a utilização de condições, reagentes e solventes mais brandos. Durante a execução desse trabalho, tentou-se preparar as NPs de Cu utilizando o mesmo método empregado para as NPs de Pd, apenas ajustando as concentrações dos reagentes. Como resultado, obtiveram-se soluções instáveis (observou-se precipitação das partículas metálicas após poucas horas) e com partículas de tamanhos e formas variados.

Para melhorar os resultados obtidos utilizando apenas citrato de sódio como estabilizante, foram testados outros reagentes com mesma função. Os melhores resultados foram obtidos para a combinação de citrato de sódio e gelatina como agentes estabilizantes. De fato, o uso de gelatina tem sido descrito na literatura⁷⁶⁻⁷⁸, no entanto, tem sido empregada na preparação de NPs de dimensões maiores, para uso farmacológico, dada a alta biocompatibilidade da gelatina. Neste trabalho, optou-se pelo uso de gelatina comestível incolor e sem sabor (Dr. Oetker), por sua biocompatibilidade, seu baixo custo e alta disponibilidade.

Em uma síntese típica, realizada a temperatura ambiente, uma solução com 0,02 mmol de citrato de sódio (Sigma-Aldrich) foi adicionada a uma solução com 0,05 mmol de CuCl₂ (Vetec, 99%). Em seguida, uma solução contendo 2 mg de gelatina (Dr. Oetker) dissolvidos em 2 ml de água deionizada, foi adicionada à mistura anterior. Depois de 5 minutos de agitação, uma solução com 5,67 mmol de ácido ascórbico (Vetec) foi adicionada. A solução

resultante foi mantida sob agitação por 10 minutos. O tempo total da síntese foi 60 minutos e o resultado foi um coloide vermelho estável contendo as NPs de Cu.

2.1.3 Nanopartículas bimetálicas

Na síntese das NPs bimetálicas, soluções com diferentes razões molares de PdCl₂ (Vetec, 99 %) e CuCl₂.2H₂O (Vetec, 99 %) foram mantidas sob agitação por 10 minutos. Em seguida, uma solução com 1 mmol de citrato de sódio (Sigma-Aldrich) foi adicionada à solução dos sais metálicos e mantida sob agitação por 5 minutos. Então, uma solução com 4,54 mmol de ácido ascórbico (Vetec) foi adicionada.

A solução resultante foi mantida sob agitação por 45 minutos a temperatura ambiente. O resultado da síntese foi um coloide estável de coloração preta.

2.1.4 Preparação dos sistemas suportados: Pd_xCu_{1-x}/C

As NPs foram suportadas em carbono Vulcan (Vulcan XC-72R, Cabot) a fim de obter catalisadores heterogêneos, que posteriormente foram submetidos a caracterizações eletrônicas e estruturais, e a reações com diferentes atmosferas e em diferentes temperaturas. Os materiais foram preparados através da adsorção das soluções coloidais contendo as NPs em carbono Vulcan.

Para cada uma das amostras desenvolvidas nesse trabalho, determinada massa de carbono Vulcan (que representaremos por C) foi adicionada aos coloides e mantida sob agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi centrifugada (4000 rpm, por 30 minutos) e lavada com água deionizada (duas vezes) e álcool isopropílico (duas vezes) para retirar eventuais subprodutos. O pó resultante foi secado em vácuo por 15 minutos para retirar o resto de solvente usado na lavagem. As massas de Vulcan adicionadas em cada solução foram escolhidas de modo que todos os pós obtidos ao final do processo contivessem 10% em massa de metais, que é uma concentração comparável àquela apresentada por eletrocatalisadores empregados em células a combustível, por exemplo.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Na investigação das propriedades físicas e químicas dos materiais, a aplicação de técnicas baseadas no espalhamento de partículas em estados energéticos bem definidos é fundamental. Tendo em vista qual propriedade se deseja investigar, e o tipo de material que está sendo analisado, diferentes partículas, com diferentes energias e *momenta* podem ser empregadas. Além disso, diferentes modos de detecção dos produtos da interação entre as partículas podem ser empregados, conforme a técnica de caracterização.

Vale ressaltar que as partículas detectadas não precisam ser do mesmo tipo daquelas que incidiram no material, por exemplo, podem-se incidir fótons e detectar elétrons (como nas medidas de XPS), incidir elétrons e detectar fótons (EDS, por exemplo), incidir elétrons e detectar elétrons (TEM, SEM), incidir íons e detectar íons (RBS) ou incidir fótons e detectar fótons (XRD, XAS). Além disso, a energia e o *momentum* da partícula observada geralmente não serão os mesmos da partícula incidente, como será visto na discussão que segue acerca das técnicas utilizadas nesse trabalho.

Nos itens que seguem, serão apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais preparados neste trabalho. Serão discutidos alguns aspectos teóricos e experimentais das principais técnicas, além de breves descrições das demais técnicas utilizadas na análise dos materiais discutidos aqui.

2.2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X

XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica muito poderosa e difundida na caracterização de materiais, tendo em vista sua alta sensibilidade à superfície e a sua capacidade de fornecer não só a composição, como também o ambiente químico dos átomos das primeiras monocamadas da amostra. A técnica baseia-se na interação de um feixe monocromático de raios-X com o material. Excitados pela energia transferida pelos fótons do feixe, os átomos do material emitem fotoelétrons que podem ser coletados e analisados.

Em 1905, Albert Einstein propôs sua famosa teoria do efeito fotoelétrico, tratando o processo como uma interação partícula-partícula. Cerca de 50 anos depois, o grupo de Kai M. Siegbahn^{79,80} começou a empregar o efeito fotoelétrico, ou melhor, os fotoelétrons resultantes do processo, em análises espectroscópicas. Como reconhecimento da importância desses trabalhos, Einstein e Siegbahn receberam o Premio Nobel em 1921 e 1981, respectivamente, por seus trabalhos.

O processo de fotoemissão ocorre quando um átomo absorve a energia ($h\nu$) de um fóton incidente. Em seguida, um elétron ligado ao átomo, seja de um dos níveis mais internos (níveis de caroço) ou dos mais externos (níveis de valência), é ejetado com energia cinética dada por ⁸⁰:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

- E_k é a energia cinética do fotoelétron;

- $h\nu$ é a energia do fóton incidente (produto entre a constante de Planck e a frequência da radiação de excitação). Nas medidas de XPS, podem ser empregadas fontes de raios-X convencionais (em geral, Mg $K_\alpha - h\nu = 1253,6$ eV ou Al $K_\alpha - h\nu = 1486,3$ eV) ou radiação síncrotron, cuja energia pode ser escolhida dentro de determinadas faixas, que dependem das características da luz síncrotron produzida no anel de armazenamento, do monocromador e da linha de luz utilizados;

- E_b é a energia de ligação do fotoelétron com respeito ao nível de Fermi do átomo;

- ϕ é a função trabalho do material, uma medida da energia necessária para que o fotoelétron escape da superfície.

Dada a configuração experimental utilizada nas medidas de XPS, nas quais os níveis de Fermi da amostra e do analisador são nivelados, a função ϕ é substituída por ϕ_a , que é a função trabalho do analisador, uma medida do trabalho realizado sobre o fotoelétron no processo de detecção no analisador.

Assim, pode-se inferir que a detecção de um fotoelétron só é possível se a energia do fóton incidente for maior do que $E_b + \phi_a$, visto que, se satisfeita essa condição, o fotoelétron possuirá energia cinética não nula. Por exemplo, em parte das medidas apresentadas aqui, a função trabalho do analisador era 3,434 eV, e os fótons possuíam energia de 1840 eV. Logo, poderiam ser detectados fotoelétrons provenientes de níveis eletrônicos com E_b menor do que 1836,566 eV.

Aqui, vale discutir um pouco o significado da energia de ligação medida. E_b é usualmente tratada como a energia de ligação característica do nível eletrônico do átomo neutro, ou seja, é tratada como a energia de ligação característica do nível antes de ocorrer a fotoemissão. No entanto, os dados de XPS representam um estado no qual um elétron acabou de ser emitido, visto que a vacância gerada pela fotoemissão é sentida pelos demais níveis eletrônicos do átomo emissor, causando uma redistribuição de carga (relaxação) ^{79,80}.

A relaxação altera o potencial experimentado pelos demais elétrons do átomo emissor e dos seus vizinhos. Assim, deve-se ter em mente que a energia de ligação medida é ligeiramente diferente da energia do orbital do qual o fotoelétron foi emitido. A diferença é causada pela relaxação da estrutura eletrônica após a fotoemissão. Assim, o valor de E_b de um fotoelétron carrega informações do chamado estado inicial (antes da fotoemissão) e do chamado estado final (após a fotoemissão). Elegantes e sofisticados modelos foram propostos para abarcar ambos os efeitos na explicação do processo de fotoemissão^{79,80}, no entanto, pode-se considerar que os deslocamentos em energia (característicos de cada estado químico de determinado elemento) podem ser interpretados, com boa aproximação, apenas em termos do estado inicial⁷⁹, ou seja, tratando E_b como a energia do nível antes da emissão do fotoelétron.

Após o processo de emissão, os fotoelétrons são coletados e analisados com base na sua energia cinética. Na coleta e análise são empregados principalmente analisadores hemisféricos (HSA - *Hemispherical Sector Analyzer*), que consistem em duas semi-esferas metálicas entre as quais é mantida uma diferença de potencial que deflete a trajetória dos fotoelétrons. Na entrada do analisador há ainda uma ou mais lentes eletrostáticas, que são responsáveis, entre outras coisas, por retardar os elétrons, visto que eles possuem valores de energia cinética altos demais para serem defletidos no percurso no interior do HSA.

Para um valor específico de diferença de potencial entre as semi-esferas, apenas fotoelétrons com determinada energia cinética conseguem atravessar o analisador e atingir determinado ponto do detector, alocado no final da trajetória semi-circular. Diferentes tipos de detectores são empregados na contagem dos fotoelétrons. No caso do sistema empregado no LNLS, cada um dos canais do detector está relacionado a um intervalo de energia, sendo que fotoelétrons com diferentes energias são direcionados para diferentes canais, nos quais ocorre a detecção e a contagem do número de fotoelétrons. No processo de detecção, a corrente gerada pelos fotoelétrons que chegam ao detector é amplificada em um dispositivo multiplicador de elétrons (*Channeltron*), no qual cerca de 10^8 elétrons são gerados por efeito cascata para cada fotoelétron detectado.

Como resultado, obtém-se uma distribuição do número de contagens em função da energia cinética dos fotoelétrons, mas que tipicamente são apresentados em função da energia de ligação dos fotoelétrons. A conversão de E_k para E_b é feita com base na Eq. 1. Na Figura 5, aparece o espectro de XPS obtido (nas mesmas condições das demais medidas apresentadas nesse trabalho) para uma liga Pd-Cu padrão em função de E_k (eixo superior) e E_b (eixo inferior).

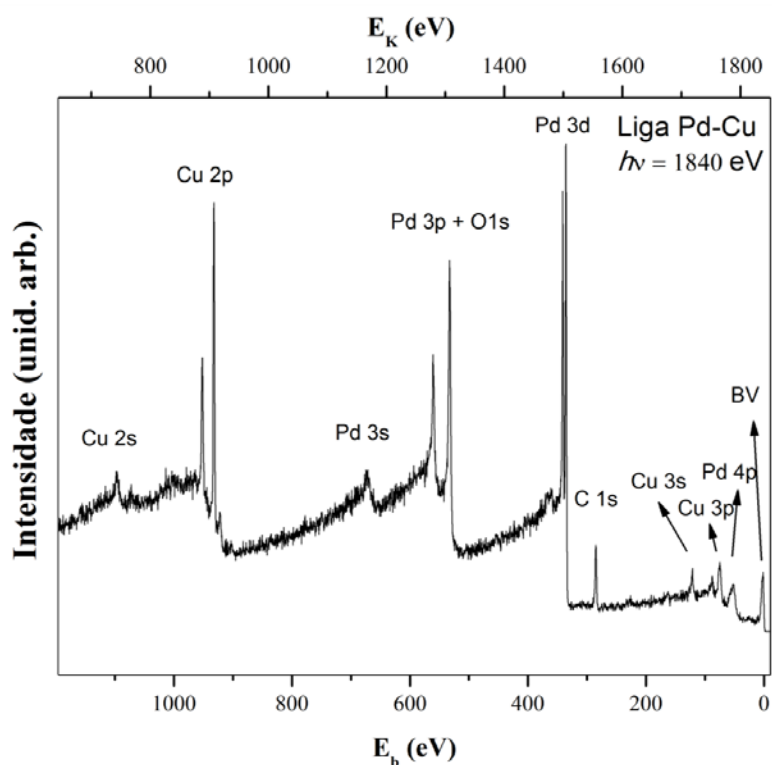


Figura 5. Intensidade de fotoemissão de uma liga Pd-Cu padrão, apresentada em função de E_k (eixo superior) e E_b (eixo inferior).

Os picos presentes em um espectro de XPS são indexados de acordo com o elemento e com o número quântico principal do nível de origem do fotoelétron. Por exemplo, na Figura 5 aparece o duplete $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ do Pd, que pode ser melhor visualizado no espectro de alta resolução mostrado na Figura 6. O pico $3d$ é formado por fotoelétrons do nível eletrônico $n = 3$ e com momento angular $m_l = 2$. No entanto o momento angular total de um elétron em um átomo é dado pelo número quântico j , $j = m_l + m_s$, sendo m_s o número quântico associado ao momento de *spin* do elétron ($m_s = \pm 1/2$). Assim, devido ao acoplamento spin-órbita, o pico é separado em dois⁷⁹⁻⁸⁴. Um dos picos é formado por elétrons com maior probabilidade de apresentarem $m_s = + 1/2$ (logo, $j = m_l + m_s = 5/2$), denominado $3d_{5/2}$, e outro para o caso $m_s = - 1/2$ (logo, $j = m_l + m_s = 3/2$), denominado $3d_{3/2}$.

Aqui, exemplificamos com o caso de fotoelétrons do nível $3d$ do Pd, mas, sempre que o momento orbital, m_l , for diferente de 0, ou seja, para todos os subníveis que não o s , haverá a separação do pico devido ao acoplamento spin-órbita. A intensidade relativa dos picos dos dubletos depende das degenerescências de cada estado, que são dadas por $(2j + 1)^{79}$. A Tabela 1 mostra as razões das áreas dos picos de fotoemissão de cada subnível.

Tabela 1. Parâmetros do acoplamento *spin-órbita*

Subnível	Valor de j	Razão das áreas
s	$1/2$	-
p	$1/2, 3/2$	1 : 2
d	$3/2, 5/2$	2 : 3
f	$5/2, 7/2$	3 : 4

Além disso, a separação entre o dubleto (*spin-orbit splitting*, ou *SOS*), assim como a energia de ligação dos picos, são características de cada nível eletrônico de cada elemento, e são fortemente sensíveis ao ambiente químico do átomo de origem do fotoelétron⁷⁹⁻⁸⁴.

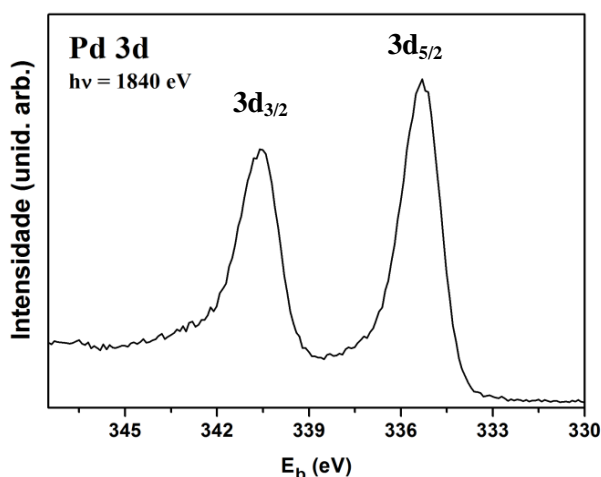


Figura 6. Intensidade de fotoemissão do nível 3d do Pd presente na superfície da liga Pd-Cu padrão.

Tal sensibilidade ao estado químico do átomo emissor é uma das grandes vantagens da técnica de XPS e tem origem no fato de que os potenciais eletrônicos experimentados pelos elétrons variam conforme o estado químico do átomo. Por exemplo, a energia de ligação de determinado nível de caroço aumenta com o aumento do estado de oxidação para a maioria dos metais^{79-81,84}. Por exemplo, a Figura 7, mostra medidas de XPS da região Cu 2p de uma folha de Cu (limpa por ataque químico com água régia), e de CuO (pó, Sigma-Aldrich). Note-se, primeiramente, o deslocamento dos picos do dubleto e o aumento da separação entre eles (*SOS*), evidência do aumento do estado de oxidação.

Além disso, o espectro do óxido apresenta picos satélites, tipo *shake-up* com E_b alguns eV maiores do que os picos principais. Os satélites do tipo *shake-up* têm origem na

probabilidade de que o processo de fotoexcitação não leve apenas à formação de íons no estado fundamental, mas também favoreça a formação de íons em um nível levemente acima do estado fundamental. No caso do Cu, os satélites no nível $2p$ são bastante intensos nos compostos paramagnéticos (CuO, CuSO₄, por exemplo) e não aparecem nos compostos diamagnéticos (Cu⁰, Cu₂O)^{82,83}.

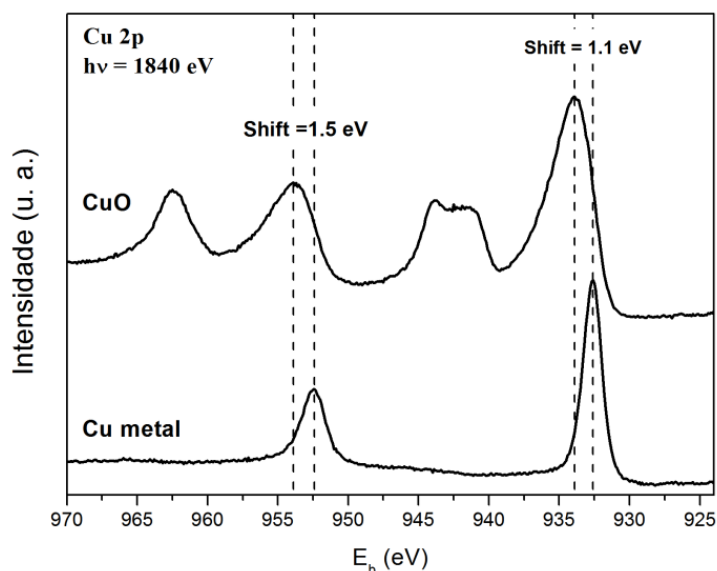


Figura 7. Intensidade de fotoemissão do nível 2p do Cu de uma chapa metálica e de CuO.

A interpretação apropriada dos deslocamentos em energia devidos ao ambiente químico requer:

(i) a correta calibração em energia do sistema, ou seja, é preciso saber o real valor de $h\nu$ da fonte de raios-X e garantir que, no analisador, o mesmo valor seja detectado. Para tanto, deve-se corrigir os espectros obtidos de modo que os valores de energia de ligação sejam reais, isso geralmente é feito através da medida da energia de ligação de uma referência metálica bem conhecida. É comum o uso do pico Au $4f_{7/2}$ (84 eV)⁸² de uma folha padrão de ouro cuja superfície deve ser limpa por via química ou desbaste iônico. Qualquer variação no valor da energia de ligação da referência metálica deve ser levada em conta na interpretação dos demais espectros;

(ii) que efeitos de carregamento sejam identificados e descontados dos espectros obtidos. Isso é feito através da medida da E_b do pico C $1s$ característico de contaminação da superfície (*adventitious carbon*). Tal pico tem $E_b = 284,5$ eV⁸² em uma amostra condutora bem aterrada, mas, se a amostra estiver carregando, apresentará um valor maior de energia de ligação. Diante disso, a diferença entre a energia medida e a energia esperada para o C $1s$

deverá ser descontada de todos os demais espectros obtidos para a mesma amostra, a fim de corrigir o efeito de carregamento;

(iii) que seja feito um ajuste coerente e metuculoso dos picos de fotoemissão, baseado nos resultados disponíveis no *handbook*⁸² e na literatura;

(iv) que sejam feitas comparações com amostras padrão, sempre que estejam disponíveis, de cada um dos estados de químicos prováveis. Também é importante que as condições de medidas das amostras e dos padrões sejam as mesmas, para facilitar e tornar coerente a comparação.

Além de identificar os elementos presentes no material e de permitir a determinação do estado de oxidação dos átomos desses elementos, a técnica de XPS possui como grande trunfo a sua sensibilidade à superfície devido ao curto caminho livre médio inelástico (Λ) dos elétrons no interior de um sólido^{79,84}. Λ é uma medida da distância média percorrida pelos elétrons no interior do sólido sem que eles sofram nenhum tipo de espalhamento inelástico. O valor de Λ é fortemente dependente da energia cinética dos elétrons, como pode ser visto na Figura 8, que mostra a dependência de Λ com a energia cinética dos elétrons. Note-se ainda na Figura 8, conhecida como curva universal do caminho livre médio inelástico, que Λ é pouco influenciado pela densidade eletrônica do sólido.

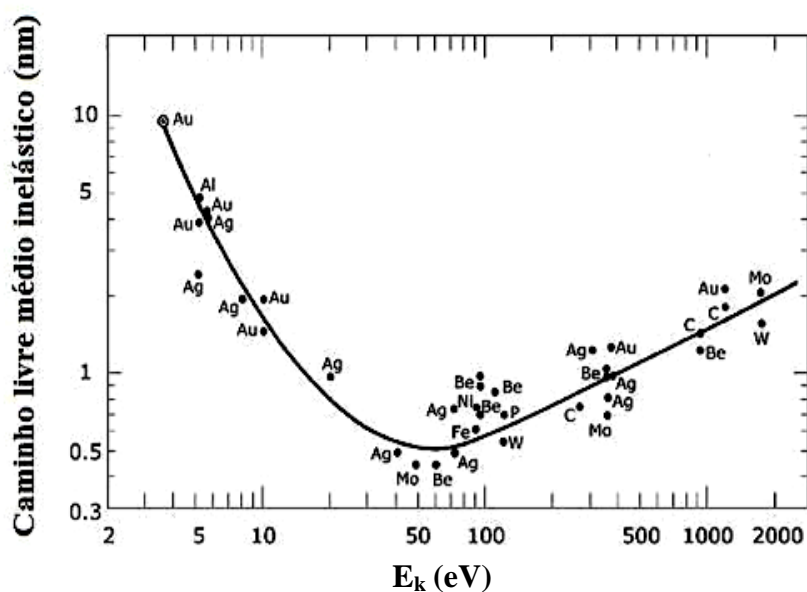


Figura 8. Caminho livre médio inelástico (Λ) em função da energia cinética dos elétrons para diferentes materiais. A curva contínua representa a previsão teórica enquanto os pontos são dados experimentais para alguns elementos. Adaptado de [84].

Levando em conta que as energias cinéticas dos elétrons analisados por XPS estão na faixa entre 10 e 1000 eV, pode-se estimar a partir da Figura 8 que a maior fração dos fotoelétrons que emergem da superfície da amostra sem sofrer espalhamentos inelásticos (que são aqueles que contribuem para os picos de fotoemissão) são originários de uma região com menos de 2 nm nanômetros de profundidade. Esse fenômeno confere a sensibilidade à superfície da técnica. Vale destacar que, no caso dos catalisadores aqui estudados, tal característica da técnica implica que a informação extraída dos dados de XPS diz respeito à superfície do catalisador (suporte + NPs). No entanto, dada as dimensões das NPs em comparação com a região sondada por XPS, pode-se afirmar que as NPs presentes na superfície das amostras são inteiramente sondadas durante as medidas.

Enquanto os fotoelétrons que não sofreram espalhamentos inelásticos contribuem para a formação dos picos de fotoemissão, aqueles que foram espalhados inelasticamente contribuem para o *background* observado nos espectros de XPS^{79,80,84,85}.

Os experimentos de XPS realizados com os catalisadores discutidos nesse trabalho foram feitos com o objetivo de caracterizar o ambiente químico dos átomos de Pd e de Cu presentes na superfície das amostras. Para tanto, empregou-se luz síncrotron monocromática com energia de 1840 eV. As medidas foram realizadas na linha de luz SXS^{86,87} do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando um monocromador que consiste em um cristal duplo de InSb (111). A calibração da energia do feixe de fótons incidente foi realizada através de medida na borda de absorção K do Si (1839 eV). Durante as medidas, utilizou-se um analisador de elétrons *Specs* modelo *PHOIBOS 150*. Na aquisição dos espectros de alta resolução das regiões de interesse, foi utilizada energia de passagem de 30 eV e passo em energia de 0,1 eV. Os experimentos foram conduzidos em ultra alto vácuo, em temperatura ambiente e com ângulo de saída (medido entre a normal à superfície da amostra e o analisador) de 45 °. As amostras (na forma de pó) foram depositadas sobre uma placa de carbono e analisadas, sem nenhum tipo de pré-tratamento.

Durante as medidas de XPS, tomou-se o cuidado de realizar medidas de amostras relacionadas sempre em mesmas condições de energia de passagem, aberturas de entrada e saída do analisador, e sempre na mesma injeção de feixe de elétrons no anel de luz síncrotron. Adicionalmente, foi feita a calibração da energia do analisador usando como referência a energia de ligação medida para o nível Au 4f_{7/2} de um padrão de Au. A posição em energia do C 1s foi utilizada na correção de eventuais efeitos de carregamento das amostras.

Os dados de XPS foram ajustados com o software XPSPEAK versão 4.1. Foi utilizado um *background* do tipo Shirley (que leva em conta a contribuição dos elétrons

inelasticamente espalhados no interior do sólido^{80,85}), e considerando os picos como funções do tipo soma de funções Gaussiana e Lorentziana, sendo que a contribuição Lorentziana foi de 25% e a Gaussiana de 75%. As contribuições de cada função foi obtida através do ajuste de referências metálicas.

Também foram realizadas medidas de XPS utilizando radiação Al K α (1486,3 eV) no sistema *Specs* disponível no Lab. de Espectroscopia de Elétrons. A fonte utilizada (Perkin Elmer 04-548 dual anode X-ray source) foi operada com 14 kV de tensão e com corrente de emissão de 11 mA, mantendo-se uma potência estável de 150 W. O sistema conta com um analisador de elétrons *Specs PHOIBOS 150* equipado com um detector do tipo 1D-delay line detector (*Surface Concept*). A calibração prévia do analisador foi feita com medidas sistemáticas do pico de fotoemissão do nível Au 4f_{7/2} de uma folha de Au. Estas medidas adicionais foram planejadas tendo como foco o estudo das mudanças na banda de valência induzidas pela variação da composição das amostras Pd_xCu_{1-x}/C. Assim, para amostras e referências, a região dos espectros de fotoemissão próxima ao nível de Fermi foi sondada utilizando energia de passagem de 20 eV e passo em energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 0,5 s/ponto.

2.2.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS – *X-Ray Absorption Spectroscopy*) é amplamente e cada vez mais utilizada na caracterização de materiais, principalmente por fornecer importantes informações eletrônicas e estruturais acerca de um átomo específico, e por permitir também o estudo da ordem de curto alcance em materiais com pouco ou nenhum ordenamento de longo alcance, como líquidos, vidros e sistemas amorfos ou policristalinos⁸⁸.

Além disso, a técnica permite análises em condições experimentais (pressões, atmosferas selecionadas, e temperaturas) que possibilitam que se acompanhem as modificações no ambiente em torno do átomo absorvedor durante reações ou processos aos quais os materiais são submetidos em suas aplicações acadêmicas ou industriais. Esta versatilidade permite, por exemplo, medidas *in situ* durante as mais variadas reações catalíticas.

Diferentemente das duas outras técnicas baseadas na interação de raios-X com a matéria discutidas neste trabalho (XRD e XPS), XAS tipicamente requer o uso de radiação síncrotron, dada a necessidade do uso de radiação de alta brilho, monocromática e com

energia variável (escolhida variando-se o ângulo de incidência da radiação policromática em um cristal monocromador), em uma faixa na ordem de 2 keV em torno da borda a ser sondada⁸⁸⁻⁹⁰. Dada o poder da técnica de XAS, é natural que a técnica venha ganhando adeptos nas últimas décadas e que novos e mais avançados métodos experimentais e teóricos venham sendo desenvolvidos.

O termo XAS é amplo e engloba diversas técnicas. A mais amplamente empregada é comumente denominada XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*)⁸⁸, que, como discutido à frente, é dividida em EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*).

A técnica de XAFS consiste em medir o coeficiente de absorção de raios-X de um elemento específico em função da energia do feixe monocromático incidente, e na análise das estruturas finas observadas após a borda de absorção. O coeficiente de absorção pode ser diretamente determinado através de medidas no modo transmissão, no qual o feixe incidente atravessa a amostra e são comparadas as intensidades do feixe incidente e do transmitido.

O processo de absorção de radiação, válido não apenas para absorção de raios-X, é descrito pela equação de Beer-Lambert⁸⁸:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(E)x} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

I é a intensidade do feixe transmitido;

I_0 a do feixe incidente;

$\mu(E)$ é o coeficiente de absorção do material, em geral, função da energia do feixe incidente;

x a espessura da amostra.

A Figura 9, mostra de forma esquemática a dependência do coeficiente de absorção de raios-X com a energia da radiação incidente.

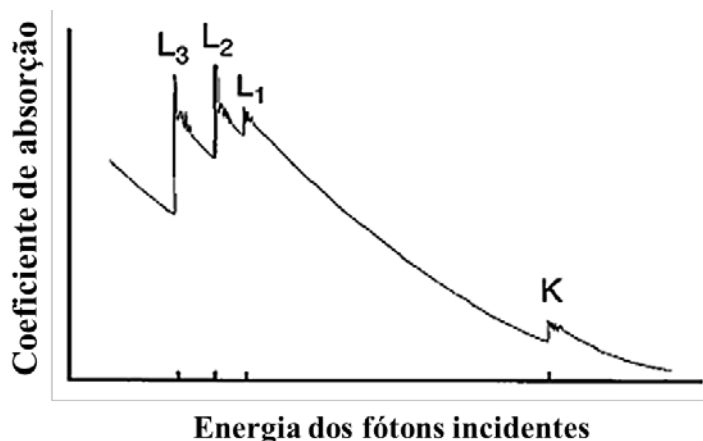


Figura 9. Representação esquemática do coeficiente de absorção de raios-X em função da energia dos fótons incidentes. Figura adaptada de 88.

Note-se que:

- (i) de modo geral o coeficiente de absorção, $\mu(E)$, decresce suavemente conforme E aumenta;
- (ii) para determinadas energias que são características dos átomos presentes no material, são observados aumentos abruptos em $\mu(E)$, denominados bordas de absorção;
- (iii) logo após as bordas de absorção, observa-se uma estrutura fina oscilatória.

Tais características estão relacionadas à natureza da interação dos raios-X com a matéria, que se dá em uma série de distintos processos. Entre eles, aqueles que possuem maior seção de choque são o Espalhamento Rayleigh e a Absorção Fotoelétrica (o Efeito Fotoelétrico, anteriormente descrito)⁹¹. O primeiro destes processos é o espalhamento elástico dos fótons incidentes pelos elétrons livres ou fracamente ligados dos átomos do material. Este processo está envolvido no decréscimo monótono do coeficiente de absorção em função da energia incidente nas regiões logo antes das bordas de absorção.

Predominante na faixa dos raios-X moles ($E < 5 \text{ keV}$)^{90,91}, mas com seção de choque considerável em toda a faixa dos raios-X, a absorção fotoelétrica se dá quando a energia dos fótons incidentes é igual à energia de ligação (E_b) de determinado nível eletrônico de algum dos átomos do material, chamado átomo absorvedor. Enquanto para $E < E_b$ parte da energia do fóton era espalhada, resultando no deccrescimo monotônico do coeficiente nas regiões das pré-bordas, para $E = E_b$ toda a energia do fóton incidente é absorvida, resultando na excitação de elétrons de níveis de caroço para níveis desocupados e no aumento abrupto do coeficiente

de absorção do material. Se tratarmos, por exemplo, da borda K do Cu (8979 eV), esse aumento corresponde à transição $1s \rightarrow 4p$ ⁸⁸. Para $E > E_b$, ocorre a emissão de um fotoelétron de um fotoelétron com energia cinética E_k , como discutido no tópico 3.2.1.

O fotoelétron emitido pode ser tratado como uma onda esférica de comprimento de onda:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde k é o vetor de onda do fotoelétron e é dado por:

$$k = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot (E - E_b)}{\hbar}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Estando o átomo absorvedor rodeado por átomos vizinhos, sendo em uma estrutura cristalina ou desordenada, o fotoelétron será retroespalhado pelos potenciais dos átomos vizinhos. A interferência da onda do fotoelétron com a onda retroespalhada produz as oscilações observadas após a borda de absorção. As oscilações dependerão do comprimento de onda associado ao fotoelétron, deslocamento de fase causado pelo espalhamento, número de vizinhos, número atômico e posição dos átomos vizinhos.

Na Figura 10, é apresentado o coeficiente de absorção normalizado da borda K do Cu medido para uma folha de Cu metálico. Note-se o aumento abrupto no coeficiente de absorção $E = 8979$ eV, resultado da transição $1s \rightarrow 4p$ ⁸⁸, e as oscilações que constituem as regiões de XANES e EXAFS, que estão identificadas na figura.

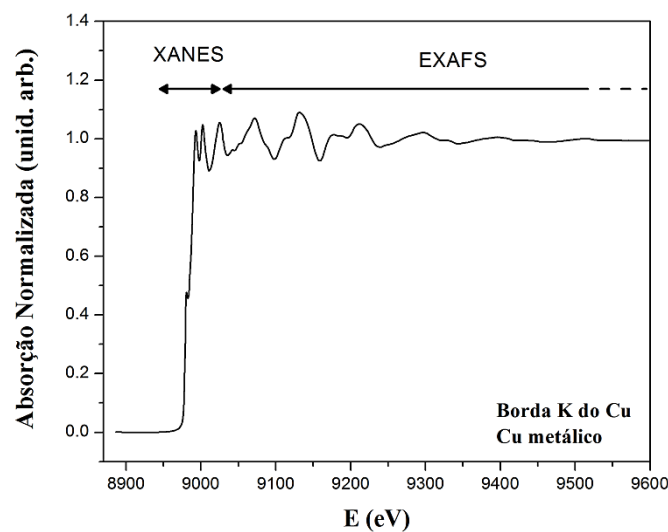


Figura 10. Coeficiente de absorção normalizado na borda K do Cu, medido em uma folha de Cu metálico. Na figura, estão indicadas as regiões de XANES e EXAFS.

A região de XANES abarca a região mais próxima à borda da pré-borda e os primeiros 50 eV acima da borda^[100,101]. As oscilações observadas nesta parte do espectro são resultado de processos de espalhamentos múltiplos do fotoelétron por átomos vizinhos ao absorvedor. Nesta região a energia cinética do fotoelétron é baixa ($E_k < 50$ eV), de modo que o espalhamento múltiplo tem alta probabilidade de ocorrer. Isto pois, o comprimento de onda do fotoelétron nesta região do espectro é da ordem das distâncias interatômicas, sendo seu caminho livre médio inelástico (como pode ser inferido da Figura 8) longo o suficiente para que ocorram espalhamentos múltiplos.

Além de espalhamentos múltiplos, a região de XANES também envolve transições para níveis desocupados, sendo rica em informações acerca do estado de oxidação e densidade de estados desocupados do átomo absorvedor, e da estrutura cristalina em torno deste. Por exemplo, na Figura 11, são apresentados a título de comparação os espectros normalizados de XANES na borda K do Cu de padrões de Cu metálico, CuO e Cu₂O. Comparando os três espectros, é possível notar como as alterações no ambiente químico dos átomos de Cu modificam a posição da borda de absorção (fortemente dependente da energia de ligação do nível de origem do fotoelétron), a intensidade da linha branca (proporcional à densidade de estados desocupados), e as estruturas logo acima da borda de absorção (definidas pelo tipo e posição dos átomos espalhadores presentes na vizinhança dos átomos de Cu).

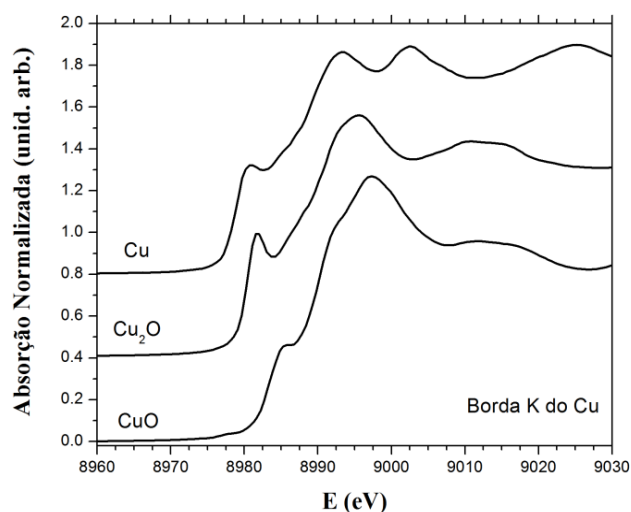


Figura 11. Coeficiente de absorção normalizado da região de XANES da borda K do Cu, medido em padrões de Cu metálico, Cu₂O e CuO.

As oscilações suaves observadas em energias maiores do que 50 eV depois da borda constituem a região de EXAFS. Nesta região, o caminho livre médio inelástico é curto e os

espalhamentos múltiplos se tornam pouco prováveis⁸⁸. Assim, predominam os espalhamentos simples, em que apenas dois átomos (o absorvedor e um espalhador) estão envolvidos. A partir das oscilações de EXAFS, é possível obter informações estruturais de curto alcance, como número de vizinhos e qual o tipo (número atômico) de vizinhos em torno do átomo absorvedor, bem como distância até os vizinhos. Também são extraídas informações sobre desordem térmica e estrutural do sistema⁸⁸.

Décadas foram necessários desde a primeira observação das oscilações de EXAFS, até uma teoria quantitativa fosse desenvolvida. Atualmente, as oscilações de EXAFS $\chi(k)$ são teoricamente descritas pela teoria de curto alcance de Kronig⁸⁸, na qual Sayer embasou sua parametrização, hoje empregada na maioria dos trabalhos de XAFS, e sintetizada na famosa equação de EXAFS^{89,89}:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j \cdot S_0^2 \cdot e^{-2k^2 \cdot \sigma_j^2} \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \cdot f_j(k)}{k \cdot R_j^2} \cdot \sin(2 \cdot k \cdot R_j + \delta_j(k)) \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde a soma é feita sobre diferentes esferas de coordenação j , e

N_j : número de coordenação da camada j ;

S_0^2 : correção para efeitos de relaxação do átomo emissor e perdas inelásticas;

k : vetor de onda do fotoelétron;

σ : fator de EXAFS de Debye-Waller;

R_j : distância do espalhador da camada j para o átomo central;

$f_j(k)$: amplitude de retroespalhamento do fotoelétron com vetor de onda k ;

$\delta_j(k)$: deslocamento de fase do espalhamento;

$\lambda(k)$: caminho livre médio inelástico do fotoelétron;

Na equação de EXAFS, os parâmetros estruturais são os números de vizinhos equivalentes, ou números de coordenação, as distâncias interatômicas, e o fator de EXAFS de Debye-Waller, σ , que compreende contribuições de desordem térmica e de desordem estrutural⁸⁸. Além disso, aparece ainda a amplitude de retroespalhamento, $f_j(k)$, que é dada pela probabilidade da função de onda do fotoelétron ser espalhada em um ângulo de 180°

pelos átomos vizinhos. O termo $e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}}$ é responsável pelo curto alcance sondado por EXAFS

e representa a atenuação da onda do fotoelétron quando esse percorre o sólido. O argumento parte oscilatória depende de k , R e $\delta_j(k)$. O fator 2 nas exponenciais e no seno, dão conta dos processos de ida do fotoelétron até um átomo vizinho, e o seu retorno ao absorvedor.

Em termos práticos, depois de realizadas as medidas de modo adequado e cuidadoso, inicia-se o processo de tratamento e análise dos dados, já bem estabelecido na comunidade, que passa por (i) calibrar em energia e normalizar do coeficiente de absorção $\mu(E)$; (ii) extrair do sinal $\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)]/\Delta\mu_0$, onde $\mu_0(E)$ é o coeficiente de absorção de um átomo do mesmo elemento não sujeito à influência dos vizinhos⁸⁸ e $\Delta\mu_0$ é um fator de normalização, tipicamente aproximado como sendo o salto de absorção no dado experimental^[100]. Em geral, o sinal de EXAFS é definido com respeito à k e modo que usualmente utiliza-se o sinal $\chi(k)$, ou a média em $\chi(k)$ de certo número de espectros; (iii) tomar a transformada de Fourier, TF, do sinal $\chi(k)$, que fornece a função de distribuição radial em torno do átomo absorvedor; (iv) simulação da TF para obtenção dos parâmetros estruturais.

2.2.2.a Medidas de XAS – bordas K do Pd e do Cu

Visando aproveitar o poder da técnica de XAS na elucidação do arranjo atômico de curto alcance em torno dos átomos absorvedores de amostras, sejam estas cristalinas ou amorfas, os sistemas (como preparados) $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$ foram analisadas nas bordas K dos dois metais.

Priemiramente, as amostras foram analisadas por XAS na borda K do Pd (24350 eV) na linha de luz XDS do LNLS⁹². Esta é uma linha onde a radiação tem origem em um dispositivo de inserção do tipo *wiggler* de multipolos supercondutores, que permite um brilho muito mais intenso na faixa dos raios-X duros quando comparado aos dipolos utilizado na maioria das linhas do LNLS. Essa linha, instalada em 2009, passou a permitir medidas nas bordas K de metais como Pd e Ag.

Os espectros foram coletados à temperatura ambiente, no modo transmissão, utilizando uma folha de Pd metálico como referência em energia. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com espessuras suficientes para que os saltos de absorção fossem próximos de 1. Utilizou-se um monocromador de cristal duplo de Si (311) e um espelho toroidal de Rh para focalização do feixe na amostra. Os espectros foram coletados na faixa entre 24170 e 25350 eV, com um passo em energia de 2 eV e um tempo de acumulação

de 2 s/ponto. Entre 4 e 8 varreduras foram feitas para melhorar a razão sinal/ruído nos dados coletados.

Já as medidas de XAS na borda K do Cu (8979 eV) foram realizadas na linha de luz XAFS1⁹³, utilizando um monocromador de Si (220) tipo *channel-cut*. As medidas foram realizadas no modo transmissão, utilizando uma folha de Cu metálico como referência em energia. Para cada amostra, entre 3 e 6 varreduras foram coletadas na faixa entre 8850 e 9900 eV, com um passo em energia de 2 eV e um tempo de acumulação de 2 s/ponto.

O procedimento de extração das oscilações de EXAFS, foi feito no programa Athena, e o ajuste das transformadas de Fourier foi feito utilizando o programa Artemis, ambos do pacote IFEFFIT 1.2.11⁹⁴. A transformada de Fourier foi tomada utilizando uma janela do tipo Kaiser-Bessel^{94,95}, com intervalo no espaço k de $\Delta k = 8,8 \text{ \AA}^{-1}$ para a borda K do Pd e de $\Delta k = 8,5 \text{ \AA}^{-1}$ para os dados da borda K do Cu. O cálculo das amplitudes de retroespalhamento e deslocamentos de fase foi feito através do código FEFF 9.6⁹⁵, utilizando estruturas conhecidas para Pd e Cu metálicos, PdO, CuO e Cu₂O e para a ligas Pd-Cu. Nos ajustes dos padrões metálicos de Cu e Pd foram considerados espalhamentos simples e múltiplos. Deste ajuste obteve-se o valor de S_0^2 utilizado no ajuste dos demais dados (0,8, para ambas a borda K do Pd, e 0,7, para a do Cu). Na análise das amostras, ajustou-se a camada de coordenação, utilizando apenas caminhos de espalhamentos simples.

2.2.2.b Medidas de XANES in situ – borda K do Cu

Valendo-se da aplicabilidade da técnica em condições reacionais, as amostras foram submetidas a reações com atmosferas redutoras e oxidantes enquanto coletaram-se espectros de XANES na borda K do Cu (8979 eV). Os experimentos tiveram como objetivo, sondar a interação das diferentes amostras as atmosferas controladas e verificar se há alguma dependência desta interação com a composição das amostras.

Os experimentos foram conduzidos na linha de luz XAFS1 do LNLS⁹³, utilizando um monocromador de Si (220) tipo *channel-cut*. As medidas foram realizadas no modo transmissão, utilizando uma folha de Cu metálico como referência em energia. Os espectros de XANES foram coletados na faixa entre 8910 e 9040 eV, com um passo em energia de 2 eV e um tempo de acumulação de 2 s/ponto. A aquisição de cada espectro levou cerca 3,6 minutos (inclui-se neste tempo, o tempo de aquisição e de ajustes dos motores do monocromador para iniciar o *scan* seguinte).

As reações foram conduzidas em um forno tubular, no centro do qual se posicionou a pastilha preparada com a amostra. A temperatura de reação foi controlada com o auxílio de um termopar posicionado junto à amostra. Na direita da Figura 12, é mostrada uma das amostras, já na forma de pastilha, no porta amostra. Na imagem do centro da Figura 12, aparece o suporte responsável por manter a amostra no centro do forno tubular. Este suporte é equipado com termopar e possui uma janela transparente aos raios-X, além dos dutos de entrada para os gases reacionais. Na parte da esquerda da Figura 12 aparece o forno tubular montado na linha de luz XAFS1.

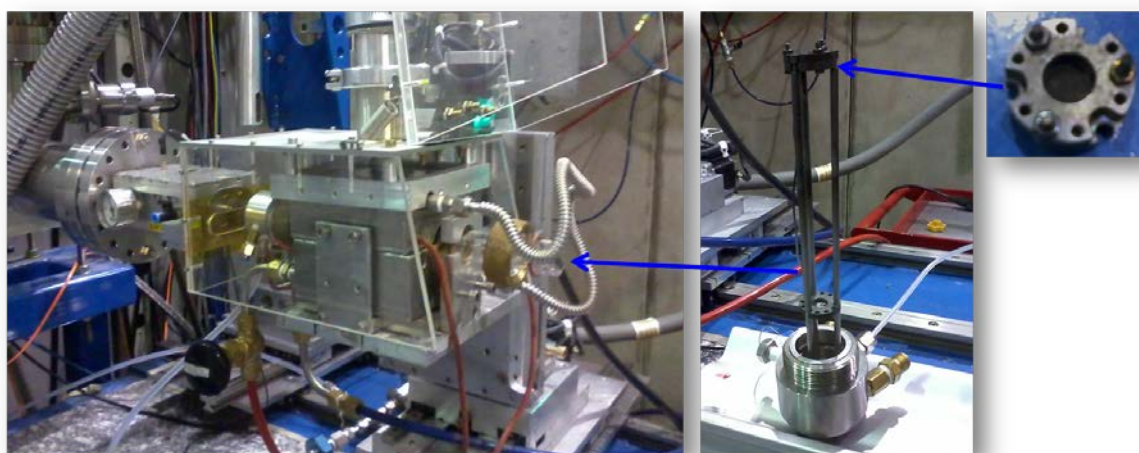


Figura 12. Configuração experimental utilizada nos experimentos de XAS envolvendo reações com gases.

Em um primeiro grupo de experimentos, foram realizadas medidas de XANES durante a exposição das amostras a atmosferas inertes (He) e redutoras (CO), no intuito de sondar a reatividade frente à reação de redução por CO e a viabilidade de experimentos mais complexos. Durante estas reações, as amostras foram aquecidas ($7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) da temperatura ambiente até 75°C em fluxo de He (300 ml/min), foram mantidas em fluxo de CO (5%CO/He, 300 ml/min) por 60 minutos. Esta etapa foi pensada com a intenção de estudar possíveis mudanças no ambiente químico dos átomos de Cu, e na estrutura de curto alcance em torno dos átomos de Cu, que pudessem acontecer à baixa temperatura durante a exposição ao CO. No entanto, não foram observadas mudanças nos espectros de XANES.

Na sequência, as amostras foram aquecidas ($7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) em fluxo de CO (5%CO/He, 300 ml/min) até 450°C . Durante esta segunda rampa de aquecimento, espectros de XANES foram coletados a cada 3,6 min (cerca de 1 espectro a cada 30°C). A temperatura associada

a cada espectro foi definida como sendo aquela medida no meio da faixa em energia varrida pelo monocromador. A Figura 13 resume as etapas deste primeiro grupo de experimentos.

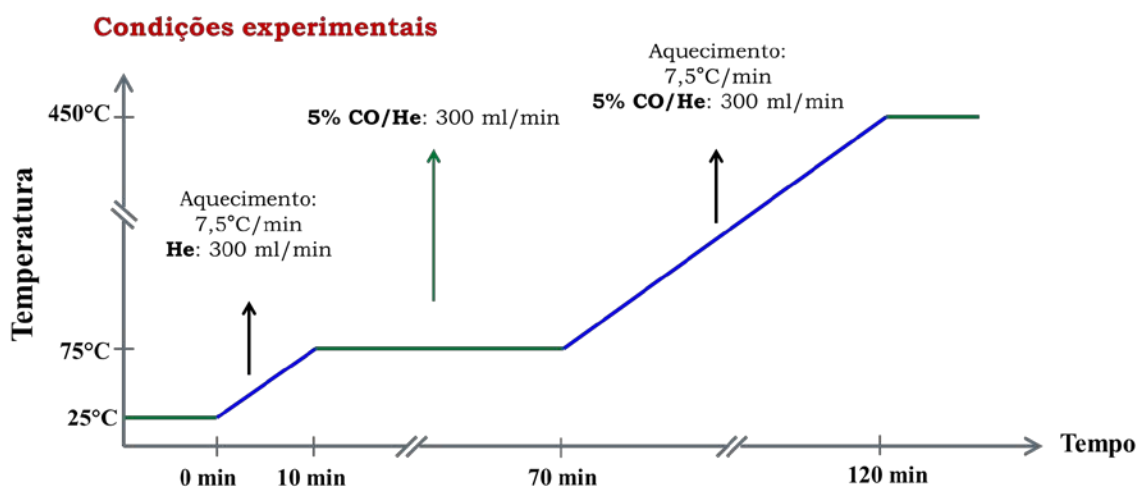


Figura 13. Condições experimentais utilizadas na primeira sequência de experimentos de XANES *in situ* na borda K do Cu.

Dando sequência à investigação da reatividade dos sistemas $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$, um segundo grupo experimentos foi realizado envolvendo atmosferas redutoras e oxidantes. Dado o tempo disponibilizado para a execução dos experimentos, escolheram-se as amostras Cu/C , $\text{Pd}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}/\text{C}$ para medidas de XANES e de EXAFS *in situ* na borda K do Cu, durante reações de redução em CO, seguidas de oxidação em ar sintético e de redução em CO. A Figura 14 resume as etapas envolvidas neste grupo de experimentos.

As amostras foram, primeiramente, expostas a um fluxo de CO (5% CO/He, 300 ml/min) enquanto aquecidas da temperatura ambiente até 450°C. Foram, então, mantidas nesta temperatura por 40 minutos sob fluxo de CO. Em seguida, foram resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de He (150 ml/min).

Para avaliar o comportamento das amostras durante a interação com atmosfera oxidante, as amostras foram novamente aquecidas até 450°C, desta vez sob fluxo de ar sintético (20% O_2 + 80% N_2 , 300 ml/min). Novamente, as amostras foram mantidas a 450°C por 40 minutos sob fluxo de ar sintético. Na sequência, o fluxo de ar sintético foi substituído por CO (5% CO/He, 300 ml/min) e as amostras foram mantidas a 450°C por mais 40 minutos. Depois disso, foram resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de He.

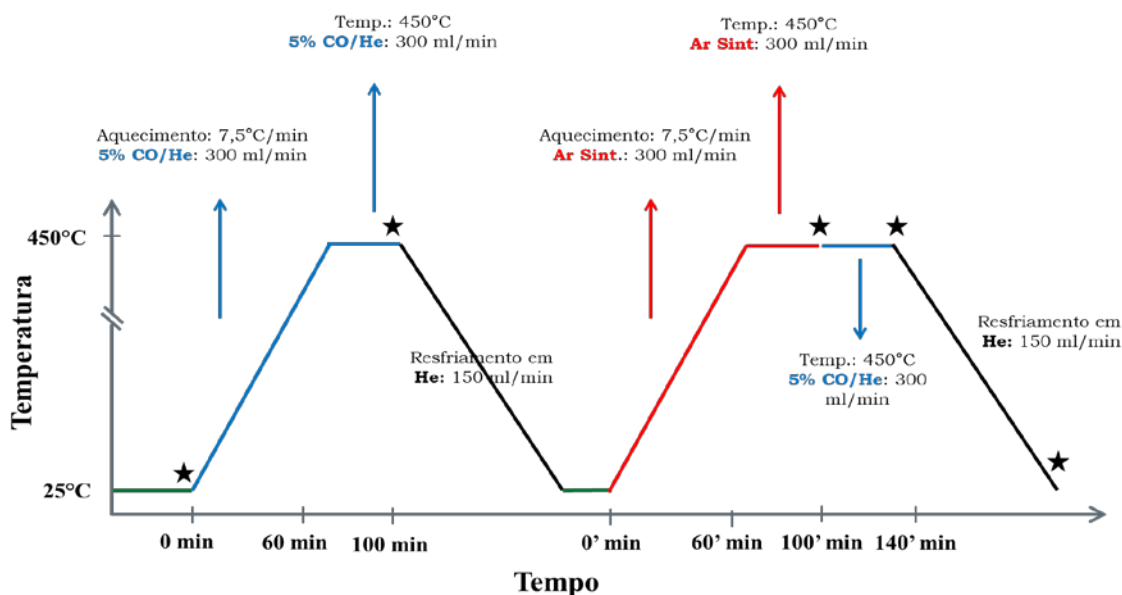


Figura 14. Condições experimentais utilizadas nos experimentos de XANES e EXAFS *in situ* na borda K do Cu durante reações de redução e oxidação das amostras Cu/C, Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C. Espectros de XANES foram coletados nas rampas de aquecimento, bem como nos platôs das etapas envolvendo CO e ar sintético. Espectros mais longos, para análise das oscilações de EXAFS foram adquiridos nos instantes indicados com estrelas.

Além dos espectros de XANES coletados a cada 3,6 min durante as rampas e os platôs das reações com CO e ar sintético, foram adquiridos espectros mais longos, para análise das oscilações de EXAFS na borda K do Cu. Para cada amostra cinco espectros foram coletados: (i) das amostras como preparadas (aquisição feita em temperatura ambiente, antes das reações); (ii) das amostras após o tratamento com CO (aquisição feita a 450°C); (iii) após o tratamento com ar sintético (aquisição feita a 450°C); após a redução final a 450°C (iv), e em temperatura ambiente (v). Tanto os espectros de XANES como os de EXAFS foram coletados, reduzidos e analisados da forma descrita anteriormente (Seção 2.2.2.a). Maiores detalhes sobre a análise dos espectros de XANES por meio de combinações lineares serão apresentados na discussão dos resultados obtidos.

2.2.3 Demais Técnicas de Caracterização Utilizadas

2.2.3.a Difração de Raios-X

A difração de raios-X (XRD, *X-Ray Diffraction*) é uma técnica de caracterização amplamente utilizada por prover informações acerca da estrutura cristalina dos materiais. A difração de raios-X pode ser entendida em termos do espalhamento das ondas eletromagnéticas na faixa dos raios-X pela rede cristalina do sólido. Os átomos da rede espalham a onda incidente em todas as direções, como fontes pontuais, no entanto, a interferência entre as ondas espalhadas por átomos de diferentes planos da rede gera padrões de difração, isso porque o espaçamento entre planos cristalinos é da ordem do comprimento de onda dos raios-X incidentes ⁹⁶.

Tais padrões apresentam máximos de intensidade nas direções nas quais as ondas espalhadas por diferentes planos chegam em fase ao detector. A exata posição angular dos máximos de intensidade (picos de difração) depende da diferença de caminho percorrido até o detector pelas ondas espalhadas por átomos de planos vizinhos (tal diferença é função do espaçamento entre os planos no sólido) e do comprimento da onda incidente.

A relação entre a diferença de caminho óptico (diferença entre os caminhos percorridos até o detector) e o comprimento de onda foi descrita por William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, em 1913. A relação obtida, conhecida como Lei de Bragg, é dada por ⁹⁶:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

- d_{hkl} corresponde à distância interplanar para determinado conjunto de planos cristalinos (cujos índices de Miller são hkl);
- θ é o ângulo de incidência dos raios-X (medido na forma como representada na Figura 12);
- λ é o comprimento de onda dos raios-X incidente;
- n é um número inteiro que indica a ordem de difração.

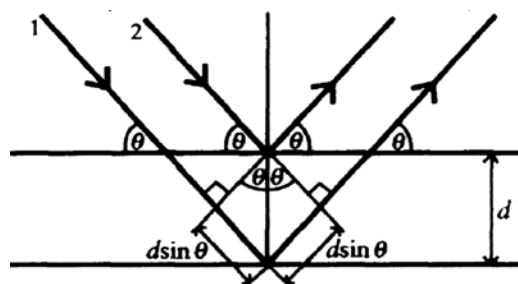


Figura 15. Representação da difração de raios-X por dois planos cristalinos separados por uma distância d . [Retirada de 96].

Note-se que a Lei de Bragg mostra que a diferença de caminho óptico ($2d_{hkl}\sin\theta$) deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda para que a condição de interferência construtiva ocorra. Para cada orientação cristalográfica presente no material, um pico resultante da interferência construtiva será observado no difratograma da amostra, permitindo a identificação do conjunto de planos que gerou o pico. A intensidade de cada um dos picos observados em um difratograma depende da densidade eletrônica dos átomos do material e da densidade de átomos em cada um dos planos, visto que, os raios-X incidentes possuem maior probabilidade de serem espalhados por planos com maior densidade atômica, assim como por átomos com maior número de elétrons ⁹⁶.

XRD é uma técnica largamente utilizada na caracterização de NPs, por permitir a identificação da estrutura cristalina adotada pelos seus constituintes e por possibilitar a sondagem de parâmetros estruturais. Por exemplo, um interessante efeito estrutural da redução do tamanho de um metal é a redução no seu parâmetro de rede em relação ao metal *bulk*. Isso ocorre devido ao menor número de vizinhos que cada átomo da NP possui (visto que a maioria deles está na superfície), o que altera o potencial eletrostático experimentado por cada um dos átomos. Um reflexo direto da redução do parâmetro de rede é o deslocamento para menores ângulos dos picos de difração de raios-X, que também aparecem alargados se comparados aos do metal *bulk* ^{2,91,96,97}. A largura do pico de difração é função do número de planos contidos no cristalito responsável pelo espalhamento dos raios-X naquela direção ^{2,96}, conseqüentemente, é função do tamanho da partícula.

As medidas realizadas nesse trabalho foram feitas no equipamento *Siemens Diffraktometer D500* do IF-UFRGS. Tal equipamento emprega a geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) ⁹¹, em que a amostra movimenta-se em relação ao detector de raios-X. Os raios-X são gerados por um tubo de raios-X com ânodo de Cu (operando com corrente de 17,4 mA e tensão de 40 kV). O equipamento conta com um monocromador de grafite e filtros

apropriados, utilizados para selecionar apenas as linhas K_{α} , absorvendo a radiação de fundo (ou radiação de frenagem, *Bremsstrahlung*) e as linhas das demais transições características do Cu. Assim, as medidas foram realizadas com raios-X com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ (Cu K_{α}).

O objetivo principal das medidas realizadas foi a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, sendo que a indexação dos picos observados nos padrões de XRD foi feita com o programa Crystallographica Search-Match 2.1.1.1, utilizando a base de dados ICSD.

2.2.3.b Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica fundamental no estudo de sistemas de dimensões nanométricas, e na investigação de estruturas em nível microestrutural e atômico. Entre as informações que podem ser obtidas em uma análise de TEM de um sistema nanoparticulado, destacam-se: distribuição de tamanhos e formas das NPs (obtidas diretamente da análise das imagens), cristalinidade e orientação cristalográfica (a partir de imagens de alta resolução – HRTEM – e de padrões de difração de elétrons), composição (com medidas de EDS associadas)⁹⁹.

Em um microscópio eletrônico de transmissão, uma amostra fina (com espessura menor do que 100 nm) é iluminada por um feixe de elétrons coerente e com densidade de corrente uniforme, a fim de se obter imagens da estrutura microscópica, ou da própria estrutura cristalina, a partir do feixe transmitido através da amostra.

O feixe eletrônico pode ser gerado por fontes termoiônicas (monocristal de LaB_6 , geralmente) ou por fontes de emissão de campo (FEG). E é acelerado em direção a um ânodo por diferenças de potencial maiores do que 50 kV. Em geral, utiliza-se, 100, 200 ou 300 kV, no entanto, o valor da tensão de aceleração é escolhido com base no microscópio que é utilizado, na informação que se deseja obter e no tipo de amostra.

Como o comprimento de onda associado aos elétrons para as tensões normalmente utilizadas em TEM é pequeno ($\lambda = 0,00251 \text{ \AA}$ e $0,0197 \text{ \AA}$ para tensões de aceleração de 200 e 300 kV, respectivamente), a técnica permite obter imagens de resolução pontual muito grande (tipicamente menores do que 5 \AA). Para tensões de operação menores do que 200 kV, a técnica é empregada, por exemplo, na medida da distribuição de tamanho de um conjunto de partículas ou na análise de materiais orgânicos.

Um sofisticado sistema de lentes eletromagnéticas (condensadoras, intermediárias e objetivas) e aberturas físicas, como representado na Figura 16 é responsável pelo alinhamento

do feixe eletrônico em relação ao eixo óptico do microscópio, bem como pela coerência do feixe e pela correção dos defeitos e aberrações ópticas (astigmatismo, aberração cromática e aberração esférica).

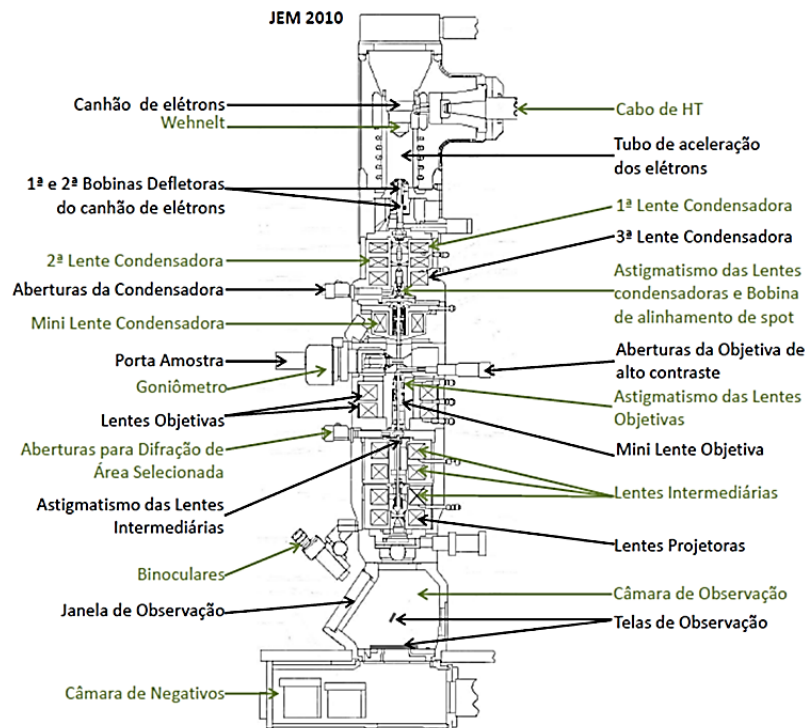


Figura 16. Esquema do microscópio JEM 2010. Imagem retirada do material do curso teórico de TEM do CME-UFRGS.

Um microscópio eletrônico de transmissão é um equipamento versátil, do qual se pode obter uma variada gama de informações, no entanto, cada uma delas exige diferentes configurações do sistema óptico e diferentes modos de operação. E a transição entre esses modos e configurações é, em geral, demorada e repleta de detalhes que devem ser observados com atenção.

Enquanto atravessa a amostra, o feixe de elétrons sofre espalhamentos elásticos e inelásticos⁹⁹ (os principais resultados diretos dos espalhamentos estão representados na Figura 17). Os espalhamentos elásticos são resultantes da interação dos elétrons do feixe com o potencial nuclear dos átomos da amostra, podendo ser coerente ou incoerente. Nos espalhamentos inelásticos, há a interação do feixe de elétrons com os elétrons da amostra, o que causa perda de energia dos elétrons incidentes. A energia perdida é transferida aos elétrons do sólido e pode resultar na emissão de elétrons secundários, e na relaxação via emissão de elétrons Auger e de raios-X característicos.

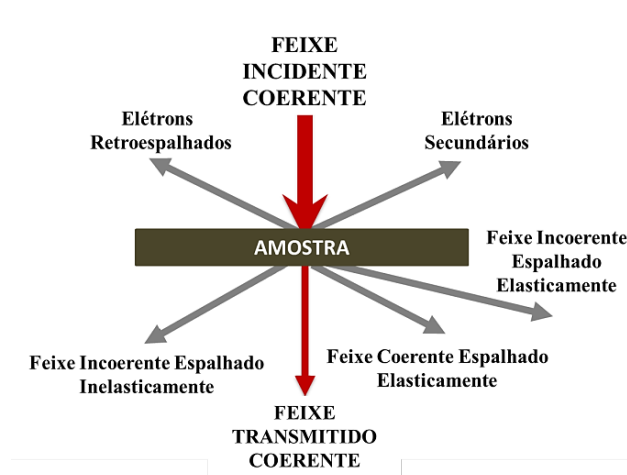


Figura 17. Representação esquemática da interação do feixe de elétrons com uma amostra fina.

Em decorrência dos espalhamentos sofridos pelos elétrons do feixe, três tipos básicos de contraste podem ser gerados através do correto uso do sistema óptico, e podem ser empregados na obtenção das imagens:

(i) contraste massa-espessura: é basicamente devido ao espalhamento incoerente dos elétrons pela amostra⁹⁹. Por isso, é função da espessura da amostra (amostras mais espessas espalham parcelas maiores do feixe do que amostras mais finas de um mesmo material, diminuindo a intensidade do feixe transmitido diretamente e aumentando o espalhamento para ângulos maiores). Também é função da massa atômica média (portanto, do número atômico médio) da amostra, de modo que amostras de elementos mais pesados e de elementos mais leves também espalham quantidades diferentes do feixe e em ângulos diferentes. O contraste de massa-espessura é o mais comum em TEM, sendo apresentado por praticamente todo tipo de amostra⁹⁹. Pode-se utilizar esse tipo de contraste na formação da imagem através da seleção de determinados feixes espalhados, utilizando uma abertura da lente objetiva com diâmetro adequado para o que se deseja observar.

(ii) contraste de difração: devido ao espalhamento coerente do feixe pela estrutura cristalina da amostra⁹⁹. O contraste de difração é obtido pela escolha (dentre todos os feixes difratados pela amostra) dos feixes difratados por determinado plano cristalino. É um tipo de contraste muito útil na caracterização de materiais cristalinos.

(iii) contraste de fase: tem origem no fato de que os elétrons espalhados em diferentes ângulos apresentam diferenças de fase entre si e em relação ao feixe incidente⁹⁹. A rigor toda imagem de TEM apresenta contraste de fase, além de contraste de massa, no entanto, pode-se aproveitar o contraste de fase para obtenção de imagens de alta resolução, a partir da escolha

do maior número de feixes na formação da imagem (utilizando uma abertura da lente objetiva grande, ou não utilizando abertura da lente objetiva).

O feixe transmitido pode ser observado em uma tela luminescente (ZnS dopado com impurezas tais que a tela emite na faixa do verde quando excitada pelo feixe eletrônico) colocada após a amostra, no entanto a aquisição das imagens é feita através de armazenamento em disco após a aquisição em um dispositivo CCD ou por armazenamento em filme fotográfico.

As nanopartículas sintetizadas nesse trabalho foram caracterizadas em diferentes microscópios eletrônicos de transmissão e utilizando feixes com diferentes energias, de modo a obter distintos tipos de informações.

Para determinação de tamanho e forma das NPs foram obtidas imagens no microscópio *Jeol JEM 1200-ExII*, do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, operando com voltagem de aceleração de 100 kV. Para estas medidas, uma gota do coloide contendo as nanopartículas foi dispersa sobre uma grade de cobre coberta filme contínuo de Formvar (300 mesh, TED PELLA). As imagens foram adquiridas por meio de uma CCD. As medidas das dimensões das partículas foram feitas com o *software ImageJ 1.45*. A partir das cerca de 800 medidas feitas nos negativos de cada amostra, foram gerados histogramas no programa OriginPro 8.0. Os histogramas foram ajustados com funções do tipo produto de funções Gaussiana e Lorentziana a fim de obter a distribuição de tamanhos das NPs do sistema $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$.

As medidas de HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) tinham por objetivo investigar a ordem estrutural e arranjo atômico das NPs, e verificar sua cristalinidade. As medidas foram realizadas no microscópio *Jeol JEM 3010 URP* do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), ambos gerenciados pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Material (CNPEM), Campinas-SP.

Na preparação das amostras para análise, uma gota do coloide contendo as nanopartículas foi dispersa sobre uma grade de cobre (400 mesh, TED PELLA) coberta por um filme de carbono (tipo holey carbon) que suporta um filme fino de carbono com espessura da ordem de 3 nm. As análises foram realizadas nas partes mais finas da grade, visando reduzir o espalhamento inelástico do feixe eletrônico pelo carbono. As imagens foram adquiridas utilizando uma CCD e analisadas através do *software Gatan Digital Micrograph*, no qual é possível obter a transformada de Fourier das imagens e a medida das distâncias interplanares.

Além disso, foi feita a análise composicional das NPs do sistema bimetálico através das medidas de EDS (*energy-dispersive spectrometry*)^{99,100} no microscópio *Jeol JEM 2010* (CME-UFRGS). Nestas medidas, foram utilizadas grades de níquel (300 mesh, SPI) recobertas com um filme de carbono.

2.2.3.c Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (SEM, *scanning electron microscopy*), utiliza-se a interação entre um feixe de elétrons e a amostra para obtenção de imagens da superfície da amostra, de informações composicionais (por EDS, *energy-dispersive spectrometry*), e mesmo cristalográficas (por EBSD, *electron backscattering diffraction*)¹⁰⁰.

No presente estudo, foram realizadas medidas sistemáticas de SEM e de EDS no microscópio de duplo feixe *Jeol* modelo *JIB-4500* do Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS. Nas medidas realizadas, que tinham por objetivo principal a análise composicional dos catalisadores, utilizou-se o feixe eletrônico com energia de 15 keV (adequada para a detecção das linhas características do Pd e do Cu), distância de trabalho de 18 mm (ideal para a detecção do sinal de raios-X provenientes da amostra) e as maiores opções de abertura (3) e de *spot size* (50 μm), também recomendados para medidas de microanálise. Note-se que nestas condições, privilegiam-se as medidas de EDS em detrimento da obtenção de imagens com alta resolução e em altas ampliações, seguindo os objetivos das medidas.

Na aquisição das imagens utilizou-se o sinal de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Na transformação do sinal de BSE para imagem, utilizou-se o modo composicional (BSEC), em que os sinais que chegam a cada um dos lados do detector são somados de forma tal que é obtido, na imagem gerada, contraste dependente da taxa de produção de BSE (função fortemente dependente do número atômico médio da região sondada)^[107]. As imagens obtidas no modo BSEC apresentam, conseqüentemente, alto contraste de composição, de modo que, regiões com número atômico médio mais alto, aparecem claras se comparadas às regiões com baixo Z médio. No estudo de materiais como os aqui discutidos, o uso de imagens obtidas no modo BSEC facilita a identificação dos sítios metálicos da superfície do suporte, que aparecem mais claros em comparação com o material utilizado como suporte.

Nas medidas de EDS, foram detectados os raios-X provenientes de regiões superficiais quadradas com aresta de aproximadamente 1 μm . As regiões foram selecionadas de modo a serem representativas de todo o volume do catalisador. Com o *software* NSS da Thermo Scientific, foi feita a aquisição dos espectros e a quantificação da composição.

Também foram adquiridos mapas de composição dos catalisadores. Para tanto, cada mapa foi adquirido pela soma de cerca de 500 frames (entre 60 e 120 minutos de aquisição). No mesmo *software* NSS, foram gerados mapas em cores para cada um dos elementos detectados nos espectros de EDS, sendo que a intensidade da cor de cada pixel dos mapas é proporcional à intensidade das emissões características de cada elemento naquele pixel. Dessa forma, o padrão de intensidades observado no mapa de cada elemento, fornece uma estimativa da concentração e da distribuição espacial do elemento na região sondada.

2.2.3.d Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

Os experimentos de RBS consistem na medida da energia cinética de um feixe de partículas carregadas, originalmente monoenergético, após serem retroespalhadas pelos átomos da amostra a ser analisada. Ao medir a energia dos íons retroespalhados, é possível determinar a massa dos elementos que constituem a amostra, responsáveis pelo retroespalhamento e suas respectivas concentrações, além do perfil de profundidade.

As medidas foram feitas com íons He^+ com energia de 2 MeV produzidas no acelerador Tandatron de 3 MeV do Laboratório de Implantação Iônica (IF-UFRGS). Foi medida a energia cinética dos íons retroespalhados em um ângulo de 165° . A calibração em energia dos espectros foi feita utilizando folha de Au. A identificação dos elementos foi feita a partir dos fatores cinemáticos dos elementos. E a quantificação das concentrações relativas foi feita com base na altura do pico referente a cada elemento ^{101,102}. Para as medidas, as amostras foram preparadas na forma de pastilhas com 13 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados mais relevantes obtidos acerca das propriedades dos nanossistemas, isolados e suportados, desenvolvidos neste trabalho. A fim de elucidar o papel da composição nas propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais, as quatro primeiras seções apresentam a caracterização dos sistemas como preparados, enquanto nas seções finais serão apresentados os resultados da investigação feita utilizando XAS *in situ* durante reações de redução e oxidação.

3.1 TAMANHO, FORMA E CRISTALINIDADE DAS NANOPARTÍCULAS Pd_xCu_{1-x}

A aplicação da microscopia eletrônica de transmissão foi fundamental na investigação da forma, do tamanho, cristalinidade e da composição das NPs do sistema Pd_xCu_{1-x}.

Imagens representativas das amostras monometálicas de Pd e de Cu são apresentadas respectivamente na Figura 18 e na Figura 19, acompanhadas dos respectivos histogramas dos diâmetros.

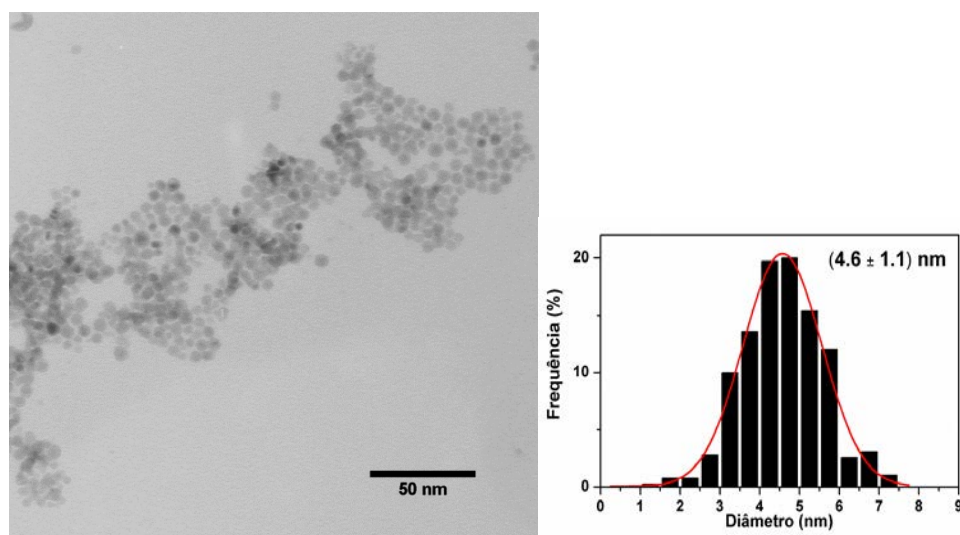


Figura 18. Micrografia representativa das NPs de Pd. A curva contínua no histograma foi utilizada para obter o tamanho médio e a largura da distribuição.

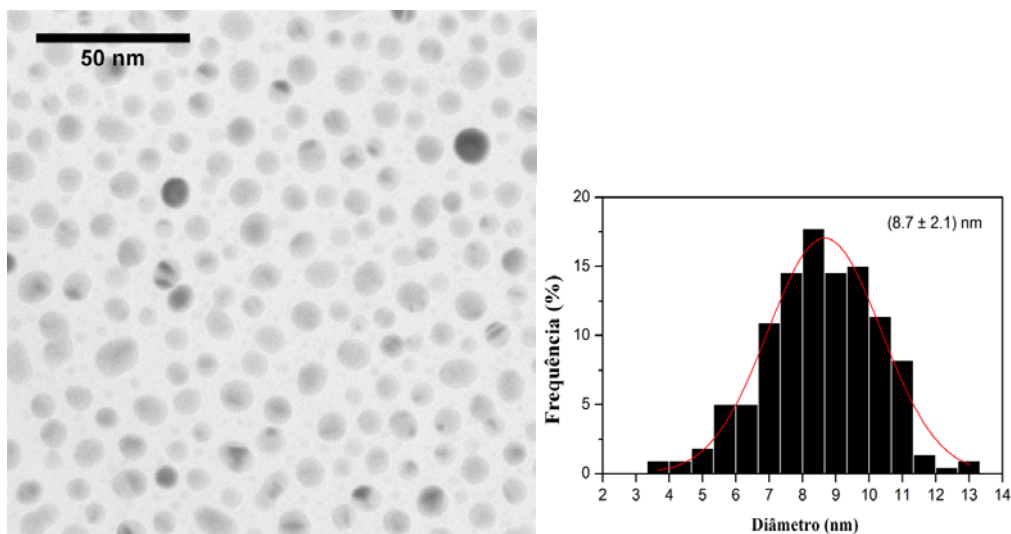


Figura 19. Micrografia representativa das NPs de Cu. A curva contínua no histograma foi utilizada para obter o tamanho médio e a largura da distribuição.

Note-se a forma aproximadamente esférica (indicada pelo grande número de NPs com projeções circulares) das NPs e que as NPs de Cu apresentaram diâmetros médios significativamente maiores do que as NPs de Pd. Como discutido na seção 2.1.2, obter uma síntese verde para NPs de Cu foi bastante trabalhoso e as NPs aqui apresentadas foram as menores e mais controladas que conseguimos durante a execução teste projeto.

A Figura 20 mostra imagens representativas das amostras bimetálicas analisadas por TEM. Também são apresentadas as distribuições de diâmetros obtidas a partir da análise das imagens. As partículas bimetálicas apresentaram forma quase esférica com diâmetro médio de cerca de 4 nm. A tendência à aglomeração parece ser uma característica do sistema, no entanto, não se observou a agregação das partículas, mas sim a aglomeração das NPs quase esféricas em regiões das grades.

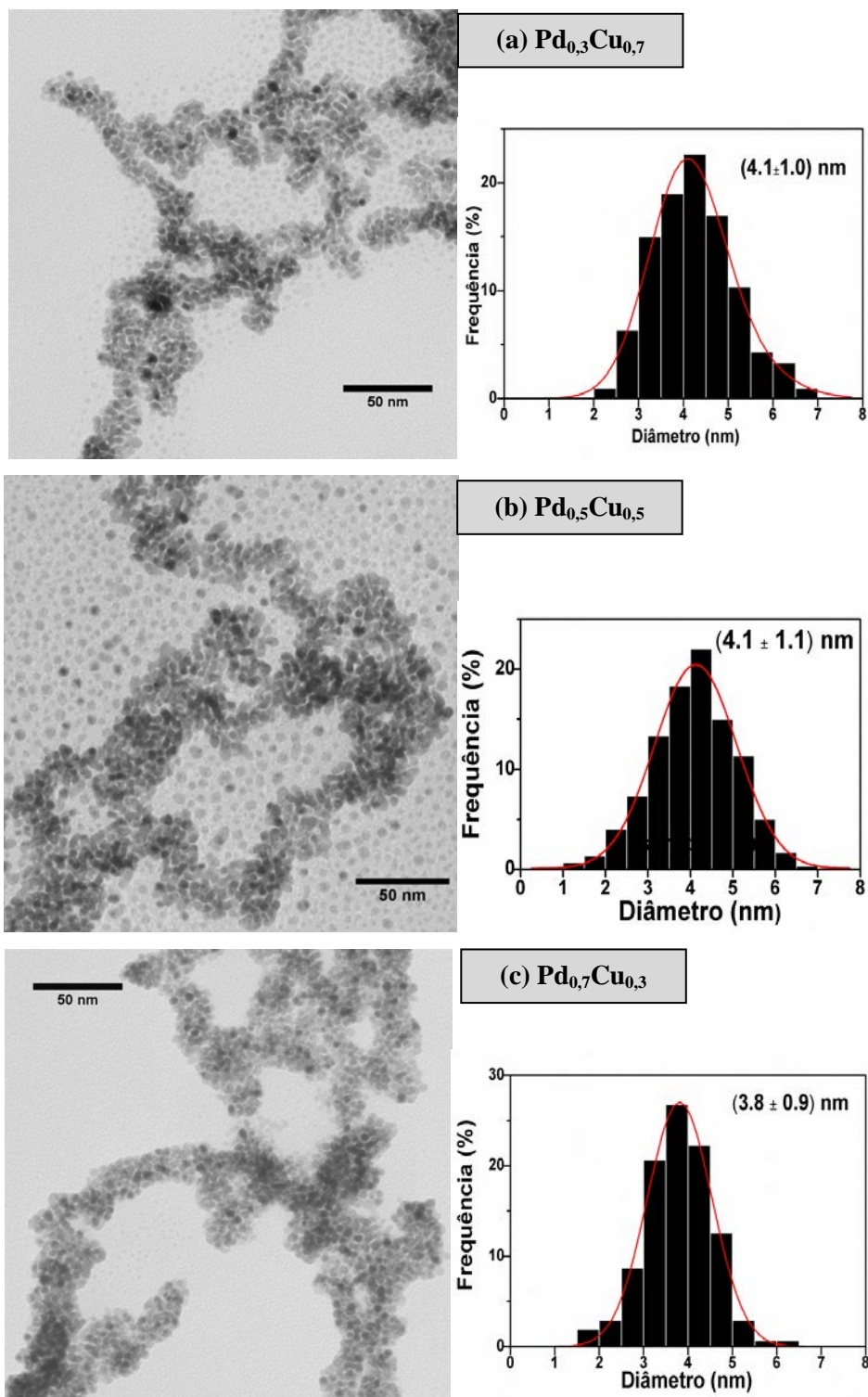


Figura 20. Micrografias representativas e distribuições de diâmetros das NPs bimetálicas. As curvas contínuas no histograma foram utilizadas para obter o tamanho médio e a largura da distribuição.

Foram obtidas imagens de alta resolução (HRTEM) das NPs em estudo utilizando contraste de fase no microscópio JEM-3010 URP do LNNano (vinculado ao CNPEM), operando com voltagem de aceleração de 300 kV. O objetivo destas medidas foi investigar a cristalinidade e o arranjo atômico das NPs $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$. Na Figura 21, pode-se observar a presença das franjas de HRTEM, resultado do espalhamento do feixe de elétrons por planos atômicos ordenados⁹⁹, mostrando que as NPs são cristalinas.

Os espaçamentos entre os planos observados nas imagens foram medidos por duas formas complementares: no espaço real (pela medida direta nas imagens) e no espaço recíproco (a partir das Transformadas de Fourier das imagens). Para cada uma das imagens, os valores encontrados pelos dois métodos foram bastante próximos. A partir da média dos dois valores, foram calculados os parâmetros de rede de cada NP analisada. Os parâmetros de rede obtidos foram: 3,91 Å (Pd); 3,77 Å ($\text{Pd}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$); 3,76 Å ($\text{Pd}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$); 3,76 Å ($\text{Pd}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}$); e 3,60 Å (Cu). Esses valores concordam com aqueles dos respectivos metais na forma *bulk* ($a_{\text{Cu bulk}} = 3,615$ Å; $a_{\text{Pd bulk}} = 3,889$ Å; $a_{\text{PdCu bulk}} = 3,766$ Å).

Ainda valendo-se da interação do feixe eletrônico com a amostra, a composição das NPs bimetálicas (os casos monometálicos não foram analisados, visto que tais medidas não acrescentariam muito ao estudo em andamento) foi avaliada qualitativamente pelas medidas de EDS feitas no microscópio JEM-2010 do CME-UFRGS. Nestas medidas, foram detectados, em um analisador de energia equipado com detector de estado sólido de Si(Li), os raios-X característicos resultantes da interação do feixe com a amostra. Estima-se que a região sondada nessas medidas tenha dimensões micrométricas^{99,100}, logo, tendo em vista o tamanho das NPs, o espectro de EDS fornece apenas uma estimativa da média da composição de uma região com inúmeras partículas¹⁰⁰. Os espectros obtidos aparecem na Figura 22.

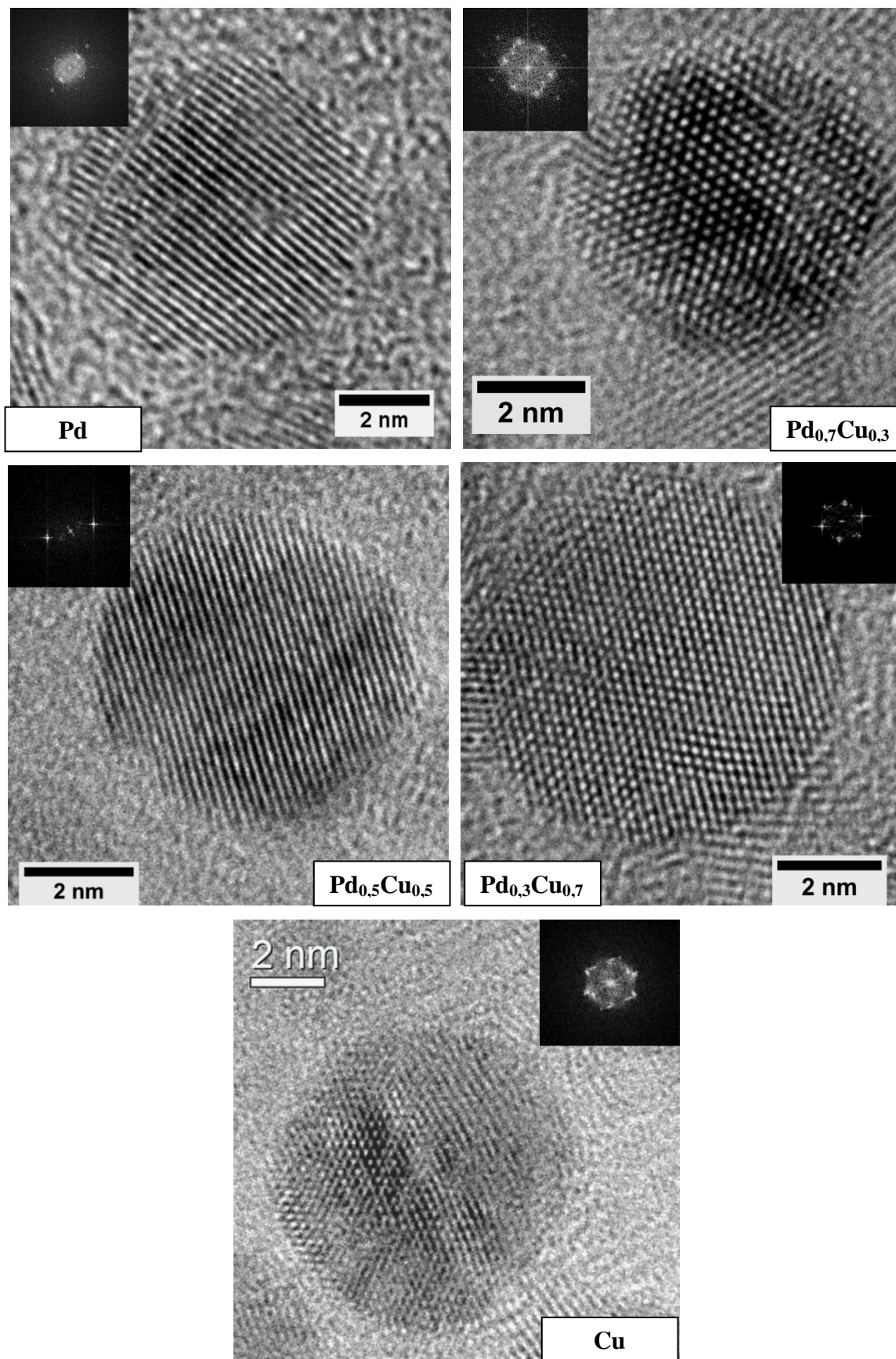


Figura 21. Micrografias de HRTEM de NPs do sistema Pd_xCu_{1-x} e suas respectivas Transformadas de Fourier.

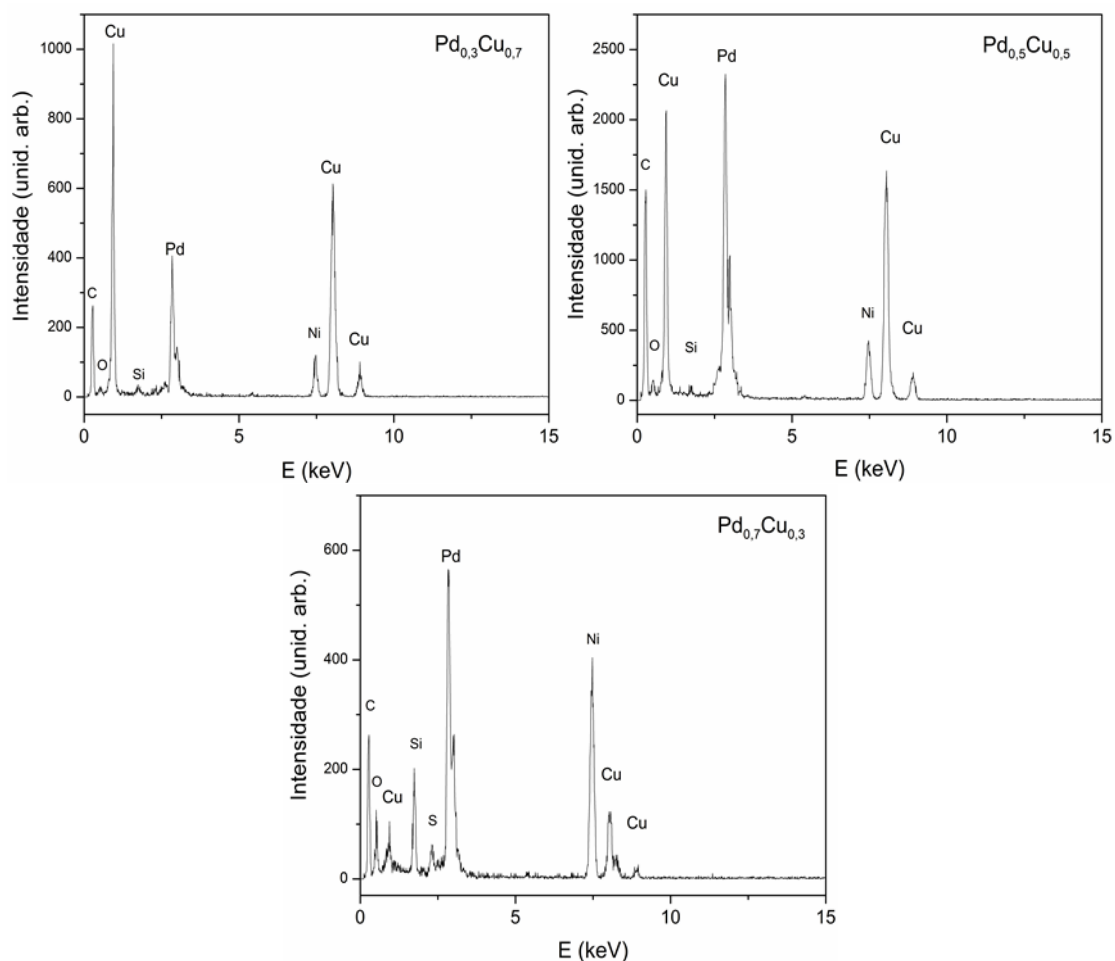


Figura 22. Análise composicional por TEM-EDS das NPs de bimetálicas do sistema Pd_xCu_{1-x}.

Os picos característicos das emissões do Ni devem-se ao fato de a grade utilizada nas medidas ser basicamente um filme fino de carbono suportado em uma grade de Ni. Assim, se a região analisada estiver mais próxima ou mais distante do suporte de Ni, serão medidas intensidades maiores ou menores, respectivamente, da componente com energia de aproximadamente 7,47 keV, característica das transições Ni K_α. As transições Si K_α também podem ser observadas como um pico em 1,75 eV e são originados no processo de detecção dos raios-X provenientes da amostra no detector de Si (Li)¹⁰⁰. Pelas intensidades dos picos característicos das transições Cu K_α (~ 8,04 keV), Cu K_β (~ 8,9 keV), Cu L_α e L_β (~ 0,94 keV) e Pd L_α e L_β (todas nas regiões entre 2,8 e 3,3 keV)[†] dos espectros de EDS da Figura 22,

[†] As medidas de EDS não possuem, geralmente, resolução em energia suficiente para que sejam distinguíveis entre si as linhas das transições K_{αI} e K_{αII}, que aparecem como uma única emissão. O mesmo pode ser dito para as linhas das transições L (L_{αI}, L_{αII}, L_{βI}, L_{βII} e L_γ) e M

observou-se que, qualitativamente, as partículas sondadas apresentaram diferentes razões Pd:Cu, seguindo a tendência esperada.

Da análise por EDS, aliada às imagens de TEM e HRTEM, pode-se concluir que a síntese baseada na redução simultânea de PdCl₂ e CuCl₂ foi capaz de formar NPs cristalinas de ligas Pd-Cu com diferentes composições médias, no entanto com formas e tamanhos semelhantes. Além disso, mostrou-se que as sínteses propostas para os casos monometálicos foram eficientes e levaram à obtenção de NPs de tamanho e formas controladas.

3.2 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS Pd_xCu_{1-x}/C

A fim de avaliar a dispersão das NPs no suporte, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) utilizando sinais de elétrons secundários (SE), como de elétrons retroespalhados no modo composicional (BSEC). Complementarmente, foram feitas medidas de EDS para estimar a composição média das amostras, além disso, foram coletados mapas de composição para investigar a dispersão de cada metal no suporte.

As NPs mostraram-se dispersas sobre a superfície do suporte em aglomerados de dimensões na faixa entre alguns nanômetros e algumas dezenas de micrometros. As imagens da Figura 23, mostram uma região (em imagens de SE e BSEC) da amostra de composição intermediária, Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C a título de demonstração do aspecto geral das amostras do sistema.

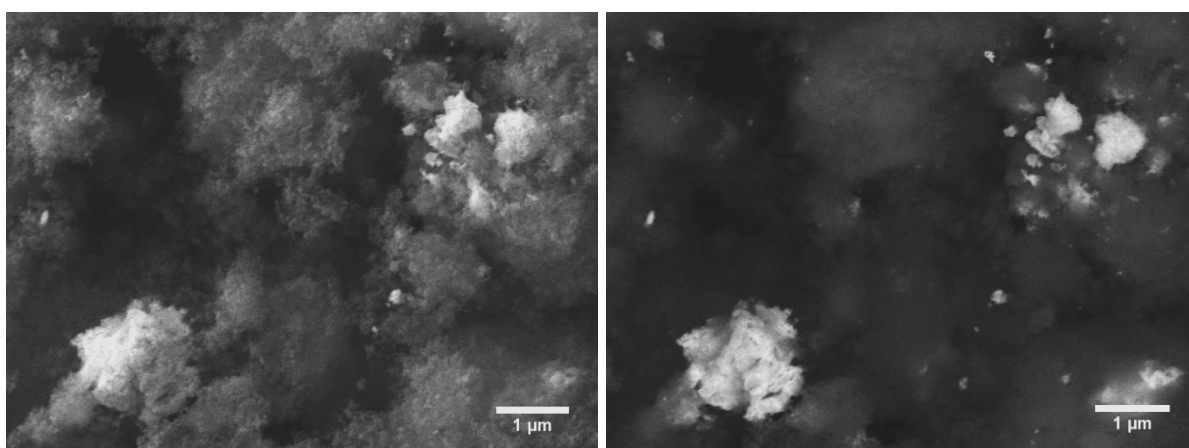


Figura 23. Imagens obtidas a partir dos sinais de elétrons secundários (esquerda), e de elétrons retroespalhados no modo composicional (direita), provenientes da mesma região da amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C.

Na imagem de BSEC, a dispersão dos sítios metálicos (regiões com alto brilho, ou seja, alta detecção de elétrons retroespalhados) sobre o suporte fica evidente devido à larga diferença entre o número atômico dos dois. De modo geral, as demais amostras apresentam o mesmo tipo de morfologia, por isso, suas imagens não foram adicionadas a este texto.

Algumas das amostras também foram analisadas por TEM, a fim de sondar melhor a dispersão das NPs no suporte. Também por TEM, foram observadas regiões com partículas isoladas e regiões com aglomerados de partículas. A Figura 24, mostra imagens de TEM de duas regiões da amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C.

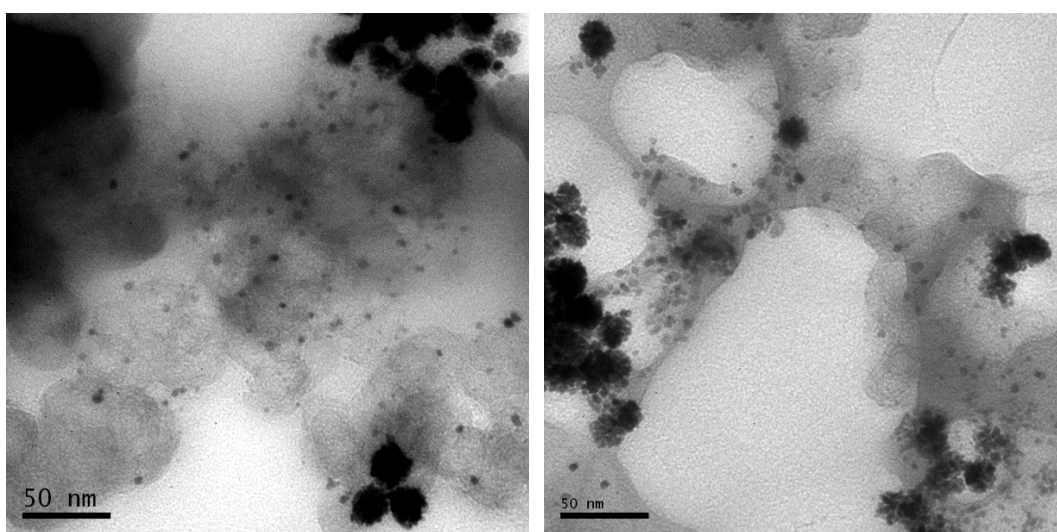


Figura 24. Imagens de TEM de duas regiões da amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C.

Visando investigar a composição dos aglomerados metálicos observados, foram feitos mapas de composição por EDS. Cada mapa foi adquirido pela soma de cerca de 400 frames da região (entre 60 e 90 minutos de aquisição), sendo que a intensidade da cor de cada pixel da imagem é proporcional à intensidade medida das emissões características de cada elemento. Dessa forma, o padrão de intensidade observado nos mapas, fornece uma estimativa da concentração de cada elemento na região. Na Figura 25 são apresentados os resultados dessa análise para a amostra Pd_xCu_{1-x}/C. A região analisada é a mesma região apresentada na Figura 23.

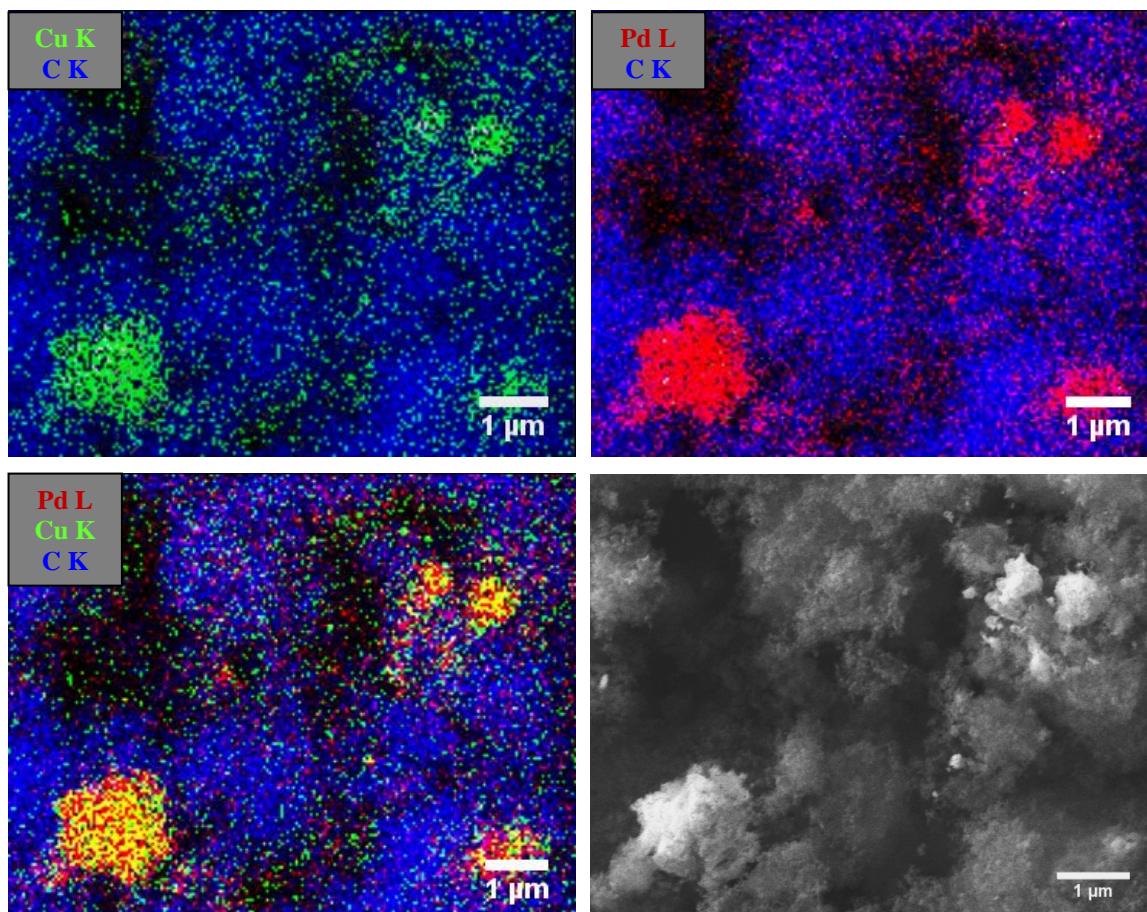


Figura 25. Mapas de composição da mesma região da Figura 23 (amostra $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{C}$). As imagens foram obtidas a partir da soma dos sinais de emissão de raios-X característicos do Pd (linhas de emissão L, em vermelho), Cu (linhas K, em verde) e C (linhas K, em azul). Os demais tons são resultado da sobreposição das cores de cada elemento. A título de comparação a imagem de SE é reapresentada

Pelas distribuições espaciais das intensidades de emissão de raios-X característicos do cobre (verde) e do paládio (vermelho), observou-se que os dois elementos estão presentes nas mesmas regiões, confirmando o caráter bimetalico dos sítios metálicos da superfície da amostra. O que não implica necessariamente, dada a resolução espacial da técnica, que as NPs sejam bimetalicas. O que podemos afirmar é que os sítios metálicos apresentam os dois metais em sua composição. No entanto o caráter bimetalico das NPs foi confirmado pelos resultados de HRTEM, XRD e XPS.

A estimativa da composição média das amostras, foi feita através das medidas de EDS em 20 regiões quadradas (aleatoriamente selecionadas), com arestas de cerca de 1 μm , para cada um dos dois catalisadores, a fim de obter dados mais significativos para o teor de metal nos catalisadores. Na Tabela 2 são apresentadas as médias obtidas sobre todas as regiões das concentrações dos elementos detectados.

Tabela 2. Análise por EDS e RBS da composição das amostras Pd_xCu_{1-x}/C.

Amostra (Pd _x Cu _{1-x} /C)	Teor total de metais (wt.%)		Razão Pd:Cu		Valor de x	
	RBS	EDS	RBS	EDS	RBS	EDS
Pd/C	9.0	10.9	-	-	1	1
Pd_{0.7}Cu_{0.3}/C	8.6	10.2	2.17	2.18	0.69	0.69
Pd_{0.5}Cu_{0.5}/C	8.6	10.2	1.01	1.08	0.50	0.52
Pd_{0.3}Cu_{0.7}/C	8.4	10.2	0.40	0.40	0.29	0.29
Cu/C	8.8	10.3	-	-	0	0

Na Tabela 2, os resultados obtidos por EDS para os teores metálicos (Cu + Pd), em percentual de massa, são comparados àqueles obtidos por RBS. Note-se que os valores para o teor total de metais observado por RBS é levemente maior¹⁰⁰⁻¹⁰². Uma explicação para isso pode ter origem na diferença entre as profundidades sondadas pelas duas técnicas. Enquanto por EDS sondamos regiões de alguns angstroms sob a superfície, por RBS estas regiões são mais extensas. Dado isso, e a observação de que os aglomerados metálicos estão ancorados à superfície do suporte, podemos esperar valores superestimados para o teor total de metais quando estimados por EDS. Vale notar que, por ambas as técnicas, foram obtidos valores próximos ao esperado (10 wt.%).

Na mesma tabela também são apresentados os valores das razões Pd:Cu obtidas pelas duas técnicas. A partir destas razões, foi calculado o valor de x (utilizado em Pd_xCu_{1-x}/C). Como estes valores são próximos aos esperados, optou-se por não renomear as amostras no corpo deste trabalho.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS SISTEMAS Pd_xCu_{1-x}/C

Os arranjos atômicos das NPs mono e bimetalicas suportadas em carbono foram sondados por XRD e por XAS nas bordas K do Pd e K do Cu. Pela primeira técnica, caracterizou-se a ordem de longo alcance, ou seja, a configuração adotada pelos átomos na estrutura cristalina das amostras. Através da segunda técnica, sondou-se, a curto alcance, o ambiente em torno dos átomos de Pd e de Cu em cada uma das amostras. Das análises feitas, foi possível determinar qual o arranjo atômico das partículas metálicas presentes nas amostras e estimar seus tamanhos, relacionando tais informações com aquelas obtidas por HRTEM. Também foi possível calcular o parâmetro de rede de cada estrutura e as distâncias entre

primeiros vizinhos, bem como o número e o tipo de primeiros vizinhos em torno dos átomos de Pd (os resultados obtidos das análises de EXAFS da borda K do Cu serão discutidos mais à frente). A seguir seguem os resultados obtidos.

3.3.1 Difração de Raios-X

A ordem de longo alcance dos sistemas suportados $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$ foi investigada por difração de raios-X (XRD) a fim de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras. Na Figura 26, são mostrados os difratogramas obtidos para os cinco casos estudados. Na figura estão identificadas por linhas tracejadas verticais as posições dos picos de difração obtidas na base de dados ICSD para Pd^0 (ICSD code: 76148), Cu^0 (ICSD code: 64699) e para a liga metálica Pd-Cu (ICSD code: 103082 e 166153).

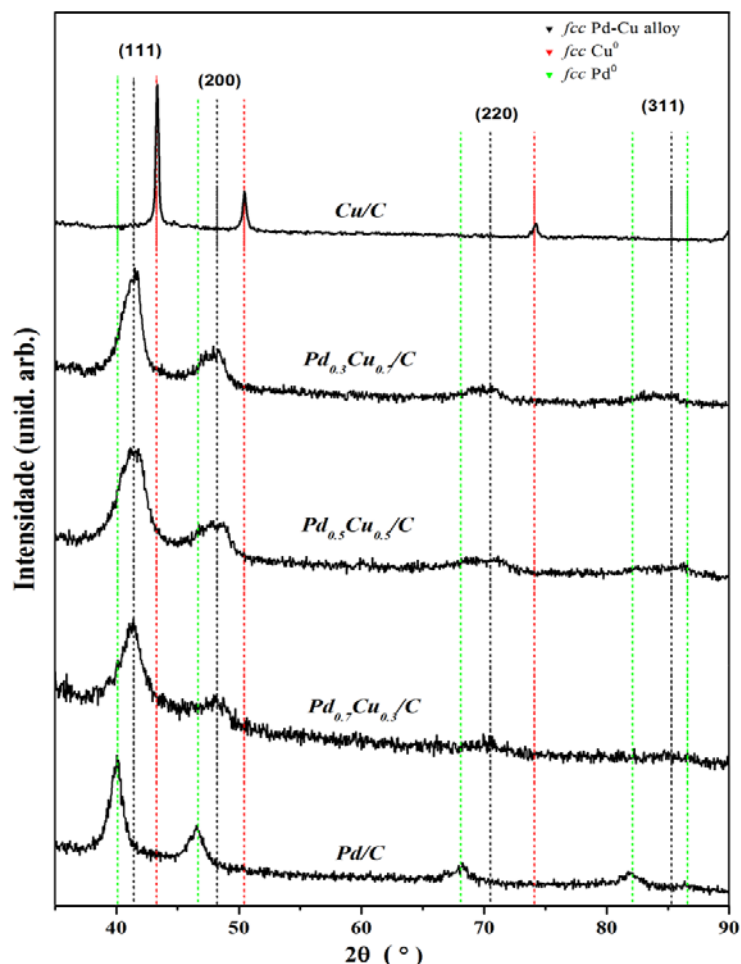


Figura 26. Padrões de difração de raios-X das amostras do sistema $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$. As linhas tracejadas verticais indicam as posições dos picos correspondentes aos planos das referências obtidas na base de dados cristalográficos ICSD.

Os picos de difração observados na região analisada correspondem aos picos característicos da fase cristalina cúbica de face centrada (*fcc*), apresentada tanto por Cu⁰ e por Pd⁰, como por determinadas ligas desses dois metais.

Note-se que, nos difratogramas das amostras bimetálicas, nenhum pico é observado nas posições características do Cu⁰ e do Pd⁰. Entretanto, são observados picos alargados nas posições relativas à liga PdCu, em valores de 2θ de aproximadamente 41°, 48° e 70°.

Padrões de difração semelhantes aos da Figura 26 podem ser encontrados na literatura^{38,49,60-63,103} e são sempre relacionados à presença de uma liga bimetálica. A título de comparação, foram adquiridos, no mesmo equipamento e nas mesmas condições de medida, difratogramas de Cu metálico e de uma liga Pd-Cu em suas formas bulk. Estes difratogramas são apresentados no Anexo A.

É notável o alargamento nos picos de difração observados nos difratogramas da Figura 20, quando comparados àqueles observados para as formas bulk equivalentes. O alargamento é típico de estruturas cristalinas cujos cristalitos possuem dimensões nanométricas. Esse alargamento dependente do tamanho dos cristalitos foi tratado por Scherrer⁹⁶, de modo que a relação entre tamanho de cristalito e alargamento dos picos de difração por ele obtida é amplamente empregada para estimar o tamanho médio dos cristalitos a partir do padrão de difração do material. A relação de Scherrer é dada por:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

D_{hkl} é o tamanho médio dos cristalitos calculados para determinado conjunto hkl de índices de Miller;

K é uma constante adimensional que depende da forma dos cristalitos ($K = 0,9$ para cristalitos esféricos);

λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes;

β é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração, expressa em radianos;

θ é o ângulo de difração do pico observado.

Supondo que as NPs presentes nas amostras analisadas são constituídas por um único cristalito, é possível estimar o tamanho médio das NPs a partir da relação de Scherrer. No presente trabalho, o pico de difração relativo aos planos (111) de cada uma das amostras foi ajustado com funções Lorentzianas. Na Tabela 3 aparecem os resultados dos ajustes, bem

como o tamanho médio dos cristalitos, obtidos pela aplicação da relação de Scherrer (Eq. 7, aproximando os cristalitos como esféricos: $K = 0,9$) ao pico de difração dos planos (111) de cada amostra.

Tabela 3. Resultados da análise por XRD.

Sistema	2θ (°)	d_{111} ^a (Å)	a ^b (Å)	D_{XRD} ^c (nm)	D_{TEM} ^d (nm)
Pd/C	39,979	2,242	3,901	$5,31 \pm 1,4$	$4,6 \pm 1,1$
Pd _{0,7} Cu _{0,3} /C	41,281	2,184	3,784	$4,21 \pm 1,2$	$3,8 \pm 0,9$
Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C	41,340	2,181	3,778	$4,19 \pm 1,3$	$4,1 \pm 1,1$
Pd _{0,3} Cu _{0,7} /C	41,419	2,177	3,771	$4,28 \pm 1,4$	$4,1 \pm 1,0$
Cu/C	43,392	2,083	3,607	$16,45 \pm 3,1$	$8,7 \pm 2,1$

a Distância interplanar calculada a partir do ajuste da posição dos picos de difração.

b Parâmetro de rede calculado a partir de d_{111} .

c Tamanho médio de cristalito obtido pela relação de Scherrer.

d Tamanho médio de partículas isoladas obtido por TEM.

Os valores de tamanhos obtidos são da ordem daqueles observados por TEM, no entanto levemente superestimados. Tal diferença entre os tamanhos determinados pelas análises de TEM e de XRD também foi observada em outros estudos, sendo que os tamanhos medidos por XRD sempre tendem a ser maiores. No entanto, a diferença observada para o caso Cu/C é grande, indicando que ou (i) as partículas cresceram durante o processo de preparação do material suportado; ou (ii) as menores partículas observadas por TEM não ficaram aderidas ao suporte. De fato, observou-se durante o processo de centrifugação da amostra Cu/C a formação de um sobrenadante rosado (o colóide original apresenta uma cor vermelho intenso). Isso é um indício da presença de NPs de Cu no sobrenadante, que é descartado durante o processo. Portanto, atribui-se a isso a diferença entre os valores de tamanho médios obtidos por TEM e por XRD.

Ainda na Tabela 3, são apresentados os parâmetros de rede (a) obtidos para cada uma das amostras. Esses valores concordam com aqueles das respectivas formas bulk ($a_{Cu \text{ bulk}} = 3,615 \text{ \AA}$; $a_{Pd \text{ bulk}} = 3,889 \text{ \AA}$; $a_{PdCu \text{ bulk}} = 3,766 \text{ \AA}$) a menos de leves expansões para os casos Pd/C e para os casos bimetálicos, e uma leve contração no caso Cu/C. A dependência do parâmetro de rede com a dimensão do material é um fenômeno bastante conhecido, sendo que trabalhos (tanto teóricos, como experimentais) mostram a redução do parâmetro de rede de metais na medida em que o tamanho da partícula decresce^[97,98].

No entanto, há evidências do comportamento oposto em NPs de Pd ^[110,111], isto é, o parâmetro de rede aumenta com a redução do tamanho das NPs. Nesse estudo, a contração observada para o parâmetro de rede do Cu e a expansão observada nos demais casos não é conclusiva, dada a incerteza nos ajustes dos picos e as aproximações nos cálculos, mas corroboram os resultados obtidos por HRTEM.

A respeito dos sistemas bimetálicos, é interessante notar, além da expansão dos três casos com respeito à liga *bulk*, que observou-se uma redução no parâmetro de rede com o aumento da quantidade relativa de Cu presente na liga. Esse comportamento já foi observado em outros trabalhos ^{38,49,103}, e é causado pela substituição de parte dos átomos de Pd por átomos de Cu, cujo raio atômico é cerca de 7% menor.

3.3.2 Medidas de XAS das amostras como preparadas

Buscando aprofundar o entendimento a respeito da forma como os átomos de Pd e Cu encontram-se distribuídos dentro das NPs do sistema Pd_xCu_{1-x}/C (como preparado), foram realizadas medias de XAS nas bordas K do Pd (24350 eV) e K do Cu (8979 eV). Na Figura 27, são comparados os espectros normalizados de XANES, coletados nas duas bordas para as amostras Pd_xCu_{1-x}/C e para as referências mais relevantes.

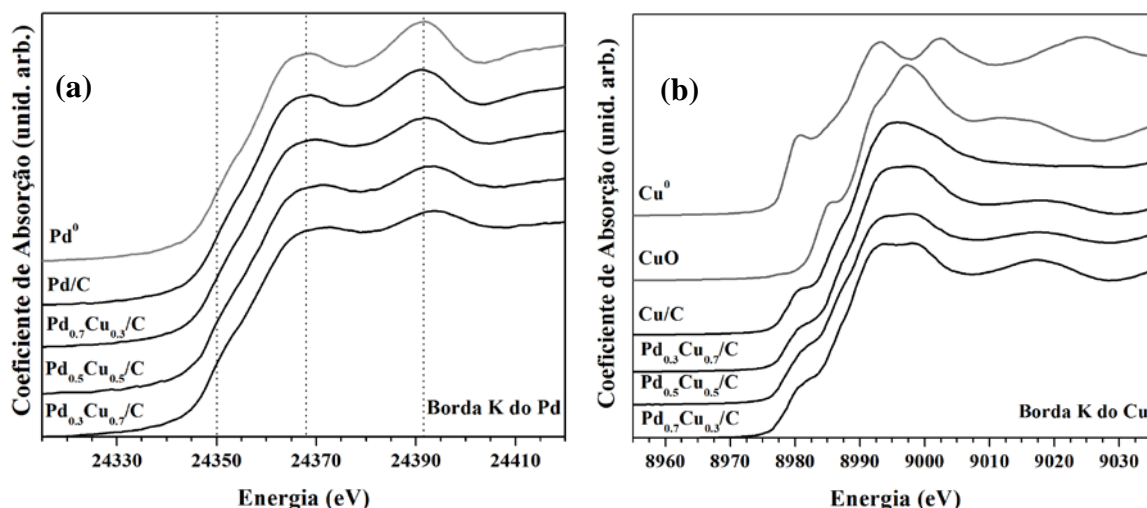


Figura 27. Espectros de XANES da borda K do Pd (a) e da borda K do Cu (b) das amostras como preparadas. Também são mostrados os espectro das referências: Cu⁰ e CuO (borda K do Cu) e Pd⁰ (borda K do Pd).

A partir da análise qualitativa dos espectros de XANES da borda K do Pd, Figura 27 (a), é possível notar que as estruturas observadas no espectro da amostra monometálica, Pd/C, reproduzem aquelas observadas para a referência, a menos de um leve amortecimento na amplitude das oscilações, resultante da redução do número de coordenação e/ou aumento da desordem térmica e estrutural^{88,89}.

Nas demais amostras, observou-se o leve deslocamento na posição da borda e das duas outras estruturas marcadas no espectro da folha de Pd, reflexo da modificação na vizinhança dos átomos absorvedores pela substituição de parte dos átomos de Pd por átomos de Cu. Espectros similares foram encontrados na literatura^{49,66,104} e são associados às ligas bimetálicas desses elementos. Além disso, foram feitas simulações de espectros de XANES na borda K do Pd, utilizando o programa FEFF 9.6, para ligas bimetálicas com composições semelhantes àquelas das amostras deste trabalho.

A Figura 28(a) compara os resultados teóricos e experimentais para o caso de composição intermediária. Um cluster de uma liga de Pd-Cu, com número igual de átomos de Cu e de Pd (dispostos aleatoriamente no interior do cluster) foi utilizado nos cálculos de XANES. No entanto, foram realizados cálculos de XANES para duas distâncias máximas de espalhamento (5 Å e 10 Å).

Note-se que as estruturas obtidas assemelham-se àquelas observadas no espectro da amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C, especialmente quando o cluster utilizado no cálculo limita os espalhamentos, que dão origem às oscilações de XAS, a envolverem apenas átomos que estejam na primeira e segunda camadas atômicas em torno do átomo absorvedor. Isso mostra que, como esperado⁸⁸⁻⁹⁰, a redução na amplitude das oscilações nos espectros dos nanossistemas (quando comparadas aos dos metais macroscópicos), pode ser entendida em termos da redução de átomos na vizinhança do absorvedor, mesmo sem levar em conta mudanças na desordem estrutural e térmica.

Já os espectros apresentados na Figura 28 (b) foram calculados utilizando caminhos de espalhamento com até 5 Å em clusters Pd-Cu com composição variável. É possível notar que a posição das estruturas observadas nos espectros de XANES calculados variam com a composição de forma semelhante ao que pode ser observado na Figura 27 (a).

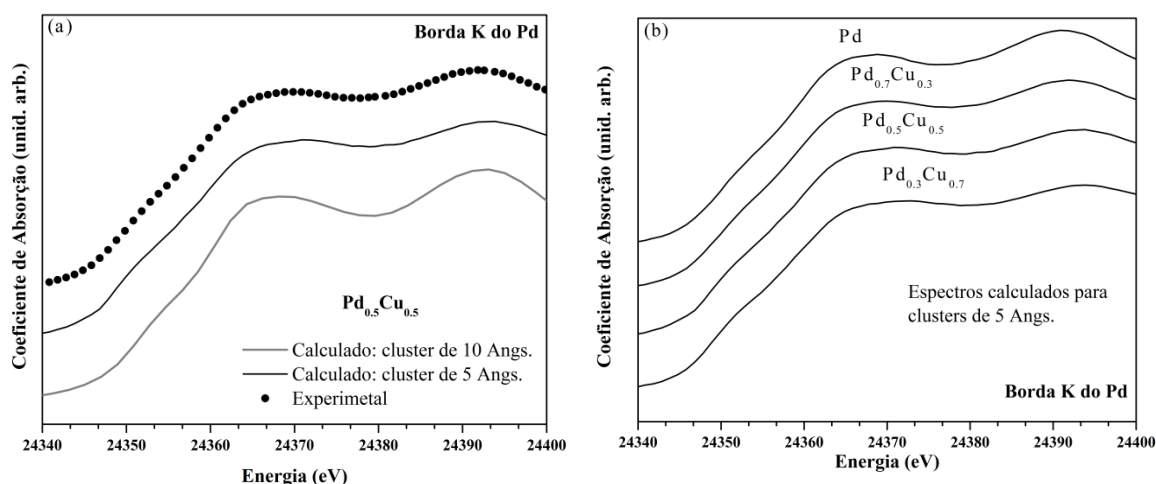


Figura 28. Borda K do Pd: (a) Comparação entre o espectro de XANES da amostra $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{C}$ e os espectros calculados utilizando dois tamanhos de clusters com mesma composição; (b) Espectros de XANES calculados para clusters de 5 Å e composição variada.

Da comparação entre os espectros de XANES coletados na borda K do Cu (Figura 27 (b)), nota-se que as diferenças entre a referência metálica e as três amostras são bastante claras, tanto no que diz respeito à posição da borda de absorção, quanto às estruturas na região logo depois da borda. Comparando apenas dos espectros da amostra Cu/C e das referências Cu^0 e CuO, podemos qualitativamente (a análise quantitativa por combinações lineares dos espectros de XANES será discutida mais à frente) avaliar que as estruturas observadas no espectro da amostra Cu/C, são resultado da oxidação parcial da amostra devido à exposição ao ar. Tanto a linha branca intensa como o deslocamento da posição da borda para valores maiores de energias são indicativos da oxidação parcial.

Já para as amostras bimetálicas, uma análise qualitativa fica mais complicada, uma vez que, além da oxidação parcial, a própria mudança composicional tem efeitos significativos nos espectros de XANES. Foram feitos cálculos de XANES utilizando os mesmos clusters discutidos na borda K do Pd. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 29, onde são comparados aos dados experimentais obtidos para a amostra $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{C}$ como preparada e após ser submetida a um processo de redução a 75°C sob fluxo de CO por 90 minutos. Este último dado é mais útil na comparação com os espectros calculados, visto que na simulação não foram levados em conta átomos de oxigênio.

Note-se que, o espectro calculado considerando caminhos de espalhamentos mais longos não retorna um resultado que reproduza as estruturas observadas experimentalmente. Como antes, simular o efeito de redução das dimensões das partículas considerando apenas átomos espalhadores na vizinhança próxima do absorvedor retorna resultados mais fiéis aos

obtidos experimentalmente.

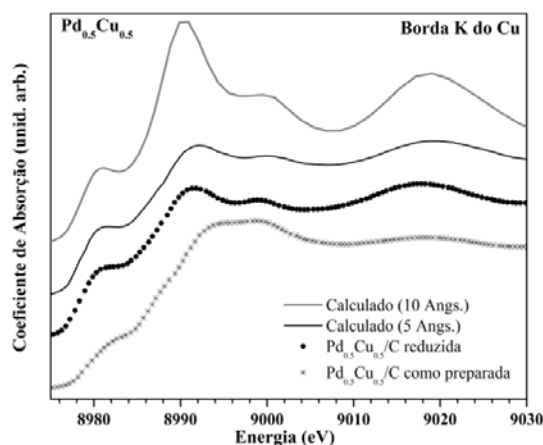


Figura 29. Borda K do Cu: Comparação entre o espectro de XANES da amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C como preparada e após passar por processo de redução, e os espectros calculados utilizando dois tamanhos de clusters com mesma composição.

A fim de se obter informações estruturais quantitativas a respeito da vizinhança próxima dos átomos de Pd e de Cu, foram extraídas e analisadas as oscilações de EXAFS nas bordas K dos dois metais. Aqui serão discutidos os dados coletados na borda K do Pd. As análises dos dados de EXAFS na borda K do Cu das amostras como preparadas serão apresentadas na Seção 3.5, onde, juntamente com os dados coletados durante reações de redução e oxidação, servirão para acompanhar as mudanças induzidas pelas reações na vizinhança dos átomos de Cu. Se o leitor preferir, pode acompanhar os resultados a seguir com aqueles da Seção 3.5.

Começando a discussão dos dados coletados na borda K do Pd, temos na Figura 30, os sinais de EXAFS ($\chi(k)$) e os módulos das transformadas de Fourier (TFs) dos sinais de EXAFS pesados em k^3 ($k^3*\chi(k)$) da amostra Pd/C e da folha de Pd, utilizada como referência metálica. É possível notar nas TFs que distribuição radial em torno do átomo absorvedor na amostra Pd/C reproduz aquela observada para a folha de Pd. Nota-se ainda a redução na intensidade dos picos (são picos duplos, típicos de elementos pesados).

No caso da TF do sinal do Pd, o pico mais intenso vem acompanhado de um menos intenso em distâncias mais curtas, referentes às 3 camadas de vizinhos mais próximas ($R \sim 2,75 \text{ \AA}$, $3,90 \text{ \AA}$ e $4,75 \text{ \AA}$). Esse efeito é reflexo do amortecimento das oscilações de EXAFS, visto que a amplitude destas é proporcional (Eq. 6) ao número de coordenação, N . A redução das dimensões das partículas implica na redução de N e, conseqüentemente, da amplitude das oscilações e da intensidade do módulo da TF^{88-90,94,95}. Além disso, visto que o sinal de

EXAFS é uma média sobre todos os absorvedores e espalhadores (muitos dos quais estão na região da superfície das NPs), a redução no número de vizinhos equivalentes, ou de coordenação, é tão maior quanto maior for a distância ao átomo absorvedor. Em razão disso, o amortecimento é na TF é mais significativo para valores maiores de R.

Os parâmetros estruturais foram obtidos a partir do ajuste das TFs seguindo os procedimentos descritos no Capítulo 2. Os ajustes das TFs da Figura 30 foram feitos utilizando as amplitudes de espalhamento e deslocamentos de fases calculados a partir da mesma estrutura (Pd^0 , cúbico de face centrada). No caso da amostra Pd/C, utilizou-se o valor do parâmetro S_0^2 obtido no ajuste da referência metálica⁸⁸. Os parâmetros estruturais obtidos a partir dos ajustes realizados são apresentados na Tabela 4, juntamente com aqueles obtidos para as demais amostras do sistema $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$, com exceção, é claro, da amostra Cu/C.

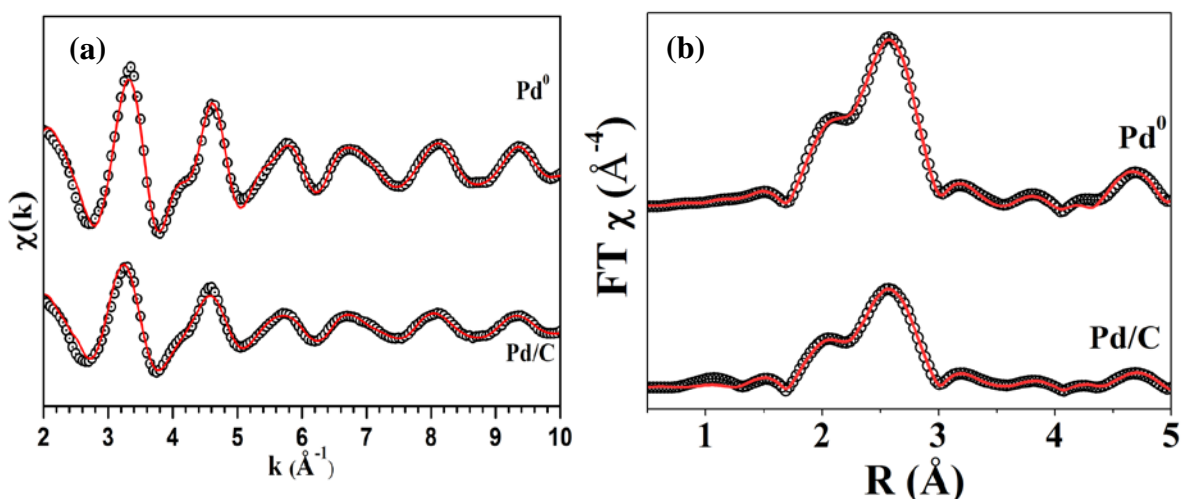


Figura 30. Borda K do Pd: (a) Sinais de EXAFS e (b) transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS da referência metálica e da amostra Pd/C. As linhas contínuas representam os ajustes realizados.

No ajuste das amostras bimetálicas, utilizou-se a mesmo método aplicado aos casos Pd/C e Pd^0 , no entanto, foram utilizados apenas os caminhos de espalhamento Pd-Pd e Pd-Cu relativos à esfera de coordenação. Na Figura 31 são comparados os módulos das transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS na borda K do Pd pesados em k^3 ($k^3 * \chi(k)$) das diferentes amostras do sistema $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$ ($x = 1, 0,7, 0,5, 0,3$).

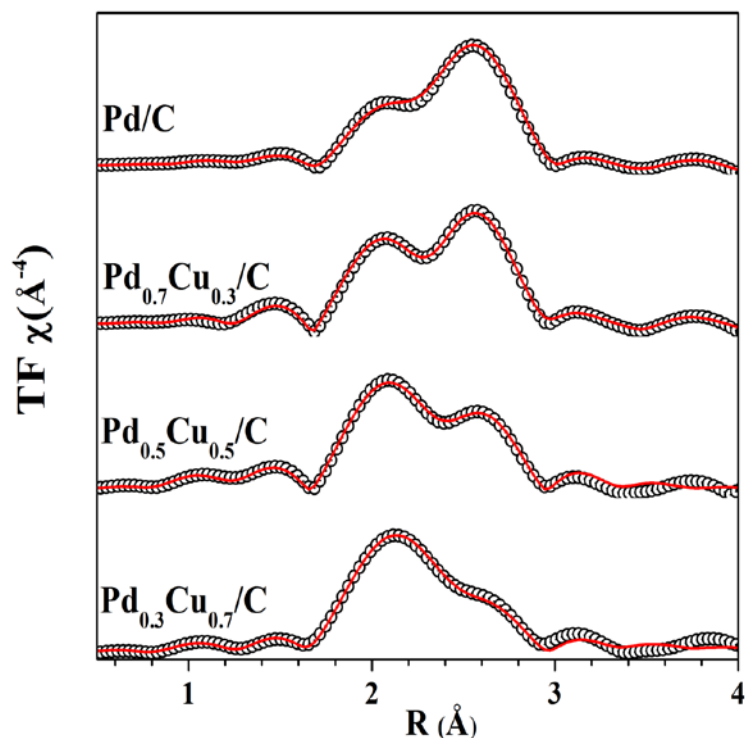


Figura 31. Borda K do Pd: Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS das amostras Pd_xCu_{1-x}/C. As linhas contínuas representam os ajustes realizados.

Nestes casos, as amplitudes de espalhamento e deslocamentos de fase foram simulados a partir de uma estrutura cúbica de face centrada de uma liga Pd-Cu com composição 1:1. Também foram realizados testes com estruturas com diferentes composições, buscando por artifícios nos valores dos parâmetros estruturais, principalmente em N. Como os valores obtidos foram semelhantes, optou-se pelo uso de uma única estrutura para o ajuste das três amostras bimetálicas. Além disso, foram testados ajustes com e sem o uso de espalhamentos Pd-O (simulados pela estrutura do PdO). Para $x = 1$, tais caminhos não contribuíram para o ajuste, e não foram utilizados. Nos casos bimetálicos, a adição do caminho Pd-O melhorou a qualidade dos ajustes (reduziu os valores do fator-R de $\sim 10^{-4}$ para $\sim 10^{-5}$), logo os caminhos foram considerados nos ajustes destas duas amostras.

Tabela 4. Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Pd.

Amostra	Par	N	R (Å)	σ^2 (10^{-2} Å ²)	N_{Pd-M}
	Pd-O	-	-	-	
Folha de Pd	Pd-Pd	12	$2,74 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,08$	12
	Pd-Cu	-	-	-	
	Pd-O	-	-	-	
Pd/C	Pd-Pd	$9,8 \pm 0,3$	$2,76 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,03$	9,8
	Pd-Cu	-	-	-	
	Pd-O	$0,2 \pm 0,2$	$2,03 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,04$	
Pd _{0,7} Cu _{0,3} /C	Pd-Pd	$6,9 \pm 0,1$	$2,70 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,01$	9,9
	Pd-Cu	$3,0 \pm 0,2$	$2,70 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,03$	
	Pd-O	$0,3 \pm 0,2$	$2,03 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,04$	
Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C	Pd-Pd	$5,0 \pm 0,2$	$2,68 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,02$	9,9
	Pd-Cu	$4,9 \pm 0,2$	$2,68 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,04$	
	Pd-O	$0,6 \pm 0,2$	$2,04 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,03$	
Pd _{0,3} Cu _{0,7} /C	Pd-Pd	$3,1 \pm 0,2$	$2,65 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,04$	10,2
	Pd-Cu	$7,1 \pm 0,1$	$2,65 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,03$	

Dos resultados quantitativos obtidos a partir dos ajustes dos dados de EXAFS, que estão apresentados na Tabela 4, é possível verificar que:

(i) Em todas as amostras observou-se a redução no número total de primeiros vizinhos metálicos ($N_{Pd-M} = N_{Pd-Pd} + N_{Pd-Cu}$) é menor do que aquela esperada para metais de estrutura cúbica de face centrada na forma *bulk* ($N = 12$). Como discutido, esse é um reflexo da redução do tamanho das partículas que constituem as amostras dos sistemas Pd_xCu_{1-x}/C. Na Figura 32, são comparados os números totais de vizinhos metálicos (N_{Pd-M}) na camada de coordenação do Pd nas quatro amostras contendo o elemento. Note-se que não há grande variação no valor de N_{Pd-M} ;

(ii) Quando se compara a amostra Pd/C com a referência, observa-se uma leve expansão na distância interatômica Pd-Pd, em concordância com a expansão observada a longo alcance por XRD;

(iii) Em cada uma das amostras bimetálicas, as distâncias interatômicas Pd-Pd e Pd-Cu apresentam valores semelhantes. Sendo que em todos os casos as distâncias são menores do que aquelas observadas para a ligação Pd-Pd na amostra Pd/C e são próximas àquelas esperadas para uma liga desses metais de composição 1:1 (2,65 Å);

(iv) Quando comparados entre si, os sistemas bimetálicos apresentam uma leve variação nas distâncias interatômicas. Sendo que quanto maior a concentração de Cu, menores são as distâncias observadas, reflexo da substituição dos átomos de Pd por átomos, menores, de Cu.

(v) Observa-se uma leve oxidação das amostras bimetálicas, sendo que a oxidação, apesar de pequena e possivelmente relacionada à exposição anterior ao ar, é mais notável nas amostras mais ricas em Cu.

(vi) Os valores obtidos para os números de vizinhos Pd e Cu em torno do absorvedor seguem as razões Pd:Cu esperadas, indicando a formação de ligas Pd-Cu com diferentes composições e sem tendência a segregação de nenhum dos elementos seja para o interior como para a superfície das NPs. A Figura 32, compara o número total de vizinhos metálicos na camada de coordenação do Pd nas quatro amostras contendo o elemento.

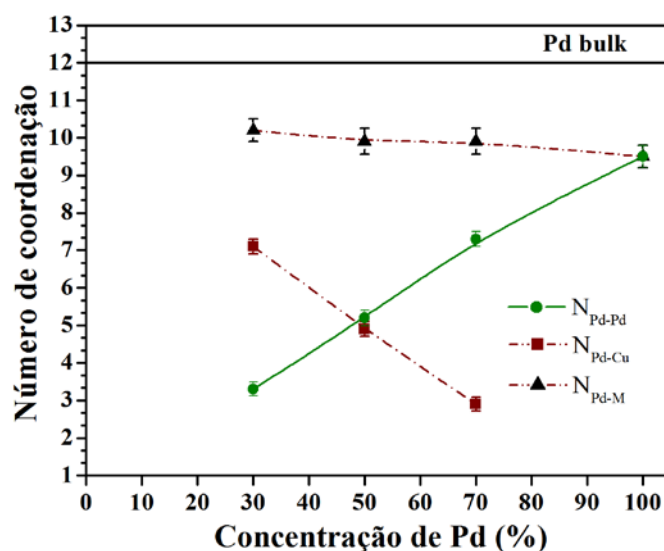


Figura 32. Distribuição atômica na camada de coordenação do Pd: Variação dos números de coordenação total (N_{Pd-M}), e parciais N_{Pd-Pd} e N_{Pd-Cu} para as amostras contendo Pd.

Para verificar a aleatoriedade do arranjo atômico das NPs bimetálicas, ou a eventual formação de estruturas heterogêneas calculou-se o parâmetro de Cowley ¹⁰⁵, utilizando os números de coordenação obtidos da análise de EXAFS.

Originalmente proposto para avaliação da homogeneidade de ligas metálicas na forma *bulk*, o parâmetro de Cowley, α , tem sido empregado pelo grupo de Frenkel ^{106,107}, na investigação do arranjo atômico de NPs bimetálicas. O parâmetro α medido para o elemento A de um sistema bimetálico A-B é definido como:

$$\alpha = 1 - \frac{N_{AB}/N_{AM}}{X_B} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

N_{AB} é o número de vizinhos do elemento B que átomo absorvedor, A, possui.

N_{AM} é o número total de vizinhos metálicos que A possui: $N_{AM} = N_{AA} + N_{AB}$.

X_B é a fração atômica do elemento B presente na liga.

Fazendo a troca $A \rightarrow B$, tem-se o parâmetro α medido com respeito a B. O valor de α carrega informações acerca da vizinhança em torno do elemento com respeito ao qual ele foi calculado. De modo que o cálculo com respeito aos dois elementos (i.e., utilizando os parâmetros obtidos pela análise de EXAFS das bordas dos dois elementos) é aconselhado, mas não necessário ¹⁰⁶ para que se determine o grau de homogeneidade da ordem estrutura de uma liga ou nanoliga bimetálica. A Figura XX sintetiza a relação dos valores assumidos pelo parâmetro de Cowley e a homogeneidade da distribuição dos átomos de dois elementos que formam um sistema bimetálico.

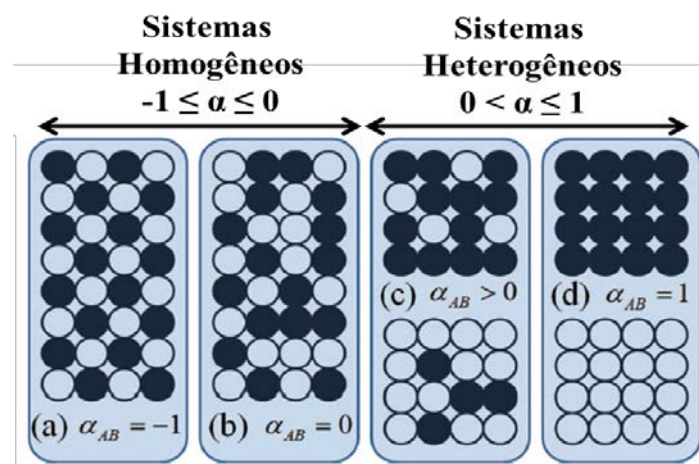


Figura 33. Esquema da relação do parâmetro de Cowley e a homogeneidade de um sistema bimetálico A-B. Modificado de [106]

Uma análise completa dos intervalos de valores adotados por α e de sua interpretação em termos do arranjo atômico de nanoligas bimetálicas pode ser encontradas na referência [106]. De modo simplificado, se: (i) $-1 \leq \alpha \leq 0$, a liga é dita homogênea. Tipicamente, valores neste intervalo são apresentados por sistemas formados por ligas em que não ocorre segregação dos elementos; (ii) $0 \leq \alpha \leq 1$, a liga apresenta tendência a segregação dos elementos. Partículas com arranjos tipo core-shell apresentam α nessa faixa, e sistemas compostos por mistura de partículas monometálicas de cada metal apresentam valores próximos a 1; (iii) $\alpha = 0$, a liga é dita homogênea e aleatória, nesses casos, os elementos estão perfeitamente misturados em todas as regiões das amostras.

Nos três casos estudados aqui, foram obtidos os seguintes valores para o parâmetro de Cowley: (Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C : 0,02); (Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C : 0,01); (Pd_{0,3}Cu_{0,7}/C : 0,01). Todos os valores foram bastante próximos a 0, de modo que, desta análise baseada nos dados de EXAFS, confirmou-se a formação de nanoligas aleatórias com diferentes composições. Os valores de α obtidos para a vizinhança do Cu (a partir da análise dos dados de XAS da borda K do Cu) corroboraram este resultado, como discutido no final da seção 3.5.

Da combinação dos resultados obtidos por XRD e XAS, podemos inferir que as amostras bimetálicas do sistema em estudo formam nanoligas com distâncias interatômicas nas camadas de coordenação e parâmetros de rede dependentes da composição das amostras.

3.4 AMBIENTE QUÍMICO DE SUPERFÍCIE E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS SISTEMAS Pd_xCu_{1-x}/C

Valendo-se das modificações induzidas pelo ambiente químico na energia de ligação de níveis de caroço e de valência dos átomos de uma dada superfície, utilizamos a técnica de XPS para sondar a influência da composição na estrutura eletrônica dos átomos de Pd e Cu que constituem as amostras do sistema Pd_xCu_{1-x}/C.

Na Figura 34, são apresentados os espectros de fotomissão coletados numa larga faixa de energia para as amostras bimetálicas desenvolvidas nesse trabalho. Os espectros foram coletados utilizando radiação síncrotron monocromatizada com energia 1840 eV. Nos gráficos, os picos de fotoemissão foram identificados. Emissões de elétrons Auger não foram observadas na região sondada, dada a energia da radiação utilizada. Além dos picos esperados para os metais, são vistos picos relacionados ao carbono (presente no suporte e como

contaminação superficial) e ao oxigênio (resultante da exposição da amostra ao ar). Não foram observados picos que indiquem resquícios de subprodutos da reação, como Na ou Cl.

No que tange aos picos resultantes da detecção de fotoelétrons provenientes dos átomos de Pd e Cu, é possível notar que a intensidade dos dupletos mais intensos dos metais (Cu 2p e Pd 3d) variam de uma amostra para outra, dada a mudança composicional. Utilizando a área dos dupletos Pd 3d e Cu 2p e levando em conta a seção de choque de fotoemissão para estes dois níveis, estimou-se a razão Pd:Cu na superfície das amostras Pd_xCu_{1-x}/C. Os valores obtidos para as razões Pd:Cu foram: 0,4 (para x = 0,3), 0,9 (para x = 0,5) e 2,1 (para x = 0,7). Estes valores levam a valores de x próximos aos esperados e são semelhantes aos valores obtidos por outras técnicas, indicando que a superfície (sondada por XPS) apresenta aproximadamente a mesma composição média das amostras (obtida por EDS e RBS).

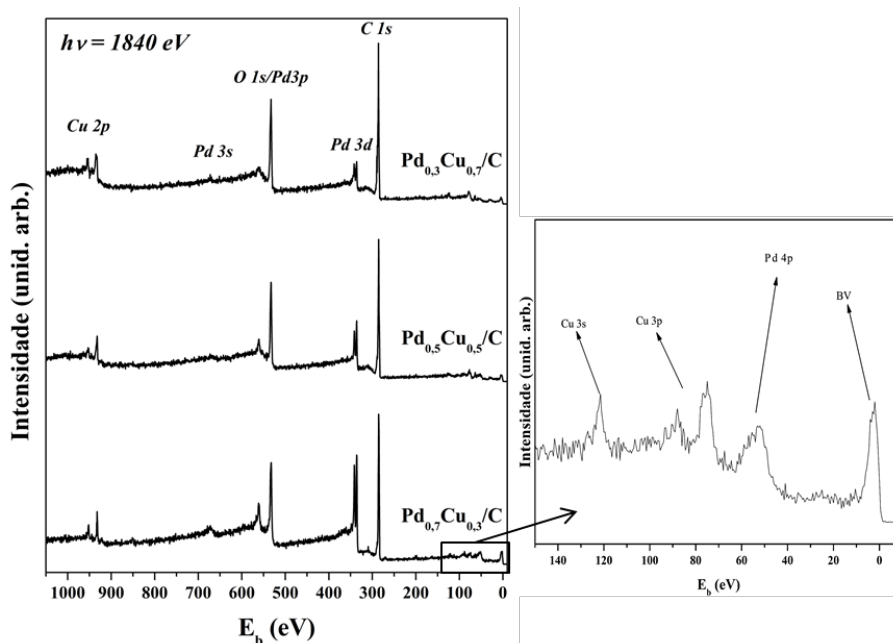


Figura 34. Espectros de XPS das amostras bimetalicas do sistema Pd_xCu_{1-x}/C.

Ainda utilizando fótons de energia 1840 eV, foram feitas medidas de alta resolução da intensidade de fotoemissão em função da energia de ligação dos níveis Cu 2p e Pd 3d de cada amostra e de referências metálicas. Os espectros obtidos para as referências metálicas estão disponíveis nos Anexos. A Figura 35 apresenta a região Cu 2p_{3/2} das quatro amostras contendo Cu em sua composição. Duas componentes foram necessárias para o ajuste dos dados experimentais. Na amostra Cu/C estas componentes aparecem com energias de ligações

(E_b) iguais a 933,8 eV e 932,0 eV. A componente com mais alta E_b (identificada na figura como Cu-O) é relacionada ao estado Cu^{2+} no CuO ^{82,83}. A outra componente (Cu-Cu) foi atribuída ao cobre metálico. Quando comparada a E_b da componente Cu-Cu medida em uma folha de Cu (932,7 eV, Anexo B) ou ao valor encontrado no *Handbook* (932,7 eV ⁸²), esta deslocada para menores valores de E_b . Tal deslocamento é reflexo da modificação da estrutura eletrônica das NPs em comparação aos respectivos metais em suas formas *bulk*.

No segundo espectro da Figura 35, coletado para a amostra $\text{Pd}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}/\text{C}$, a componente Cu-O mantém a E_b observada para a amostra Cu/C. No entanto a componente metálica (agora identificada como Cu-M, sendo $M = \text{Cu}, \text{Pd}$) aparece em $E_b = 931,7$ eV. Nas amostras seguintes, a componente Cu-O continua apresentando a mesma E_b , enquanto a componente Cu-M apresenta progressivo deslocamento em direção a menores valores de energia de ligação. Para a amostra $\text{Pd}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{C}$, temos $E_b = 931,5$ eV. E, para a amostra $\text{Pd}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}/\text{C}$, temos $E_b = 931,4$ eV. Vale destacar que a largura à meia altura de cada uma das componentes foi mantida a mesma nos ajustes de todas as amostras.

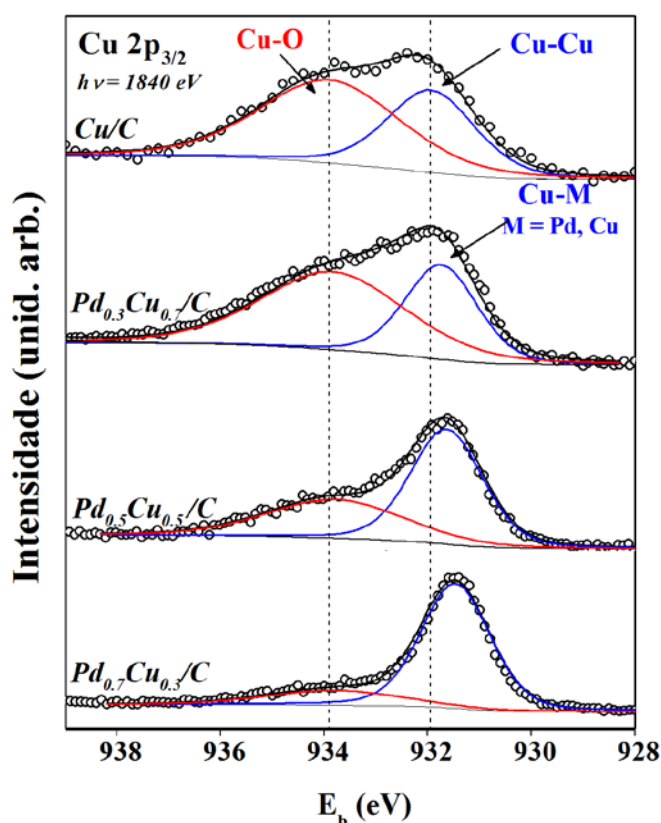


Figura 35. Espectros de XPS da região $\text{Cu } 2p_{3/2}$ das amostras $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ e $0,7$). Os círculos representam os dados experimentais. A linha contínua preta representa a soma das componentes químicas Cu-M (azul) e Cu-O (vermelho) usadas nos ajustes. A linha contínua cinza é o background do tipo Shirley. As linhas tracejadas marcam a E_b das componentes químicas Cu-M e Cu-O como medidas para a amostra Cu/C.

Este deslocamento na energia de ligação dos níveis internos da estrutura eletrônica (*core-level shift*) do cobre é típico das ligas de Pd com elementos com Ag e Cu, tendo sido reportado em uma série de artigos teóricos e experimentais de conceituados grupos de pesquisa em Física de Superfície⁷⁰⁻⁷⁵. Esses trabalhos, apesar de tratarem de sistemas distintos em termos de dimensões (ligas *bulk*, filmes finos, nanoestruturas,...) e de composições e de utilizarem modelos matemáticos e configurações experimentais diferentes, indicam que o deslocamento medido na energia de ligação dos elétrons do nível Cu 2p aumenta de modo aproximadamente linear com a razão Pd:Cu presente na liga. Esse efeito pode ser explicado em termos da transferência parcial de carga do Pd para o Cu na formação da liga Pd-Cu, sendo esta transferência tão maior quanto mais rica em Pd for a liga^{49,70-75}.

Um deslocamento similar, porém de menor intensidade e em direção a valores maiores de energia de ligação, também é descrito nestes trabalhos para os níveis de caroço do Pd. Os espectros das regiões Pd 3d das amostras contendo Pd (apresentados na Figura 36) também mostram a modificação, induzida pela formação da liga e dependente da composição, na estrutura eletrônica dos átomos de Pd.

Nos ajustes, foram utilizadas três componentes: (i) com menor energia de ligação, temos o duplete referente à componente Pd-M^{33,82,108-113}, com *spin-orbit-splitting* de 5,3 eV^[33,82,108-112]; (ii) 7,2 eV acima, uma componente satélite, tipo *shake-up*, do duplete principal^[109-112]; (iii) uma componente em $E_b = 336,7$ eV, correspondendo ao estado Pd²⁺ típico de PdO^[33,82,113], identificada na figura como Pd-O. A exemplo do que foi feito no ajuste da região Cu 2p, a largura à meia altura de cada uma das componentes foi mantida a mesma nos ajustes de todas as amostras.

Quando comparamos as amostras entre si, temos que a componente Pd-O mantém-se fixa enquanto o duplete principal e seu satélite apresentam um leve deslocamento em direção a valores maiores de energia de ligação. Para o pico Pd 3d_{5/2} temos as seguintes E_b : Pd/C - 335,0 eV; Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C - 335,1 eV; Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C - 335,2 eV; Pd_{0,3}Cu_{0,7}/C - 335,3 eV.

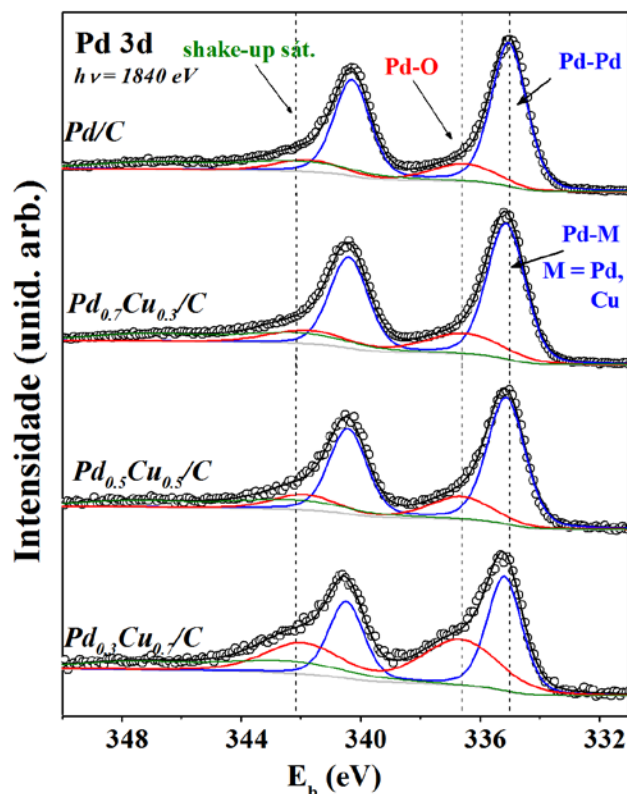


Figura 36. Espectros de XPS da região Pd 3d das amostras Pd_xCu_{1-x}/C (x = 0,3, 0,5, 0,7 e 1). Os círculos representam os dados experimentais. A linha contínua preta representa a soma das componentes químicas Pd-M (azul) e Pd-O (vermelho) e do satélite tipo shake-up (verde) usadas nos ajustes. A linha contínua cinza é o background do tipo Shirley. As linhas tracejadas marcam a E_b das componentes como medidas para a amostra Pd/C.

A Figura 37 mostra os deslocamentos dos níveis Pd 3d_{5/2} (em relação à E_b medida para a amostra Pd/C) e Cu 2p_{3/2} (com respeito à E_b medida para esse nível na amostra Cu/C) em função da concentração de Cu presente em cada uma das amostras.

Note-se que, em módulo, os deslocamentos experimentados pelo nível Cu 2p são maiores do que aqueles observados no nível Pd 3d. E que para ambos os elementos, os deslocamentos são tão maiores quanto maior a concentração do outro metal presente na amostra. Estes resultados mostram significativas alterações na estrutura eletrônica dos átomos de Pd e de Cu presentes nas amostras preparadas nesse trabalho e, para os casos bimetálicos, corroboram a formação de nanoligas Pd-Cu, como observado pelas demais técnicas de caracterização empregadas.

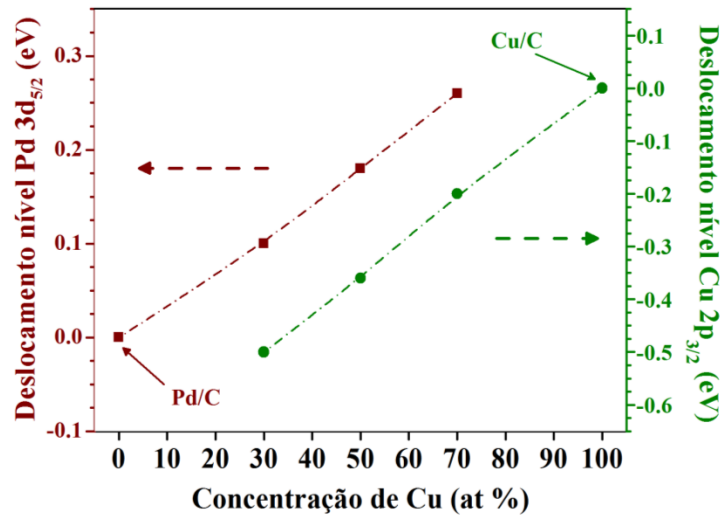


Figura 37. Dependência com a concentração de Cu dos deslocamentos das E_b dos níveis Pd 3d (esquerda) e Cu 2p (direita) em relação àquelas observadas para as amostras Pd/C e Cu/C, respectivamente.

Ainda tratando das Figura 35 e Figura 36, vale destacar o aumento nas contribuições das componentes químicas Cu-O e Pd-O, respectivamente, para as amostras mais ricas em Cu. A partir das razões das áreas das componentes Cu-M:Cu-O do nível Cu 2p e Pd-M:Pd-O do nível Pd 3d, pode-se estimar a razão metal:óxido para cada um dos elementos. Na Figura 38, são apresentadas as razões entre as áreas das componentes M-M:M-O ($M = \text{Cu, Pd}$) em função da concentração de Cu das amostras do sistema em estudo.

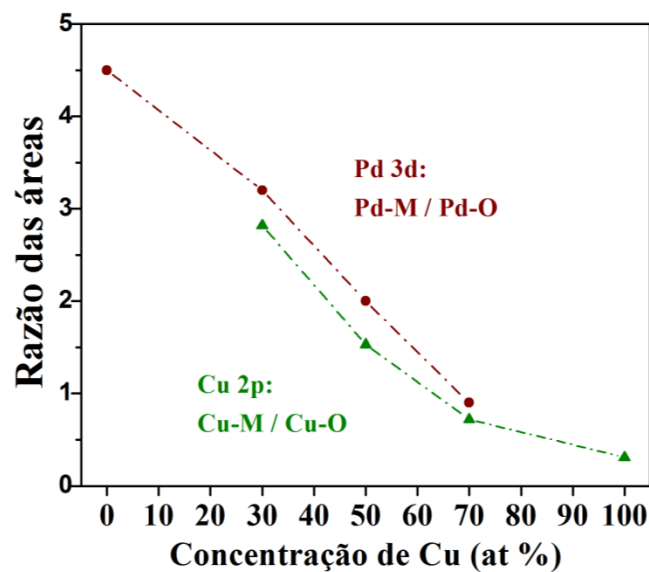


Figura 38. Dependência com a concentração de Cu da razão das áreas das componentes M-M e M-O ($M = \text{Cu, Pd}$).

Observou-se que, quanto mais rica em Cu é a amostra, mais oxidados estão os átomos de Cu e de Pd presentes na superfície das amostras. Nos dois níveis eletrônicos sondados a dependência da oxidação com a composição segue a mesma tendência, no entanto a oxidação observada para os átomos de Cu é levemente maior. Nas amostras bimetálicas, ocorre a transferência de carga dos átomos de Cu para os de Pd. Isso implica na redução da eletronegatividade do Cu e aumento da do Pd, em comparação com suas respectivas amostras monometálicas. Portanto, as amostras com mais Pd interagem mais fracamente com o oxigênio do ar, resultando no comportamento observado para a dependência da oxidação das superfícies das amostras com suas composições. Indicativos dessa oxidação em função da composição foram observados na análise dos dados de EXAFS nas bordas K do Pd e K do Cu. No entanto, nas medidas de XPS, devido a sua alta sensibilidade à superfície, a oxidação observada é mais significativa.

É bem estabelecido que um dos possíveis efeitos das mudanças eletrônicas induzidas pela composição das nanoligas bimetálicas é a alteração na reatividade de suas superfícies frente a uma série de reações catalíticas⁴⁹⁻⁵³. Isto, pois, no caso de ligas baseadas em elementos do grupo do Pd, modificações na energia de ligação da banda *d* alteram a intensidade da interação dos átomos da superfície com ligantes, como CO, O, S. De acordo com Hamer e Norskov^{50,52}, aumentos na energia de ligação fazem com que os ligantes interajam menos fortemente com os sítios ativos dos catalisadores, facilitando determinadas reações catalíticas.

A fim de avaliar os efeitos da composição na banda de valência (BV) das ligas Pd_xCu_{1-x}/C, as VBs destas foram sondadas por meio de medidas de XPS, utilizando radiação Al K α (1486,3 eV). A Figura 39 apresenta a comparação das BVs das cinco amostras do grupo em estudo. Para comparação, nos Anexos podem ser encontradas as BVs das amostras *bulk* com composições semelhantes àsquelas das NPs.

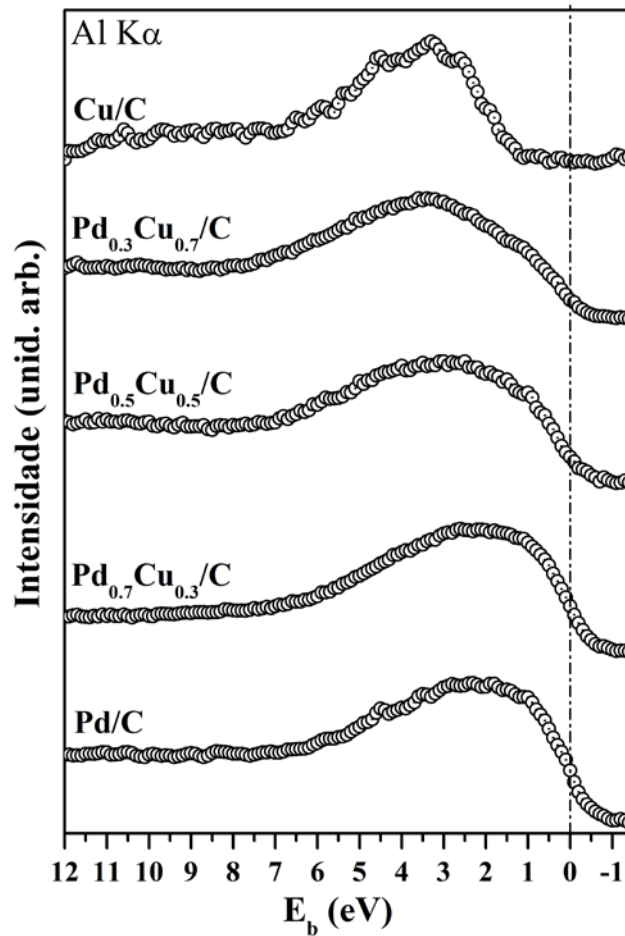


Figura 39. Espectros de fotoemissão da região da banda de valência das amostras $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$. O nível de Fermi está marcado com a linha tracejada vertical.

Tanto para as amostras, como para as referências, observou-se que a energia de ligação da BV (tomada como sendo a energia de ligação do centro da BV) aumenta progressivamente na medida em que as amostras tornam-se mais ricas em Cu. Como foi discutido na Seção 1.3, e já é bem conhecido na literatura^{50,55,63,114-116}, esse efeito é um reflexo da transferência de carga dos átomos de Pd para os átomos de Cu que formam as nanoligas.

Podemos ainda comparar os deslocamentos observados nas BVs das amostras com os deslocamentos dos níveis de caroço de seus átomos de Pd e de Cu. Com isso, estaremos sondando se a transferência de carga afeta com intensidades diferentes níveis de valência e níveis de caroço. Há trabalhos mostrando que, para ligas *bulk*, os níveis de caroço são menos sensíveis do que níveis de valência. No entanto, poucos são os trabalhos comparando os valores de ΔE_b para nanoligas.

Além disso, a forma como a estrutura eletrônica de um nanossistema é afetada pode ser bastante complicada, há trabalhos ^{55,117-119}, por exemplo, que indicam o que, para partículas monometálicas com dimensões entre 1 e 20 nm (caso em que o deslocamento não se deve à formação de liga, mas sim à variação do tamanho das NPs), os deslocamentos, medidos com relação ao Pd *bulk*, dos níveis de caroço são maiores do que aqueles medidos para os níveis de valência para partículas com dimensões entre 1 e 4 nm. Já para dimensões maiores, os níveis de valência mostram ser mais sensíveis.

No caso de nanoligas, há uma deficiência de estudos que comparem NPs com diferentes composições e tamanhos. Para as nanoligas investigadas neste trabalho, que apresentam dimensões semelhantes entre si, tanto a BV, quanto os níveis de caroço dos dois metais apresentaram deslocamentos mensuráveis com relação à energia de ligação observada para as amostras monometálicas.

Os gráficos da Figura 40 foram construídos para facilitar a comparação da influência da transferência de carga entre os átomos de Pd e Cu nos seus níveis de caroço e de valência no caso das amostras que estamos discutindo. Na Figura 40(a), são mostrados os deslocamentos observados no nível 3d do Pd e na BV das amostras bimetalicas, tomando como referência a amostra Pd/C ($\Delta E_b = E_b^{\text{amostra}} - E_b^{\text{Pd/C}}$).

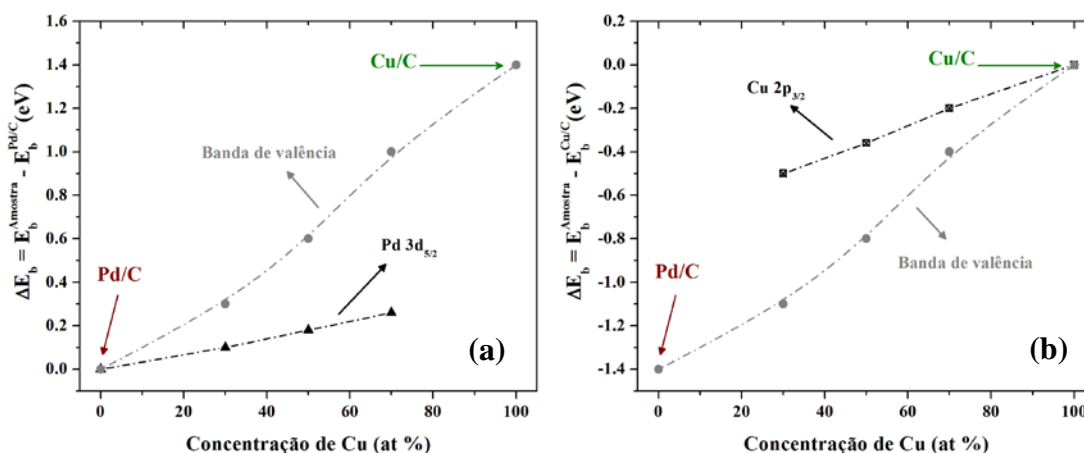


Figura 40. Deslocamentos do nível Pd 3d_{5/2} e da BV com relação os valores de E_b medidos para a amostra Pd/C.

Podemos notar que os deslocamentos em ambos os níveis apresentam uma relação praticamente linear com a composição. Além disso, é possível notar o deslocamento observado na BV é mais intenso do que aquele medido no nível Pd 3d, indicando que a

energia de ligação dos níveis de caroço dos átomos de Pd são menos afetados do que os níveis de valência pela transferência de carga, resultado da formação das ligas Pd-Cu.

O mesmo pode ser inferido para os átomos de Cu presentes nas diferentes amostras do sistema Pd_xCu_{1-x}/C. A Figura 40(b) apresenta os deslocamentos observados no nível Cu 2p e na BV das amostras bimetálicas, tomando como referência a amostra Cu/C ($\Delta E_b = E_b^{\text{amostra}} - E_b^{\text{Cu/C}}$). Note-se que o nível 2p do Cu sofreu deslocamentos maiores do que o nível 3d do Pd, no entanto, os deslocamentos da BV são maiores do que ambos.

Assim, com base na investigação por XPS, foram sondados os efeitos da composição das amostras Pd_xCu_{1-x}/C na estrutura eletrônica dos átomos de Pd e Cu e mostrou-se que os níveis de caroço dos dois metais, assim como os de valência, são afetados pela transferência de carga entre os dois metais. Também foi observado que a intensidade da oxidação parcial das amostras devido à exposição ao ar é dependente da composição.

3.5 REATIVIDADE DOS SISTEMAS Pd_xCu_{1-x}/C

No processo de aprimoramento de sistemas catalíticos, sejam aplicados à conversão e produção de energia, ao controle de emissões de gases poluentes, ou a processos industriais, a compreensão da interação de determinados gases com os constituintes dos catalisadores é de grande importância. Entre estes gases, o CO destaca-se por ser um abundante e extremamente tóxico poluente atmosférico. Assim, sua oxidação a CO₂, um poluente menos nocivo, é uma importante reação estudada no ramo da catálise ambiental¹²⁵⁻¹²⁷. Além disso, o CO é um dos responsáveis pelo envenenamento e desativação de catalisadores em células a combustível e em determinados processos da indústria petroquímica¹²⁰⁻¹²⁴.

Diante de nosso interesse em compreender a interação de atmosferas controladas com o sistema Pd_xCu_{1-x}/C, e visando futuras aplicações dos materiais desenvolvidos neste trabalho, a interação destes com o CO foi sondada através de experimentos de XAS *in situ* na borda K do Cu. Como discutido na Seção 2.2.2.b, foram realizados dois conjuntos de experimentos. No primeiro grupo, foi avaliado o comportamento de todas as amostras frente à exposição a CO. No segundo grupo, foi sondada a reatividade de amostras selecionadas durante reações de redução por CO e de oxidação por ar sintético. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos no primeiro estudo.

Nestes experimentos, as amostras foram expostas a um fluxo controlado de CO enquanto eram realizadas medidas de XANES na borda K do Cu. As condições experimentais

empregadas estão resumidas na Figura 13. As amostras foram inicialmente aquecidas até 75°C em fluxo de He (300 ml/min). Durante esta etapa não foram observadas mudanças nos espectros de nenhuma das amostras. Em seguida, as amostras foram mantidas a 75°C em fluxo de CO (5% CO/He, 300 ml/min) a fim de verificar eventuais mudanças induzidas pela interação com CO à baixa temperatura. Nesta etapa também não foram observadas alterações nos espectros de XANES.

Na sequência, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 7,5°C/min até 450°C no mesmo fluxo de 5% CO/He. Durante esta etapa, os espectros mudaram à medida que a temperatura foi elevada. Na Figura 41, são comparados os espectros normalizados de XANES das amostras Pd_xCu_{1-x}/C, como preparadas (a) e após a reação com CO (b), e das referências Cu⁰ e CuO.

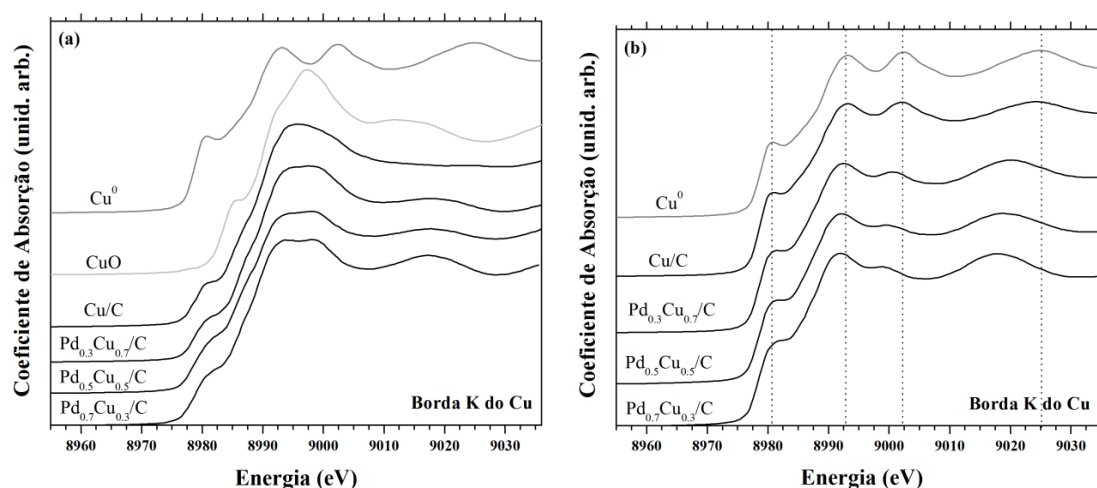


Figura 41. Espectros de XANES das amostras como preparadas (a), e após a reação com CO (b). São apresentados também os espectros das referências CuO (somente em (a)) e Cu⁰.

Na Figura 41(a), são notáveis as diferenças dos espectros das amostras como preparadas quando comparadas entre si e com as referências Cu⁰ e de CuO. Note-se que, quando comparadas à referência metálica, as posições das bordas de absorção dos espectros das amostras estão deslocadas para maiores valores de energias, reflexo da oxidação dos átomos de Cu das amostras como preparadas. Outro efeito da oxidação no espectro de XANES é a redução na intensidade da estrutura presente na pré-borda (~ 8981 eV), e o aumento da intensidade da linha branca quando comparadas à referência metálica.

Após as reações com CO, que induzem a redução ao estado metálico dos átomos de Cu (fenômeno semelhante deve ocorrer com os átomos de Pd), os espectros (Figura 41(b)) assemelham-se ao do Cu⁰. Especificamente para a amostra Cu/C todas as estruturas

reproduzem aquelas observadas para a referência metálica, salvo um leve amortecimento na amplitude das oscilações, resultante da redução do número de coordenação e/ou aumento da desordem térmica e estrutural. Nas demais amostras, observou-se o deslocamento das estruturas marcadas no espectro da folha de Cu, reflexo da modificação na vizinhança dos átomos absorvedores pela substituição de parte dos átomos de Cu por átomos de Pd^{49,66,114}.

A evolução dos espectros de XANES durante a reação com CO em função da temperatura é apresentada na Figura 42 para as amostras Cu/C e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C, para as amostras Cu/C e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C. Note-se que, na medida que a reações com ambas as amostras evoluem, ocorre a redução da intensidade das estruturas marcadas com B's (historicamente conhecida como linha branca) e o aumento da intensidade das estruturas observadas nas pré-bordas dos espectros (marcadas com A's). Além destes indicativos de que o processo de redução por CO ocorreu, podemos observar o surgimento das estruturas C e D, típicas do espectro de XANES do Cu em ambiente metálico.

Note-se que a redução do sistema bimetálico teve início em temperatura mais baixa e foi completa em um intervalo de temperatura menor. Para avaliar o comportamento de cada uma das amostras durante o processo de redução por CO, foram feitas combinações lineares dos coeficientes de absorção experimentais dos estados iniciais ($\mu^{inicial}$) e finais de cada uma das amostras (μ^{final}), segundo a equação $\mu^{CL} = C_i\mu^{inicial} + C_f\mu^{final}$. Onde os coeficientes foram normalizados ($C_i + C_f = 1$, com $0 \leq C_i \leq 1$ e $0 \leq C_f \leq 1$) e ajustados de modo que μ^{CL} reproduzisse o dado experimental coletado em cada temperatura (fatores χ^2 maiores do que 0,97). Como exemplos das combinações lineares feitas, são apresentadas as curvas experimentais, as simuladas e as componentes utilizadas os ajustes dos espectros de XANES das amostras Cu/C (Figura 43(a)) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (Figura 43(b)) a 250°C.

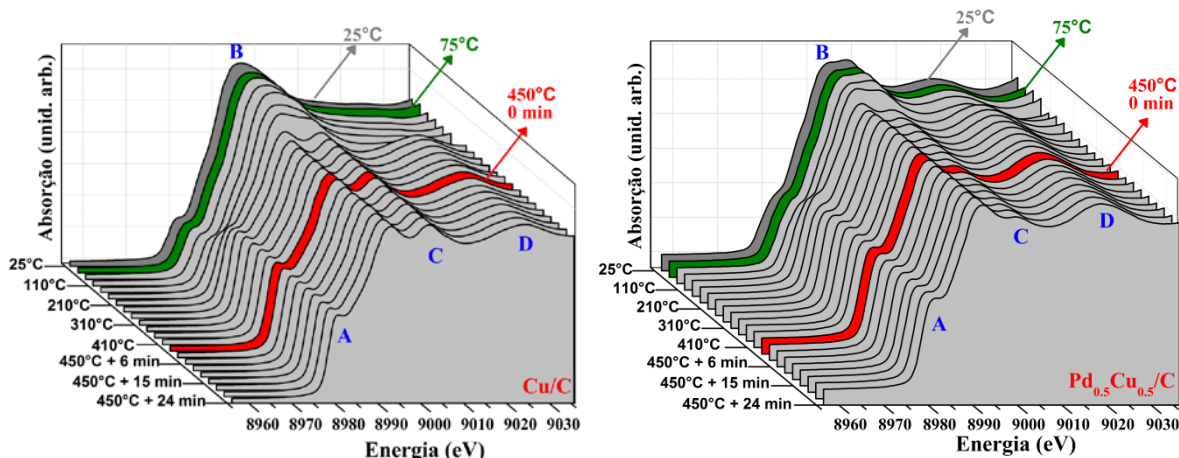


Figura 42. Evolução dos espectros de XANES na borda K do Cu das amostras Cu/C (esquerda) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (direita), durante o aquecimento das amostras sob fluxo de CO. Nos gráficos, estão identificados: os espectros adquiridos para as amostras como preparadas a temperatura ambiente (marcado como 25°C); os espectros adquiridos após o tratamento a 75°C sob fluxo de CO (marcado como 75°C); os espectros adquiridos a 450°C (marcado como 450°C).

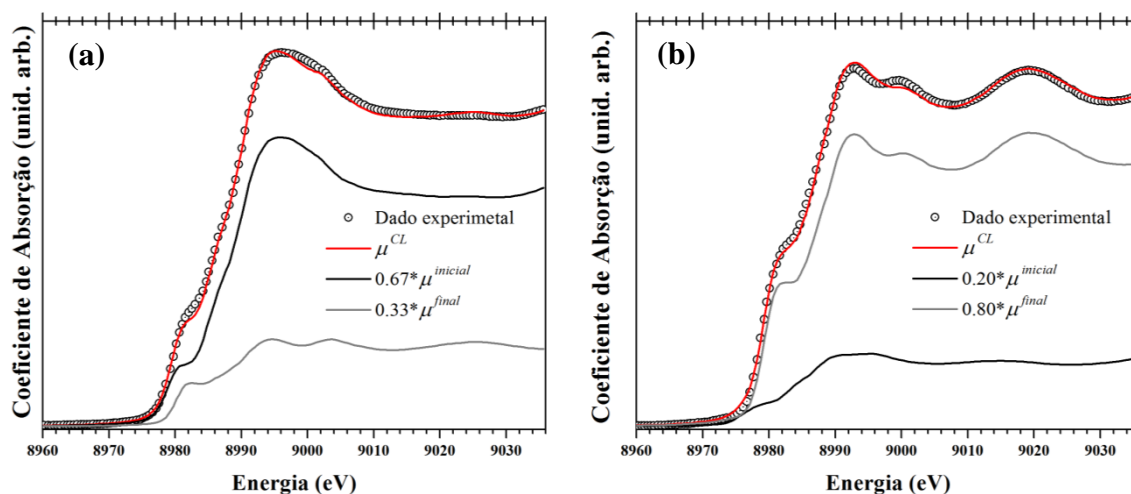


Figura 43. Exemplo das combinações lineares feitas para ajuste dos espectros coletados a 250°C para as amostras Cu/C (a) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (b). Os círculos representam os dados experimentais e as curvas pretas representam os melhores ajustes obtidos. As curvas em cinza representam as componentes utilizadas em cada combinação linear: $C_i \mu^{inicial}$ (cinza claro) e $C_f \mu^{final}$.

A fim de sondar, o comportamento da amostra Pd/C, a mesma reação foi realizada enquanto espectros de XANES na borda K do Pd foram coletados. Além disso, o experimento

também foi feito com a amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C com o objetivo de avaliar se a evolução dos espectros de XANES nas bordas K do Cu e do Pd indicavam cinéticas de redução semelhantes. A Figura 44 mostra a evolução dos espectros de XANES, em função da temperatura, para as reações realizadas com as amostras Pd/C e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C. Como pode ser visto na Figura 44, as mudanças nos espectros de XANES na borda K do Pd são muito mais sutis do que aquelas observadas na borda K do Cu.

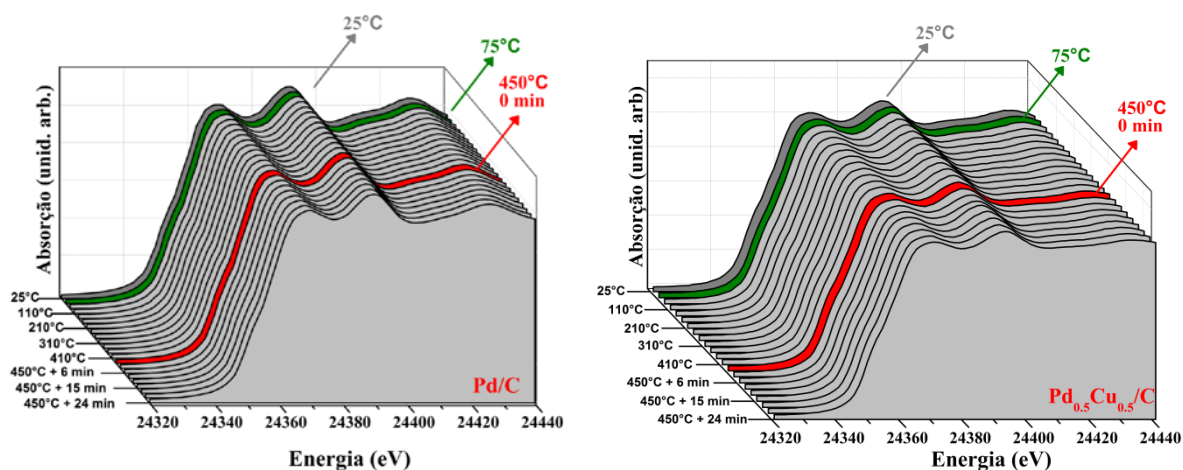


Figura 44. Evolução dos espectros de XANES na borda K do Pd das amostras Pd/C (esquerda) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (direita), durante o aquecimento das amostras sob fluxo de CO. Nos gráficos, estão identificados: os espectros adquiridos para as amostras como preparadas a temperatura ambiente (marcado como 25°C); os espectros adquiridos após o tratamento a 75°C sob fluxo de CO (marcado como 75°C); os espectros adquiridos a 450°C (marcado como 450°C).

Para ilustrar, a Figura 45 compara os espectros coletados na borda K do Pd para as amostras como preparadas com os espectros coletados a 450°C sob fluxo de CO. Lembrando que, como discutido na Seção 3.3.2, as oscilações de EXAFS na borda K do Pd também mostrou mudanças menos notáveis do que as observadas na borda K do Cu. Tal efeito está relacionado com o fato de o nível 1s (de onde são originários os fotoelétrons envolvidos na borda K absorção)⁸⁸ do Pd é mais blindado eletronicamente do que o do Cu^{88,89}.

As mudanças observadas nos espectros de XANES na borda K do Pd durante as reações resumem-se a um leve deslocamento na posição da borda na direção dos menores valores de energia e um amortecimento (relacionado ao aumento da desordem térmica e estrutural) e deslocamento suave das estruturas na região após a borda, indicando que ambos

os metais envolvidos nas nanoligas participam de um processo de oxidação-redução por CO, em que o oxigênio responsável pela oxidação parcial dos catalisadores é removido das suas superfícies pela interação com CO e sob aquecimento.

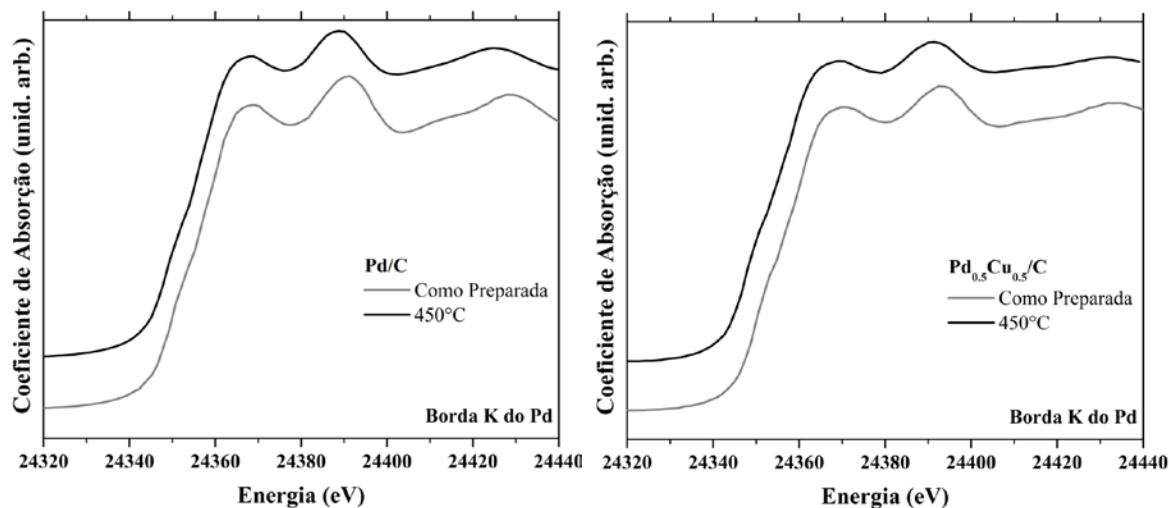


Figura 45. Borda K do Pd: comparação dos espectros de XANES coletados antes das reações e ao atingir 450°C, para as amostras Pd/C (esquerda) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (direita).

Os conjuntos de dados da Figura 44 também foram analisados pelo método das combinações lineares, utilizando os espectros iniciais ($\mu^{inicial}$) e finais (μ^{final}) de cada amostra, segundo a equação a mesma equação, $\mu^{CL} = C_i\mu^{inicial} + C_f\mu^{final}$ e de acordo com o método aplicado aos espectros de XANES coletados na borda K do Cu. A partir dos valores obtidos para os coeficientes C_f é possível sondar a dependência na temperatura da fração metálica em cada uma das amostras. A Figura 46 apresenta os valores de C_f obtidos para cada amostra em função da temperatura. É possível notar que a redução total ocorre para temperaturas mais baixas e de modo mais rápido para as amostras mais ricas em Pd.

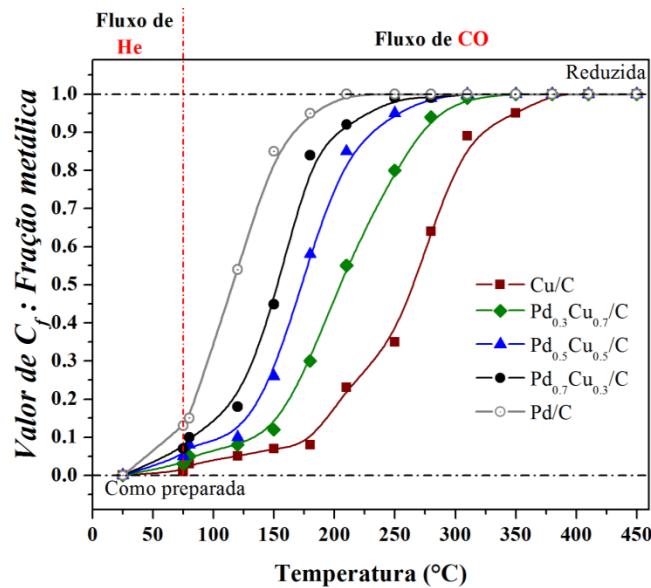


Figura 46. Dependência da fração metálica, dada por C_f , em função da temperatura durante as reações realizadas com as diversas amostras do sistema Pd_xCu_{1-x}/C .

Como resultado mais relevante deste primeiro conjunto de experimentos, podemos citar a confirmação de que a composição das amostras do sistema Pd_xCu_{1-x}/C afeta a suas reatividades frente à reação de redução por CO. Este efeito pode ser diretamente relacionado com as diferenças nas estruturas eletrônicas de cada uma das amostras do grupo, uma vez que as amostras cujos centros das BV's são mais próximos ao nível de Fermi são aquelas cujas reduções foram mais rápidas e requereram menores quantidades de energia para acontecer. Os pontos do gráfico da Figura 47(a) relacionam a energia de ligação do centro da BV com temperatura em que cada amostra atinge a redução completa durante a reação com CO, mostrando que há, de fato, uma relação entre a reatividade das amostras frente à redução por CO e suas propriedades eletrônicas. Retomando a discussão acerca da oxidação superficial das amostras aqui estudadas devido à exposição ao ar, a Figura 47(b) mostra a relação entre a E_b do centro da BV e a parcela oxidada de átomos de Pd e Cu na superfície das amostras Pd_xCu_{1-x}/C , obtida a partir da fração entre as áreas componentes M-M e M-O das regiões Pd 3d e Cu 2p dos espectros de XPS (vide Seção 3.4, Figura 38).

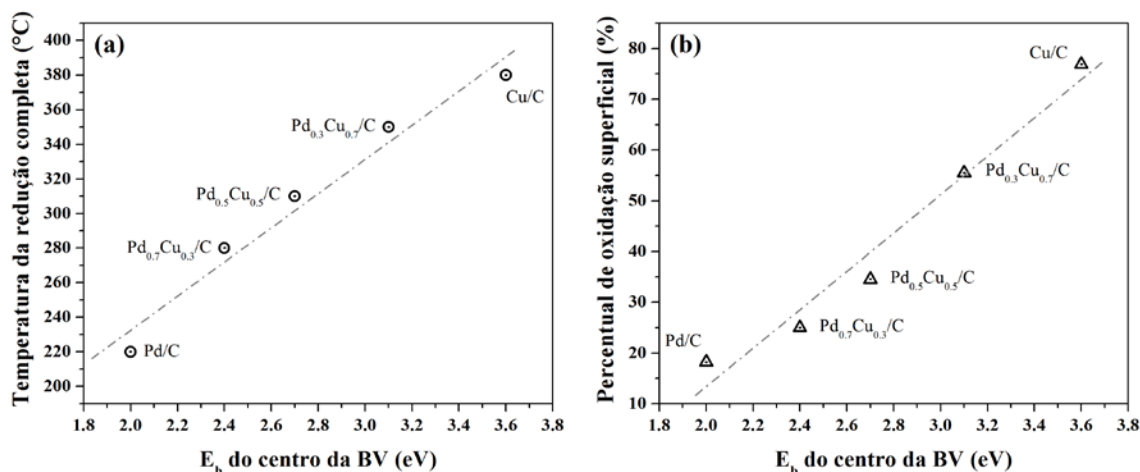


Figura 47. Relação entre a temperatura em que a redução total é atingida e a energia de ligação do centro da banda de valência das amostras $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$.

A partir destes resultados, podemos inferir que a intensidade da interação entre a superfície das amostras do sistema $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$ e átomos de oxigênio é tão mais forte quanto menor o valor de x . Como resultado, as amostras mais ricas em Cu são mais sujeitas a oxidação pela exposição ao ar (Figura 47(b)) e, além disso, a redução das amostras mais ricas em Cu requer maiores quantidades de energia (Figura 47(a)).

Na busca por elucidar esse comportamento, um segundo conjunto de experimentos foi programado. Nestes experimentos, cujas etapas estão resumidas na Figura 14, as amostras $\text{Pd}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{C}$ e Cu/C foram submetidas a um processo de redução por CO, no qual se removeu a oxidação parcial das amostras como preparadas através do aquecimento das mesmas até 450°C sob fluxo de CO. Uma vez em 450°C , as amostras foram mantidas sob mesmo fluxo de CO por 40 minutos. Na sequência, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de He e, então, aquecidas até 450°C sob fluxo de ar sintético e mantidas a 450°C por 40 minutos. A aquisição de espectros de XANES durante a interação com ar sintético permitiu acompanhar o processo de oxidação das amostras. Posteriormente, as amostras foram reduzidas por CO a temperatura constante de 450°C por 40 minutos, a fim de sondar a reversibilidade da oxidação resultante do processo anterior. E, finalmente, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de He.

Foram adquiridos espectros de XANES na borda K do Cu durante todas as etapas do experimento, com exceção dos dois processos de resfriamento das amostras. Os espectros de XANES permitiram acompanhar as mudanças no ambiente químico e vizinhança próxima dos átomos de Cu durante as reações de redução e oxidação. Além disso, em estágios

selecionados do experimento foram adquiridos espectros de XAS mais longos que permitiram a análise das oscilações de EXAFS e a obtenção de parâmetros estruturais das amostras.

Os espectros de XANES coletados durante a primeira etapa, a redução por CO das amostras como preparadas, são mostrados na Figura 48.

Assim como na análise dos dados de XANES *in situ* obtidos no grupo anterior de experimentos, os espectros da Figura 48 foram analisados através da combinação linear dos espectros finais e iniciais (cinza e cinza escuro, marcados nos gráficos), de modo que se obtivesse a contribuição destes espectros em cada um dos espectros intermediários. As CLs foram feitas segundo a equação $\mu^{CL} = C_i\mu^{inicial} + C_f\mu^{final}$, onde os coeficientes foram normalizados ($C_i + C_f = 1$, com $0 \leq C_i \leq 1$ e $0 \leq C_f \leq 1$) e ajustados de modo que μ^{CL} reproduzisse o dado experimental coletado em cada temperatura.

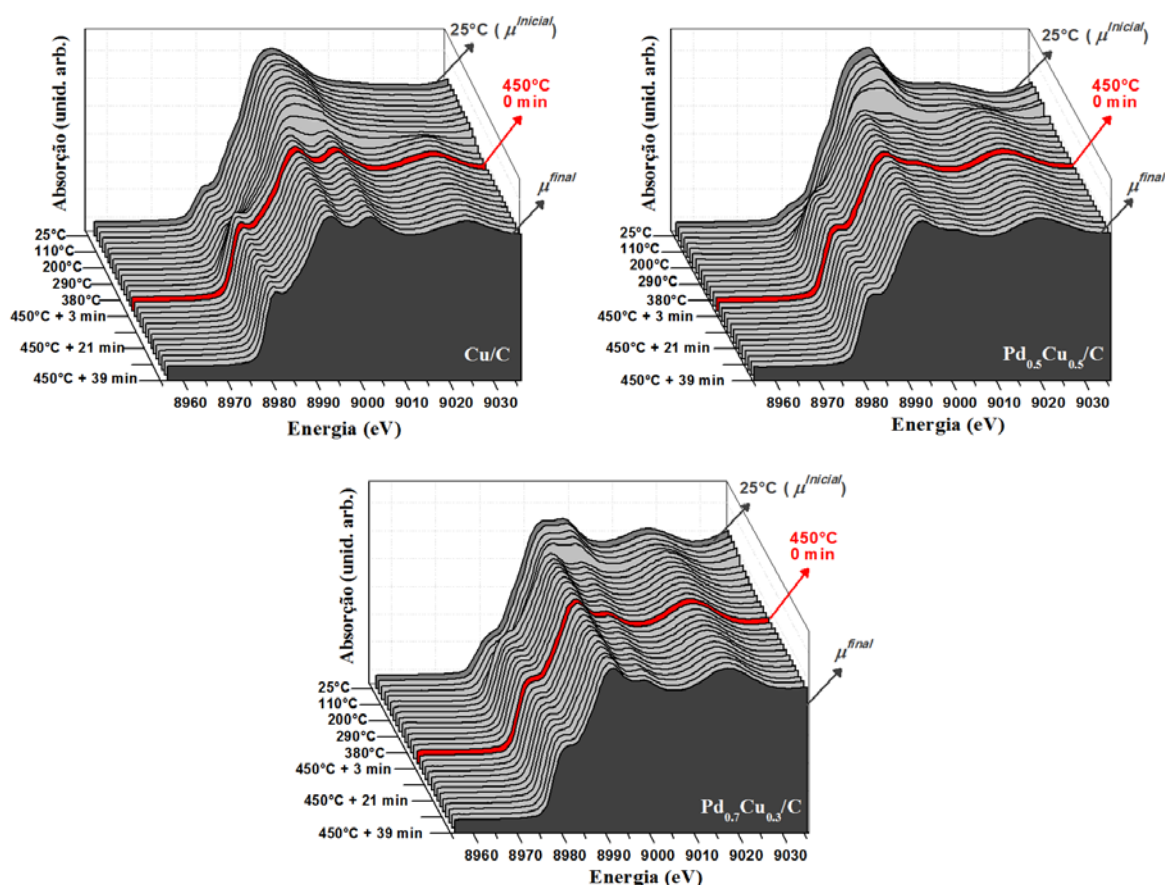


Figura 48. Espectros de XANES da borda K do Cu coletados durante o processo de redução com CO realizado com as amostras Cu/C, Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C. No gráfico de cada amostra, estão identificados os espectros utilizados nas CLs ($\mu^{inicial}$ e μ^{final}) e o espectro obtido a 450°C.

Na forma como definido aqui, o valor de C_f é uma medida da fração de átomos de Cu no estado metálico presentes em cada etapa do processo. Na Figura 49, aparecem os valores das frações metálicas obtidas para as amostras Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C, Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C e Cu/C em função da temperatura de aquisição dos espectros. Note-se que o comportamento observado aqui reproduz com razoável fidelidade aquele observado na reação discutida anteriormente. Deveríamos esperar por isso, já que são as mesmas amostras, submetidas a condições similares.

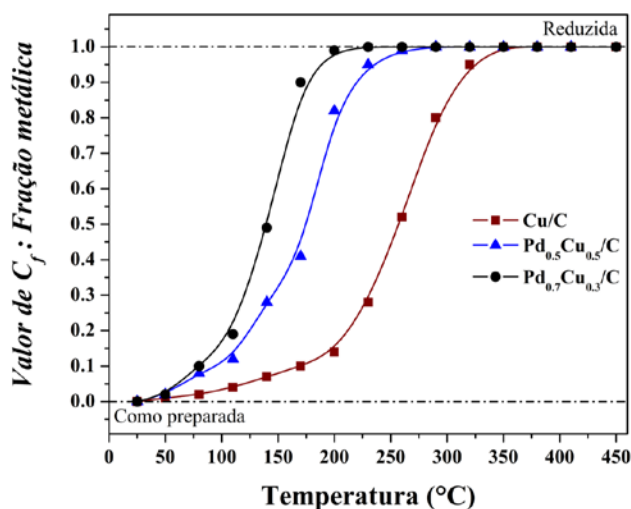


Figura 49. Dependência da fração metálica, dada por C_f , em função da temperatura durante as reações realizadas com as amostras Cu/C, Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C.

A redução observada na evolução dos espectros de XANES pode ser inferida também dos parâmetros estruturais obtidos da análise das oscilações de EXAFS. A Figura 50 mostra a comparação dos módulos das transformadas de Fourier (TFs) dos sinais de EXAFS, pesados em k^2 ($k^2 * \chi(k)$), na borda K do Cu das amostras como preparadas (CP) e após a reação com CO.

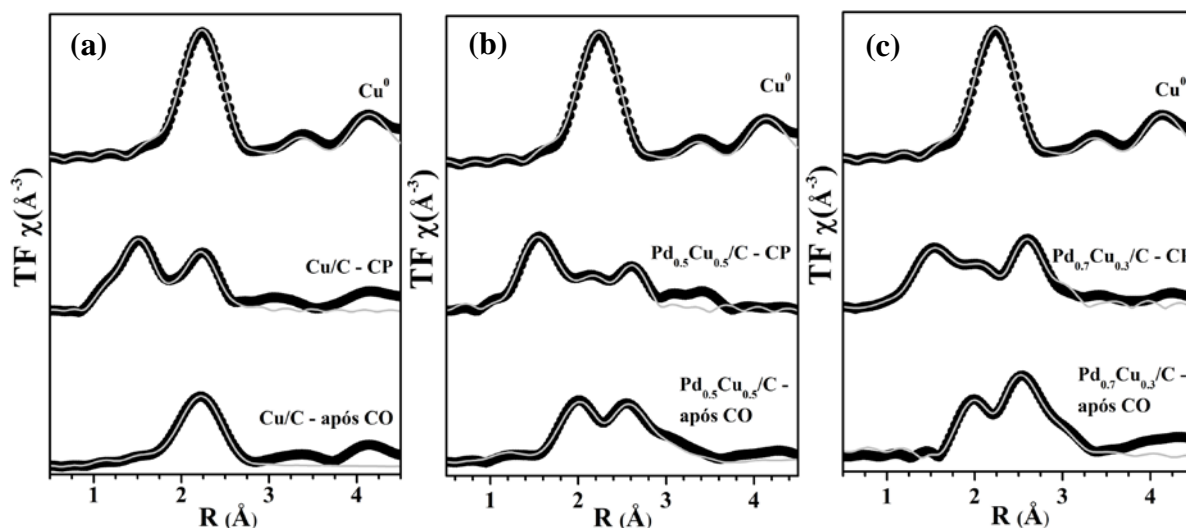


Figura 50. Módulos das TFs dos sinais de EXAFS pesados em k^2 das amostras Cu/C (a), Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (b) e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C (c) em seus estados como preparado (CP) e após a reação com CO (após CO). Nos gráficos, cada curva contínua é o melhor ajuste obtido para os dados experimentais, representados por círculos. A título de comparação, a TF da folha de Cu foi mantida em todos os gráficos.

Como indicado pelos resultados de XPS e XANES, as amostras como preparadas apresentaram uma considerável oxidação. Por exemplo, a Figura 51 mostra a comparação dos módulos das TFs da amostra Cu/C como preparada, da referência metálica, do CuO e do Cu₂O. Qualitativamente, a Figura 50 mostra que a TF da amostra apresenta semelhanças tanto com a do Cu metálico, como com a do CuO, indicando a oxidação parcial da amostra.

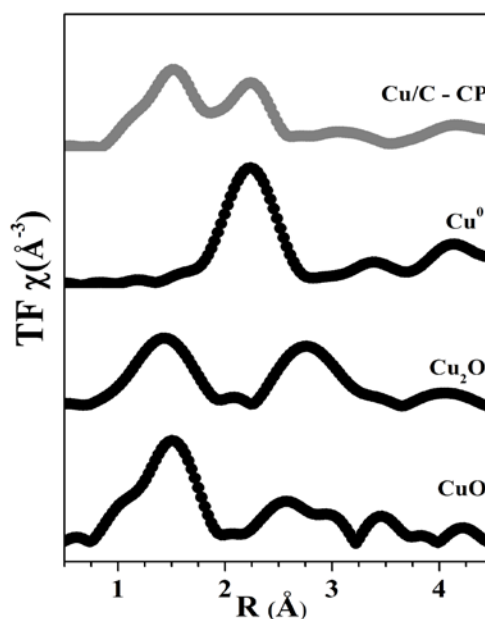


Figura 51. Comparação entre os módulos das TFs da amostra Cu/C como preparada e de algumas referências.

A partir do ajuste das TFs da Figura 50, feito de acordo com o método descrito no Capítulo 2, foi possível quantificar a oxidação (número de vizinhos O na camada de coordenação do Cu), bem como obter os demais parâmetros estruturais das amostras investigadas nestes experimentos. Os resultados da análise quantitativa dos dados de EXAFS a partir do ajuste da camada de coordenação do Cu nas amostras como preparadas (CP) e após a reação com CO estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Cu das amostras como preparadas (medidas feitas em temperatura ambiente) e após reação com CO (medidas feitas a 450°C).

Amostra	Etapa	Par	N	R (Å)	σ^2 (10^{-2} Å ²)
Folha de Cu	-	Cu-O	-	-	-
		Cu-Cu	12 ± 0,1	2,53 ± 0,02	0,52 ± 0,04
Cu/C	CP	Cu-O	1,2 ± 0,2	1,91 ± 0,02	0,91 ± 0,07
		Cu-Cu	7,5 ± 0,2	2,52 ± 0,02	0,82 ± 0,05
	Após CO	Cu-O	-	-	-
		Cu-Cu	10,8 ± 0,2	2,53 ± 0,02	1,65 ± 0,06
Pd _{0,5} Cu _{0,5} /C	CP	Cu-O	0,6 ± 0,1	1,92 ± 0,02	1,12 ± 0,02
		Cu-Cu	4,4 ± 0,1	2,68 ± 0,02	1,02 ± 0,02
		Cu-Pd	4,5 ± 0,1	2,68 ± 0,02	1,11 ± 0,05
	Após CO	Cu-O	-	-	-
		Cu-Cu	4,6 ± 0,1	2,68 ± 0,02	1,94 ± 0,04
		Cu-Pd	4,8 ± 0,2	2,68 ± 0,02	1,96 ± 0,02
Pd _{0,7} Cu _{0,3} /C	CP	Cu-O	0,4 ± 0,1	1,91 ± 0,02	1,13 ± 0,05
		Cu-Cu	2,2 ± 0,1	2,70 ± 0,03	0,92 ± 0,02
		Cu-Pd	6,7 ± 0,1	2,70 ± 0,02	0,94 ± 0,05
	Após CO	Cu-O	-	-	-
		Cu-Cu	2,7 ± 0,1	2,69 ± 0,02	1,92 ± 0,03
		Cu-Pd	6,9 ± 0,1	2,69 ± 0,02	2,00 ± 0,05

Como mostrado na Tabela 5, devido à exposição ao CO, houve uma alteração na vizinhança próxima dos átomos de Cu, caracterizada pela redução do número de vizinhos do tipo O (em distâncias típicas de CuO) e aumento do número de vizinhos tipo Cu (em

distâncias típicas de Cu^0). No caso das amostras bimetálicas, além da redução supracitada, não houve alteração significativa na parcela de átomos de Pd e de Cu na camada de coordenação do Cu, o que indica que não houve claras mudanças estruturais, como a alteração de distâncias interatômicas, ou segregação de um dos metais para a superfície das NPs (que causaria uma mudança nos números de coordenação $N_{\text{Cu-Cu}}$ e $N_{\text{Cu-Pd}}$), ou ainda o crescimento das NPs (que refletiria em um aumento no número total de vizinhos na camada de coordenação).

Note-se que o fator de Debye-Waller de EXAFS das amostras após o tratamento é maior do que aquele obtido para as amostras como preparadas. Poderíamos esperar este feito visto que σ^2 relaciona-se com a desordem térmica e estrutural das amostras e que as medidas em questão foram realizadas em temperaturas diferentes. Mais à frente os retornaremos aos parâmetros estruturais obtidos para as amostras CP e após a reação CO.

Após a reação discutida até aqui, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e, então, iniciou-se a segunda etapa dos experimentos: o aquecimento até 450°C em fluxo de ar sintético. Nesta etapa, nosso objetivo era investigar o processo de oxidação das amostras e sua dependência com a composição. Os espectros de XANES adquiridos durante esta etapa para a amostra Cu/C são apresentados na Figura 52(a), onde podemos notar que a amostra passa por um processo de oxidação devido ao aquecimento em ar. Quando comparamos alguns espectros selecionados da Figura 52(a), que estão reproduzidos na parte (b) da mesma figura, com os espectros das referências com três diferentes estados de oxidação (parte (c) da mesma figura), notamos que, durante a exposição ao ar sintético, a amostra passa do estado metálico para o estado Cu^{2+} (CuO) durante o aquecimento até cerca de 350°C . Na sequência, a amostra evolui para algo semelhante ao estado Cu^{1+} (Cu_2O).

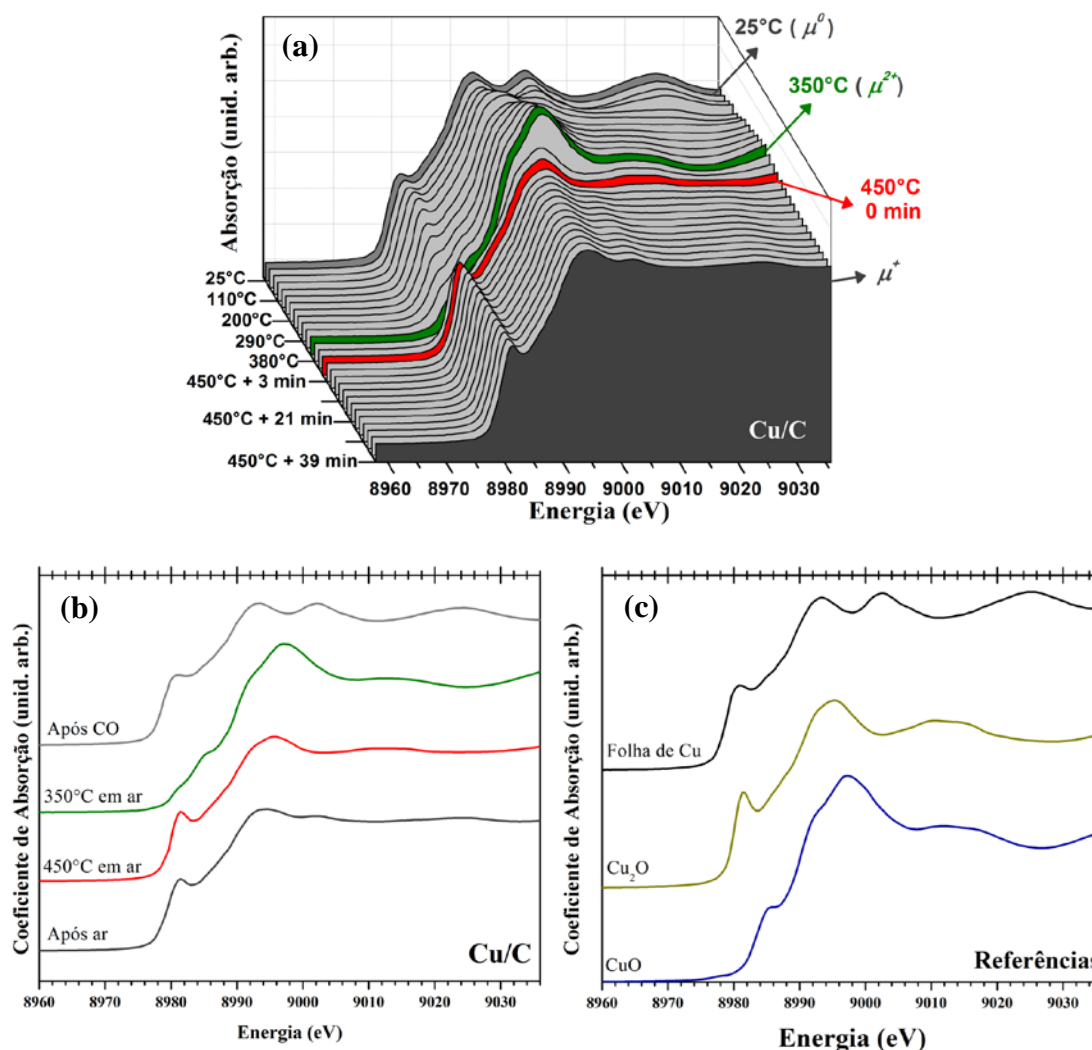


Figura 52. (a) Espectros de XANES da borda K do Cu coletados durante a reação com ar sintético realizada com a amostra Cu/C. As curvas destacadas em cinza, verde, vermelho e cinza escuro são, respectivamente, os espectros da amostra após a redução com CO, da amostra a 350°C, da amostra ao atingir 450°C, e da amostra após 40 minutos de exposição ao ar a 450°C. Na parte de baixo, aparecem os espectros selecionados na figura superior e, ao lado, os espectros de três referências.

Para tentar avaliar a evolução do ambiente químico dos átomos de Cu nesta reação, cada espectro foi tratado como uma combinação linear do espectro inicial (chamado aqui μ^0 , curva cinza), do espectro coletado a 350°C (chamado aqui μ^{2+} , curva verde), e do espectro final (chamado aqui μ^+ , cinza escuro). As CLs foram feitas segundo a equação $\mu^{CL} = C_0\mu^0 + C_{2+}\mu^{2+} + C_{1+}\mu^{1+}$, onde os coeficientes foram normalizados ($C_0 + C_{2+} + C_{1+} = 1$, com $0 \leq C_0 \leq 1$, $0 \leq C_{2+} \leq 1$ e $0 \leq C_{1+} \leq 1$). Na Figura 53, são apresentadas as evoluções dos valores dos três coeficientes lineares utilizados no ajuste.

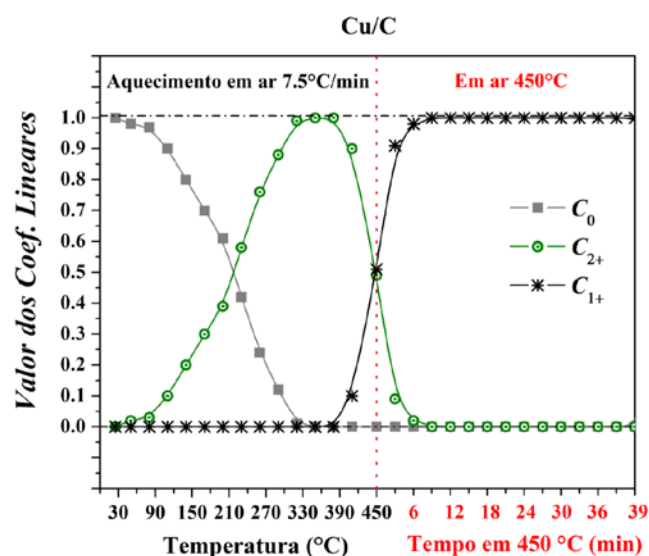


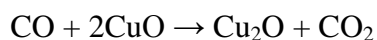
Figura 53. Evolução dos coeficientes lineares utilizados nas CLs dos espectros de XANES durante o tratamento em ar sintético da amostra Cu/C. No gráfico, estão identificadas as etapas de aquecimento até 450°C e de temperatura constante (450°C).

Da evolução dos coeficientes lineares utilizados na análise dos espectros de XANES na borda K do Cu, podemos inferir que a amostra passa por um processo de oxidação devido à exposição ao ar sintético. A amostra parte do estado metálico e, na medida em que a temperatura é elevada, a contribuição da componente relacionada ao estado Cu^{2+} (CuO) aumenta, atingindo seu valor máximo para temperaturas próximas de 350°C. Acima desta temperatura, a componente relacionada ao estado Cu^{1+} (Cu_2O) ganha importância em detrimento da componente CuO . Ao atingir 450°C, as contribuições das componentes relacionadas aos dois tipos de óxidos são semelhantes. Até que, durante o período em que a amostra foi mantida a 450°C em fluxo de ar sintético, a componente CuO passa a dominar os espectros de XANES.

Assim, os resultados mostraram que a amostra participa de um processo de redução em temperaturas maiores do que 350°C, mesmo estando sob fluxo de ar sintético. Um efeito semelhante foi observado em trabalhos recentes^{33,34}, nos quais amostras suportadas em outro tipo de material carbonáceo (carvão ativado) demonstraram participação em um processo de redução quando submetidas a reações com NO, no caso, em temperaturas maiores do que 300°C. Nesses experimentos, este efeito preveniu parcialmente a oxidação que causa a desativação dos catalisadores durante a reação de decomposição direta do NO.

Acreditamos que o mecanismo proposto para explicar o efeito observado nas reações com NO aconteça também quando a atmosfera reacional for ar sintético. Neste caso, parte dos

átomos de oxigênio, ligados aos átomos de Cu graças à exposição ao ar sintético, são removidos pela redução por carbono, seguindo as reações:



Assim, pode-se dizer que o suporte tem papel relevante no comportamento geral da amostra Cu/C em temperaturas acima dos 350°C. Efeitos similares foram relatados na literatura e também relacionados à redução por carbono¹³⁰⁻¹³⁵. A Figura 54 apresenta uma representação esquemática da evolução do sistema Cu/C durante a reação com ar sintético. Lá está representada a oxidação progressiva que ocorre durante o aquecimento da amostra até temperaturas por volta de 350°C, bem como a redução parcial observada para temperaturas mais altas. Também está esquematizado o processo proposto para interpretar a redução observada durante a exposição ao ar da amostra Cu/C.

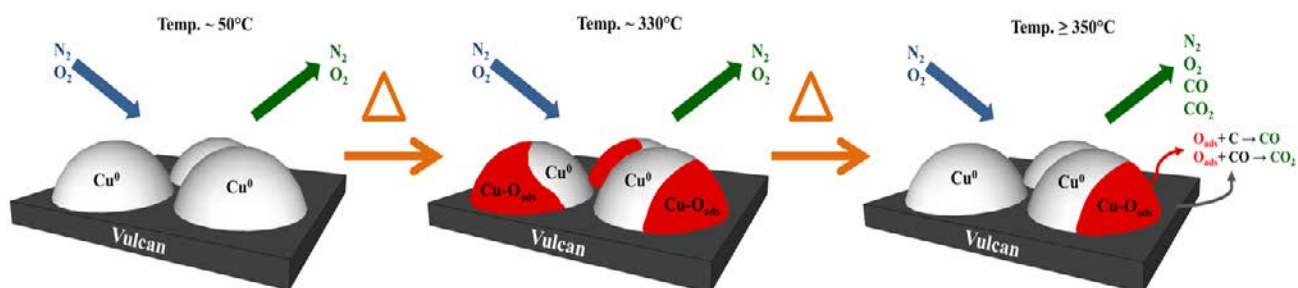


Figura 54. Esquema da evolução da amostra Cu/C durante a reação com ar sintético. Três estágios estão representados: quando a oxidação ainda não é significativa (até temperaturas próximas a 50°C); quando a oxidação progressiva atinge seu máximo (cerca de 330°C); e quando a amostra participa do processo de redução parcial (para temperaturas maiores do que 350°C).

A análise das oscilações de EXAFS da amostra após a reação com ar sintético também confirmou presença de átomos de oxigênio em geometria e distâncias típicas de Cu₂O. A Figura 55 apresenta os módulos das TFs dos sinais de EXAFS da borda K do Cu da amostra Cu/C coletados nas diversas etapas do experimento (incluindo, para fins de comparação, aqueles já apresentados na Figura 50(a)).

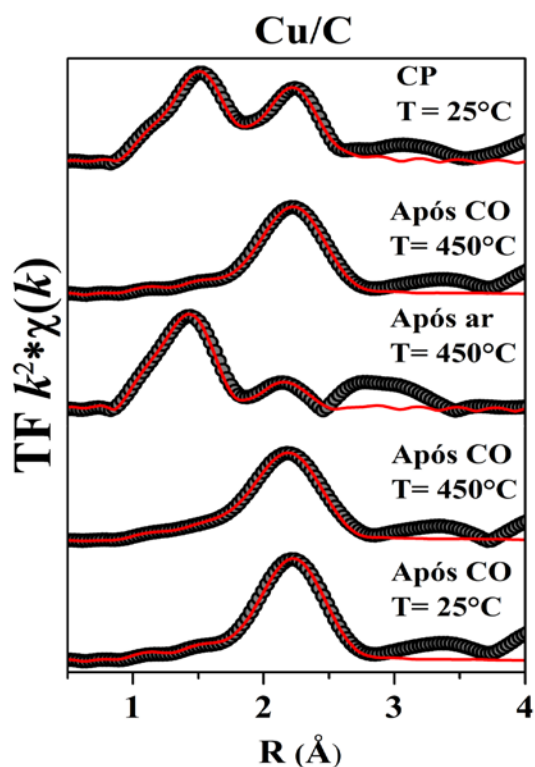


Figura 55. Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS na borda K do Cu da amostra Cu/C nas diversas etapas do experimento. As curvas contínuas são os ajustes obtidos. As temperaturas de aquisição de cada etapa estão indicadas na figura.

Note-se como a distribuição radial em torno do absorvedor na amostra após a reação com ar assemelha-se com a do Cu_2O apresentada na Figura 51. De fato, a comparação dos parâmetros estruturais obtidos dos ajustes das TFs da amostra antes e após a reação com ar indicou o surgimento de espalhamentos Cu-O com distâncias típicas de Cu_2O e a redução no número de coordenação do espalhamento Cu-Cu com distâncias típicas de Cu^0 . Os parâmetros estruturais obtidos a partir do ajuste das TFs dos sinais de EXAFS da amostra Cu/C nos diversos estágios do experimento estão na Tabela 6.

Tabela 6. Cu/C: Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Cu.

Etapa	Par	N	R (Å)	σ^2 (10^{-2} Å²)
CP	Cu-O	1,2 ± 0,2	1,91 ± 0,02	0,91 ± 0,07
Medida a 25°C	Cu-Cu	7,5 ± 0,2	2,52 ± 0,02	0,82 ± 0,05
Após CO	Cu-O	-	-	-
Medida a 450°C	Cu-Cu	10,4 ± 0,2	2,53 ± 0,02	1,65 ± 0,06
Após ar sint.	Cu-O	2,6 ± 0,3	1,72 ± 0,02	1,95 ± 0,08
Medida a 450°C	Cu-Cu	5,5 ± 0,2	2,53 ± 0,02	2,01 ± 0,06
Após CO	Cu-O	-	-	-
Medida a 450°C	Cu-Cu	10,3 ± 0,2	2,53 ± 0,02	1,78 ± 0,04
Após CO	Cu-O	-	-	-
Medida a 25°C	Cu-Cu	10,3 ± 0,2	2,52 ± 0,02	1,02 ± 0,04

Ainda na Figura 55 e na Tabela 6, é possível notar que a oxidação parcial da amostra é totalmente revertida após a última etapa do experimento (exposição à CO a 450°C por 40 minutos). Note-se que os parâmetros estruturais obtidos para a amostra após esta etapa são similares àqueles obtidos para a amostra após a primeira redução por CO. Além disso, após o resfriamento, não houve mudança no número de coordenação e na distância da ligação Cu-Cu, observou-se apenas uma redução em σ^2 , devido à mudança na temperatura de análise.

A Figura 56 resume a evolução dos valores obtidos para os números de coordenação das ligações Cu-Cu e Cu-O durante as diversas etapas do experimento. No gráfico, estão indicados os números de átomos de oxigênio esperados para a esfera de coordenação dos átomos de Cu em estruturas CuO e Cu₂O, bem como o número de átomos de Cu na esfera de coordenação do Cu em uma estrutura cúbica de face centrada. Nota-se que, como tratamos de uma amostra com dimensões nanométricas, os valores obtidos são levemente menores do que aqueles esperados para os materiais *bulk*.

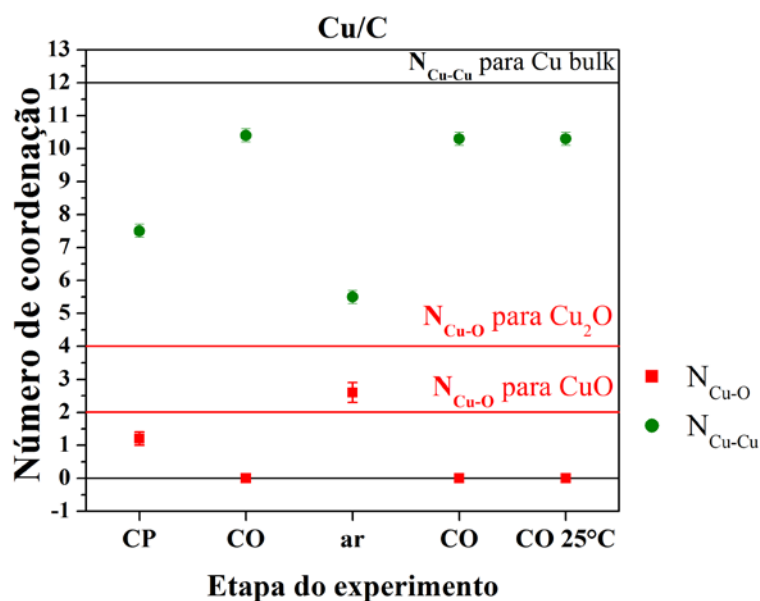


Figura 56. Distribuição atômica na camada de coordenação do Cu: Variação do número de coordenação N_{Cu-Cu} e N_{Cu-O} para a amostra Cu/C nas diversas etapas do experimento.

Note-se que, como discutido anteriormente, o primeiro processo de redução é responsável por remover os átomos de O da vizinhança próxima do Cu (em distâncias típicas de CuO). Já a reação em ar faz com que N_{Cu-O} volte a crescer e com que N_{Cu-Cu} diminua, no entanto, dadas as distâncias obtidas para as ligações Cu-O, podemos concluir que a reação leva à formação de Cu_2O .

Na sequência, a redução por CO remove os átomos de O da superfície da amostra. Na Figura 57(a) aparecem os espectros de XANES coletados durante a redução por CO realizada a 450°C com a amostra Cu/C, e a Figura 56(b) mostra a evolução dos coeficientes lineares utilizados no ajuste destes espectros (aparece também, por fins de completude, a etapa final da reação com ar sintético, também vista na Figura 53). Note-se que a redução já tem início no segundo espectro coletado (cerca de 7 minutos) após a troca da atmosfera reacional de ar sintético para CO. E, em menos de 15 minutos depois de iniciar a reação com CO, a amostra volta ao estado reduzido.

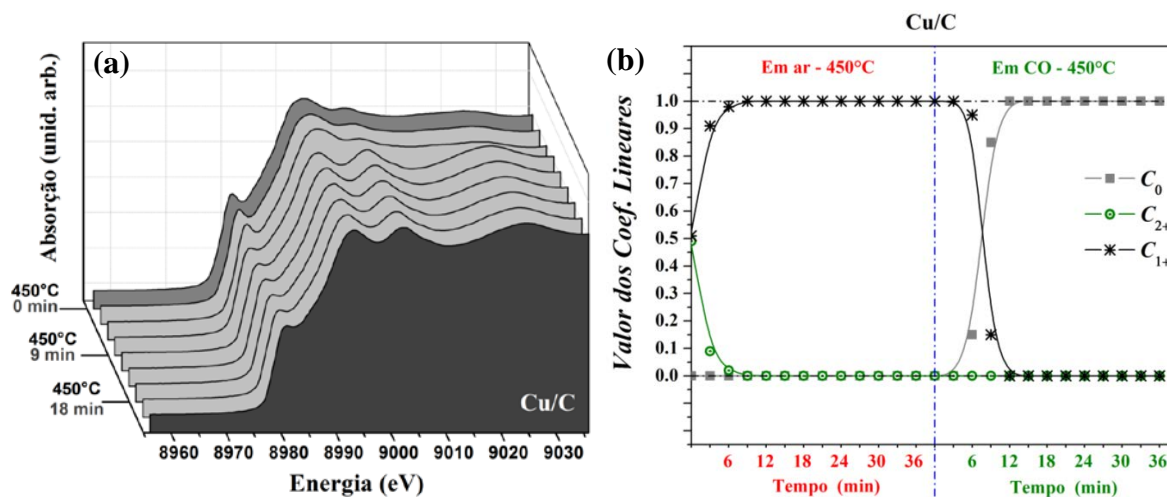


Figura 57. (a) Evolução dos espectros de XANES coletados durante a reação da amostra Cu/C com CO a temperatura constante de 450°C. (b) Evolução dos coeficientes lineares utilizados nas CLs dos espectros de XANES da amostra Cu/C durante o final da reação com ar e a reação com CO a 450°C. No gráfico, estão identificadas atmosferas utilizadas em cada etapa.

Assim, em suma, conseguimos acompanhar a evolução do ambiente químico e da estrutura de curto alcance em torno do Cu na amostra Cu/C durante todas as etapas do segundo grupo de experimentos: reação com CO, reação com ar sintético e nova reação com CO.

O comportamento das amostras bimetálicas durante a primeira exposição a CO já foi discutida, passemos agora para a discussão das etapas seguintes. Assim como a amostra Cu/C, após reduzidas, as amostras Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C foram aquecidas em fluxo de ar sintético até 450°C e mantidas nesta temperatura por 40 minutos em mesma atmosfera oxidante. As Figura 58 (a) e Figura 58(c) mostram os espectros de XANES coletados na borda K do Cu para as amostras Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C, respectivamente.

Assim como observado para a amostra Cu/C, as amostras bimetálicas passam por uma gradual oxidação durante a reação. Ao contrário do caso monometálico, a avaliação qualitativa do estado de oxidação dos átomos de Cu por comparação com referências conhecidas não foi possível, uma vez que não dispúnhamos de tais referências, no entanto o aumento da intensidade da linha branca e o deslocamento da borda para valores maiores de energia são indícios da oxidação.

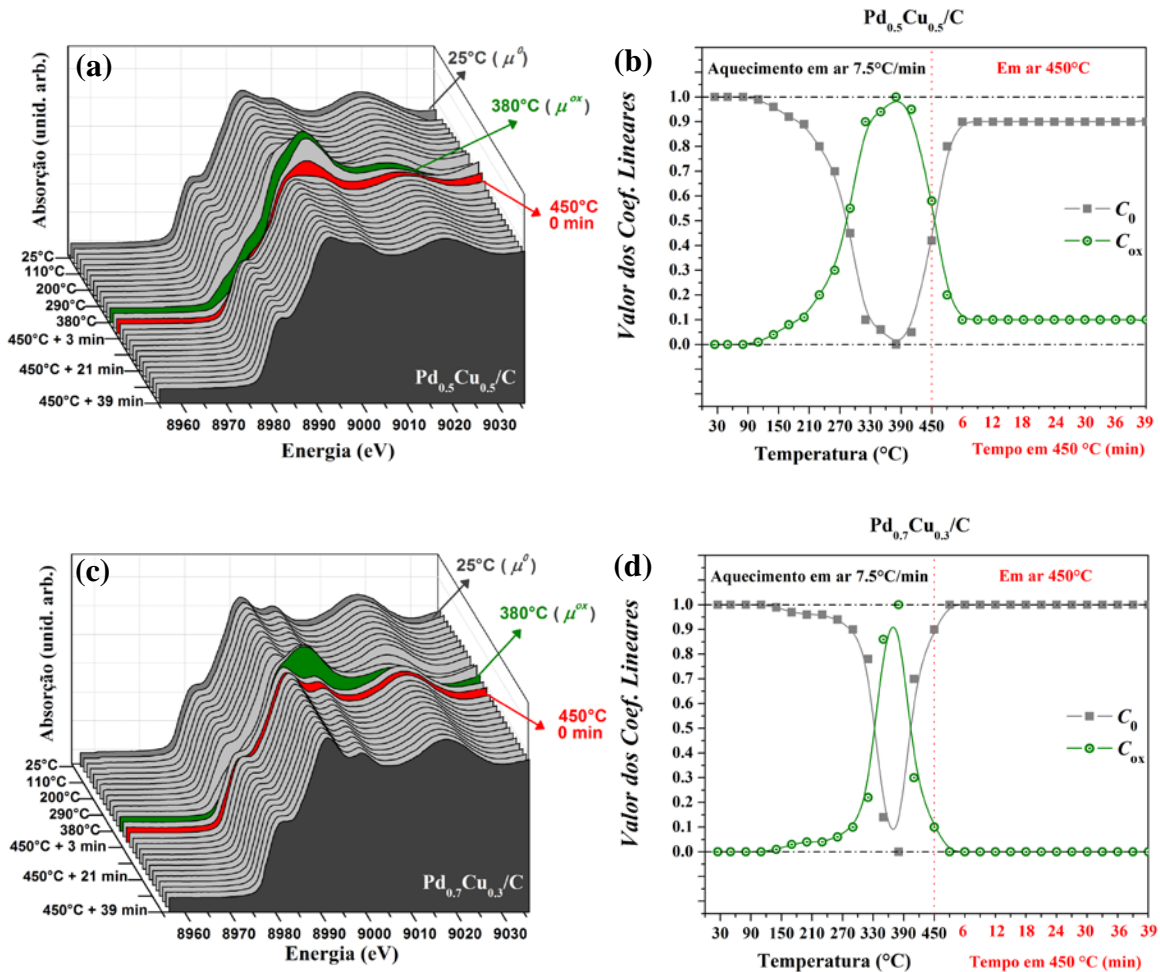


Figura 58. Evolução dos espectros de XANES coletados durante a reação com ar realizadas com as amostras Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (a) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (c). Evolução dos coeficientes lineares utilizados nas CLs dos espectros de XANES das Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (b) e Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C (d). Nos gráficos, estão identificadas regiões de aquecimento e de temperatura constantes, bem como os espectros utilizados nas combinações lineares (μ^0 e μ^{ox}).

A evolução dos espectros de XANES mostra que a oxidação das duas amostras passa por um máximo (por volta de 380°C) e, depois disso, a amostra experimental passa por um processo de redução. Tomando como referências internas na análise por combinação linear dos espectros de XANES das duas amostras os seus respectivos espectros iniciais (definidos como μ^0) e aqueles que apresentaram maior oxidação (adquiridos a 380°C e definidos como μ^{ox}), investigou-se a evolução do estado de oxidação dos átomos de Cu durante a reação com ar. Os valores dos coeficientes lineares C_0 e C_{ox} estão apresentados em função da temperatura de aquisição dos espectros nas Figura 58(b) e Figura 58(d). Pode-se notar que a oxidação da amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C tem início em temperatura mais baixa do que a amostra mais rica em Pd, no entanto em temperatura mais elevada do que a amostra Cu/C (Figura 53). Assim, apesar de

todas as amostras experimentarem o processo de oxidação devido à exposição ao ar e sob aquecimento, a temperatura necessária para que a oxidação tenha início mostrou ter dependência com a composição da amostra.

Como discutido na Introdução, a reação de adsorção dissociativa do O_2 sobre uma dada superfície tem dependência com as propriedades eletrônicas da mesma. Além disso, a energia de interação do oxigênio, resultante da dissociação do O_2 e responsável pela oxidação das amostras, também depende das propriedades eletrônicas da superfície. Assim, dadas as já discutidas diferenças nas propriedades eletrônicas das três amostras aqui investigadas, poderíamos esperar que elas apresentassem comportamentos distintos durante a reação com ar sintético.

Anteriormente, relacionamos a energia de ligação dos centros das BVs das cinco amostras do sistema Pd_xCu_{1-x}/C com a temperatura necessária para que a redução das amostras como preparadas fosse completada durante a reação com CO sob aquecimento. Estes resultados estão apresentados na Figura 47 e são indicativos da dependência da intensidade da interação do oxigênio com a superfície das nanoligas. Agora, podemos relacionar a composição das amostras com a temperatura necessária para que a oxidação ocorra durante a reação com ar sintético, obtendo assim um indicativo qualitativo da barreira energética envolvida na reação de adsorção dissociativa do O_2 .

A Figura 59 relaciona a energia de ligação do centro da BV das amostras Cu/C , $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$ e $Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C$ com temperatura na qual a oxidação das amostras passa a ser notada nos espectros de XANES durante as reações com ar sintético (círculos preenchidos, valores extraídos da Figura 52 e Figura 58) e com a temperatura na qual a redução das amostras como preparadas é total (triângulos abertos, valores extraídos da Figura 49). Note-se que quanto mais rica em Pd é a amostra (ou, equivalentemente, quanto menor é a E_b da BV), menor é a temperatura necessária para remover todo o oxigênio responsável pela oxidação das amostras como preparadas e, além disso, maior é a temperatura necessária para que a oxidação aconteça durante o aquecimento das amostras em ar sintético.

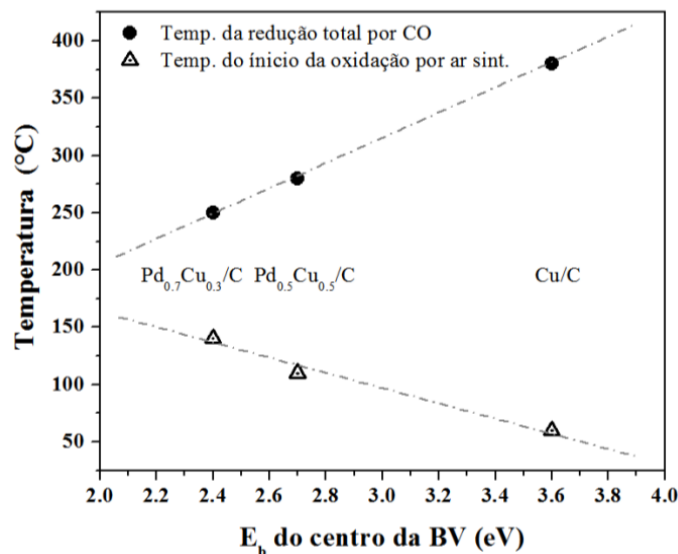


Figura 59. Relação entre a energia de ligação do centro da banda de valência das amostras $Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C$, $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$ e Cu/C e a temperatura em dois casos: quando a redução total é atingida durante a reação com CO; e quando a oxidação tem início durante a reação com ar sintético.

Como dito antes, e a exemplo do que observamos com a amostra Cu/C , as amostras participam de um processo de redução em temperaturas maiores do que $380^{\circ}C$, mesmo estando ainda sob fluxo de ar sintético. No entanto, este processo redutor tem efeitos distintos em cada amostra: a amostra $Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C$ retorna ao estado metálico logo após atingida a temperatura de $450^{\circ}C$ (Figura 58(b)); a amostra $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$ apresenta, após chegar a $450^{\circ}C$, uma redução parcial. Mesmo após permanecer 40 minutos em temperatura constante de $450^{\circ}C$, a redução não foi completa (cerca de 90%); já os átomos de Cu da amostra Cu/C apresentaram uma redução do estado $2+$ para o $1+$, mas não voltaram ao estado metálico no intervalo de temperaturas testado. Assim, novamente, a intensidade da interação superfície-oxigênio mostrou ser dependente da composição além de afetar o processo de redução, que, como propomos, envolve a interação com o suporte.

Como discutido anteriormente, a análise das oscilações de EXAFS da amostra Cu/C antes e após a reação com ar sintético confirmou que, em média, os átomos de Cu passam de um ambiente metálico para um ambiente típico de uma mistura de Cu_2O e Cu metálico. Para os dois casos bimetálicos, os resultados obtidos dos dados de EXAFS também corroboram as conclusões obtidas dos dados de XANES. Os módulos das TFs dos sinais de EXAFS da borda K do Cu das amostras $Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C$ e $Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C$ coletados nas diversas etapas do

experimento (incluindo, para fins de comparação, aqueles apresentados na Figura 49) estão apresentados na Figura 60.

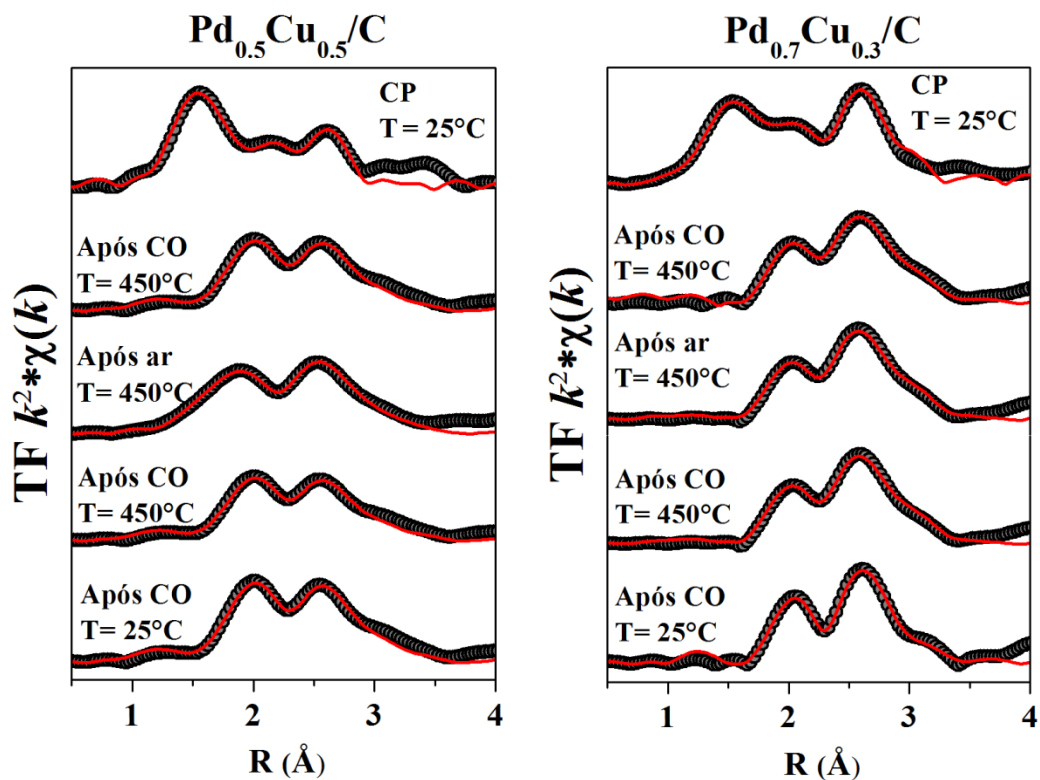


Figura 60. Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS na borda K do Cu das amostras $\text{Pd}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{C}$ e $\text{Pd}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}/\text{C}$ nas diversas etapas do experimento. As curvas contínuas são os ajustes obtidos. A temperatura de aquisição de cada dado está indicada na figura.

Os parâmetros estruturais obtidos a partir do ajuste da camada de coordenação do Cu estão apresentados nas Tabela 7 e Tabela 8 para as amostras Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C, respectivamente. Note-se que, como mostrado na Tabela 5, a reação com CO durante o aquecimento causa a redução do número de primeiros vizinhos O em torno dos absorvedores, Cu, nas duas amostras bimetálicas. A segunda reação, em atmosfera oxidante parece não ter efeito sobre a amostra mais rica em Pd, não alterando significativamente a estrutura local em torno dos átomos de Cu. No entanto, como já concluído com a ajuda dos dados de XANES *in situ*, a amostra passa por um processo de oxidação, seguido de uma redução em temperaturas maiores do que 380°C. Para o caso Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C, observou-se que, após a exposição ao ar sob aquecimento, a amostra apresenta uma leve oxidação, indicada pela presença de vizinhos tipo O em distâncias típicas de CuO.

Tabela 7. Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C: Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Cu.

Etapa	Par	N	R (Å)	σ^2 (10^{-2} Å ²)	N _{Cu-M}
CP Medida a 25°C	Cu-O	0,6 ± 0,1	1,92 ± 0,02	1,12 ± 0,02	8,9
	Cu-Cu	4,4 ± 0,1	2,68 ± 0,02	1,02 ± 0,02	
	Cu-Pd	4,5 ± 0,1	2,68 ± 0,02	1,11 ± 0,05	
Após CO Medida a 450°C	Cu-O	-	-	-	9,7
	Cu-Cu	4,8 ± 0,1	2,68 ± 0,03	1,94 ± 0,04	
	Cu-Pd	4,9 ± 0,1	2,68 ± 0,03	1,96 ± 0,02	
Após ar sint. Medida a 450°C	Cu-O	0,2 ± 0,1	1,92 ± 0,03	1,95 ± 0,03	9,1
	Cu-Cu	4,5 ± 0,2	2,68 ± 0,02	2,01 ± 0,02	
	Cu-Pd	4,6 ± 0,2	2,68 ± 0,02	2,00 ± 0,02	
Após CO Medida a 450°C	Cu-O	-	-	-	9,8
	Cu-Cu	4,8 ± 0,2	2,68 ± 0,02	2,02 ± 0,03	
	Cu-Pd	5,0 ± 0,2	2,68 ± 0,02	2,02 ± 0,02	
Após CO Medida a 25°C	Cu-O	-	-	-	9,9
	Cu-Cu	4,9 ± 0,3	2,68 ± 0,02	1,24 ± 0,01	
	Cu-Pd	5,0 ± 0,2	2,68 ± 0,02	1,29 ± 0,01	

Tabela 8. Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C: Parâmetros estruturais obtidos da análise dos dados de EXAFS na borda K do Cu.

Etapa	Par	N	R (Å)	σ^2 (10 ⁻² Å ²)	N _{Cu-M}
CP Medida a 25°C	Cu-O	0,4 ± 0,1	1,91 ± 0,02	1,13 ± 0,05	9,1
	Cu-Cu	2,6 ± 0,1	2,70 ± 0,03	0,92 ± 0,02	
	Cu-Pd	6,4 ± 0,1	2,70 ± 0,02	0,94 ± 0,05	
Após CO Medida a 450°C	Cu-O	-	-	-	9,8
	Cu-Cu	2,9 ± 0,1	2,69 ± 0,02	1,92 ± 0,03	
	Cu-Pd	6,9 ± 0,1	2,69 ± 0,02	2,00 ± 0,05	
Após ar sint. Medida a 450°C	Cu-O	-	-	-	9,9
	Cu-Cu	2,9 ± 0,2	2,70 ± 0,03	2,00 ± 0,01	
	Cu-Pd	7,0 ± 0,1	2,70 ± 0,03	2,02 ± 0,01	
Após CO Medida a 450°C	Cu-O	-	-	-	9,9
	Cu-Cu	2,9 ± 0,2	2,70 ± 0,02	2,00 ± 0,04	
	Cu-Pd	7,0 ± 0,2	2,70 ± 0,02	2,00 ± 0,05	
Após CO Medida a 25°C	Cu-O	-	-	-	9,8
	Cu-Cu	2,9 ± 0,1	2,70 ± 0,02	1,11 ± 0,03	
	Cu-Pd	6,9 ± 0,1	2,70 ± 0,02	1,18 ± 0,02	

Na Figura 61(a) aparecem os espectros de XANES coletados durante a redução por CO realizada a 450°C com a amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C, e a Figura 61(b) mostra a evolução dos coeficientes lineares utilizados no ajuste destes espectros (aparece também a etapa final da reação com ar sintético, também vista na Figura 58(b)). Note-se que a amostra retorna ao estado reduzido apenas 12 minutos após o início da reação com CO. Já os dados obtidos para a amostra Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C (Figura 61(c) e Figura 61(d)) confirmam que a redução completa da amostra havia sido atingida durante a reação com ar sintético, uma vez que não foram observadas mudanças nos espectros de XANES após o início da reação com CO.

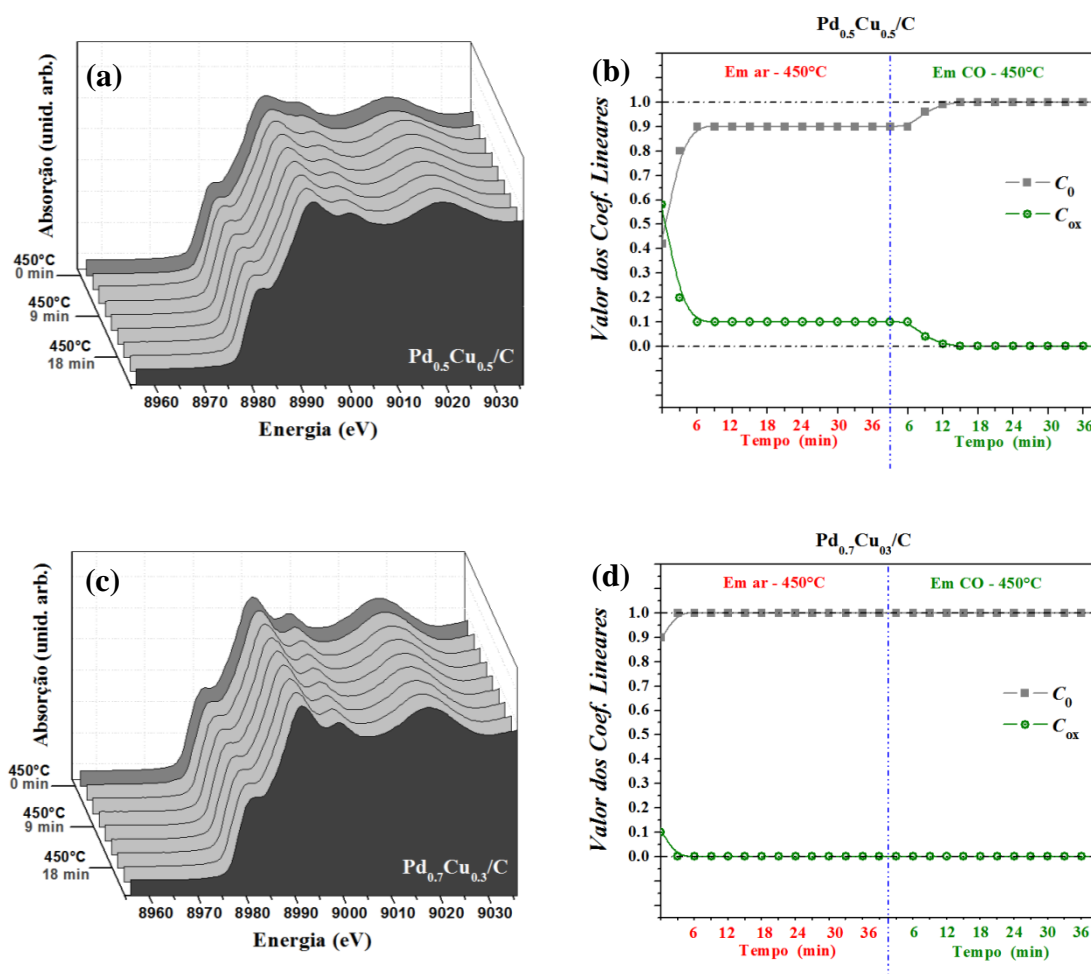


Figura 61. Evolução dos espectros de XANES coletados durante a reação com CO em temperatura constante de 450°C realizadas com as amostras Pd_{0.5}Cu_{0.5}/C (a) e Pd_{0.5}Cu_{0.5}/C (c). Evolução dos coeficientes lineares utilizados nas CLs dos espectros de XANES das Pd_{0.5}Cu_{0.5}/C (b) e Pd_{0.5}Cu_{0.5}/C (d) durante as reações com CO a 450°C. Em (b) e (d) aparecem também as evoluções dos coeficientes lineares na etapa anterior (reação com ar a temperatura constante).

Dos resultados aqui apresentados, pode-se concluir que o comportamento das amostras Pd_xCu_{1-x}/C durante exposição a atmosferas redutoras e oxidantes é determinado pela sua composição. Além disso, a redução observada durante as reações sob fluxo de ar sintético mostra indícios de que o suporte utilizado participa das reações de maneira semelhante àquela observada nas reações de decomposição de NO utilizando catalisadores suportados em carvão ativado^{33,34}.

Buscando por evidências do mecanismo proposto para a redução que foi observada durante as reações com ar sintético, os produtos gasosos da reação realizada com a amostra

$\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}/\text{C}$ foram analisados por espectrometria de massas. Os compostos detectados na reação com ar sintético apresentaram razões massa/carga (m/z) de 44 (relacionada à detecção de CO_2), 32 (O_2) e 28 (N_2 e/ou CO). Além destes compostos, detectou-se He ($m/z = 4$) durante a exposição da amostra a CO (lembrando que a mistura utilizada tinha 5 % de CO diluída em He). A evolução das intensidades detectadas para todas as razões m/z detectadas aparece na Figura 62.

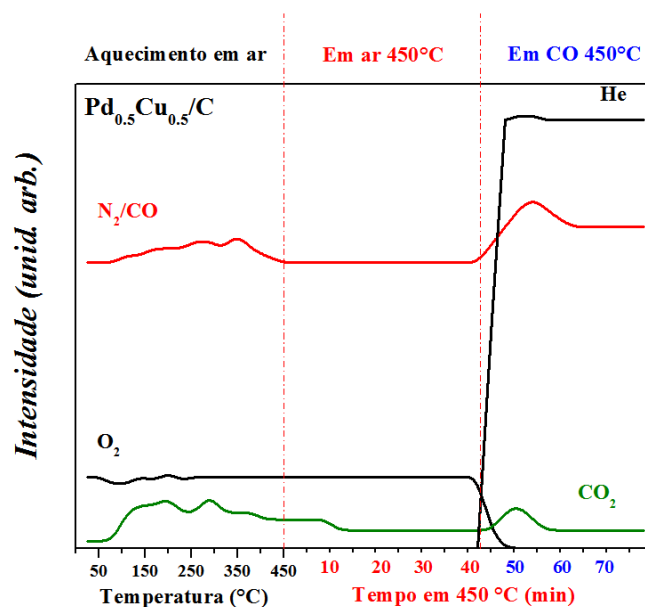


Figura 62. Resultados da análise por espectrometria de massas dos gases presentes na exaustão do reator durante a reação com ar sintético (rampa e período em 450°C) e a reação com CO a 450°C.

Pode-se observar que, no início da reação com ar sintético, apenas a presença de N_2/CO (não temos como distinguir os dois pela razão m/z , mas supõe-se que no início da reação não haja formação de CO) e O_2 . Na medida em que a temperatura é progressivamente elevada, observaram-se leves alterações nas intensidades detectadas destas duas razões m/z . Note-se que para temperaturas maiores do que 250°C há um aumento considerável na quantidade de N_2/CO detectada.

Além disso, as alterações nas curvas relativas a N_2/CO e ao O_2 foram acompanhadas da detecção de quantidades mensuráveis de CO_2 . Esses dois efeitos foram interpretados como resultado da formação de CO e CO_2 pelo processo proposto para a redução das amostras em alta temperatura devido à liberação de C pelo suporte em altas temperaturas. Note-se que a formação de CO e CO_2 acontece na mesma faixa de temperaturas em que a redução é observada nos espectros de XANES.

Na etapa final da reação, foi possível observar a introdução da nova atmosfera

reacional (5% CO/He) e, alguns minutos depois, observou-se nova emissão de CO₂, acompanhada do aumento da intensidade detectada de N₂/CO. Novamente, estes efeitos foram relacionados à redução final observada na análise dos dados de XANES. Assim, a análise dos gases presentes na exaustão do reator permite que se infira que o processo de redução observado durante a reação com ar sintético envolve o mecanismo proposto (esquemático na Figura 54, para o caso Cu/C). Neste caso, uma parte dos átomos de O responsáveis pela oxidação das amostras é removida em temperaturas maiores do que 250°C, resultando na redução das amostras e na formação de CO e CO₂.

Voltando agora aos parâmetros estruturais extraídos dos ajustes dos dados de EXAFS, podemos sondar se as nanoligas sofreram eventuais mudanças estruturais devido à interação com as atmosferas oxidantes e redutoras e/ou ao aquecimento. Para tanto, os números de coordenação das ligações homometálicas (N_{Cu-Cu}) e heterometálicas (N_{Cu-Pd}) e número total de vizinhos metálicos ($N_{Cu-M} = N_{Cu-Cu} + N_{Cu-Pd}$), assim como o número de coordenação da ligação Cu-O, foram plotados nos gráficos da Figura 63.

As mudanças mais significativas na vizinhança próxima dos átomos de Cu aconteceram durante a exposição das amostras como preparadas ao CO (aumento do número de vizinhos metálicos em detrimento de N_{Cu-O}). No caso da amostra Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C uma leve oxidação (aumento de N_{Cu-O} e redução do número de vizinhos metálicos na camada de coordenação) foi observada após a exposição ao ar. No mais, os valores dos números de coordenação, assim como dos demais parâmetros estruturais, não apresentaram indícios de mudanças no arranjo atômico das amostras bimetálicas.

Valendo-nos de N_{Cu-M} e N_{Cu-Pd} , foram calculados os valores do parâmetro de Cowley (Equação 8) das amostras bimetálicas nas diversas etapas da reação. Os valores obtidos para as duas amostras oscilaram entre 0 e 0,02 durante os experimentos. Estes valores, que concordam com aqueles obtidos a partir dos ajustes das oscilações de EXAFS da borda K do Pd, indicam a formação de nanoligas Pd-Cu e que este arranjo atômico não foi alterado pela exposição ao CO ou ao ar sintético, no intervalo de temperaturas aqui sondado.

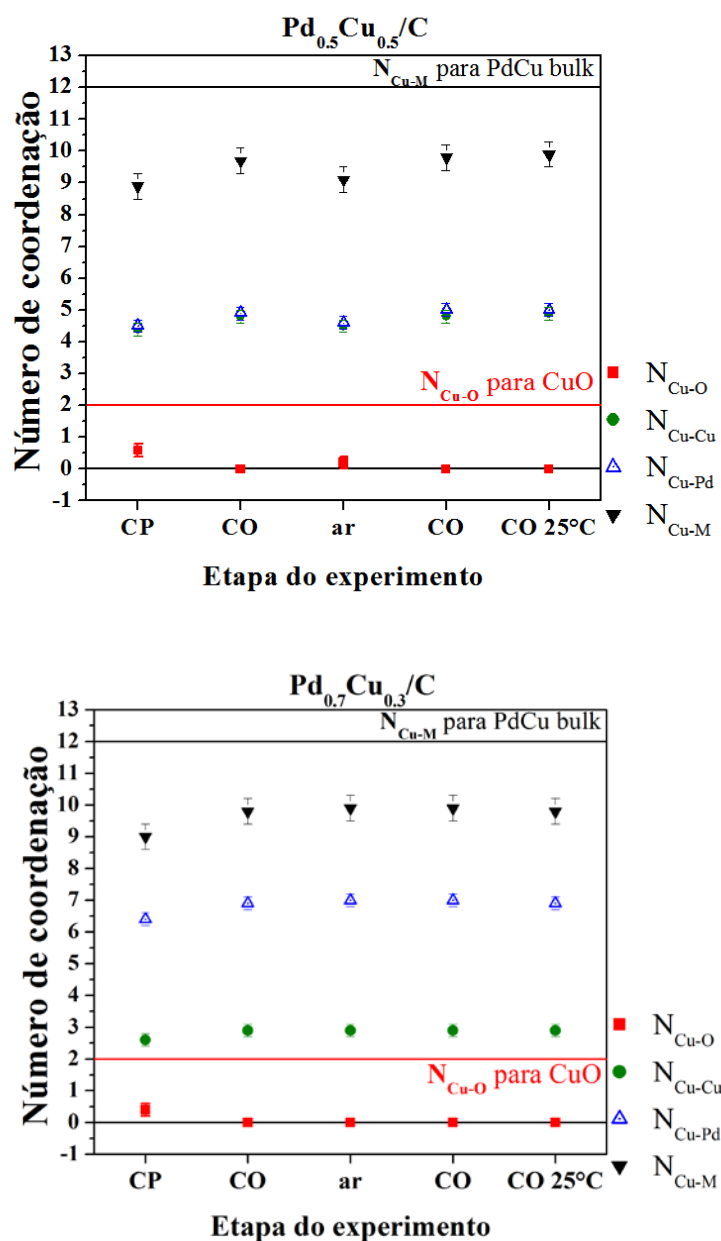


Figura 63. Distribuição atômica na camada de coordenação do Cu: Variação do número total de vizinhos metálicos (N_{Cu-M}), e números de coordenação parciais N_{Cu-Pd} e N_{Cu-Cu} e N_{Cu-O} para as amostras Pd_{0,5}Cu_{0,5}/C e Pd_{0,7}Cu_{0,3}/C.

Em suma, os dados de XAS coletados durante os dois conjuntos de experimentos permitiram que o ambiente químico e o arranjo atômico em torno dos átomos de Cu fosse sondado com resolução temporal e em temperatura. Foi possível concluir que os comportamentos das amostras, tanto quando expostas a uma atmosfera oxidante quanto a uma redutora, são fortemente influenciados por suas composições e suas propriedades eletrônicas.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os objetivos específicos que nortearam a elaboração e execução deste projeto foram alcançados. Primeiramente, NPs baseadas em Pd e Cu, de composições variadas, foram obtidas com sucesso e utilizadas na preparação de catalisadores suportados em carbono Vulcan. Além disso, como propomos, uma associação de diversas técnicas experimentais foi utilizada para sondar a morfologia, composição, estrutura cristalina, o arranjo atômico a curto alcance, o ambiente químico nos átomos da superfície e a estrutura eletrônica das amostras $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$. Mostrou-se, para os casos bimetálicos, a formação de nanoligas com composições próximas às esperadas, e com propriedades físico-químicas dependentes da composição. Dentre as propriedades, pode-se citar o valor do parâmetro de rede (obtido por XRD), a distância interatômica até os primeiros vizinhos (da análise de EXAFS nas borda K do Pd do Cu), a energia de ligação dos níveis de caroço e de valência dos átomos de Pd e de Cu (por XPS) e o grau de oxidação dos átomos de ambos os metais (como discutido a partir dos dados de XPS, e XANES nas bordas K do Pd e do Cu).

Outro objetivo específico deste trabalho era avaliar a reatividade do sistema $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}/\text{C}$. Isto foi feito por meio dos experimentos de XAS *in situ* na borda K do Cu durante a interação das amostras com atmosferas oxidante (ar sintético) e redutora (CO), nos quais se sondou a evolução do ambiente químico e do arranjo atômico em torno dos átomos de Cu com resolução temporal. Mostrou-se que a reatividade das amostras é fortemente dependente da composição das amostras e de suas propriedades eletrônicas.

Finalmente, o objetivo geral deste trabalho foi alcançado, uma vez que consideramos que os resultados obtidos contribuíram para a elucidação dos efeitos das propriedades eletrônicas e estruturais na reatividade de catalisadores bimetálicos. Os resultados também abrem perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais, com novas questões fundamentais, e que atraiam pesquisadores interessados em respondê-las. No que tange a isto, esperamos num futuro próximo dar sequência a este projeto e sondar a aplicação de sistemas bimetálicos nanométricos, baseados em outros metais, como eletrocatalisadores em células a combustível.

PRODUÇÃO DO AUTOR DURANTE O DOUTORADO

Artigos Publicados

- Schafer, D.; **Castegnaro, M.V.**; Gorgeski, A.; Rochet, A.; Briois, V.; Alves, M.C.M.; Morais, J. Controlling the atomic distribution in PtPd nanoparticles: Thermal stability and reactivity during NO abatement. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, DOI: 10.1039/C7CP00602K.
- **Castegnaro, M.V.**; Paschoalino, W.J.; Fernandes, M.R.; Balke, B.; Alves, M.C.M.; Ticianelli, E.A.; Morais, J. Pd-M/C (M = Pd, Cu, Pt) Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium: Correlating the Electronic Structure with Activity. *Langmuir*, v.33, p.2734 - 2743, **2017**.
- Rodrigues, A. ; **Castegnaro, M.V.** ; Arguello, J. ; Alves, M.C.M. ; Morais, J. Development and surface characterization of a glucose biosensor based on a nanocolumnar ZnO film. *Applied Surface Science*, p. 136-141, **2017**.
- **Castegnaro, M. V.**; Gorgeski, A.; Balke, B.; Alves, M. C. M.; Morais, J. Charge transfer effects on the chemical reactivity of Pd_xCu_{1-x} nanoalloys. *Nanoscale*, v. 8, p. 641-647, **2016**.
- Rausch, Elisabeth; **Castegnaro, M.V.**; Bernardi, Fabiano; Martins Alves, Maria C.; Morais, Jonder; Balke, Benjamin. *Acta Materialia*, v. 115, p. 308-313, **2016**.
- Boita, Jocenir; **Castegnaro, M.V.**; Alves, M. C. M.; Morais, J. A dispenser-reactor apparatus applied for in situ XAS monitoring of Pt nanoparticle formation. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 22, p. 736-744, **2015**.
- **Castegnaro, M. V.**; Alexandre, J.; Baibich, I. M Alves, M. C. M.; Morais, J. Green synthesis of Pt and Ag nanoparticles and their use towards nitric oxide abatement. *Materials Research Express*, v. 1, p. 044001, **2014**.

- Boita, J.; Bernardi, F.; **Castegnaro, M.V.**; Nicolao, L.; Alves, M. C. M.; Morais, J. Reversible Sulfidation of Pt 0.3 Pd 0.7 Nanoparticles Investigated by in situ Time Resolved XAS. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, **2014**.

- **Castegnaro, M.V.**; Kilian, A.S.; Baibich, I.M.; Alves, M.C.M.; Morais, J. On the Reactivity of Carbon Supported Pd Nanoparticles during NO Reduction: Unraveling a Metal-Support Redox Interaction. *Langmuir*, v. 29, p. 7125-7133, **2013**.

Artigos Submetidos para Publicação

- Fischer, J.E.; Karel, J.; Fabbri, S.; Pippel, E.; Werner, P.; **Castegnaro, M.V.**; Adler, P.; Ouardi, S.; Fecher, G.H.; Morais, J.; Albertini, F.; Parkin, S.S.P.; Felser, C.; Engineering Nanoscale Order-Disorder Transitions in Heusler Compounds for Spintronics (Submetido para *Materials Horizons*).

Pedido de Depósito de Patente

Morais, J. ; Boita, Jocenir ; Alves, M. C. M. ; Castegnaro, M. V. Patente: Número do registro: BR1020140215590, título: "INSTRUMENTAÇÃO PARA DOSAGEM DE REAGENTES LÍQUIDOS EM EXPERIMENTOS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X DISPERSIVO (DXAS) E NÃO DISPERSIVO (XAS)" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 29/08/2014.

Resumos Publicados em Anais de Congressos

GORGESKI, A. ; CASTEGNARO, MARCUS V ; BERNARDI, FABIANO ; MORAIS, J. . Characterization of Pt x Pd x-1 /SiO 2 (x = 1, 0.7 or 0.3) nanoparticles by in-situ XAS. In: São Paulo School of Advanced Sciences - Recent Developments in Synchrotron Radiation, 2015, Campinas. SyncLight 2015, 2015.

PAES, V. Z. C. ; CASTEGNARO, MARCUS V ; GRANDE, P. L. ; MORAIS, J. . Investigating Pt-Pd bimetallic nanoparticles structure by MEIS. In: 22nd International Conference on Ion Beam Analysis, 2015, Opatija, Croacia. 22nd IBA, 2015.

CASTEGNARO, MARCUS V; SCHAFER, D. ; ROCHET, A. ; CRIOIS, V. ; ALVES, M. C. M. ; MORAIS, JONDER . In Situ Q-EXAFS characterization of Carbon Supported NPs during NO reduction. In: XIV Brazil MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro. Abstract Book, 2015.

CASTEGNARO, MARCUS VINICIUS; ALEXANDRE, J. ; ALVES, M. C. M. ; BAIBICH, IONE ; MORAIS, J. . SILVER AND PLATINUM NANOPARTICLES SUPPORTED ON CARBON: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY TOWARDS NO REDUCTION. In: 24^a RAU do LNLS, 2014, Campinas. Resumo de trabalhos científicos, 2014.

ALEXANDRE, JÉSSICA ; CASTEGNARO, MARCUS V ; MORAIS, J. ; MARTINS ALVES, MARIA C. . Development of polymer composite films doped with silver nanoparticles. In: 17th International Conference on Solid Films and Surfaces, 2014, Rio de Janeiro. ICSFS 17 book of abstracts, 2014.

BOITA, JOZENIR ; CASTEGNARO, MARCUS V ; MARTINS ALVES, MARIA C. ; MORAIS, J. . Estudo da formação de NPS bimetálicas de PT-CU por DXAS in situ. In: 24 RAU do LNLS, 2014, Campinas. Livro de Resumos 24 RAU, 2014.

CASTEGNARO, MARCUS; KILIAN, ALEX S. ; ALEXANDRE, JÉSSICA ; BAIBICH, I. M. ; MARTINS ALVES, MARIA C. ; MORAIS, J. . Ag, Pt and Pd nanoparticles supported on carbon : synthesis, characterization and catalytic activity towards NO reduction. In: 17th International Conference on Solid Films and Surfaces, 2014, Rio de Janeiro. ICSFS 17 book of abstracts, 2014.

MORAIS, J. ; RODRIGUES, A. ; CASTEGNARO, MARCUS V ; MARTINS ALVES, MARIA DO CARMO . Nanostructured ZnO films chemically deposited on stainless steel for biosensing devices. In: 17th International Conference on Solid Films and Surfaces, 2014, Rio de Janeiro. ICSFS 17 book of abstracts, 2014.

RODRIGUES, A. ; CASTEGNARO, MARCUS V ; MARTINS ALVES, MARIA DO CARMO ; MORAIS, JONDER . ZNO films chemically deposited on stainless steel with

controlled morphology and thickness. In: 24 RAU do LNLS, 2014, Campinas. Livro de resumos 24 RAU, 2014.

CASTEGNARO, M. V.; BURGER, T. S. ; ALVES, M. C. M. ; MORAIS, J. . On the chemical state of the PdCu nanopartícles' surface atoms. In: 23^a RAU do LNLS, 2013, Campinas. Resumo de trabalhos científicos, 2013.

CASTEGNARO, M. V.; KILIAN, ALEX SANDRE ; BAIBICH, I. M. ; ALVES, MARIA DO CARMO MARTINS ; MORAIS, J. . Characterization and catalytic activity of Palladium nanoparticles during NO decomposition. In: 23^a RAU do LNLS, 2013, Campinas. Resumo de trabalhos científicos, 2013.

BOITA, J. ; CASTEGNARO, M. V. ; ALVES, M. C. M. ; MORAIS, JONDER . Estudo da formação de NPs de Cu e Pt por DXAS in situ. In: 23^a RAU do LNLS, 2013, Campinas. Resumo de trabalhos científicos, 2013.

ANEXOS

ANEXO A

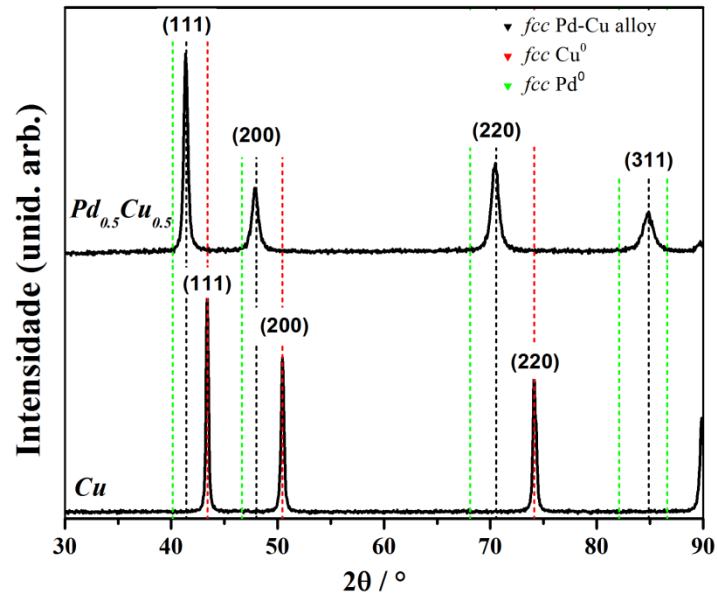


Figura A. 1. Padrões de difração de raios-X de Cu metálico e da liga $Pd_{0.5}Cu_{0.5}$ em suas formas bulk medidos no mesmo equipamento e nas mesmas condições dos difratogramas das amostras desenvolvidas nesse trabalho.

ANEXO B

B.1 Folha de Cu^0

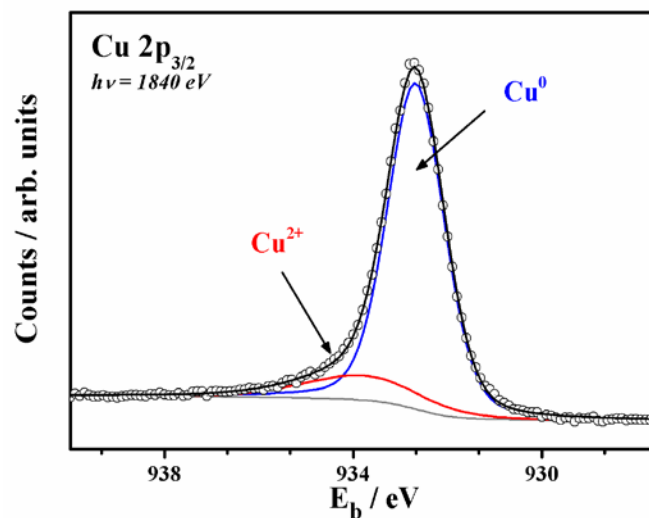


Figura B.1 Espectro de XPS da região $Cu\ 2p_{3/2}$ da referência metálica. Os círculos representam os dados experimentais. A linha contínua preta representa a soma das

componentes Cu^0 (azul) e Cu^{2+} (vermelho) usadas nos ajustes. A linha contínua cinza é o background do tipo Shirley subtraído no ajuste.

B.2 Folha de Pd^0

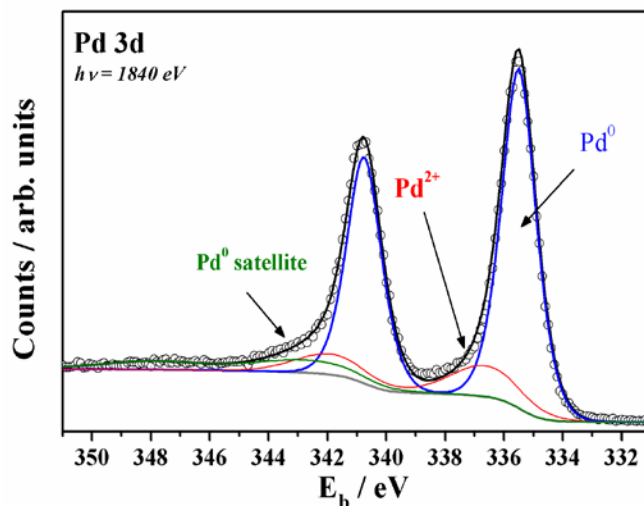


Figura B.2 Espectro de XPS da região Pd 3d da referência metálica. Os círculos representam os dados experimentais. A linha contínua preta representa a soma das componentes usadas nos ajustes. A linha contínua cinza é o background do tipo Shirley subtraído no ajuste.

B.3 Folha de Pd-Cu

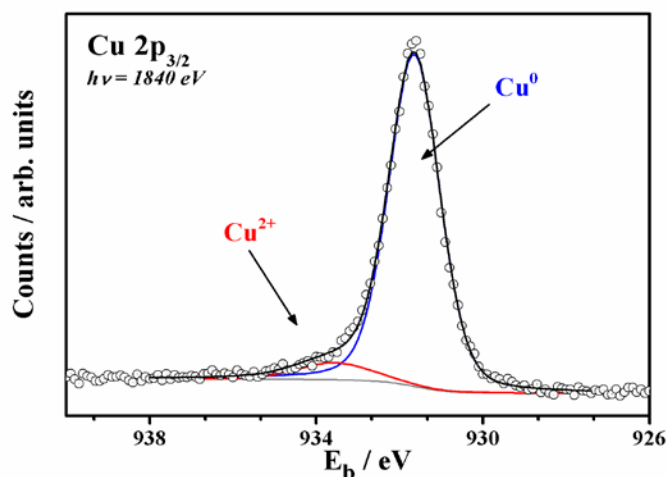


Figura B.3a Espectro de XPS da região $\text{Cu } 2p_{3/2}$ da liga metálica Pd-Cu. Os círculos representam os dados experimentais. A linha contínua preta representa a soma das componentes Cu^0 (azul) e Cu^{2+} (vermelho) usadas nos ajustes. A linha contínua cinza é o background do tipo Shirley subtraído no ajuste.

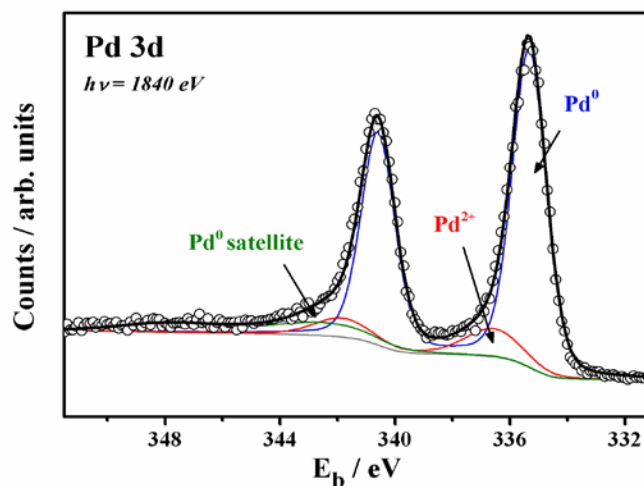


Figura B.3b Espectro de XPS da região Pd 3d da liga metálica Pd-Cu. Os círculos representam os dados experimentais. A linha contínua preta representa a soma das componentes usadas nos ajustes. A linha contínua cinza é o background do tipo Shirley subtraído no ajuste.

B.4 Banda de valência das referências *bulk*

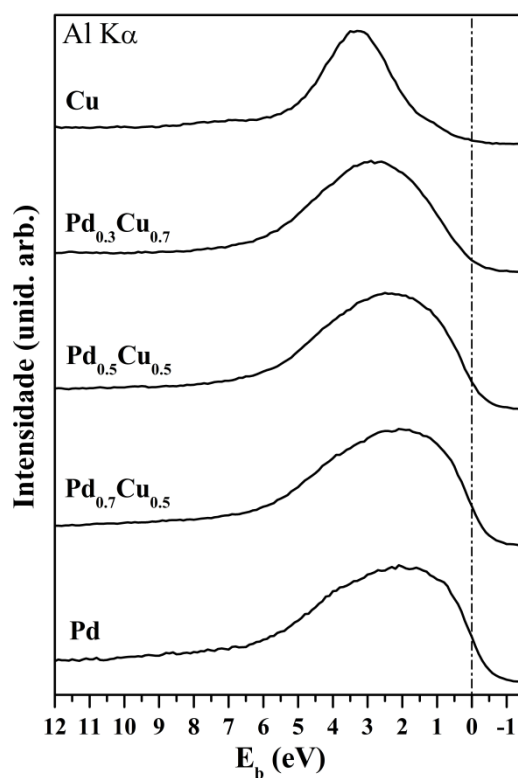


Figura B.4. Espectros de fotoemissão da região da banda de valência das referências utilizadas no trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Cao, G.; *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*. Imperial College Press: **2007**.
- 2 Pradeep, T.; *Nano: The essentials*. McGraw-Hill: New York, **2007**.
- 3 Somorjai, G. A.; *Introduction to Surface Science Chemistry and Catalysis*, Willey: New York, **1994**
- 4 Frenkel, A. I.; Hills, C. W.; Nuzzo, R. G.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12689.
- 5 Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A.; *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025-1102
- 6 Alivisatos, A. P.; *Science* **1996**, 271 (5251).
- 7 Diez, I.; Ras, R. H. A.; *Nanoscale* **2011**, 3 (5).
- 8 Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757-3778.
- 9 Eustis, S.; El-Sayed, M. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209-217.
- 10 Jain, P. K.; Huang, X. H.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A.; *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1578-1586.
- 11 Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J.; *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, (11).
- 12 Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (32).
- 13 Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J.; *J. Phys. Chem.* **1953**, 57 (7).
- 14 Song, X. Y.; Sun, S. X.; Zhang, W. M.; Yin, Z. L.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 273 (2), 463-469.
- 15 Sun, Y. G.; Xia, Y. N.; *Science* **2002**, 298 (5601), 2176-2179.
- 16 Boita, J.; Nicolao, L.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *Physical Chemistry Chemical Physics (Print)*, **2014**, v. 16, p. 17640-17647.
- 17 Wu, S. H.; Chen, D. H.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 273 (1), 165-169.
- 18 Sarkar, A.; Mukherjee, T.; Kapoor, S.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (9), 3334-3340.
- 19 Valle-Orta, M.; Diaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Vazquez-Olmos, A.; Reguera, E.; *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112 (46), 14427-14434.
- 20 Kim, P.; Joo, J. B.; Kim, W.; Kim, J.; Song, I. K.; Yi, J.; *J. Power Sources* **2006**, 160 (2), 987-990.
- 21 Zhu, H. T.; Zhang, C. Y.; Yin, Y. S.; *J. Cryst. Growth* **2004**, 270 (3-4), 722-728.
- 22 Barbosa, S.; Agrawal, A.; Rodriguez-Lorenzo, L.; Pastoriza-Santos, I.; Alvarez-Puebla, R. A.; Kornowski, A.; Weller, H.; Liz-Marzan, L. M.; *Langmuir* **2010**, 26 (18), 14943-14950.
- 23 Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M.; *Langmuir* **1999**, 15 (4), 948-951.

- 24 Smith, D. K.; Korgel, B. A.; *Langmuir* **2008**, 24 (3), 644-649.
- 25 Liu, J. C.; Qin, G. W.; Raveendran, P.; Kushima, Y.; *Chem. Eur. J.* **2006**, 12 (8), 2132-2138.
- 26 Raveendran, P.; Fu, J.; Wallen, S. L.; *Green Chem.* **2006**, 8 (1), 34-38.
- 27 Raveendran, P.; Fu, J.; Wallen, S. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (46), 13940-13941.
- 28 Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; *Accounts Chem. Res.* **2002**, 35 (9), 686-694.
- 29 Dahl, J. A.; Maddux, B. L. S.; Hutchison, J. E.; *Chem. Rev.* **2007**, 107 (6), 2228-2269.
- 30 Hutchison, J. E.; *ACS Nano* **2008**, 2 (3), 395-402.
- 31 Xiong, J.; Wang, Y.; Xue, Q.; Wu, X.; *Green Chem.* **2011**, 13 (4), 900-904.
- 32 Nadagouda, M. N.; Varma, R. S.; *Green Chem.* **2008**, 10 (8), 859-862.
- 33 Castegnaro, M. V.; Kilian, A. S.; Baibich, I. M.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; *Langmuir* **2013**, 29, 7125-7133.
- 34 Castegnaro, M. V.; Alexandre, J.; Baibich, I. M.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; *Mater. Res. Express* **2014**, 1, 044001.
- 35 Boita, J.; Castegnaro, M. V.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 22, p. 736-744, **2015**.
- 36 Castegnaro, M. V.; Gorgeski, A.; Balke, B.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *Nanoscale*, v. 8, p. 641-647, **2016**.
- 37 Aiken, J. D.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 1.
- 38 Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L.; *Chem. Rev.* **2008**, 108 (3).
- 39 Gross, A.; *Top. Catal.* **2006**, 37 (1), 29-39.
- 40 Nilsson, A.; Pettersson, L. G. M.; Hammer, B.; Bligaard, T.; Christensen, C. H.; Norskov, J. K.; *Catal. Lett.* **2005**, 100 (3-4).
- 41 Illas, F.; Lopez, N.; Ricart, J. M.; Clotet, A.; Conesa, J. C.; Fernandez-Garcia, M.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (41), 8017
- 42 Haneda, M.; Nakamura, I.; Fujitani, T.; Hamada, H.; *Catal. Surv. Asia* **2005**, 9 (4), 207-215.
- 43 Wang, Y.; Chen, K. S.; Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C. *Appl. Energ.* **2011**, 88 (4), 981.
- 44 Adams, W. A.; Blair, J.; Bullock, K. R.; Gardner, C. L., *Journal of Power Sources* **2005**, 145 (1), 55-
- 45 Qian, W.; Hao, R.; Zhou, J.; Eastman, M.; Manhat, B. A.; Sun, Q.; Goforth, A. M.; Jiao, J., *Carbon* **2013**, 52, 595-604.
- 46 Awasthi, R.; Singh, R. N., *Carbon* **2013**, 51, 282-289.

- 47 Hayden, B. E., *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46 (8), 1858-1866
- 48 Mukherjee, P.; Roy, P. S.; Mandal, K.; Bhattacharjee, D.; Dasgupta, S.; Bhattacharya, S. K., *Electrochimica Acta* **2015**, 154, 447-455.
- 49 Wang, L.; Zhai, J.-J.; Jiang, K.; Wang, J.-Q.; Cai, W.-B., *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40 (4), 1726-1734.
- 50 Tang, W. J.; Henkelman, G., *Journal of Chemical Physics* **2009**, 130 (19), 6.
- 51 Hammer, B.; Norskov, J. K., *Surface Science* **1995**, 343 (3), 211-220.
- 52 Hammer, B.; Norskov, J. K., *Advances in Catalysis, Vol 45: Impact of Surface Science on Catalysis* **2000**, 45, 71-129
- 53 Xu, Y.; Ruban, A. V.; Mavrikakis, M., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (14), 4717-4725.
- 54 Norskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jonsson, H., *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (46), 17886-17892.
- 55 Aruna, I.; Mehta, B. R.; Malhotra, L. K.; Shivaprasad, S. M., *Journal of Applied Physics* **2008**, 104, 064308.
- 56 Demirci, U. B., *Journal of Power Sources* **2007**, 173 (1), 11-18.
- 57 Alayoglu, S.; Zavalij, P.; Eichhorn, B.; Wang, Q.; Frenkel, A. I.; Chupas, P.; *ACS Nano* **2009**, 3 (10).
- 58 J. Park, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126.
- 59 Alayoglu, S.; Nilekar, A.U.; Mavrikakis, M.; Wang, Q.; Eichhorn, B., *Nature Materials* **2008**, 7, 333 – 338.
- 60 Kariuki, N. N.; Wang, X.; Mawdsley, J. R.; Ferrandon, M. S.; Niyogi, S. G.; Vaughey, J. T.; Myers, D. J. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (14), 4144.
- 61 Tierney, H. L.; Baber, A. E.; Sykes, E. C. H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (17), 7246.
- 62 Xu, C.; Zhang, Y.; Wang, L.; Xu, L.; Bian, X.; Ma, H.; Ding, Y., *Chem. Mat.* **2009**, 21 (14), 3110.
- 63 Sengar, S. K.; Mehta, B. R.; Gupta, G. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98 (19).
- 64 You, D. J.; Jin, S.-a.; Lee, K. H.; Pak, C.; Choi, K. H.; Chang, H., *Catal. Today* **2012**, 185 (1), 138.
- 65 Nosova, L. V.; Zaikovskii, V. I.; Kalinkin, A. V.; Talzi, E. P.; Paukshtis, E. A.; Ryndin, Y. A.; *Kinet. Catal.* **1995**, 36, 328.
- 66 FernandezGarcia, M.; Anderson, J. A.; Haller, G. L.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16247.
- 67 Rousset, J. L.; Bertolini, J. C.; Miegge, P.; *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 4947.

- 68 Mattei, G.; Maurizio, C.; Mazzoldi, P.; D'Acapito, F.; Battaglin, G.; Cattaruzza, E.; Fernandez, C. D. J.; Sada, C.; *Phys. Rev. B* **2005**, 71 (19) 195418.
- 69 Bradley, J. S.; Via, G. H.; Bonneviot, L.; Hill, E. W.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1895.
- 70 Watts, J. F.; Wolstenholme, J.; *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Inc.: New York, **2003**.
- 71 Olovsson, W.; Goransson, C.; Pourovskii, L. V.; Johansson, B.; Abrikosov, I. A.; *Phys. Rev. B* **2005**, 72 (6),
- 72 Olovsson, W.; Goransson, C.; Marten, T.; Abrikosov, I. A.; *Phys. Status Solidi B* **2006**, 243 (11), 2447.
- 73 Cole, R. J.; Brooks, N. J.; Weightman, P.; *Phys. Rev. B* **1997**, 56 (19).
- 74 Barbieri, R.; de Siervo, A.; Carazzolle, M. F.; Landers, R.; Kleiman, G. G.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2004**, 135 (2-3), 113-118.
- 75 Kleiman, G. G.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 88.
- 76 Moraes, J.; Castegnaro, M. V.; Alves, M. C. M.; Kilian, A. S.; Baibich, I. M.; Pedido de patente número: BR 10 2012 031010-4, **2012**.
- 77 Neupane, M. P.; Lee, S. J.; Park, I. S.; Lee, M. H.; Bae, T. S.; Kuboki, Y.; Uo, M.; Watari, F., *Journal of Nanoparticle Research* 2011, 13 (2), 491-498.
- 78 Vadakkekara, R.; Chakraborty, M.; Parikh, P. A., *Colloid Journal* 2014, 76 (1), 12-18.
- 79 Briggs, D.; Rivière, J. C. In *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Briggs, D.; Seah, M. P. (Edit.); John Wiley & Sons Inc.: New York, 1983.
- 80 Fadley, C. S.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2009**, 601 (1-2).
- 81 Johansson, B.; Martensson, N.; *Phys. Rev. B* **1980**, 21 (10).
- 82 Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, **1992**.
- 83 Poulston, S.; Parlett, P. M.; Stone, P.; Bowker, M.; *Surf. Interface Anal.* **1996**, 24, 811.
- 84 Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*. 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH: Verlag GmbH, **2007**
- 85 Tougaard, S.; Jansson, C.; *Surf. Interface Anal.* **1993**, 20, 1013-1046.
- 86 Rodrigues, A. R. D.; Craievich, A. F.; da Silva, C.; *J. Synchrotron Radiat.* **1998**, 5, 1157-1161.
- 87 Abbate, M.; Vicentin, F. C.; Compagnon-Cailhol, V.; Rocha, M. C.; Tolentino, H.; *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, 6, 964-972
- 88 Rehr, J. J.; Albers, R. C., *Reviews of Modern Physics* **2000**, 72 (3), 621-654.

- 89 Koningsberger, D.; Prins, R.; *X-ray Absorption: Principles, Applications and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES in Chemical Analysis*; John Wiley & Sons: New York, 1988.
- 90 Wiedemann, H.; *Synchrotron Radiation*, Springer, Germany, **2003**.
- 91 Michette, A. G.; Buckley, C. J.; *X-ray Science and Technology*. Institute of Physics Pub: Bristol, **1993**
- 92 F. A. Lima, M. E. Saleta, R. J. S. Pagliuca, M. A. Eleoterio, R. D. Reis, J. Fonseca Jr, B. Meyer, E. M. Bittar, N. M. Souza-Neto and E. Granado *J. Synchrotron Rad.* **2016** 23, 1538–1549
- 93 Tolentino, H.C.N.; Ramos, A.Y.; Alves, M.C.M.; Barrea, R.A.; Tamura, E.; Cezar, J.C.; Watanabe, N.; *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, 8, 1040-1046.
- 94 Ravel, B.; Newville, M.; *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, 12, 537-541.
- 95 Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Vila, F. D.; Prange, M. P.; Jorissen, K., Physical Chemistry Chemical Physics **2010**, 12 (21), 5503-5513.
- 96 Cullity, B. D.; Stock, S. R.; *Elements of X-Ray Diffraction*. 3ed. Prentice Hall: New Jersey, **2001**.
- 97 Lamber, R.; Wetjen, S.; Jaeger, N. I. *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 10968-10971.
- 98 Qi, W. H.; *Acta Metall. Sin.* **2006**, 42, 1065-1070
- 99 Reimer, L.; Kohl, H.; *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. 5ed. Springer: New York, **2008**.
- 100 Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. R.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3ed. Springer: New York, **2003**.
- 101 Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z., Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms **1998**, 136, 1259-1266.
- 102 Nastasi, M.; Mayer, J. W.; Wang, Y.; *Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications*. CRC Press: Boca Raton, FL, **2015**.
- 103 Mandal, K.; Bhattacharjee, D.; Roy, P. S.; Bhattacharya, S. K.; Dasgupta, S., Applied Catalysis a-General **2015**, 492, 100-106.
- 104 Edelman, A.; Schiesser, W.; Vinek, H.; Jentys, A., Catalysis Letters **2000**, 69 (1-2), 11-16.
- 105 Cowley, J. M., Physical Review **1950**, 77 (5), 669-675.
- 106 Frenkel, A. I.; Wang, Q.; Sanchez, S. I.; Small, M. W.; Nuzzo, R. G., Journal of Chemical Physics **2013**, 138 (6).
- 107 Frenkel, A., Zeitschrift Fur Kristallographie **2007**, 222 (11), 605-611

- 108 Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404-1412.
- 109 Bernardi, F.; Alves, M. C. M.; Traverse, A.; Silva, D. O.; Scheeren, C. W.; Dupont, J.; Morais, J.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3909-3916.
- 110 Hillebrecht, F. U.; Fuggle, J. C.; Bennett, P. A.; Zolnierrek, Z.; Freiburg, C.; *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 2179-2193.
- 111 Martensson, N.; Nyholm, R.; *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 754-757.
- 112 Pancotti, A.; de Siervo, A.; Carazzolle, M. F.; Landers, R.; Kleiman, G. G.; *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena* **2007**, *156*, 307-309.
- 113 Pillo, T.; Zimmermann, R.; Steiner, P.; Hufner, S.; *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 3987-3999.
- 114 Sengar, S. K.; Mehta, B. R.; Govind. *J. Appl. Phys* **2014**, *115* (12).
- 115 Sengar, S. K.; Mehta, B. R.; Kulriya, P. K.; Khan, S.A., *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 173107
- 116 Friedrich, M.; Villaseca, S.; Szentmiklósi, L.; Teschner, T.; Armbrüster, M.; *Materials* **2013**, *6*, 2958.
- 117 Wertheim, G. K.; DiCenzo, S. B.; Buchanan D. N. E., *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 5384
- 118 Mason, M. G., *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 748
- 119 Aiyer, H. N.; Vijayakrishnan, V.; Subbanna, G. N.; Rao, C. N. R., *Surf. Science*, **1994**, *313*(3), 393-398.
- 120 Wang, Y.; Chen, K. S.; Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C. *Appl. Energ.* **2011**, *88* (4), 981.
- 121 Adams, W. A.; Blair, J.; Bullock, K. R.; Gardner, C. L., *Journal of Power Sources* **2005**, *145* (1), 55-61.
- 122 Qian, W.; Hao, R.; Zhou, J.; Eastman, M.; Manhat, B. A.; Sun, Q.; Goforth, A. M.; Jiao, J., *Carbon* **2013**, *52*, 595-604.
- 123 Rioux, R. M.; Komor, R.; Song, H.; Hoefelmeyer, J. D.; Grass, M.; Niesz, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A., *Journal of Catalysis* **2008**, *254* (1), 1-11.
- 124 Simonov, A. N.; Pyrjaev, P. A.; Moroz, B. L.; Bukhtiyarov, V. I.; Parmon, V. N., *Electrocatalysis* **2012**, *3* (2), 119-131.
- 125 Guo, Z.; Liu, B.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y.; Yang, Y., *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (10), 3480-3524.

- 126 Ham, H. C.; Stephens, J. A.; Hwang, G. S.; Han, J.; Nam, S. W.; Lim, T. H., *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3 (5), 566-570.
- 127 Widmann, D.; Behm, R. J., *Accounts of Chemical Research* **2014**, 47 (3), 740-749
- 130 Kobayashi, T.; Yamada, T.; Kayano, K.; *Appl. Catal., B-Environ.* **2001**, 30, 287-292.
- 131 Illan-Gomez, M. J.; Brandan, S.; Linares-Solano, A.; de Lecea, C. S. M.; *Appl. Catal. B* **2000**, 25 (1).
- 132 Illan-Gomez, M. J.; Linaressolano, A.; Delecea, C. S.; Calo, J. M.; *Energy Fuels* **1993**, 7 (1).
- 133 Illan-Gomez, M. J.; Linaressolano, A.; Radovic, L. R.; Delecea, C. S. M.; *Energy Fuels* **1995**, 9 (1).
- 134 Illan-Gomez, M. J.; Linaressolano, A.; Delecea, C. S. M., *Energy Fuels* **1995**, 9 (6).
- 135 Illan-Gomez, M. J.; LinaresSolano, A.; Radovic, L. R.; deLecea, C. S. M., *Energy Fuels* **1996**, 10 (1), 158-168.