

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores
avançados*

Fabiano Bernardi

Tese realizada sob a orientação dos
Profs. Jonder Morais e Maria
C. M. Alves e apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS,
em preenchimento parcial
dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Ciências

PORTO ALEGRE – 2010

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Aos meus pais,
Maria e Ademir Bernardi e
a minha irmã Andressa

*“E aqueles que foram vistos dançando
foram julgados insanos por aqueles
que não podiam escutar a música”*

Friedrich Nietzsche

Agradecimentos

Ao Prof. Jonder Morais por ter aceitado orientar-me, imensa dedicação, amizade e ensinamentos.

À Prof^ª. Maria C. M. Alves pela paciência, amizade, discussões e ensinamentos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas, pela possibilidade de realização das medidas do presente trabalho e o importante apoio financeiro fornecido. Agradeço também a todos os funcionários do LNLS pela qualidade dos serviços prestados.

Ao Prof. Jairton Dupont, à Dra. Carla W. Scheeren e ao estudante de doutorado Dagoberto O. Silva, do Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS, pelo fornecimento das amostras preparadas em líquido iônico.

Ao Grupo de Física de Superfícies da UNICAMP, em especial aos Profs. Abner de Siervo, Richard Landers e ao Dr. Alexandre Pancotti pela colaboração, ensinamentos e ajuda nas medidas de XPD.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS pelo curso de microscopia eletrônica e possibilidade de uso do microscópio eletrônico de alta resolução de 300 kV.

Ao Laboratório de Luz Síncrotron ELETTRA (Trieste – Itália) e aos físicos da linha XAFS pela possibilidade de realização de medidas XAS e pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Gerhard H. Fecher, Dra. Cláudia Felser e Dra. Sabine Wurmehl do *Institut für Anorganische und Analytische Chemie* da *Johannes Gutenberg-Universität* em Mainz – Alemanha pelo período de doutorado sanduíche. Agradeço ao Dr. Gerhard Fecher também pelos cálculos teóricos realizados e apresentados no Apêndice B da presente tese.

À Dra. Agnès Traverse do *Laboratoire de Chimie-Physique* da *Université de Paris-Sud* em Orsay – França pelas valiosas discussões e ajuda nas medidas de XAS realizadas no ELETTRA.

Ao Prof. Charles Fadley do *Department of Physics* da *University of California Davis* e da *Materials Science Division* do *Lawrence Berkeley National Laboratory* em Berkeley – EUA pelas discussões sobre fotoemissão e XPD.

À Dra. Giovanna Machado do CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – Recife pelas discussões sobre HRTEM.

Aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME) pela ajuda e qualidade dos serviços prestados.

Aos colegas de laboratório Talita, Alex, Mariana, Jéssica, Jocenir, Daniel e Adriana, a todos os colegas da sala M204 e do Instituto de Física pela ótima convivência.

A todos os amigos e aqueles que contribuíram de alguma forma na realização desse trabalho.

Aos meus pais, Maria Gasparetto Bernardi e Ademir Bernardi, pelo incentivo, preocupação e ensinamentos. A minha irmã Andressa pela convivência, apoio e amizade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela ajuda financeira através da bolsa de doutorado sanduíche durante o período que estive na Alemanha.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro através da bolsa de doutorado.

Índice

Introdução.....	32
1. Nanociência e catálise.....	35
1.1 Introdução.....	35
1.2 Propriedades dos nanosistemas.....	36
1.3 Nanosistemas aplicados à catálise.....	38
1.4 Nanopartículas bimetálicas.....	39
1.5 Arranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd.....	41
1.6 Interação de nanopartículas de Pt-Pd com enxofre.....	44
2. Metodologia.....	47
2.1 Radiação síncrotron.....	47
2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS).....	50
2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	62
2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	78
2.5 Preparação e caracterização das amostras por TEM.....	80
2.6 Descrição experimental.....	84
2.7 Análise de dados.....	88
3 Interação das nanopartículas de Pt-Pd com enxofre.....	91
3.1 Medidas <i>in situ</i>	91
3.1.1 Dependência do processo de redução de PtO ₂ com o fluxo de H ₂	91
3.1.2 Dependência do grau de sulfetação com a quantidade de Pd.....	104

3.1.3 Sulfetação em nanopartículas de Pt _x Pd _{1-x} (x = 0,5 e 0,3).....	112
3.1.4 Estudo da densidade de lacunas na camada 5d da Pt em nanopartículas de Pt _x Pd _{1-x} (x = 1, 0,7, 0,5 e 0,3).....	116
3.2 Medidas XAS <i>ex situ</i>	121
3.3 Conclusões.....	124
4 Rearranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd.....	126
4.1 Rearranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd tratadas em atmosfera gasosa.....	126
4.2 Rearranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd tratadas em vácuo.....	140
4.3 Conclusões.....	148
5 Catalisador modelo: Pd/Cr₂O₃(0001)/Ag(111).....	149
5.1 Preparação da amostra.....	158
5.2 Resultados e discussões.....	142
6 Conclusões e perspectivas.....	166
Apêndice A – Cálculo do número de lacunas na banda d da Pt através de XANES.....	169
Apêndice B – Cálculo da seção de choque diferencial para fotoemissão.....	175
Trabalhos do autor durante o doutorado.....	179

Relação de símbolos e abreviaturas

$|i\rangle$ - estado inicial i de um elétron em um átomo

$|f\rangle$ - estado final desocupado f de um elétron

a - parâmetro de rede

A - razão de intensidades dos picos de XPS corrigida pela seção de choque diferencial

$d\sigma(h\nu)/d\Omega$

\hat{A} - potencial vetor da radiação eletromagnética incidente em uma amostra

a_0 - raio de Bohr

A_2' - área sob μ_{Li} de uma medida na borda L_2 da Pt

A_3' - área sob μ_{Li} de uma medida na borda L_3 da Pt

A_{2r}' - área sob μ_{Li} de uma medida na borda L_2 da Pt da amostra de referência

A_{2s}' - área sob μ_{Li} de uma medida na borda L_2 da Pt da amostra estudada

A_{3r}' - área sob μ_{Li} de uma medida na borda L_3 da Pt da amostra de referência

A_{3s}' - área sob μ_{Li} de uma medida na borda L_3 da Pt da amostra estudada

AaBCb - terminação em átomos metálicos da camada A da estrutura corundum

ab - seqüência de camadas atômicas genéricas a e b para o empacotamento hcp

ABA - seqüência de camadas atômicas genéricas A e B possível para o empacotamento

hcp

aBCbA - terminação em átomos de oxigênio da camada a da estrutura corundum

ABC - seqüência de camadas atômicas genéricas A , B e C possível para o empacotamento fcc

ACA - seqüência de camadas atômicas genéricas A e C possível para o empacotamento

hcp

ACB – seqüência de camadas atômicas genéricas *A*, *C* e *B* possível para o caso fcc com quebra de empacotamento

acac – acetilacetato

bAaBC – terminação em átomos de oxigênio da camada *b* da estrutura corundum

BC – banda de condução de um sólido

BCbAa – terminação em átomos metálicos da camada *B* da estrutura corundum

BMIPF₆ – 1-n-butil-3-metilimidazolium hexafluorofosfato

BV – banda de valência de um sólido

c – velocidade da luz

C e *C'* – constantes utilizadas nos cálculos do número de lacunas na banda *d* da Pt

*C*₁ – constante utilizada para indicar a fração de Pt⁺⁴ em um dado instante de tempo *t* durante as medidas DXAS

*C*₂ – constante utilizada para indicar a fração de Pt⁰ em um dado instante de tempo *t* durante as medidas DXAS

*c*₃ – cumulante de terceira ordem utilizado na análise das medidas de EXAFS

*c*₄ – cumulante de quarta ordem utilizado na análise das medidas de EXAFS

CbAaB – terminação em átomos metálicos da camada *C* da estrutura corundum

CCD – detector sensível a posição utilizado nas medidas DXAS

\hat{D} – operador dipolo

DXAS – Espectroscopia de Absorção de Raios x Dispersivo

d – espessura de um filme calculada através da técnica de XPS

dba - dibenzilidenoacetona

*d*_{ij} – distância interplanar entre a *i*-ésima e a *j*-ésima camada atômica a partir da superfície de uma amostra

$d\sigma(h\nu)/d\Omega$ – seção de choque diferencial de fotoemissão

e – carga do elétron

E_b – energia de ligação do elétron no átomo em relação ao nível de Fermi

EDS – Espectroscopia de Raios x de Energia Dispersiva

E_F – energia de Fermi

E_k – energia cinética do elétron

EXAFS – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios x

F - fluxo de raios x incidente em uma amostra

fator R_a – fator utilizado para verificar a qualidade de uma simulação em XPD

fator \mathfrak{R} – fator utilizado para verificar a qualidade de uma simulação em EXAFS

f_d – variação fracional do número de lacunas na banda d da Pt em relação a uma amostra de referência

FEFF – programa para cálculo da amplitude de espalhamento e defasagem utilizado para análise de medidas XAS

$f_{\text{eff}}(k, \Theta)$: amplitude de espalhamento efetiva do fotoelétron com vetor de onda k e ângulo de espalhamento Θ

$f_j(k, \Theta)$: amplitude de espalhamento do fotoelétron com vetor de onda k e ângulo de espalhamento Θ

FWHM – largura total à meia altura

H – Hamiltoniano total de um elétron propagando-se em um sólido

H' – Hamiltoniano de interação

H_0 – Hamiltoniano de um elétron livre

$h_{3/2}$ – número de estados $d_{3/2}$ desocupados

$h_{5/2}$ – número de estados $d_{5/2}$ desocupados

HDS – reação de hidrodessulfurização

HMA – analisador de elétrons hemisférico

HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

h_T – densidade total de lacunas na banda d da Pt

h_{Tr} – densidade total de lacunas na banda d da Pt da amostra de referência

h_{Ts} – densidade total de lacunas na banda d da Pt da amostra

HYD – reação de hidrogenação de aromáticos

$h\nu$ – energia do fóton incidente

\hbar - constante reduzida de Planck

I – intensidade de um pico de uma medida de XPS ou, para a técnica XAS, intensidade do feixe de raios x transmitido ao atravessar a amostra

$I(\vec{k})$ - intensidade de um pico de uma medida de XPD para fotoelétrons com vetor de onda \vec{k} e um dado conjunto de ângulos (θ, φ)

I_0 – intensidade do feixe de raios x incidente em uma amostra

$I_0(\vec{k}, \theta, \varphi)$ - intensidade média de um pico de uma medida de XPD para uma varredura polar

IFEFFIT – programa iterativo para análise de EXAFS

IR – Infravermelho

j – número quântico do momento angular total

k – vetor de onda associado ao elétron

K - borda de absorção referente à transição eletrônica de um nível s para um nível p

l – número quântico do momento angular orbital

\hat{L} - operador momento angular

L_1 – borda de absorção referente à transição eletrônica de um nível s para um nível p

L_2 – borda de absorção referente à transição eletrônica de um nível p para um nível s e d

L_3 – borda de absorção referente à transição eletrônica de um nível p para um nível s e d

LEED – Difração de Elétrons de Baixa Energia

l_f – momento angular do estado final de um elétron

m – número quântico da componente z do momento angular total

MBE – Epitaxia de Feixe Molecular

m_e – massa do elétron

M_{if} – elemento de matriz da transição eletrônica do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$

MSCD – código computacional chamado Cálculo de Espalhamento Múltiplo de Difração

n – número quântico principal

N – número de coordenação

$n(z)$ - concentração de um elemento (número de átomos por unidade de volume) na profundidade z

NC – nível de energia eletrônica de caroço

N^e – número total de elétrons

NEL – nível de energia de elétron livre

$N_{i,j}$ ou N_j – número de coordenação de átomos j ao redor do átomo absorvedor (i)

N_{pts} - número de pontos existentes no intervalo utilizado no ajuste das medidas de EXAFS

N_s = número de átomos na superfície de uma nanopartícula

N_v = número de átomos no volume total de uma nanopartícula

\hat{p} - operador momento do elétron

Q_{seg} – calor de segregação atômico

r - raio de uma nanopartícula

\vec{r} - vetor posição

R - distância radial do átomo espalhador para o átomo absorvedor

r_0 = raio atômico

R_d – elemento de matriz radial de um elétron durante o processo de fotoemissão

$R_d^{2p_{1/2}}$ – parte radial no elemento de matriz de transição dipolar conectando o estado

$2p_{1/2}$ para o estado d

$R_d^{2p_{3/2}}$ – parte radial no elemento de matriz de transição dipolar conectando o estado

$2p_{3/2}$ para o estado d

R_j - distância de um átomo espalhador da camada j para o átomo central

s – número quântico de spin

\hat{S} - operador de spin

$S(E_k)$ - eficiência de um detector utilizado em XPS para elétrons com energia E_k

S_0^2 – fator de redução de amplitude

STEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo varredura

SXPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados com Radiação Síncrotron de Energia Variável

t – tempo transcorrido durante um determinado tratamento térmico

T – temperatura do tratamento térmico empregado

T_{Debye} – temperatura de Debye

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TF – Transformada de Fourier

U – tensão

UV – Ultravioleta

V_{inner} – potencial interno médio

V_{int} – potencial intersticial atômico

x – fração de átomos de Pt presente nas nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd utilizadas

XAFS – Estrutura Fina de Absorção de Raios x

XANES – Espectroscopia de Absorção de Raios x Próxima à Borda

XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X

XPD – Difração de Fotoelétrons

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons

XPSPEAK – programa utilizado para análise das medidas de XPS

y – número de átomos de enxofre nos compostos PdS_y e PtS_y

z - profundidade abaixo da superfície ou espessura da amostra

α – ângulo entre o vetor polarização da radiação eletromagnética incidente e a direção de detecção do elétron

$\beta(h\nu)$ – fator de assimetria angular do processo de fotoemissão

γ – energia livre de superfície

$\Gamma(E)$ – função de Green de um fotoelétron

Γ^0 – função de Green ou propagador de um fotoelétron livre

Γ_{ij}^0 - propagador de um elétron entre o átomo i e o átomo j

Γ_c – propagador de um elétron entre o átomo absorvedor e algum átomo vizinho

$\delta(E - E_F)$ – função delta de Dirac

V – potencial associado a cada sítio atômico espalhador

ΔA_i – diferença entre a área A_i' da amostra de referência e a amostra estudada para a borda $L_i = L_2$ ou L_3

Δd_{ij} – variação da distância interplanar d_{ij} obtida devido ao processo de relaxação da simulação de um determinado padrão de XPD

Δk – intervalo no espaço k escolhido para realização da TF das medidas de EXAFS

Δj – variação do número quântico do momento angular total

Δl – variação do número quântico do momento angular orbital

Δm – variação do número quântico da componente z do momento angular total

Δs - variação do número quântico de spin

ΔV – diferença de potencial

$\Delta\lambda$ – intervalo em comprimento de onda

$\Delta\nu$ – intervalo na frequência ν

$\vec{\epsilon}$ - vetor polarização da radiação eletromagnética incidente

θ - ângulo de emissão ou ângulo polar, ou seja, ângulo entre a direção de saída do fotoelétron e a normal da amostra.

Θ – ângulo de espalhamento do fotoelétron

$\Theta(E - E_F)$ – função degrau de Heaviside

κ – momento angular relativístico do elétron

λ – comprimento de onda de de Broglie associado ao elétron

$\lambda_{\text{IMFP}}(E_k)$ ou $\lambda_{\text{IMFP}}(k)$ - caminho livre médio inelástico de um elétron com energia E_k e vetor de onda k

λ_t - caminho livre do fotoelétron

λ_τ - comprimento associado à duração do tempo de vida finito de um buraco em um estado eletrônico profundo

μ – coeficiente de absorção de um material

μ' – coeficiente de absorção devido a todos os elétrons do sistema à exceção daqueles relacionados com as transições das bordas L_2 ou L_3

μ_0 – fundo de absorção

μ_{di} – contribuição ao coeficiente μ_{L_i} devido a estados d desocupados

μ_{L_i} – coeficiente de absorção correspondente às bordas L_2 ou L_3

μ_{obs} – espectro DXAS medido em um determinado tempo t

μ_{si} – contribuição ao coeficiente μ_{L_i} devido a estados s desocupados para a borda $L_i = L_2$ ou L_3

μ^{+4} – espectro DXAS correspondente à amostra de PtO_2

μ^0 – espectro DXAS correspondente à amostra de Pt^0

ξ_j – fator que relaciona as fases dependentes de j , δ_j , e os elementos de matriz radiais R_j

ζ – tempo de vida líquido de um fotoelétron incluindo efeitos de perda intrínsecos e extrínsecos

σ – fator de Debye-Waller

$\sigma(E_k)$ ou $\sigma(h\nu)$ – seção de choque de fotoemissão

τ – matriz de espalhamento fotoelétron-átomo de um único sítio

φ – ângulo azimutal

ϕ_a – função trabalho do analisador

ϕ_s – função trabalho da amostra

$\Phi(k)$: deslocamento de fase do espalhamento fotoelétron - átomo

$\Phi_{\text{eff}}(k)$: deslocamento de fase efetivo do espalhamento fotoelétron – átomo

$\chi(\varepsilon)$ – traço da matriz Γ

$\chi(k)$ – função que descreve as oscilações da região de EXAFS

χ_{dat} – sinal de EXAFS medido

χ_e – fator relacionado à intensidade de um pico $I(\vec{k})$ medido na técnica de XPD

χ_{the} – sinal de EXAFS calculado teoricamente

χ_t – fator relacionado à intensidade de um pico $I(\vec{k})$ calculado na técnica de XPD

$\psi(\vec{k})$ - função de onda do fotoelétron que chega ao detector

$\psi_0(\vec{k})$ - função de onda do fotoelétron que não sofreu o processo de espalhamento

$\psi_j(\vec{k})$ - função de onda do fotoelétron que sofreu um ou mais espalhamentos com os átomos vizinhos ao átomo absorvedor

ψ^i – função de onda representando um elétron no estado inicial $|i\rangle$ de um átomo

ψ^f – função de onda representando um elétron no estado final desocupado $|f\rangle$

Ω – ângulo sólido do detector

\mathfrak{S} – matriz de espalhamento fotoelétron-átomo completa

Ξ – diferença entre a energia de um elétron e sua energia de ligação

Relação de Figuras

1 - Representação esquemática dos níveis de energia de um elétron para uma molécula, um nanosistema e um macrosistema [15].....	37
2 - Efeito da redução do tamanho de nanopartículas no número de átomos na superfície [16]. O valor do raio da nanopartícula é estimado considerando uma nanopartícula de Pt ou de Pd, já que ambas possuem essencialmente o mesmo parâmetro de rede.....	38
3 - Representação esquemática de possíveis arranjos atômicos em uma nanopartícula bimetálica composta de átomos genéricos A e B [6].....	40
4 - Nanopartículas bimetálicas de Pt _{0,8} Pd _{0,2} no modelo caroço-casca [27].....	42
5 - Possíveis arranjos de nanopartículas de Pt _{0,5} Pd _{0,5} propostos por Toshima e colaboradores [27]. (a) Caroço de Pt modificado, (b) aleatório, (c) separado e (d) caroço de Pt modificado tridimensional.....	42
6 - Representação do processo de envenenamento por enxofre de um catalisador de Pt suportado em ZrO ₂ após interação com H ₂ S [41].....	45
7 - Representação esquemática simplificada de uma fonte de luz síncrotron [51].....	48
8 - Representação esquemática dos principais componentes da linha de luz de raios x moles (SXS) do LNLS. São mostrados o dipolo, espelhos, monocromador e estação de trabalho [52].....	49
9 - Ilustração do efeito fotoelétrico em termos de níveis de energias. Um fotoelétron é ejetado do átomo devido à energia fornecida pelo fóton incidente ($h\nu$). Adaptado de [55].....	51

10 - Representação dos níveis energéticos atômicos com a notação usada para descrição do processo de fotoemissão. NC, BV, BC e NEL são os níveis de caroço, banda de valência, banda de condução e nível de elétron livre, respectivamente [49].....	52
11 - Espectro típico de XPS de nanopartículas de Pt produzidas no líquido iônico BMIPF ₆ . BV indica os fotoelétrons provenientes da banda de valência.....	53
12 - Curva universal do caminho livre médio inelástico em função da energia cinética do elétron para diferentes sólidos [54].....	54
13 - Representação esquemática de um analisador de elétrons hemisférico (HMA) acoplado a uma câmara de análise para experimentos de XPS [56].....	58
14 - Geometria utilizada em um experimento de XPD com definição do ângulo polar θ e azimutal ϕ . Adaptado de [64].....	59
15 - Padrão de interferência gerado por duas ondas esféricas ideais de um átomo emissor (em vermelho) e um átomo espalhador (em azul) supondo deslocamento de fase igual a zero. Adaptada de [61].....	60
16 - Espectro de absorção na borda L ₃ da Pt para uma amostra de PtO ₂ . O gráfico complementar ilustra a região de XANES.....	64
17 - (a) Representação do processo de absorção de um fóton incidente com energia $h\nu$ e emissão de um fotoelétron com energia cinética E_k para o caso de um átomo isolado. (b) Espectro de absorção correspondente para o átomo isolado. (c) Retroespalhamento da onda associada ao fotoelétron emergente pelos átomos vizinhos. (d) Espectro de absorção de um átomo na estrutura cristalina [54].....	65
18 - (a) - Espectro de EXAFS da borda L ₃ da Pt para uma amostra de PtO ₂ . (b) Oscilações de EXAFS $\chi(k)$. (c) Transformada de Fourier TF das oscilações $\chi(k)$ obtidas em (b) (pontos pretos) e o ajuste da TF (linha contínua).....	68

19 - Comparação da dependência em k da amplitude de retroespalhamento efetiva $f_{\text{eff}}(\pi)$ calculada utilizando ondas curvas para $R = 2,55 \text{ \AA}$ (linha contínua), $R = 5,1 \text{ \AA}$ (linha pontilhada) e com ondas planas, o que é equivalente a utilizar $R = \infty$ para ondas curvas (linha tracejada). A parte (a) mostra a magnitude de $f_{\text{eff}}(\pi)$ e (b) a sua fase. Retirado de [68].....	69
20 - (a) – Representação esquemática 2D do potencial <i>muffin tin</i> . Os pontos pretos representam os átomos e as linhas são projeções no plano 2D de superfícies equipotenciais. (b) forma do potencial 3D verdadeiro existente em uma estrutura cristalina genérica. (c) aproximação <i>muffin tin</i> 3D para o potencial da parte (b). Adaptado de [68].....	70
21 - Plano de átomos mostrando diferentes tipos de caminhos de espalhamento. O caminho 1 indica um espalhamento simples, 2 e 3 são exemplos de caminhos de espalhamentos duplo e 4, 5 e 6 representam espalhamentos triplos. Os caminhos 3 e 4 são espalhamentos múltiplos colineares. Retirado de [78].....	75
22 - Desenho esquemático da linha de XAS dispersivo (DXAS) do LNLS. A linha consiste de um conjunto de fendas, espelho focalizante, monocromador (cristal curvo), porta amostra e detector sensível a posição [81].....	78
23 - Ilustração dos processos que ocorrem quando um feixe de elétrons atravessa uma amostra fina [82].....	79
24 - Imagem de TEM e o respectivo histograma para nanopartículas de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$). A linha contínua no histograma representa a função monomodal utilizada para ajustar a distribuição de diâmetros das nanopartículas.....	81 e 82
25 - (i) Sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt para nanopartículas de Pt e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada e (b) reduzida	

e sulfetada a 150 °C. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.....	92
26 - (a) - Evolução dos espectros DXAS na borda L ₃ da Pt para nanopartículas de Pt submetidas ao processo de redução a 150 °C com 55% H ₂ + 45% He. O eixo do tempo corresponde aos minutos transcorridos desde o início do processo de redução. A seta indica o desdobramento da oscilação existente em 11.625 eV. (b) Comparação entre o primeiro (<i>t</i> = 0 min) e último (<i>t</i> = 40 min) espectro medido.....	96
27 - (a) - Evolução dos espectros DXAS na borda L ₃ da Pt para nanopartículas de Pt submetidas ao processo de redução a 150 °C com 100% H ₂ . O eixo do tempo corresponde aos minutos transcorridos desde o início do processo de redução. A seta indica o desdobramento da oscilação existente em 11625 eV. (b) Comparação entre o primeiro (<i>t</i> = 0 min) e último (<i>t</i> = 40 min) espectro medido.....	98
28 - Evolução temporal da fração de Pt ⁰ existente durante o processo de redução a 150 °C com 100% H ₂ . Os pontos representam os valores obtidos da combinação linear realizada. A linha corresponde ao ajuste exponencial nas medidas.....	100
29 - (a) – Transformada de Fourier TF das medidas DXAS de nanopartículas de Pt a 150 °C durante processo de redução com 100% H ₂ e o respectivo tempo. (b) Comparação entre a primeira (linha contínua) e última (linha tracejada) TF da amostra durante o processo de redução.....	101
30 - (a) – Evolução dos espectros DXAS na borda L ₃ da Pt para nanopartículas de Pt completamente reduzidas submetidas ao processo de sulfetação a 150 °C. O eixo do tempo corresponde aos minutos transcorridos desde o início do processo de sulfetação. (b) Comparação do primeiro (<i>t</i> = 0 min) e último (<i>t</i> = 40 min) espectro medido.....	103
31 - (i) Sinais de EXAFS na borda L ₃ da Pt para nanopartículas de Pt _x Pd _{1-x} para diferentes valores de <i>x</i> e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a)	

como preparada, (b) reduzida a 300 °C e (c) sulfetada a 300 °C. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.....	105
32 - Comparação dos sinais de EXAFS na borda L ₃ da Pt após o processo de sulfetação a 150 °C e 300 °C. O ajuste é representado pela linha cinza.....	109
33 - Evolução dos espectros DXAS na borda L ₃ da Pt para nanopartículas de Pt completamente reduzidas submetidas ao processo de sulfetação a 150 °C. O eixo do tempo corresponde aos minutos transcorridos desde o início do processo de sulfetação. (b) Comparação do primeiro ($t = 0$ min) e último ($t = 29,4$ min) espectro medido.....	111
34 - (i) Sinais de EXAFS na borda L ₃ da Pt para nanopartículas de Pt _x Pd _{1-x} para diferentes valores de x e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada, (b) reduzida a 300 °C e (c) sulfetada a 300 °C. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.....	114
35(a) - Comparação entre as medidas XANES nas bordas L ₃ (linha contínua) e L ₂ (linha tracejada) da Pt para a amostra padrão.	118
35(b) - Comparação entre as medidas XANES nas bordas L ₃ (linha contínua) e L ₂ (linha tracejada) da Pt para nanopartículas de Pt _{0,5} Pd _{0,5} como preparadas	118
35(c) - Comparação entre as medidas XANES nas bordas L ₃ (linha contínua) e L ₂ (linha tracejada) da Pt para nanopartículas de Pt _{0,5} Pd _{0,5} reduzida a 300 °C.....	119
36 - (i) Sinais de EXAFS na borda K do Pd para nanopartículas de Pt _x Pd _{1-x} para diferentes valores de x e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada, (b) reduzida a 300 °C e (c) sulfetada a 300 °C, medidas à temperatura ambiente. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.....	122
37 - Ajuste típico de XPS em detalhe realizado nas nanopartículas de Pt _{0,5} Pd _{0,5} como preparadas e as respectivas componentes químicas.....	127

38(a) - Medidas de XPS nas regiões da Pt 4 <i>f</i> e Pd 3 <i>d</i> para diferentes valores de <i>x</i> para a amostra como preparadas. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.....	128
38(b) - Medidas de XPS nas regiões da Pt 4 <i>f</i> e Pd 3 <i>d</i> para diferentes valores de <i>x</i> para a amostra reduzida a 300 °C. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.....	129
38(c) - Medidas de XPS nas regiões da Pt 4 <i>f</i> e Pd 3 <i>d</i> para diferentes valores de <i>x</i> para a amostra sulfetada a 300 °C. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.....	130
39(a) - Medidas de XPS nas regiões da Pt 4 <i>f</i> antes (i) e após (ii) desbastamento iônico com Ar ⁺ para nanopartículas de Pt _{0,5} Pd _{0,5} . As linhas verticais indicam a energia de ligação das componentes químicas observadas.....	135
39(b) - Medidas de XPS nas regiões do Pd 3 <i>d</i> antes (i) e após (ii) desbastamento iônico com Ar ⁺ para nanopartículas de Pt _{0,5} Pd _{0,5} . As linhas verticais indicam a energia de ligação das componentes químicas observadas.....	136
40 - Modelo de rearranjo atômico sugerido para amostras de Pt _{<i>x</i>} Pd _{1-<i>x</i>} (<i>x</i> = 0,7 ou 0,5) nas condições (a) como preparada, (b) reduzida e (c) sulfetada.....	138
41 - Imagens de HRTEM de nanopartículas de Pt _{0,7} Pd _{0,3} (a) como preparadas e (b) após tratamento térmico a 300 °C por 50 min. Em detalhe a TF das regiões indicadas pela seta.....	141
42(a) - Espectros de XPS na região da Pt 4 <i>f</i> para (i) <i>hν</i> = 1.840 eV e (ii) <i>hν</i> = 2.800 eV para nanopartículas de Pt _{0,7} Pd _{0,3} como preparadas e tratadas termicamente a 300 °C por 50 min. As linhas verticais indicam as energias de ligação das correspondentes componentes químicas. Todos os espectros estão na mesma escala <i>x</i> e <i>y</i> . As linhas correspondem ao ajuste realizado nas medidas.....	143

42(b) - Espectros de XPS na região do Pd 3 <i>d</i> para (i) $h\nu = 1.840$ eV e (ii) $h\nu = 2.800$ eV para nanopartículas de Pt _{0,7} Pd _{0,3} como preparadas e tratadas termicamente a 300 °C por 50 min. As linhas verticais indicam as energias de ligação das correspondentes componentes químicas. Todos os espectros estão na mesma escala <i>x</i> e <i>y</i> . As linhas correspondem ao ajuste realizado nas medidas.....	144
43 - Vista lateral da estrutura corundum representada esquematicamente para o caso do óxido Cr ₂ O ₃	150
44 - Padrão LEED do cristal de Ag(111) após reconstrução da superfície com tratamentos térmicos. Medida realizada a temperatura ambiente com elétrons com $E_k = 115$ eV.....	152
45 - Medidas de XPS na região do Cr 2 <i>p</i> para as duas últimas etapas do processo de evaporação. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.....	153
46 - Padrão LEED do filme de Cr ₂ O ₃ (0001)/Ag(111) após reconstrução da superfície com tratamentos térmicos. Medida realizada a temperatura ambiente com elétrons com $E_k = 96$ eV.....	154
47 - Gráfico que relaciona a intensidade do pico da Ag 3 <i>d</i> _{5/2} medido (pontos) em função do ângulo polar θ . A linha mostra o ajuste linear realizado nos dados medidos.....	155
48 - Medidas de XPS na região do (a) Pd 3 <i>d</i> e (b) Cr 2 <i>p</i> antes e após evaporação de Pd em Cr ₂ O ₃ /Ag(111). As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.....	156
49 - Padrão LEED para Pd/Cr ₂ O ₃ (0001)/Ag(111) após reconstrução da superfície com tratamentos térmicos. Medida realizada a temperatura ambiente com elétrons com $E_k = 125$ eV.....	157

50 - Gráfico que relaciona a intensidade do pico de O 1s medido (pontos) em função do ângulo polar θ . A linha mostra o ajuste linear realizado nos dados medidos.....	158
51 - Padrão de difração experimental nas regiões do (a) Cr $2p_{3/2}$ e (b) O 1s e o cálculo teórico com melhor resultado nas regiões do (c) Cr $2p_{3/2}$ e (d) O 1s para terminação CbAaB de um filme de Cr ₂ O ₃ (0001)/Ag(111).....	160
52 - Padrão de difração experimental na região do (a) Pd $3d_{5/2}$ e cálculo teórico para uma camada de 3 ML de Pd com empacotamento (b) hcp (terminação ACA), (c) fcc (terminação ABC) e (d) fcc com quebra de empacotamento (terminação ACB) para um filme de Pd(111)/Cr ₂ O ₃ (0001)/Ag(111).....	163
53 - Superfície com o valor do fator R_a para diferentes distâncias interplanares d_{12} e d_{23} , obtido do processo de relaxação de um filme de 3 ML de Pd(111)/Cr ₂ O ₃ (0001)/Ag(111) com o empacotamento ABC.....	165
A1 - (a) Borda L_3 de absorção intensa de raios x normalizada da Pt (linha contínua) e borda com absorção pouco intensa esquematizada (linha tracejada). (b) Borda L_2 de absorção de raios x normalizada da Pt (linha contínua) e borda com absorção pouco intensa esquematizada (linha tracejada). Retirado de [92].....	171
A2 - Borda de absorção de raios x L_3 normalizada de uma referência de Pt (linha contínua) sobreposta com a borda de absorção de raios x L_2 da mesma referência (linha pontilhada). Retirado de [92].....	174
B1 - Seção de choque parcial, parâmetro de assimetria angular e <i>branching ratio</i> como função da energia cinética do elétron calculado para o nível do (a) Pd $3d_j$ ($j = 3/2$ ou $5/2$) e da (b) Pt $4f_j$ ($j = 5/2$ ou $7/2$).....	177
B2 - Valores teóricos para a dependência da seção de choque diferencial com a energia do fóton para (a) Pd $3d_j$ ($j = 3/2$ ou $5/2$) e (b) Pt $4f_j$ ($j = 5/2$ ou $7/2$).....	178

Relação de Tabelas

1 - Medidas de EDS para nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$) e o resultado do cálculo da respectiva concentração atômica.....	83 e 84
2 - Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 150$ °C) e sulfetada ($T = 150$ °C).....	94
3 - Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 300$ °C) e sulfetada ($T = 300$ °C).....	108
4 - Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 300$ °C) e sulfetada ($T = 300$ °C).....	115
5 - Cálculo de f_d para nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$) no caso da amostra como preparada e reduzida a 300 °C.....	119
6 - Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 300$ °C) e sulfetada ($T = 300$ °C), medidas à temperatura ambiente.....	123
7 - Resultados de XPS obtidos do ajuste das curvas experimentais com identificação das diferentes componentes químicas e o percentual presente de cada componente para nanopartículas sulfetadas a $T = 300$ °C.....	132

8 – Valores da razão da intensidade dos picos de Pt $4d_{3/2}$ / Pd $3d$ obtidos do ajuste de XPS para nanopartículas de Pt _{0,5} Pd _{0,5} e Pt _{0,7} Pd _{0,3} como preparadas, após redução a 300 °C e após sulfetação a 300 °C.....	138
9 - Valores experimentais para A obtidos do ajuste de XPS para nanopartículas de Pt _{0,7} Pd _{0,3} como preparadas, após tratamento térmico a 300 °C por 20 e 50 minutos...	146
10 - Valores encontrados para as distâncias interplanares da camada de Cr ₂ O ₃ (0001)/Ag(111) e a variação percentual do respectivo valor em relação ao valor do padrão de Cr ₂ O ₃	161

Resumo

Neste trabalho, foram elucidadas as propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados na forma de nanopartículas bimetálicas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5, 0,3$ ou 0) submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos empregados compreendem processos de redução em atmosfera de hidrogênio e posterior sulfetação em H_2S a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$ e de aquecimento em vácuo a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Foram empregadas as técnicas de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) *in situ*, XAS Dispersivo (DXAS) *in situ*, Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).

As medidas de XAS *in situ* mostraram que o envenenamento por compostos de enxofre das nanopartículas bimetálicas é diretamente proporcional à quantidade de Pd presente na composição da nanopartícula. Isso é explicado devido a mais pronunciada diminuição do número de lacunas na banda d da Pt após o processo de redução, em relação à amostra como preparada, para nanopartículas bimetálicas com maiores quantidades de Pd. Para o caso de nanopartículas monometálicas de Pt e de Pd, não foi observado um grau de sulfetação elevado devido à ausência do outro metal. A incorporação de enxofre ocorreu preferencialmente em torno dos átomos de Pd das nanopartículas bimetálicas. Sem a redução, não foi observada a sulfetação das nanopartículas. Para nanopartículas de PtO_2 , o processo de redução a $150\text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu somente com uma porcentagem no fluxo redutor de, pelo menos, 55% de H_2 .

As medidas de XPS permitiram o monitoramento do rearranjo atômico das nanopartículas bimetálicas submetidas aos tratamentos térmicos empregados. Inicialmente os átomos de Pt e de Pd não possuem localização preferencial dentro das nanopartículas bimetálicas ($x = 0,7$ e $0,5$). O processo de redução promoveu o rearranjo

atômico com migração dos átomos de Pd para a superfície das nanopartículas. O processo de sulfetação posterior aumentou a tendência de rearranjo atômico observada, porém com formação de ligações metal-enxofre na superfície das nanopartículas. Dessa forma, ocorreu a formação de uma estrutura caroço-casca com um caroço rico em átomos de Pt e a casca, em Pd. O processo de formação da estrutura caroço-casca é induzido pela temperatura, uma vez que as medidas das amostras tratadas em vácuo, durante as mesmas condições de tempo e de temperatura daquelas que sofreram tratamento térmico em atmosfera gasosa, também mostraram a formação da estrutura caroço-casca.

Também foi realizado o estudo preliminar do catalisador modelo consistindo de Pd depositado sobre Cr₂O₃/Ag por Difração de Fotoelétrons (XPD). Como resultado, temos que a camada de Cr₂O₃ possui terminação CbAaB e que os aglomerados de Pd foram formados com empacotamento fcc e orientados na direção [111].

Abstract

In this work, the electronic and structural properties of advanced catalysts in the form of bimetallic nanoparticles $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 1, 0.7, 0.5, 0.3$ or 0) submitted to distinct thermal treatments were elucidated. The thermal treatments employed match to the reduction in hydrogen atmosphere and a post-sulfidation in H_2S atmosphere at $150\text{ }^\circ\text{C}$ and $300\text{ }^\circ\text{C}$ and to a thermal treatment in vacuum at $300\text{ }^\circ\text{C}$. The samples were characterized by *in situ* X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), *in situ* Dispersive XAS (DXAS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) techniques.

The *in situ* XAS measurements indicated that the sulfur poisoning of bimetallic nanoparticles is directly proportional to the quantity of Pd atoms. It is explained by the more pronounced decrease in the number of holes of the Pt *d* band after the reduction process, compared to the as prepared sample, for bimetallic nanoparticles with higher quantities of Pd. For Pt and Pd monometallic nanoparticles, it was not observed an elevated sulfidation degree due to the absence of the other metal. The sulfur incorporation occurred preferably around Pd atoms in the bimetallic nanoparticles. The reduction process was necessary to the occurrence of any sulfur reaction. For PtO_2 nanoparticles, the complete reduction was obtained using a gas mixture with at least 55% H_2 .

The XPS measurements allowed monitoring atomic rearrangement in the bimetallic nanoparticles submitted to the thermal treatments employed. Initially, the Pt and Pd atoms have no preferential site inside the bimetallic nanoparticles ($x = 0.7$ and 0.5). The reduction process promoted the atomic rearrangement with the migration of Pd atoms to the nanoparticles' surface. A post-sulfidation process increased the

tendency of atomic rearrangement and promoted the formation of metal-sulfur bonds at the nanoparticles' surface. Thus, the core-shell structure was formed with a Pd-enriched shell and a Pt-rich core. The core-shell structure formation is a thermally induced effect, since the measurements of the samples treated under vacuum conditions, during the same time and temperature conditions of the samples treated under gaseous atmospheres, also showed the core-shell structure formation.

It was performed also a preliminary study of the model catalyst consisting of Pd deposited on Cr₂O₃/Ag by X-ray Photoelectron Diffraction (XPD). As a result, the Cr₂O₃ layer has the CbAaB termination and the Pd agglomerates were formed with a fcc packing and oriented in the [111] direction.

Introdução

A Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [1], juntamente com outras técnicas de análise de superfície, forma a espinha dorsal de uma área da física do estado sólido que é denominada Ciência de Superfícies ou Física de Superfícies. A Física de Superfícies vem sendo aplicada em diversas áreas, onde o papel das propriedades estruturais e eletrônicas dos átomos mais externos são determinantes, dentre as quais a área de catálise recebeu o maior número de estudos [2].

Grande parte dos catalisadores suportados utilizados na indústria petroquímica são compostos de partículas ativas, de dimensões nanométricas, que tipicamente são dispersos sobre um suporte com imensa área superficial. Por outro lado, nanopartículas monometálicas de metais de transição têm atraído grande interesse dos pesquisadores, devido à alta atividade apresentada frente a algumas reações catalíticas [3]. Foi observado que a adição de um segundo metal em sistemas metálicos permite o controle da atividade e seletividade catalítica [4,5]. Isto ocorre uma vez que a presença de dois metais possibilita a existência de diferentes arranjos atômicos dentro das nanopartículas [6] e mudanças na estrutura eletrônica causando, conseqüentemente, diferentes propriedades de superfícies.

São as propriedades da superfície e suas interações complexas que controlam a cinética da reação catalítica. Na prática, os efeitos dependentes de estrutura, arranjo atômico e tamanho são empiricamente otimizados nas propriedades do catalisador, via manipulação dos parâmetros usados durante sua preparação. A nível atômico, entretanto, as origens de tais efeitos permanecem sem explicação na maioria dos casos porque a complexidade intrínseca da superfície do catalisador, bem como suas condições de operação, impedem um entendimento detalhado.

Aproximar as áreas de pesquisa fundamental e de catálise heterogênea aplicada é um dos maiores desafios em Física de Superfícies. A dificuldade vem da necessidade de um ambiente de vácuo para a maioria das técnicas de análise de superfícies, em contraste com as reações catalíticas que ocorrem em pressão atmosférica ou maior. Para superar esta dificuldade, uma variedade de catalisadores modelo foram desenvolvidos. Estes permitem simular certos aspectos de um catalisador real em maneira mais controlada, além de serem acessíveis experimentalmente [7].

O sistema bimetálico Pt-Pd é muito utilizado na reação de hidrogenação de aromáticos (HYD) devido a sua alta atividade. No entanto, um dos problemas desta reação é a contaminação do catalisador por compostos de enxofre existentes no petróleo, que causa o envenenamento do mesmo, com perda de sua eficiência [8]. A Pt, juntamente com outros metais (Rh, Pd, Ir, ...), são os metais de maior atividade catalítica, mas de alto custo. Desta forma, busca-se produzir catalisadores de alta atividade catalítica (ligas bimetálicas de Pt, por exemplo), mas que não sejam susceptíveis ao envenenamento por enxofre.

Com o intuito de entender o processo de envenenamento em nanopartículas de Pt-Pd foi empreendido este trabalho, que visa investigar as propriedades eletrônicas e estruturais de nanopartículas bimetálicas de diferentes composições. Para caracterização estrutural e eletrônica, foi utilizado XPS associado à Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS - *X-ray Absorption Spectroscopy*) [9] como principais ferramentas deste estudo. A técnica XAS permite obter a estrutura atômica local ao redor do elemento investigado, fornecendo informações tais como estado de oxidação, geometria e distâncias interatômicas. Estas técnicas permitem a investigação das propriedades estruturais/químicas de amostras cristalinas e amorfas. Com isso, é possível relacionar o comportamento dos nanosistemas frente à interação com enxofre com o arranjo atômico

dentro das nanopartículas e componentes químicas dos átomos da superfície. Para entender as etapas envolvidas durante a reação dos catalisadores com o enxofre, foram utilizados reatores para caracterização do catalisador *in situ* [10].

Estes estudos também foram estendidos para catalisadores modelo, preparados sobre a superfície de um monocristal. Foi utilizada uma metodologia de preparação das amostras em condições compatíveis com as técnicas de análise de superfície, ou seja, ambiente de ultra alto vácuo. Para o estudo destes catalisadores modelo foi empregada a técnica de Difração de Fotoelétrons (XPD - *X-Ray Photoelectron Diffraction*). Com isto, foi estudada a formação de agregados na superfície do substrato, investigando sua estrutura cristalina.

No Capítulo 1 da presente tese será apresentada uma revisão sobre o interesse de nanopartículas em catálise, bem como os trabalhos existentes com relação ao envenenamento por compostos de enxofre e rearranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd mediante o processo de sulfetação. No Capítulo 2 serão descritos os conceitos físicos envolvidos nas técnicas de análise empregadas e a caracterização prévia das nanopartículas utilizadas. Também serão abordadas a descrição experimental das medidas realizadas e a análise de dados. No Capítulo 3 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes à interação das nanopartículas de Pt-Pd com compostos de enxofre. Depois, no Capítulo 4, será discutido o rearranjo atômico induzido e observado durante os tratamentos térmicos empregados. No Capítulo 5 será feita uma breve discussão sobre resultados preliminares obtidos em um catalisador modelo. Por fim, no Capítulo 6, serão apresentadas as conclusões e perspectivas referentes ao estudo.

Capítulo 1

Nanociência e catálise

Neste capítulo, serão descritas algumas propriedades dos nanosistemas e será feita uma revisão bibliográfica referente aos possíveis arranjos atômicos existentes em nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd e a interação destas com enxofre.

1.1 Introdução

Nanociência é o nome dado ao estudo de materiais que possuem dimensões da ordem de alguns nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Para compreender melhor, 1 nm corresponde à espessura de um fio de cabelo fino dividida por 30.000 vezes. Os estudos de nanosistemas são enquadrados em uma área específica devido as suas propriedades exclusivas e interessantes em relação aos macrosistemas.

Embora seja um tema estudado com maior intensidade nas últimas duas décadas, o uso de nanosistemas é muito antigo. Acredita-se atualmente que o primeiro emprego dessa tecnologia ocorreu no século IV d.c. no cálice de Licurgos em Roma. Esse cálice é feito de um vidro que parece verde sob luz refletida, mas é vermelho translúcido sob luz transmitida através dele. Esse efeito óptico é causado por nanopartículas de ouro e de prata de 70 nm de diâmetro [11] que espalham a luz incidente dependendo da direção de observação em relação à da luz incidente, o que produz as diferentes colorações do cálice.

Apesar de alguns desenvolvimentos de monocamadas e sistemas coloidais no início do século XX [12], foi em 1959 que se discutiu a possibilidade de estudar

sistemas na escala nanométrica. Richard Feynman (ganhador do Prêmio Nobel de física de 1965) trouxe a discussão com a palestra “*There’s plenty of room at the bottom*” [13], onde foi sugerido esse tipo de abordagem. O termo *nanotecnologia* foi utilizado pela primeira vez em 1974, por Tanigushi na “*Proceedings of the International Conference of Production Engineering*” na palestra intitulada “*On the basic concept of nanotechnology*”. Ele usou o termo para referir-se a uma tecnologia de produção que iria gerar uma maior precisão e de dimensões muito pequenas.

Nos anos seguintes, ocorreu um rápido desenvolvimento tecnológico e científico em nanociência, que se refletiu em diversos acontecimentos, como a invenção do microscópio eletrônico de transmissão, a descoberta do C_{60} , a formação de nanotransistores e a aplicação dos nanosistemas à catálise.

1.2 Propriedades dos nanosistemas

Átomos e moléculas são essencialmente descritos através da mecânica quântica, enquanto que sistemas macroscópicos podem, em alguns casos, ser estudados apenas com a mecânica clássica ou com modelos semi-clássicos. Os nanosistemas estão entre os dois limites e possuem propriedades (eletrônicas, fotoquímicas, eletroquímicas, óticas, magnéticas, mecânicas ou catalíticas) que diferem significativamente daquelas apresentadas por moléculas e por macrosistemas. Por exemplo, os níveis de energia dos elétrons em um macrosistema formam bandas contínuas de energia, ao contrário dos níveis de energia de uma molécula, onde os mesmos são discretos. Os níveis energéticos de um nanosistema apresentam uma situação intermediária, ou seja, níveis discretos com um *gap* (espaçamento entre os níveis de energia) pequeno (Fig. 1). As propriedades

dos nanosistemas são principalmente dependentes de seu tamanho, morfologia, arranjo atômico e estados de superfície [14].

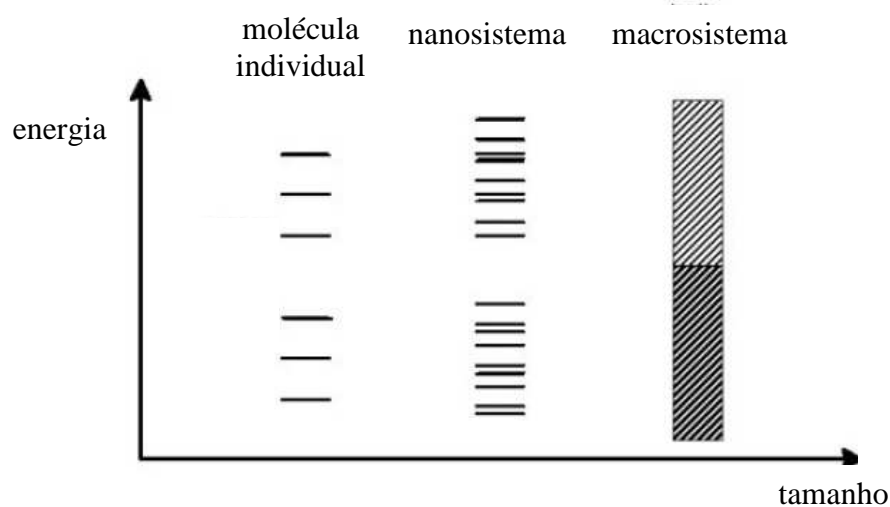


Fig. 1 – Representação esquemática dos níveis de energia de um elétron para uma molécula, um nanosistema e um macrosistema [15].

Os nanosistemas são subdivididos em:

- (a) sistemas zero dimensionais: incluem nanopartículas, suportadas ou dispersas em soluções coloidais;
- (b) sistemas unidimensionais: sistemas onde uma dimensão é predominante em relação às outras duas, como ocorre em nanofibras, nanocharutos, nanofios e nanotubos;
- (c) sistemas bidimensionais: materiais nanométricos lisos, tais como nanodiscos e nanoprismas;
- (d) sistemas tridimensionais: formados por um conjunto de estruturas mais simples (zero dimensionais, unidimensionais ou bidimensionais) como nanopartículas ou nanofios e inclui super estruturas e super redes.

1.3 Nanosistemas aplicados à catálise

Nanopartículas são sistemas zero dimensionais cuja razão entre o número de átomos na superfície (N_s) e no volume total (N_v), para o caso de nanopartículas esféricas, é dada por

$$\frac{N_s}{N_v} = \frac{4 \cdot r_0}{r} \quad (1.1)$$

onde r_0 é o raio atômico e r é o raio da nanopartícula. Quanto menor for o raio do nanosistema maior será a razão calculada em (1.1), o que significa que os átomos superficiais são predominantes em nanopartículas como observado na Fig. 2 [16]. Na figura é apresentada uma estimativa do raio da nanopartícula para o caso de átomos de Pt e de Pd (ambos possuem parâmetro de rede $a \approx 3,90 \text{ \AA}$).

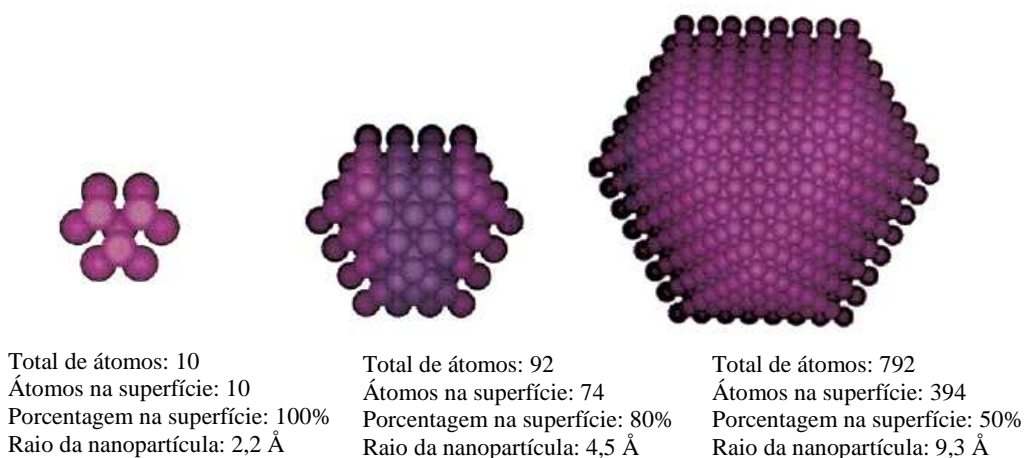


Fig. 2 – Efeito da redução do tamanho de nanopartículas no número de átomos na superfície [16]. O valor do raio da nanopartícula é estimado considerando uma nanopartícula de Pt ou de Pd, já que ambas possuem essencialmente o mesmo parâmetro de rede.

Reações catalíticas são processos que ocorrem na superfície dos materiais, por isso, nanosistemas são potenciais candidatos para aplicação em catálise [3]. A presença de grande porcentagem de átomos na superfície com elevada atividade catalítica pode resultar em catalisadores de maior eficiência, visto que as reações catalíticas são dependentes da estrutura superficial e dos estados eletrônicos presentes na superfície das nanopartículas.

1.4 Nanopartículas bimetálicas

Nanopartículas monometálicas de metais de transição têm atraído grande interesse dos pesquisadores devido à alta atividade apresentada frente a algumas reações catalíticas [3]. Com esses metais são obtidas nanopartículas com diâmetros no intervalo de 1-10 nm.

Foi observado que a adição de um segundo metal em sistemas suportados permite o controle da atividade e seletividade catalítica [4,5]. A presença de dois metais possibilita a existência de diferentes arranjos atômicos (Fig. 3) [6] e mudanças na estrutura eletrônica. Como consequência, podem ser gerados diferentes sítios de absorção e mudanças na energia de ligação de uma molécula. Neste trabalho serão abordados o arranjo atômico de nanopartículas de Pt-Pd não suportadas submetidas a tratamento térmico em diferentes ambientes gasosos.

Dentre os possíveis arranjos apresentados na Fig. 3 está a estrutura caroço-casca (do inglês *core-shell*), caso 6, que tem se mostrado bastante interessante, pois o controle da formação desta estrutura permite escolher os átomos que fazem parte do caroço e da casca. Pode-se desta forma utilizar o metal mais ativo cataliticamente na superfície da nanopartícula. Fenômenos interessantes na interface entre o caroço e a casca podem

modificar a atividade catalítica do sistema de forma ainda mais favorável. A Pt juntamente com outros metais (Rh, Pd, Ir, ...) são os metais de maior atividade catalítica, mas de alto custo. Desta forma, o uso do metal mais nobre na superfície (casca) e no caroço um de menor custo, é extremamente atraente em termos financeiros [17]. A estrutura caroço-casca torna-se particularmente interessante ao provocar um aumento na atividade e seletividade catalítica. Schmid e colaboradores [18], mostraram que um caroço de Pd (20 nm de raio) coberto com uma camada espessa de Au (4-18 nm), é muito mais ativo do que nanopartículas de Pd (20 nm) como catalisador em reações orgânicas [18]. É interessante notar que o Au puro é completamente inerte na reação estudada. Os autores não conseguiram dar uma explicação para esse fenômeno na referência [18].

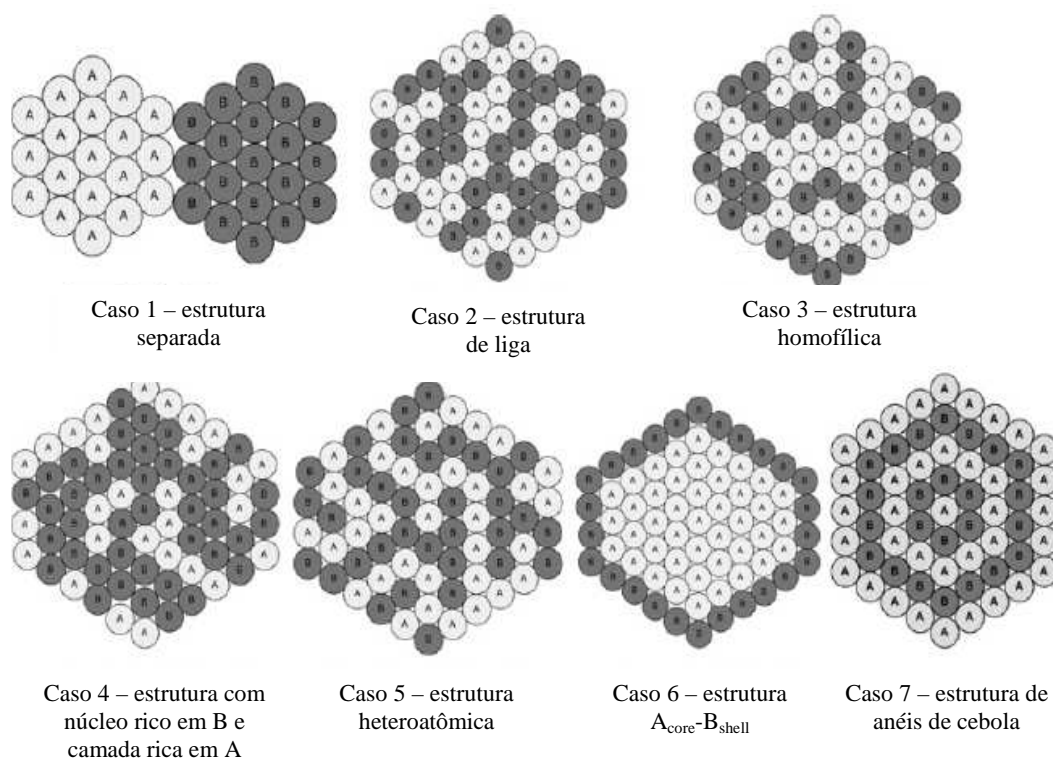


Fig. 3 – Representação esquemática de possíveis arranjos atômicos em uma nanopartícula bimetálica composta de átomos genéricos A e B [6].

1.5 Arranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd

O estudo de nanopartículas de Pt-Pd em catálise é um tema atual e muito investigado. Os nanosistemas de Pt_xPd_{1-x} são produzidos por diferentes métodos, sendo que alguns destes utilizam os líquidos iônicos [12,19,20]. Os líquidos iônicos têm se mostrado ideais para a produção de nanopartículas [21]. Em líquidos iônicos obtém-se nanopartículas pequenas ($R \sim 4$ nm), com estreita distribuição de tamanhos e com alta atividade catalítica [12]. Nesse caso, pode-se estimar $\frac{N_s}{N_v} \sim 1.7$, o que demonstra a importante presença de átomos na superfície das nanopartículas.

Dentre as técnicas utilizadas para estudar nanopartículas de Pt-Pd pode-se destacar a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X (EXAFS - *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), as espectroscopias de ultra-violeta e infravermelho (UV – *Ultraviolet* e IR – *Infrared*) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*).

A técnica de XPS é muito empregada em catálise pois possibilita obter informações sobre composição elementar e sobre o estado de oxidação do catalisador metálico [22,23]. A técnica de EXAFS tem sido bastante utilizada, pois fornece informações estruturais de um átomo específico sem o requerimento de ordem a longo alcance [24-28].

Toshima e colaboradores [27], em 1991, foram pioneiros ao estudar o arranjo atômico de nanopartículas de Pt-Pd. Neste trabalho a técnica de EXAFS permitiu demonstrar a existência da estrutura caroço-casca, com uma casca de Pd e um caroço de Pt, em nanopartículas de $Pd_{0,8}Pt_{0,2}$ (ver Fig. 4). Para o sistema $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ verificou-se a

existência de quatro prováveis estruturas, conforme esquematizado na Fig. 5. Foi também observado que as nanopartículas que apresentavam a estrutura caroço-casca eram as mais ativas para determinadas reações catalíticas.

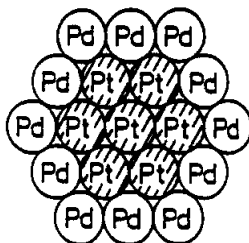


Fig. 4 – Nanopartículas bimetálicas de $Pt_{0,8}Pd_{0,2}$ no modelo caroço-casca [27].

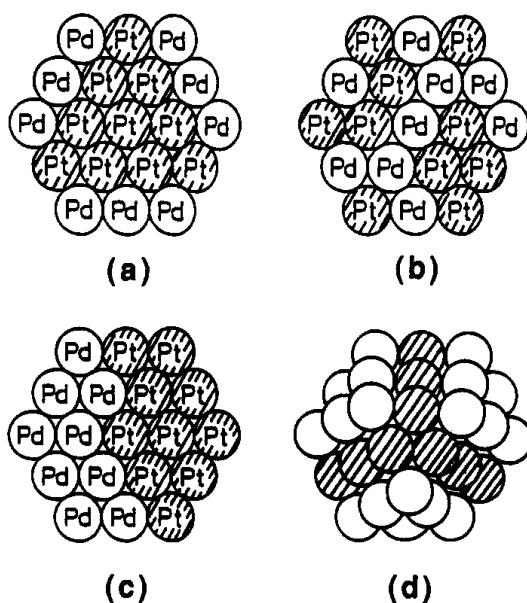


Fig. 5 – Possíveis arranjos de nanopartículas de $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ propostos por Toshima e colaboradores [27]. (a) Caroço de Pt modificado, (b) aleatório, (c) separado e (d) caroço de Pt modificado tridimensional.

Outros estudos foram publicados sobre o arranjo atômico de nanopartículas de Pt-Pd [23-26, 28-33]. Observou-se em geral a segregação de átomos de Pd na casca, que resulta na estrutura caroço-casca com um caroço de Pt [23,24,28,32,33]. Isso está de

acordo com a previsão teórica [31] pois a energia superficial do Pd é menor que a de Pt e, além disso, a Pt tem maior energia coesiva.

Foram também observadas outras estruturas [29,30]. Toshima e colaboradores [29] obtiveram a estrutura “caroço-casca invertida” para o sistema Pt-Pd, onde o caroço é composto de átomos de Pd e a casca de Pt. Wang e colaboradores [25] conseguiram produzir nanopartículas de Pt-Pd com estrutura caroço-casca controlável e Cheng e colaboradores [30] encontraram, através de simulações de Monte Carlo (para nanopartículas com 147 e 309 átomos), a possibilidade da existência de uma estrutura com camadas alternadas de Pt e Pd (com a casca externa de Pd). Os autores denominaram essa estrutura de “anéis de cebola” (do inglês *onion-ring*). Esta estrutura ainda não foi observada experimentalmente para o sistema Pt-Pd. No entanto, foi identificada para o sistema Pd-Au por Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo varredura (STEM - *Scanning Transmission Electron Microscopy*) [34]. Em geral, observa-se que o arranjo atômico de sistemas bimetálicos é fortemente dependente do método de preparação das nanopartículas.

Bazin e colaboradores [24] estudaram o arranjo atômico de nanopartículas de Pd₆Pt₁ (após a redução* a 350 °C durante 1h sob atmosfera de hidrogênio) através do uso da técnica de EXAFS *in situ*. Esse estudo mostrou que as nanopartículas consistiam de uma estrutura caroço-casca com um caroço rico em átomos de Pt e a casca rica em átomos de Pd.

* Redução é o processo químico onde há ganho de elétrons ou, em outras palavras, há a diminuição da carga formal ou do número de oxidação de um átomo.

1.6 Interação de nanopartículas de Pt-Pd com enxofre

Devido às rígidas exigências ambientais atuais, existe um grande interesse no desenvolvimento de catalisadores com alta atividade para a reação de hidrodesulfurização (HDS) [35,36]. Esta reação permite reduzir o teor de enxofre de derivados do petróleo. A legislação europeia limita que a emissão máxima de gases por queima de combustíveis contenha no máximo 10 ppm de enxofre em 2009 [37]. No Brasil, a legislação definiu a redução do teor de enxofre no diesel metropolitano para 50 ppm a partir de 2009 [38]. O Brasil apresenta um consumo anual de 40 bilhões de litros de diesel [39]. São produzidos 22 bilhões de litros de gasolina com até 1.000 ppm de enxofre [38]. Isto provoca uma emissão de 84 mil toneladas de enxofre, na forma de gases tóxicos, pela queima da gasolina e diesel. Por este motivo, com relação à diminuição do teor de enxofre nos combustíveis, o Brasil segue a mesma tendência dos países desenvolvidos. Estudos recentes indicaram que a emissão de particulados em gases de exaustão de diesel pode ser reduzida com a diminuição do conteúdo de enxofre nos combustíveis [40].

Uma outra importância da reação de HDS, é a diminuição da contaminação por metais nobres em etapas posteriores do refino do petróleo, como por exemplo a hidrogenação de aromáticos (HYD).

O sistema bimetálico Pt-Pd é muito utilizado na reação de HYD devido à sua alta atividade para a hidrogenação de aromáticos. No entanto, um dos problemas desta reação é a contaminação do catalisador por enxofre existente no petróleo, que causa o envenenamento do mesmo, com perda de sua eficiência [8]. Desta forma, busca-se produzir catalisadores de alta atividade catalítica que não sejam susceptíveis ao envenenamento por enxofre.

O mecanismo geral de envenenamento por enxofre pode ser descrito por



onde Me representa um elemento metálico do catalisador. A interação com componentes do petróleo que possuem enxofre (representado por H_2S nesse caso) produz espécies Me-S, estáveis e cataliticamente inativas [36]. A reversão da reação (1.2) pode ser obtida através da mudança das propriedades físicas e químicas do catalisador (via mudança da energia de adsorção e quimissorção). Isso pode ser feito, como dito anteriormente, através da mudança de forma, arranjo atômico, morfologia e tamanho das nanopartículas bimetálicas. A Fig. 6 mostra o processo de envenenamento por enxofre de um catalisador de Pt suportado, onde ocorre a formação de PtS [41].

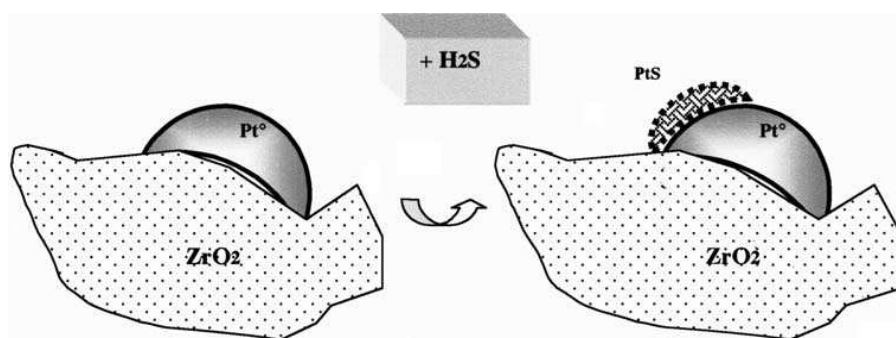


Fig. 6 – Representação do processo de envenenamento por enxofre de um catalisador de Pt suportado em ZrO_2 após interação com H_2S [41].

A maioria dos estudos existentes na literatura sobre catalisadores de Pt-Pd sujeitos à interação com enxofre descrevem sistemas suportados, sobre Al_2O_3 ou SiO_2 [24,28,41-48]. Sabe-se que o sistema bimetálico Pt-Pd suportado possui maior resistência ao envenenamento por enxofre que o correspondente catalisador monometálico de Pt [23]. Poucos trabalhos foram realizados com nanossistemas de Pt-Pd não suportados [25,27]. Nenhum estudo sistemático sobre o efeito de diferentes

estequiometrias, bem como da temperatura utilizada durante a reação com enxofre, foi realizado (para nanopartículas de Pt-Pd).

Apesar das diferentes explicações propostas, acredita-se que efeitos estruturais e eletrônicos, induzidos pelo arranjo atômico dos elementos são os responsáveis por essas diferenças [36]. Porém, ainda não existe uma descrição detalhada, a nível atômico, do mecanismo de interação das nanopartículas de Pt-Pd com o enxofre. Nesse contexto, insere-se o trabalho aqui desenvolvido, que é o de esclarecer o mecanismo atômico do envenenamento por enxofre de nanopartículas de Pt-Pd não suportadas.

Uma informação importante diz respeito ao tempo necessário para que não ocorram mais ligações químicas entre o sistema Pt-Pd e o enxofre (estabilização da reação). Existem alguns trabalhos na literatura sobre esse tema. Bando e colaboradores [46], estudaram a evolução do sistema Pt-Pd suportado sobre Al_2O_3 em atmosfera de H_2S a 280 °C por XAS *in situ*. A análise dos dados obtidos por XAS mostrou a formação de distância Pt-S com a estabilização do sistema após 100 minutos. Esse é o tempo típico encontrado na literatura. Medidas com esse propósito para catalisadores de Pt-Pd não suportados, segundo nosso conhecimento, ainda não foram realizadas. Isso demonstra a importância da realização de medidas de XAS *in situ* com resolução temporal nestes nanosistemas.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo, serão abordados os conceitos físicos relacionados às técnicas de XAS e de XPS. Será descrita também a caracterização prévia realizada sobre a distribuição de tamanhos das nanopartículas por TEM empregadas nesse trabalho, além do procedimento experimental adotado para medida das amostras e a análise de dados.

2.1 Radiação Síncrotron

A radiação síncrotron é utilizada como fonte de raios x para diversas técnicas espectroscópicas. Nesse trabalho, as medidas empregadas foram realizadas majoritariamente com uso da radiação síncrotron, a qual é emitida por partículas carregadas relativísticas (utiliza-se elétrons ou pósitrons) ao percorrerem um caminho curvo [49-51]. A radiação eletromagnética produzida possui um amplo espectro de frequências.

As partículas são inicialmente aceleradas em um acelerador linear ou cíclico e injetadas no anel de armazenamento. No anel, que deve ser mantido em ultra-alto vácuo ($10^{-9} - 10^{-10}$ Torr), os elétrons (ou pósitrons) de alta energia são defletidos através da aplicação de campos magnéticos em dipolos e, conseqüentemente, há a produção da radiação síncrotron. A radiação produzida é emitida tangencialmente em um cone angular estreito (no caso de partículas relativísticas). As partículas são focadas através do uso de quadrupolos magnéticos (ou dispositivos mais sofisticados como sextupolos magnéticos).

Outra forma de produzir radiação síncrotron é através de dispositivos de inserção (*wiggler* ou onduladores). Esses dispositivos consistem fundamentalmente de vários dipolos magnéticos posicionados em paralelo com polaridades opostas, e são instalados nas seções retas do anel de armazenamento. A perda de energia no anel de armazenamento é inevitável, seja devido às interações partícula-partícula e partícula-moléculas do gás, ou à própria produção da radiação síncrotron. Uma cavidade de radiofrequência é colocada no anel de armazenamento para aumentar a energia das partículas através da aplicação de um campo eletromagnético oscilatório. Com isso, consegue-se manter a corrente com uma intensidade razoável durante um tempo tipicamente da ordem de ~ 15 hs (dependendo do anel síncrotron). Em alguns anéis mais sofisticados, que utilizam o método *top-up*, mantém-se a corrente com a mesma intensidade ao longo do tempo. A Fig. 7 ilustra os principais componentes de uma fonte de luz síncrotron.

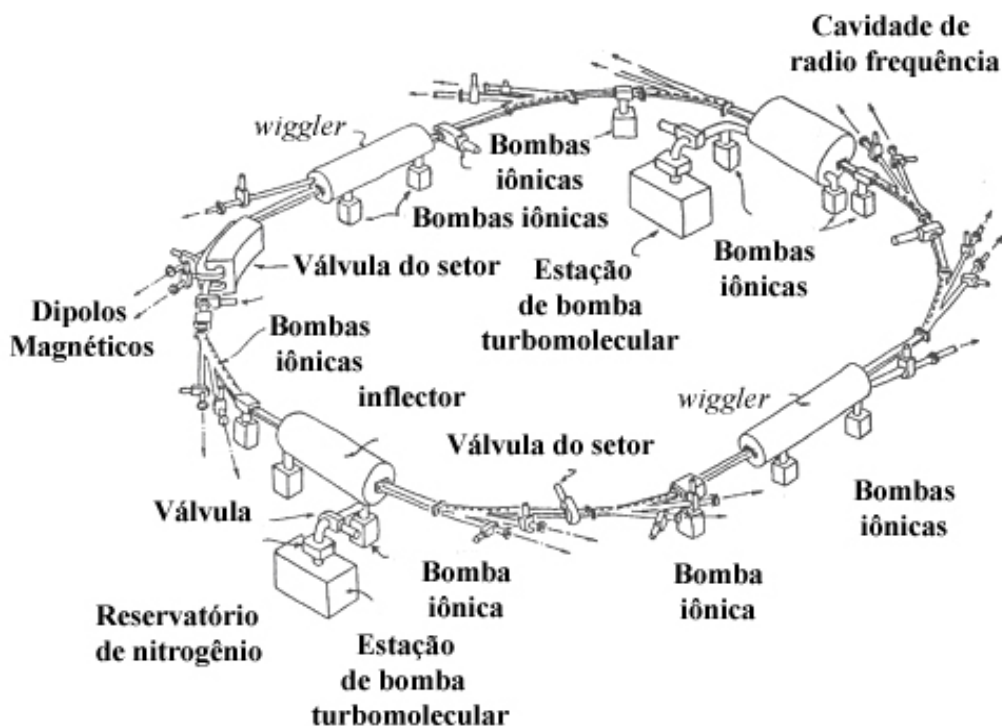


Fig. 7 – Representação esquemática simplificada de uma fonte de luz síncrotron

[51].

Do amplo espectro gerado, as regiões espectrais são separadas em linhas de luz. Tipicamente, para uma linha de raios x moles, o feixe de fótons proveniente do anel de armazenamento passa por espelhos e pelo monocromador. O monocromador é um cristal onde um feixe policromático incidente é monocromatizado segundo a lei de Bragg. A estação experimental consiste de uma câmara de ultra alto vácuo onde a amostra é inserida. A Fig. 8 mostra a representação esquemática da linha de luz de raios x moles (SXS) [52] do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

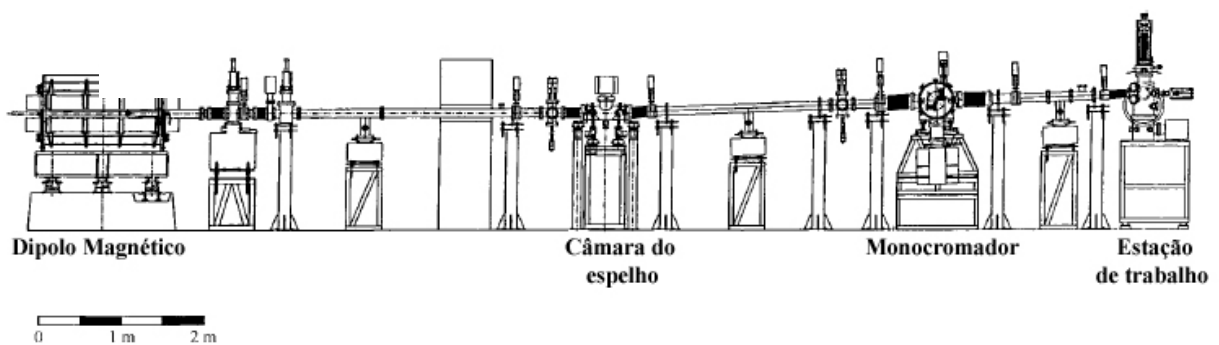


Fig. 8 – Representação esquemática dos principais componentes da linha de luz de raios x moles (SXS) do LNLS. São mostrados o dipolo, espelhos, monocromador e estação de trabalho [52].

A radiação síncrotron apresenta as seguintes vantagens:

- 1) Alto brilho: a intensidade por unidade de ângulo sólido da radiação síncrotron é centenas de milhares de vezes maior que a produzida por tubos de raios x convencionais para um mesmo intervalo em comprimento de onda $\Delta\lambda$;
- 2) Largo espectro de energia: radiação obtida desde a faixa do infravermelho até a de raios x duros;
- 3) Polarização: a luz síncrotron pode ser manipulada para tornar-se linearmente, circularmente ou elipticamente polarizada;

- 4) Pulsos extremamente curtos: tipicamente são gerados pulsos de duração menores que 1 ns (em alguns casos pode chegar a ps), o que possibilita estudos com resolução temporal (limitado pela incerteza na frequência $\Delta\nu$);

Em um laboratório de luz síncrotron é possível reunir várias técnicas experimentais baseadas na interação da radiação com a matéria. Serão descritas duas dessas técnicas a seguir.

2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) [1,49,53,54] é amplamente utilizada pois fornece a composição e o estado de oxidação dos elementos presentes na superfície da amostra. Ela é baseada no efeito fotoelétrico, cujo entendimento foi elucidado por Albert Einstein em 1905. Nessa técnica, um feixe de raios x (fótons com energia $h\nu$) incide sobre uma amostra e induz a emissão de fotoelétrons (ou fotoemissão) do material, os quais são coletados e analisados. A Fig. 9 representa o processo de fotoemissão.

No processo de fotoemissão os fotoelétrons são emitidos do material com uma energia cinética E_k dada por

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_a \quad (2.1)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes, ϕ_a é a função trabalho do analisador, e E_b é a energia de ligação do elétron em relação ao nível de Fermi.

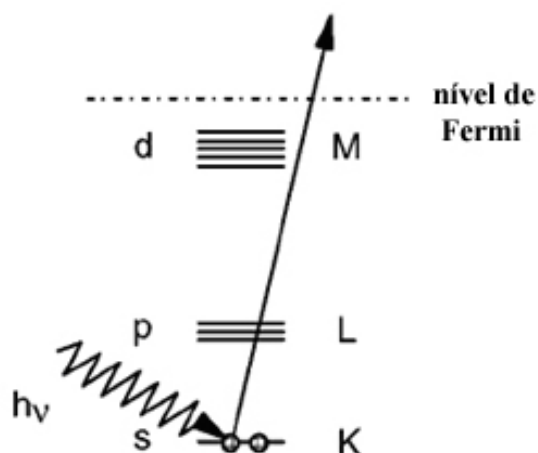


Fig. 9 – Ilustração do efeito fotoelétrico em termos de níveis de energias. Um fotoelétron é ejetado do átomo devido à energia fornecida pelo fóton incidente ($h\nu$). Adaptado de [55].

Pode-se entender a equação (2.1) com auxílio da Fig. 10. Por convenção, o nível de Fermi será a referência em energia. O nível de Fermi está localizado entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Um elétron no nível de Fermi é definido com energia de ligação igual a zero ($E_b = 0$). Portanto, durante o processo de fotoemissão, uma parte da energia do fóton é usada para excitar o elétron de seu estado ligado para o nível de Fermi (E_b). Entretanto, um trabalho adicional é necessário para remover completamente o elétron do material (ϕ_s). Uma vez fora do material o elétron está num estado de elétron livre, e na ausência de interferência externa esse nível é chamado de nível de vácuo. Em um experimento de XPS, o fotoelétron deve passar pelo analisador e pelo multiplicador de elétrons. Durante essa passagem, uma pequena quantidade de trabalho é necessariamente realizada sobre os fotoelétrons (no multiplicador de elétrons). A essa quantidade denomina-se função trabalho do analisador ϕ_a (utilizada em experimentos de fotoemissão). Nesse ponto o fotoelétron possui energia cinética E_k dada por (2.1).

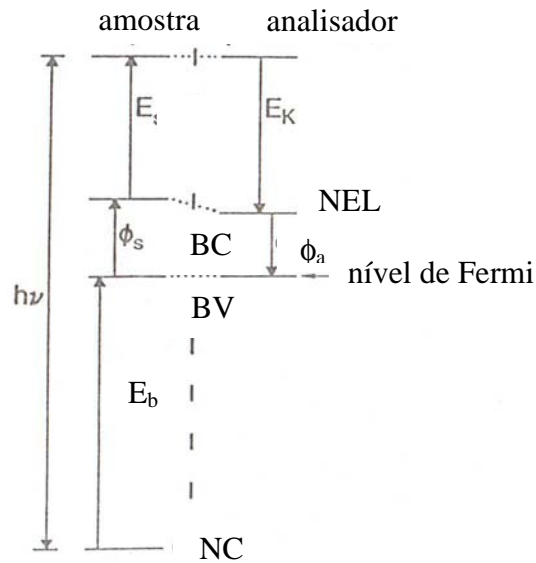


Fig. 10 – Representação dos níveis energéticos atômicos com a notação usada para descrição do processo de fotoemissão. NC, BV, BC e NEL são os níveis de caroço, banda de valência, banda de condução e nível de elétron livre, respectivamente [49].

Em um experimento de XPS detecta-se o número de fotoelétrons emitidos em função da sua energia cinética, entretanto, o espectro é comumente apresentado como o número de contagens em função da energia de ligação (obtida por (2.1)). Um espectro típico de XPS é mostrado na Fig. 11.

Os picos presentes em um espectro de XPS são denominados de acordo com o número quântico do nível de origem do fotoelétron. Por exemplo, na Fig. 11 ocorre a presença do pico $4d$ da Pt que é um dubleto $4d_{3/2}$ e $4d_{5/2}$. Esse pico é formado por fotoelétrons do nível eletrônico $n = 4$ e com momento angular $l = 2$. Devido à interação spin-órbita (cujo deslocamento em energia é proporcional a $\hat{L} \cdot \hat{S}$, onde \hat{L} é o operador momento angular e \hat{S} é o operador de spin), o pico é separado em dois. Um dos picos é proveniente de elétrons com spin *up* ($j = l + s = 5/2$) denominado $4d_{5/2}$ e outro com spin *down* ($j = l - s = 3/2$), denominado $4d_{3/2}$.

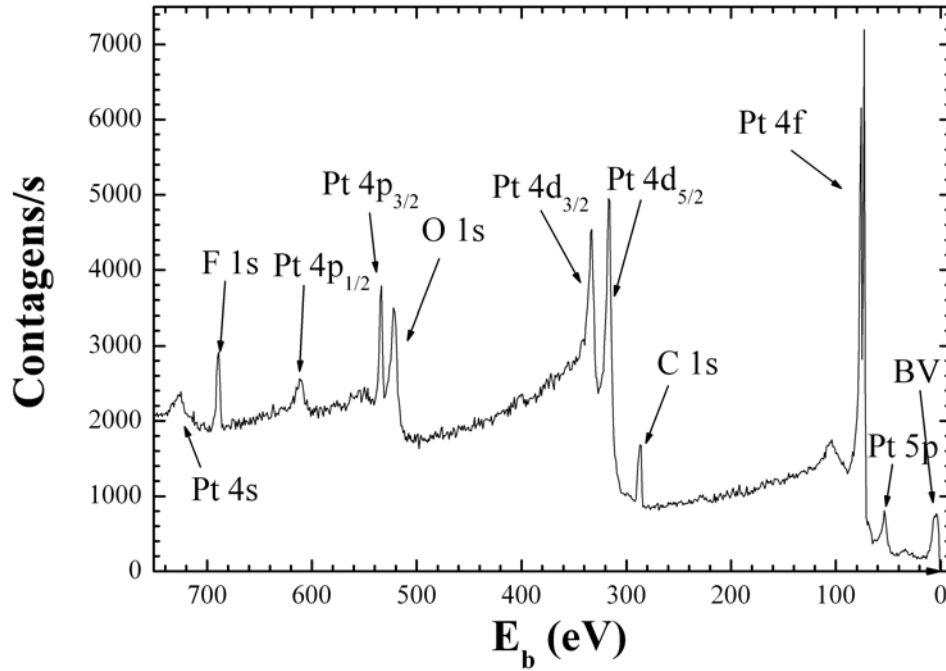


Fig. 11 – Espectro típico de XPS de nanopartículas de Pt produzidas no líquido iônico BMIPF₆. BV indica os fotoelétrons provenientes da banda de valência.

A intensidade de um determinado pico no espectro é proporcional à concentração do átomo correspondente na amostra. A intensidade I de um pico de XPS, para uma amostra plana, é dada por [54]

$$I = F \cdot S(E_K) \cdot \sigma(E_K) \cdot \int_0^{\infty} n(z) \cdot e^{-z/(\lambda_{IMFP}(E_K) \cdot \cos \theta)} dz \quad (2.2)$$

onde

F : fluxo de raios x incidente na amostra

$S(E_k)$: eficiência do detector na energia E_k

$\sigma(E_k)$: seção de choque de fotoemissão

$n(z)$: concentração do elemento (número de átomos por unidade de volume) na profundidade z

z : profundidade abaixo da superfície

$\lambda_{IMFP}(E_k)$: caminho livre médio inelástico do elétron com energia E_k

θ : ângulo de emissão, ou seja, ângulo entre a direção de saída do fotoelétron e a normal da amostra.

No caso de uma concentração homogênea na amostra, a equação 2.2 fica [54]

$$I = F \cdot S(E_k) \cdot \sigma(E_k) \cdot n \cdot \lambda_{IMFP}(E_k) \cdot \cos \theta \quad (2.3)$$

O caminho livre médio inelástico, λ_{IMFP} , corresponde à distância média que um elétron com uma energia específica consegue percorrer numa matriz antes de sofrer uma colisão inelástica. A dependência do caminho livre médio inelástico com a energia cinética dos elétrons é mostrada na Fig. 12.

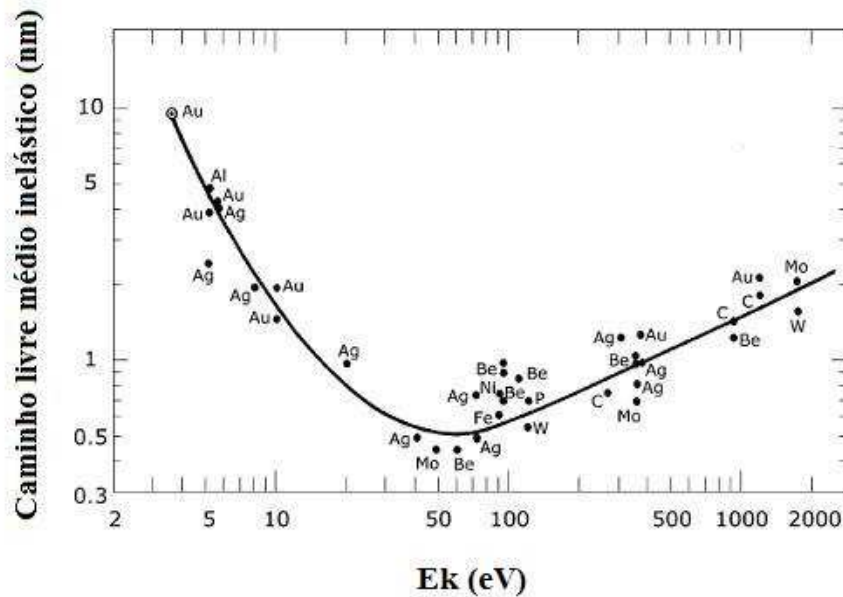


Fig. 12 – Curva universal do caminho livre médio inelástico em função da energia cinética do elétron para diferentes sólidos [54].

Essa curva é conhecida como curva universal porque descreve o comportamento do λ_{IMFP} dos elétrons para a grande maioria dos sólidos. Os valores de λ_{IMFP} , nas

energias cinéticas normalmente encontradas em XPS, mostram que esses elétrons são provenientes essencialmente da superfície da amostra ($\sim 1-15 \text{ \AA}$).

A seção de choque de fotoemissão é definida como a probabilidade de transição por unidade de tempo necessária para excitar um átomo isolado, de um estado inicial ψ^i para um estado final ψ^f , sob um fluxo de fótons incidente de $1 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [1]. A seção de choque é calculada a partir da regra de ouro de Fermi, com o cálculo do elemento de matriz da transição $M_{if} = \langle \psi^f | \hat{H}' | \psi^i \rangle$. Em um tratamento semi-clássico do efeito da radiação eletromagnética sobre os elétrons, o Hamiltoniano de interação \hat{H}' pode ser aproximado em um limite de campo fraco por

$$\hat{H}' = \frac{-e}{2 \cdot m_e \cdot c} (\hat{p} \cdot \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{p}) \quad (2.4)$$

onde e é a carga do elétron, m_e é a massa, c representa a velocidade da luz, \hat{p} denota o operador momento do elétron, e \hat{A} é o potencial vetor da radiação incidente. O elemento de transição é calculado por

$$|M_{if}|^2 = \left| \left\langle \psi^f \left| \sum_{i=1}^{N_e} \hat{A} \cdot \hat{p}_i \right| \psi^i \right\rangle \right|^2 \quad (2.5).$$

A soma é realizada sobre o número total de elétrons, N^e . Desse cálculo deduz-se as regras de seleção de dipolo

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= 0, \pm 1 \\ \Delta s &= 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde l é o momento angular orbital, m é a componente z do momento angular total e s é o número quântico de spin. As regras de seleção de dipolo informam quais são as transições eletrônicas de dipolo elétrico permitidas. Se os critérios representados em (2.6), para um dado nível eletrônico inicial e final, não forem satisfeitos, a transição dipolar não poderá existir.

A seção de choque diferencial $d\sigma(h\nu)/d\Omega$ é a seção de choque para um ângulo de emissão θ e energia do fóton incidente $h\nu$ específicos (onde Ω é o ângulo sólido do detector). Assim, com a soma para todos os ângulos possíveis de detecção ($\Omega = 4\pi$), a seção de choque $\sigma(h\nu)$ é calculada por

$$\sigma(h\nu) = \int \frac{d\sigma(h\nu)}{d\Omega} d\Omega \quad (2.7)$$

O termo seção de choque parcial refere-se a uma transição eletrônica específica do átomo, enquanto que o termo seção de choque total inclui todas as possíveis transições eletrônicas. σ é uma função em geral decrescente com a energia dos fótons [56] (para um grande intervalo em energia) e é calculada a partir da regra de ouro de Fermi. Quando a aproximação de dipolo for válida, ou seja, quando o comprimento de onda associado ao fóton incidente for muito maior que as dimensões típicas do sistema, mostra-se que para luz incidente linearmente polarizada [1] (como pode ser o caso da radiação síncrotron)

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega}(h\nu) = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \beta_{nl}(h\nu) \cdot (3 \cdot \cos^2 \alpha - 1) \right] \quad (2.8)$$

onde α é o ângulo entre o vetor polarização (paralelo ao vetor campo elétrico) e a direção de detecção do elétron. β é o fator de assimetria angular, que leva em conta o fato da emissão dos fotoelétrons não ser necessariamente isotrópica devido à interação com os átomos vizinhos. O índice nl das grandezas acima denota elétrons com número quântico principal n e número quântico de momento angular l . A aproximação de dipolo é uma aproximação boa para o caso de raio x convencional, onde $\lambda \approx 10 \text{ \AA}$. Para as energias de fóton utilizadas nesse trabalho (com uso de radiação síncrotron), o comprimento de onda correspondente ($\lambda \approx 6 \text{ \AA}$) encontra-se no caso limite da validade da aproximação de dipolo. Portanto, variar a energia do feixe de raios x incidente significa mudar a profundidade de análise (através da mudança do λ_{IMFP} dos

fotoelétrons), e realçar ou não a contribuição de um elemento específico (com a mudança de σ).

Em equipamentos para análise XPS geralmente utiliza-se a radiação $K\alpha$ do Al (1.486,3 eV) ou do Mg (1.253,6 eV), produzidas por fontes de raios x convencionais. É comum a utilização de ambas as fontes, pois assim tem-se a possibilidade de variação da energia de excitação. Os fotoelétrons são detectados e analisados em termos da energia cinética por um analisador de elétrons. O principal tipo de analisador de elétrons é o analisador hemisférico (HMA - *Hemispherical Mirror Analyzer*) [49,57]. O HMA (ver Fig. 13) consiste de duas semi-esferas metálicas concêntricas com uma fenda de entrada e uma fenda de saída (onde está o detector multicanal). Uma tensão é aplicada em cada semi-esfera e isso cria uma diferença de potencial, ΔV , na região entre elas. Se ΔV for suficientemente grande, um elétron que possui alta energia cinética na entrada do analisador pode seguir uma trajetória hemisférica, sem colidir com as paredes, e atingir o multiplicador de elétrons. Se ΔV for suficientemente pequeno, o mesmo raciocínio pode ser aplicado para elétrons de baixa energia cinética. Para um dado ΔV , a energia que um elétron deve ter para passar através do analisador sem colisão com as paredes e a fenda de saída é chamada de energia de passagem. No final da trajetória existe um detector multicanal onde cada canal é relacionado a um intervalo de energia. Desta forma, é acrescida uma contagem a um dado canal, cada vez que um elétron é detectado com uma energia dentro de um intervalo correspondente. Para a detecção, utiliza-se um multiplicador de elétrons, onde os fotoelétrons são acelerados em direção a um material alvo, e provocam a ejeção de outros elétrons por efeito cascata. Com uma diferença de potencial aplicada no analisador detecta-se a corrente total dos elétrons produzidos para uma determinada energia cinética.

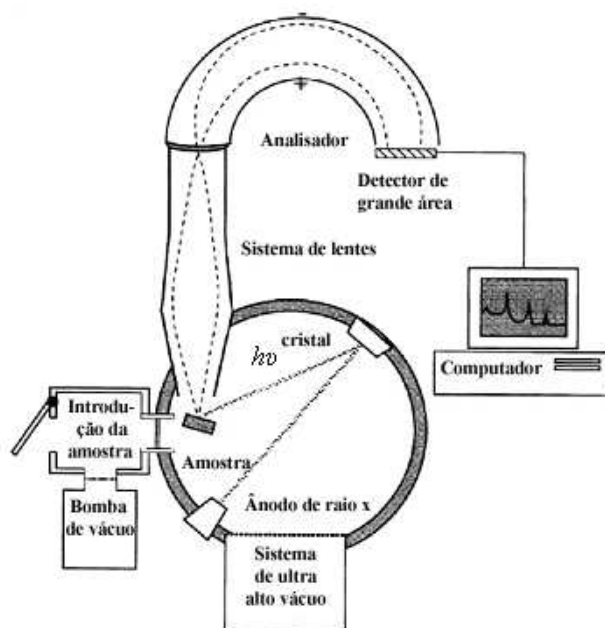


Fig. 13 – Representação esquemática de um analisador de elétrons hemisférico (HMA) acoplado a uma câmara de análise para experimentos de XPS [56].

Com o uso de radiação síncrotron para excitação de amostras em XPS, é possível escolher a energia de incidência dos fótons em uma faixa ampla, além das outras vantagens da radiação síncrotron abordadas anteriormente.

A medida da intensidade de um determinado pico de XPS para um sistema ordenado cristalinamente e com variação do ângulo polar θ e azimutal ϕ da amostra, ilustrados na Fig. 14, é chamada de Difração de Fotoelétrons (XPD – *X-Ray Photoelectron Diffraction*) [58-63]. Nesse caso, são coletados os fotoelétrons emitidos da amostra para diferentes conjuntos de ângulos (θ , ϕ). O ângulo polar θ é definido como o ângulo existente entre a normal da amostra e o eixo do analisador de elétrons. A técnica de XPD fornece valiosas informações estruturais referentes à superfície de um catalisador modelo. Essas informações incluem direção de ligações e distância, sítios de simetria e grau de ordenamento de curto e longo alcance. Em muitos casos, também é necessário o conhecimento detalhado do arranjo atômico abaixo da superfície para

entender propriedades e processos na superfície, e essa informação pode ser obtida por XPD. Assim como no XPS, a técnica de XPD é específica ao elemento. A técnica de XPD pode ser empregada também com variação da energia do fóton incidente e ângulos (θ , φ) fixos. Será abordada a técnica de XPD variável em ângulo pois nesse trabalho foi utilizado esse modo de medida.

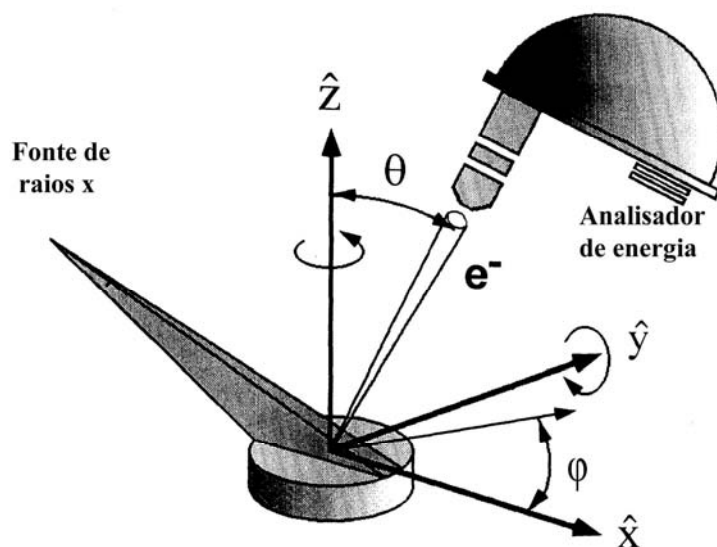


Fig. 14 – Geometria utilizada em um experimento de XPD com definição do ângulo polar θ e azimutal φ . Adaptado de [64].

O fotoelétron, que possui o caráter tanto de onda quanto de partícula, ao ser ejetado do átomo absorvedor, propaga-se como uma onda esférica em torno do átomo emissor podendo ser espalhado elasticamente pelos átomos vizinhos (Fig. 15). Dessa forma, uma onda secundária sai do átomo vizinho com o mesmo comprimento de onda do fotoelétron incidente. A onda do átomo emissor e a onda espalhada sofrem interferência. Essencialmente, o padrão de interferência é formado de processos de espalhamento simples e múltiplos. A interferência coerente das componentes espalhadas com a componente diretamente emitida traz informação sobre a posição relativa do

átomo emissor e espalhador. Por simplicidade, na Fig. 15 estão representados espalhamentos com deslocamento de fase iguais a zero.

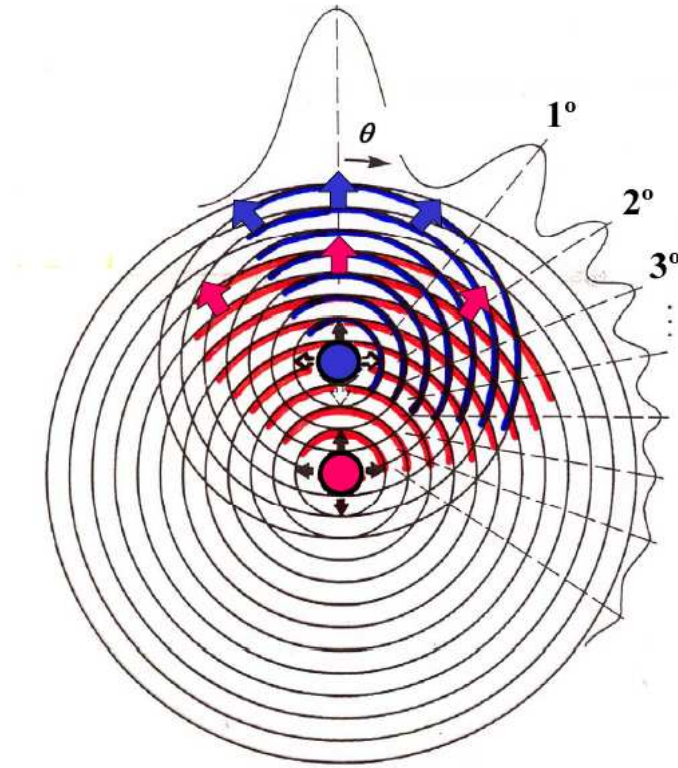


Fig. 15 – Padrão de interferência gerado por duas ondas esféricas ideais de um átomo emissor (em vermelho) e um átomo espalhador (em azul) supondo deslocamento de fase igual a zero. Adaptada de [61].

A intensidade obtida para um dado conjunto de ângulos (θ , φ) será dada por

$$I(\vec{k}) \propto |\psi(\vec{k})|^2 \quad (2.9)$$

onde $\psi(\vec{k})$ é a função de onda do fotoelétron que chega ao detector. Essa função de onda pode ser escrita como

$$\psi(\vec{k}) = \psi_0(\vec{k}) + \sum_j \psi_j(\vec{k}) \quad (2.10).$$

$\psi_0(\vec{k})$ representa um fotoelétron que não sofreu o processo de espalhamento e $\psi_j(\vec{k})$ um fotoelétron que sofreu um ou mais espalhamentos com os átomos vizinhos ao átomo

absorvedor. O modelo feito inicialmente para cálculo de intensidade de XPD considera as funções de onda como ondas planas, de onde é deduzido um termo de interferência das ondas espalhadas. Entretanto, o uso de ondas planas é satisfatório apenas no caso em que o átomo vizinho encontra-se afastado por uma distância grande (dezenas de Å) do átomo absorvedor, o que não ocorre na prática. A teoria de XPD foi bastante desenvolvida e atualmente utilizam-se cálculos teóricos mais sofisticados, com o formalismo de espalhamento múltiplo exato e uso de ondas esféricas, dentre outros desenvolvimentos [61].

Atualmente existem vários códigos computacionais para simulação do padrão de difração XPD (MSCD, SCAT, TXPD, NEWCHP, SPDL e EDAC). Neste trabalho foi utilizado o código MSCD (*Multiple Scattering Calculation of Diffraction*) [65], cujo cálculo baseia-se na aproximação de Rehr-Albers [66] e no efeito vibracional correlacionado [67]. O procedimento de análise de um padrão de XPD consiste em propor um modelo teórico para a estrutura de superfície e realizar o cálculo através de um dos códigos citados acima para comparação com a medida experimental. A comparação é feita através do fator R_a da simulação, que é definido como

$$R_a = \sum_i \frac{(\chi_t^i - \chi_e^i)^2}{(\chi_t^i)^2 + (\chi_e^i)^2} \quad (2.11)$$

com

$$\chi(\vec{k}, \theta, \varphi) = \frac{I(\vec{k}, \theta, \varphi) - I_0(\vec{k}, \theta, \varphi)}{I_0(\vec{k}, \theta, \varphi)} \quad (2.12)$$

onde $I_0(\vec{k}, \theta, \varphi)$ é a intensidade média para uma varredura azimutal, ou seja, uma varredura feita com ângulo φ variável e ângulo θ fixo. χ_t e χ_e são os fatores definidos em (2.12) obtidos através do cálculo teórico e da medida experimental, respectivamente. O

somatório em (2.11) é realizado para todo o intervalo em energia medido. Quanto menor for o fator R_a , melhor será a qualidade da simulação.

2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS – *X-Ray Absorption Spectroscopy*) [9,49,54,68] é bastante usada em catálise, pois fornece importantes informações eletrônicas e estruturais de um átomo específico, em uma rede cristalina ou em um material amorfo. A técnica consiste em medir o coeficiente de absorção de raios x de um elemento em uma matriz em função da energia do feixe monocromático incidente.

O coeficiente de absorção pode ser medido através de experimentos em transmissão, onde o feixe incidente atravessa a amostra. O processo de absorção de raios x é descrito pela fórmula

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot z} \quad (2.13)$$

onde I é a intensidade do feixe transmitido, I_0 a do feixe incidente, μ é o coeficiente de absorção do material e z a espessura da amostra.

A absorção de raios x é regida pela regra de ouro de Fermi e as conseqüentes regras de seleção (descritas na seção 2.2). O processo de absorção de raios x está baseado no efeito fotoelétrico, já que neste intervalo de energia esse efeito é dominante em relação a outros efeitos de interação fóton-matéria, como por exemplo, o efeito Compton [69]. A Fig. 16 mostra um espectro de absorção medido para uma amostra de PtO_2 . Se o feixe incidente possuir energia menor do que aquela correspondente a uma determinada transição eletrônica ($h\nu < E_b$), não ocorre o processo de fotoabsorção para

essa transição eletrônica específica. No início da varredura é observado o decréscimo monotônico do coeficiente de absorção. Quando a energia incidente é igual à energia de ligação E_b , ocorre um aumento brusco do coeficiente de absorção, que é chamado de borda de absorção. No exemplo, onde a medida é realizada na borda de absorção L_3 da Pt, esse aumento corresponde a uma transição eletrônica permitida $2p \rightarrow 5d$ (segundo as regras de seleção de dipolo expressas em (2.6)). Quando a energia incidente for superior a E_b , o fotoelétron possui energia cinética (E_k) e é espalhado pelo potencial dos átomos vizinhos. O fotoelétron emitido pode ser considerado como uma onda esférica de comprimento de onda

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (2.14)$$

onde k é o vetor de onda do fotoelétron e é dado por

$$k = \frac{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot (h \cdot \nu - E_b)}}{\hbar} \quad (2.15).$$

Na Fig. 16 estão indicadas as regiões de XANES (do inglês *X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) e EXAFS. Tipicamente considera-se como XANES a região do espectro de absorção de (50 – 100) eV em torno da borda, conforme ilustrado na Fig. 16. A região de EXAFS inicia ao final da região de XANES terminando ao final do espectro de absorção.

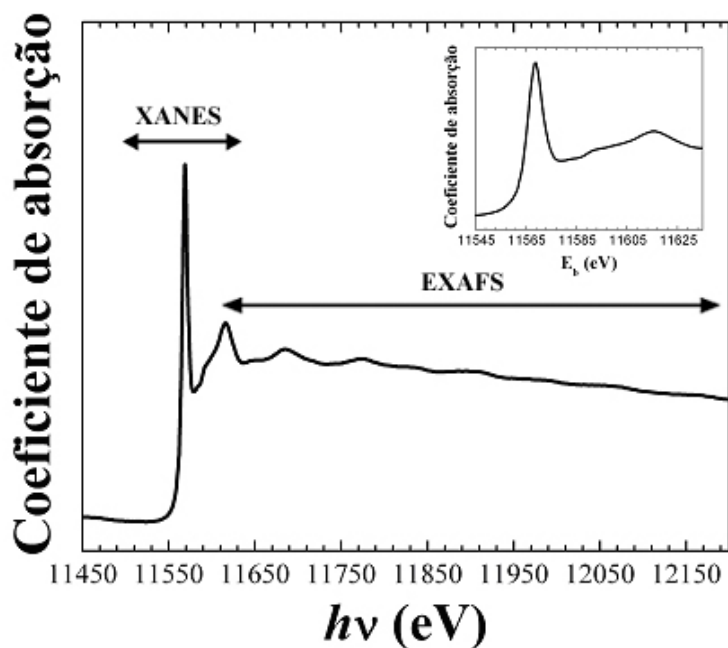


Fig. 16 – Espectro de absorção na borda L_3 da Pt para uma amostra de PtO_2 . O gráfico complementar ilustra a região de XANES.

Se o átomo absorvedor estiver isolado não haverá oscilações após a borda de absorção (Fig. 17 (a) e (b)). No caso do átomo absorvedor estar rodeado de átomos vizinhos (Fig. 17(c)), o espectro de absorção muda consideravelmente (Fig. 17(d)). A onda associada ao fotoelétron emitido é retroespalhada pelos átomos vizinhos. A interferência (construtiva ou destrutiva) da onda incidente com a onda retroespalhada produz as oscilações observadas após a borda de absorção (Fig. 17(d)).

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. Portanto, a análise das oscilações possibilita a obtenção desses parâmetros (bem como de desordem térmica e estrutural, as quais influenciam a distribuição de distâncias). Esse processo de interferência é o mesmo fenômeno físico existente na técnica de XPD (seção 2.2), com a diferença de que na técnica XAS são

medidas as modulações provocadas no coeficiente de absorção atômico, enquanto que no XPD é detectado o padrão de interferência dos fotoelétrons ao chegarem ao detector.

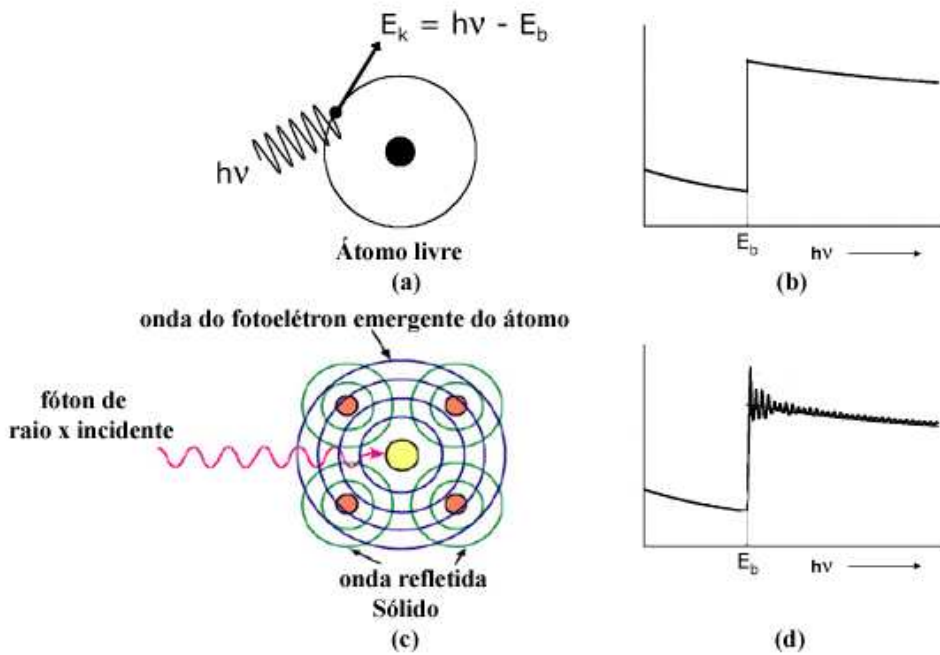


Fig. 17 – (a) Representação do processo de absorção de um fóton incidente com energia $h\nu$ e emissão de um fotoelétron com energia cinética E_k para o caso de um átomo isolado. (b) Espectro de absorção correspondente para o átomo isolado. (c) Retroespalhamento da onda associada ao fotoelétron emergente pelos átomos vizinhos. (d) Espectro de absorção de um átomo na estrutura cristalina. Adaptado de [54].

A análise de EXAFS fornece informação estrutural sobre o sistema. As oscilações da região EXAFS $\chi(k)$ são descritas teoricamente por [9]

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j \cdot S_0^2 \cdot e^{-2 \cdot k^2 \cdot \sigma_j^2} \cdot e^{-\frac{2 \cdot R_j}{\lambda(k)}} \cdot f_j(k, \Theta)}{k \cdot R_j^2} \cdot \sin(2 \cdot k \cdot R_j + \Phi_j(k)) \quad (2.16)$$

onde a soma é feita sobre diferentes camadas j e

N_j : número de vizinhos da camada j

S_0^2 : correção para efeitos de relaxação do átomo emissor (fator de redução de amplitude)

k : vetor de onda do fotoelétron

σ : fator de Debye-Waller

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

$f_j(k, \Theta)$: amplitude de espalhamento do fotoelétron com vetor de onda k e ângulo de espalhamento Θ

$\Phi_j(k)$: deslocamento de fase do espalhamento.

A dependência da amplitude em $1/R^2$ reflete o fato do fotoelétron ejetado do átomo ser uma onda esférica cuja intensidade diminui com o quadrado da distância. A amplitude de espalhamento, $f_j(k, \Theta)$, é dada pela probabilidade da função de onda do fotoelétron com vetor de onda k ser espalhada em um ângulo Θ pelos átomos vizinhos.

O termo $e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}}$ representa a atenuação exponencial da amplitude da função de onda do fotoelétron quando esse percorre o sólido. Nesse caso, o fator $1/\lambda_t(k)$ na exponencial possui uma componente (dada por $1/\lambda_{\text{IMFP}}(k)$) relacionada ao caminho livre médio inelástico do fotoelétron $\lambda_{\text{IMFP}}(k)$, que é somada com uma componente (dada por $1/\lambda_\tau(k)$) relacionada ao comprimento associado à duração do tempo de vida finito de um buraco em um estado eletrônico profundo $\lambda_\tau(k)$. O termo relacionado ao $\lambda_\tau(k)$ é mais relevante para a região de XANES. O termo $\lambda_{\text{IMFP}}(k)$ existe devido a processos extrínsecos de perdas inelásticas. Essas perdas incluem excitação de plasmons, criação de par elétron-buraco e espalhamento inelástico do fotoelétron emitido. O fator 2 indica que o fotoelétron percorre um caminho fechado entre o átomo absorvedor e o espalhador a fim de causar a interferência. Os processos intrínsecos de perda de energia são considerados através do fator de redução de amplitude (S_0^2), que existe devido a

efeitos de muitos corpos tais como a excitação *shake up*. A excitação *shake up* é um efeito de estado final, e ocorre quando o fotoelétron, ao ser emitido, transfere parte de sua energia para um elétron da banda de valência do átomo emissor. Esse elétron passa a ocupar um estado eletrônico superior da banda de valência (estado ligado). Conseqüentemente, o fotoelétron perde energia cinética [54,70]. A exponencial $e^{-2k^2 \cdot \sigma_j^2}$ fornece a desordem do sólido através do fator de Debye-Waller, σ , que é composto de um termo de desordem térmica convoluído da distância interatômica. O tratamento mais utilizado para cálculo da desordem vibracional e estrutural é baseado em modelos fenomenológicos tais como o modelo de Einstein correlacionado [71] e o modelo de Debye correlacionado [72]. O argumento da função seno em (2.16) depende de k , R e $\Phi_j(k)$. O fator 2 novamente inclui o processo de ida do fotoelétron até um átomo vizinho, e o seu retorno. O valor de k é conhecido, o valor de $\Phi_j(k)$ é calculado e R é determinado por simulação.

Após a extração da contribuição de átomo isolado do espectro de absorção [9] obtêm-se as oscilações de EXAFS. A transformada de Fourier TF do sinal de EXAFS $\chi(k)$ fornece uma função de distribuição radial efetiva em torno do átomo estudado [73]. A análise da TF do sinal de EXAFS $\chi(k)$ foi proposto em 1971 por Sayers e colaboradores [73] e, a partir de então, foi possível obter informação quantitativa sobre a estrutura local ao redor do átomo absorvedor. A Fig. 18 exemplifica o espectro para a borda L_3 da Pt, para uma amostra de PtO_2 , as oscilações de EXAFS $\chi(k)$ e a TF. Pode-se interpretar a TF considerando o átomo absorvedor na posição $R = 0 \text{ \AA}$ e os picos como representação dos vizinhos do átomo absorvedor. Assim, no exemplo, em torno da Pt existem átomos de O localizados na distância radial $R \approx 1,95 \text{ \AA}$ (sem correção de fase) deste. Com a simulação da TF são obtidos N_j , R_j e σ .

O procedimento de extração das oscilações de EXAFS, transformada de Fourier, simulação e ajuste dos dados foi realizado através do programa IFEFFIT [74]. O cálculo da amplitude de espalhamento e defasagem foi feito através do programa FEFF [75].

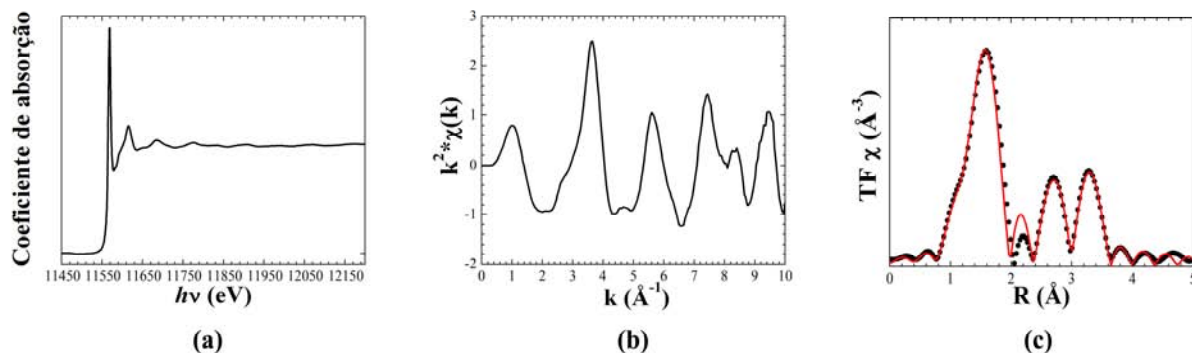


Fig. 18(a) - Espectro de EXAFS da borda L_3 da Pt para uma amostra de PtO_2 . (b) Oscilações de EXAFS $\chi(k)$. (c) Transformada de Fourier TF das oscilações $\chi(k)$ obtidas em (b) (pontos pretos) e o ajuste da TF (linha contínua).

Sayers e colaboradores [73] consideraram uma aproximação de ondas planas para os fotoelétrons emitidos para análise de XAS. Essa primeira aproximação utilizada é válida para fotoelétrons a longas distâncias do átomo absorvedor. Porém, para as distâncias em que normalmente ocorrem os espalhamentos em XAS, o uso de ondas curvas ao invés de ondas planas torna-se importante. A matemática envolvida nesses processos de espalhamento considerando-se ondas curvas é mais complexa do que aquela utilizada para ondas planas, mas possibilita uma descrição acurada dos processos de espalhamentos simples [76]. Um tratamento mais completo, incluindo termos de espalhamento múltiplo e uso de ondas curvas, foi feito por Rehr e Albers [66]. Nesse tratamento, a amplitude de espalhamento $f(k, \Theta) = |f(k, \Theta)| \cdot \exp(i \cdot \Phi(k))$ da equação (2.16) é substituída por uma amplitude de espalhamento efetiva, $f_{\text{eff}}(k, \Theta)$. A Fig. 19 ilustra a diferença entre o módulo da amplitude de retroespalhamento efetiva $|f_{\text{eff}}(k, \pi)|$ e

sua fase efetiva $\Phi_{\text{eff}}(k)$ em relação ao caso obtido considerando-se ondas planas para átomos de Cu.

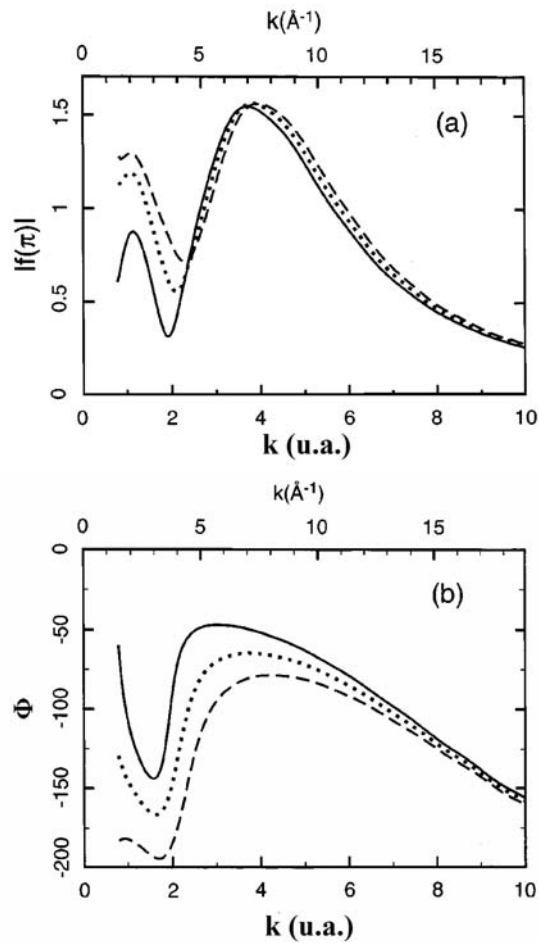


Fig. 19 – Comparação da dependência em k da amplitude de retroespalhamento efetiva $f_{\text{eff}}(\pi)$ calculada utilizando ondas curvas para $R = 2,55 \text{ \AA}$ (linha contínua), $R = 5,1 \text{ \AA}$ (linha pontilhada) e com ondas planas, o que é equivalente a utilizar $R = \infty$ para ondas curvas (linha tracejada). A parte (a) mostra a magnitude de $f_{\text{eff}}(\pi)$ e (b) a sua fase. Retirado de [68].

Para os cálculos dos deslocamentos de fase e da amplitude de espalhamento é necessário considerar um potencial que represente aquele que o fotoelétron está sujeito e que é produzido pelos átomos da estrutura atômica. O potencial *muffin tin* é o potencial

normalmente utilizado para cálculos em EXAFS. A Fig. 20 mostra uma representação esquemática do potencial *muffin tin*, o qual consiste em um potencial de espalhamento esférico centrado em cada átomo (região I, parte (a)) e com um valor constante na região intersticial entre os átomos (região II, parte (a)).

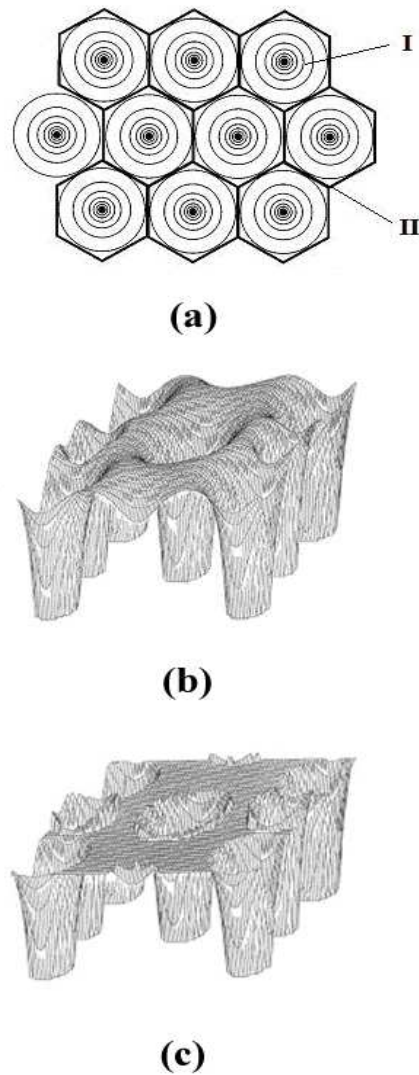


Fig. 20 (a) – Representação esquemática 2D do potencial *muffin tin*. Os pontos pretos representam os átomos e as linhas são projeções no plano 2D de superfícies equipotenciais. (b) forma do potencial 3D verdadeiro existente em uma estrutura cristalina genérica. (c) aproximação *muffin tin* 3D para o potencial da parte (b). Adaptado de [68].

O potencial exato de uma estrutura cristalina (Fig. 20(b)) é mais complexo do que o potencial *muffin tin*. O potencial exato é aproximadamente igual ao potencial atômico na região muito próxima ao núcleo, onde a aproximação *muffin tin* de potencial esférico é bastante satisfatória. Nas regiões entre os átomos (região II), as propriedades das ligações químicas determinam a distribuição de cargas, o que implica em um potencial geralmente anisotrópico. No regime de EXAFS, a energia cinética do fotoelétron é grande, o que torna o fotoelétron menos sensível aos detalhes da anisotropia do potencial na região entre os átomos. Os fotoelétrons são espalhados principalmente pela parte interna do potencial atômico (região I) e movem-se aproximadamente livres na região intersticial. Por esse motivo a aproximação *muffin tin* é satisfatória para o regime de EXAFS, mas não para o regime de XANES, onde os detalhes da forma do potencial interatômico são muito mais importantes. O uso do potencial *muffin tin* é bastante conveniente devido à simplificação obtida para resolução da equação de Schrödinger do fotoelétron emitido.

O potencial *muffin tin* de uma determinada região depende da densidade de carga dessa região. A densidade de carga eletrônica exata é mais complexa do que aquela que a aproximação *muffin tin* implica. Ou seja, a densidade de carga verdadeira não é perfeitamente simétrica na região I, ao redor do átomo central, e não é constante na região intersticial. Apesar disso, a aproximação de que a densidade de carga é principalmente devida ao átomo central na região I com superposição direta da densidade de carga de átomos vizinhos apenas na região da borda entre a região I e II [77] é válida e bastante utilizada. Esse modelo para a densidade de cargas atômica mostrou-se bastante satisfatório, uma vez que os espalhamentos próximos ao núcleo atômico são mais importantes do que aqueles que ocorrem nas partes mais externas do

potencial, e nessa região a densidade de carga é a mesma da densidade de carga do átomo central.

Na determinação do potencial de espalhamento *muffin tin*, uma questão importante é o uso da densidade de carga do estado fundamental (regra de estado inicial) ou da densidade de carga com a lacuna gerada em um nível eletrônico interno devido ao processo de fotoemissão (regra de estado final). A última consideração (regra de estado final) é aquela normalmente utilizada por apresentar resultados mais satisfatórios [70]. Nesse caso, uma aproximação razoável é considerar a configuração de carga de um átomo livre com número atômico $Z + 1$.

A probabilidade de transição eletrônica de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado final desocupado $|f\rangle$ é dada pela regra de ouro de Fermi por

$$\mu(E) \propto \sum_f^{E_f > E_F} \left| \langle f | \hat{D} | i \rangle \right|^2 \delta(E - E_f) \quad (2.17)$$

onde $\hat{D} = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}$ é o operador dipolo para a onda eletromagnética incidente ($\vec{\epsilon}$ representa o vetor polarização e \vec{r} , o vetor posição) e a soma é realizada sobre todas as energias acima da energia de Fermi E_F . Existem duas maneiras de resolver a equação (2.17). A primeira é representar o estado inicial $|i\rangle$ e o estado final $|f\rangle$ de forma acurada e explicitamente resolver a integral existente em (2.17). A dificuldade desse método é a obtenção de uma representação acurada do estado final. A segunda maneira, que será descrita a seguir, considera a teoria de espalhamento múltiplo utilizando funções de Green.

A teoria de espalhamento múltiplo [66,68,75,78] considera um potencial intersticial constante V_{int} , como aquele utilizado no potencial *muffin tin*, devido a um sistema de íons e elétrons do material. Os íons são sítios espalhadores de potencial V . Dessa forma o Hamiltoniano do sistema é escrito como

$$H = H_0 + V_{\text{int}} + V \quad (2.18)$$

e a função de Green de uma partícula é dada por

$$\Gamma(E) = \frac{1}{E - H + i\zeta} \quad (2.19).$$

onde ζ é o tempo de vida líquido incluindo efeitos de perda intrínsecos e extrínsecos.

Com o uso da função de Green na forma de operador, $\sum_f |f\rangle \Gamma(E) \langle f|$, a equação

(2.17) pode ser reescrita como

$$\mu(E) \propto -\frac{1}{\pi} \cdot \text{Im} \langle i | \hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r} \Gamma(E) \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \Theta(E - E_F) \quad (2.20)$$

onde $\Theta(E - E_F)$ é a função degrau de Heaviside.

A função de Green $\Gamma(E)$ é o propagador completo de um fotoelétron na presença de um potencial espalhador e é expresso em séries pela equação de Dyson

$$\Gamma = \Gamma^0 + \Gamma^0 \mathfrak{S} \Gamma^0 \quad (2.21)$$

onde Γ^0 é o propagador do fotoelétron livre dado por

$$\Gamma^0 = \frac{1}{E - H_0 + i\zeta} \quad (2.22)$$

e

$$\mathfrak{S} = V + V \Gamma \mathfrak{S} \quad (2.23)$$

é a matriz de espalhamento atômica completa. \mathfrak{S} é expressa em termos das matrizes de espalhamento de um único sítio τ por

$$\mathfrak{S} = \tau + \mathfrak{d} \Gamma^0 \tau + \mathfrak{d} \Gamma^0 \mathfrak{d} \Gamma^0 \tau + \dots \quad (2.24)$$

A equação de Dyson (2.21) é resolvida utilizando (2.24)

$$\Gamma = \Gamma^0 + \Gamma^0 \mathfrak{d} \Gamma^0 + \Gamma^0 \mathfrak{d} \Gamma^0 \mathfrak{d} \Gamma^0 + \dots \quad (2.25),$$

e reconhecendo (2.25) como uma série de Taylor, obtém-se

$$\Gamma = (1 - \Gamma^0 \tau)^{-1} \Gamma^0 \quad (2.26).$$

O coeficiente de absorção pode ser escrito como

$$\mu(\varepsilon) = \mu_0(\Xi) \cdot (1 + \chi_{l_f}(\Xi)) \quad (2.27)$$

onde $\mu_0(\Xi)$ representa o fundo da medida de absorção, l_f é o momento angular do estado final, $\chi(\Xi)$ é o traço da matriz Γ e $\Xi = E - E_b$.

A função de Green Γ descreve todos os caminhos possíveis pelos quais o fotoelétron pode ser espalhado por um ou mais átomos circundantes antes que o nível de caroço seja preenchido novamente. Γ^0 descreve como o fotoelétron propaga-se entre dois pontos no espaço e τ informa como o fotoelétron é espalhado por um átomo.

Cada termo da equação (2.25) representa uma determinada ordem do processo de espalhamento. Dessa forma, $\Gamma^0 \mathcal{A}^0$ descreve um fotoelétron que se propaga do átomo absorvedor até o átomo espalhador (Γ^0) onde sofre espalhamento através de τ e se propaga desse átomo espalhador até o átomo absorvedor original através de Γ^0 . Ou seja, $\Gamma^0 \mathcal{A}^0$ descreve todos os possíveis espalhamentos simples. $\Gamma^0 \mathcal{A}^0 \mathcal{A}^0$ representa o espalhamento múltiplo de segunda ordem, que envolve dois átomos ao redor do átomo absorvedor, e assim sucessivamente para as outras ordens. Como todos os espalhamentos devem ser considerados *a priori*, a equação (2.25) pode ser generalizada como

$$\Gamma = \Gamma_c + \sum_{i \neq 0} \Gamma_c \tau_i \Gamma_c + \sum_{\substack{i, j \neq 0 \\ i \neq j}} \Gamma_c \tau_i \Gamma_{i,j}^0 \tau_j \Gamma_c + \sum_{\substack{i, k \neq 0 \\ i \neq j \\ j \neq k}} \Gamma_c \tau_i \Gamma_{i,j}^0 \tau_j \Gamma_{j,k}^0 \tau_k \Gamma_c + \dots \quad (2.28)$$

onde Γ_c é o propagador entre o átomo absorvedor e algum átomo vizinho e Γ_{ij}^0 é o propagador entre os átomos i e j . As exclusões existentes nos somatórios garantem que os espalhamentos envolvem diferentes átomos. Cada termo de espalhamento inicia e

termina no átomo absorvedor, indicando apenas a existência de caminhos fechados. A

Fig. 21 ilustra os possíveis caminhos de espalhamentos.

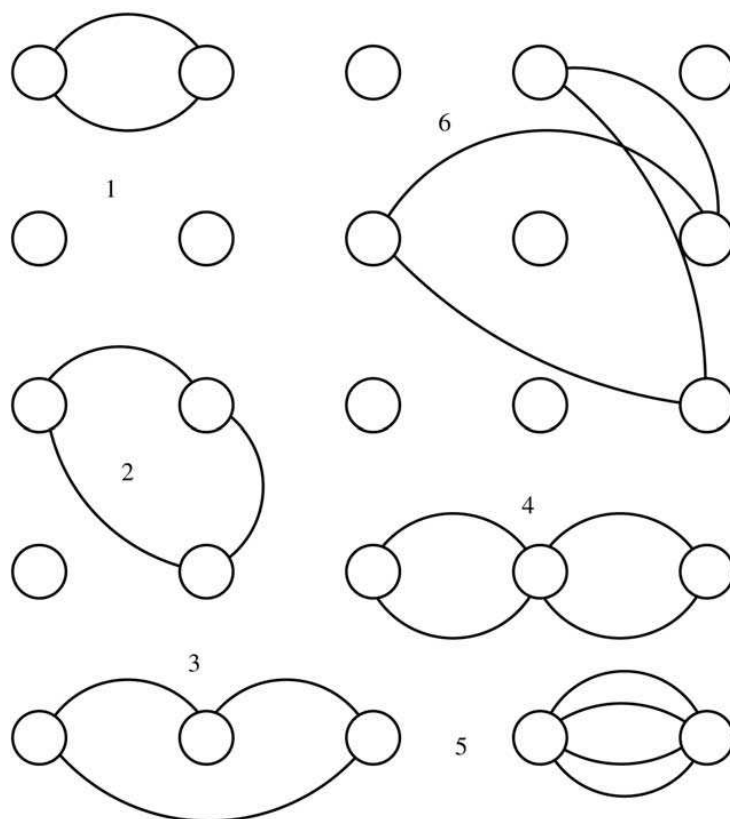


Fig. 21 – Plano de átomos mostrando diferentes tipos de caminhos de espalhamento. O caminho 1 indica um espalhamento simples, 2 e 3 são exemplos de caminhos de espalhamentos duplo e 4, 5 e 6 representam espalhamentos triplos. Os caminhos 3 e 4 são espalhamentos múltiplos colineares. Retirado de [78].

A teoria de espalhamento múltiplo formal baseada em métodos utilizando função de Green [79] e funções de onda [80] foi desenvolvida rapidamente após o trabalho de Sayers e colaboradores [73]. Entretanto, esses trabalhos não forneceram resultados com grande acurácia para camadas além dos primeiros vizinhos [68]. Zabinsky e colaboradores [75] demonstraram que teorias que consideram espalhamentos múltiplos até uma baixa ordem ou com todas as ordens possíveis não são completamente

satisfatórias. Rehr e Albers [66] propuseram um método baseado em uma representação separável com convergência rápida do propagador de fotoelétron obtido da teoria de espalhamento múltiplo que produz cálculos com grande acurácia, rápidos e para qualquer caminho de espalhamento múltiplo. Nesse método, a contribuição de espalhamento múltiplo de ondas curvas pode ser calculada através de um formalismo eficiente similar àquele utilizado na aproximação de ondas planas, mas com amplitudes de espalhamento substituídas por matrizes de espalhamento dependentes da distância, que agem como fatores de espalhamento efetivos. Essa teoria fornece um tratamento unificado para os regimes de EXAFS e de XANES, sendo amplamente utilizada atualmente.

Uma grande vantagem da técnica XAS é a possibilidade de obter informações estruturais e eletrônicas para condições *in situ*. Pode-se, por exemplo, acompanhar a evolução das propriedades estruturais e eletrônicas em torno de um átomo específico durante uma reação.

Com relação aos experimentos de XAS, a medida pode ser feita de três modos: transmissão, fluorescência ou por contagens de elétrons. Será destacado o modo de transmissão, que foi utilizado em todo o trabalho.

A detecção no modo transmissão ocorre com o auxílio de câmaras de ionização localizadas antes e após a amostra. A câmara de ionização possui um gás confinado e dois eletrodos condutores. O feixe de raios x ioniza o gás existente ao percorrer a câmara. Com a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos, são coletadas as cargas geradas na ionização. A corrente detectada será proporcional à intensidade do feixe de fótons que percorre a câmara. O gás utilizado é escolhido de acordo com a maior eficiência apresentada, que depende do intervalo em energia usado na medida. Para altas energias do fóton incidente ($h\nu > 10$ keV) utiliza-se Ar, para energias

intermediárias ($5 \text{ keV} < h\nu < 10 \text{ keV}$) N_2 ou ar e para baixas energias ($h\nu < 5 \text{ keV}$), He [56].

A técnica de absorção de raios x pode ser realizada no modo dispersivo (DXAS - *Dispersive X-Ray Absorption Spectroscopy*). Nesse caso, é utilizado um monocromador constituído de um cristal curvo, o qual permite a obtenção de um feixe policromático, com uma largura em energia suficiente para a medida simultânea do coeficiente de absorção em todas as energias de um espectro de absorção completo [9,81]. Dessa forma são realizadas medidas de absorção com resolução temporal. O ângulo incidente varia continuamente ao longo do cristal do monocromador e fornece uma troca contínua da energia dos fótons refletidos pela Lei de Bragg. O monocromador seleciona uma largura de energia da ordem de algumas centenas de eV da luz branca de uma fonte de luz síncrotron e focaliza na posição da amostra. É utilizado um detector CCD (do inglês *charge-coupled detector*) sensível à posição refrigerado por nitrogênio líquido. O desenho da linha DXAS do LNLS é mostrado na Fig. 22. Com a técnica DXAS, que será utilizada nesse trabalho, é possível realizar medidas de XAS *in situ* com resolução temporal, o que é de fundamental importância para estudos em catálise.

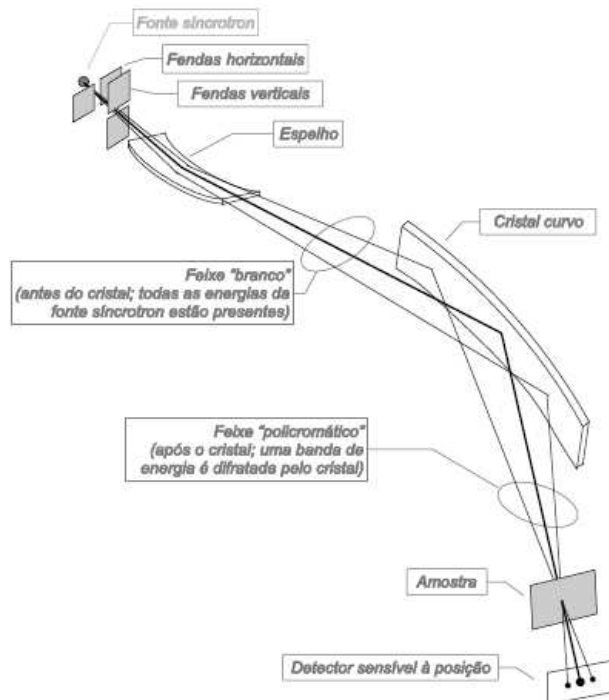


Fig. 22 – Desenho esquemático da linha de XAS dispersivo (DXAS) do LNLS. A linha consiste de um conjunto de fendas, espelho focalizante, monocromador (cristal curvo), porta amostra e detector sensível a posição [81].

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) [82-84] é amplamente utilizada para estudo de nanossistemas devido às importantes informações obtidas sobre distribuição de tamanho, distância entre planos atômicos, morfologia, imagens de alta resolução e caracterização de defeitos, dentre outras.

Em um microscópio de TEM uma amostra fina é iluminada por um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme, a fim de se obter imagens da estrutura microscópica, ou da própria estrutura cristalina, a partir do feixe transmitido. O feixe

transmitido é observado em uma tela fluorescente colocada após a amostra. Como o comprimento de onda associado aos elétrons para as tensões normalmente utilizadas na técnica TEM é pequeno ($\lambda = 0,0205 \text{ \AA}$ para tensão de $U = 300 \text{ kV}$), a técnica permite obter imagens de alta resolução (tipicamente resolução pontual de 1-2 \AA). Para tensões de operação menores, a técnica é empregada para outros fins, como por exemplo, medida da distribuição de tamanho de um conjunto de nanopartículas.

Ao passar pela amostra, o feixe de elétrons sofre espalhamentos elásticos e inelásticos (Fig. 23). O espalhamento elástico é resultante da interação dos elétrons com o potencial coulombiano efetivo dos núcleos atômicos da amostra, podendo ser coerente ou incoerente. No espalhamento inelástico, há a interação do feixe de elétrons com os elétrons da amostra, o que causa perda de energia dos elétrons incidentes. Em decorrência dessa interação, 3 tipos básicos de contraste podem ser gerados (contraste massa-espessura, contraste de difração e contraste de fase). Para as medidas de HRTEM foi utilizado o contraste de fase, o qual é originado devido a uma mudança no potencial interno médio em diferentes constituintes da amostra. Isso causa uma mudança de fase no feixe de elétrons ao atravessar diferentes regiões da amostra.

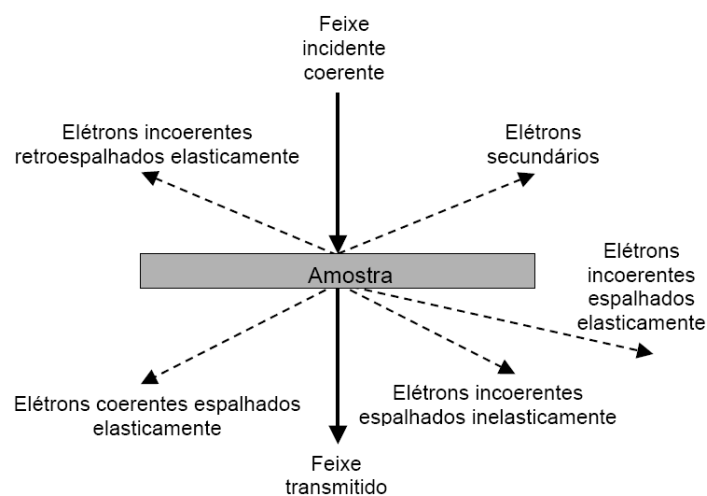


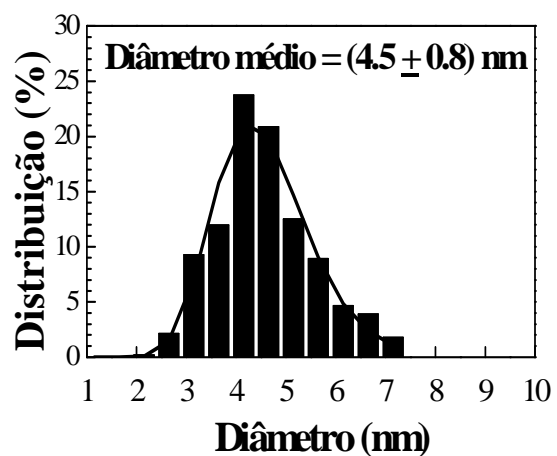
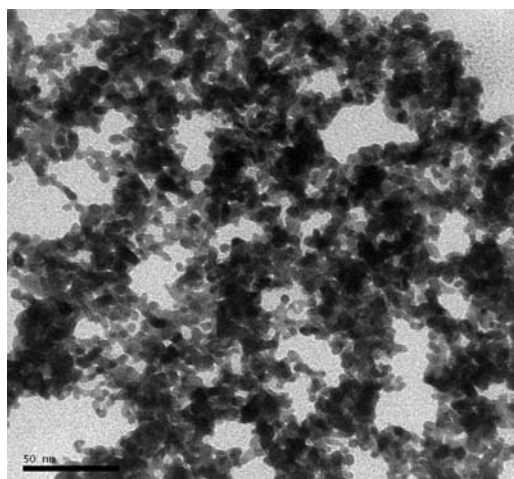
Fig. 23 – Ilustração dos processos que ocorrem quando um feixe de elétrons atravessa uma amostra fina [82].

2.5 Preparação e caracterização das amostras por TEM

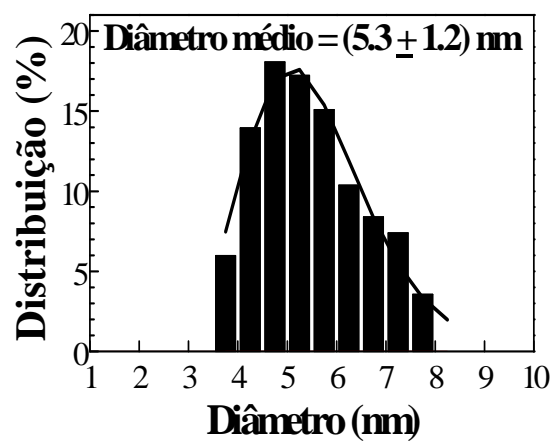
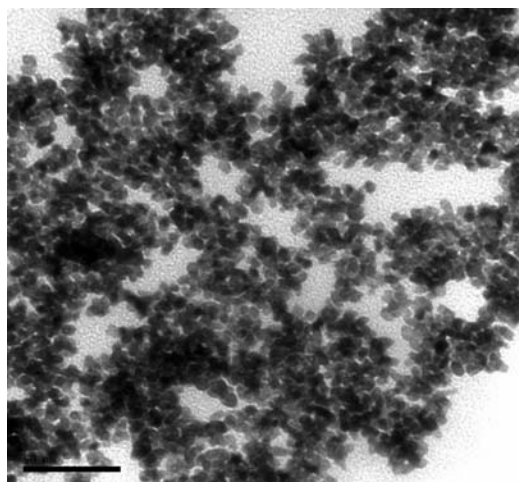
Nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5, 0,3$ ou 0) foram preparadas através dos precursores $Pt_2(dba)_3$ ($dba =$ dibenzilidenoacetona) e $Pd(acac)_2$ ($acac =$ acetilacetato) e do líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazolium hexafluorofosfato ($BMIPF_6$). Os detalhes da preparação foram anteriormente descritos [12,19-21].

As nanopartículas foram analisadas através da técnica de TEM. As medidas foram realizadas com tensão de 80 kV no microscópio JEOL JEM-1200 ExII do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Para as medidas, uma gota das nanopartículas dispersas em acetona foi depositada sobre uma grade de cobre coberta por um filme de carbono. Através das medidas foi possível obter o diâmetro médio das nanopartículas para diferentes composições, conforme mostrado na Fig. 24. Os histogramas foram obtidos através da contagem de 250 partículas (500 contagens) escolhidas em uma área arbitrária das microscopias. O ajuste do histograma foi realizado através de uma função lognormal para a distribuição de diâmetro das nanopartículas. O diâmetro médio possui fraca dependência com a composição das nanopartículas, com um valor de aproximadamente 4,5 nm. Isso é esperado uma vez que os raios atômicos da Pt e do Pd são bastante próximos (diferença de 4%) [85].

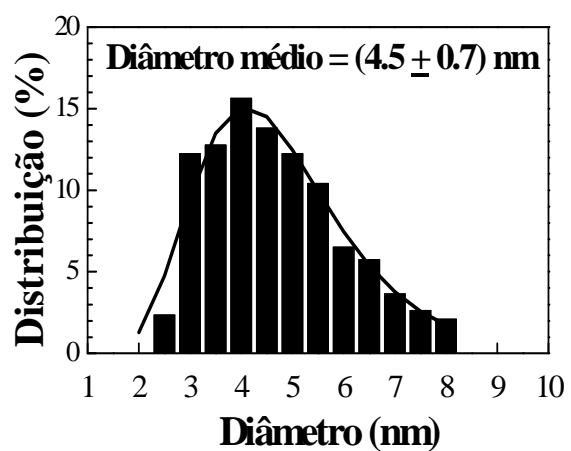
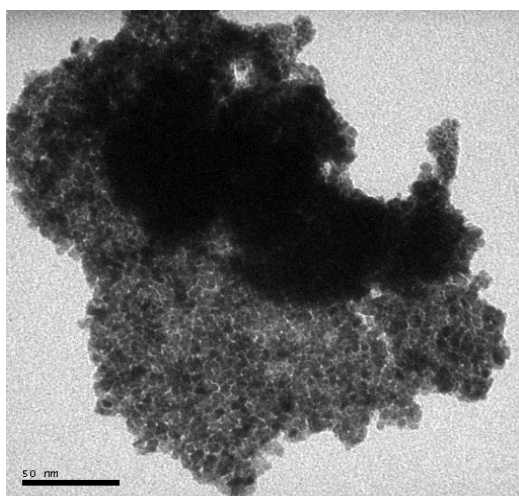
$x = 1$



$x = 0,7$



$x = 0,5$



$$x = 0,3$$

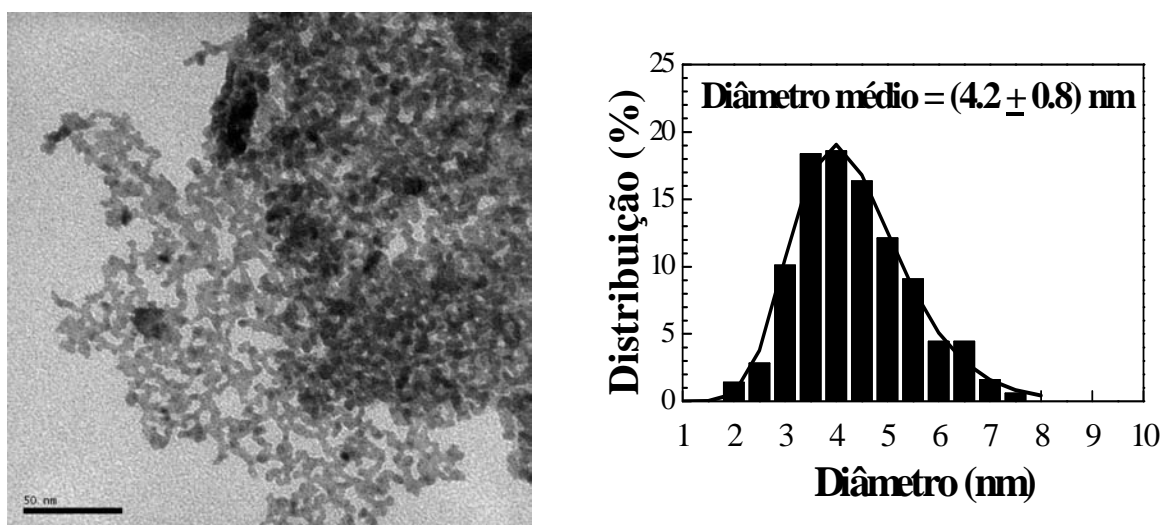
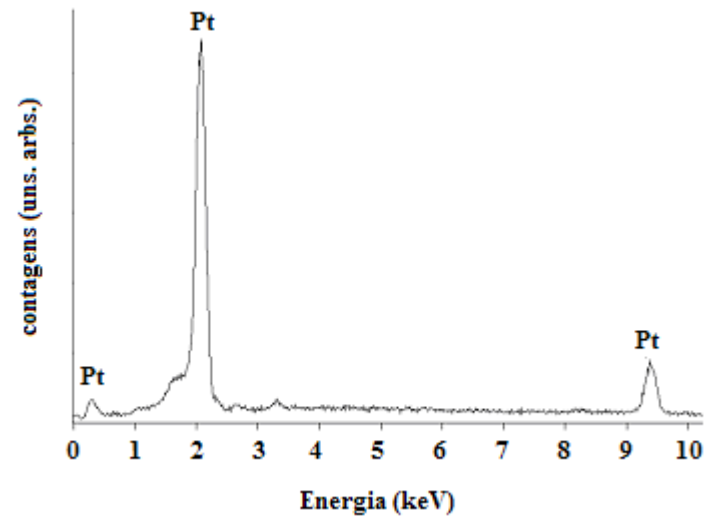
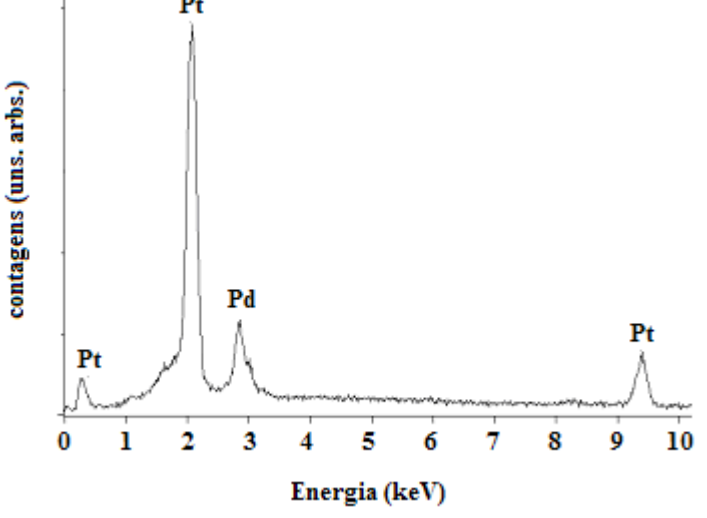


Fig. 24 – Imagem de TEM e o respectivo histograma para nanopartículas de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$). A linha contínua no histograma representa a função monomodal utilizada para ajustar a distribuição de diâmetros das nanopartículas.

A composição foi confirmada através de medidas de EDS (do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). A tabela 1 apresenta as medidas de EDS e o resultado do cálculo da concentração atômica para as respectivas composições. Nos próximos capítulos, serão apresentadas medidas *in situ* e *ex situ* das nanopartículas de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 1, 0,7, 0,5, 0,3$ ou 0) submetidas a processos de redução e de sulfetação na célula reacional descrita em [10] e a tratamentos térmicos em vácuo.

x	Medida EDS	Concentração atômica
1	 <p>The EDS spectrum for x=1 shows three peaks labeled 'Pt'. The first peak is at approximately 0.5 keV, the second (largest) is at approximately 2.2 keV, and the third is at approximately 9.5 keV. The x-axis is labeled 'Energia (keV)' and ranges from 0 to 10. The y-axis is labeled 'contagens (uns. arbs.)'.</p>	Pt = $(100 \pm 4)\%$
0,7	 <p>The EDS spectrum for x=0.7 shows four peaks. Three are labeled 'Pt' at approximately 0.5, 2.2, and 9.5 keV. The fourth peak is labeled 'Pd' at approximately 2.8 keV. The x-axis is labeled 'Energia (keV)' and ranges from 0 to 10. The y-axis is labeled 'contagens (uns. arbs.)'.</p>	Pt = $(67 \pm 3)\%$ Pd = $(33 \pm 2)\%$

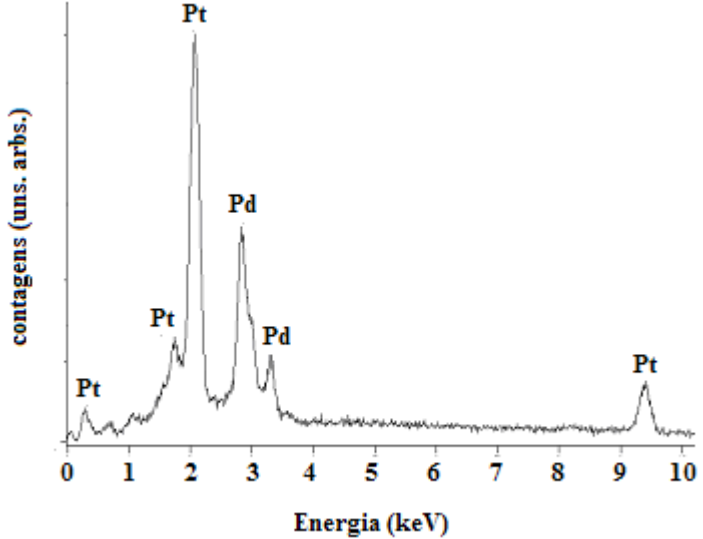
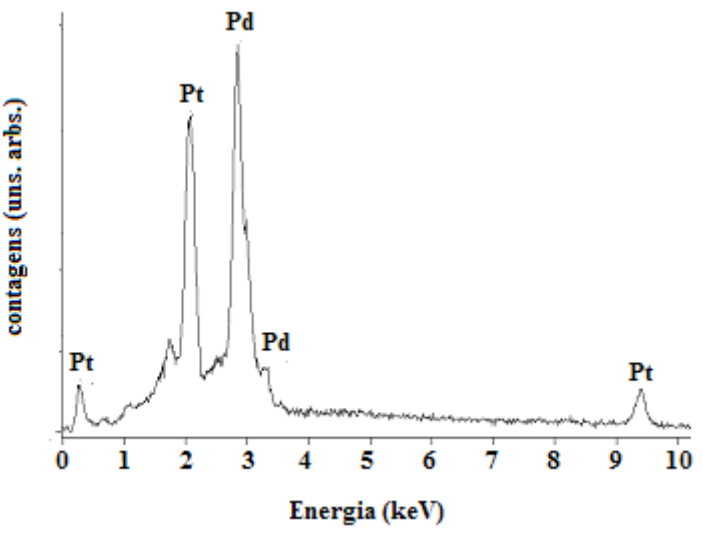
0,5		<p>Pt = $(54 \pm 2)\%$</p> <p>Pd = $(46 \pm 3)\%$</p>
0,3		<p>Pt = $(27 \pm 2)\%$</p> <p>Pd = $(73 \pm 1)\%$</p>

Tabela 1 – Medidas de EDS para nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$) e o resultado do cálculo da respectiva concentração atômica.

2.6 Descrição experimental

As amostras foram analisadas através das técnicas de XAS *in situ*, DXAS *in situ*, XAS *ex situ*, XPS e de HRTEM. As medidas de XAS *in situ* foram realizadas na linha de luz XAFS1 do LNLS (Campinas – SP) [86] e na borda L_3 da Pt. Foi utilizado um

monocromador de Si (111) do tipo *channel-cut* [86] e três câmaras de ionização preenchidas com Ar. Uma folha de Pt padrão foi utilizada para calibração do monocromador. As medidas foram realizadas no intervalo entre 11.440 e 12.200 eV com um passo em energia de 2 eV e durante 2s/ponto. Entre duas e quatro varreduras foram feitas com o intuito de aumentar a razão sinal/ruído da medida.

Para estudo da densidade de lacunas na banda *5d* da Pt, segundo método descrito no Apêndice A, também foi utilizada a linha de luz XAFS1 do LNLS [86]. Porém, as medidas de XANES *in situ* foram realizadas nas bordas L_2 e L_3 da Pt. Foi utilizado um monocromador de Si (220) do tipo *channel-cut* [86]. As medidas foram realizadas no intervalo entre 11.450 e 11.700 eV com um passo em energia de 0,5 eV e durante 2s/ponto para a borda L_3 . Para a borda L_2 , foi utilizado um intervalo de medida entre 13.230 e 13.360 eV com um passo em energia de 0,6 eV e durante 2s/ponto.

As medidas de XAS *ex situ* na borda K do Pd foram realizadas na linha de luz XAFS do Laboratório de Luz Síncrotron ELETTRA (Trieste – Itália). Foi utilizado um monocromador de cristal duplo de Si (311) e três câmaras de ionização preenchidas com Ar. Uma folha de Pd padrão foi utilizada para calibração do monocromador. As medidas foram realizadas no intervalo entre 24.150 e 25.400 eV com um passo em energia de 2 eV e durante 1s/ponto. Entre duas e quatro varreduras foram feitas com o intuito de aumentar a razão sinal/ruído da medida.

As medidas DXAS *in situ* foram realizadas durante os processos de redução e subsequente sulfetação na linha de luz DXAS do LNLS [81]. As medidas DXAS *in situ* também possibilitam obter informações a respeito da cinética desses processos. Foi utilizado como monocromador um cristal curvo de Si (111). O feixe é focado de forma a incidir sobre uma área na amostra menor do que 200 μm (plano horizontal) x 500 μm (plano vertical). O detector utilizado foi uma câmara CCD sensível a posição. A

amostra, dentro da célula reacional, foi posicionada no ponto focal do feixe de raios x. As medidas foram feitas, na borda L_3 da Pt, com resolução temporal de 100 ms. Cada espectro foi adquirido a cada 18 s, durante 3 s por espectro.

As medidas de XPS foram realizadas na linha de luz SXS do LNLS [52]. Utilizou-se um monocromador constituído por um cristal duplo de InSb (111). O feixe de fótons incidiu na amostra com energia fixa e igual a 1.840 eV. Um analisador de elétrons hemisférico HMA (*Physical Electronics*, modelo 10-360) foi utilizado com energia de passagem de 23,5 eV. As medidas foram realizadas com passo em energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de dados de 500 ms por ponto. A pressão da câmara de análise foi mantida em $1,3 \times 10^{-9}$ mbar. A resolução em energia estimada foi de 0,6 eV. A calibração da energia do feixe de fótons incidente foi realizada através de medida na borda K do Si (1.839 eV). Adicionalmente, a análise de uma folha de Ag foi utilizada para calibrar a energia do analisador de elétrons. O pico $3d_{5/2}$ da Ag possui energia de ligação de 368,3 eV [87]. O sinal do pico de C 1s, existente na superfície das amostras, serviu como calibração interna, com o intuito de calibrar devido a possíveis efeitos de carregamento. O valor da energia de ligação do C 1s utilizado foi de 284,5 eV [87]. As medidas foram realizadas em uma geometria com ângulo de saída dos elétrons de 45°.

Também foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados com radiação Síncrotron de energia variável (SXPS – *Synchrotron X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) na linha de luz SXS [52] do LNLS. Foi utilizado o mesmo aparato experimental descrito para as medidas de XPS, porém os espectros foram coletados para as energias de fóton incidentes de $h\nu = 1.840$ eV e 2.800 eV. A resolução em energia estimada foi de 0,6 eV ($h\nu = 1.840$ eV) e 0,9 eV ($h\nu = 2.800$ eV). A calibração da energia do feixe de fótons incidente foi realizada através de medida na borda K do Si (1.839 eV) e L_1 do Mo (2.866 eV). Como as medidas com energia de fóton variável

envolveram aquecimento em vácuo, o pó das nanopartículas foi depositado sobre um porta-amostra de cobre.

As medidas de HRTEM foram realizadas no microscópio de 300 kV JEOL JEM-3010 URP do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS. Para as medidas, uma gota das nanopartículas dispersas em acetona foi depositada sobre uma grade de cobre coberta por um filme de carbono. As imagens foram analisadas através do *software* Gatan Digital Micrograph, a partir do qual é possível obter a transformada de Fourier das imagens.

Para realização das medidas de XPD, foi utilizado o aparato experimental pertencente ao Grupo de Física de Superfícies do IFGW – Unicamp e localizado no LNLS [63]. Para realização das medidas, é necessário ambiente de ultra alto vácuo (da ordem de 10^{-10} mbar) para garantir a ausência de contaminantes na superfície da amostra. Essa verificação foi feita através de medidas de XPS. O regime de ultra alto vácuo é obtido com auxílio de bombas mecânicas, turbomoleculares, iônica e sublimadora de Ti. O aparato também possibilita a realização de desbastamento iônico para limpeza da superfície da amostra e medidas de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED – *Low Energy Electron Diffraction*) [2], a qual serve para verificação da qualidade cristalina da superfície a ser estudada. O sistema possui ainda três evaporadoras tipo Epitaxia de Feixe Molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) [88] para crescimento de filmes sobre substratos. O analisador de elétrons hemisférico HMA utilizado (Omicron EA125HR) possui alta resolução angular ($< 1,0^\circ$) e está montado com geometria fixa. O manipulador de amostras é robusto e possui cinco graus de liberdade (x , y , z , θ (ângulo polar), φ (ângulo azimutal)). É possível também a realização de aquecimento *in situ* da amostra. Para as medidas de XPS, foi utilizada uma fonte de raios x convencional de Al K α ($h\nu = 1.486,6$ eV). Essa fonte faz um ângulo de 90° em

relação ao eixo do analisador de elétrons. Em todas as medidas de XPS foi utilizada uma energia de passagem de 20 eV e passo de 0,1 eV. O tempo de aquisição de dados foi de 200 ms por ponto. As medidas de XPD foram realizadas no modo de varredura angular com a energia do fóton incidente fixa. Para as medidas de XPD, foi utilizada energia de passagem de 30 eV e o passo escolhido foi de 0,3 eV. O tempo de aquisição de dados foi de tipicamente 1 s por ponto. O ângulo sólido de aceitação do analisador foi de aproximadamente 1,0°. A pressão utilizada durante as medidas foi de 5×10^{-10} mbar.

2.7 Análise de dados

O sinal de EXAFS $\chi(k)$ das medidas de XAS foi extraído e realizada a transformada de Fourier utilizando uma janela do tipo Kaiser-Bessel [9]. Para as medidas na borda L_3 da Pt, o intervalo no espaço k escolhido para a realização da TF foi de $\Delta k = 8,1 \text{ \AA}^{-1}$. Para a borda K do Pd, foi utilizado intervalo de $\Delta k = 8,0 \text{ \AA}^{-1}$. Para as medidas DXAS na borda L_3 da Pt, o intervalo no espaço k utilizado para a realização da TF foi de $\Delta k = 7,0 \text{ \AA}^{-1}$. No cálculo da amplitude e deslocamento de fase dos espalhamentos utilizou-se um cluster de átomos de raio 10 \AA , gerado a partir da estrutura cristalina fcc da Pt. Para as nanopartículas bimetálicas, os átomos de Pd foram inseridos *ad-hoc*, substituindo os átomos de Pt, de forma a ser respeitada a composição da nanopartícula (valor de x). Os átomos de Pt e de Pd não possuíam uma posição específica, como aquelas mostradas na Fig. 3, dentro do cluster utilizado. Todos os ajustes foram realizados no espaço R , com uso de espalhamentos simples e múltiplos, e com o valor de S_0^2 de 0,84 para a Pt (obtido do ajuste do padrão de Pt) e de 0,82 para o Pd (obtido do ajuste do padrão de Pd). Também foi considerado o ajuste do fundo das

medidas na TF. Em alguns casos, foi necessário utilizar a expansão de cumulantes [9]. Tipicamente, os valores encontrados para os cumulantes c_3 e c_4 ficaram em torno de 10^{-4} e foi necessário o uso de dois a três cumulantes para os espalhamentos da esfera de coordenação. Para o ajuste, inicialmente utilizou-se uma janela no espaço R incluindo os picos referentes aos primeiros vizinhos. Nesse caso, considerando que a distância Pt-Pt e Pt-Pd é essencialmente a mesma, o primeiro modelo proposto consistiu na utilização de desordem estrutural e fator de Debye-Waller iguais para os espalhamentos Pt-Pt e Pt-Pd. Em um estágio posterior, esse vínculo foi desfeito e o modelo, assim, aperfeiçoado. Em cada ajuste, o número de variáveis livres (parâmetros utilizados como variáveis no ajuste) foi mantido menor do que o número de medidas independentes, conforme explicado em [89]. A qualidade do ajuste foi verificada através do fator \mathfrak{R} da simulação, definido como

$$\mathfrak{R} = \sum_{i=1}^{N_{pts}} \frac{[\text{Im}(\chi_{dat}(R_i) - \chi_{the}(R_i))]^2 + [\text{Re}(\chi_{dat}(R_i) - \chi_{the}(R_i))]^2}{[\text{Im}(\chi_{dat}(R_i))]^2 + [\text{Re}(\chi_{dat}(R_i))]^2} \quad (2.29)$$

onde N_{pts} é o número de pontos existentes no intervalo utilizado no ajuste. $\text{Im}(\chi)$ e $\text{Re}(\chi)$ indicam a parte imaginária e real do sinal de EXAFS, respectivamente. O índice *dat* denota o sinal de EXAFS medido e o índice *the*, o calculado. O fator \mathfrak{R} é uma medida do desvio absoluto entre o dado e a teoria e indica a qualidade do ajuste, sendo melhor para menores valores. Para esse tipo de ajuste, um fator \mathfrak{R} menor que 0,02 é considerado um ajuste excelente, entre 0,02 e 0,03 um ajuste bom, entre 0,03 e 0,05 um ajuste razoável e, finalmente, acima de 0,05 um ajuste ruim. Quando o ajuste apresentou-se satisfatório (fator \mathfrak{R} baixo), a janela no espaço R foi ampliada e novos espalhamentos foram incluídos.

Os dados de XPS foram ajustados através do programa XPSPEAK 4.1. Utilizou-se um fundo do tipo Shirley [1] e os picos considerados uma função com contribuição

Lorentziana de 25% e Gaussiana de 75%. Para as medidas de SXPS, realizadas em outro tempo de linha, utilizou-se uma função com contribuição Lorentziana de 20% e Gaussiana de 80%. O pico medido em XPS é resultado da convolução da componente proveniente da fonte de excitação (função Lorentziana para raios x convencionais e Gaussiana para radiação síncrotron) com a largura natural da linha do pico de fotoemissão (Lorentziana), convoluída com a resolução do analisador de elétrons (Gaussiana). Essa convolução é representada pela função Voigth. Não foi empregada uma análise com a função Voigth nesse trabalho porque, para o tipo de análise realizada, o método simplificado utilizado produz essencialmente os mesmos resultados daqueles obtidos pela análise com uma função Voigth. A largura total à meia altura (*FWHM – Full Width at Half Maximum*) variou 0,6 eV em torno dos valores típicos correspondentes para diferentes casos.

Para estudo estrutural da superfície por XPD, foram realizadas simulações através do código MSCD [65]. Em todos os casos analisados nesse trabalho, as simulações foram feitas com uso de dois domínios da mesma terminação rotados de 60°.

Capítulo 3

Interação das nanopartículas de Pt-Pd com enxofre

Neste capítulo, serão descritos os resultados obtidos sobre a interação das nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5, 0,3$ ou 0) com enxofre. Será analisada a tendência de envenenamento por enxofre desses catalisadores através da técnica de XAS e DXAS *in situ* e XAS *ex situ*.

3.1 Medidas *in situ*

3.1.1. Dependência do processo de redução de PtO_2 com o fluxo de H_2

Neste estudo foram investigadas as condições necessárias para ocorrer a redução completa de nanopartículas de PtO_2 sujeitas a processos de redução a $150\text{ }^\circ\text{C}$, com diferentes porcentagens de H_2 no fluxo redutor, e sua interação com enxofre.

As pastilhas foram inicialmente aquecidas até a temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de He de $\sim 13\text{ cm}^3/\text{min}$. Depois de atingir a temperatura desejada, o sistema permaneceu em atmosfera de He durante 20 min. Ao final dessa etapa, foi introduzido H_2 de forma a iniciar o processo de redução. A redução ocorreu com um fluxo total de $\sim 78\%$ He ($13\text{ cm}^3/\text{min}$) + 22% H_2 ($4\text{ cm}^3/\text{min}$) durante 20 min. Com a redução realizada, e na mesma temperatura, o sistema foi submetido à interação com enxofre na forma de H_2S . Esta etapa do processo é denominada de sulfetação. A sulfetação foi realizada com a passagem pela amostra de $\sim 75\%$ He ($13\text{ cm}^3/\text{min}$) + 21%

H_2 ($4 \text{ cm}^3/\text{min}$) + 4% H_2S ($0,7 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 30 min na temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Depois do sistema ter sido submetido à sulfetação, ele foi resfriado até a temperatura ambiente sob fluxo de He. Ao final de cada uma das etapas descritas, foram realizadas medidas de XAS *in situ* na borda L_3 da Pt.

A Fig. 25 mostra o sinal de EXAFS $\chi(k)$ na parte (i) e a correspondente transformada de Fourier (TF) na parte (ii). Os pontos representam a medida e a linha, o melhor ajuste dos dados obtido.

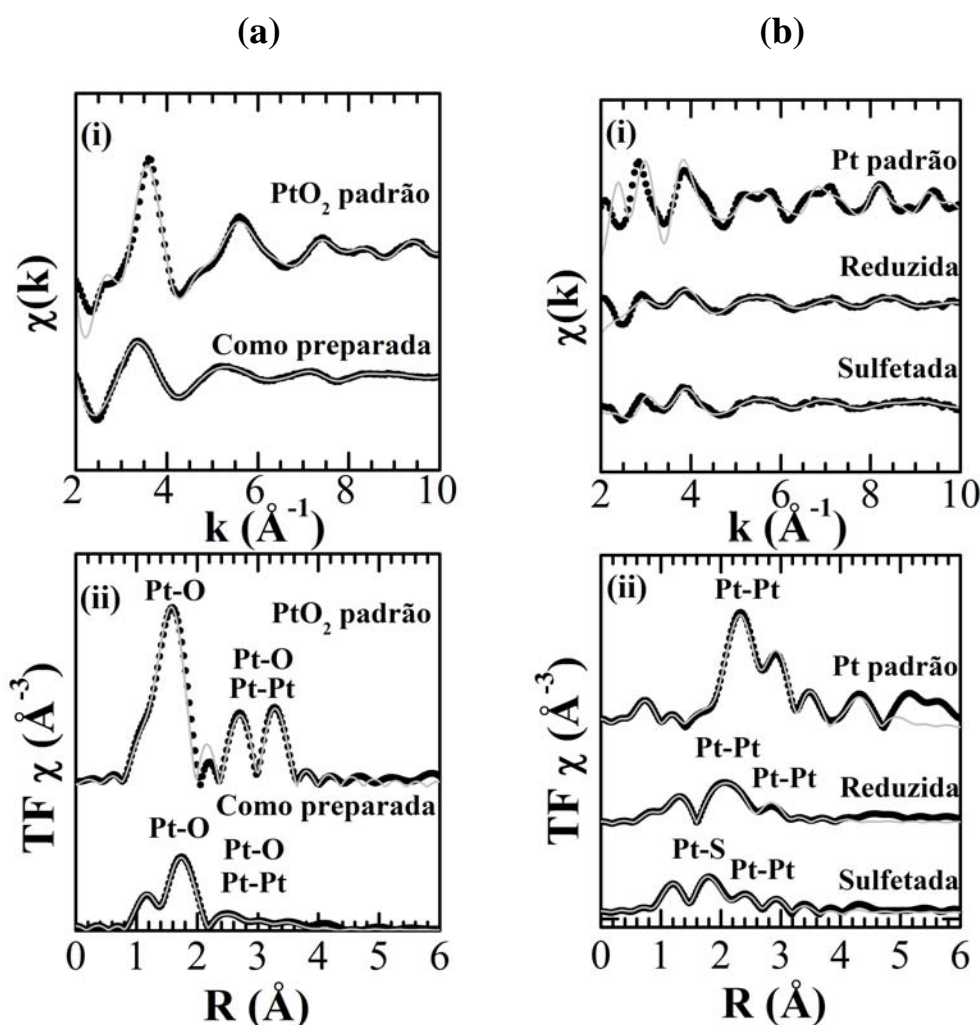


Fig. 25 – (i) Sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt para nanopartículas de Pt e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada e (b) reduzida e sulfetada a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.

O sinal de EXAFS da amostra como preparada é similar ao padrão de PtO₂, com um amortecimento das oscilações. Após redução em atmosfera de H₂ a T = 150 °C, o sinal de EXAFS é similar ao da Pt padrão, onde a assinatura característica fcc pode ser encontrada nas nanopartículas. Após sulfetação, o sinal de EXAFS demonstra bastante similaridade com aquele obtido após a redução.

O primeiro pico na TF do padrão de PtO₂ corresponde a átomos de oxigênio na esfera de coordenação. A contribuição de espalhamentos com átomos de Pt ocorre em $R \approx 3 \text{ \AA}$, onde existe a presença de átomos de Pt e O. A TF da amostra como preparada possui picos similares, relacionados ao espalhamento Pt-O. Existe um espalhamento em $R \approx 1,8 \text{ \AA}$ devido a presença de um elemento leve. Esse elemento é provavelmente flúor, uma vez que o pico correspondente ao F 1s foi observado nas medidas de XPS (não mostradas aqui). Por esse motivo, todos os ajustes foram feitos considerando também um espalhamento Pt-F.

O código IFEFFIT, utilizado para realização dos ajustes da TF, fornece o fator \mathfrak{R} da simulação (tabela 2). O fator \mathfrak{R} obtido tipicamente variou entre 0,0024 e 0,009, o que demonstra a boa qualidade dos ajustes realizados. A tabela 2 apresenta os parâmetros obtidos do processo de ajuste referentes à esfera de coordenação.

A distância Pt-O obtida para a amostra como preparada ($2,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$) é bastante próxima àquela encontrada no padrão de PtO₂. Após a redução, há uma importante contração da distância metal-metal de $3,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$ para $2,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Os valores de R obtidos para o espalhamento Pt-Pt são próximos àqueles encontrados para o padrão de PtO₂ na amostra como preparada e à Pt metálica na amostra reduzida.

Amostra	Par	N	R (Å)	σ^2 (10^{-2} Å ²)
Inicial	Pt-Pt	$1,6 \pm 0,2$	$3,13 \pm 0,01$	$0,6 \pm 0,1$
	Pt-O	$4,8 \pm 0,2$	$2,01 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,2$
	Pt-F	$1,3 \pm 0,1$	$1,79 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,05$
Reduzida	Pt-Pt	$5,1 \pm 0,3$	$2,85 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,05$
	Pt-F	$0,8 \pm 0,1$	$1,82 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,2$
Sulfetada	Pt-Pt	$7,4 \pm 0,5$	$2,69 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,1$
	Pt-S	$0,6 \pm 0,1$	$2,27 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,06$
	Pt-F	$0,4 \pm 0,1$	$1,73 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,2$

Tabela 2 - Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 150$ °C) e sulfetada ($T = 150$ °C).

Os valores do número de coordenação N demonstram o alto grau de oxidação das amostras na condição inicial ($N_{\text{Pt-O}} = 4,8 \pm 0,2$). Após redução da amostra a $T = 150$ °C, o número de coordenação $N_{\text{Pt-Pt}}$ aumenta de ($1,6 \pm 0,2$) para ($5,1 \pm 0,3$). Esse resultado mostra o efeito do processo de redução nas nanopartículas. Entretanto, considerando a existência de um elemento leve, conforme mostrado pelo espalhamento Pt-F em $1,74$ Å, observa-se que a redução a 150 °C não foi completamente eficiente nas

nanopartículas de Pt. Após a sulfetação, o número de coordenação do espalhamento Pt-Pt aumenta novamente, indicando o início de um processo de aglomeração das nanopartículas com o tratamento empregado. Para o espalhamento Pt-S, o número de coordenação é $(0,6 \pm 0,1)$, o que demonstra o baixo grau de sulfetação alcançado nas nanopartículas de Pt submetidas à sulfetação a 150 °C. Esse número significa que na média, a cada 10 átomos de Pt, 6 possuem 1 átomo de S como primeiro vizinho e os outros 4 átomos não possuem S na esfera de coordenação. Observa-se também que o fator de Debye-Waller para o espalhamento Pt-Pt aumentou consideravelmente após a sulfetação. Isso ocorre provavelmente devido a uma diminuição no termo de correlação do espalhamento Pt-Pt.

Com o intuito de reduzir completamente as nanopartículas de PtO₂ a T = 150 °C, foi estudada a dependência do processo de redução com a porcentagem de H₂ existente no fluxo redutor a 150 °C. Nesse caso, foram realizadas medidas DXAS *in situ* durante os processos de redução e subsequente sulfetação na borda L₃ da Pt.

A Fig. 26(a) mostra a evolução dos espectros DXAS na borda L₃ da Pt durante redução com fluxo de 55% H₂ + 45% He a 150 °C. Na parte (b) é apresentada a comparação entre o primeiro e o último espectro adquirido.

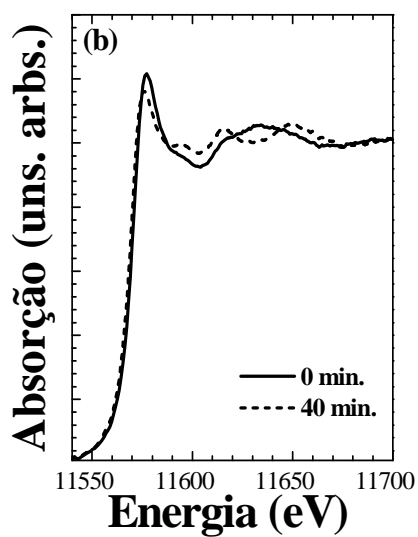
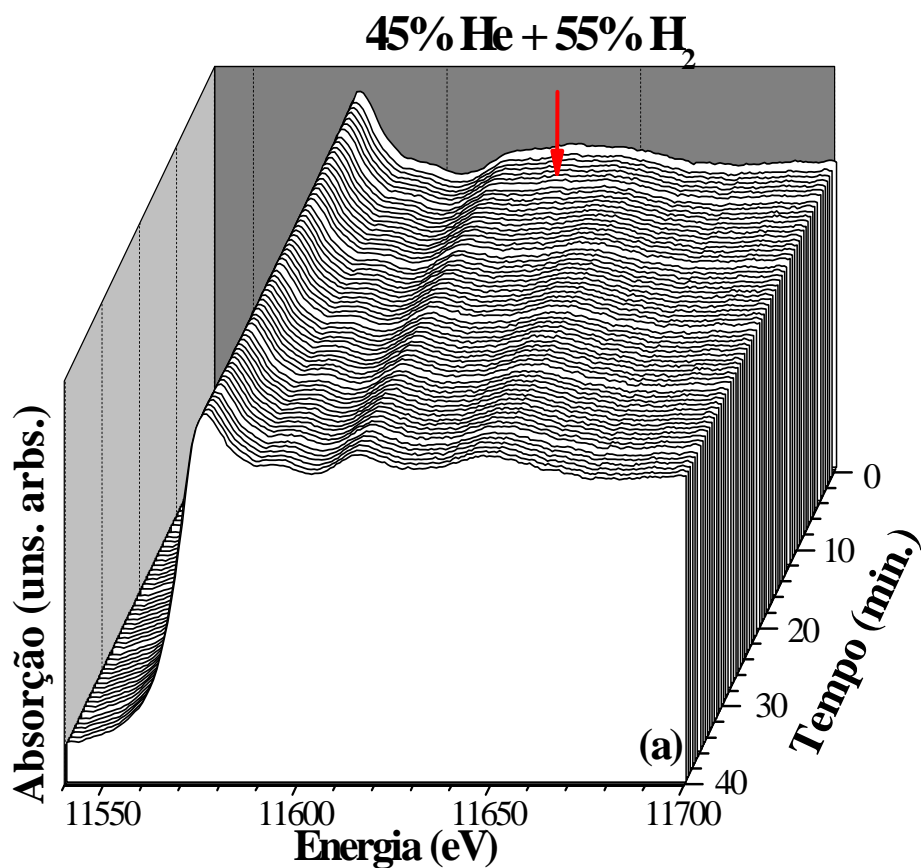


Fig. 26(a) - Evolução dos espectros DXAS na borda L₃ da Pt para nanopartículas de Pt submetidas ao processo de redução a 150 °C com 55% H₂ + 45% He. O eixo do tempo corresponde aos minutos transcorridos desde o início do processo de redução. A seta indica o desdobramento da oscilação existente em 11.625 eV. (b) Comparação entre o primeiro ($t = 0$ min) e último ($t = 40$ min) espectro medido.

O zero na escala de tempo está associado ao momento da introdução do fluxo redutor. Com o decorrer do tempo, existe uma mudança na oscilação existente em 11.625 eV na região de XANES. Essa oscilação sofre um desdobramento em outras duas, as quais são características da Pt no estado metálico. Como observa-se na parte (b), a amostra foi totalmente reduzida com um fluxo de 55% H₂ + 45% He a 150 °C. As medidas DXAS não são alteradas após 20 min do início do processo de redução. Misturas gasosas com uma porcentagem de H₂ menor do que 55% não reduzem completamente as nanopartículas estudadas na temperatura de 150 °C (medidas não mostradas aqui) durante o tempo de análise de 40 min.

A Fig. 27(a) mostra a evolução temporal das medidas DXAS para redução realizada com um fluxo de 100% H₂ a 150 °C. Existe um decréscimo da intensidade da borda de absorção (que corresponde a uma transição $2p \rightarrow 5d$) com o transcorrer do processo de redução. A diminuição do valor do coeficiente de absorção corresponde a um acréscimo no número de estados eletrônicos ocupados. A mudança representa a quebra de ligação química entre oxigênio e platina, onde ocorre a diminuição do número de oxidação da platina. Observa-se que existe uma mudança na oscilação em 11.625 eV da mesma forma que ocorreu anteriormente com o fluxo de 55% H₂ + 45% He. Nesse caso, as medidas não são alteradas após aproximadamente 10 minutos, sendo portanto um processo mais rápido do que o caso anterior. A comparação do primeiro e último espectro (Fig. 27(b)) ilustra claramente as mudanças ocorridas.

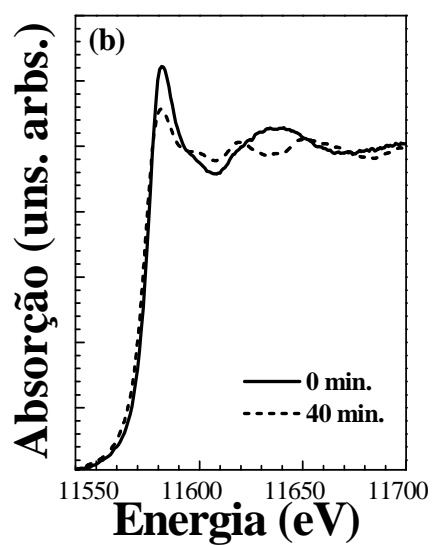
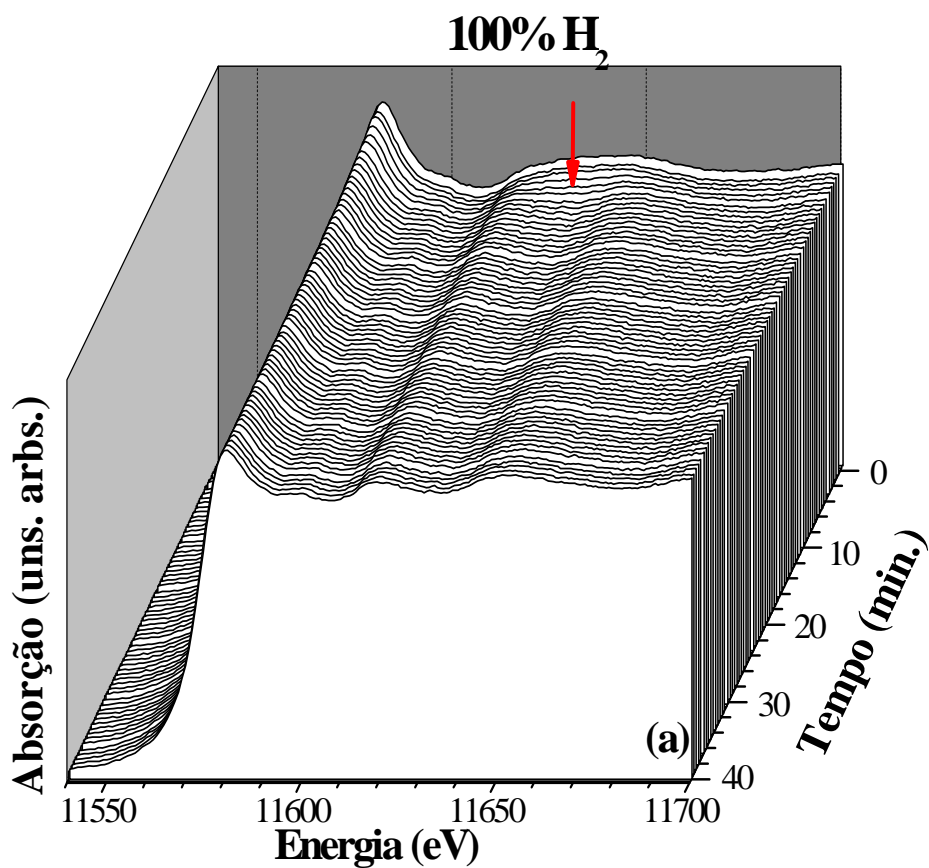


Fig. 27(a) - Evolução dos espectros DXAS na borda L₃ da Pt para nanopartículas de Pt submetidas ao processo de redução a 150 °C com 100% H₂. O eixo do tempo corresponde aos minutos transcorridos desde o início do processo de redução. A seta indica o desdobramento da oscilação existente em 11625 eV. (b) Comparação entre o primeiro ($t = 0$ min) e último ($t = 40$ min) espectro medido.

O perfil temporal da fração de Pt⁰ formada foi analisado através de uma combinação linear dos espectros medidos, dada por

$$\mu_{obs} = C_1 \cdot \mu^{+4} + C_2 \cdot \mu^0 \quad (3.1)$$

onde μ_{obs} , μ^{+4} e μ^0 representam o espectro DXAS medido em um tempo t , o primeiro espectro medido e a última aquisição, respectivamente. As constantes C_1 e C_2 são vinculadas por

$$C_1 + C_2 = 1 \quad (3.2)$$

Na Fig. 28, é apresentada a evolução da fração de Pt⁰ (parâmetro C_2 obtido da combinação linear) existente com o decorrer do tempo de exposição ao fluxo de 100% H₂ e 55% H₂ + 45% He. As curvas mostram que a cinética da redução é governada por uma lei exponencial no tempo nos dois casos. A constante de tempo da reação é 0,0033 s⁻¹ e 0,00092 s⁻¹ para fluxos com porcentagens de 100% H₂ e 55% H₂ + 45% He, respectivamente. Essa cinética é característica de uma reação de primeira ordem, conforme proposto na literatura [90]. O trabalho citado, porém, é válido para catalisadores de Pt suportados. Segundo nosso conhecimento não existem trabalhos sobre cinética de redução relacionados ao estudo de nanopartículas de Pt não suportadas.

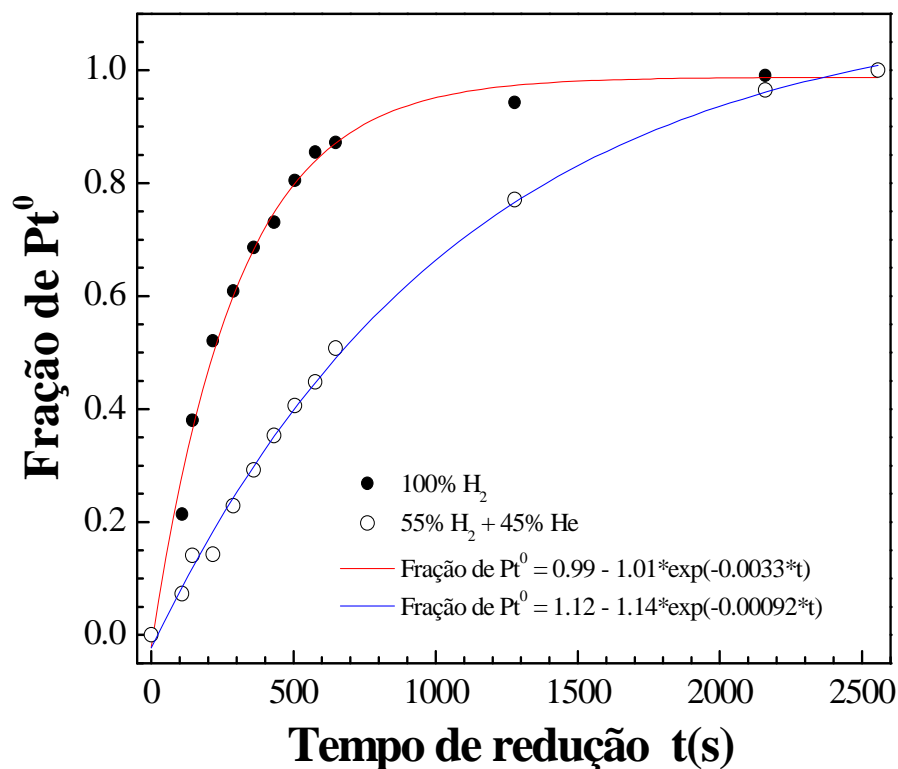


Fig. 28 – Evolução temporal da fração de Pt⁰ existente durante o processo de redução a 150 °C com 100% H₂. Os pontos representam os valores obtidos da combinação linear realizada. A linha corresponde ao ajuste exponencial nas medidas.

A Fig. 29 compara a transformada de Fourier das medidas DXAS a 150 °C com 100% H₂ em diferentes tempos. No início ($t = 0$ s), a TF mostra uma contribuição principal em $R = 2,0 \text{ \AA}$, a qual é devida ao espalhamento Pt-O. Durante o processo de redução, há o aparecimento de um pico em $R = 2,77 \text{ \AA}$, indicando o surgimento da ligação Pt-Pt. Simultaneamente, ocorre a diminuição do pico correspondente ao espalhamento Pt-O. Após 10 min não ocorrem mais alterações significativas na TF. A comparação da TF da última medida com a Pt metálica demonstra a redução completa das nanopartículas de Pt. Na parte (b) da figura, é mostrada a grande diferença existente na TF da primeira e última medida realizada durante o processo de redução. Além da posição do pico principal ser diferente, a TF para $t = 0$ s possui um amortecimento

maior se comparada com a TF de $t = 40$ min. Isso representa uma ordem cristalina de mais curto alcance para $t = 0$ min, a qual é um indicativo da existência de aglomeração das nanopartículas durante o processo de redução empregado. Esse comportamento de aglomeração está de acordo com aquele observado na literatura para nanopartículas de Pt, ao contrário do que ocorre para nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd onde o Pd evita a aglomeração [23,91].

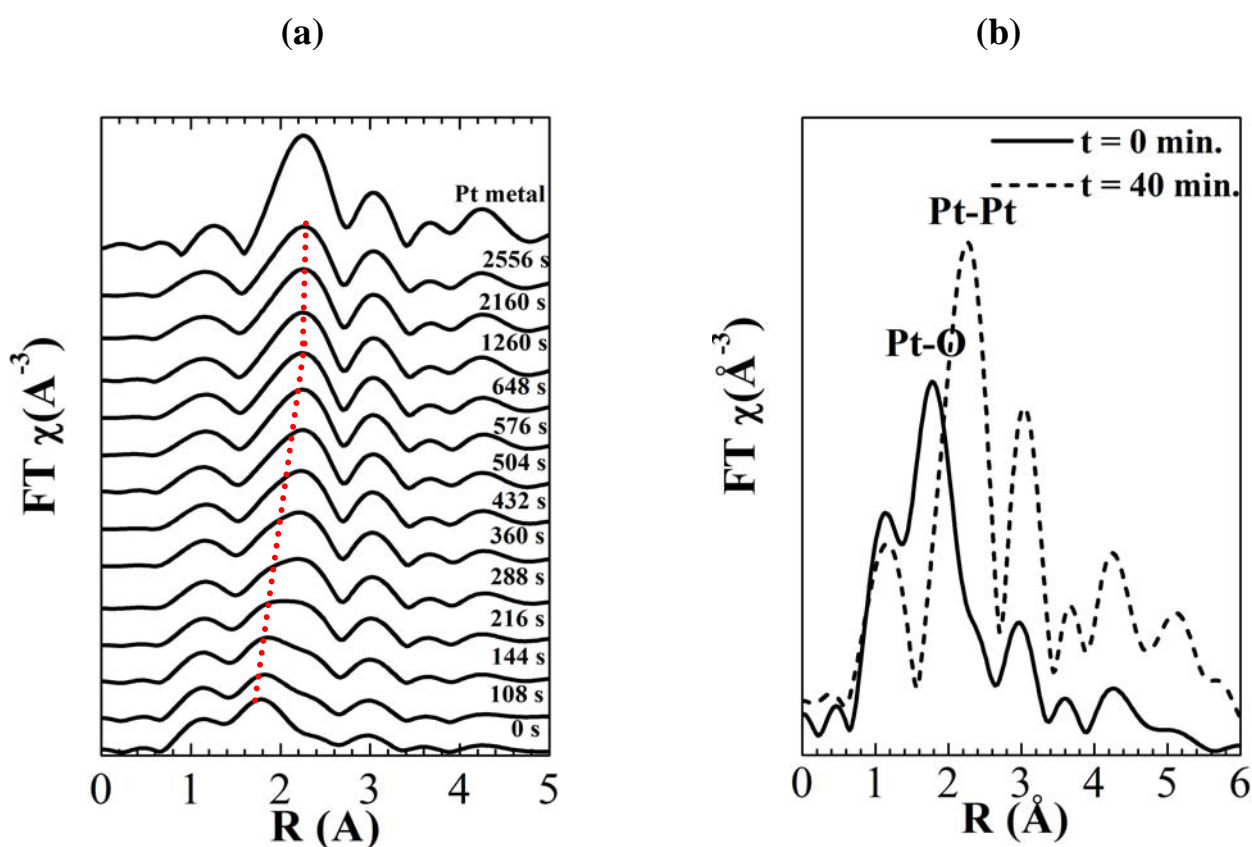


Fig. 29(a) – Transformada de Fourier TF das medidas DXAS de nanopartículas de Pt a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante processo de redução com 100% H_2 e o respectivo tempo. (b) Comparação entre a primeira (linha contínua) e última (linha tracejada) TF da amostra durante o processo de redução.

Em um trabalho existente na literatura [92], foi estudada a dependência com a temperatura do processo de redução com um fluxo de 100% de H_2 para nanopartículas

de Pt^{+2} suportadas ($[\text{Pt}^{+2}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ sobre SiO_2). Os autores concluíram, através de medidas de XANES dependente do tempo, que o sistema inicia a redução na temperatura de $175\text{ }^\circ\text{C}$. Esse resultado está de acordo com aquele obtido no presente estudo. Note que na referência [92] as nanopartículas possuem átomos de Pt em um estado de oxidação inicial diferente (+2). Além disso, os autores utilizaram um sistema suportado. Apesar das importantes diferenças, esse é o trabalho de maior similaridade com este encontrado na literatura. Foi utilizada a temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ neste trabalho para posterior comparação com os resultados apresentados nas seções subseqüentes.

Uma vez encontrada a condição para a redução completa das nanopartículas de PtO_2 , foi estudada a interação com enxofre das nanopartículas reduzidas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ com fluxo de $55\% \text{ H}_2 + 45\% \text{ He}$. A inserção de gases contendo enxofre foi efetuada na mesma temperatura com fluxo de $33\% \text{ He} + 39\% \text{ H}_2 + 28\% \text{ H}_2\text{S}$. A porcentagem de H_2S no fluxo foi aumentada em relação às medidas iniciais na linha XAFS1 para testar a resistência ao envenenamento por enxofre das nanopartículas de Pt. Medidas DXAS foram realizadas durante a sulfetação. A Fig. 30(a) mostra a evolução das medidas DXAS durante o processo de sulfetação. O zero na escala de tempo representa o momento de inserção da mistura gasosa. Ocorre um pequeno aumento na intensidade da borda de absorção, o que significa que há um pequeno aumento na densidade de lacunas existentes na camada *5d* da Pt durante a sulfetação. Isso está de acordo com o esperado caso ocorra formação da ligação Pt-S. As mudanças ocorridas durante a sulfetação (Fig. 30(b)) são pequenas e estabilizam após 20 min. A comparação da Fig. 30(b) demonstra o baixo grau de sulfetação alcançado nesse sistema. Portanto, as nanopartículas de Pt completamente reduzidas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam uma grande resistência ao envenenamento por enxofre nessa temperatura.

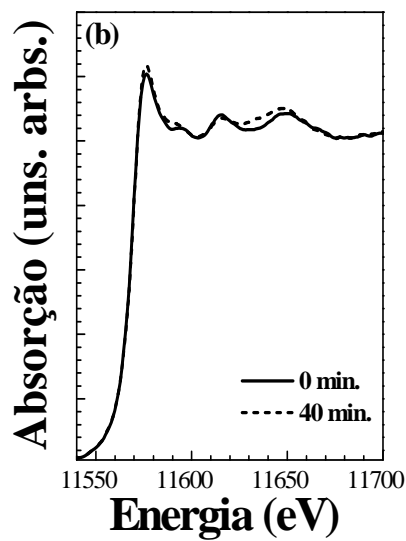
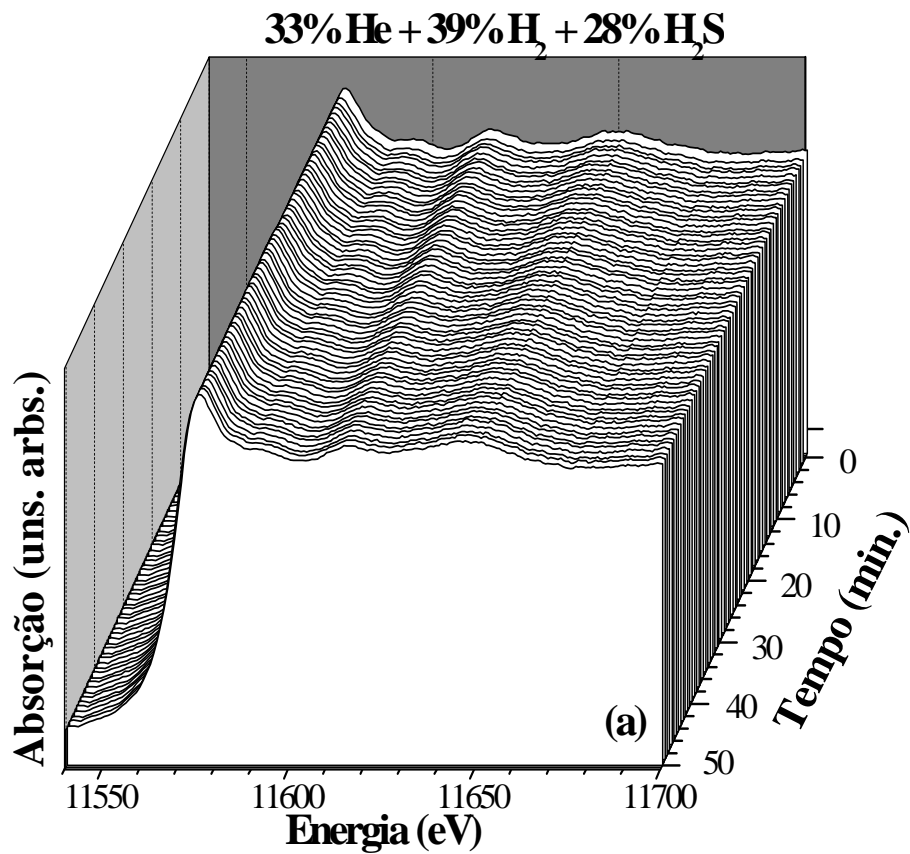


Fig. 30(a) – Evolução dos espectros DXAS na borda L₃ da Pt para nanopartículas de Pt completamente reduzidas submetidas ao processo de sulfetação a 150 °C. O eixo do tempo corresponde aos minutos transcorridos desde o início do processo de sulfetação. (b) Comparação do primeiro ($t = 0$ min) e último ($t = 40$ min) espectro medido.

3.1.2 Dependência do grau de sulfetação com a quantidade de Pd

A seguir serão apresentados os resultados do estudo da sulfetação de nanopartículas bimetálicas de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 1, 0,7, 0,5$) nas temperaturas de 150 °C e 300 °C. Nesse caso, as amostras foram inicialmente aquecidas até uma determinada temperatura (150 ou 300 °C), a uma taxa de 15 °C/min, sob fluxo de He de $\sim 13 \text{ cm}^3/\text{min}$. Depois de atingir a temperatura desejada, o sistema permaneceu em atmosfera de He durante 20 min. Ao final dessa etapa, foi introduzido H_2 de forma a iniciar o processo de redução. A redução ocorreu com um fluxo total de $\sim 78\%$ He ($13 \text{ cm}^3/\text{min}$) + 22% H_2 ($4 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 20 min. Com a redução realizada, e na mesma temperatura, o sistema foi submetido à interação com enxofre na forma de H_2S . A sulfetação foi realizada com a passagem pela amostra de $\sim 75\%$ He ($13 \text{ cm}^3/\text{min}$) + 21% H_2 ($4 \text{ cm}^3/\text{min}$) + 4% H_2S ($0,7 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 30 min na respectiva temperatura (150 °C ou 300 °C). Depois de o sistema ter sido submetido à sulfetação, ele foi resfriado até a temperatura ambiente sob fluxo de He. O fluxo da redução escolhido foi suficiente para reduzir as nanopartículas a 300 °C. No caso de $x = 1$ (nanopartícula de Pt) a 150 °C, também foi possível realizar a redução já que essas nanopartículas não estavam no estado de oxidação Pt^{4+} na condição inicial. Ao final de cada um dos processos descritos, foram realizadas medidas de XAS *in situ* na borda L_3 da Pt para $x = 1$ e $x = 0,5$ em duas temperaturas de redução e de sulfetação (300 °C e 150 °C). Para $x = 0,7$ as medidas foram feitas para $T = 300$ °C. Os espectros de XAS das amostras como preparadas foram medidos à temperatura ambiente. A cinética dos processos de redução e de sulfetação, descritos acima, foi obtida através de medidas DXAS na borda L_3 da Pt para $x = 1$ e $x = 0,5$ para os processos de redução e de sulfetação a $T = 300$ °C.

A Fig. 31 compara diferentes composições de amostra para uma mesma etapa. A parte (i) mostra o sinal de EXAFS $\chi(k)$ e a parte (ii) a correspondente transformada de Fourier. Na Fig. 31(a) são comparadas diferentes amostras (como preparadas), juntamente com uma medida de Pt padrão. Na Fig. 31(b) comparam-se as mesmas amostras após sofrerem redução em atmosfera de H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, e na Fig. 31(c), após a sulfetação na mesma temperatura. Os pontos representam a medida e a linha, o melhor ajuste dos dados obtido.

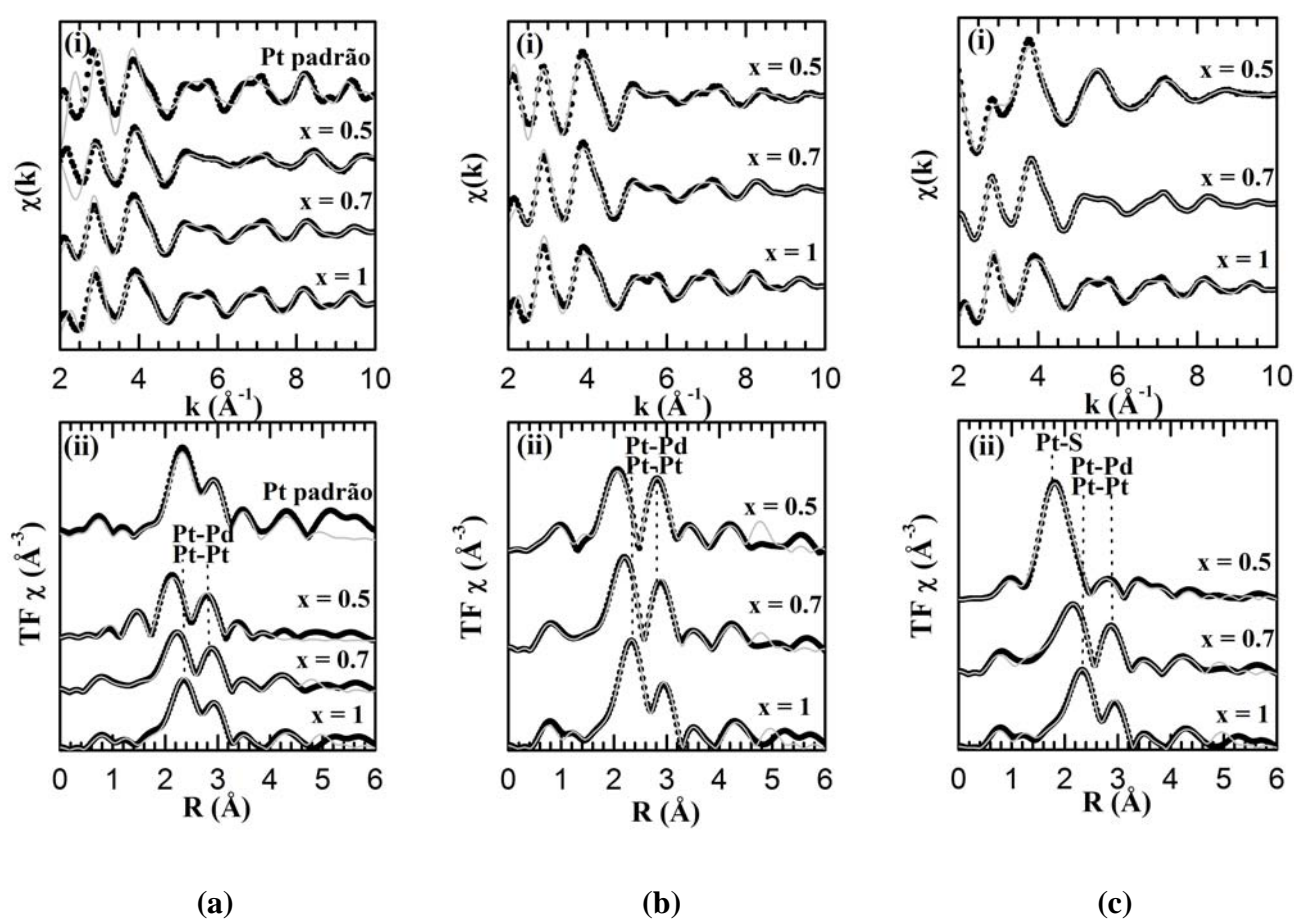


Fig. 31 – (i) Sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt para nanopartículas de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ para diferentes valores de x e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada, (b) reduzida a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e (c) sulfetada a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.

Os sinais de EXAFS $\chi(k)$ das amostras são similares ao da Pt padrão, onde se observa a assinatura característica da estrutura cristalina fcc nas nanopartículas. A maior diferença está na oscilação em torno de $5,5 \text{ \AA}^{-1}$, onde há um amortecimento das oscilações com o aumento de Pd (diminuição de x). Segundo a teoria de XAS, isso poderia significar que há uma redução no tamanho das nanopartículas ou que há um aumento da desordem atômica. Como não é observado, através de TEM, mudança significativa do tamanho das nanopartículas com a composição das nanopartículas (seção 2.5), o amortecimento reflete uma maior desordem dos sistemas com x menor.

A TF possui um pico duplo em $R \approx 2,75 \text{ \AA}$. O desdobramento se deve ao mínimo presente na amplitude de retroespalhamento para átomos pesados como a Pt. Para $x = 0,7$ e $0,5$, os dois picos são associados a espalhamentos Pt-Pt e Pt-Pd na esfera de coordenação. A intensidade das oscilações decai rapidamente com o aumento de R , o que é característico de sistemas com dimensões na escala nanométrica. Para $x = 1$ apenas contribuições Pt-Pt são observadas.

A redução empregada para $x = 0,5$ causa uma mudança das distâncias dos espalhamentos Pt-Pt e Pt-Pd para valores menores. Para $x = 0,7$ e $x = 1$, nenhuma mudança ocorreu.

A sulfetação muda dramaticamente o sinal de EXAFS $\chi(k)$ para nanopartículas de $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ ($x = 0,5$). Como consequência, observa-se uma importante contribuição Pt-S na TF em uma distância menor ($R = 1,8 \text{ \AA}$). Para menores quantidades de Pd ($x = 0,7$ e 1), apenas é observada uma pequena assimetria no primeiro pico da TF. Isso indica a existência de uma contribuição Pt-S, porém menos relevante que o caso de $x = 0,5$. Em todos os casos analisados, foi necessário realizar a redução para ocorrer a sulfetação. Sem a redução o enxofre não forma ligação Pt-S porque as nanopartículas não estão

completamente metálicas e, dessa forma, os átomos de Pt possuem um caráter deficiente de elétrons devido a sua ligação com outros elementos leves.

A tabela 3 apresenta os parâmetros obtidos do processo de ajuste da TF referentes à esfera de coordenação realizado com o código IFEFFIT. O fator \mathfrak{R} obtido tipicamente variou entre 0,008 e 0,023. Esses valores demonstram a boa qualidade dos ajustes realizados.

Para todas as amostras como preparadas, as distâncias metal-metal são próximas àquelas de uma rede fcc e concordam, dentro da incerteza, com aquela da Pt fcc pura (2,77 Å). Após a redução e para o caso de $x = 0,5$, há uma importante contração da ligação Pt-Pt de 2,75 Å para 2,71 Å.

Na Fig. 32, são ilustradas medidas de XAS para uma mesma composição de amostra ($\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$) sujeita a processos de redução e de sulfetação a diferentes temperaturas (150 e 300 °C). A 150 °C observa-se uma menor quantidade de átomos de enxofre ao redor da Pt. Para $T = 300$ °C o número de coordenação encontrado foi de $N = (2,5 \pm 0,1)$, enquanto que para $T = 150$ °C obtém-se $N = (0,8 \pm 0,2)$. Isso ocorre para todos os casos analisados.

x	Par	N	R (Å)	σ^2 (10^{-2} Å ²)
Como preparada				
0,5	Pt-Pt	$5,8 \pm 0,3$	$2,75 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,06$
	Pt-Pd	$4,0 \pm 0,2$	$2,75 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,03$
0,7	Pt-Pt	$8,6 \pm 0,3$	$2,74 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,03$
	Pt-Pd	$2,2 \pm 0,2$	$2,74 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,07$
1	Pt-Pt	$10,8 \pm 0,3$	$2,75 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$
Reduzida				
0,5	Pt-Pt	$5,9 \pm 0,3$	$2,71 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,05$
	Pt-Pd	$4,3 \pm 0,3$	$2,71 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,05$
0,7	Pt-Pt	$7,3 \pm 0,4$	$2,73 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,04$
	Pt-Pd	$2,6 \pm 0,3$	$2,73 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,08$
1	Pt-Pt	$11,6 \pm 0,3$	$2,75 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,03$
Sulfetada				
0,5	Pt-S	$2,5 \pm 0,1$	$2,26 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,04$
	Pt-Pt	$4,1 \pm 0,6$	$2,76 \pm 0,01$	$0,8 \pm 0,1$
	Pt-Pd	$1,1 \pm 0,1$	$2,76 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,08$
0,7	Pt-S	$0,63 \pm 0,07$	$2,26 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,1$
	Pt-Pt	$8,4 \pm 0,4$	$2,76 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,04$
	Pt-Pd	$2,0 \pm 0,2$	$2,76 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,05$
1	Pt-S	$0,5 \pm 0,2$	$2,21 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,9$
	Pt-Pt	$11,3 \pm 0,3$	$2,75 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,06$

Tabela 3 – Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 300$ °C) e sulfetada ($T = 300$ °C).

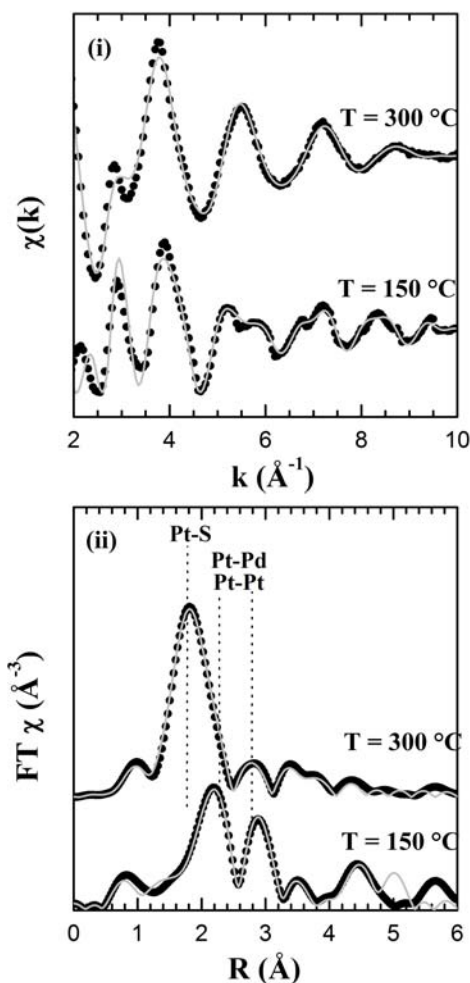


Fig. 32 – Comparação dos sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt após o processo de sulfetação a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ajuste é representado pela linha cinza.

As medidas DXAS foram realizadas com o intuito de obter uma informação preliminar sobre a cinética dos processos de redução e de sulfetação para $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Fig. 33a mostra as medidas DXAS durante sulfetação das nanopartículas de $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. O zero na escala está associado ao momento da introdução de H_2S . Com o decorrer do tempo, existe um aumento da intensidade da borda de absorção (que corresponde a uma transição $2p \rightarrow 5d$). O aumento do valor do coeficiente de absorção corresponde a um acréscimo no número de estados eletrônicos vazios de simetria $5d$. A mudança está de acordo com a formação de ligação química entre enxofre e platina.

Observa-se que existe uma mudança na posição do primeiro máximo da oscilação depois da borda de absorção L_3 . Na parte (b) é apresentada a comparação entre o primeiro e o último espectro adquirido. As mudanças não ocorrem mais após aproximadamente 7,5 minutos. Esse tempo é pequeno se comparado com as medidas de XAS *in situ* onde a varredura é feita passo a passo (tempo típico de 40 minutos), mas grande o suficiente para acompanhar as mudanças na região de XANES nas medidas DXAS.

Observa-se que a sulfetação ocorre somente após as condições de redução empregadas neste trabalho. Para o sistema $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$, a sulfetação ocorre durante os primeiros 7,5 min, conforme obtido das medidas na linha de luz DXAS. Esse processo é relativamente rápido se comparado com outros resultados da literatura [46]. O processo dura aproximadamente 100 min para o sistema Pt-Pd/ Al_2O_3 na temperatura de 280 °C. Uma vez realizada a redução, a quantidade de enxofre ligado ao sistema aumenta proporcionalmente com a quantidade de Pd (x menor).

Considerando que o processo de redução descrito na seção 3.1.1 com 55% He + 45% H_2 a 150 °C nas nanopartículas de PtO_2 foi eficiente, não é possível associar o baixo grau de sulfetação observado a um processo de redução ineficiente. Naquele caso, as nanopartículas de Pt mostraram-se resistentes ao envenenamento por enxofre devido à ausência de Pd, já que nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd apresentam maior grau de sulfetação para maiores quantidades de Pd presente nas nanopartículas.

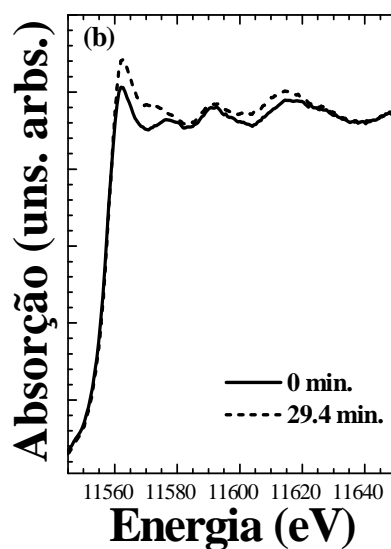
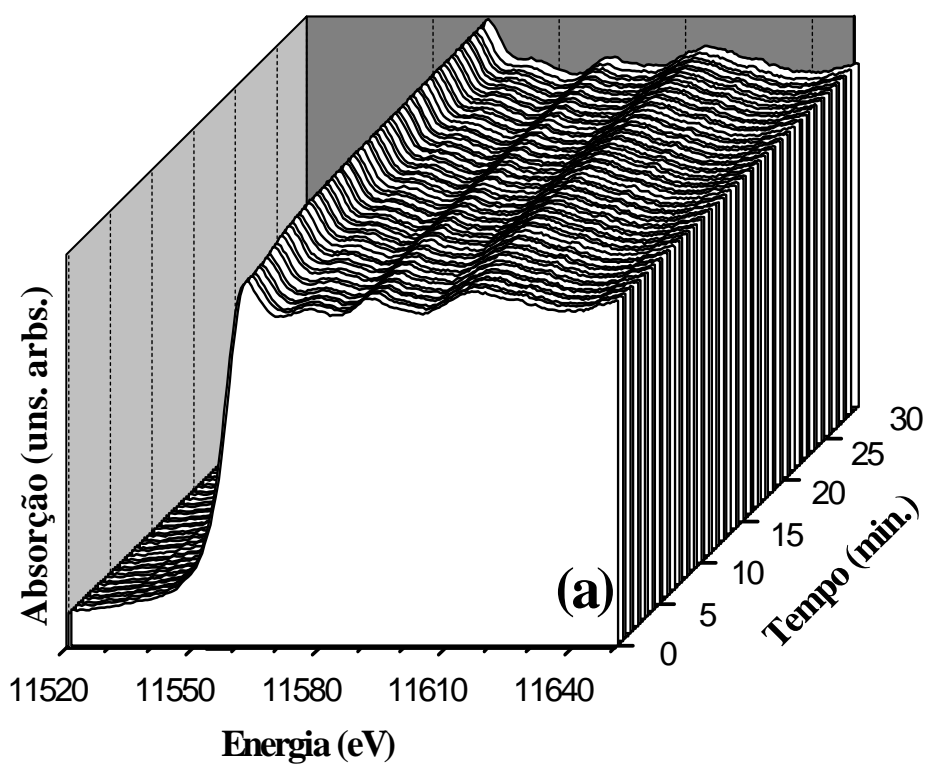


Fig. 33 – Evolução dos espectros DXAS na borda L_3 da Pt para nanopartículas de Pt completamente reduzidas submetidas ao processo de sulfetação a $150\text{ }^\circ\text{C}$. O eixo do tempo corresponde aos minutos transcorridos desde o início do processo de sulfetação. (b) Comparação do primeiro ($t = 0\text{ min}$) e último ($t = 29,4\text{ min}$) espectro medido.

Nas seções subseqüentes, será utilizada apenas a temperatura de 300 °C para os processos de redução e de sulfetação, visto que o efeito a ser estudado (sulfetação) é mais evidente nessa temperatura.

3.1.3 Sulfetação em nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 0,5$ e $0,3$)

Conforme observado na seção 3.1.2, nanopartículas de $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ reduzidas com fluxo de 78% He + 22% H_2 e sulfetadas com 75% He + 21% H_2 + 4% H_2S a 300 °C apresentam mudanças dramáticas no espectro de absorção após o processo de sulfetação. Além disso, a quantidade de enxofre presente nas nanopartículas é proporcional à quantidade de Pd existente na nanopartícula bimetálica. Com o intuito de ampliar o estudo da interação com enxofre para nanopartículas bimetálicas com uma maior quantidade de Pd do que de Pt ($x = 0,3$), foi reduzida a porcentagem de H_2S no fluxo. Dessa forma, pode-se ver claramente as mudanças que ocorrem para $x = 0,3$. O caso de $x = 0,5$ servirá como um controle para comparação com as medidas anteriores obtidas com um fluxo maior de H_2S .

Para as medidas, as nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 0,5$ e $0,3$) foram inicialmente aquecidas até a temperatura de 300 °C, a uma taxa de 15 °C/min, sob fluxo de He de ~ 13 cm³/min. Depois de atingir a temperatura desejada, o sistema permaneceu em atmosfera de He durante 20 min. Ao final dessa etapa, foi introduzido H_2 de forma a iniciar o processo de redução. A redução ocorreu com um fluxo total de ~ 95% He (13 cm³/min) + 5% H_2 (4 cm³/min) durante 2h20 min. Com a redução realizada, e na mesma temperatura, o sistema foi submetido à interação com enxofre na forma de H_2S . A sulfetação foi realizada com a passagem pela amostra de ~ 95% He (13 cm³/min) + 2,5% H_2 (4 cm³/min) + 2,5% H_2S (0,7 cm³/min) durante 2h20 min na temperatura de

300 °C. Depois do sistema ter sido submetido à sulfetação, ele foi resfriado até a temperatura ambiente sob fluxo de He. Ao final de cada um dos processos descritos, foram realizadas medidas de XAS *in situ* na borda L₃ da Pt.

A Fig. 34 compara diferentes composições de amostra para uma mesma etapa. A parte (i) mostra o sinal de EXAFS $\chi(k)$ e a parte (ii) a correspondente transformada de Fourier. Na Fig. 34(a) são comparadas diferentes amostras (como preparadas), juntamente com uma medida da Pt padrão. Na Fig. 34(b) são mostradas as medidas das amostras após sofrerem redução em atmosfera de H₂ a 300 °C, e na Fig. 34(c), após a sulfetação na mesma temperatura. Os pontos representam a medida e a linha, o melhor ajuste dos dados obtido.

Os sinais de EXAFS $\chi(k)$ das amostras como preparadas são similares ao da Pt padrão. A diferença na oscilação em torno de 5,5 Å⁻¹, que havia sido observada para sistemas com $x > 0,5$ (Fig. 31), também está presente para $x < 0,5$.

O pico duplo na TF em $R \approx 2,7$ Å se deve a espalhamentos Pt-Pt e Pt-Pd na esfera de coordenação. A intensidade das oscilações decai rapidamente com o aumento de R , o que é característico de sistemas com dimensões na escala nanométrica.

A sulfetação muda o sinal de EXAFS $\chi(k)$ para nanopartículas com $x = 0,5$ e 0,3. Nos dois casos, observa-se uma contribuição Pt-S na TF em uma distância menor ($R = 1,8$ Å). Essa contribuição causa uma assimetria no primeiro pico da TF. A contribuição Pt-S é importante, porém menos relevante que o caso anterior (Fig. 31) onde foi utilizado elevado fluxo de H₂S para sulfetação das nanopartículas de Pt_{0,5}Pd_{0,5}.

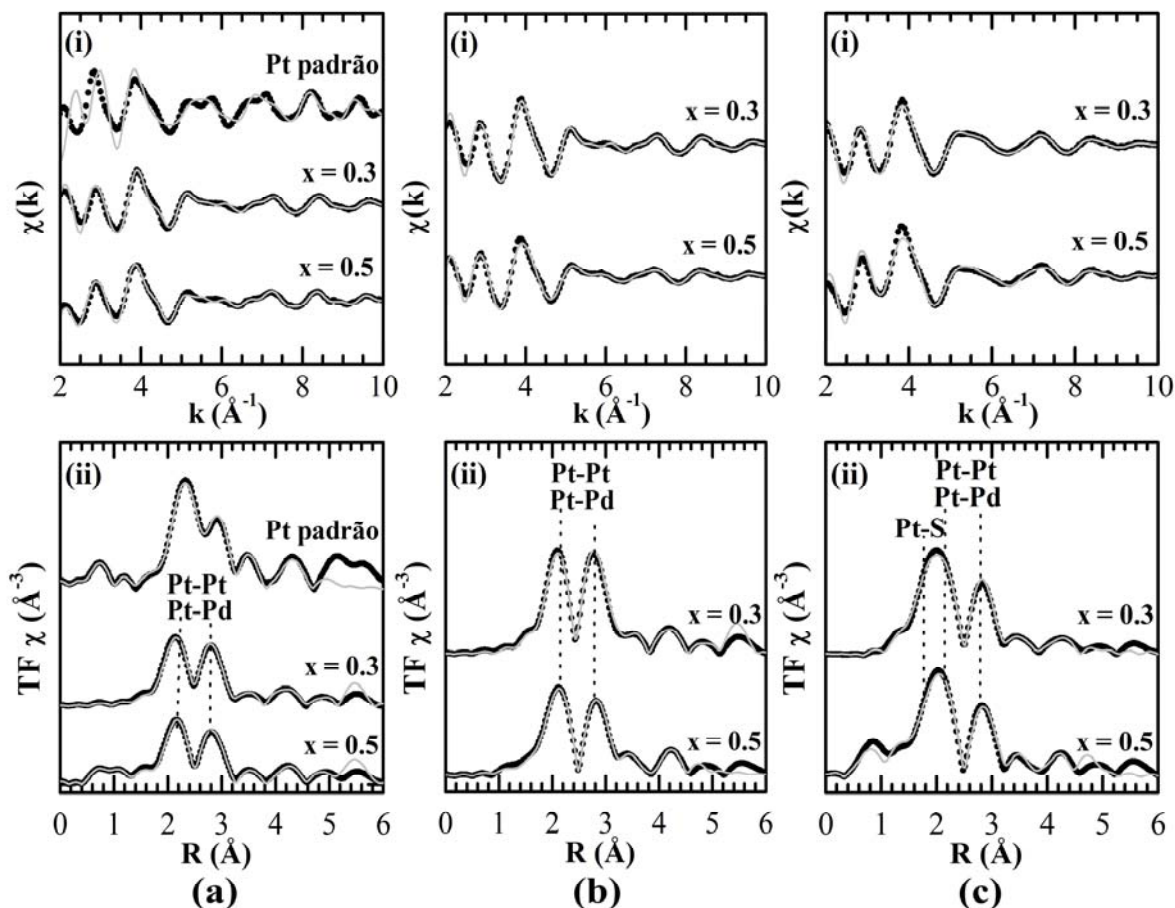


Fig. 34 - (i) Sinais de EXAFS na borda L_3 da Pt para nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} para diferentes valores de x e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada, (b) reduzida a 300 °C e (c) sulfetada a 300 °C. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste.

Na tabela 4 são mostrados os resultados referentes à esfera de coordenação provenientes da simulação da TF utilizando o código IFEFFIT. O fator \mathfrak{R} ficou entre 0,004 e 0,019, mais uma vez demonstrando a boa qualidade do ajuste.

x	Par	N	R (Å)	σ^2 (10^{-2} Å ²)
Como preparada				
0,5	Pt-Pt	$5,6 \pm 0,2$	$2,70 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,02$
	Pt-Pd	$3,2 \pm 0,1$	$2,67 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,02$
0,3	Pt-Pt	$6,5 \pm 0,2$	$2,73 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,02$
	Pt-Pd	$4,3 \pm 0,1$	$2,73 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,02$
Reduzida				
0,5	Pt-Pt	$5,9 \pm 0,1$	$2,72 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,02$
	Pt-Pd	$3,3 \pm 0,1$	$2,71 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,02$
0,3	Pt-Pt	$5,7 \pm 0,2$	$2,74 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,03$
	Pt-Pd	$5,4 \pm 0,1$	$2,73 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,02$
Sulfetada				
0,5	Pt-S	$0,8 \pm 0,1$	$2,23 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,2$
	Pt-Pt	$5,0 \pm 0,2$	$2,75 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,04$
	Pt-Pd	$2,8 \pm 0,1$	$2,74 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,03$
0,3	Pt-S	$1,1 \pm 0,1$	$2,26 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,09$
	Pt-Pt	$7,7 \pm 0,2$	$2,71 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,02$
	Pt-Pd	$2,9 \pm 0,1$	$2,71 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,02$

Tabela 4 – Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 300$ °C) e sulfetada ($T = 300$ °C).

Para a amostra como preparada com $x = 0,5$, existe uma diminuição significativa da distância referente ao espalhamento Pt-Pt e Pt-Pd se comparada com os correspondentes valores obtidos na tabela 3 para a mesma amostra. Isso se deve a um

estado inicial diferente proveniente da preparação das amostras. Porém, após a redução (imediatamente antes de ocorrer a sulfetação), ambas apresentam essencialmente os mesmos valores de distância.

Após a sulfetação o comprimento da ligação Pt-Pt aumenta de 2,71 Å para 2,75 Å. O caso com $x = 0,3$ não apresenta mudanças significativas nos comprimentos da ligação Pt-Pt após a redução e, com a sulfetação, ocorre uma contração de 2,74 Å para 2,71 Å.

Para $x = 0,3$, existe uma maior quantidade de átomos de enxofre ao redor da Pt ($1,1 \pm 0,1$) do que para $x = 0,5$ ($0,8 \pm 0,1$). A tendência de aumento do grau de sulfetação com o aumento da quantidade de Pd (x menor), observada anteriormente na seção 3.1.2, é mantida para sistemas com maior quantidade de Pd do que de Pt ($x < 0,5$).

Visando esclarecer essa mudança de comportamento frente à presença de enxofre para diferentes quantidades de Pd nas nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$) a 300°C , foram realizadas medidas de XANES *in situ* para cálculo de variação da densidade de lacunas na camada 5d da Pt provocada pelo processo de redução.

3.1.4 Estudo da densidade de lacunas na camada 5d da Pt em nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$)

Nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$) foram submetidas ao processo de redução a 300°C descrito anteriormente (seção 3.1.2). Foram realizadas medidas de XANES *in situ* antes (à temperatura ambiente) e após (a 300°C) o processo de redução, nas bordas L_2 e L_3 da Pt.

Os resultados foram analisados de acordo com o método proposto por Mansour e colaboradores [93] (ver apêndice A). Os espectros de XANES foram normalizados de

forma que, para uma dada amostra em uma dada condição (como preparada ou reduzida), os respectivos espectros nas bordas L_2 e L_3 se sobrepusessem a partir da região de 40 eV após a energia referente à borda de absorção. Nessa energia, o coeficiente de absorção é normalizado com o valor de 1, segundo critério adotado por Mansour e colaboradores [93]. A análise das medidas foi feita considerando-se o intervalo de -10 eV até +13 eV em relação às bordas de absorção L_3 e L_2 . As respectivas áreas abaixo dos espectros de XANES, nesse intervalo, foram utilizadas para cálculo da variação fracional do número de lacunas na banda d (f_d) da Pt, em relação a uma amostra de referência, através da equação (A7) do apêndice A. O valor de f_d é calculado para as amostras reduzidas em relação à amostra como preparada.

A Fig. 35 mostra a comparação entre as bordas L_2 e L_3 da amostra (a) padrão, (b) $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ como preparada e (c) $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ reduzida a 300 °C. A borda L_2 não apresenta uma absorção intensa. Isso ocorre porque, segundo as regras de seleção de dipolo (capítulo 2), a borda L_2 representa uma transição do nível eletrônico $2p_{1/2}$ para o nível $5d_{3/2}$, o qual está ocupado para o caso da Pt [94]. Por outro lado, a borda L_3 corresponde a uma transição eletrônica do nível $2p_{3/2}$ para o nível $5d_{5/2}$, o qual está desocupado para o caso da Pt, o que explica a borda de absorção mais intensa observada em relação à borda L_2 .

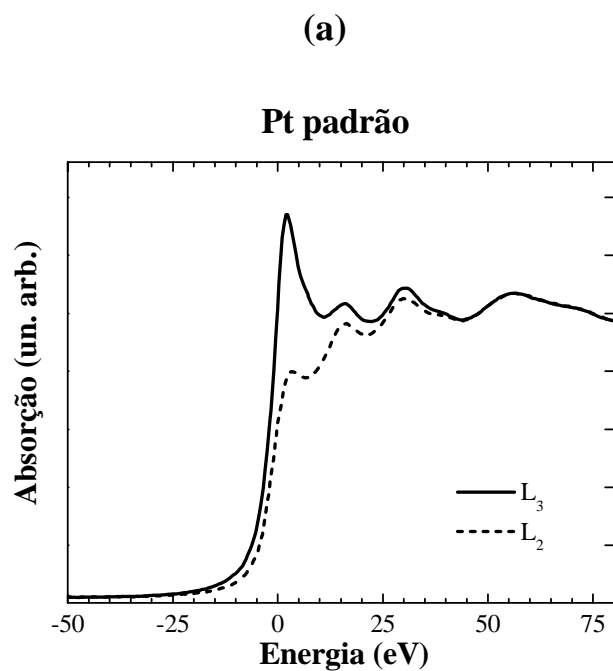


Fig. 35(a) – Comparação entre as medidas XANES nas bordas L₃ (linha contínua) e L₂ (linha tracejada) da Pt para a amostra padrão.

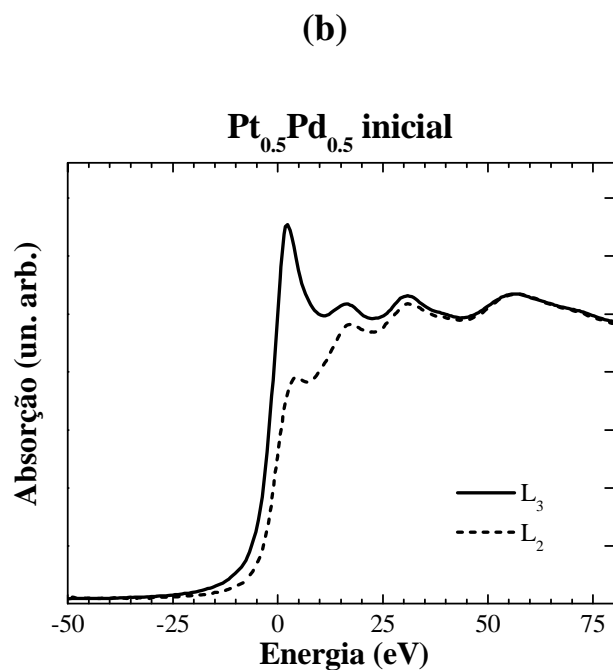


Fig. 35(b) – Comparação entre as medidas XANES nas bordas L₃ (linha contínua) e L₂ (linha tracejada) da Pt para nanopartículas de Pt_{0.5}Pd_{0.5} como preparadas.

(c)

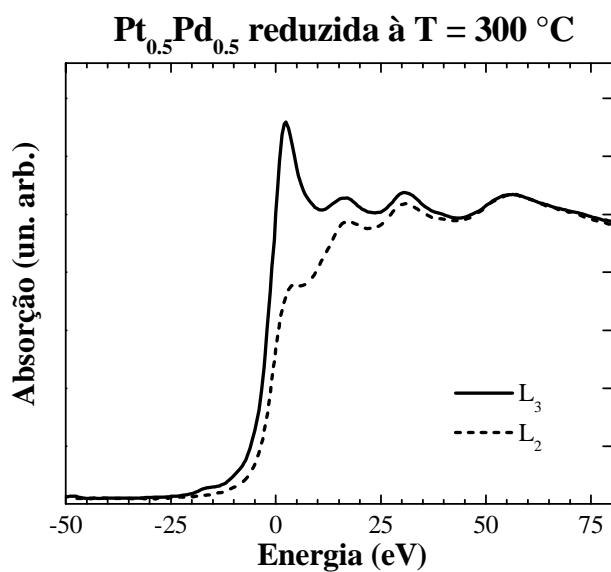


Fig. 35(c) – Comparação entre as medidas XANES nas bordas L_3 (linha contínua) e L_2 (linha tracejada) da Pt para nanopartículas de $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ reduzida a 300 °C.

A tabela 5 apresenta os valores de f_d obtidos através das medidas de XANES *in situ* e com uso da teoria de Mansour [93] para nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$) reduzidas a 300 °C.

x	f_d (reduzida a 300 °C)
0,3	-0,02863
0,5	-0,02689
0,7	-0,00375
1	-0,02134

Tabela 5 – Cálculo de f_d para nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$) no caso da amostra como preparada e reduzida a 300 °C.

Considerando as nanopartículas bimetálicas ($0,7 < x < 0,3$) após o processo de redução, a variação fracional do número de lacunas é mais acentuada para os casos com menores valores de x (maiores quantidades de Pd). O valor de f_d após a redução para $x = 0,5$ é cerca de 7 vezes menor do que aquele obtido para $x = 0,7$, enquanto que para $x = 0,3$ o valor de f_d é em torno de 8 vezes menor em relação à mesma amostra ($x = 0,7$). Considerando que a variação é negativa, ocorre uma maior diminuição do número de lacunas na camada $5d$ da Pt para maiores quantidades de Pd (menores valores de x), indicando que o caso com maiores concentrações de Pd nas nanopartículas possui um aumento da densidade eletrônica na camada $5d$ da Pt. A diferença no valor de f_d do catalisador após o processo de redução explica a tendência de maior envenenamento das nanopartículas com maior quantidade de Pd observada nas seções 3.1.2 e 3.1.3. Para $x = 0,3$ existe um aumento mais significativo do número de elétrons disponíveis na camada $5d$ para formação da ligação química entre Pt e enxofre, o que de fato é observado (seção 3.1.3).

No caso de $x = 1$ (Pt pura) o valor de f_d é comparável aos obtidos para os casos de $x = 0,5$ e $x = 0,3$, mas a reatividade da Pt é completamente distinta destes conforme observado nas seções 3.1.1 e 3.1.2. Este resultado é um indicativo de que a interação eletrônica entre Pd e Pt é o fator primordial para determinar a reatividade da Pt com enxofre. Para o futuro, pretende-se complementar o estudo através de medidas nas bordas L_2 e L_3 do Pd a fim de elucidar este processo de interação.

Uma vez que as nanopartículas bimetálicas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5$ e $0,3$) apresentam maior grau de sulfetação para maiores quantidades de Pd (x menor), foram realizadas medidas de XAS *ex situ* na borda K do Pd para investigação da vizinhança dos átomos de Pd para o sistema Pt_xPd_{1-x} ($x = 0,5, 0,3$ e 0).

3.2 Medidas XAS *ex situ*

As nanopartículas de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 0,5, 0,3$ e 0) foram previamente submetidas ao processo de redução em hidrogênio e posterior sulfetação em H_2S a 300°C , conforme descrito na seção 3.1.3. As amostras foram analisadas através de medidas de XAS *ex situ* na borda K do Pd ao final de cada um dos processos descritos acima (redução e sulfetação). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A Fig. 36 mostra (i) o sinal de EXAFS $\chi(k)$ e (ii) a correspondente TF na borda K do Pd para nanopartículas bimetálicas $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 0,5, 0,3$ e 0). A figura compara diferentes composições para a amostra (a) como preparada, (b) após a redução e (c) após a sulfetação. As amostras como preparada e reduzida possuem sinais de EXAFS bastante similares para diferentes valores de x . As nanopartículas sulfetadas (Fig. 36(c)) mostram uma dramática mudança na TF para $x = 0,3$ e $x = 0$. No caso de $x = 0,3$, existe uma importante contribuição em $R \approx 2,3 \text{ \AA}$ devido ao espalhamento Pd-S. Isso demonstra o alto grau de sulfetação alcançado nesse caso. Para $x = 0,5$, nenhuma mudança relevante na TF é observada se comparada com a amostra reduzida. Para $x = 0$, observa-se um forte amortecimento na amostra sulfetada quando comparada com outras composições. A TF de nanopartículas de Pd sulfetadas apresenta uma assimetria no primeiro pico, que é associada a um espalhamento Pd-S.

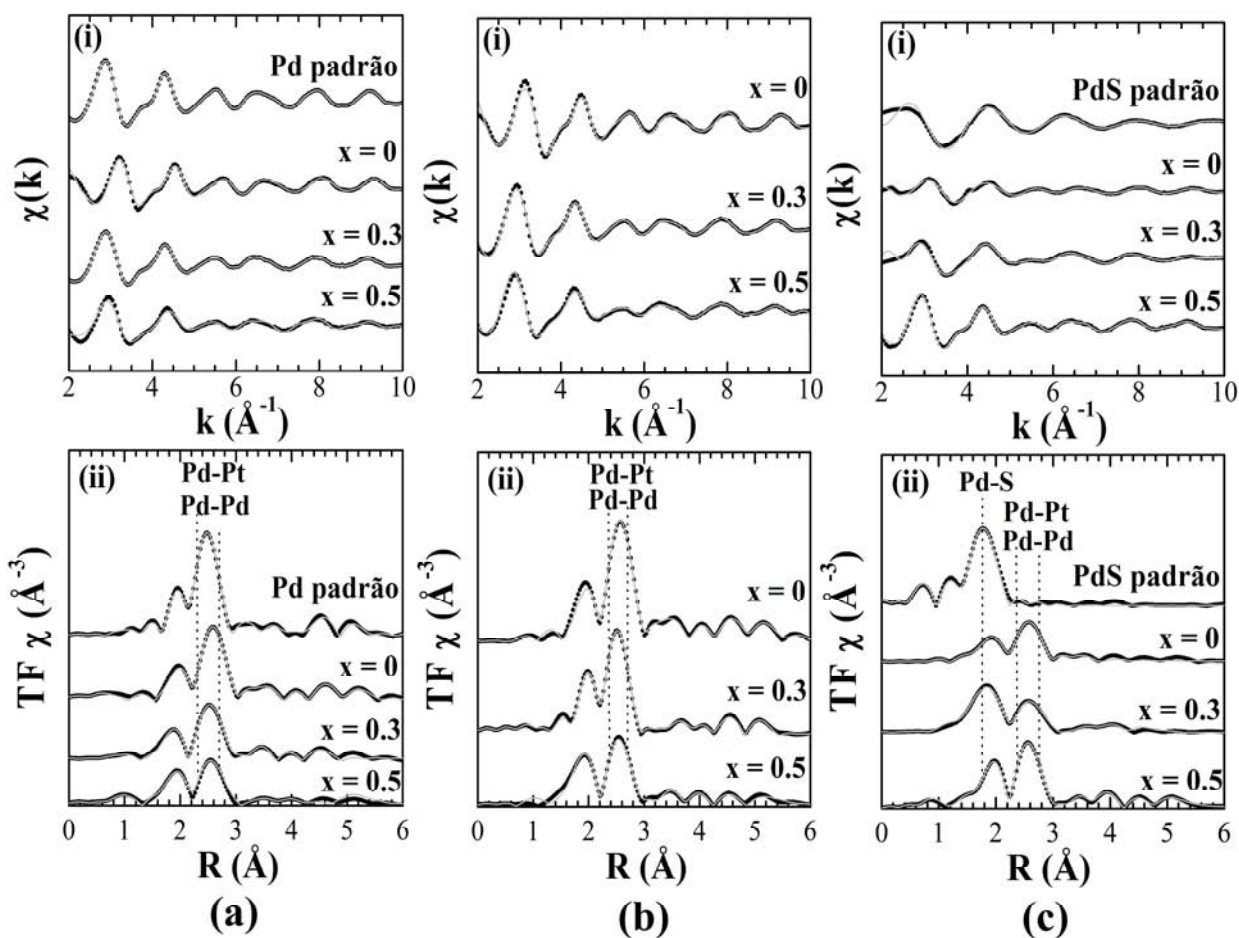


Fig. 36 - (i) Sinais de EXAFS na borda K do Pd para nanopartículas de $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ para diferentes valores de x e (ii) a correspondente transformada de Fourier para amostra (a) como preparada, (b) reduzida a 300 °C e (c) sulfetada a 300 °C, medidas à temperatura ambiente. Os pontos pretos representam os dados experimentais e a linha cinza o ajuste

A tabela 6 mostra os resultados referentes à esfera de coordenação provenientes da simulação da TF utilizando o código IFEFFIT. O fator \mathfrak{R} ficou entre 0,004 e 0,019, mais uma vez demonstrando a boa qualidade do ajuste.

x	Par	N	R (Å)	σ^2 (10^{-2} Å ²)
Como preparada				
0,5	Pd-Pd	$7,2 \pm 0,3$	$2,78 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,05$
	Pd-Pt	$4,1 \pm 0,3$	$2,76 \pm 0,09$	$0,19 \pm 0,06$
0,3	Pd-Pd	$9,1 \pm 0,3$	$2,72 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,03$
	Pd-Pt	$2,6 \pm 0,4$	$2,72 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,1$
0	Pd-Pd	$10,2 \pm 0,2$	$2,74 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,02$
Reduzida				
0,5	Pd-Pd	$6,7 \pm 0,2$	$2,76 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,02$
	Pd-Pt	$4,6 \pm 0,2$	$2,80 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$
0,3	Pd-Pd	$8,7 \pm 0,1$	$2,75 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$
	Pd-Pt	$3,0 \pm 0,2$	$2,75 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$
0	Pd-Pd	$10,8 \pm 0,3$	$2,74 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,02$
Sulfetada				
0,5	Pd-S	$0,6 \pm 0,3$	$2,26 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,2$
	Pd-Pd	$8,4 \pm 0,2$	$2,77 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,02$
	Pd-Pt	$4,0 \pm 0,3$	$2,81 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,07$
0,3	Pd-S	$1,9 \pm 0,1$	$2,31 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,05$
	Pd-Pd	$3,4 \pm 0,2$	$2,80 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,04$
0	Pd-S	$0,7 \pm 0,1$	$2,30 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,1$
	Pd-Pd	$3,9 \pm 0,1$	$2,74 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,02$

Tabela 6 – Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller (σ^2) para a amostra como preparada, reduzida ($T = 300$ °C) e sulfetada ($T = 300$ °C), medidas à temperatura ambiente.

Portanto, as medidas de XAS *ex situ* na borda K do Pd confirmam a conclusão obtida nas medidas de XAS *in situ* na borda L₃ da Pt: as nanopartículas bimetálicas apresentam uma maior reatividade com enxofre para composições com maiores quantidades de Pd. O número de coordenação do espalhamento Pd-S é $N = (0,6 \pm 0,3)$ para $x = 0,5$ e $N = (1,9 \pm 0,1)$ para $x = 0,3$. Entretanto, para $x = 0$, a tendência de aumento da sulfetação com a quantidade de Pd não é observada ($N = 0,7 \pm 0,1$). A reatividade com enxofre aumenta proporcionalmente com a quantidade de Pd, porém é necessária a presença da Pt para esse aumento ser observado. As mudanças verificadas na TF da amostra sulfetada com $x = 0,3$ em relação à amostra reduzida são maiores ao redor dos átomos de Pd (Fig. 36) do que de Pt (Fig. 34). A incorporação de enxofre se dá principalmente ao redor dos átomos de Pd para $x = 0,3$, uma vez que $N = (1,9 \pm 0,1)$ para o espalhamento Pd-S (tabela 6) e $N = 1,1 \pm 0,1$ para o espalhamento Pt-S (tabela 4).

3.3 Conclusões

Neste capítulo foi estudada a cinética do processo de redução em nanopartículas de PtO₂, o qual depende fortemente da porcentagem de H₂ utilizada no fluxo redutor. Sem o processo de redução, as amostras não são sulfetadas. A incorporação de enxofre ocorre principalmente ao redor dos átomos de Pd nas nanopartículas bimetálicas. Uma vez ocorrida a sulfetação, a quantidade de enxofre presente nos catalisadores é diretamente proporcional à quantidade de Pd para nanopartículas bimetálicas de Pt_xPd_{1-x} em todo o intervalo de composições (x). Esse fenômeno é explicado, para nanopartículas bimetálicas, devido a um aumento mais significativo na densidade eletrônica na camada 5d da Pt após a redução, em relação à correspondente amostra

como preparada, para nanopartículas com maiores quantidades de Pd, o que provoca uma maior reatividade frente ao enxofre. Para as nanopartículas monometálicas ($x = 1$ e $x = 0$), não é observado um alto grau de sulfetação, indicando que a presença do outro metal é necessária para ocorrência de ligações metal-enxofre nessas nanopartículas.

Capítulo 4

Rearranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd

Neste capítulo, será estudado o rearranjo atômico de nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd submetidas a tratamentos térmicos (medidas em atmosfera gasosa e em vácuo). Será utilizada a técnica de XPS e de HRTEM para análise das nanopartículas.

4.1 Rearranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd tratadas em atmosfera gasosa

Nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7$ e $0,5$) foram submetidas ao processo de redução e de sulfetação a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$ descritos na seção 3.1.2. Após cada etapa, as amostras foram transferidas para a linha de luz SXS [52] do LNLS para realização de experimentos de XPS (à temperatura ambiente). Portanto, durante a transferência, as amostras foram expostas à atmosfera.

Ao final de cada medida de XPS, íons de Ar^+ com 3 keV de energia cinética incidiram durante 10 min nas nanopartículas à pressão de $4 \times 10^{-6}\text{ mbar}$ e, após, as medidas foram realizadas novamente. Os íons atingiram a superfície em um ângulo de incidência rasante (10° em relação à superfície). Para essa energia, são provocados dois efeitos no processo: desbastamento iônico e mistura. O desbastamento iônico remove os átomos mais externos das nanopartículas, possibilitando analisar a estrutura interna. A mistura não contribui para sondar o caroço, mas não impede a análise da parte interna exposta devido ao desbastamento iônico. Considerando que o efeito líquido é a remoção

dos átomos mais externos das nanopartículas, o processo de incidência de íons de Ar^+ utilizado será denominado de desbastamento iônico nesse trabalho. Os parâmetros utilizados foram escolhidos segundo a referência [95], de forma a não ocorrer desbastamento preferencial, ou seja, de forma a não remover preferencialmente átomos de Pt ou de Pd.

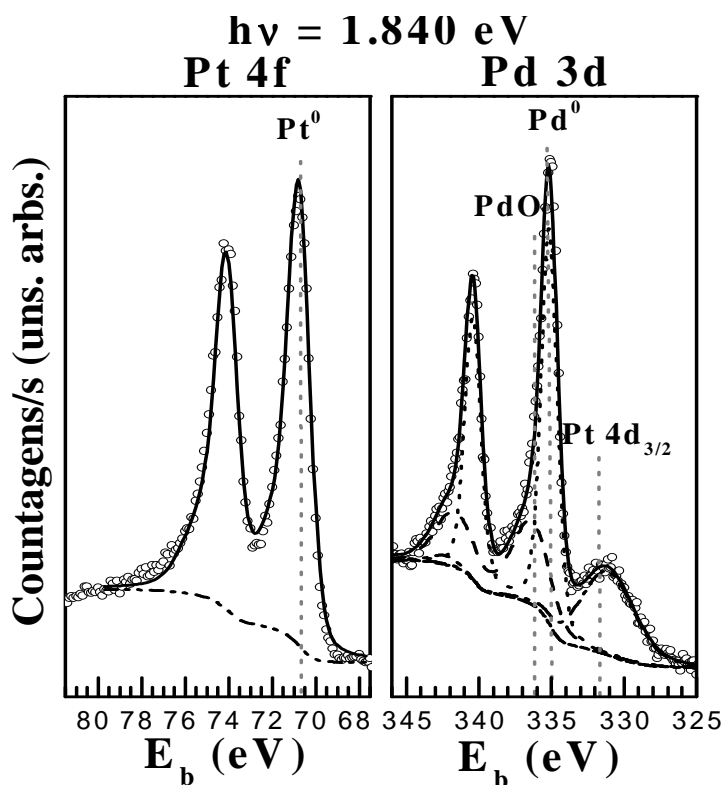


Fig. 37 – Ajuste típico de XPS em detalhe realizado nas nanopartículas de $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ como preparadas e as respectivas componentes químicas.

A Fig. 37 ilustra um ajuste típico realizado na medida das nanopartículas de $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ como preparadas. Na Fig. 38 são apresentados espectros de XPS medidos na região da Pt 4f e do Pd 3d para amostras de diferentes composições ($x = 0,5, 0,7$ e 1), após determinada etapa do tratamento térmico. Todos os espectros são apresentados em uma mesma escala de contagens e de energia. Espectros de fotoemissão na região do S 2p também foram medidos (não mostrados aqui) e foi observada a presença de enxofre

somente nas amostras sulfetadas. O ajuste dos picos indica as componentes químicas existentes após os processos térmicos empregados. As componentes químicas obtidas do ajuste, bem como o percentual presente de cada componente e as correspondentes energias de ligação (para as amostras sulfetadas), são apresentadas na tabela 7.

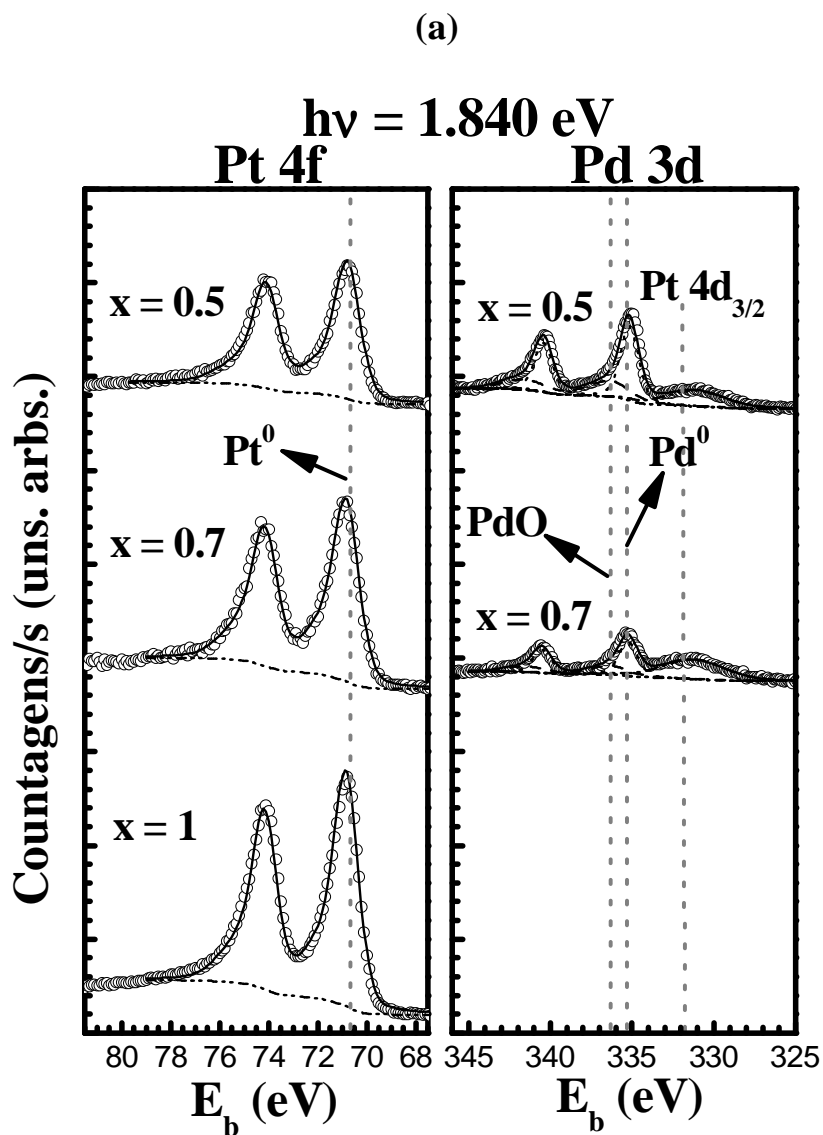


Fig. 38(a) – Medidas de XPS nas regiões da Pt 4f e Pd 3d para diferentes valores de x para a amostra como preparada. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.

(b)

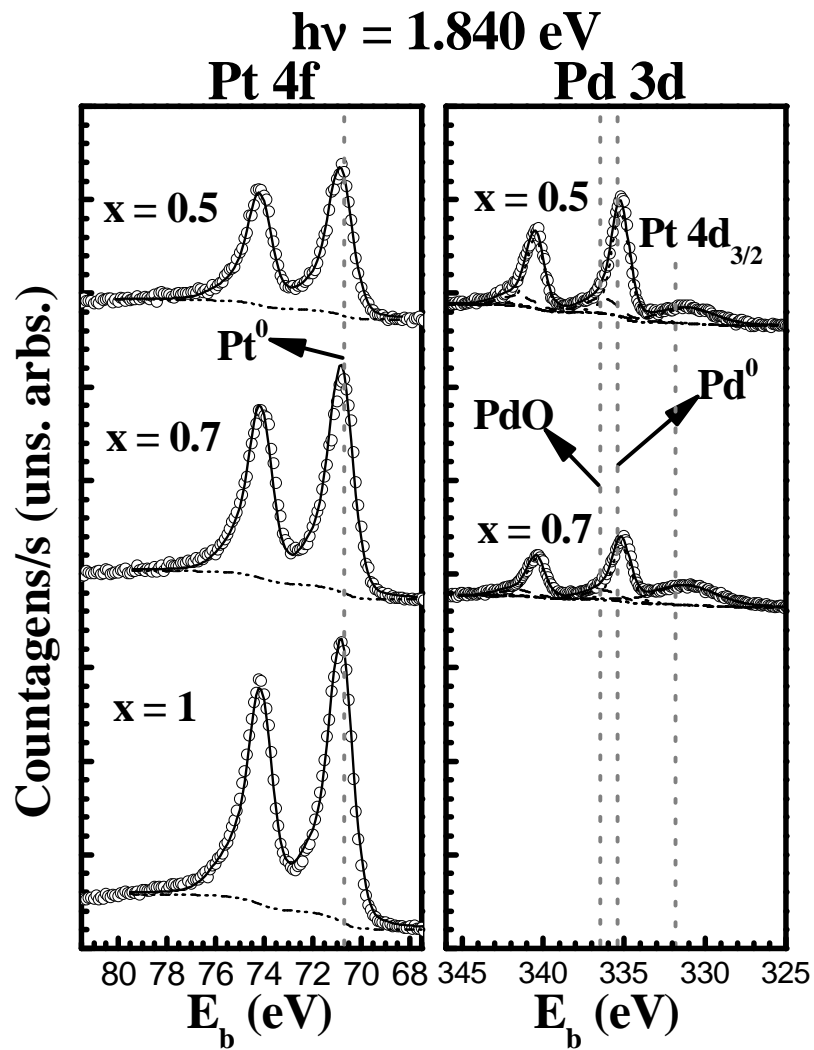


Fig. 38(b) – Medidas de XPS nas regiões da Pt 4f e Pd 3d para diferentes valores de x para a amostra reduzida a 300 °C. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.

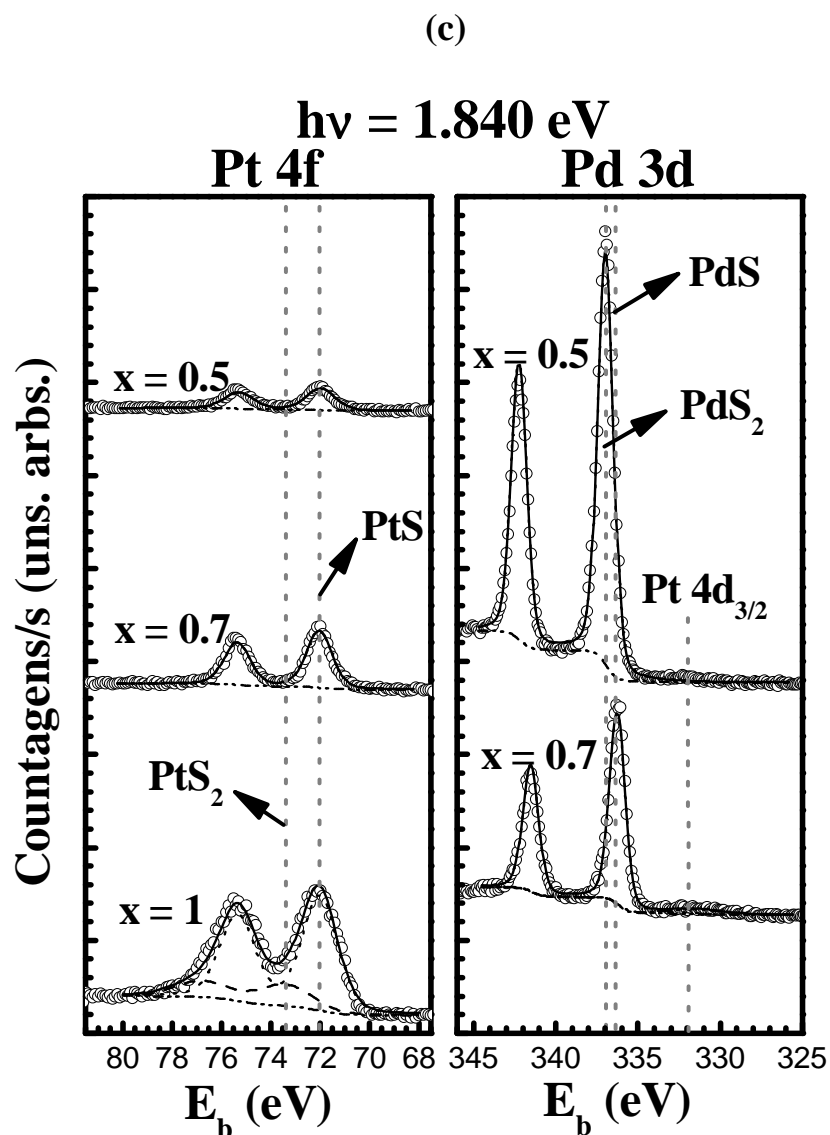


Fig. 38(c) – Medidas de XPS nas regiões da Pt 4f e Pd 3d para diferentes valores de x para a amostra sulfetada a 300 °C. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.

A região da Pt 4f, para diferentes composições das amostras como preparadas (Fig. 38(a)), apresenta um duplete correspondente aos picos de Pt 4f_{7/2} e Pt 4f_{5/2} nas energias de 70,8 eV e 74,1 eV. Estas energias correspondem ao estado metálico da Pt [87]. Os espectros são bastante similares independentemente de x . A região do Pd 3d contém, além do duplete Pd 3d_{5/2} (em 335,2 eV) e Pd 3d_{3/2} (em 340,5 eV), o pico

correspondente da Pt $4d_{3/2}$ na energia de 332 eV. Estas energias de ligação do Pd $3d$ estão associadas à presença de Pd metálico Pd⁰. Para a componente de Pd metálico, existe um pico satélite devido ao fenômeno de *shake up* (ver seção 2.3), conforme observado na literatura [96]. Todas as amostras (para $x = 0,7$ e $0,5$) como preparadas, apresentaram uma componente química em 336,4 eV para o pico Pd $3d_{5/2}$, que corresponde a PdO [97].

Após redução a 300 °C (Fig. 38(b)), as nanopartículas apresentam as mesmas componentes químicas existentes na condição inicial (como preparada). A região da Pt $4f$ contém uma componente metálica, e a região do Pd $3d$ uma componente metálica acrescida de um óxido (PdO). A oxidação se deve à breve exposição ao ar das amostras após os tratamentos realizados, antes das medidas na linha de luz SXS.

Com a sulfetação do sistema, não é observada a componente metálica da Pt em nenhuma das amostras. Esta componente é substituída por outra na energia de ligação de 72,0 eV para o pico Pt $4f_{7/2}$, correspondente ao composto PtS [47]. Para o caso de $x = 1$, observa-se uma componente Pt $4f_{7/2}$ em 73,4 eV, que é identificado como sendo PtS₂. Da mesma forma, na região do Pd $3d$ não é observada a componente Pd⁰, que é substituída por PdS para $x = 0,7$ e PdS₂ para $x = 0,5$.

		Antes do desbastamento			Após o desbastamento		
		iônico			iônico		
x	pico	E_b (eV)	comp. quím.	%	E_b (eV)	comp. quím.	%
0,5	Pt $4f_{7/2}$	72,0	PtS	100	70,8	Pt ⁰	73
					72,0	PtS	27
	Pd $3d_{5/2}$	337,0	PdS ₂	100	335,2	Pd ⁰	80
					336,3	PdS	20
	S $2p_{3/2}$	162,2	PtS	71	162,2	PtS	90
		163,3	PdS ₂	29	161,8	PdS	10
0,3	Pt $4f_{7/2}$	72,0	PtS	100	70,8	Pt ⁰	83
					72,0	PtS	17
	Pd $3d_{5/2}$	336,3	PdS	100	335,2	Pd ⁰	65
					336,3	PdS	35
	S $2p_{3/2}$	161,8	PdS	66	161,8	PdS	46
		162,2	PtS	34	162,2	PtS	54
1	Pt $4f_{7/2}$	72,0	PtS	79	70,8	Pt ⁰	67
		73,4	PtS ₂	21	72,0	PtS	33
	S $2p_{3/2}$	169,2	S ⁺⁶	74	169,2	S ⁺⁶	59
		162,2	PtS	20	162,2	PtS	41
		161,8	PtS ₂	6	-	-	-

Tabela 7 – Resultados de XPS obtidos do ajuste das curvas experimentais com identificação das diferentes componentes químicas e o percentual presente de cada componente para nanopartículas sulfetadas a $T = 300$ °C.

A região do Pd 3d fornece informação de ambos elementos (Pt e Pd), já que os fotoelétrons associados aos picos do Pd 3d_{5/2} ($E_b = 335,2$ eV) e da Pt 4d_{3/2} ($E_b = 331,0$ eV) possuem energias cinéticas próximas (diferença de 4,2 eV). Através da Fig. 12, observa-se que estes fotoelétrons possuem caminho livre médio inelástico praticamente igual ($\lambda_{\text{IMFP}} \sim 2$ nm). Desta forma, é possível monitorar a intensidade relativa dos picos de Pt e de Pd para uma mesma região em profundidade (Fig. 38 e 39). A evolução da razão da intensidade dos picos de Pt 4d_{3/2} / Pd 3d, após os processos de redução e de sulfetação, pode ser então comparada, conforme apresentado na tabela 8. Suas variações foram relacionadas a diferentes distribuições em profundidade da Pt e do Pd.

		Pt 4d _{3/2} / Pd 3d	
		Antes do desbastamento iônico	Após o desbastamento iônico
0,5	Como preparada	0,27	0,34
	Reduzida, T = 300 °C	0,20	0,31
	Sulfetada, T = 300 °C	0	0,13
0,7	Como preparada	0,76	0,77
	Reduzida, T = 300 °C	0,52	0,76
	Sulfetada, T = 300 °C	0,05	0,48

Tabela 8 – Valores da razão da intensidade dos picos de Pt 4d_{3/2} / Pd 3d obtidos do ajuste de XPS para nanopartículas de Pt_{0,5}Pd_{0,5} e Pt_{0,7}Pd_{0,3} como preparadas, após redução a 300 °C e após sulfetação a 300 °C. O erro típico da razão de intensidades é de 0,05.

Depois do processo de redução, existe uma diminuição da razão Pt $4d_{3/2}$ / Pd $3d$ quando comparada ao caso inicial. Isso significa que há um aumento da quantidade de Pd com o processo de redução na profundidade sondada. Com a sulfetação realizada, há o desaparecimento do pico da Pt $4d_{3/2}$, o que implica em um enriquecimento ainda maior de átomos de Pd na profundidade analisada. Da mesma forma, para a região da Pt $4f$ (fotoelétrons com maior energia cinética do que aqueles provenientes da Pt $4d_{3/2}$) ocorre uma diminuição da intensidade com os processos de redução e de sulfetação. Isso reflete novamente o rearranjo atômico ocorrido, de migração de átomos de Pd para a casca da nanopartícula.

Com o intuito de confirmar a observação do enriquecimento da superfície com átomos de Pd, foram incididos íons de Ar^+ sobre as nanopartículas. A Fig. 39 compara as regiões da Pt $4f$ (parte (a)) e do Pd $3d$ (parte (b)) (i) antes e (ii) após o desbastamento iônico. As regiões do Pd $3d$ e da Pt $4f$ da amostra como preparada não apresentam mudanças, o que mostra que o desbastamento não causa rearranjo atômico dentro das nanopartículas. Para as amostras reduzidas, ocorre em (ii) um aumento da intensidade na região da Pt $4d_{3/2}$ e um simultâneo decréscimo da intensidade do Pd $3d$. O pico da Pt $4d_{3/2}$, que havia desaparecido nas medidas depois da sulfetação, reaparece após o desbastamento iônico. Com isso pode-se inferir que houve uma mudança no arranjo atômico durante a redução e a sulfetação, resultando em uma superfície rica em Pd e um caroço rico em Pt. Os valores apresentados na tabela 8 corroboram a explicação dada acima.

O rearranjo atômico é acompanhado por modificações nas ligações metal-enxofre. Após o desbastamento iônico, reaparece a componente metálica da Pt (Fig. 35(a)), indicando a existência de PtS na parte mais externa do caroço. O mesmo ocorre na região do Pd $3d$, onde a componente PdS_2 é substituída por PdS e Pd^0 . Um

comportamento análogo foi observado para a outra composição ($x = 0,7$) do sistema Pt-Pd na mesma temperatura.

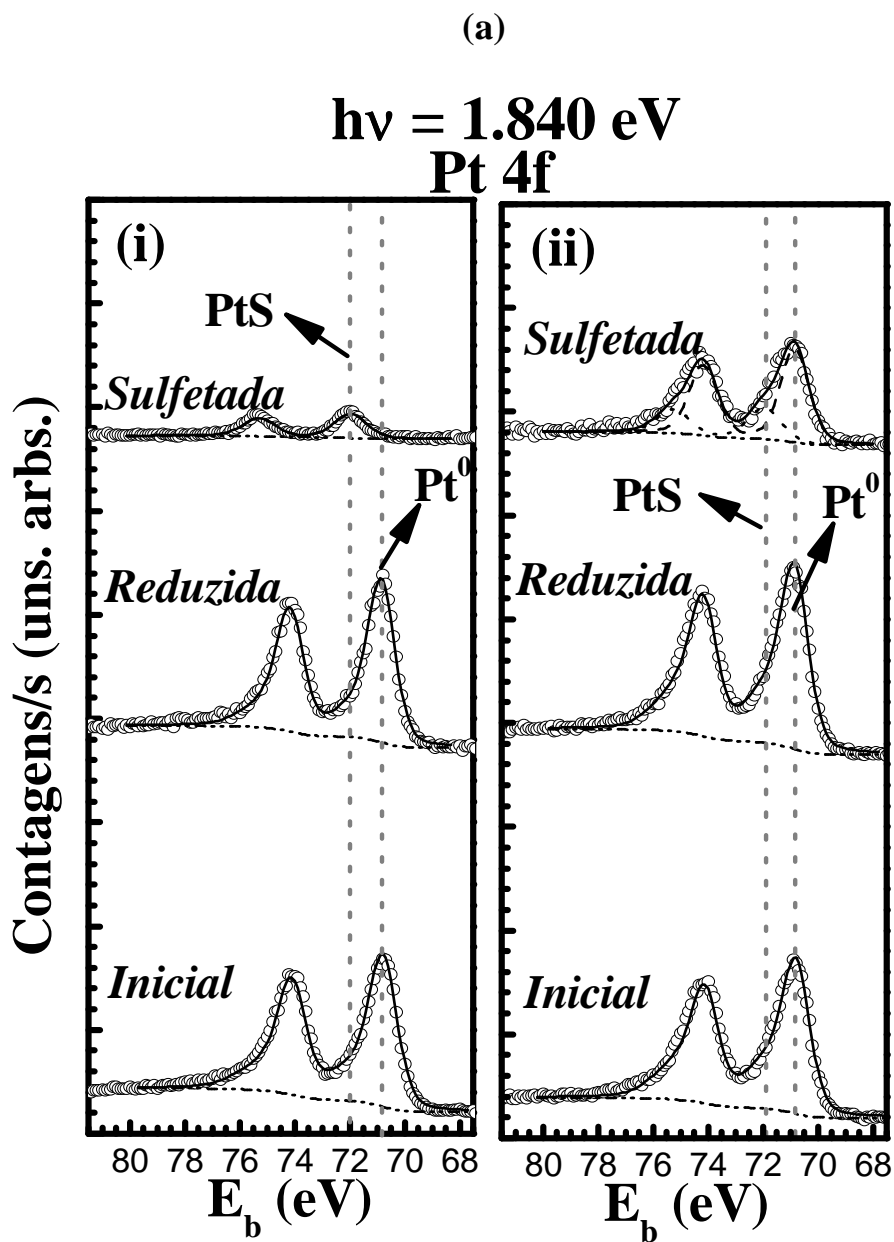


Fig. 39(a) – Medidas de XPS na região da Pt 4f antes (i) e após (ii) desbastamento iônico com Ar^+ para nanopartículas de $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$. As linhas verticais indicam a energia de ligação das componentes químicas observadas.

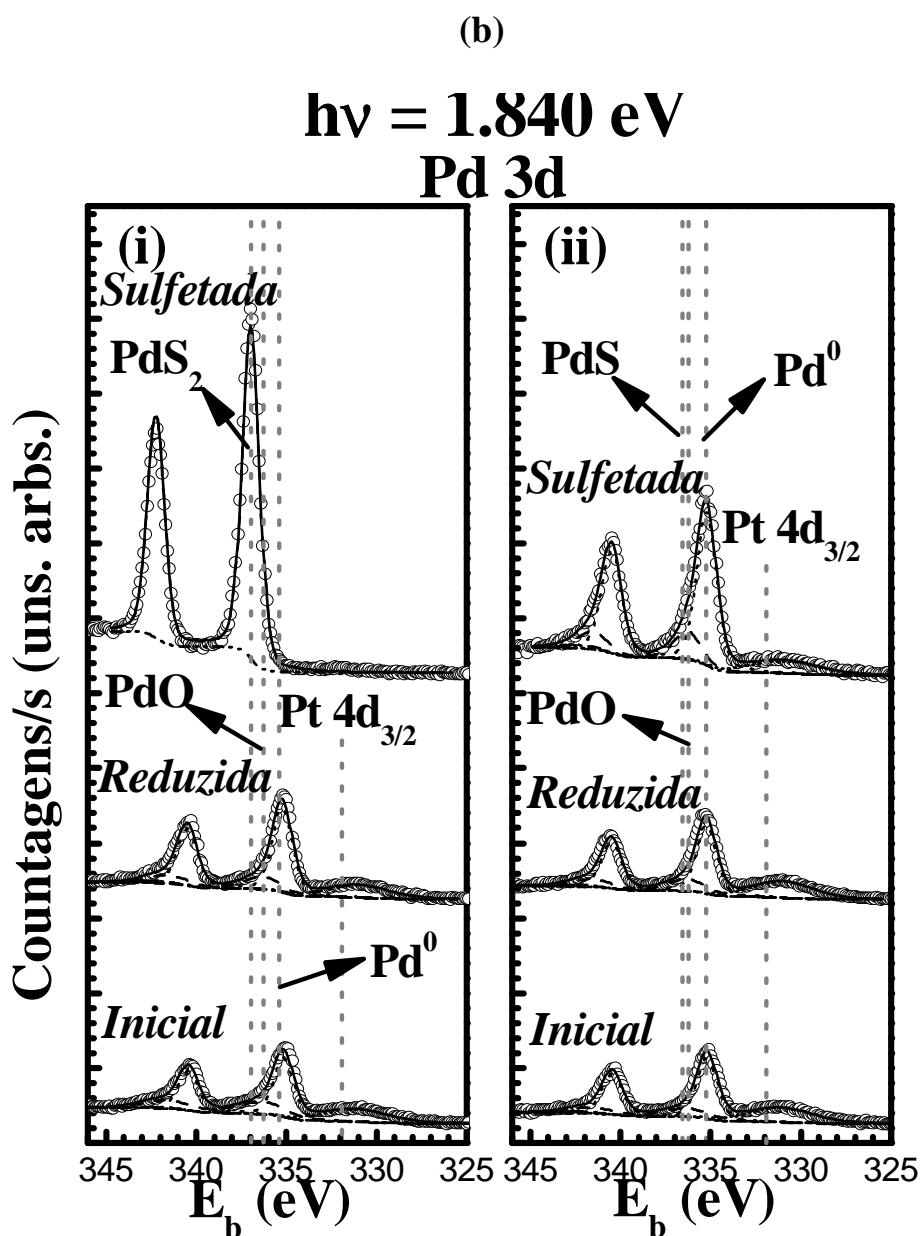


Fig. 39(b) – Medidas de XPS nas regiões do Pd 3d antes (i) e após (ii) desbastamento iônico com Ar^+ para nanopartículas de $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$. As linhas verticais indicam a energia de ligação das componentes químicas observadas.

Em todas as amostras sulfetadas foi observada a componente química referente ao PtS. Os resultados de XPS na região do S 2p, mostram a presença de compostos SO_4^{-2} e S^{+6} nas energias de ligação de 168,2 e 169,2 eV, respectivamente. Esses dois compostos são obtidos somente para nanopartículas de Pt sulfetadas a 300 °C e 150 °C.

A presença deles, bem como de PtS, foi observada na literatura para catalisadores suportados [41,42,47]. Os compostos SO_4^{-2} e S^{+6} existem devido a exposição ao ar anterior as medidas.

A presença de PtS_2 para $x = 1$ não havia sido observada em sistemas similares [41,42,47]. Por outro lado, somente o composto PtS foi observado para nanopartículas com $x = 0,7$ e $0,5$, para sulfetação a 300°C . Isso é atribuído a proteção do caroço de Pt fornecida pela casca de Pd. Para a amostra $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ sulfetada a 150°C , é observada a presença de PtS_2 , mesmo com uma temperatura menor utilizada durante a sulfetação. Isso está associado à mudança do caráter eletrônico dos sistemas.

Outro resultado importante diz respeito ao arranjo atômico dentro das nanopartículas bimetalicas induzido pela atmosfera de hidrogênio e de enxofre. Através da sensibilidade à superfície da técnica de XPS, e pelo monitoramento dos picos de fotoemissão em uma mesma profundidade, é possível analisar a composição química da superfície das nanopartículas. Baseado nos resultados obtidos (sintetizados na tabela 8), pode-se afirmar que inicialmente os átomos de Pt e de Pd não possuem uma localização preferencial dentro das nanopartículas. Com o processo de redução, ocorre uma migração de átomos de Pd para a superfície e de Pt para o caroço das nanopartículas bimetalicas. O processo de sulfetação aumenta a tendência de rearranjo atômico observada, porém com formação de ligações metal-enxofre. Os processos de redução e de sulfetação provocam a formação da estrutura caroço-casca nas nanopartículas de Pt-Pd. Com o desbastamento iônico empregado, detecta-se a existência de compostos metálicos Pd^0 e Pt^0 nas partes mais internas da casca e do caroço, respectivamente. Por exemplo, para as nanopartículas $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$, com o desbastamento iônico observa-se uma troca das componentes de PtS para $\text{PtS} + \text{Pt}^0$, e de PdS_2 para $\text{PdS} + \text{Pd}^0$. O arranjo atômico pode ser modelado com a existência de compostos de PdS_y ($y = 0, 1, 2$) e PtS_y

($y = 0, 1, 2$) com y aumentando da região interna para a região externa da casca e do caroço, respectivamente. A Fig. 40 ilustra o arranjo atômico dentro de uma nanopartícula de Pt-Pd após as diferentes etapas dos processos térmicos.

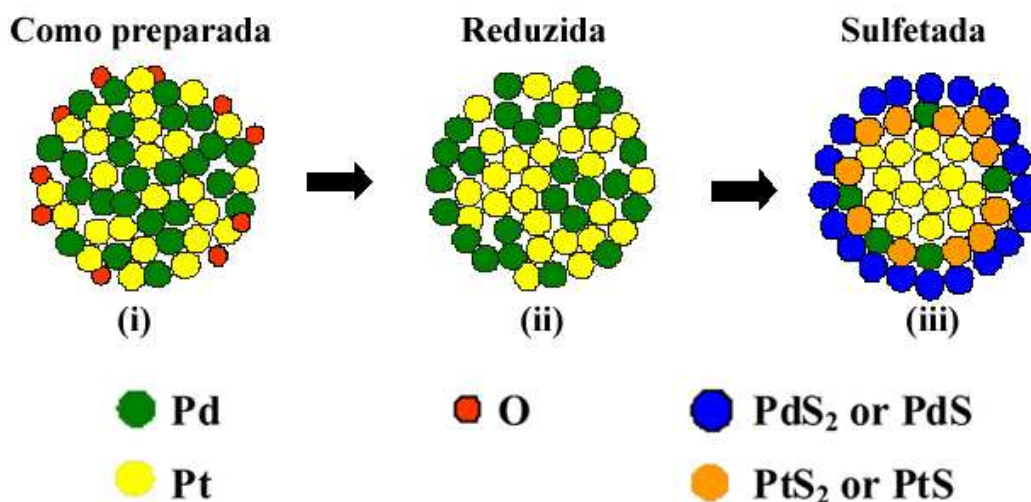


Fig. 40 – Modelo de rearranjo atômico sugerido para amostras de Pt_xPd_{1-x} ($x = 0,7$ ou $0,5$) nas condições (a) como preparada, (b) reduzida e (c) sulfetada.

O processo de redução provoca a remoção dos elementos leves presentes nas nanopartículas (tais como O, F,...). Isso ocorre porque, em termos energéticos, é mais favorável, por exemplo, a formação de uma ligação O-H do hidrogênio utilizado no fluxo redutor com o oxigênio presente na nanopartícula, do que a permanência da ligação Pd-O existente. Dessa forma, com a temperatura empregada, é superada a barreira energética necessária para quebrar a ligação Pd-O e é iniciada a redução do nanossistema. Como os átomos de Pd possuem menor energia superficial do que os de Pt [31], a temperatura empregada também ajuda na migração para a superfície dos átomos de Pd, minimizando a energia total da nanopartícula. Além disso, os átomos de Pt também possuem maior energia coesiva [31], possuindo energeticamente a tendência de permanecer na região central da nanopartícula. Durante a sulfetação, os átomos de Pd

possuem maior reatividade com o enxofre do que a Pt, o que novamente ajuda na migração para a superfície desses átomos com formação de compostos Pd-S.

A estrutura caroço-casca encontrada foi observada em outros trabalhos [23,24,27,32,33]. Fiermans e colaboradores [23] estudaram o sistema Pt_3Pd_1 com o auxílio de desbastamento iônico com íons de Ar^+ e medidas de XPS. Eles observaram o rearranjo atômico com migração de átomos de Pd para a casca e de Pt para o caroço, após redução em atmosfera de H_2 a 300 °C. O sistema inicialmente possuía átomos aleatoriamente distribuídos. Em outro trabalho [28], foi observada a mesma estrutura caroço-casca, porém após sulfetação do sistema Pt-Pd suportado sobre Al_2O_3 . Os autores encontraram ligações Pd-S mas não encontraram ligações Pt-S, ao contrário do que foi observado neste trabalho (seções 3.1.2 e 4.1). Essa diferença de comportamento não é devida ao fato do sistema Pt-Pd ser suportado sobre Al_2O_3 , já que ligações Pt-S foram encontradas para esse sistema em outro estudo [46]. A diferença de comportamento é provavelmente devido à baixa temperatura do processo de sulfetação utilizada pelos autores (100 °C), em comparação com a utilizada neste caso (300 °C). De fato, para sulfetação a 150 °C, observa-se uma fraca contribuição da ligação Pt-S nas medidas de XAS (Fig. 32), e a existência da estrutura caroço-casca através das medidas de XPS (não mostrada aqui).

Retornando à discussão do papel do Pd na sulfetação (seção 3.1.2), nota-se que as entalpias de ligação de Pd-S e Pt-S são praticamente as mesmas em equilíbrio termodinâmico. Contudo, o processo de sulfetação para nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd é beneficiado pela presença de átomos de Pd. Considerando o rearranjo atômico proposto na Fig. 40, no qual átomos de Pd estão localizados preferencialmente na superfície das nanopartículas após o processo de redução, sugere-se que átomos de Pd

apresentam uma maior probabilidade de ligação com enxofre no caso de uma configuração de baixa dimensionalidade (nanopartículas).

A questão de se o rearranjo atômico observado é induzido pela temperatura ou pela atmosfera gasosa existente nos processos de redução e de sulfetação permanece em aberto. Na próxima seção, serão descritos resultados que esclarecem esse ponto.

4.2 Rearranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd tratadas em vácuo

A técnica de SXPS foi utilizada para investigar o arranjo atômico de nanopartículas de $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$ submetidas a tratamento térmico a 300 °C em vácuo. A técnica de SXPS permite variação da profundidade sondada através da variação em energia dos fótons incidentes. Devido à curva universal (Fig. 12, seção 2.2), sabe-se que o caminho livre médio inelástico dos elétrons depende de sua energia cinética. No caso de uma estrutura caroço-casca, se os fotoelétrons possuírem baixa energia cinética, o sinal do caroço será blindado pela casca. Com o aumento da energia de excitação, o caminho livre médio inelástico λ_{IMFP} dos fotoelétrons aumenta, causando uma maior influência do caroço no sinal de XPS. O uso de SXPS é particularmente vantajoso no caso de nanopartículas esféricas, onde medidas de XPS dependentes de ângulo não podem ser aplicadas para determinação da estrutura caroço-casca.

As nanopartículas de $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$ também foram analisadas através do uso de HRTEM. As medidas foram realizadas nas nanopartículas como preparadas e tratadas termicamente a 300 °C por 50 min. Medidas de EDS (não mostradas aqui) em diferentes regiões mostraram a presença apenas de Pt e de Pd, conforme esperado.

A Fig. 41 apresenta a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução HRTEM das nanopartículas de $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$ (a) como preparadas e (b) após tratamento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 50 min com as correspondentes transformadas de Fourier (TF). A diferença no parâmetro de rede da Pt e do Pd é muito pequena ($0,03\text{ \AA}$). Dessa forma, não é possível diferenciar a contribuição dos dois átomos através do parâmetro de rede que pode ser obtido da TF.

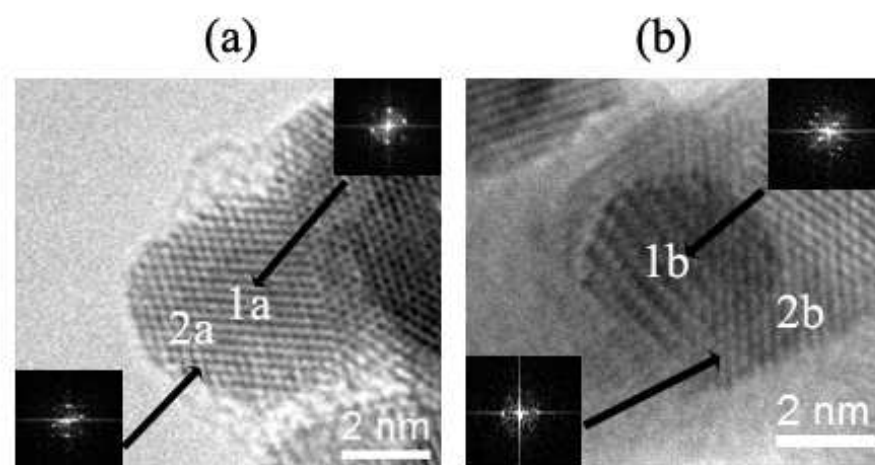


Fig. 41 – Imagens de HRTEM de nanopartículas de $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$ (a) como preparadas e (b) após tratamento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 50 min. Em detalhe a TF das regiões indicadas pela seta.

Os padrões de TF apresentados na Fig. 41(a) da região central (1a) e da externa (2a) de uma nanopartícula não apresentam diferenças significativas. Por outro lado, na Fig. 41(b), são observadas diferentes TF para as regiões 1b e 2b. Essas diferenças ocorrem devido às diferentes orientações cristalinas nas regiões que constituem a nanopartícula. A troca na orientação cristalina é um indicativo da existência de uma região de caroço (1b) e casca (2b) nas amostras submetidas ao tratamento térmico descrito. O encobrimento do caroço de Pt pela casca de Pd é evidenciado pelo efeito

ótico das franjas de Moiré (Fig. 41(b), região 1b). Nesse caso, a região do caroço possui uma orientação cristalina diferente da casca e a sobreposição de ambas as regiões, como acontece na estrutura caroço-casca, produz as franjas de Moiré na região 1b. A associação de uma estrutura caroço-casca com a existência de franjas de Moiré no caroço foi feita anteriormente [98-100]. Conforme demonstrado em [14], a imagem de uma estrutura caroço-casca de Pt-Pd apresenta um contraste desprezível entre as regiões da casca e do caroço para imagens de microscopia HRTEM convencional. Apesar disso, a Fig. 41(b) apresenta um indicativo da existência da estrutura caroço-casca nas amostras tratadas termicamente a 300 °C por 50 min, devido à diferença de orientação nas regiões do caroço e da casca, e pela formação de franjas de Moiré na região do caroço.

Os espectros de XPS (medidos à temperatura ambiente) foram coletados para a amostra como preparada e após dois tratamentos térmicos: o primeiro, após 20 minutos a 300 °C e o segundo após 50 minutos na mesma temperatura. Para os tratamentos, a câmara de preparação foi mantida com pressão de $1,5 \times 10^{-6}$ mbar. A taxa de aquecimento foi de 30 °C/min. Os tempos de tratamento térmico em vácuo foram escolhidos de forma a serem os mesmos utilizados para os processos de redução e de sulfetação nas nanopartículas de $Pt_{0,7}Pd_{0,3}$ (seção 3.1.2 e 4.1).

(a)

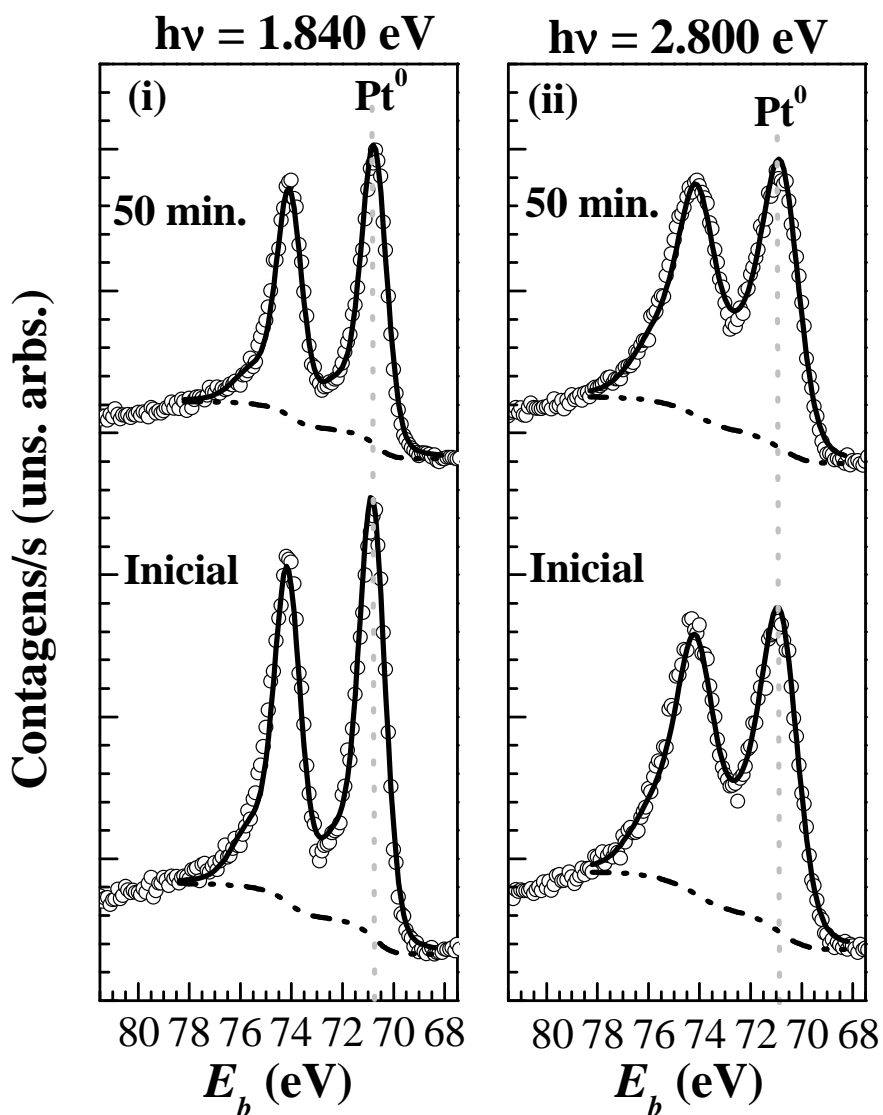


Fig. 42(a) – Espectros de XPS na região da Pt 4f para (i) $h\nu = 1.840 \text{ eV}$ e (ii) $h\nu = 2.800 \text{ eV}$ para nanopartículas de $\text{Pt}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$ como preparadas e tratadas termicamente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 50 min. As linhas verticais indicam as energias de ligação das correspondentes componentes químicas. Todos os espectros estão na mesma escala x e y . As linhas correspondem ao ajuste realizado nas medidas.

(b)

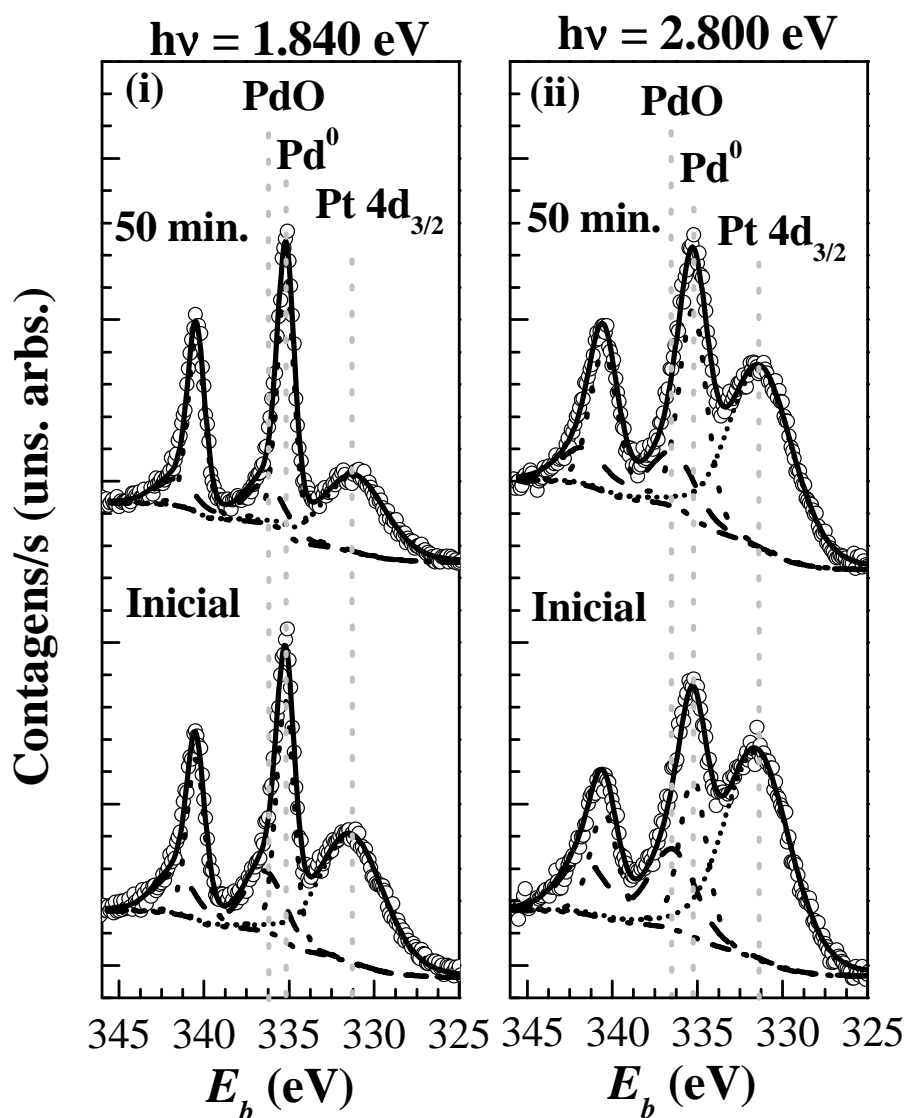


Fig. 42(b) – Espectros de XPS na região do Pd 3d para (i) $h\nu = 1.840 \text{ eV}$ e (ii) $h\nu = 2.800 \text{ eV}$ para nanopartículas de $\text{Pt}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$ como preparadas e tratadas termicamente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 50 min. As linhas verticais indicam as energias de ligação das correspondentes componentes químicas. Todos os espectros estão na mesma escala x e y . As linhas correspondem ao ajuste realizado nas medidas.

A Fig. 42 mostra espectros de fotoemissão na região (a) da Pt 4*f* e (b) do Pd 3*d* para nanopartículas como preparadas e tratadas termicamente a 300 °C por 50 min para as duas energias de fótons utilizadas ($h\nu = 1.840$ eV e $h\nu = 2.800$ eV). A região da Pt 4*f* indica a presença de ligações Pt-Pt. A região do Pd 3*d* contém o duplete Pd 3*d*_{5/2} em 335,2 eV e Pd 3*d*_{3/2} em 340,5 eV. Estas energias de ligação do Pd 3*d* estão associadas à presença de Pd metálico Pd⁰. Existe também a presença de óxido de Pd (PdO) com energia de ligação de 336,4 eV. A largura total à meia altura (FWHM) é maior para o caso de $h\nu = 2.800$ eV pois o monocromador possui resolução pior para maiores energias de fóton incidentes. Após tratamento térmico, as mesmas componentes químicas constituem as regiões da Pt 4*f* e do Pd 3*d*.

Seja a razão de intensidades dos picos de XPS corrigida pela seção de choque diferencial $d\sigma(h\nu)/d\Omega$ denotada por A :

$$A = \frac{I_{Pt4f} \left[\frac{d\sigma^{Pd3d}}{d\Omega} (h\nu) \right]}{I_{Pd3d} \left[\frac{d\sigma^{Pt4f}}{d\Omega} (h\nu) \right]} \quad (4.1)$$

As modificações ocorridas na intensidade relativa dos picos de XPS podem ser melhor visualizadas através da tabela 9. Nessa tabela, são apresentados os valores experimentais de A . No cálculo, são utilizados os valores de $d\sigma(h\nu)/d\Omega$ obtidos conforme descrito no apêndice B (e mostrados na Fig. B2).

A tabela 9 mostra que os valores de A , no caso da amostra como preparada, são os mesmos para as duas energias de fóton incidentes. Após os tratamentos térmicos, A diminui para $h\nu = 1.840$ eV. Esses resultados sugerem que na amostra como preparada não existe posição preferencial dos átomos de Pt e de Pd. O decréscimo de A após o tratamento térmico implica que existe uma migração dos átomos de Pd em direção à superfície das nanopartículas. Como os valores de A são próximos após tratamentos térmicos de 20 e 50 minutos a 300 °C, a formação da estrutura caroço-casca ocorre principalmente nos primeiros 20 minutos. Para $h\nu = 2.800$ eV o decréscimo no valor de

A é menos significativo do que aquele ocorrido para $h\nu = 1.840$ eV. Isso ocorre porque com $h\nu = 2.800$ eV os fotoelétrons possuem maior energia cinética, o que implica em um maior caminho livre médio inelástico. Dessa forma, o caso de $h\nu = 1.840$ eV apresenta maior sensibilidade às mudanças ocorridas na superfície das nanopartículas. Conforme mostrado na seção 4.1, existe a formação da estrutura caroço-casca em nanopartículas de Pt_{0,7}Pd_{0,3} submetidas à redução em H₂ e sulfetação em H₂S para as mesmas condições de temperatura e tempo. O valor calculado de A para a amostra reduzida em atmosfera de H₂ durante 20 min. a 300 °C, com fótons incidindo com 1.840 eV (seção 4.1), é de $(1,07 \pm 0,04)$. Ou seja, o mesmo valor de A é obtido para o tratamento térmico a 300 °C durante 20 min. em vácuo ou em atmosfera de H₂, demonstrando que o rearranjo atômico em nanopartículas de Pt-Pd é um efeito induzido pela temperatura.

	$A = \text{Pt } 4f / \text{Pd } 3d$	
	$h\nu = 1.840$ eV	$h\nu = 2.800$ eV
Como preparada	$1,43 \pm 0,04$	$1,43 \pm 0,08$
$T = 300$ °C, 20 min	$1,07 \pm 0,06$	$1,21 \pm 0,07$
$T = 300$ °C, 50 min	$1,03 \pm 0,04$	$1,23 \pm 0,09$

Tabela 9 – Valores experimentais para A obtidos do ajuste de XPS para nanopartículas de Pt_{0,7}Pd_{0,3} como preparadas, após tratamento térmico a 300 °C por 20 e 50 minutos.

O fenômeno de segregação atômica para a superfície induzida por tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio já foi observado para ligas massivas de Pt-Pd [32,101]. Na referência [101], os autores utilizaram um modelo incluindo as cinco

camadas mais próximas da superfície para estimar a influência da absorção de hidrogênio na composição superficial de ligas $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$. Os autores observaram a segregação de Pd para a superfície das ligas massivas. Contudo, os resultados apresentados nessa seção mostraram que tratamentos térmicos em atmosfera de H_2 resultaram na mesma estrutura caroço-casca obtida para tratamentos em vácuo, ambos os casos durante 20 min.

Recentemente, Tao e colaboradores [102] observaram um efeito de segregação reversível para nanopartículas de $\text{Pd}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ expostas às atmosferas de NO, CO, O_2 e H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por XPS *in situ*. Os autores não observaram rearranjo atômico para nanopartículas de $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$, as quais possuíam a estrutura caroço-casca na condição de como preparadas, expostas a tratamentos térmicos com NO, NO + CO e CO a $300\text{ }^\circ\text{C}$. O sistema manteve o caroço rico em Pt e a casca rica em Pd quando submetido a essas reações.

A presença de átomos de Pd na superfície das nanopartículas de Pt-Pd é esperado teoricamente [17,31,33]. Isso ocorre porque a energia livre de superfície γ do Pd é menor do que a da Pt e, além disso, a Pt possui maior energia coesiva do que o Pd [31]. Do ponto de vista experimental, a segregação para superfície dos átomos de Pd foi observada em [23,24,32,102]. Valores experimentais obtidos para a liga massiva $\text{Pt}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}$ mostram que o calor de segregação Q_{seg} do Pd é de 11,5 kJ/mol, com valores mais elevados para maiores quantidades de Pd na liga [32]. Considerando a dependência de Q_{seg} com a composição da liga [32], é possível estimar um valor de Q_{seg} de 12 kJ/mol para a liga massiva $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$. Nos tratamentos térmicos realizados em vácuo, aproximadamente 7 kJ/mol é fornecido ao sistema. Apesar dos tratamentos terem sido realizados sem a influência de uma atmosfera gasosa, é observado o rearranjo atômico com formação de nanopartículas com casca rica em Pd e caroço, em Pt. Portanto, esses

resultados indicam um menor calor de segregação dos átomos de Pd presentes nas nanopartículas de $\text{Pt}_{0,7}\text{Pd}_{0,3}$ quando comparado com os valores de uma liga massiva.

4.3 Conclusões

Nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd submetidas aos processos de redução em atmosfera de H_2 e de sulfetação em atmosfera de H_2S , ambos a 150 e 300 °C, sofrem rearranjo atômico. Inicialmente os átomos de Pt e de Pd não possuem posição preferencial dentro das nanopartículas. Medidas de XPS mostram que os processos empregados induzem a formação da estrutura caroço-casca com o caroço rico em átomos de Pt e a casca, em Pd. O tratamento térmico realizado em vácuo, para o mesmo tempo e temperatura utilizados no processo de redução, demonstra que a formação da estrutura caroço-casca é um efeito induzido pela temperatura, ao invés da atmosfera gasosa presente durante a redução.

Capítulo 5

Catalisador modelo: Pd/Cr₂O₃(0001)/Ag(111)

Nesse capítulo, serão descritos estudos preliminares realizados em catalisadores modelo com a técnica de XPD (ver seção 2.2). A caracterização estrutural e eletrônica dos catalisadores modelo é de extrema importância já que visa simular a dependência de parâmetros que são extremamente complexos em um catalisador real (utilizado na prática).

Os óxidos metálicos do tipo Me₂O₃ (Me = Al, Cr, Ti, V) são sistemas bastante usados para aplicações em catálise [103-107]. Em especial, o Cr₂O₃ suportado possui propriedades catalíticas superiores em relação a outros óxidos em processos de, por exemplo, dehidrogenação de alcanos [108,109]. Além disso, esses óxidos são superfícies adequadas para o crescimento de nanopartículas metálicas. Esses óxidos possuem a estrutura cristalina corundum [110]. A Fig. 43 mostra uma vista lateral da estrutura corundum para o caso do Cr₂O₃(0001), que possui uma célula unitária romboédrica. A direção [0001] possui 5 planos atômicos não equivalentes. A camada de átomos de oxigênio segue o empacotamento hcp (abab). Entre duas camadas de oxigênio, existem duas camadas do metal, o qual segue empacotamento fcc (ABCABC). A última camada da superfície pode ser composta por átomos de oxigênio ou do metal. Dessa forma, as terminações possíveis para o Cr₂O₃ são denominadas por AaBCb, aBCbA, BCbAa, CbAaB e bAaBC, onde as letras maiúsculas e minúsculas representam camadas compostas por átomos de Cr e de O, respectivamente. Dependendo do tipo de terminação da superfície do Cr₂O₃ as propriedades químicas e catalíticas das superfícies

mudam drasticamente. As duas primeiras distâncias interplanares para o caso de uma superfície terminada em átomos de Cr, d_{12} e d_{23} , estão representadas na Fig. 43.

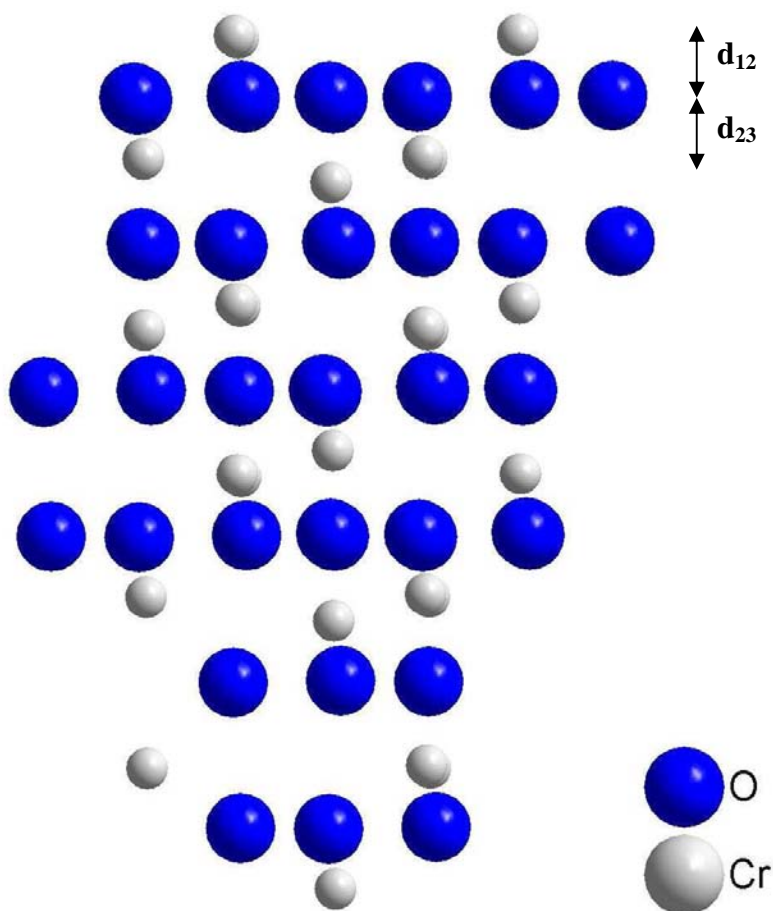


Fig. 43 – Vista lateral da estrutura corundum representada esquematicamente para o caso do óxido Cr₂O₃.

Além da dificuldade intrínseca da complexidade estrutural da superfície desses óxidos, ocorre o problema de carregamento da amostra quando submetida a uma medida de XPS. Como fotoelétrons estão sendo gerados e os óxidos não são condutores, a amostra carrega no decorrer da medida, o que causa uma distorção na forma de linha dos espectros e deslocamento das componentes. Isso ocasiona uma dificuldade ainda maior de análise desses sistemas. Para contornar esse problema, foi crescido um filme de Cr₂O₃ sobre um substrato monocristalino de Ag de forma que as propriedades

químicas fossem similares àsquelas da superfície do óxido padrão e que ocorresse tunelamento dos elétrons do substrato para o óxido.

Diversos estudos de caracterização estrutural foram realizados no óxido Cr_2O_3 [111-119], sendo a maioria deles com utilização da técnica LEED [111,112,116,119]. Entretanto, poucos deles utilizam também a técnica de XPD para caracterização da complexa estrutura de sua superfície. Existem estudos de XPD apenas para Cr_2O_3 depositado sobre substratos de $\text{Ag}(111)$ [115] e de $\text{Pd}(111)$ [117]. Os estudos de nanopartículas metálicas suportadas sobre Cr_2O_3 são ainda mais raros [120-123]. O estudo por XPD de nanopartículas metálicas sobre Cr_2O_3 são inexistentes segundo nosso conhecimento. Os sistemas mais próximos daquele estudado são os casos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2(100)$ [124,125] e $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ [126,127]. Por esses motivos apresentados, a caracterização estrutural de filmes finos de óxidos metálicos e de nanopartículas metálicas sobre filmes finos de óxidos metálicos é bastante importante e promissora.

5.1 Preparação da amostra

O substrato de $\text{Ag}(111)$ utilizado foi limpo através de desbastamento iônico com íons de Ar^+ incidindo rasantemente na amostra (ângulo de 10° em relação à superfície) e energia de 1,3 keV. A seguir, foram realizadas medidas de XPS para verificação da presença de impurezas na superfície da $\text{Ag}(111)$. O processo de desbastamento iônico foi repetido até que as medidas de XPS indicassem a ausência de contaminantes como C e O na superfície do substrato. Após ter sido realizada a limpeza da superfície, o substrato foi submetido a tratamento térmico a 600°C por 2 min com o intuito de induzir o reordenamento da superfície de $\text{Ag}(111)$. O grau de cristalinidade foi verificado através de medidas LEED. Esse processo foi repetido até a obtenção de uma

superfície ordenada de Ag(111). A Fig. 44 ilustra uma medida de LEED com elétrons incidentes com $E_k = 115$ eV para a superfície do substrato de Ag(111). É observado uma estrutura de superfície do tipo $p(1 \times 1)$.

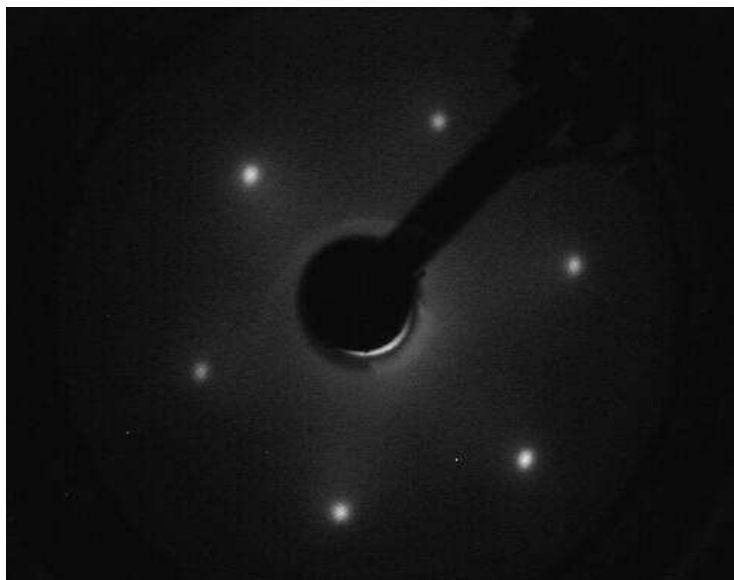


Fig. 44 – Padrão LEED do cristal de Ag(111) após reconstrução da superfície com tratamentos térmicos. Medida realizada a temperatura ambiente com elétrons com $E_k = 115$ eV.

Um filme de óxido de cromo foi crescido sobre o substrato monocristalino de Ag (111) através da técnica tipo MBE associada à oxidação *in situ* dos átomos de Cr. O substrato foi mantido à temperatura de 360 °C durante o crescimento do filme. Para evaporação do Cr, foi utilizado um cadinho de grafite, o qual foi aquecido através do bombardeamento com um feixe de elétrons energético. A câmara onde estava localizada a amostra foi preenchida com O_2 na pressão de 1×10^{-6} mbar durante a evaporação de Cr. Dessa forma, ocorre a deposição simultânea dos átomos de Cr e de O na superfície ordenada do substrato de Ag (111), formando um filme de Cr_xO_y . Ao final, medidas de XPS foram realizadas para verificação da presença de Cr e de O na amostra. Foram necessários três ciclos de evaporação de 30 min para verificar a presença de Cr_2O_3 . A

Fig. 45 mostra os espectros de XPS medidos na região do Cr 2p para as duas últimas etapas do processo de evaporação. Após o segundo ciclo de 30 min de evaporação, existe uma componente química correspondente ao Cr⁰ (energia de ligação de 574,0 eV [87]) acrescida àquela associada ao Cr₂O₃ (energia de ligação de 576,7 eV [128]). Após o terceiro e último ciclo de evaporação, a única componente química presente é devido à presença de Cr₂O₃. Cálculos da composição do óxido, também por XPS [54], comprovam essa estequiometria.

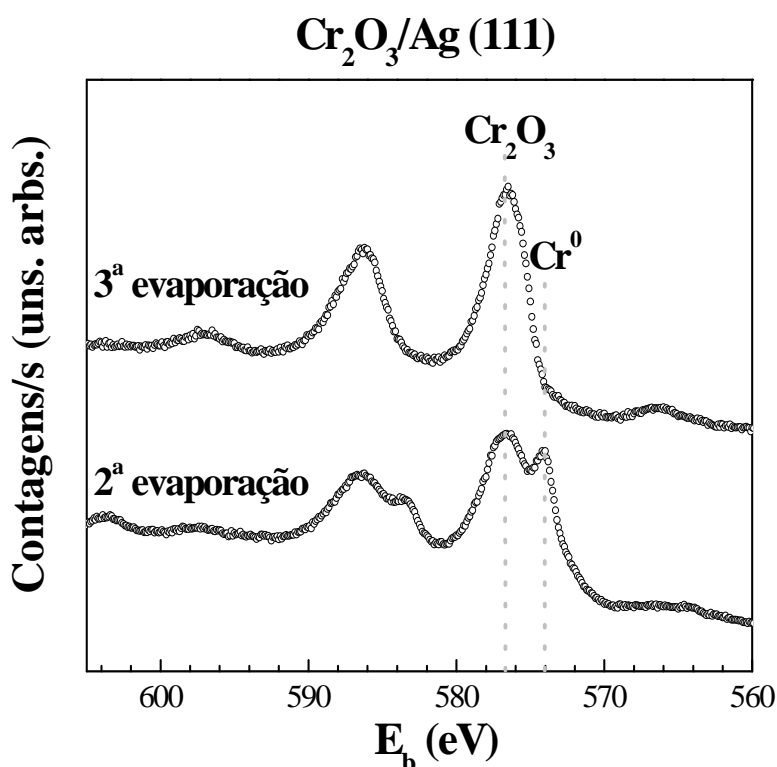


Fig. 45 – Medidas de XPS na região do Cr 2p para as duas últimas etapas do processo de evaporação. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.

Como ao final do processo de evaporação a amostra não estava bem ordenada cristalinamente, foi realizado tratamento térmico de 10 min a 550 °C para induzir ordenamento cristalino. A Fig. 46 mostra uma medida de LEED com elétrons incidentes

com $E_k = 96$ eV comprovando a existência de ordem cristalina de longo alcance e que o filme de Cr_2O_3 crescido possui uma estrutura de superfície $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

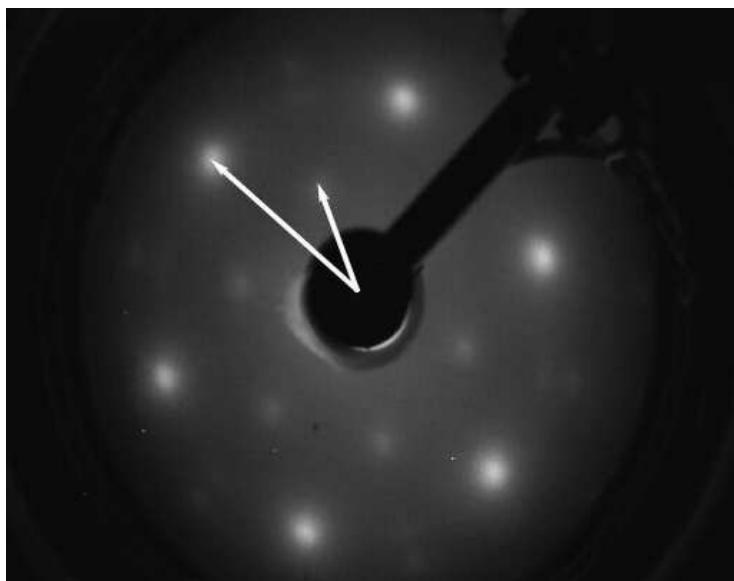


Fig. 46 – Padrão LEED do filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ag}(111)$ após reconstrução da superfície com tratamentos térmicos. Medida realizada a temperatura ambiente com elétrons com $E_k = 96$ eV.

Através da atenuação da intensidade dos fotoelétrons provenientes do substrato pelo filme de Cr_2O_3 , é possível estimar a espessura do filme de óxido de cromo crescido sobre a $\text{Ag}(111)$ [129]. No caso do sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$, são realizadas medidas de XPS na região da $\text{Ag } 3d$ para diferentes ângulos θ . Seja d a espessura do filme de Cr_2O_3 e I a intensidade do pico $3d_{5/2}$ da Ag . Integrando a equação (2.2) de 0 até d e fazendo o gráfico do $\ln(I)$ em função de $1/\cos\theta$, é possível obter a espessura do filme de Cr_2O_3 através do valor do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais desse gráfico. A Fig. 47 mostra os resultados obtidos para o caso de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$. A espessura do filme de Cr_2O_3 foi obtida como sendo de aproximadamente $18,6 \text{ \AA}$.

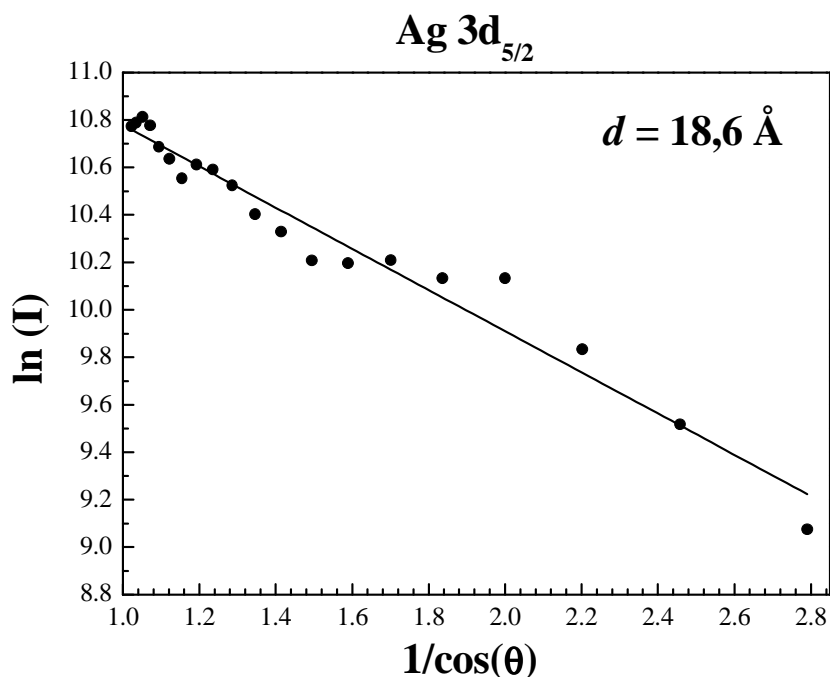


Fig. 47 – Gráfico que relaciona a intensidade do pico da Ag 3d_{5/2} medido (pontos) em função do ângulo polar θ . A linha mostra o ajuste linear realizado nos dados medidos.

As medidas de XPD foram realizadas nas regiões do Cr 2p_{3/2} e O 1s do espectro de fotoemissão. O intervalo angular utilizado nas medidas foi de $12^\circ < \theta < 69^\circ$ e $0^\circ < \phi < 120^\circ$ com passo de 3° . Não foram realizadas medidas com o ângulo azimutal variando de 0° até 360° , mas como o óxido de cromo possui simetria C₆ todas as estruturas do padrão de difração podem ser vistas no intervalo medido.

Ao final das medidas de XPD, foi evaporado Pd sobre o sistema Cr₂O₃/Ag(111). A sistemática adotada foi similar àquela utilizada no crescimento do óxido: evaporação de Pd por técnica tipo MBE e análise por XPS até observação do pico de Pd 3d. Foram realizados 7 ciclos de evaporação de 3 min. A Fig. 48 ilustra as medidas de XPS nas regiões do (a) Pd 3d e do (b) Cr 2p ao final dos 7 ciclos de evaporação. As medidas apresentam uma componente química correspondente ao estado metálico dos átomos de

Pd evaporados (energia de ligação de 335,2 eV [87]). A região do Cr $2p$ permanece inalterada em relação ao final do processo de evaporação do Cr_2O_3 sobre Ag(111).

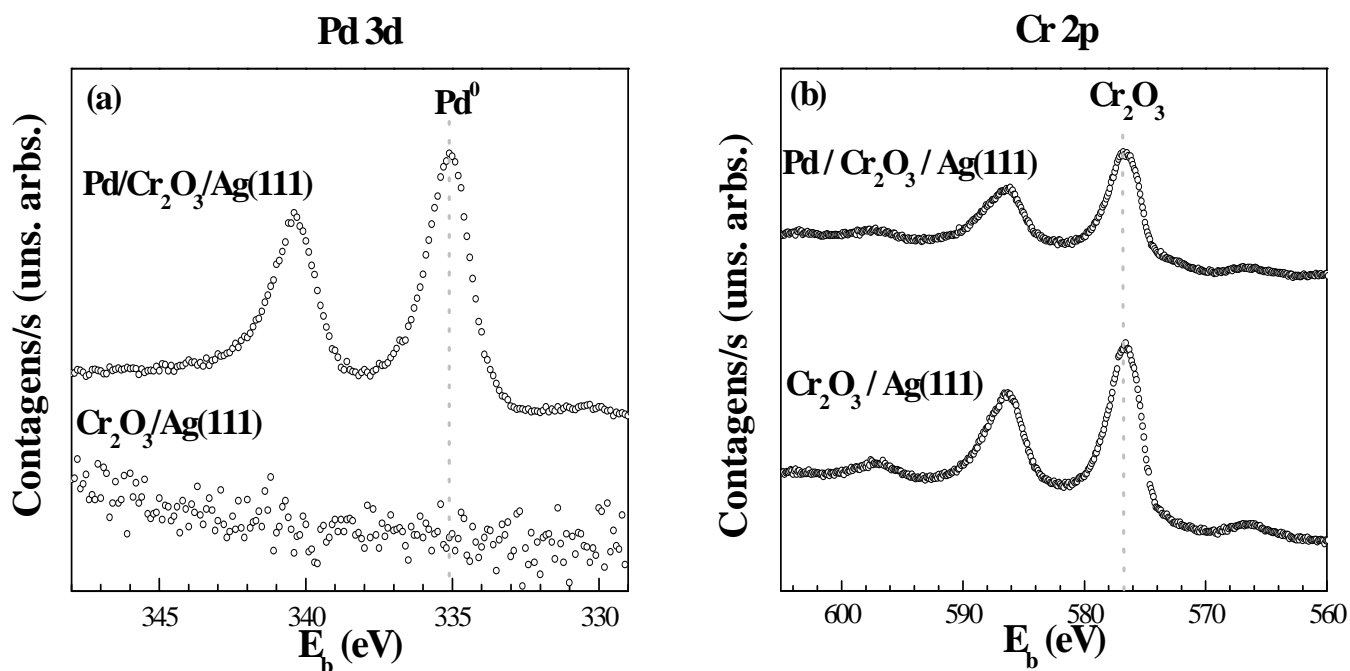


Fig. 48 – Medidas de XPS na região do (a) Pd $3d$ e (b) Cr $2p$ antes e após evaporação de Pd em $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$. As linhas verticais indicam as energias de ligação das componentes químicas observadas.

Um tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1,5 min foi realizado para reordenamento da superfície. Medidas de XPS (não mostradas aqui) mostraram que a razão de intensidades Pd $3d$ / Cr $2p$ após o tratamento térmico não é alterada em relação à etapa final de evaporação de Pd. Isso mostra que o tratamento térmico empregado não induziu difusão de Pd no filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ag}(111)$ de forma significativa. A Fig. 49 ilustra o padrão de LEED obtido com elétrons com $E_k = 125\text{ eV}$. Observa-se que o padrão LEED do filme de Cr_2O_3 ficou inalterado após a evaporação do Pd, um indicativo de que temos uma superfície exposta do óxido, implicando que foram formados aglomerados de Pd na superfície. Como o comprimento de coerência dos elétrons na técnica LEED é de ~ 20

nm, estima-se que os aglomerados de Pd devem possuir diâmetro menor ou da ordem de 20 nm. Entretanto, são necessárias medidas de STM (*Scanning Tunneling Microscope*) ou AFM (*Atomic Force Microscopy*) para obtenção do tamanho dos aglomerados de forma mais precisa.

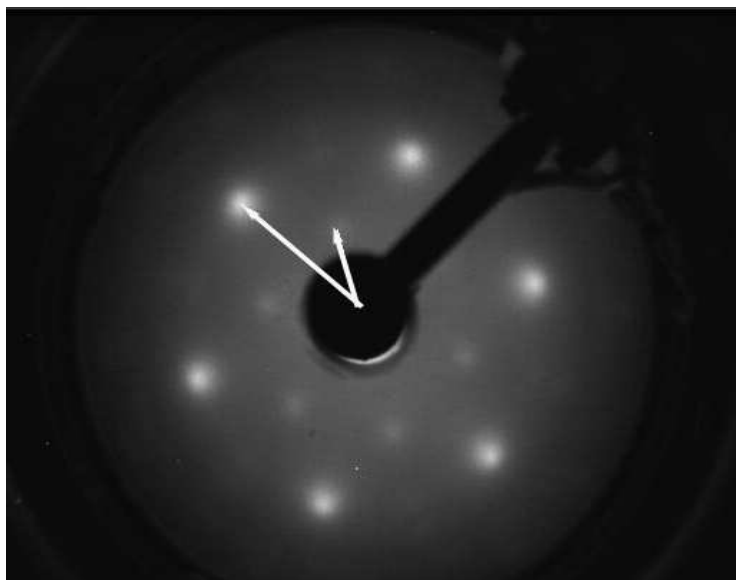


Fig. 49 – Padrão LEED para Pd/Cr₂O₃(0001)/Ag(111) após reconstrução da superfície com tratamentos térmicos. Medida realizada a temperatura ambiente com elétrons com $E_k = 125$ eV.

Adotando o procedimento análogo para o cálculo de espessura do filme de Cr₂O₃, porém através das medidas de XPS da intensidade do pico de O 1s, é obtida uma espessura de 4,7 Å para o “filme” de Pd após o tratamento térmico empregado. A Fig. 50 ilustra os dados experimentais e o ajuste linear realizado. As medidas de XPD foram realizadas na região do Pd $3d_{5/2}$ do espectro de fotoemissão. O intervalo angular utilizado nas medidas foi de $30^\circ < \theta < 72^\circ$ e $0^\circ < \varphi < 120^\circ$ com passo de 3° .

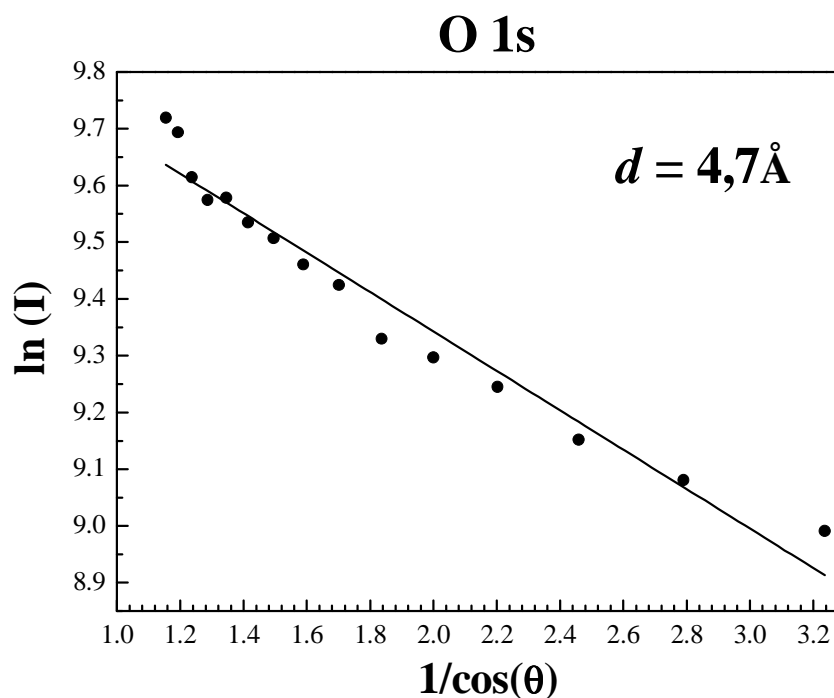


Fig. 50 - Gráfico que relaciona a intensidade do pico de O 1s medido (pontos) em função do ângulo polar θ . A linha mostra o ajuste linear realizado nos dados medidos.

5.2 Resultados e discussões

Na Fig. 51 são apresentados os padrões de difração das regiões do Cr $2p_{3/2}$ e O 1s para o filme de Cr_2O_3 crescido sobre o substrato monocristalino de Ag(111). Os cálculos foram realizados levando em consideração um cluster de átomos no formato de um parabolóide com raio de 8 Å e profundidade de 19 Å, que equivale a incluir 148 átomos na simulação das medidas de XPD. O raio do parabolóide foi escolhido de forma que a simulação com um raio maior não resultasse em uma mudança significativa nos resultados obtidos com o raio escolhido (8 Å). Foram considerados até 6 espalhamentos múltiplos com uma expansão de Rehr-Albers até a quarta ordem [65]. O

valor do momento angular máximo considerado foi de 20. Os padrões foram simetrizados para o intervalo $120^\circ < \varphi < 360^\circ$ para facilitar a visualização. Porém, a simulação foi realizada apenas no intervalo de ângulo azimutal realmente medido. As regiões claras representam uma interferência construtiva (maior contagem de fotoelétrons no detector), enquanto que as partes mais escuras representam uma interferência destrutiva (menor contagem de fotoelétrons no detector) das ondas associadas aos fotoelétrons espalhadas.

Foi utilizada a estrutura do α -Cr₂O₃(0001) [116] para os cálculos teóricos. Foram testados os 5 possíveis modelos de terminação das camadas do Cr₂O₃: AaBCb, aBCbA, BCbAa, CbAaB e bAaBC. Em todas as terminações, inicialmente foram utilizados os parâmetros correspondentes aos valores do padrão de Cr₂O₃ (amostra massiva) [130]. As camadas terminadas em O produzem padrões de difração com fatores R_a altos e podem ser descartadas. Isso está de acordo com o que é relatado na literatura [115,116,131]. A camada de oxigênio, segundo os autores da referência [115], não pode ser a última camada nesse caso porque ela não é estável. Dentre as camadas terminadas em Cr, duas apresentam padrões de difração com parâmetros do padrão de óxido compatíveis com as medidas de XPD: AaBCb e CbAaB. Portanto, foram realizadas relaxações das distâncias interplanares (ver Fig. 43) das camadas mais próximas à superfície nesses dois casos, utilizando o parâmetro de rede a que produzia padrões de difração com o menor fator R_a . Para relaxação, foi utilizado o algoritmo genérico descrito na referência [132]. Os melhores resultados encontrados foram para a terminação CbAaB, com os parâmetros mostrados na tabela 10.

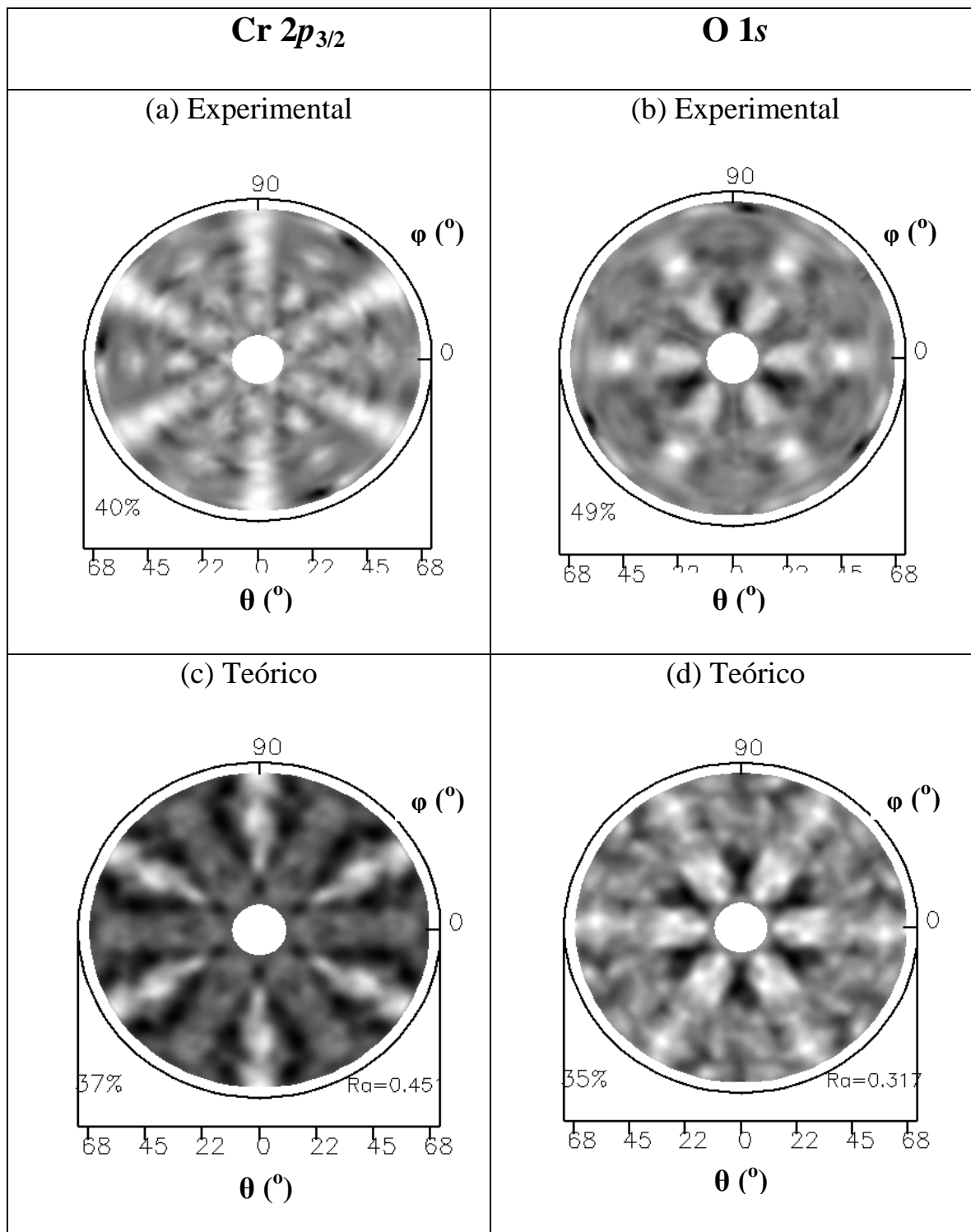


Fig. 51 – Padrão de difração experimental nas regiões do (a) Cr $2p_{3/2}$ e (b) O $1s$ e cálculo teórico com melhor resultado nas regiões do (c) Cr $2p_{3/2}$ e (d) O $1s$ para terminação CbAaB de um filme de $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ag}(111)$. Os fotoelétrons provenientes das regiões do Cr e do O possuem energia cinética de aproximadamente 910 e 950 eV, respectivamente.

d_{12} (Å)	Δd_{12} (%)	d_{23} (Å)	Δd_{23} (%)	d_{34} (Å)	Δd_{34} (%)	d_{45} (Å)	Δd_{45} (%)	d_{56} (Å)	Δd_{56} (%)
0,9495	+1	1,2615	+34	0,7938	+104	1,3333	+42	1,1969	+27

Tabela 10 – Valores encontrados para as distâncias interplanares da camada de $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ag}(111)$ e a variação percentual do respectivo valor em relação ao valor do padrão de Cr_2O_3 .

A Fig. 51 apresenta o padrão de difração obtido das simulações. Apesar do fator R_a não ser muito baixo para o caso do $\text{Cr } 2p_{3/2}$, as principais características do padrão são reproduzidas, principalmente para altos valores de θ (região mais próxima da superfície). O padrão de óxido de cromo tem parâmetro de rede $a = 4,95 \text{ \AA}$, distância interatômica para o plano de oxigênio de $2,86 \text{ \AA}$ e distâncias interplanares de $d_{\text{Cr-O}} = 0,94 \text{ \AA}$ e $d_{\text{Cr-Cr}} = 0,39 \text{ \AA}$ [115,116]. O parâmetro de rede apresentou uma contração de 2,6% no processo de relaxação, resultando no valor de $a = 4,8224 \text{ \AA}$. A tabela mostra que ocorrem importantes expansões até a quinta camada interplanar, e que a primeira distância interplanar fica praticamente inalterada com o processo de relaxação. Esses resultados são diferentes daqueles obtidos em [116] para o óxido $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$, estudado através de medidas de LEED, onde os autores observaram contração das três primeiras distâncias interplanares e expansão da quarta e da quinta distância interplanar. A relaxação da primeira camada é explicada devido à ausência de átomos de O na parte superior da camada de superfície de Cr, de forma que os átomos de Cr são atraídos eletrostaticamente em direção à camada de O inferior. Como abordado inicialmente, esses resultados são preliminares. Uma possível explicação para as medidas realizadas é a existência de dois domínios com diferentes terminações, o que poderia resultar em

uma contração das primeiras distâncias interplanares. Essa possibilidade precisa ser averiguada com novas simulações. Também foram relaxados a temperatura de Debye T_{Debye} e o potencial interno médio V_{inner} [133], mas os padrões de difração não se mostraram sensíveis às mudanças nesses parâmetros provocadas pelo processo de relaxação. Os melhores valores obtidos foram de $V_{\text{inner}} = 14$ eV e de $T_{\text{Debye}} = 600$ K, próximos àqueles encontrados na literatura [116].

A Fig. 52(a) apresenta o padrão de difração medido para o sistema de Pd depositado sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ag}(111)$ na região do Pd $3d_{5/2}$. Para as simulações, foi utilizada a estrutura do Cr_2O_3 relaxada descrita acima. Os cálculos foram realizados levando em consideração um parabolóide com raio de 9 \AA e profundidade de 18 \AA , que equivale a incluir 278 átomos na simulação das medidas de XPD. Foram considerados até 6 espalhamentos múltiplos com uma expansão de Rehr-Albers até a quarta ordem [65]. O valor do momento angular máximo considerado foi de 20. Foram utilizados valores do Pd padrão para o V_{inner} (9,0 eV) e para a T_{Debye} (190 K) [130]. Para os cálculos, foi considerado um filme de Pd crescido na direção [111].

Uma informação importante a ser obtida é o tipo de empacotamento formado durante o crescimento de Pd (fcc ou hcp). Inicialmente foi considerada a distância entre átomos de Pd no plano de $2,85 \text{ \AA}$. A distância entre os planos de Pd utilizada foi igual ao valor do Pd padrão de $2,24 \text{ \AA}$. Após realização de cálculos com esses parâmetros, a distância interplanar nas camadas de Pd foi relaxada para os dois empacotamentos possíveis. A Fig. 52 apresenta algumas tentativas de relaxação da região correspondente ao Pd $3d_{5/2}$. No cálculo mostrado, foram utilizadas 3 ML de Pd(111) sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ag}(111)$. Os resultados das simulações realizadas indicam que o empacotamento do tipo hcp (terminação ACA) produz um padrão de difração insatisfatório (Fig. 52(b)).

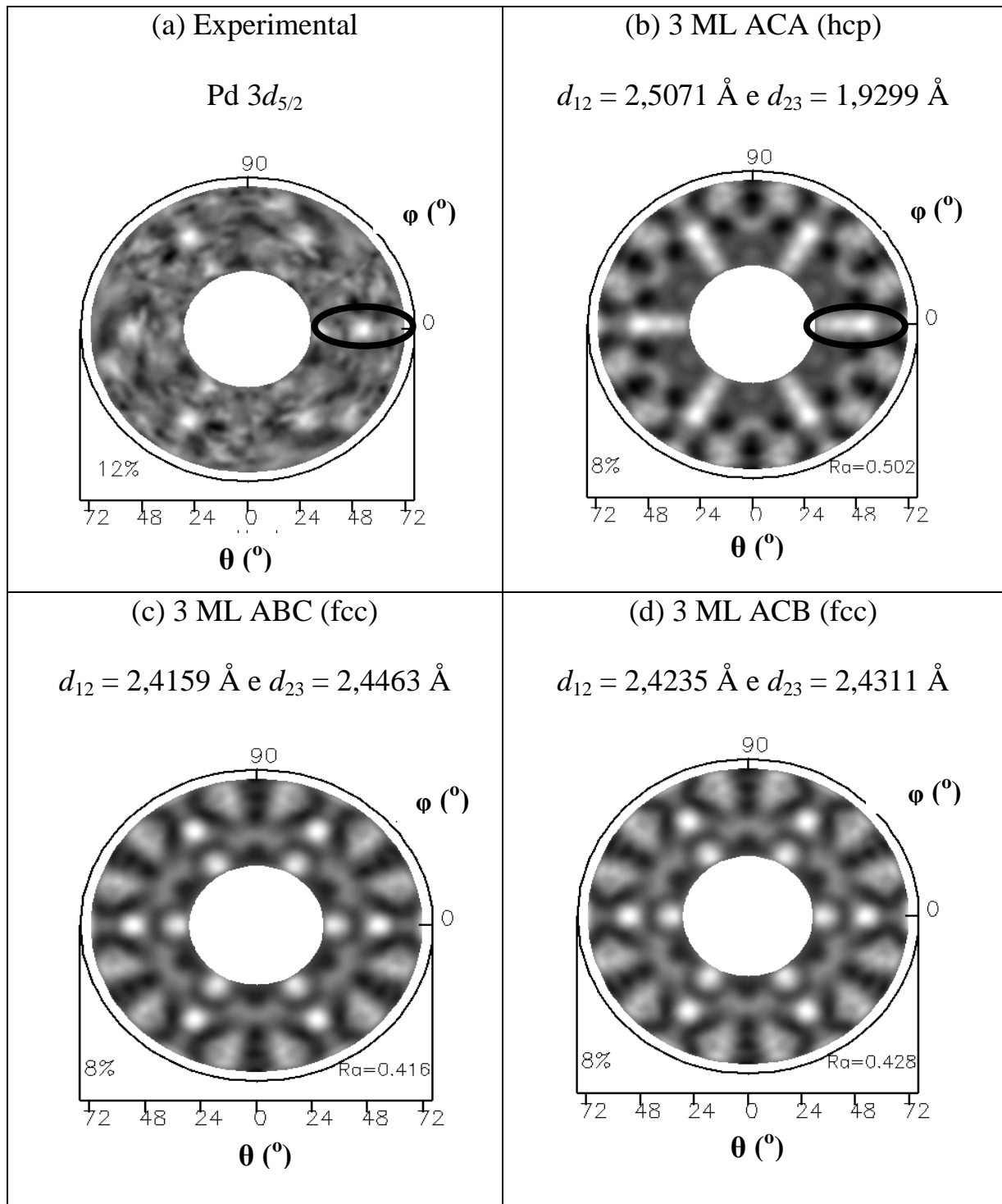


Fig. 52 - Padrão de difração experimental na região do (a) Pd $3d_{5/2}$ e cálculo teórico para uma camada de 3 ML de Pd com empacotamento (b) hcp (terminação ACA), (c) fcc (terminação ABC) e (d) fcc com quebra de empacotamento (terminação ACB) para um filme de Pd(111)/Cr₂O₃(0001)/Ag(111). Os fotoelétrons provenientes dessa região do Pd possuem energia cinética de aproximadamente 1.150 eV.

A principal região de discrepância entre a terminação ACA e o resultado experimental está destacada na Fig. 52(b). A terminação ABA (não mostrada aqui) para o empacotamento hcp também não reproduz as medidas de XPD. Dentre as duas possibilidades de terminação da estrutura fcc ilustradas, ABC (Fig. 52(c)) e quebra de empacotamento da camada de Pd – ACB (Fig. 52(d)), não é possível descartar nenhum dos casos através das simulações mostradas na Fig. 52. As relaxações do empacotamento fcc (ABC e ACB) têm como melhor resultado a expansão das duas distâncias interplanares existentes na camada de Pd por aproximadamente 7%.

A Fig. 53 mostra um mapa típico do fator R_a em função das distâncias interplanares utilizadas no processo de relaxação. O mapa corresponde ao caso do empacotamento ABC do Pd(111) e relaxação das duas primeiras distâncias interplanares d_{12} e d_{23} . O resultado mostra que os valores de distâncias interplanares obtidos ($d_{12} = 2,4159 \text{ \AA}$ e $d_{23} = 2,4463 \text{ \AA}$) correspondem ao menor fator R_a da simulação. As regiões brancas correspondem a intervalos não abrangidos no processo de relaxação. Cálculos mais sofisticados de relaxação lateral devem ser realizados para um maior esclarecimento sobre a estrutura dessa superfície.

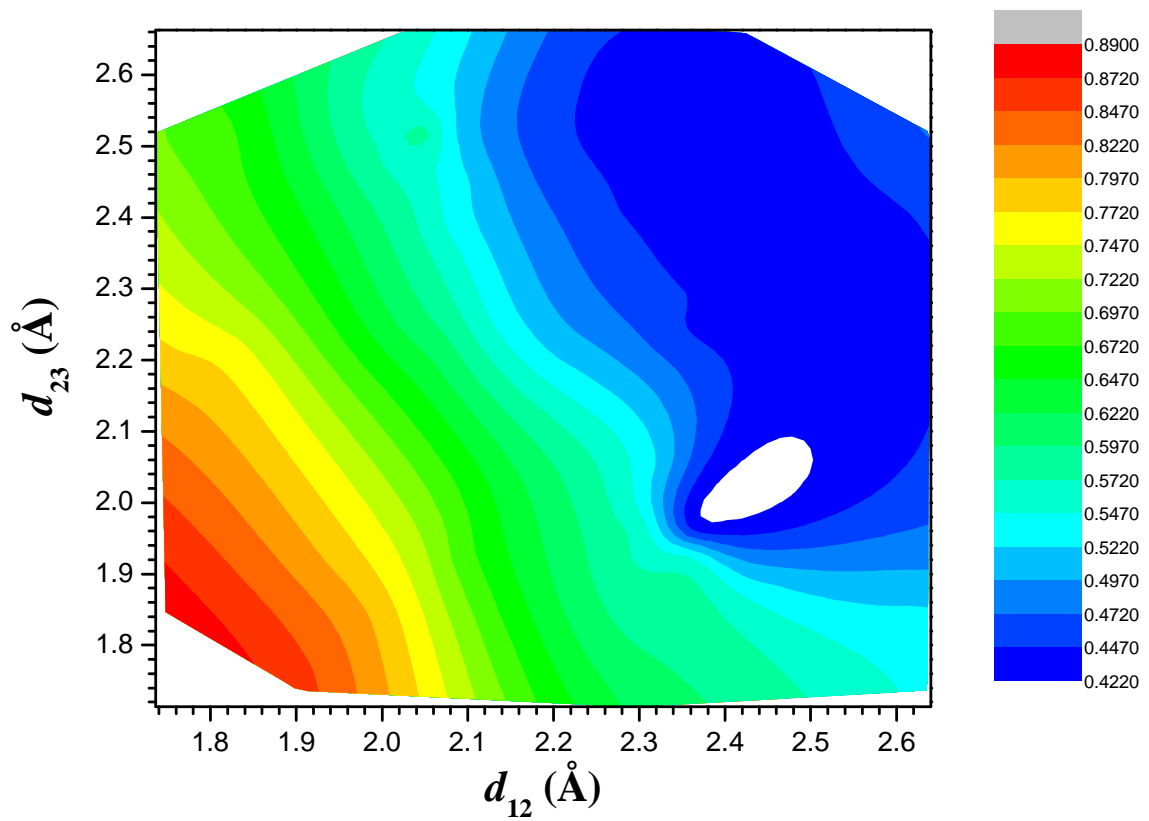


Fig. 53 – Superfície com o valor do fator R_a para diferentes distâncias interplanares d_{12} e d_{23} , obtido do processo de relaxação de um filme de 3 ML de Pd(111)/Cr₂O₃(0001)/Ag(111) com o empacotamento ABC.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho teve como objetivo a investigação das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados (nanopartículas de Pt-Pd) submetidos a tratamento térmico em atmosfera redutora (H_2), oxidante (H_2S) e em vácuo. As técnicas de análise principais empregadas com esse propósito foram Espectroscopia de Absorção de Raios X *in situ* (XAS *in situ*) e Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS). Os catalisadores estudados consistiram de nanopartículas bimetálicas de Pt_xPd_{1-x} ($x = 1, 0,7, 0,5, 0,3$ e 0).

Através de medidas de XAS *in situ* foi observado que nanopartículas de Pt_xPd_{1-x} , quando expostas aos processos de redução e subsequente sulfetação a $150\text{ }^\circ\text{C}$ ou $300\text{ }^\circ\text{C}$, apresentam um aumento da tendência de envenenamento por compostos de enxofre que cresce proporcionalmente à quantidade de Pd existente. Isso foi verificado para o intervalo de $1 < x < 0,3$. O caso particular de $x = 0$ mostrou fraca tendência de envenenamento. Para formação da ligação metal-S é necessário o emprego do processo de redução anterior ao processo de sulfetação em todos os casos. A tendência de envenenamento pode ser observada através do cálculo da variação fracional do número de lacunas na banda d da Pt após o processo de redução em relação à amostra como preparada. Desse cálculo, é obtido que as nanopartículas bimetálicas com menor x possuem um grau de sulfetação maior devido a mais acentuada diminuição do número de lacunas na banda d da Pt após a redução, em relação à amostra como preparada, o que provoca um aumento de ligações metal-enxofre. Essa explicação é válida para o caso de nanopartículas bimetálicas. Nas nanopartículas monometálicas a ausência do

segundo metal é o fator mais importante que impede a formação da ligação metal-S. Para observação de enxofre ao redor dos átomos de Pt é necessária a presença de Pd e vice-versa. Ao serem sulfetadas as nanopartículas bimetálicas, os átomos de Pd possuem um número de coordenação com enxofre maior do que aquele apresentado em torno dos átomos de Pt para uma mesma amostra.

Com relação ao monitoramento do arranjo atômico das nanopartículas bimetálicas, nas amostras como preparadas não existe uma posição preferencial dos átomos de Pt e de Pd. Após serem submetidas aos processos de redução e de sulfetação, ocorre o rearranjo atômico com a formação de uma estrutura rica em átomos de Pd na casca e de átomos de Pt no caroço. O processo de formação da estrutura caroço-casca é induzido pela temperatura ao invés da atmosfera gasosa utilizada no processo de redução e de sulfetação.

Objetiva-se ampliar o estudo de verificação da formação da estrutura caroço-casca, e resistência ao envenenamento por compostos de enxofre em outras nanopartículas bimetálicas de Pt. Será utilizada a metodologia empregada nesse trabalho, de forma a correlacionar as propriedades eletrônicas e estruturais obtidas pelas técnicas de XAS e XPS.

Um catalisador modelo formado pela evaporação de Pd sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ag}(111)$ foi estudado por XPD. Os estudos indicam a existência da terminação CbAaB para o óxido de cromo com estrutura de superfície do tipo $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Além disso, observa-se um empacotamento fcc para a camada de Pd(111). O empacotamento hcp pode ser descartado por ora. Entretanto, esse estudo ainda está sob investigação e simulações com novos modelos devem ser realizadas para um esclarecimento completo desse sistema. No futuro, pretende-se desenvolver estudos do

sistema bimetálico Pt-Pd crescido sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ag}(111)$ através da técnica de XPD.

Apêndice A – Cálculo do número de lacunas na banda d da Pt através de XANES

A borda de absorção intensa corresponde ao aumento abrupto do coeficiente de absorção (seção 2.3) e se deve a dois efeitos: transição para um estado desocupado ou devido a efeitos de exciton [134].

Pelas regras de seleção, as bordas K e L_1 correspondem a uma transição de um nível s para um nível p , enquanto que as bordas L_2 e L_3 representam transições do nível p para níveis eletrônicos s e d . Essa diferença nos estados finais para diferentes bordas ocorre devido às regras de seleção (seção 2.2, equação (2.6)). No caso das bordas K e L_1 , normalmente a densidade de estados do tipo p é pequena e distribuída em um grande intervalo de energia [134], o que explica a ausência de uma borda de absorção intensa observada. Em outros casos, como para o Ge e Se, a lacuna positiva gerada durante a absorção do fóton incidente pode permanecer não blindada em um semicondutor ou isolante, de forma a ligar com estados p e produzir níveis de exciton. Nesses casos, os níveis de exciton produzem a borda de absorção intensa observada na borda K do Ge e do Se [134].

A banda s também possui muitas vezes densidade de estados pequena e distribuída em um grande intervalo de energia. Assim, o aumento intenso das bordas de absorção L_2 e L_3 existe devido a transições para o estado d , o qual possui alta densidade de estados e distribuição estreita em energia. Esse aumento intenso nas bordas L_2 e L_3 é limitado a metais que possuem estados na banda d desocupados na energia de Fermi.

A borda L_1 da Pt não possui uma absorção intensa, conforme esperado pelos motivos descritos anteriormente. A borda L_2 corresponde a uma transição do nível $2p_{1/2}$

para o nível $5d_{3/2}$, enquanto que a borda L_3 representa uma transição do nível $2p_{3/2}$ para o nível $5d_{5/2}$. Entretanto, a borda L_2 também não apresenta uma absorção intensa, ao contrário do esperado. A diferença foi explicada por Mott e colaboradores [135] para um átomo de Pt como sendo devido a efeitos spin-órbita. Nesse caso particular, o estado $d_{5/2}$ está vazio, enquanto que os estados s e $d_{3/2}$ estão preenchidos, impedindo assim a existência de um aumento intenso na borda L_2 . A mesma explicação é válida para Pt na forma metálica, conforme verificado através da aproximação *tight-binding* com inclusão de interações spin-órbita [94,134]. Brown e colaboradores [134] mostraram que em um sólido não existe um efeito de mistura importante (devido ao alargamento da banda) entre as porções desocupadas dos estados $d_{3/2}$ e $d_{5/2}$ do átomo isolado.

Mansour e colaboradores [93] propuseram um método para extração da densidade de lacunas na banda d da Pt através de medidas XANES nas bordas L_2 e L_3 . O espectro de absorção da Pt na borda L pode ser descrito por:

$$\mu = \mu_{Li} + \mu' \quad (A1)$$

onde μ é o coeficiente de absorção, μ_{Li} é o coeficiente de absorção correspondente às bordas L_2 ou L_3 e μ' , devido a todos os outros elétrons no sistema. Em especial, o coeficiente μ_{Li} , segundo as regras de seleção, é descrito por

$$\mu_{Li} = \mu_{di} + \mu_{si} \quad (A2)$$

onde μ_{di} e μ_{si} são as contribuições ao coeficiente μ_{Li} devido a estados d e s desocupados. Conforme explicado anteriormente, desprezando efeitos de hibridização, o coeficiente μ_{di} é uma função estreita em energia e com alta densidade de estados desocupados, enquanto que μ_{si} é uma função com densidade de estados pequena e distribuída em um grande intervalo de energia. A Fig. A1 ilustra ambas as contribuições para a borda (a) L_3 e (b) L_2 da Pt. Existem modelos para descrição de μ_{si} como uma função arcotangente

[136], porém, na prática, é difícil escolher os parâmetros apropriados, já que não identifica-se claramente essa contribuição em uma medida de XANES.

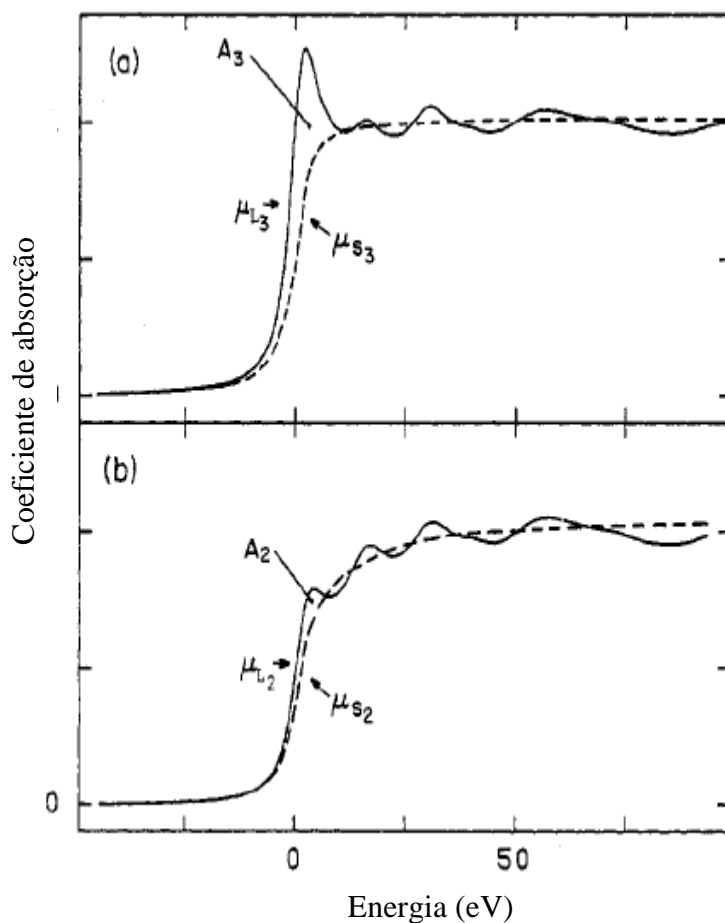


Fig. A1 - (a) Borda L_3 de absorção intensa de raios x normalizada da Pt (linha contínua) e borda com absorção pouco intensa esquematizada (linha tracejada). (b) Borda L_2 de absorção de raios x normalizada da Pt (linha contínua) e borda com absorção pouco intensa esquematizada (linha tracejada). Retirado de [93].

É possível demonstrar que as áreas A_2 e A_3 da Fig. A1 são dadas por [94]

$$A_2 = \frac{1}{3} \cdot h_{3/2} \cdot C' \cdot R_d^{2p1/2} \quad (A3)$$

$$A_3 = \frac{1}{15} \cdot (6 \cdot h_{5/2} + h_{3/2}) \cdot C' \cdot R_d^{2p3/2} \quad (A4)$$

onde $h_{3/2}$ e $h_{5/2}$ são o número de estados $d_{3/2}$ e $d_{5/2}$ desocupados, C' é uma constante que depende do elemento a ser estudado e $R_d^{2p_{1/2}}$ e $R_d^{2p_{3/2}}$ são a parte radial nos elementos de matriz de transição dipolar conectando os estados $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ para o estado d . Mansour e colaboradores [93], usando as equações acima, mostraram que a densidade total de lacunas (h_T) na banda d é dada por:

$$h_T = \frac{2.25}{C} \cdot (A_3 + 1.11 \cdot A_2) \quad (A5)$$

onde

$$C = C' \cdot (R_d^{2p_{1/2}})^2 \quad (A6)$$

Entretanto, é difícil determinar as áreas A_2 e A_3 explicitamente já que, conforme abordado anteriormente, a forma funcional de μ_{s2} e μ_{s3} não é bem definida e nem mesmo medida experimentalmente. Além disso, para conhecimento da constante C acima, é necessário um cálculo acurado de estrutura de bandas. Para contornar essas dificuldades, foi proposto calcular a troca fracional do número de lacunas na banda d da amostra de Pt em relação a algum material de referência (f_d), que é dada por [93]

$$f_d = \frac{\Delta A_3 + 1.11 \cdot \Delta A_2}{A_{3r} + 1.11 \cdot A_{2r}} \quad (A7)$$

onde $\Delta A_3 = A_{3s}' - A_{3r}'$ e $\Delta A_2 = A_{2s}' - A_{2r}'$ e a letra s refere-se à amostra, r ao material de referência e a linha denota que as áreas são devido aos estados s e d (área abaixo da curva de absorção de raios x nas bordas L_2 e L_3). A quantidade $A_{3r} + 1.11 \cdot A_{2r}$ é uma constante para o elemento a ser estudado, nesse caso a Pt. A densidade total de lacunas na amostra h_{Ts} pode ser calculada por

$$h_{Ts} = (1.0 + f_d) \cdot h_{Tr} \quad (A8)$$

onde h_{Tr} pode ser obtido por calculo de estrutura de banda.

Para análise dos espectros XANES, é adotado o seguinte procedimento:

1) A escala em energia deve ser deslocada para o valor de zero no ponto de inflexão da borda do espectro de absorção. É importante ressaltar que os estados desocupados iniciam após a energia de Fermi, a qual não será necessariamente igual ao ponto de inflexão [137]. Entretanto, o uso do ponto de inflexão como referência fornece um método sistemático para análise dos dados.

2) É realizada a extração do fundo de absorção das medidas. Isso pode ser feito, por exemplo, através do programa IFEFFIT [74]. O programa ajusta a medida com uma função polinomial para a região da pré-borda e a subtrai do espectro XANES. É importante utilizar o mesmo intervalo de energia da região pré-borda para todas as amostras a serem comparadas.

3) As medidas na borda L_2 e L_3 de uma mesma amostra são alinhadas horizontalmente (através da posição do ponto de inflexão). Se a amostra e o padrão possuírem estruturas cristalográficas semelhantes, o mesmo procedimento pode ser aplicado para alinhamento das bordas L_2 e L_3 da amostra com a referência. A Fig. A2 mostra esse alinhamento para um padrão de Pt.

4) Os espectros são normalizados de forma que ocorra sobreposição do coeficiente de absorção das bordas L_2 e L_3 na região de EXAFS, em torno de 40 eV após a borda de absorção. Esse critério é utilizado porque o coeficiente de absorção na região de EXAFS deve ser o mesmo independentemente da borda de absorção escolhida para análise (ver Fig. A2).

5) Determina-se a área sob as curvas que representam as bordas L_2 e L_3 . A área é determinada no intervalo de -10 até +13 eV em torno da borda de absorção. Com esses valores são obtidos os parâmetros A_{3s} , A_{3r} , A_{2s} e A_{2r} . Para a Pt, $A_{3r} = 1,85 \times 10^4$ e $A_{2r} = 5,70 \times 10^2$ [93]. Desta forma, é possível obter a troca fracional da densidade de lacunas

na banda d da Pt em relação a algum composto de referência f_d através da equação (A7) e a densidade total de lacunas na amostra h_T através da equação (A8).

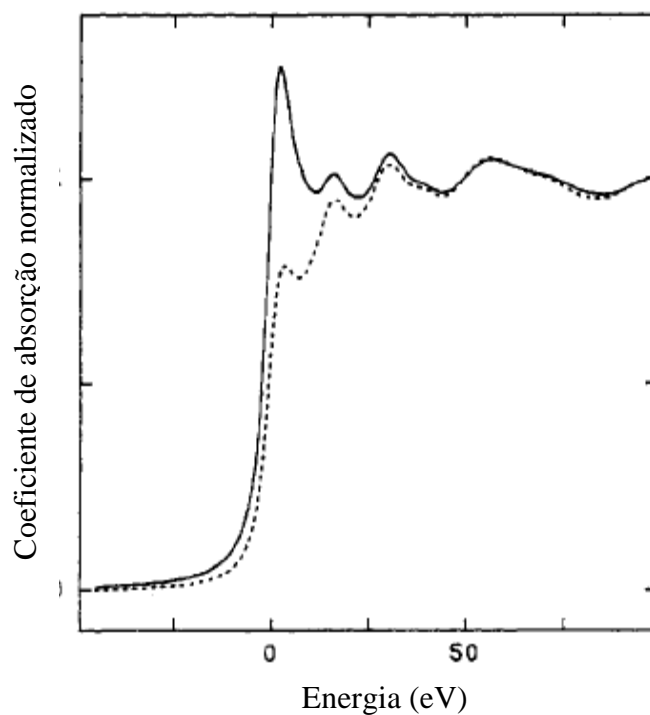


Fig. A2 – Borda de absorção de raios x L_3 normalizada de uma referência de Pt (linha contínua) sobreposta com a borda de absorção de raios x L_2 da mesma referência (linha pontilhada). Retirado de [93].

O método proposto por Mansour e colaboradores [93] tem sido aplicado a diferentes sistemas bimetálicos contendo Pt [138-141]. Os resultados obtidos contribuíram para o entendimento de processos catalíticos destes sistemas.

Apêndice B – Cálculo da seção de choque diferencial para fotoemissão

A seção de choque diferencial para fotoemissão $d\sigma_{n\kappa}(h\nu)/d\Omega$ é calculada em termos do número quântico principal n e do momento angular relativístico κ [98]. Esse é composto do momento angular total j , o momento angular orbital l e o spin s . A probabilidade de transição eletrônica de um estado inicial ψ^i para um estado final ψ^f é calculada através da regra de ouro de Fermi

$$\frac{d\sigma_{n,\kappa}}{d\Omega}(h\nu) = (4\pi/3)a_0^3 h\nu \sum_{m,\kappa',m'} \left| \langle \psi_{\kappa',m'}^f | \hat{D} | \psi_{n,\kappa,m}^i \rangle \right|^2 \quad (\text{B1})$$

onde a_0 é o raio de Bohr, $\psi_{n,\kappa,m}^i$ e $\psi_{\kappa',m'}^f$ são as funções de onda do estado inicial (ligado) e final (livre) e o Hamiltoniano efetivo é o operador dipolo \hat{D} , dado por

$$D = \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} \quad (\text{B2})$$

com $\vec{\mathcal{E}}$ representando o vetor polarização e \vec{r} , o vetor posição.

A seção de choque depende da energia dos fótons incidentes $h\nu$, energia cinética E_k e momento \vec{k} dos elétrons emitidos. Os valores de κ' e m' dos estados finais devem satisfazer as regras de seleção de dipolo relativística ($\Delta j = 0,1$ e $\Delta m = 0,1$). A regra de seleção do momento angular relativístico permite a troca de spin no processo de fotoemissão, apesar do operador dipolo não agir explicitamente no spin. As funções de onda iniciais e finais são soluções da equação de Dirac de quatro componentes.

A distribuição angular dos elétrons emitidos é descrita pela equação (2.8) da seção 2.2.

$$\frac{d\sigma_{n\kappa}}{d\Omega}(h\nu) = \frac{\sigma_{n\kappa}}{4 \cdot \pi} \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \beta_{n\kappa}(h\nu) \cdot (3 \cdot \cos^2 \alpha - 1) \right] \quad (\text{B3})$$

onde o símbolo l usado na equação (2.8) foi trocado por κ ; já que nesse caso é utilizado o momento angular relativístico.

A seção de choque parcial e o parâmetro de assimetria angular são dados, para uma camada parcialmente completa, por

$$\sigma_{n\kappa} = 4\pi c_{\sigma} N_{nj} e \left[\frac{2j-1}{j} R_{d,j-1}^2 + \frac{1}{j \cdot (j+1)} R_{d,j}^2 + \frac{2j+3}{j+1} R_{d,j+1}^2 \right] \quad (\text{B4})$$

onde foi utilizado que $j = |\kappa| - 1/2$, N_{nj}^e é o número de elétrons na camada (nj) e R_d é o elemento de matriz radial. Para uma camada completamente preenchida $N_{nj} = 2j + 1$.

O parâmetro de assimetria angular é escrito como

$$\begin{aligned} \beta_{n\kappa} = & \frac{3}{2} \left[\frac{(2j-3)(2j-1)}{6j^2} R_{d,j-1}^2 - \frac{(2j-1)(2j+3)}{6j^2(j+1)^2} R_{d,j}^2 + \frac{(2j+3)(2j+5)}{6j(j+1)^2} R_{d,j+1}^2 + \dots \right. \\ & \left. + \frac{(2j-1)}{j^2(j+1)} |\xi_{j-1}^* \xi_j| + \frac{(2j+3)}{j(j+1)^2} |\xi_j \xi_{j+1}^*| + \frac{(2j-1)(2j+3)}{j(j+1)} |\xi_{j-1} \xi_{j+1}^*| \right] \\ & / \left[\frac{(2j-1)}{j} R_{d,j-1}^2 + \frac{1}{j(j+1)} R_{d,j}^2 + \frac{(2j+3)}{(j+1)} R_{d,j+1}^2 \right], \quad (\text{B5}) \end{aligned}$$

onde

$$\xi_j = R_{d,j} \exp(i\delta_j) \quad (\text{B6})$$

As fases dependentes de j (δ_j) e os elementos de matriz radiais $R_{d,j}$ são computados numericamente resolvendo a equação de Dirac para estados livres e ligados e realizando as integrações necessárias para as partes atômicas das funções radiais do nível de caroço [142,143]. Com os elementos de matriz radial e as fases calculados, é obtida a dependência em energia da seção de choque $\sigma_{n\kappa}$ e do parâmetro de assimetria angular $\beta_{n\kappa}$ através de (B4) e (B5), respectivamente. Com uso da equação (B3) obtém-se a dependência em energia da seção de choque diferencial de fotoemissão.

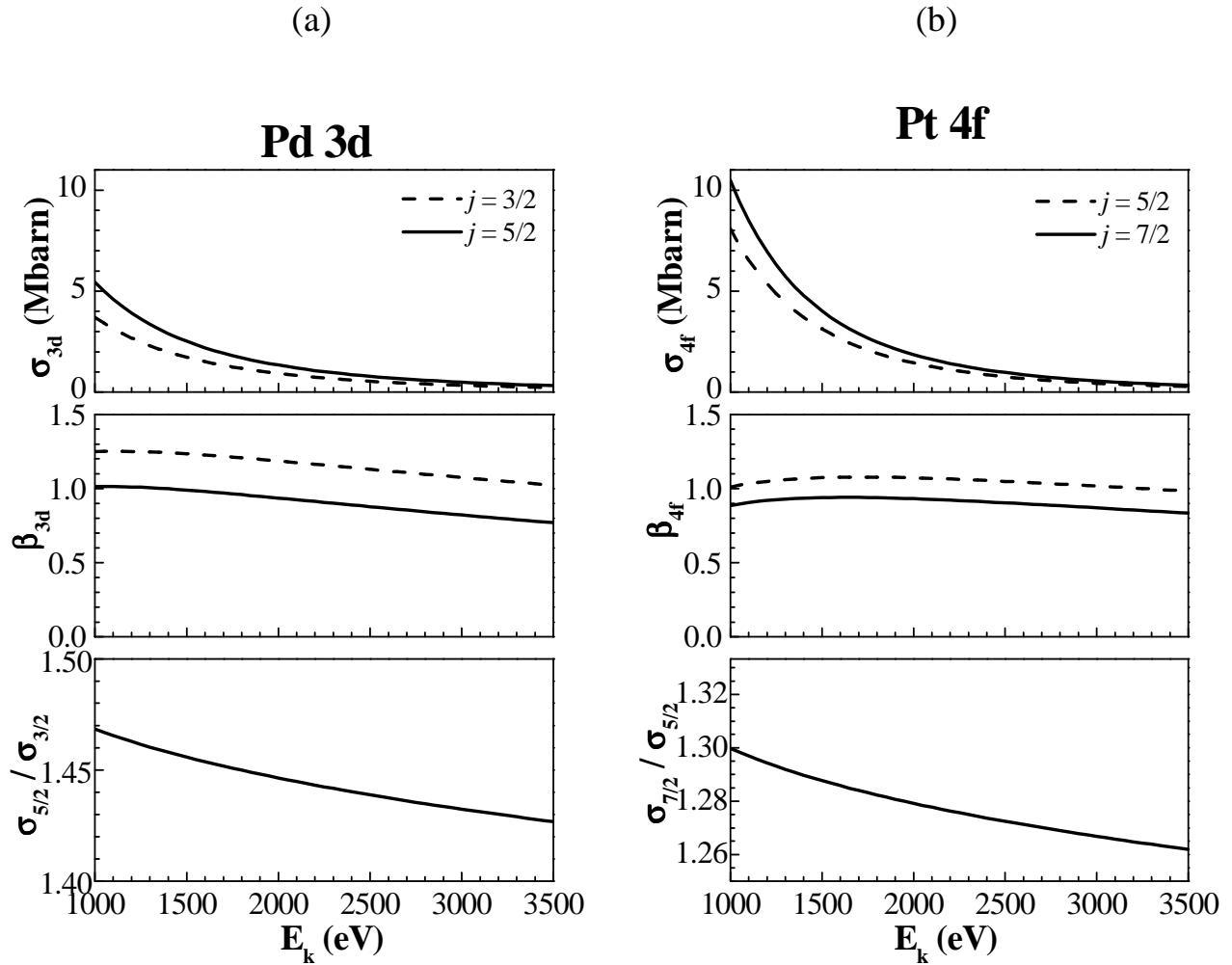


Fig. B1 – Seção de choque parcial, parâmetro de assimetria angular e *branching ratio* como função da energia cinética do elétron calculado para o nível do (a) Pd $3d_j$ ($j = 3/2$ ou $5/2$) e da (b) Pt $4f_j$ ($j = 5/2$ ou $7/2$).

As idéias apresentadas acima foram utilizadas para cálculo da seção de choque diferencial para os níveis eletrônicos do Pd $3d$ e da Pt $4f$. A Fig. B1 mostra os resultados do cálculo da seção de choque parcial, do parâmetro de assimetria angular e da *branching ratio* para os níveis do Pd $3d$ e da Pt $4f$. O parâmetro de assimetria angular em todos os casos é próximo a 1, o que implica que a maioria dos elétrons são emitidos ao longo da direção do vetor campo elétrico. A *branching ratio* é definida como a razão

da seção de choque total de dois níveis pertencentes a um duplete devido à interação spin-órbita. O valor estatístico da ocupação eletrônica das camadas f e d são $4/3$ e $3/2$, respectivamente. Em ambos os casos, os valores obtidos por simulação são menores do que o valor estatístico e diminuem com a energia. Isso demonstra que o uso da seção de choque não relativística somado com o uso de valores estatísticos da *branching ratio* leva a erros importantes no espectro de fotoemissão de um nível de caroço.

A variação da seção de choque diferencial como função da energia do fóton incidente é mostrada na Fig. (B2) para os estados do (a) Pd $3d$ e da (b) Pt $4f$.

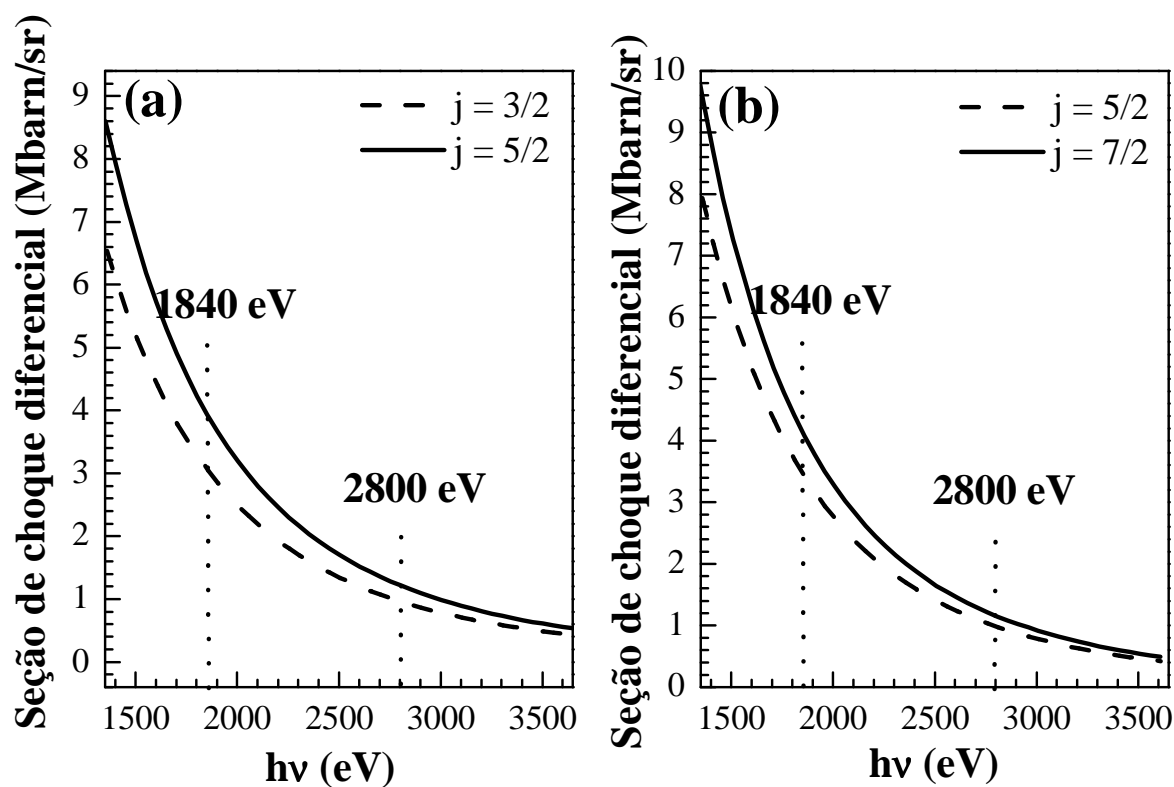


Fig. B2 – Valores teóricos para a dependência da seção de choque diferencial com a energia do fóton para (a) Pd $3d_j$ ($j = 3/2$ ou $5/2$) e (b) Pt $4f_j$ ($j = 5/2$ ou $7/2$).

Trabalhos do autor durante o doutorado:

Trabalhos publicados relacionados à tese

1. BERNARDI, F.; ALVES, M. C. M.; SCHEEREN, C. W.; DUPONT, J.; MORAIS, J. In situ studies of nanoparticles under reaction with sulfur by XAS. *Journal of the Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156-158, 186, 2007.
2. BERNARDI, F.; ALVES, M. C. M.; TRAVERSE, A.; SILVA, D. O.; SCHEEREN, C. W.; DUPONT, J.; MORAIS, J. Monitoring atomic rearrangement in PtxPd1-x (x = 1, 0.7, or 0.5) nanoparticles driven by reduction and sulfidation processes. *The Journal of the Physical Chemistry C*, 113, 3909, 2009.
3. BERNARDI, F.; FECHER, G. H.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Unraveling the formation of core-shell structures in nanoparticles by S-XPS. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 912, 2010.

Trabalhos publicados não relacionados à tese

1. BALKE, B.; WURMEHL, S.; FECHER, G. H.; FELSER, C.; ALVES, M. C. M.; BERNARDI, F.; MORAIS, J. Structural characterization of the Co₂FeZ (Z = Al, Si, Ga, and Ge) Heusler compounds by x-ray diffraction and extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 90, 172501, 2007.
2. WINTERLIK, J.; BALKE, B.; FECHER, G. H.; FELSER, C.; ALVES, M. C. M.; BERNARDI, F.; MORAIS, J. Structural, electronic, and magnetic properties of tetragonal Mn_{3-x}Ga: Experiments and first-principles calculations. *Physical Review B*, 77, 054406, 2008.
3. BERNARDI, F.; SCHOLTEN, J. D.; FECHER, G. H.; DUPONT, J.; MORAIS, J. Probing the chemical interaction between iridium nanoparticles and ionic liquid by XPS analysis. *Chemical Physics Letters*, 479, 113, 2009.

Trabalhos publicados na forma de “Activity Report”

1. BERNARDI, F.; ALVES, M. C. M.; TRAVERSE, A.; SILVA, D. O.; SCHEEREN, C. W.; DUPONT, J.; MORAIS, J. Structural modeling of Pt_xPd_{1-x} (x = 1, 0.7 or 0.5) bimetallic nanoparticles by XAS. *Activity Report 2008 - LNLS.*
2. BERNARDI, F.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Eletronic and structural properties of Pt_xPd_{1-x} (x = 0.7 or 0.5) bimetallic nanoparticles. *Activity Report 2008 - LNLS.*
3. BERNARDI, F.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. In situ time resolved XANES study of Pt nanoparticles. *Activity Report 2006 - LNLS.*
4. BERNARDI, F.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Characterization of PtPd nanoparticles by in situ XAS. *Activity Report 2006 - LNLS.*
5. BALKE, B.; FECHER, G. H.; FELSER, C.; ALVES, M. C. M.; BERNARDI, F.; MORAIS, J. A structural characterization of the Co₂FeZ (Z = Al, Si, Ga, Ge) Heusler compounds using EXAFS analysis. *Activity Report 2006 - LNLS.*
6. GLOSKOVSKII, A.; BARTH, J.; BALKE, B.; FECHER, G. H.; FELSER, C.; BERNARDI, F.; KRONAST, F.; OVSYANNIKOV, R.; DURR, H.; EBERHARDT, W.; SCHONHENSE, G. A spatially resolved investigation of the local, micro-magnetic domain structure of Co₂FeSi single crystal. *Activity Report 2006 – BESSY.*

Participações em congressos:

1. Poster – 19^a RAU (Reunião Anual de Usuários) – LNLS. Core-shell atomic structure formation in Pt-X (X = Co, Cu or Pd) nanoparticles. Campinas (Brazil), 2009.
2. Palestra - 9th International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS 9). Probing the surface structure of bimetallic nanoparticles by SXPS. Salvador (Brazil), 2008.
3. Contribuição - 9th International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS 9). XPS characterization of Ir nanoparticles dispersed in ionic liquids. Salvador (Brazil), 2008.

4. Poster - 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS 6). Atomic reorganization in Pt_xPd_{1-x} nanoparticles induced by thermal annealing. Campinas (Brazil), 2008.
5. Poster - 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS 6). Characterization of Cu and Bi based particles by SR techniques. Campinas (Brazil), 2008.
6. Poster - 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS 6). Control of ZnO crystallization by surface chemistry. Campinas (Brazil), 2008.
7. Contribuição - 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS 6). Solving the problem of structure determination in 3d transition metal based Heusler compounds by means of EXAFS and anomalous X-ray diffraction. Campinas (Brazil), 2008.
8. Palestra – 18^a RAU (Reunião Anual de Usuários) – LNLS. Atomic reorganization in PtPd nanoparticles induced by thermal annealing. Campinas (Brazil), 2008.
9. Poster – 17^a RAU (Reunião Anual de Usuários) – LNLS. An EXAFS study of Heusler compounds. Campinas (Brazil), 2007.
10. Poster – 17^a RAU (Reunião Anual de Usuários) – LNLS. In situ studies of Pt and PtPd nanoparticles under reaction with sulfur by XAS. Campinas (Brazil), 2007.
11. Poster – 10th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICESS 10). In situ studies of nanoparticles under reaction with sulfur by XAS. Foz do Iguaçu (Brazil), 2006.

Referências

- [1] FADLEY, C. S. Brundle, C. R.; Baker, A. D. eds. Basic concepts of x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications*. New York: Pergamon Press, 1978, v. 2, cap.1, p. 1-156.
- [2] SOMORJAI, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. 1.ed. New York: John Willey & Sons Inc., 1984, 667 p.
- [3] AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Amsterdam, 145, 1, 1999.
- [4] SINFELT, J. H. Supported “bimetallic cluster” catalysts. *Journal of Catalysis*, New York, 29, 308, 1973.
- [5] ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? *Chemical Reviews*, New York, 102, 3757, 2002.
- [6] HWANG, B.-J.; SARMA, L. S.; CHEN, J.-M.; CHEN, C.-H.; SHIH, S.-C.; WANG, G.-R.; LIU, D.-G.; LEE, J.-F.; TANG, M.-T. Structural models and atomic distribution of bimetallic nanoparticles as investigated by x-ray absorption spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, New York, 127, 11140, 2005.
- [7] LEE, J.-K.; RHEEN, H.-K. Sulfur tolerance of zeolite beta-supported Pd-Pt catalysts for the isomerization of *n*-hexane. *Journal of Catalysis*, New York, 177, 208, 1998.
- [8] BARBIER, J.; LAMY-PITARRA, E.; MARECOT, P.; BOITIAUX, J. P.; COSYNS, J.; VERNA, F. *Advances in Catalysis*, New York, 37, 259, 1990.
- [9] KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. Winefordner, J. D. ed. *X-Ray Absorption*. 1.ed. New York: John Willey & Sons, 1988, v. 92, 673 p.
- [10] BERNARDI, F.; ALVES, M. C. M.; SCHEEREN, C. W.; DUPONT, J.; MORAIS, J. In situ studies of nanoparticles under reaction with sulfur by XAS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Amsterdam, 156-158, 186, 2007.
- [11] Sítio da Universidade de Cambridge <http://www.cambridge2000.com>

[12] SCHEEREN, C. W. Líquidos iônicos aplicados na síntese e estabilização de nanopartículas de Pt(0) e Pd/Pt(0), caracterização e estudos em reações de hidrogenação catalítica. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, 2006.

[13] Sítio sobre nanotecnologia de Ralph Merkle
<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

[14] HABAS, S. E.; LEE, H.; RADMILOVIC, V.; SOMORJAI, G. A.; YANG, P. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nature Materials*, Virginia, 6, 692, 2007.

[15] PSARO, R.; GUIDOTTI, M.; SGOBBA, M. *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS) – Nanosystems*, 2003.

[16] FRENKEL, A. I.; HILLS, C. W.; NUZZO, R. G. A view from the inside: complexity in the atomic scale ordering of supported metal nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, New York, 105, 12689, 2001.

[17] WANG, G.; VAN HOVE, V. A.; ROSS, P. N.; BASKES, M. I. Quantitative prediction of surface segregation in bimetallic Pt-M alloy nanoparticles (M = Ni, Re, Mo). *Progress in Surface Science*, Amsterdam, 79, 28, 2005.

[18] SCHMID, G.; WEST, H.; MALM, J.-O.; BOVIN, J.-O.; GRENTHE, C. Catalytic properties of layered gold-palladium colloids. *Chemistry – A European Journal*, 2(9), Weinheim, 1099, 1996.

[19] SCHEEREN, C. W.; MACHADO, G.; TEIXEIRA, S. R.; MORAIS, J.; DOMINGOS, J. B.; DUPONT, J. Synthesis and characterization of Pt(0) nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, New York, 110, 13011, 2006.

[20] SCHEEREN, C. W.; MACHADO, G.; DUPONT, J.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R. Nanoscale Pt(0) particles prepared in imidazolium room temperature ionic liquids: synthesis from an organometallic precursor, characterization, and catalytic properties in hydrogenation reactions. *Inorganic Chemistry*, New York, 42, 4738, 2003.

[21] DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, New York, 102, 3667, 2002.

[22] BORCHERT, H.; HAUBOLD, S.; HAASE, M.; WELLER, H.; MCGINLEY, C.; RIEDLER, M.; MÖLLER, T. Investigation of ZnS passivated InP nanocrystals by XPS. *Nano Letters*, New York, 2(2), 151, 2002.

[23] FIERMANS, L.; DE GRUYSE, R.; DE DONCKER, G.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A. Pd segregation to the surface of bimetallic Pt-Pd particles supported on H- β zeolite evidenced with x-ray photoelectron spectroscopy and argon cation bombardment. *Journal of Catalysis*, New York, 193, 108, 2000.

[24] BAZIN, D.; GUILLAUME, D.; PICHON, Ch.; UZIO, D.; LOPEZ, S. Structure and size of bimetallic palladium-platinum clusters in an hydrotreatment catalyst. *Oil and Gas Science and Technology*, Paris, 60(5), 801, 2005.

[25] WANG, Y.; TOSHIMA, N. Preparation of Pd-Pt bimetallic colloids with controllable core/shell structures. *Journal of Physical Chemistry B*, New York, 101, 5301, 1997.

[26] CHEN, C.-H.; HWANG, B.-J.; WANG, G.-R.; SARMA, L. S.; TANG, M.-T.; LIU, D.-G.; LEE, J.-F. Nucleation and growth mechanism of Pd/Pt bimetallic clusters in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) reverse micelles as studied by in-situ x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, New York, 109, 21566, 2005.

[27] TOSHIMA, N.; HARADA, M.; YONEZAWA, T.; KUSHIHASHI, K.; ASAKURA, K. Structural analysis of polymer-protected Pd/Pt bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, New York, 95, 7448, 1991.

[28] GUILLON, E.; LYNCH, J.; UZIO, D.; DIDILON, B. Characterization of bimetallic platinum systems: application to the reduction of aromatics in presence of sulfur. *Catalysis Today*, Amsterdam, 65, 201, 2001.

[29] TOSHIMA, N.; SHIRAIISHI, Y.; SHIOTSUKI, A.; IKENAGA, D.; WANG, Y. Novel synthesis, structure and catalysis of inverted core-shell structured Pd/Pt bimetallic nanoclusters. *The European Physical Journal D*, Orsay, 16, 209, 2001.

[30] CHENG, D.; WANG, W.; HUANG, S. The onion-ring structure for Pd-Pt bimetallic clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, New York, 110, 16193, 2006.

[31] MASSEN, C.; MORTIMER-JONES, T. V.; JOHNSTON, R. L. Geometries and segregation properties of platinum-palladium nanoalloy clusters. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, Cambridge, 4375, 2002.

[32] VAN DEN OETELAAR, L. C. A.; NOOIJ, O. W.; OERLEMANS, S.; DENIER VAN DER GON, A. W.; BRONGERSMA, H. H.; LEFFERTS, L.; ROOSENBRAND, A. G.; VAN VEEN, J. A. R. Surface segregation of in supported Pd-Pt nanoclusters and alloys. *Journal of Physical Chemistry B*, New York, 102, 3445, 1998.

[33] HANSEN, P. L.; MOLENBROEK, A. M.; RUBAN, A. V. Alloy formation and surface segregation in zeolite-supported Pt-Pd bimetallic catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, New York, 101, 1861, 1997.

[34] FERRER, D.; TORRES-CASTRO, A.; GAO, X.; SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S.; ORTIZ-MÉNDEZ, U.; JOSÉ-YACAMÁN, M. Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles. *Nano Letters*, New York, 7(6), 1701, 2007.

[35] YASUDA, H.; YOSHIMURA, Y. Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene. *Catalysis Letters*, Great Britain, 46, 43, 1997.

[36] NAVARRO, R. M.; PAWELEC, B.; TREJO, J. M.; MARISCAL, R.; FIERRO, J. L. G. Hydrogenation of aromatics on sulfur-resistant PtPd bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*, New York, 189, 184, 2000.

[37] “Directive of the European Parliament and of the Council on the Quality of Petrol and Diesel Fuels”, Brussels, COM 241 final, 2001.

[38] AGUIAR, A. C. S.; SILVA, R. D.; FILHO, J. G. P.; BARBOSA, C. M. B. M.; SOUZA, W. F. In: 4^o PDPETRO, 2007, Campinas.

[39] BRITTO, M. *O Estado de São Paulo*, 2004.

[40] COOPER, B. H.; DONNIS, B. B. L. Aromatic saturation of distillates: an overview. *Applied Catalysis A*, Amsterdam, 137, 203, 1996.

[41] APPAY, M.-D.; MANOLI, J.-M.; POTVIN, C.; MUHLER, M.; WILD, U.; POZDNYAKOVA, O.; PAÁL, Z. High-resolution electron microscopic, spectroscopic, and catalytic studies of intentionally sulfided Pt/ZrO₂-SO₄ catalysts. *Journal of Catalysis*, New York, 222, 419, 2004.

- [42] PAÁL, Z.; MATUSEK, K.; MUHLER, M. Sulfur adsorbed on Pt catalyst: its chemical state and effect on catalytic properties as studied by electron spectroscopy and n-hexane test reactions. *Applied Catalysis A*, Amsterdam, 149, 113, 1997.
- [43] BENSADDIK, A.; CABALLERO A.; BAZIN, D.; DEXPERT H.; DIDILLON, B.; LYNCH, J. In situ study by XAS of the sulfidation of industrial catalysts: the Pt and PtRe/Al₂O₃ systems. *Applied Catalysis A*, Amsterdam, 162, 171, 1997.
- [44] KOBAYASHI, J.; SHIMIZU T.; MIZUSHIMA, T. The structure of sulfur adsorbed on Pt-Na₂O/Al₂O₃ catalyst and its influence on isobutane dehydrogenation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, 73(10), 2395, 2000.
- [45] FUJIKAWA, T.; TSUJI, K.; MIZUGUCHI, H.; GODO, H.; IDEI, K.; USUI, K. EXAFS characterization of bimetallic Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydrogenation of aromatics in diesel fuels. *Catalysis Letters*, Great Britain, 63, 27, 1999.
- [46] BANDO, K. K.; KAWAI, T.; ASAKURA, K.; MATSUI, T.; BIHAN, L. L.; YASUDA, H.; YOSHIMURA, Y.; OYAMA, S. T. In situ XAFS analysis of Pd-Pt catalysts during hydrotreatment of model oil. *Catalysis Today*, Amsterdam, 111, 199, 2006.
- [47] PAÁL, Z.; MUHLER, M.; MATUSEK, K. Sulfided Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, New York, 175, 245, 1998.
- [48] VAARKAMP, M.; MILLER, J. T.; MODICA, F. S.; LANE, G. S.; KONINGSBERGER, D. C. Sulfur poisoning of a Pt/BaK-LTL catalyst: a catalytic and structural study using hydrogen chemisorption and x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Catalysis*, New York, 138, 675, 1992.
- [49] HAWTHORNE, F. C. *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Reviews in Mineralogy*, Chelsea: Mineralogical Society of America, BookCrafters, 1988, v. 18, 698 p.
- [50] WIEDEMANN, H. *Synchrotron Radiation*. 1. ed. Heidelberg: Springer, 2003, 274 p.
- [51] WINICK, H. *Synchrotron Radiation Sources – A Primer* 2. ed. Singapore: World Scientific, 1994, v. 1, 507 p.

[52] ABBATE, M.; VICENTIN, F. C.; COMPAGNON-CAIHOL, V.; ROCHA, M. C.; TOLENTINO, H. The soft x-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, 6, 964, 1999.

[53] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. *Modern Techniques of Surface Science*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1994, 586 p.

[54] NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*. 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2007, 325 p.

[55] KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; VAN DORSSSEN, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, 10, 143, 2000.

[56] THOMPSON, A.; VAUGHAN, D. *X-Ray Data Booklet*. 2. ed. Berkeley: Center for x-ray optics – Advanced Light Source, 2001, 457 p.

[57] BRIGGS, D.; SEAH, M. P. *Practical Surface Science: By Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. New York: John Wiley, 1984, 533 p.

[58] FADLEY, C. S. Bachrach, R. Z. ed. The Study of Surface Structure by Photoelectron Diffraction and Auger Electron Diffraction In: *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science*. New York: Plenum Press, 1992, v. 1, p. 421-518.

[59] FADLEY, C. S.; VAN HOVE, M. A.; HUSSAIN, Z.; KADUWELA, A. P. Photoelectron diffraction: new dimensions in space, time, and spin. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Amsterdam, 75, 273, 1995.

[60] WOODRUFF, D. P. Surface structural information from photoelectron diffraction. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Amsterdam, a ser publicado, 2010.

[61] WESTPHAL, C. The study of the local atomic structure by means of x-ray photoelectron diffraction. *Surface Science Reports*, Amsterdam, 50, 1, 2003.

[62] WOODRUFF, D. P. Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: methods and applications. *Surface Science Reports*, Amsterdam, 62, 1, 2007.

[63] PANCOTTI, A. Propriedades estruturais e eletrônicas de filmes ultra finos de In, Sn e Sb, crescidos sobre Pd(111), estudados por PED e XPS. 2005. Dissertação (Mestrado em Física) - Unicamp, 2005.

[64] TONNER, B. P.; HAN, Z. L.; ZHANG, J. Structure of Co films grown on Cu(111) studied by photoelectron diffraction. *Physical Review B*, Woodbury, 47(15), 9723, 1993.

[65] Sítio de Y. Chen e M. A. Van Hove sobre o pacote MSCD: http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html

[66] REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, Woodbury, 41, 8139, 1990.

[67] SAGURTON, M.; BULLOCK, E. L.; FADLEY, C. S. The analysis of photoelectron diffraction data obtained with fixed geometry and scanned photon energy. *Surface Science*, Amsterdam, 182, 287, 1987.

[68] REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, Melville, 72(3), 621, 2000.

[69] KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement*, 2. ed. New York: John Wiley, 1989, 754 p.

[70] REHR, J. J.; STERN, E. A.; MARTIN, R. L.; DAVIDSON, E. R. Extended x-ray absorption fine-structure amplitudes – wave-function relaxation and chemical effects. *Physical Review B*, Woodbury, 17, 560, 1978.

[71] SEVILLANO, E.; MEUTH, H.; REHR, J. J. Extended x-ray absorption fine structure Debye-Waller factors. I. Monatomic crystals. *Physical Review B*, Woodbury, 20, 4908, 1979.

[72] BENI, G.; PLATZMAN, P. M. Temperature and polarization dependence of extended x-ray absorption fine structure spectra. *Physical Review B*, Woodbury, 14, 1514, 1976.

[73] SAYERS, D. E.; STERN, E. A.; LYTLE, F. W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review Letters*, Woodbury, 27, 1204, 1971.

- [74] NEWVILLE, N. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, 8, 322, 2001.
- [75] ZABINSKY, S. I.; REHR, J. J.; ANKUDINOV, A.; ALBERS, A. C.; ELLER, M. J. Multiple-scattering calculations of x-ray absorption spectra. *Physical Review B*, Woodbury, 52, 2995, 1995.
- [76] MÜLLER, J. E.; SCHAICH, W. L. Single-scattering theory of x-ray absorption. *Physical Review B*, Woodbury, 27, 6489, 1983.
- [77] MATTHEISS, L. F. Energy bands for solid argon. *Physical Review*, Woodbury, 133, A1399, 1964.
- [78] RAVEL, B. A practical introduction to multiple scattering theory. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, 401, 118, 2005.
- [79] SCHAICH, W. L. Comment on the theory of extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, Woodbury, 8, 4028, 1973.
- [80] LEE, P. A.; PENDRY, J. B. Theory of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, Woodbury, 11, 2795, 1975.
- [81] TOLENTINO, H. C. N.; CEZAR, J. C.; WATANABE, N.; PIAMONTEZE, C.; SOUZA-NETO, N. M.; TAMURA, E.; RAMOS, A. Y.; NEUESCHWANDER, R. The dispersive x-ray absorption spectroscopy beamline at LNLS. *Physica Scripta*, Great Britain, T115, 977, 2005.
- [82] LOPES, J. M. J. Nanoestruturas luminescentes de Ge e Sn em camadas de SiO₂ implantadas. 2005. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, UFRGS, 2005.
- [83] BUSECK, P. R.; COWLEY, J. M.; EYRING, L. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, Oxford, 1992, 645 p.
- [84] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum Publishing Corporation, 1996, 729 p.
- [85] Sítio da *Web of the Elements* http://www.webelements.com/atom_sizes.html.

[86] TOLENTINO, H. C. N.; RAMOS, A. Y.; ALVES, M. C. M.; BARREA, R. A.; TAMURA, E.; CEZAR, J. C.; WATANABE, N. A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, 8, 1040, 2001.

[87] MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. Chastain, J. ed. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation. 1992, 275 p.

[88] BIASIOL, G.; SORBA, L. Fornari, R.; Sorba, L. eds. Molecular Beam Epitaxy: Principles and Applications. In: *Crystal growth of materials for energy production and energy-saving applications*, Pisa: Edizioni ETS, 2001, p. 66-83.

[89] Sítio <http://www.xafs.org/Tutorials> que possui o documento *Fundamentals of XAFS* de M. Newville.

[90] ALLEN, P. G.; CONRADSON, S. D.; WILSON, M. S.; GOTTESFELD, S.; RAISTRICK, I. D.; VALERIO, J.; LOVATO, M. Direct observation of surface oxide formation and reduction on platinum clusters by time-resolved x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, 384, 99, 1995.

[91] LIN, T.-B.; JAN, C.-H.; CHANG, J.-R. Aromatic reduction over supported platinum catalysts. 2. Improvement in sulfur resistance by addition of palladium to supported platinum catalysts. *Industrial Engineering Chemical Research*, New York, 34, 4284, 1995.

[92] OUDENHUIJZEN, M. K.; KOOYMAN, P. J.; TAPPEL, B.; VAN BOKHOVEN, J. A.; KONINGSBERGER, D. C. Understanding the influence of the pretreatment procedure on platinum particle size and particle-size distribution for SiO₂ impregnated with [Pt²⁺(NH₃)₄](NO₃)₂: a combination of HRTEM, mass spectrometry, and quick EXAFS. *Journal of Catalysis*, New York, 205, 135, 2002.

[93] MANSOUR, A. N.; COOK, J. W.; SAYERS, D. E. Quantitative technique for the determination of the number of the unoccupied d-electron states in a platinum catalyst using the L_{2,3} x-ray absorption edge spectra. *Journal of Physical Chemistry*, New York, 88, 2330, 1984.

[94] MATTHEISS, L. F.; DIETZ, R. E. Relativistic tight-binding calculation of core-valence transitions in Pt and Au. *Physical Review B*, Woodbury, 22, 1663, 1980.

[95] Programa utilizado SRIM 2008. Para obtenção do programa, ver sítio <http://www.srim.org/>

- [96] MARTENSSON, N.; NYHOLM, R.; JOHANSSON, B. Chemical-shift effects and origin of the Pd 3d core-level satellite in CuPd alloys. *Physical Review Letters*, Woodbury, 45(9), 754, 1980.
- [97] KIM, K. S.; GOSSMANN, A. F.; WINOGRAD, N. X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxide electrode. *Analytical Chemistry*, New York, 46(2), 197, 1974.
- [98] LANGLOIS, C.; ALLOYEAU, D.; LE BOUAR, Y.; LOISEAU, A.; OIKAWA, T.; MOTTET, C.; RICOLLEAU, C. Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles. *Faraday Discussions*, London, 138, 375, 2008.
- [99] LANGLOIS, C. T.; OIKAWA, T.; BAYLE-GUILLEMAUD, P.; RICOLLEAU, C. Energy-filtered electron microscopy for imaging core-shell nanostructures. *Journal of Nanoparticle Research*, Amsterdam, 10, 997, 2008.
- [100] MAHFOUZ, R.; AIRES, F. J. C. S.; BRENIER, A.; JACQUIER, B.; BERTOLINI, J. C. Synthesis and physico-chemical characteristics of nanosized particles produced by laser ablation of a nickel target in water. *Applied Surface Science*, Amsterdam, 254, 5181, 2008.
- [101] SZABO, A.; PAÁL, Z.; SZÁSZ, A.; KOJNOK, J.; FABIAN, D. J. Surface composition of Pt-Pd alloys treated in hydrogen. *Applied Surface Science*, Amsterdam, 40, 77, 1989.
- [102] TAO, F.; GRASS, M. E.; ZHANG, Y.; BUTCHER, D. R.; RENZAS, J. R.; LIU, Z.; CHUNG, J. Y.; MUN, B. S.; SALMERON, M.; SOMORJAI, G. A. Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Science*, Massachusetts, 322, 932, 2008.
- [103] BÄUMER, M.; FREUND, H. J. Metal deposit on well-ordered oxide films. *Progress in Surface Science*, Amsterdam, 61, 127, 1999.
- [104] FRANCHY, R. Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces. *Surface Science Reports*, Amsterdam, 38, 195, 2000.
- [105] MOROZ, V.; LYKHACH, Y.; YOSHITAKE, M. RHEED study of Pd film growth on Al₂O₃(111)/NiAl(110). *Thin Solid Films*, Amsterdam, 464, 136, 2004.

- [106] WECKHUYSSEN, B. M.; SCHOOONHEYDT, R. A. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today*, Amsterdam, 51, 223, 1999.
- [107] CHAMBERS, S. A. Epitaxial growth and properties of thin film oxides. *Surface Science Reports*, Amsterdam, 39, 105, 2000.
- [108] FREY, F. E.; HUPPKE, W. F. Equilibrium, dehydrogenation of ethane, propane, and the butanes. *Industrial and Engineering Chemistry*, New York, 25, 54, 1933.
- [109] FREY, F. E.; HUPPKE, W. F. *US Patent*, 2, 098959, 1937.
- [110] WERFEL, F.; BRÜMMER, O. Corundum structures oxides studied by XPS. *Physica Scripta*, Great Britain, 28, 92, 1983.
- [111] MAETAKI, A.; KISHI, K. Preparation of ultrathin chromium oxide films on Cu(110) investigated by XPS and LEED. *Surface Science*, Amsterdam, 411, 35, 1998.
- [112] ZHANG, L.; KUHN, M.; DIEBOLD, U. Growth, structure and thermal properties of chromium oxide films on Pt(111). *Surface Science*, Amsterdam, 375, 1, 1997.
- [113] BENDER, M.; EHRLICH, D.; YAKOVKIN, I. N.; ROHR, F.; BÄUMER, M.; KUHLENBECK, H.; FREUND, H. J.; STAEMMLER, V. Structural rearrangement and surface magnetism on oxide surfaces: a temperature-dependent low-energy electron diffraction-electron energy loss spectroscopy study of Cr₂O₃(111)/Cr(110). *Journal of Physics: Condensed Matter*, Norwich, 7, 5289, 1995.
- [114] MAETAKI, A.; YAMAMOTO, M.; MATSUMOTO, H.; KISHI, K. The preparation of ultra-thin chromium-vanadium oxides on Cu(100) studied by XPS and LEED. *Surface Science*, Amsterdam, 445, 80, 2000.
- [115] PRIYANTHA, W. A. A.; WADDILL, G. D. Structure of chromium oxide ultrathin films on Ag(111). *Surface Science*, Amsterdam, 578, 149, 2005.
- [116] ROHR, F.; BÄUMER, M.; FREUND, H. J.; MEJIAS, J. A.; STAEMMLER, V.; MÜLLER, S.; HAMMER, L.; HEINZ, K. Strong relaxations at the Cr₂O₃(0001) surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations. *Surface Science*, Amsterdam, 372, L291, 1997.

[117] PANCOTTI, A. Determinação estrutural da superfície de óxidos por difração de fotoelétrons: o caso de Cr_xO_y sobre Pd(111) e $\text{SrTiO}_3(100)\text{-Nb}$. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Unicamp, Campinas, 2009.

[118] GODIN, T. J.; LAFEMINA, P. Atomic and electronic structure of the corundum (α -alumina) (0001) surface. *Physical Review B*, Woodbury, 49(11), 7691, 1994.

[119] HUGGINS, C. P.; NIX, R. M. Growth and characterization of $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ thin films on Cu(111). *Surface Science*, Amsterdam, 594, 163, 2005.

[120] XIAO, W.; XIE, K.; GUO, Q.; WANG, E. G. Growth and electronic structure of Cu on $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Norwich, 15(8), 1155, 2003.

[121] GUO, Q.; GUI, L.; MOLBER, P. J.; BINAU, K. XPS, AES, and LEED studies of Cu deposited on $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ surfaces. *Applied Surface Science*, Amsterdam, 92, 513, 1996.

[122] XIAO, W.; XIE, K.; GUO, Q.; WANG, E. G. Interaction of metal with oxide films: V on $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Re}(0001)$ and Cr on $\text{V}_2\text{O}_3(0001)/\text{Re}(0001)$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Norwich, 14, 6321, 2002.

[123] BENDER, M.; YAKOVKIN, I. N. FREUND, H. J. Adsorption and reaction of magnesium on $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$. *Surface Science*, Amsterdam, 365(2), 394, 1996.

[124] TAMURA, K.; BARDI, U.; NIHEI, Y. X-ray photoelectron diffraction study of platinum particles deposited on rutile titanium dioxide. *Surface Science*, Amsterdam, 216, 209, 1989.

[125] TAMURA, K.; OWARI, M.; NIHEI, Y. Structure of platinum particles deposited on titanium dioxide (110) surface studied by x-ray photoelectron diffraction. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, 61, 1539, 1988.

[126] TAMURA, K.; NIHEI, Y. Structure of rhodium particles in a Rh/ Al_2O_3 model catalyst studied as studied by x-ray photoelectron diffraction. *Journal of Catalysis*, New York, 115, 273, 1989.

[127] MASEK, K.; MATOLIN, V. Study of the growth of rhodium particles on different substrates. *Thin Solid Films*, Amsterdam, 260, 252, 1995.

[128] ALLEN, G. C.; TUCKER, P. M.; WILD, R. K. X-ray photoelectron/Auger electron spectroscopic study of the ideal oxidation of chromium metal. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, Cambridge, 74, 1126, 1978.

[129] FADLEY, C. S. Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science*, Amsterdam, 16(3), 275, 1984.

[130] Sítio da *Integral Scientist Periodic Table of the Elements* (ISTP), <http://www.qivx.com>.

[131] REHBEIN, C.; HARRISON, N. M.; WANDER, A. Structure of α -Cr₂O₃ (0001) surface: An ab initio total-energy study. *Physical Review B*, Woodbury, 54, 14066, 1996.

[132] VIANA, M. L.; MUINO, R. D.; SOARES, E. A.; VAN HOVE, M. A.; DE CARVALHO, V. E. Global search in photoelectron diffraction structure determination using genetic algorithms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Norwich, 19, 446002, 2007.

[133] SÁNCHEZ, A.; OCHANDO, M. A. Calculation of the mean inner potential. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Bristol, 18, 33, 1985.

[134] BROWN, M.; PEIERLS, R. E.; STERN, E. A. White lines in x-ray absorption. *Physical Review B*, Woodbury, 15(2), 738, 1977.

[135] MOTT, N. F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society, London*, Norwich, 62, 416, 1949.

[136] RICHTMYER, F. K.; BARNES, S. W.; RAMBERG, E. The widths of the L-series lines and of the energy levels of Au(79). *Physical Review*, Woodbury, 46, 843, 1934.

[137] PEASE, D. M. The thickness effect in x-ray absorption edges of metals and alloys. *Applied Spectroscopy*, Frederick, 30, 405, 1976.

[138] LAI, F.; SARMA, L. S.; CHOU, H.; LIU, D.; HSIEH, C.; LEE, J.; HWANG, B. Architecture of bimetallic Pt_xCo_{1-x} electrocatalysts for oxygen reduction reaction as investigated by x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, New York, 113(29), 12674, 2009.

[139] MYLSWAMY, S.; WANG, C. Y.; LIU, R. S.; LEE, J. F.; TANG, M. J.; LEE, J. J.; WENG, B. J. Anode catalysts for enhanced methanol oxidation: an in situ XANES study of PtRu/C and PtMo/C catalysts. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, 412, 444, 2005.

[140] RICHARD, D.; COUVES, J. W.; THOMAS, J. M. Structural and electronic properties of finely-divided supported Pt-group metals and bimetals. *Faraday Discussions*, London, 92, 109, 1991.

[141] BUS, E.; VAN BOKHOVEN, J. A. Electronic and geometric structures of supported platinum, gold, and platinum-gold catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, New York, 111, 9761, 2007.

[142] GINATEMPO, B.; DURHAM, P. J.; GYORFFY, B. I. A relativistic theory of photoemission from crystalline metals and alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Norwich, 1, 6483, 1989.

[143] ACKERMANN, B.; FEDER, R. Relativistic theory of photoemission and bremsstrahlung from ferromagnets. *Journal of Physics C*, Bristol, 18, 1093, 1985.