



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DANIELLE SANTOS GONÇALVES**

**NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS DE PLATINA-NÍQUEL: EFEITO DA  
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NATUREZA DO SUPORTE NA REAÇÃO DE  
DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA**

**CAMPINAS  
2017**

**DANIELLE SANTOS GONÇALVES**

**NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS DE PLATINA-NÍQUEL: EFEITO DA  
COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NATUREZA DO SUPORTE NA REAÇÃO DE  
DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade Estadual de Campinas como  
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de  
Mestra em Química na área de Química Inorgânica**

**Orientadora: Profa. Dra. Daniela Zanchet**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA  
PELA ALUNA DANIELLE SANTOS GONÇALVES, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA.  
DANIELA ZANCHET.**

**CAMPINAS  
2017**

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 130411/2015-9

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Maria Lúcia Nery Dutra de Castro - CRB 8/1724

G586n Gonçalves, Danielle Santos, 1989-  
Nanocatalisadores bimetálicos de platina-níquel: efeito da composição química e natureza do suporte na reação de deslocamento gás-água / Danielle Santos Gonçalves. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Daniela Zanchet.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Catálise heterogênea. 2. Ligas de platina-níquel. 3. Nanopartículas coloidais. 4. Reação de deslocamento gás-água. 5. Caracterização in situ. I. Zanchet, Daniela. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Platinum-nickel bimetallic nanocatalysts: effect of the chemical composition and nature of the support in the water-gas shift reaction

**Palavras-chave em inglês:**

Heterogeneous catalysis

Platinum-nickel alloy

Colloidal nanoparticles

Water-gas shift reaction

In situ characterization

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestra em Química na área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:**

Daniela Zanchet [Orientador]

Victor de Oliveira Rodrigues

Camilla Abbehausen

**Data de defesa:** 16-02-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Química

## **BANCA EXAMINADORA**

Profa. Dra. Daniela Zanchet (Orientadora)

Prof. Dr. Victor de Oliveira Rodrigues (IQ-UFRJ)

Profa. Dra. Camilla Abbehausen (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **DANIELLE SANTOS GONÇALVES**, aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de fevereiro de 2017.

*Dedico este trabalho aos meus pais, **Delma e Reginaldo**,  
e à minha irmã, **Stephanie**.*

*“Bem-aventurado o homem que acha sabedoria,  
e o homem que adquire conhecimento;*

*Porque é melhor a sua mercadoria do que artigos de prata,  
e maior o seu lucro que o ouro mais fino.*

*Mais preciosa é do que os rubis,  
e tudo o que mais possas desejar não se pode comparar a ela.*

*Vida longa de dias está na sua mão direita;  
e na esquerda, riquezas e honra.*

*Os seus caminhos são caminhos de delícias,  
e todas as suas veredas de paz.*

*É árvore de vida para os que dela tomam,  
e são bem-aventurados todos os que a retêm.”*

*Provérbios 3:13-18*

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, a quem atribuo a existência de todas as coisas e quem me concedeu capacidade para investigar a sua própria criação e constatar como ele é perfeito em todas as suas obras.

Muitos foram aqueles que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho, como também contribuíram para o meu próprio aprendizado. Agradeço a todos que torceram para que as coisas dessem certo.

Agradeço aos meus pais por se mostrarem totalmente abertos às minhas escolhas na vida, sempre me apoiaram e incentivaram, tiveram paciência comigo e me deram as broncas necessárias para que eu fosse uma pessoa melhor hoje do que fui ontem. Agradeço à minha mãe, Delma, por ser sempre tão dedicada e cuidar de mim. Agradeço ao meu pai, Reginaldo, por ser a pessoa boa que ele é e sempre fazer tudo o que está ao seu alcance para agradar a mim e a minha irmã.

Agradeço à minha irmã, Stephanie, que sempre me entendeu totalmente, que me motiva a ser uma pessoa mais amável e me dá conselhos inteligentes sobre a vida. Também agradeço à minha avó Rosa, que sempre foi uma mulher forte e presente na minha vida.

Agradeço à Daniela Zanchet, que aceitou ser minha orientadora e tem me instruído com bastante entusiasmo. Agradeço pelo seu profissionalismo e ética, e a liberdade com que tem me permitido realizar essa pesquisa, além de me incentivar a ir mais a fundo em todas as minhas observações científicas.

Agradeço aos meus colegas de laboratório do Grupo de Catálise e Nanomateriais. Apesar de nesse momento poucos estarem presentes no dia-a-dia, estamos sempre unidos pela amizade que desenvolvemos ao longo desses anos. Foram muitos momentos bons e engraçados. Foram inúmeros almoços, churrascos, caminhadas, tempos de feixe no LNLS, além do café diário às 15h, com todo o grupo se apoiando mutuamente, ouvindo as aspirações individuais e desejando o melhor para cada um. Saudades. Agradeço à Priscila, que se prontificou a me ajudar nas primeiras sínteses, com sua paciência e entusiasmo, apesar do volume de trabalho pessoal que tinha, que ficou mais feliz do que eu mesma com os resultados positivos iniciais e ainda hoje se anima com as novidades. Agradeço ao Isaias, meu colega de laboratório desde os tempos da IC, que sempre me ajuda seja no que for e tem uma boa dica sobre qualquer assunto. Agradeço à Tathiana, por ter se

mostrado uma amiga para todas as ocasiões, com quem posso compartilhar minhas emoções e histórias. Ao Felipe, por me dar bom dia todas as manhãs e ter um bom causo para alegrar o ambiente. Ao Luelc, por ser essa pessoa divertida e carinhosa que ele é e pelo seu companheirismo. Ao Diego, o meu baiano preferido, que não se importa em ajudar os colegas mesmo com outras coisas mais urgentes por fazer. Ao Daniel, que apesar do pouco tempo de convivência se importou em ensinar e passar aqui no laboratório para ver como a gente estava se saindo. À Tanna, por se mostrar sempre amigável e atenciosa. Ao Arthur, pela amizade. À Monique, por nos ajudar a organizar a bagunça e comprar todo o material necessário para o desenvolvimento dos projetos. Aos alunos de IC com quem convivi, Luigi e Guilherme, por nos proporcionarem momentos memoráveis e serem sempre dedicados.

Agradeço aos meus amigos que me acompanham desde a graduação, em especial ao grupo dos Coleguinhas. Agradeço às minhas amigas queridas que não medem esforços para estarmos sempre em contato, Caroline e Flávia.

Agradeço ao Instituto de Química da Unicamp, seus funcionários e professores, que têm se dedicado para que esta instituição seja reconhecida tal qual é, pela infraestrutura e serviços. Em especial, à Renata Magueta, técnica a qual recorri várias vezes para obter dados valiosos ao meu trabalho.

Aos pesquisadores e funcionários do LNLS, por nos atender bem durante os tempos de feixe do grupo. Em especial à Daniela Coelho de Oliveira, Cristiane Rodella, Anna Paula Levinsky, Junior Cintra Mauricio, Dean Barrett, Carlos Doro Neto, Simone Betim e Fábio Zambello. Aos pesquisadores e funcionários do LNNano, por permitirem o uso da infraestrutura para microscopia. Ao Luelc Souza da Costa, que mesmo após a finalização do seu doutorado tem contribuído com este trabalho na aquisição de imagens por microscopia.

Ao Prof. José Maria C. Bueno do LabCat-UFSCar por sua colaboração com este trabalho e pela permissão de utilizarmos os equipamentos do LabCat. Agradeço aos seus alunos pela colaboração e ajuda. Em especial, à Laís, que me atendeu durante o uso do equipamento de infravermelho, e à Priscila, pelas horas extras de medidas na madrugada.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e dedicarem atenção a esse texto mesmo com outros afazeres.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus amigos e familiares pelo apoio. Agradeço.

## Resumo

A catálise é uma das áreas da Ciência mais amplas no que se refere a contribuir para o desenvolvimento de uma sociedade moderna sustentável, pois por meio dela é possível incrementar processos de produção diversos de maneira sustentável. Um dos maiores desafios em catálise é desvendar o poder catalítico das espécies responsáveis pelo incremento da reação química. Além disso, a compreensão das alterações pelas quais estas espécies passam desde a sua síntese até o ensaio catalítico propriamente dito é vital para o entendimento dos fenômenos que regem a catálise. Apreciando este cenário favorável a inúmeras pesquisas fundamentais, neste trabalho foram obtidos nanocatalisadores bimetálicos de Platina-Níquel altamente homogêneos como sistema modelo para a investigação catalítica na reação de deslocamento gás-água. Inicialmente, a síntese coloidal foi empregada como rota de obtenção das nanopartículas, que foram caracterizadas por diversas técnicas, como ICP, XRD, TEM e XAFS. Foi constatada a obtenção de nanopartículas esféricas com diâmetro médio em torno de 6 nm e composição  $Pt_xNi_{1-x}$ , onde  $x$  compreendeu valores entre 0,33 e 0,70, obtidos por ICP. As nanopartículas pré-formadas foram suportadas em  $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  e  $TiO_2$ , sendo que nessa etapa, estudos por XRD *in situ* permitiram observar aspectos interessantes de estabilidade e mobilidade das espécies metálicas sob condições redox e em função da temperatura. Foi evidenciado que o suporte atua sobre a mobilidade das espécies metálicas suportadas, como também no fenômeno de segregação de fases sob atmosfera oxidante e na migração reversível de níquel sob atmosfera redutora, que leva à reformação da liga PtNi; este resultado foi confirmado pela técnica de XAFS. Os catalisadores foram aplicados na reação de deslocamento gás-água, onde dois efeitos principais foram investigados: o efeito da composição química da nanopartícula e o efeito do suporte sobre a atividade catalítica observada. No primeiro caso, os resultados apontaram que o catalisador em que a composição Pt:Ni é igual a 1:2 é mais ativo e esse fenômeno deve estar associado à estrutura eletrônica da liga PtNi. No segundo caso, os resultados confirmaram que a característica redutível do suporte contribui para o maior desempenho catalítico, e entre os suportes não-redutíveis, a diferença de atividade é atribuída à diferença de composição superficial da liga após a etapa de redução *in situ* e/ou a formação de diferentes interfaces PtNi-NiO<sub>x</sub>.

## Abstract

Catalysis is one of the areas of science that can largely contribute to the development of a sustainable modern society, since can lead to the development of sustainable production processes. One of the greatest challenges in catalysis is to unravel the catalytic nature of the species involved in the chemical reaction. In addition, the comprehension of the changes that these species undergo from synthesis to the catalytic test is crucial for understanding the phenomena that governs the catalysis. Considering this favorable scenario to research numerous fundamental aspects, in this work homogenous bimetallic nanocatalysts of Platinum-Nickel were used as a model system to investigate its catalytic performance in the water gas shift reaction. Initially, the colloidal synthesis was used as a route to obtain nanoparticles, which were characterized by several techniques, such as ICP, XRD, TEM and XAFS. Spherical nanoparticles were obtained with average diameter around 6 nm and tunable composition,  $Pt_xNi_{1-x}$ , where  $x$  comprised values between 0.33 and 0.70, obtained by ICP. The preformed nanoparticles were supported on  $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  and  $TiO_2$ , and at this point, *in situ* XRD studies allowed observing interesting aspects about the stability and mobility of the metal species under redox conditions and as a function of temperature. It was evidenced that the support influences the mobility of supported metallic species as well as on the phase segregation process that takes place under oxidizing atmosphere; it also affects the reversible migration of nickel under reducing atmosphere and its re-alloying with the Pt enriched nanoparticles, this result was confirmed by XAFS technique. These catalysts were applied in the water gas shift reaction and two main aspects were investigated: the effect of the chemical composition of the nanoparticle and the effect of the support on the observed catalytic activity. In the first case, the results indicated that the catalyst in which the Pt:Ni composition is equal to 1:2 is more active and this phenomenon may be related to the electronic structure of the PtNi alloy. In the second case, the results confirmed that reducible characteristic of the support contributes to better catalytic performance, and between the non-reducible supports, the difference in activity is attached to different surface composition in alloy after *in situ* reduction process and/or formation of different PtNi-NiO<sub>x</sub> interfaces.

## Lista de Figuras

Figura 1. Representação de uma célula a combustível do tipo PEMFC, adaptada da referência <sup>4</sup> .....	23
Figura 2. Potencial da PEMFC em função da densidade de corrente para diferentes conteúdos de CO na corrente de alimentação. Adaptada da referência <sup>5</sup> .....	24
Figura 3. Representação esquemática das etapas de reforma catalítica, e de purificação da corrente reacional (WGS e PrOx-CO) de uma célula a combustível convencional. ....	25
Figura 4. Esquema dos principais mecanismos reacionais da reação de WGS: (a) o mecanismo redox, e (b) o mecanismo associativo. Adaptada da referência <sup>7</sup> . ....	28
Figura 5. Representação das principais nanoestruturas bimetálicas conhecidas. Adaptada da referência <sup>11</sup> . ....	29
Figura 6. Modificação da banda d resultante da formação de camadas depositadas pseudomorficamente sobre um substrato sob (a) estresse de tensão e (b) estresse de compressão. Adaptada da referência <sup>13</sup> .....	30
Figura 7. Interação entre as bandas de um metal e os orbitais moleculares de uma molécula de H <sub>2</sub> . Adaptada da referência <sup>1</sup> .....	31
Figura 8. Energias de segregação de superfície de metais de transição como uma impureza em superfícies hospedeiras, para fcc (111), bcc (110) e hcp (0001). Adaptada da referência <sup>12</sup> . ....	35
Figura 9. Diagrama de fases para PtNi. Adaptada da referência <sup>22</sup> . ....	36
Figura 10. Celas unitárias possíveis para as ligas PtNi: (a) (Pt,Ni), (b) PtNi e (c) PtNi <sub>3</sub> ou Pt <sub>3</sub> Ni. Em (a) as esferas representam átomos de Pt ou Ni randomicamente ordenados, em (b) as esferas cinzas e verdes representam Pt e Ni, respectivamente, em (c) para PtNi <sub>3</sub> , as esferas cinzas e verdes representam Pt e Ni, respectivamente, e para Pt <sub>3</sub> Ni, as esferas cinzas e verdes representam Ni e Pt, respectivamente. ....	36
Figura 11. Espectros de XPS de banda d de ligas PtNi com diferentes composições. Adaptada da referência <sup>23</sup> . ....	38
Figura 12. Resultados de TPD para dessorção de H <sub>2</sub> em diferentes superfícies: (a) superfície em monocamada Pt-Ni-Pt(111), (b) Pt (111), (c) Ni(111) em fina camada	

sobre Pt(111), e (d) superfície em monocamada Ni-Pt-Pt(111), adaptada da referência <sup>25</sup> .....	39
Figura 13. (a) Densidades de estados d calculadas para as superfícies Pt-Ni-Pt(111), Pt(111), Ni (111) e Ni-Pt-Pt(111); (b) Energias de ligação metal-hidrogênio calculadas em função do centro da banda d da superfície metálica. Adaptada das referências <sup>25,26</sup> .....	40
Figura 14. Ilustração para a distribuição atômica em ligas de superfície e massivas, recobertas com uma monocamada de Pt superficial.....	40
Figura 15. Densidades de estados d calculadas para (a) platina monometálica e (b-f) ligas de superfície e massivas PtNi com uma monocamada de Pt superficial, onde (b) e (c) são as ligas de superfície Pt <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> , onde x= 0,75 e 0,25, respectivamente, e (d), (e) e (f) são as ligas massivas Pt <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> , onde x= 0,75, 0,50 e 0,25, respectivamente. Adaptada da referência <sup>10</sup> .....	41
Figura 16: Esquema ilustrativo do mecanismo de LaMer para formação de nanopartículas em solução. Adaptada com base na referência <sup>31</sup> .....	43
Figura 17. Esquema do ensaio catalítico: redução <i>in situ</i> e reação de WGS.....	55
Figura 18. Padrões de XRD para as nanopartículas bimetálicas coloidais de (a) 3Pt:1Ni e (c) 2Pt:1Ni; imagens ampliadas dos picos de difração (111) e (200) para (b) 3Pt:1Ni e (d) 2Pt:1Ni, onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados. ....	63
Figura 19. Distribuição de tamanhos das nanopartículas coloidais (a) 3Pt:1Ni e (d) 2Pt:1Ni, obtida por TEM; imagens das nanopartículas coloidais de (b) 3Pt:1Ni e (e) 2Pt:1Ni; imagens ampliadas das nanopartículas de (c) 3Pt:1Ni e (f) 2Pt:1Ni.....	64
Figura 20. Padrão de XRD para as nanopartículas bimetálicas coloidais de (a) 1Pt:2Ni e imagem ampliada (b) dos picos de difração (111) e (200), onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.....	65
Figura 21. (a) Distribuição de tamanhos das nanopartículas coloidais 1Pt:2Ni, obtida por TEM, (b) Imagens das nanopartículas coloidais de 1Pt:2Ni; (c) Imagem ampliada das nanopartículas mostradas em (b). ....	67

Figura 22. Padrão de XRD para as nanopartículas bimetálicas coloidais de (a) 1Pt:1Ni e imagem ampliada (b) dos picos de difração (111) e (200), onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.....	68
Figura 23. (a) Imagens das nanopartículas coloidais de 1Pt:1Ni obtidas por TEM; (b) Imagens das nanopartículas coloidais 1Pt:1Ni obtidas por HAADF-STEM; (c) Imagem ampliada das nanopartículas mostradas em b; (d) Distribuição de tamanhos das nanopartículas coloidais 1Pt:1Ni, obtida por TEM. ....	69
Figura 24. Esquema da obtenção dos diversos catalisadores suportados estudados nesse trabalho.....	71
Figura 25. Padrões de XRD para as nanopartículas bimetálicas suportadas (a) 1Pt:2Ni/SiO <sub>2</sub> , (b) 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> , (c) 2Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> , (d) 1Pt:1Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (e) 1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub> , imagens ampliadas dos picos de difração (111) e (200). ....	72
Figura 26. Ensaio de calcinação por TGA dos ligantes livres (a) oleilamina e (b) ácido oleico. ....	74
Figura 27. (a) Calcinação a 200 °C por 3 h da amostra impregnada 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> ; (b) Calcinação a 300 °C por 2 h da amostra impregnada 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> .....	75
Figura 28. (a) Espectros no FTIR obtidos para as amostras 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> (a) impregnada, (b) calcinada a 200 °C por 3 h e (c) calcinada a 300 °C por 2 h; (d), (e) e (f) mostram o detalhe da região entre 3000 e 2800 cm <sup>-1</sup> dos espectros. ....	76
Figura 29. Padrões de XRD para as amostras 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> (a) impregnada, (b) calcinada a 200 °C por 3 h e (c) calcinada a 300 °C por 2 h, imagens ampliadas dos picos de difração (111) e (200).....	77
Figura 30. Imagens de TEM-EDS para a amostra 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> (a) impregnada e (b) após calcinação em atmosfera de O <sub>2</sub> .....	80
Figura 31. Padrões de XRD <i>in situ</i> para as nanopartículas 1Pt:1Ni suportadas em SiO <sub>2</sub> (1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> ) em diferentes temperaturas durante os ciclos redox, sob O <sub>2</sub> ou H <sub>2</sub> ; as linhas pontilhadas e tracejadas indicam, respectivamente, as posições dos picos para Pt e Ni monometálicos.....	83
Figura 32. Padrões de XRD <i>in situ</i> para as nanopartículas 1Pt:1Ni suportadas em γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1Pt:1Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) em diferentes temperaturas durante os ciclos redox, sob O <sub>2</sub>	

ou H <sub>2</sub> ; as linhas pontilhadas e tracejadas indicam, respectivamente, as posições dos picos para Pt e Ni monometálicos.....	84
Figura 33. Conversão de CO a CO <sub>2</sub> na reação de WGS para as amostras 1Pt:2Ni/SiO <sub>2</sub> , 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> e 2Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> (a) normalização pelo número de mols total de metal, e (b) normalização pelo número de mols de Pt. ....	89
Figura 34. Conversão de CO a CO <sub>2</sub> na reação de WGS para as amostras 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> e 1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub> .....	92
Figura 35. Perfis de XANES na borda L3 da Pt para a nanopartícula 1Pt:1Ni suportada em $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ou TiO <sub>2</sub> (a) calcinada e (b) ao final do processo de redução em comparação com os padrões de Pt metálica e PtO <sub>2</sub> . ....	93
Figura 36. Perfis de XANES na borda K do Ni em TPR para a nanopartícula 1Pt:1Ni suportada em (a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) SiO <sub>2</sub> e (c) TiO <sub>2</sub> .....	95
Figura 37. Perfis de XANES na borda K do Ni para a nanopartícula 1Pt:1Ni suportada em $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ou TiO <sub>2</sub> (a) calcinada e (b) ao final do processo de redução em comparação com os padrões de Ni metálico e NiO.....	96
Figura 38. (a) Transformada de Fourier para o padrão de Pt metálica, e (b) Transformada de Fourier e ajustes para a amostra 1Pt:1Ni coloidal, obtidos na borda L3 da Pt.....	99
Figura 39. Transformada de Fourier e ajustes para as amostras calcinadas (a) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> e (c) 1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub> , obtidos na borda L3 da Pt.....	100
Figura 40. Transformada de Fourier e ajustes para as amostras reduzidas <i>in situ</i> (a) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> e (c) 1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub> , obtidos na borda L3 da Pt.....	101
Figura 41. (a) Transformada de Fourier para os padrões de Ni metálico e NiO, e (b) transformada de Fourier e ajustes para a amostra 1Pt:1Ni coloidal, obtidos na borda K do Ni. ....	102
Figura 42. Transformada de Fourier e ajustes para as amostras calcinadas (a) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> e (c) 1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub> , obtidos na borda K do Ni. ....	103
Figura 43. Transformada de Fourier e ajustes para as amostras reduzidas <i>in situ</i> (a) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> e (c) 1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub> , obtidos na borda K do Ni. ....	105

Figura 44. Esquema das espécies metálicas presentes nos catalisadores 1Pt:1Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$ e 1Pt:1Ni/ $\text{TiO}_2$ , nas amostras impregnadas, calcinadas e reduzidas <i>in situ</i> . .....	107
Figura 45. Conversão de CO a $\text{CO}_2$ na reação de WGS para as amostras 1Pt:1Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ e 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$ sem redução prévia ao teste catalítico.....	109
Figura 46. Espectros de DRIFTS-CO para os ensaios de dessorção de CO para os catalisadores (a) 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$ e (b) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , previamente reduzidos <i>in situ</i> . .....	110
Figura 47. Padrão de XRD para as nanopartículas coloidais obtidas pela rota do 1,2-hexadecanediol, imagem ampliada dos picos de difração (111) e (200), onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.....	122
Figura 48. Padrão de XRD para as nanopartículas coloidais obtidas pela rota do 1,2-hexadecanediol e resfriadas com auxílio de jato de ar comprimido, imagem ampliada dos picos de difração (111) e (200), onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.....	123
Figura 49. Relação teórica entre o parâmetro de rede da liga e o teor de platina com base na posição dos picos (111) dos padrões de XRD de platina e níquel monometálicos. ....	125
Figura 50. Oscilações de EXAFS para Pt metálica na borda L3 da Pt.....	126
Figura 51. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni coloidal na borda L3 da Pt.....	126
Figura 52. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada na borda L3 da Pt. ....	126
Figura 53. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$ calcinada na borda L3 da Pt. ....	127
Figura 54. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\text{TiO}_2$ calcinada na borda L3 da Pt..	127
Figura 55. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzida na borda L3 da Pt. ....	127
Figura 56. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$ reduzida na borda L3 da Pt... ..	128
Figura 57. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\text{TiO}_2$ reduzida na borda L3 da Pt... ..	128
Figura 58. Oscilações de EXAFS para Ni metálico na borda K do Ni. ....	128

Figura 59. Oscilações de EXAFS para NiO padrão na borda K do Ni.....	129
Figura 60. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni coloidal na borda K do Ni. ....	129
Figura 61. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinada na borda K do Ni. .....	129
Figura 62. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> calcinada na borda K do Ni. ...	130
Figura 63. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub> calcinada na borda K do Ni. ...	130
Figura 64. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reduzida na borda K do Ni. .....	130
Figura 65. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> reduzida na borda K do Ni. ...	131
Figura 66. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub> reduzida na borda K do Ni.....	131

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Estruturas cristalinas para ligas PtNi <sup>22</sup> . .....	36
Tabela 2. Quantidades molares dos precursores metálicos adicionados às sínteses, valores em mmol. ....	53
Tabela 3. Teores metálicos (% atômica) nas nanopartículas bimetálicas coloidais de 3Pt:1Ni e 2Pt:1Ni determinados por ICP e XRD. O valor nominal é mostrado para comparação.....	62
Tabela 4. Teor metálico (% atômica) nas nanopartículas bimetálicas coloidais de 1Pt:2Ni determinado por ICP e XRD. O valor nominal é mostrado para comparação. ....	65
Tabela 5. Teor metálico (% atômica) nas nanopartículas bimetálicas coloidais de 1Pt:1Ni determinado por ICP e XRD. O valor nominal é mostrado para comparação. ....	68
Tabela 6. Teor metálico nas nanopartículas bimetálicas de PtNi suportadas. ....	71
Tabela 7. Teor metálico nas nanopartículas bimetálicas de PtNi suportadas. ....	73
Tabela 8. Teor metálico nas nanopartículas bimetálicas de PtNi suportadas. ....	78
Tabela 9. Teor metálico nas nanopartículas bimetálicas de PtNi suportadas e calcinadas a 300 °C em patamar isotérmico por 2 h. ....	79
Tabela 10. Resultados dos ajustes de EXAFS nas bordas L3 da Pt e K do Ni para as nanopartículas 1Pt:1Ni coloidais e catalisadores suportados em $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ou TiO <sub>2</sub> , em diferentes condições, e ajustes dos padrões utilizados.....	97

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

BCC	Cúbica de corpo centrado (do inglês, <i>Body-centered cubic</i> )
DFT	Teoria do funcional de densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i> )
DRIFTS	Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> )
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (do inglês, <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica (do inglês, <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> )
EXAFS	Estrutura fina estendida de absorção de raios X (do inglês, <i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> )
FCC	Cúbica de face centrada (do inglês, <i>Face-centered cubic</i> )
FID	Detector de ionização em chama (do inglês, <i>Flame Ionization Detector</i> )
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i> )
HAADF	Campo escuro anular em alto ângulo (do inglês, <i>High Angular Annular Dark Field</i> )
HCP	Hexagonal de empacotamento compacto (do inglês, <i>Hexagonal close packing</i> )
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (do inglês, <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> )
HTS	Deslocamento em altas temperaturas (do inglês, <i>high-temperature shift</i> )
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )
LTS	Deslocamento em baixas temperaturas (do inglês, <i>low-temperature shift</i> )
NMR	Ressonância magnética nuclear (do inglês, <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )

ORR	Reação de redução de oxigênio (do inglês <i>Oxygen Reduction Reaction</i> )
PEM	Membrana de troca protônica (do inglês, <i>Proton Exchange Membrane</i> )
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca protônica (do inglês, <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> )
PrOx-CO	Oxidação preferencial de CO (do inglês, <i>Preferential Oxidation of CO</i> )
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão no modo de varredura (do inglês, <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> )
TCD	Detector de condutividade térmica (do inglês, <i>Thermal Conductivity Detector</i> )
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
TPD	Dessorção à temperatura programada (do inglês, <i>Temperature Programmed Desorption</i> )
TPR	Redução à temperatura programada (do inglês, <i>Temperature Programmed Reduction</i> )
UPS	Espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (do inglês, <i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> )
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível
WGS	Deslocamento gás-água (do inglês, <i>Water Gas Shift</i> )
WGSR	Reação de deslocamento gás-água (do inglês, <i>Water Gas Shift Reaction</i> )
XAFS	Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (do inglês, <i>X-ray Absorption Fine Structure</i> )
XANES	Espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda de absorção (do inglês, <i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> )
XPD	Difração de raios X em policristais (do inglês, <i>X-ray Powder Diffraction</i> )
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês, <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
XRD	Difração de raios X (do inglês, <i>X-ray Diffraction</i> )
XRF	Fluorescência de raios X (do inglês, <i>X-ray Fluorescence</i> )

## Sumário

1. Introdução.....	21
1.1. Contexto Energético.....	21
1.2. Reação de Deslocamento Gás-Água (WGSR) .....	26
1.3. Sistemas bimetálicos: o sistema PtNi.....	28
1.4. Síntese coloidal.....	42
1.5. Papel do suporte na WGSR .....	46
2. Objetivos.....	51
3. Materiais e Metodologias .....	52
3.1. Reagentes.....	52
3.2. Preparo de Amostras e Caracterização .....	52
3.2.1. Síntese de nanopartículas bimetálicas de PtNi .....	52
3.2.2. Obtenção dos nanocatalisadores .....	54
3.2.2.1. Impregnação das Nanopartículas de PtNi em SiO <sub>2</sub> .....	54
3.2.2.2. Impregnação das Nanopartículas de PtNi em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou TiO <sub>2</sub> .....	54
3.2.2.3. Calcinação do Catalisador Suportado.....	54
3.2.3. Testes catalíticos.....	55
3.2.4. Técnicas para Caracterização dos Catalisadores.....	55
3.2.4.1. Difração de Raios X (XRD) <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> .....	56
3.2.4.2. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) .....	56
3.2.4.3. Fluorescência de Raios X (XRF).....	57
3.2.4.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	57
3.2.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	57
3.2.4.6. Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS) ...	58

3.2.4.7. Dessorção de CO à temperatura programada .....	59
4. Resultados e Discussão .....	60
4.1. Síntese de nanopartículas bimetálicas de PtNi com diferentes composições..	60
.....	60
4.1.1. Nanopartículas ricas em platina: 3Pt:1Ni e 2Pt:1Ni .....	62
4.1.2. Nanopartículas ricas em níquel: 1Pt:2Ni.....	65
4.1.3. Nanopartículas com teores iguais de platina e níquel: 1Pt:1Ni.....	67
4.2. Obtenção de nanocatalisadores suportados e remoção de ligantes por calcinação .....	70
4.3. Estabilidade dos nanocatalisadores suportados: efeito da atmosfera e temperatura.....	81
4.4. Ensaio catalítico: reação de WGS .....	88
4.4.1. Efeito da composição relativa da nanopartícula na atividade catalítica para WGSR .....	88
4.4.2. Efeito do tipo de suporte na atividade catalítica para WGSR .....	91
4.4.2.1. EXAFS na borda L3 da Pt.....	98
4.4.2.2. EXAFS na borda K do Ni.....	102
5. Conclusões .....	112
6. Sugestões para trabalhos correlacionados.....	114
7. Referências Bibliográficas .....	115
8. Anexos.....	121
8.1. A1 - Síntese de nanopartículas de PtNi pela rota do 1,2-hexadecanediol .	121
8.2. A2 - Lei de Vegard .....	124
8.3. A3 - Oscilações de EXAFS nas bordas L3 da Pt e K do Ni após extração	126
8.3.1. Oscilações de EXAFS na borda L3 da Pt.....	126
8.3.2. Oscilações de EXAFS na borda K do Ni.....	128

## 1. Introdução

### 1.1. Contexto Energético

A obtenção de energia por meio de fontes renováveis tem recebido destaque na concepção de uma sociedade sustentável moderna. A energia é uma das necessidades humanas mais básicas e a sua facilidade de obtenção tem sido a força motriz para o avanço da civilização contemporânea; por meio dela é possível incrementar todos os setores favoráveis à qualidade de vida humana, por consequência, o consumo de energia em suas mais variadas formas tem crescido cada vez mais ao longo dos anos.

Todavia, a demanda energética crescente associada ao uso massivo de combustíveis fósseis não renováveis compõe um cenário propício para a escassez de recursos naturais. Claramente, as reservas disponíveis desses combustíveis são finitas, desse modo, trata-se de uma questão de tempo até que se esgotem irreversivelmente. Estima-se que, se a população mundial permanecer constante e novas reservas não forem descobertas, os estoques de uma das principais fontes energéticas atuais, o petróleo, se esgotem por volta do ano 2050. O gás e o carvão, a segunda e a terceira fonte energética mais utilizada, respectivamente, poderiam suprir a demanda energética por apenas mais algumas décadas.<sup>1</sup>

Além disso, o amplo uso desses combustíveis ao redor do mundo (cerca de 80% da produção energética mundial depende diretamente de combustíveis fósseis)<sup>2</sup> tem levado a implicações adversas aos ecossistemas terrestres. Em particular, o aumento da produção de gases poluentes e causadores do efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, poderá afetar o balanço ecológico, tendo como efeitos colaterais o aumento de inundações, secas e oscilações térmicas desfavoráveis, como também poderá afetar a diversidade biológica, causando o desequilíbrio entre as espécies de um ecossistema e o aumento de epidemias transmitidas por vetores.

Portanto, torna-se claro que, dentro desse panorama desfavorável, o desenvolvimento de tecnologias para a produção de energia renovável é vital para garantir a qualidade de vida para a população global e a sustentabilidade aceitável do planeta.

As fontes de energia renováveis como energia solar, eólica, biomassa e geotérmica são abundantes, praticamente inexauríveis e amplamente disponíveis. O desenvolvimento dessas fontes pode contribuir significativamente para a sustentabilidade a longo-prazo e para a redução dos impactos ambientais observados. Além do mais, o custo desse tipo de energia tende a diminuir com os anos, enquanto que àqueles relacionados aos combustíveis fósseis tendem a aumentar conforme as reservas diminuem.

No entanto, mesmo sendo favorável, a tarefa de tornar energia renovável acessível não é fácil. Cientistas de diversas áreas têm sido desafiados, uma vez que os processos para produção de energia precisam ser otimizados, ser economicamente viáveis, além de serem passíveis de aplicação em escala industrial. Um grande problema relacionado ao uso de fontes sustentáveis de energia é a sua disponibilidade. Por exemplo, a obtenção de energia através de fontes renováveis, como eólica e solar, depende de fatores climáticos e o fornecimento de potência pode não ser constante, com variações ao longo do dia. Consequentemente, se fazem necessários meios para o armazenamento de energia que permitam sua utilização conforme a demanda.

Em contrapartida, a obtenção de energia por meio de fontes altamente disponíveis, como biomassa e combustíveis sintéticos, faz destes candidatos interessantes para o uso comercial. Neste contexto, o processo de reforma catalítica de derivados da biomassa para produção de hidrogênio como vetor energético surge com força como alternativa para a obtenção de energia renovável. Um dos aspectos interessantes do uso da biomassa como fonte energética repousa no fato de que o balanço das emissões de gás carbônico é nulo, visto que o  $\text{CO}_2$  liberado na queima da biomassa já foi absorvido previamente da atmosfera durante o processo de fotossíntese vegetal, e não removido dos depósitos naturais de carbono, como no caso do petróleo<sup>3</sup>.

Recentemente, a reforma catalítica tem sido extensivamente estudada devido às possíveis aplicações práticas dos reformadores em células a combustível. Essas células são transdutores eletroquímicos que convertem a energia química em elétrica. O processo simplificado é aquele no qual um agente redutor (hidrogênio) e um agente oxidante (oxigênio) se combinam produzindo água e calor. O hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) é um vetor energético muito atrativo, pois fornece alta eficiência energética, além de não gerar resíduos nocivos ou gases poluentes quando utilizado. No

entanto, o transporte de  $H_2$  na forma de gás ainda é considerado um meio pouco seguro devido à necessidade de cilindros sob alta pressão, característica essa que contribui para o uso de reformadores catalíticos portáteis, onde o  $H_2$  é consumido assim que é produzido.

Uma das células a combustível mais estudada é a chamada PEMFC (do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)<sup>1</sup>, que consiste em uma estrutura em camadas formada por um ânodo, um cátodo e um eletrólito sólido ou membrana de troca protônica (Figura 1).

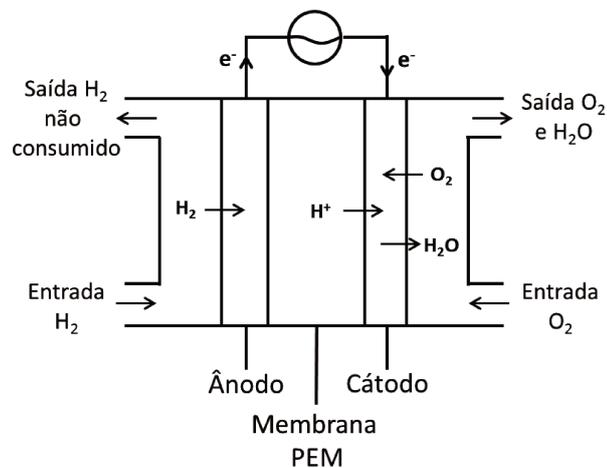


Figura 1. Representação de uma célula a combustível do tipo PEMFC, adaptada da referência <sup>4</sup>.

Nessa célula, o hidrogênio reage no ânodo (tipicamente nanopartículas de um metal nobre, como a Pt, depositadas sobre um suporte condutor, tipicamente grafite) onde é oxidado, produzindo  $H^+$  e elétrons (Equação 1).



Os elétrons produzidos são transportados até o cátodo, por meio de um circuito externo, onde ocorre a redução do  $O_2$  a  $O_2^-$  (Equação 2).



Em seguida, os íons  $H^+$  migram através da membrana PEM e reagem no cátodo com os íons  $O_2^-$ , produzindo água e calor, a reação global é descrita na Equação 3.



Um dos maiores problemas relacionadas às células a combustível convencionais é a alta sensibilidade do ânodo. Em geral, a platina, o componente ativo, está altamente dispersa sobre o suporte e em contato com a membrana, a escolha da platina nesse caso está associada a sua grande eficiência em dissociar  $H_2$ ; no entanto, este metal é muito sensível às impurezas presentes na corrente de alimentação, no caso, ao monóxido de carbono (CO). O gás CO pode se ligar à superfície da platina envenenando o ânodo da PEMFC. Um dos motivos para essa alta afinidade entre Pt e CO repousa no fato da célula estar operando a baixas temperaturas (60-120 °C), que favorece a adsorção de CO sobre o metal. As baixas temperaturas de operação da célula são um requisito para a preservação do polímero que constitui a membrana eletrolítica. Infelizmente, o CO se liga mais fortemente à Pt do que o  $H_2$  levando à uma queda de eficiência em produção energética da célula a combustível, o que pode ser observado na Figura 2, onde claramente é notada uma queda de potencial da célula conforme o nível de CO é aumentado na corrente de hidrogênio.

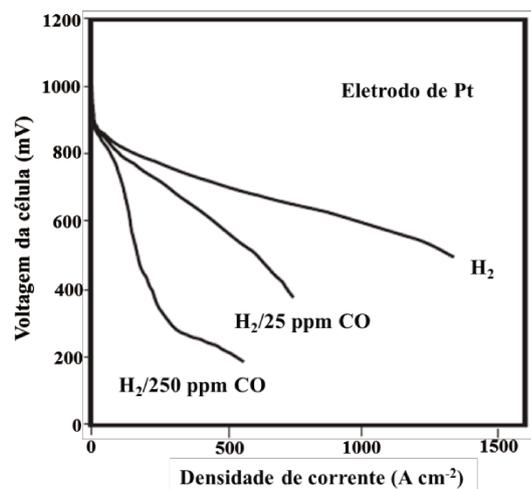


Figura 2. Potencial da PEMFC em função da densidade de corrente para diferentes conteúdos de CO na corrente de alimentação. Adaptada da referência <sup>5</sup>.

As correntes de alimentação das células a combustível derivadas dos reformadores catalíticos geralmente contêm quantidades não nulas de CO. Uma vez que, para um bom funcionamento da célula é necessário reduzir CO para concentrações menores do que 50 ppm, um processo catalítico anterior ao sistema de alimentação de H<sub>2</sub> é acoplado. Este processo costuma ser voltado para reações em que ocorra a oxidação seletiva de CO a CO<sub>2</sub>.

Na Figura 3, é mostrado um sistema para produção de energia com base no hidrogênio. O primeiro estágio é o reformador catalítico, onde ocorre a produção da corrente mais rica em hidrogênio, seguido dos setores de purificação de CO: WGSR e PrOx-CO, onde os teores de CO na corrente são diminuídos para níveis aceitáveis, e por fim, encontra-se a célula a combustível, que recebe a corrente de hidrogênio enriquecida.

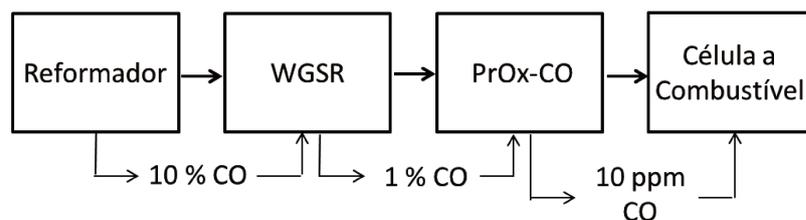


Figura 3. Representação esquemática das etapas de reforma catalítica, e de purificação da corrente reacional (WGSR e PrOx-CO) de uma célula a combustível convencional.

A reação de oxidação preferencial de CO (PrOx-CO, do inglês *Preferential Oxidation of CO*) é uma reação catalítica que visa à diminuição de CO na corrente reacional por meio da reação de oxidação de CO a CO<sub>2</sub> (Equação 4). Através da PrOx-CO os níveis de CO na corrente reacional podem chegar a menos do que 10 ppm, além de ser uma reação exotérmica, fornecendo energia na forma de calor.<sup>6</sup>



De igual modo, a reação de deslocamento gás-água (WGSR, do inglês *Water Gas Shift Reaction*) é uma reação catalítica que objetiva a diminuição de CO através de uma reação de oxidação de CO a CO<sub>2</sub>, mas além disso, também ocorre uma redução de H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub>, aumentando o conteúdo energético da corrente. Esta

reação é uma etapa importante, pois além de permitir a purificação da corrente reacional leva a uma maximização na produção de H<sub>2</sub>. Devido à sua importância na cadeia energética, a reação de WGS será discutida mais profundamente no item 1.2.

## 1.2. Reação de Deslocamento Gás-Água (WGSR)

Como mencionado anteriormente, a reação de WGS é uma etapa importante na cadeia de produção energética, pois é responsável por minimizar a presença de CO na corrente reacional, como também maximizar a produção de H<sub>2</sub>. Por não envolver a formação de subprodutos líquidos e ter a possibilidade de operação em condições brandas, como pressão ambiente e temperaturas baixas, a WGSR é uma reação modelo bastante útil para o estudo de sistemas catalíticos complexos, como as já mencionadas reações de reforma catalítica da biomassa ou hidrocarbonetos em geral (Equação 5).



Essa reação tem sido amplamente utilizada na indústria para a produção de amônia, onde H<sub>2</sub> é obtido a partir do gás de síntese. Recentemente, a possibilidade de utilização da WGSR em sistemas ecologicamente corretos, como as células a combustível, traz a necessidade de obtenção de catalisadores otimizados.

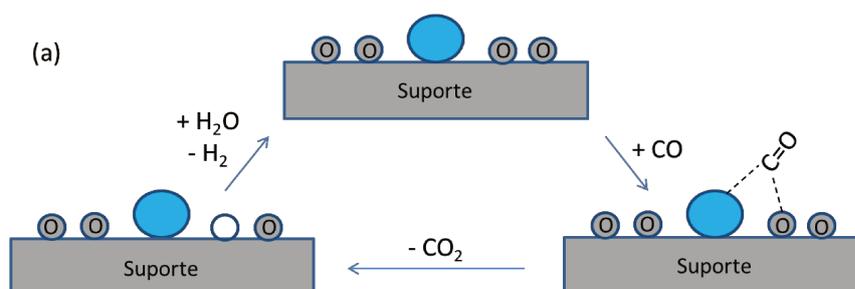
A conversão máxima de CO na WGSR é limitada termodinamicamente pelo equilíbrio químico principalmente em altas temperaturas por ser uma reação levemente exotérmica; portanto, o desenvolvimento de catalisadores estáveis, seletivos e, se possível, com elevada atividade a baixas temperaturas é de interesse, pois este último pode ser um fator limitante nas aplicações em células a combustível portáteis.

Os catalisadores convencionais para WGSR a baixas temperaturas (LTS, do inglês *low-temperature shift*), operando em cerca de 200 °C, são tipicamente catalisadores de CuO suportado em ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e apresentam uma série de problemas relacionados a piroforicidade e sinterização, como também necessitam de longas etapas prévias de condicionamento para o uso. Na escala industrial, a etapa de LTS é antecedida pela WGSR a altas temperaturas (HTS, do inglês *high-temperature shift*), feita sobre catalisadores a base de óxido de ferro dopado com

cromo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , operando na faixa de 400 °C. Os dois processos combinados, conhecido como modo de dois estágios, buscam superar as limitações cinéticas e termodinâmicas da reação de WGS com objetivo de levar a teores finais de CO da ordem de 1%.<sup>7</sup>

Como alternativa, o uso de catalisadores de metal nobre suportados tem despertado interesse para algumas aplicações, pois permite operação em condições em que o equilíbrio termodinâmico é mais favorável, além de não apresentar as desvantagens dos materiais anteriormente descritos<sup>7,8</sup>. A reação de WGS nesses catalisadores tem a vantagem de ser um processo de único estágio, facilitando sua aplicação em células a combustível e dispositivos móveis. A platina tem sido um dos metais mais investigados para a WGSR devido à sua alta conversão de CO quando comparada a outros metais nobres, além de ser mais ativa do que os catalisadores HTS e menos suscetível ao envenenamento por Cl do que os catalisadores LTS, no entanto seu alto custo ainda tem sido um fator importante para aplicações práticas em sistemas catalíticos.

Em geral, dois mecanismos reacionais principais são propostos para a reação de WGS em catalisadores metálicos suportados: o mecanismo redox e o mecanismo associativo. No mecanismo redox, o CO que é adsorvido no metal é oxidado pelo oxigênio proveniente do suporte formando  $\text{CO}_2$ , este é desorvido liberando um sítio catalítico para ativação de outra molécula de CO; o suporte é então reoxidado pela água, etapa em que ocorre a formação de  $\text{H}_2$  (Figura 4a). Por sua vez, no mecanismo associativo, ocorre a interação entre o CO adsorvido no metal com um grupo hidroxila do suporte, levando a formação de um intermediário reacional que se decompõe em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ; nesse caso, a hidroxila é regenerada pela interação do suporte com a molécula de água (Figura 4b).<sup>7</sup>



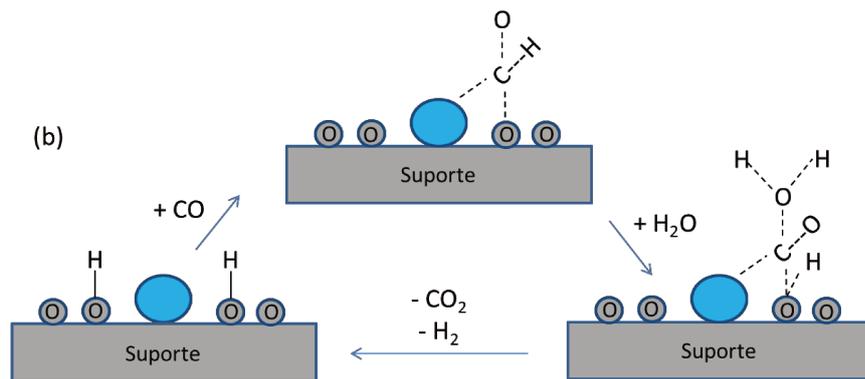


Figura 4. Esquema dos principais mecanismos reacionais da reação de WGS: (a) o mecanismo redox, e (b) o mecanismo associativo. Adaptada da referência <sup>7</sup>.

Como pode ser notado, o papel da fase metálica em ambos os mecanismos é ser um sítio ativo para a adsorção do CO, uma vez que o CO não adsorve significativamente no suporte; no entanto, a ativação da água pode ocorrer tanto na fase metálica, na interface metal-suporte ou no suporte. Os catalisadores em que tanto o metal quanto o suporte participam do mecanismo reacional são chamados de bifuncionais. Entre os dois reagentes, CO e H<sub>2</sub>O, a água é mais difícil de ativar na superfície do catalisador, e esta característica está relacionada à sua maior estabilidade termodinâmica<sup>7</sup>.

A etapa de adsorção de CO sobre o metal é bastante crítica na WGSR já que uma elevada afinidade entre ambos a baixa temperatura pode ser praticamente irreversível ou mesmo bloquear os sítios para ativação da água; portanto, a modulação das energias de adsorção dos gases sobre o metal pode ser uma alternativa para melhorar a atividade do catalisador. Uma das maneiras de atingir essa meta é pelo uso de metais modificados, como ligas, que conferem propriedades eletrônicas distintas daquelas exibidas pelos metais puros correspondentes<sup>9,10</sup>.

### 1.3. Sistemas bimetálicos: o sistema PtNi

Os sistemas bimetálicos têm despertado grande interesse em ciência de materiais devido à possibilidade de expansão das propriedades desejáveis dos metais. Isso pode ser alcançado pela mistura de elementos formando compostos intermetálicos e ligas. Em muitos casos, ocorre um aprimoramento dessas

propriedades o que pode ser alcançado pela diversidade de composições, estruturas e formas dos sistemas bimetálicos, permitindo a aplicação em eletrônica, medicina, engenharia e catálise. As propriedades bem-definidas destes materiais, associadas a efeitos na escala nanométrica, originaram uma classe de partículas conhecida como nanopartículas bimetálicas.<sup>11</sup>

As nanopartículas bimetálicas costumam ser divididas conforme a disposição dos átomos na estrutura. Podem exibir uma interface clara entre os dois elementos constituintes, como no caso das estruturas do tipo casca-carço e das hetero-estruturas; ou podem ser nanoestruturas do tipo liga, abrangendo as ligas ordenadas, onde cada átomo ocupa uma posição específica na célula unitária, e as ligas por substituição randômica, onde os átomos ocupam posições aleatórias; estes exemplos de nanopartículas estão apresentados na Figura 5.



Figura 5. Representação das principais nanoestruturas bimetálicas conhecidas.

Adaptada da referência <sup>11</sup>.

As nanoligas, como são chamadas as ligas em escala nanométrica, podem ser obtidas em uma grande faixa de tamanhos e composições, sendo que esses parâmetros também influenciam a estabilidade da estrutura obtida, ou seja, pode ocorrer a mistura perfeita entre os elementos ou sua segregação. Em geral, átomos de metais com raio atômico similar tendem a formar ligas mais estáveis, visto que as forças que surgem na estrutura cristalina são menos repulsivas.

Recentemente, o entendimento do papel de nanoligas em catálise tem sido alvo de inúmeras pesquisas experimentais e teóricas<sup>9</sup>, permitindo identificar pelo menos dois fatores críticos que contribuem para a modificação das propriedades eletrônicas e químicas de um metal em uma superfície bimetálica. Primeiramente, a formação de ligações hetero-átomo muda o ambiente eletrônico da superfície metálica através do efeito ligante. Em segundo lugar, a geometria da estrutura bimetálica é tipicamente diferente daquela dos metais separados, isto é, o comprimento de ligação médio metal-metal muda, resultando no efeito de estresse,

que pode modificar a estrutura eletrônica do metal devido às mudanças de sobreposição entre os orbitais.

O efeito de estresse pode ser dividido em duas classes: estresse de tensão e estresse de compressão. O estresse de tensão é aquele que surge quando uma camada de átomos com parâmetro de rede pequeno é depositada sobre átomos com parâmetro de rede grande, as forças resultantes nas vizinhanças entre ambos os átomos são direcionadas para fora da nanopartícula, a fim de acomodar melhor os átomos depositados, o que ocasiona diminuição da sobreposição entre os orbitais atômicos. Por outro lado, o estresse de compressão ocorre quando uma camada de átomos com parâmetro de rede grande é depositada sobre átomos com parâmetro de rede pequeno, as forças resultantes são direcionadas para dentro da nanopartícula, aumentando a sobreposição entre os orbitais atômicos.<sup>1,12</sup>

Esses efeitos atuam fortemente na reatividade das nanopartículas, uma vez que a sobreposição dos orbitais governa a largura e a posição do centro da banda d, que por sua vez, influenciam na adsorção de adsorbatos, como CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Na Figura 6, estão esquematizados os dois tipos de efeito de estresse, como também sua influência sobre a largura e o centro da banda d ( $E_d$ ).

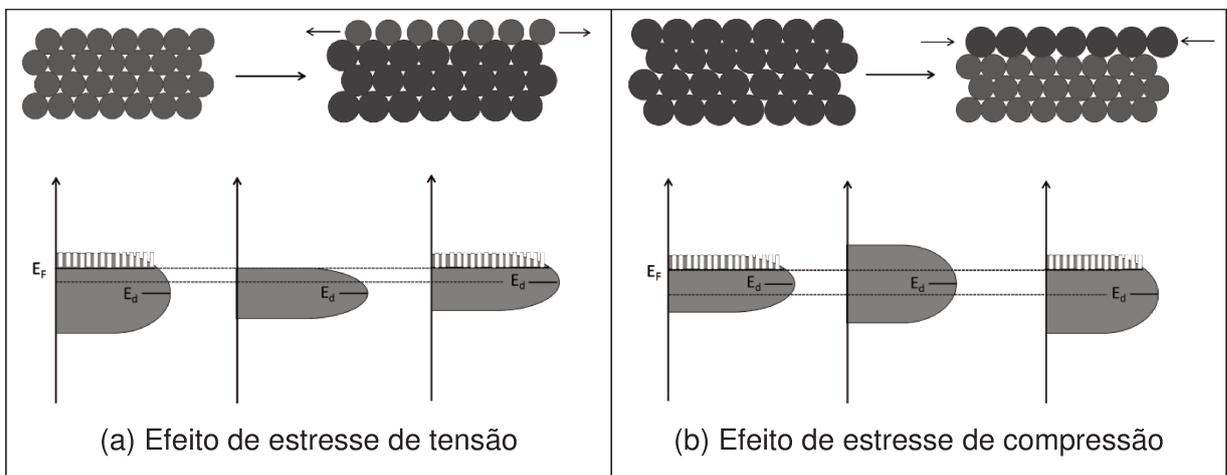


Figura 6. Modificação da banda d resultante da formação de camadas depositadas pseudomorficamente sobre um substrato sob (a) estresse de tensão e (b) estresse de compressão. Adaptada da referência <sup>13</sup>.

Nota-se que quando a sobreposição entre os orbitais é diminuída, pelo aumento da distância entre os átomos pelo efeito de tensão, a banda d se estreita (evolução do diagrama a esquerda para o central na Figura 6a); para manter o grau

de preenchimento da banda constante, o centro da banda é deslocado para cima, para mais perto do nível de Fermi (evolução do diagrama central para o diagrama a direita na Figura 6a). Entretanto, se a sobreposição entre os orbitais é aumentada, pelo efeito de compressão, a banda d se alarga e o centro da banda é deslocado para baixo, para mais longe do nível de Fermi (Figura 6b).

Na Figura 7, é mostrada uma representação simplificada para a interação de um adsorbato com uma superfície metálica, considerando-se uma molécula simples de  $H_2$ , com um orbital molecular ligante e um antiligante. Conforme o orbital antiligante do  $H_2$  recebe densidade eletrônica da superfície metálica, mais fraca se torna a ligação H-H, e melhor será a sobreposição entre os orbitais do metal e do adsorbato; se essa interação for suficientemente expressiva, ocorrerá a dissociação da ligação H-H e o átomo de H estará fortemente ligado a superfície metálica. Compreendendo esse exemplo, se torna fácil entender que quanto mais próximo do nível de Fermi estiver o centro da banda d, maior será a interação entre a superfície metálica e o adsorbato; o oposto também é verdadeiro.

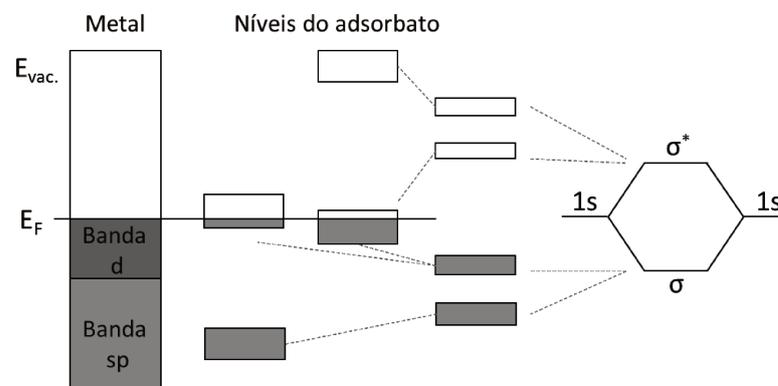


Figura 7. Interação entre as bandas de um metal e os orbitais moleculares de uma molécula de  $H_2$ . Adaptada da referência <sup>1</sup>.

A mesma teoria nos permite entender porque as moléculas de adsorbatos se ligam fortemente aos sítios de baixa coordenação, como degraus e defeitos superficiais. Uma vez que os átomos nesses sítios possuem menos vizinhos, há uma menor sobreposição entre os orbitais atômicos e a banda d se estreita. Assim, o centro da banda d se desloca para cima, favorecendo uma interação mais forte com o adsorbato.

Devido às essas mudanças significativas nas propriedades eletrônicas e estruturais, as nanoligas provêm uma possibilidade atraente para o *design* de superfícies e catalisadores otimizados. Comparados catalisadores monometálicos, esses sistemas são mais flexíveis quanto à composição química e ao arranjo interatômico, possibilitando novos mecanismos reacionais e elevando o desempenho catalítico como um todo.<sup>14</sup>

Por exemplo, Venugopal e colaboradores<sup>15</sup> observaram que catalisadores de AuRu/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mais ativos para WGS do que o catalisador monometálico de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob as mesmas condições reacionais. Esse resultado parece estar associado a uma possível interação existente entre os dois metais.

Diante de resultados promissores descritos na literatura, como os referidos acima, recentemente, vários sistemas bimetálicos começaram a ser explorados em catálise para as mais variadas reações. Como mencionado, a platina tem sido um dos metais nobres mais estudados para a reação de WGS devido à sua alta afinidade por CO, no entanto, seu elevado custo desmotiva sua aplicação comercial. Em estudo teórico, Ishikawa e colaboradores<sup>16</sup> indicaram que a desidrogenação de H<sub>2</sub>O é menos energética sobre certas ligas de Pt do que no caso da platina isolada, além disso, as ligas de Pt mostraram diferentes atividades entre si frente a reação oxidativa de CO<sub>ads</sub> + OH<sub>ads</sub>, confirmando a viabilidade da platina como um elemento de interesse em ligas para a reação de WGS.

Dessa forma, a platina torna-se um excelente candidato para estudos modelo de sistemas bimetálicos. Além disso, a obtenção de nanoligas formadas por um metal nobre e um não-nobre, por exemplo, pode permitir alcançar catalisadores custo efetivo além da possibilidade da obtenção de um material com propriedades diferentes daquelas exibidas pelos metais puros.

Dentre os metais de transição estudados para a reação de WGS, o cobre e o níquel se mostraram os mais reativos e promissores, sendo que o níquel é ainda mais efetivo para a reação com H<sub>2</sub>O do que o cobre.<sup>14</sup>

Os catalisadores a base de níquel têm recebido recente atenção para o uso em reações de WGS, principalmente a altas temperaturas, devido à sua elevada capacidade de conversão de CO. No entanto, reações laterais, como a hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub>, que tem como produto principal o metano, são indesejáveis, retardando as aplicações desses catalisadores na indústria (Equações 6 a 8).<sup>17</sup>



É estabelecido na literatura<sup>7</sup> que a platina não interage quimicamente com a água, pois os óxidos  $\text{PtO}_x$  que se formariam não são termodinamicamente estáveis nas temperaturas em que a WGSR é conduzida. Considerando que as superfícies de níquel metálico mostram-se permissivas para a ativação da água<sup>18</sup>, as nanopartículas bimetalicas de PtNi poderiam ativar tanto moléculas de CO como de  $\text{H}_2\text{O}$ , dependendo da extensão de composição da liga utilizada. Igualmente, é esperado que reações laterais como a metanação no níquel sejam inibidas na presença de platina.

Da mesma forma que essas questões levantadas, os catalisadores bimetalicos de platina e níquel ainda foram pouco explorados e se apresentam como um sistema bastante atraente para aplicação em reações de setores de purificação de células a combustível, como a reação de WGS, que também é uma reação modelo na cadeia de produção de hidrogênio.

Para compreender a natureza da formação de uma liga e seu impacto na catálise, vários parâmetros de análise estrutural e eletrônica devem ser observados. Inicialmente, a probabilidade de formação de uma liga pode ser discutida de acordo com as regras de Hume-Rothery<sup>19</sup>, que preveem a formação de uma solução sólida pela dissolução de um metal em outro. Essas regras sugerem que para a formação efetiva de uma liga, os aspectos de estrutura cristalina, tamanho atômico, eletronegatividade e valência dos elementos sejam similares. No caso do sistema PtNi, ambos os metais puros adotam a estrutura cúbica de face centrada e possuem parâmetros de rede próximos entre si ( $a_{\text{Pt}} = 3,97 \text{ \AA}$  e  $a_{\text{Ni}} = 3,52 \text{ \AA}$ ), com uma diferença menor do que 13%. Os raios atômicos também não são amplamente discrepantes ( $R_{\text{Pt}} = 138 \text{ pm}$  e  $R_{\text{Ni}} = 125 \text{ pm}$ ), sendo essa diferença de aproximadamente 10%, como também a valência é semelhante (+2). Dentre esses pontos, apenas a eletronegatividade mostra-se mais desconexa, considerando-se a eletronegatividade de Pauling de ambos os metais,  $\chi_{\text{Pt}} = 2,28$  e  $\chi_{\text{Ni}} = 1,91$ , a

diferença entre esses dois valores é aproximadamente 19%. Contudo, de acordo com Darry e Gurry<sup>20</sup>, estes valores são aceitáveis, pois estão dentro da variação máxima de  $\pm 0,4$  possível para a formação de soluções sólidas.

Outro ponto a se considerar na análise da estabilidade de ligas é a possibilidade de segregação de um dos componentes da solução sólida para a superfície metálica<sup>12</sup>. Na Figura 8, são mostradas as tendências de segregação para superfície de um metal (soluto) como uma impureza no retículo cristalino de outro metal (solução), com base em suas energias de segregação. Na figura, os tons em vermelho indicam a possibilidade de segregação da impureza para a superfície, enquanto que os tons em azul correspondem às energias de segregação positivas, no caso, a situação em que a impureza prefere se manter no interior da solução ao invés de segregar.

Como pode ser observado, na situação em que o níquel está presente como uma impureza em uma solução de platina, existe uma forte antissegregação, ou seja, não é esperada segregação do níquel para a superfície da platina. Por outro lado, no caso em que a platina se encontra como uma impureza no retículo do níquel, há uma tendência à segregação moderada de platina para a superfície metálica de níquel. Assim, é possível vislumbrar que a segregação de componentes metálicos é composição-dependente, apesar de as considerações teóricas feitas anteriormente para a formação de soluções sólidas sejam válidas para o sistema estudado.

Geralmente, o componente com menor energia livre de superfície segrega para a superfície da liga com o objetivo de que a energia livre total do sistema seja menor, logo, é comum que a composição de uma nanoliga seja diferente na superfície em relação ao seu núcleo.

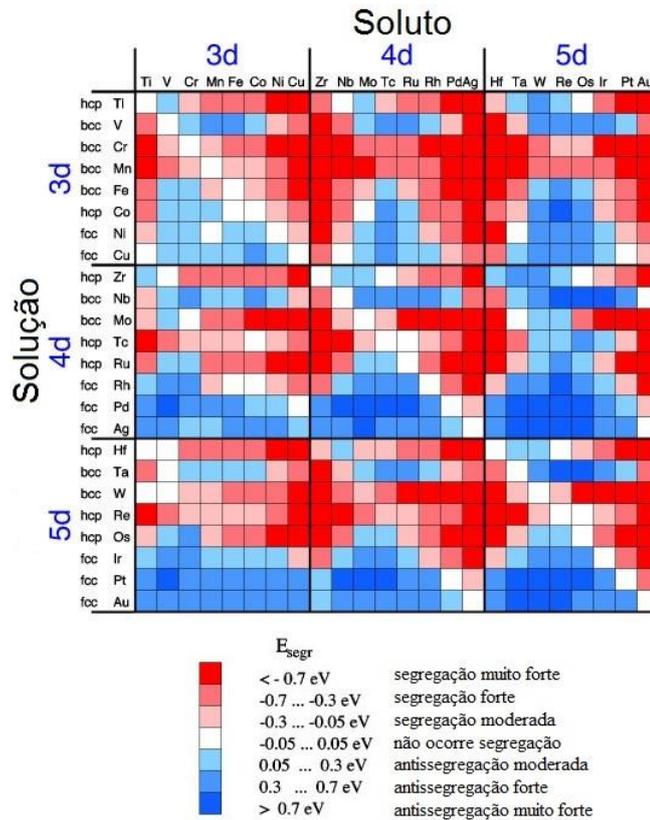


Figura 8. Energias de segregação de superfície de metais de transição como uma impureza em superfícies hospedeiras, para fcc (111), bcc (110) e hcp (0001).

Adaptada da referência <sup>12</sup>.

A possibilidade da presença de fases ordenadas em ligas também é interessante sob o ponto de vista catalítico. Zou e colaboradores<sup>21</sup> investigaram como o ordenamento atômico de ligas PtNi afetava a atividade catalítica para a reação de redução de oxigênio (ORR, do inglês *Oxygen Reduction Reaction*). Foi observado que as ligas ordenadas exibiam atividade cerca de 3 vezes maior do que as desordenadas, além de uma maior durabilidade em reação.

Para as ligas PtNi, o diagrama de fases calculado é mostrado na Figura 9 para diferentes composições e temperaturas, este indica a possibilidade de formação de três fases ordenadas: PtNi<sub>3</sub>, PtNi e Pt<sub>3</sub>Ni, sendo que na liga PtNi ordenada há uma mudança de simetria, levando ao grupo espacial de simetria tetragonal P4/mmm (Tabela 1). Por outro lado, as ligas desordenadas podem ser obtidas praticamente em qualquer composição desejada<sup>22</sup>. Na Figura 10, estão mostradas as celas unitárias possíveis para as ligas PtNi conhecidas.

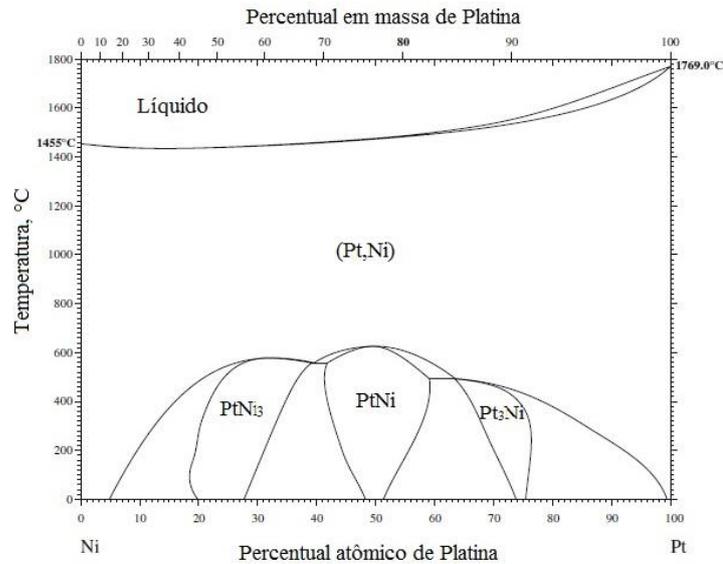


Figura 9. Diagrama de fases para PtNi. Adaptada da referência <sup>22</sup>.

Tabela 1. Estruturas cristalinas para ligas PtNi<sup>22</sup>.

Fase	Composição, at.% Pt	Grupo Espacial	Padrão
(Pt,Ni)	0 - 100	Fm $\bar{3}$ m	Cu
PtNi <sub>3</sub>	~ 25	Pm $\bar{3}$ m	AuCu <sub>3</sub>
PtNi	~ 50	P4/mmm	AuCu
Pt <sub>3</sub> Ni	~ 75	Pm $\bar{3}$ m	AuCu <sub>3</sub>

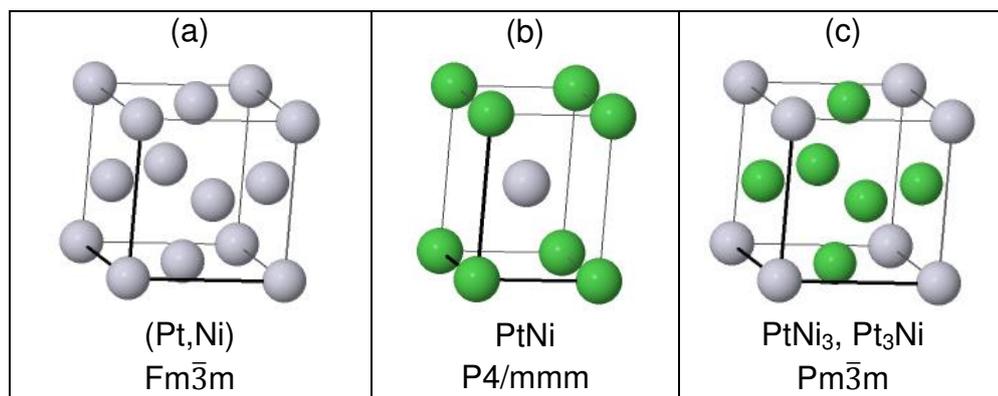


Figura 10. Celas unitárias possíveis para as ligas PtNi: (a) (Pt,Ni), (b) PtNi e (c) PtNi<sub>3</sub> ou Pt<sub>3</sub>Ni. Em (a) as esferas representam átomos de Pt ou Ni randomicamente ordenados, em (b) as esferas cinzas e verdes representam Pt e Ni, respectivamente, em (c) para PtNi<sub>3</sub>, as esferas cinzas e verdes representam Pt e Ni, respectivamente, e para Pt<sub>3</sub>Ni, as esferas cinzas e verdes representam Ni e Pt, respectivamente.

Além dos fatores estruturais mencionados, há também um interesse em se entender como é a estrutura eletrônica de ligas PtNi, pois esta pode exercer efeito significativo na catálise.

Nos primeiros estudos desenvolvidos para a investigação da estrutura eletrônica do sistema PtNi, apontava-se que as densidades de estados de ligas com diferentes composições eram bem descritas pela sobreposição linear das densidades de estados dos elementos puros. Essa constatação pôde ser feita com base em dados de XPS (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)<sup>23</sup> e UPS (do inglês, *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*)<sup>24</sup>, onde observou-se que as bandas d se aproximavam do nível de Fermi conforme a porcentagem de níquel era aumentada na amostra.

Na Figura 11, estão mostrados os espectros de XPS obtidos nos estudos de Schevchik e colaboradores<sup>23</sup>, estes dados permitem inferir que conforme a porcentagem de níquel é aumentada ocorre um estreitamento e deslocamento da banda d da liga, se aproximando daquela do monometal correspondente. Como mencionado, para mesma configuração eletrônica uma banda d mais estreita tem seu centro mais perto do nível de Fermi.

Todavia, é necessário ressaltar que estudos voltados para a estrutura *bulk*, como o relatado acima, podem não ter correlação direta com espécies em escala nanométrica, principalmente devido ao efeito de estresse acentuado nas espécies nanométricas.

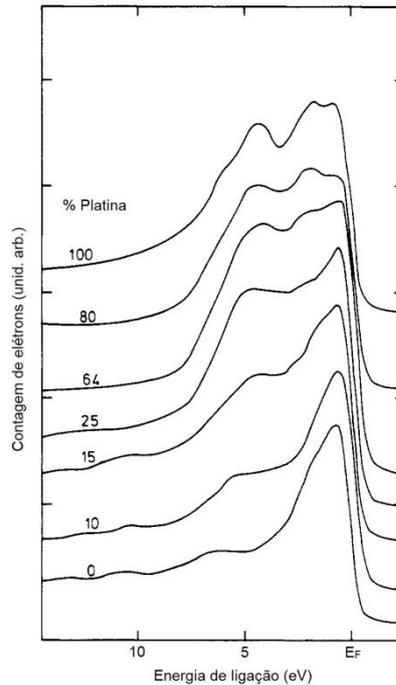


Figura 11. Espectros de XPS de banda d de ligas PtNi com diferentes composições. Adaptada da referência <sup>23</sup>.

Em estudo mais recente<sup>25,26</sup>, ensaios de TPD (do inglês, *Temperature Programmed Desorption*) de H<sub>2</sub>, foram utilizados para investigar a adsorção de moléculas sonda em superfícies monometálicas e bimetálicas. Conforme sugerido anteriormente, superfícies menos reativas interagem menos com o adsorbato, levando à dessorção da molécula sonda a uma temperatura mais baixa. Na Figura 12 estão mostrados os resultados do ensaio de TPD, em quatro superfícies: (a) superfície em monocamada Pt-Ni-Pt(111), (b) Pt (111), (c) Ni(111) em fina camada sobre Pt(111), e (d) superfície em monocamada Ni-Pt-Pt(111). A adsorção de H<sub>2</sub> nas superfícies estudadas não é dissociativa, o que implica uma possível correlação do ensaio de TPD com as forças de ligação M-H.

Conforme observado, a temperatura de dessorção aumenta na ordem de (a) para (d), ou seja, a superfície (d) interage melhor com o H<sub>2</sub>; se fossem consideradas apenas as colocações efetuadas em estudos pioneiros, não seria esperado que a superfície “(a)” fosse a menos reativa, uma vez que a presença de níquel deveria levar ao estreitamento da banda d e, por consequência, a uma melhor interação M-H. O esperado seria que “(b)”, a superfície monometálica de Pt(111), fosse a menos reativa, pois seu centro de banda d estaria mais distante do nível de Fermi.

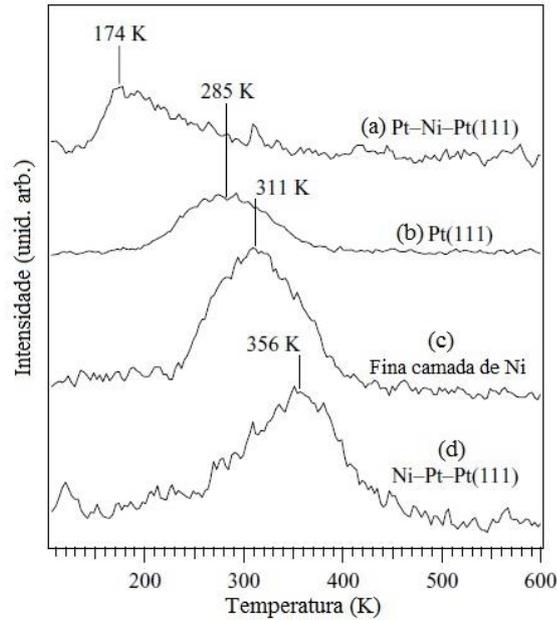


Figura 12. Resultados de TPD para dessorção de  $H_2$  em diferentes superfícies: (a) superfície em monocamada Pt-Ni-Pt(111), (b) Pt (111), (c) Ni(111) em fina camada sobre Pt(111), e (d) superfície em monocamada Ni-Pt-Pt(111), adaptada da referência <sup>25</sup>.

No entanto, estudos paralelos sobre as densidades de estados  $d$  calculadas para superfícies equivalentes (Figura 13a) revelaram diferenças significativas nas propriedades eletrônicas dos sistemas bimetálicos. A análise das densidades de estados obtidas permite entender a natureza da diferença de reatividade encontrada por TPD. Em comparação com Pt(111), a presença de uma subsuperfície de níquel em Pt-Ni-Pt(111) aumenta o estresse de compressão na superfície formada por átomos de Pt, o estresse de compressão leva ao alargamento da banda  $d$  devido à melhor sobreposição dos orbitais, esse alargamento de banda desloca o centro da banda  $d$  para longe do nível de Fermi. Em contrapartida, para a monocamada Ni-Pt-Pt(111), o estresse de tensão na superfície formada por átomos de Ni é grande devido à presença de uma subsuperfície de platina, esse estresse ocasiona o estreitamento da banda  $d$ , no caso, a banda se torna mais estreita do que para Pt(111) e Ni (111), movendo o centro da banda  $d$  para mais perto do nível de Fermi.

Na Figura 13b, estão mostradas as energias de ligação metal-hidrogênio calculadas em função do centro da banda  $d$  das densidades de estados em 13a, é notável que conforme o centro da banda  $d$  adota valores mais negativos, ou seja,

mais afastados do nível de Fermi, a energia de ligação metal-hidrogênio se torna menos negativa, denotando uma menor força de adsorção de hidrogênio na superfície metálica; para comparação, se a energia de ligação metal-hidrogênio adotasse o valor zero, não haveria interação entre as duas espécies.

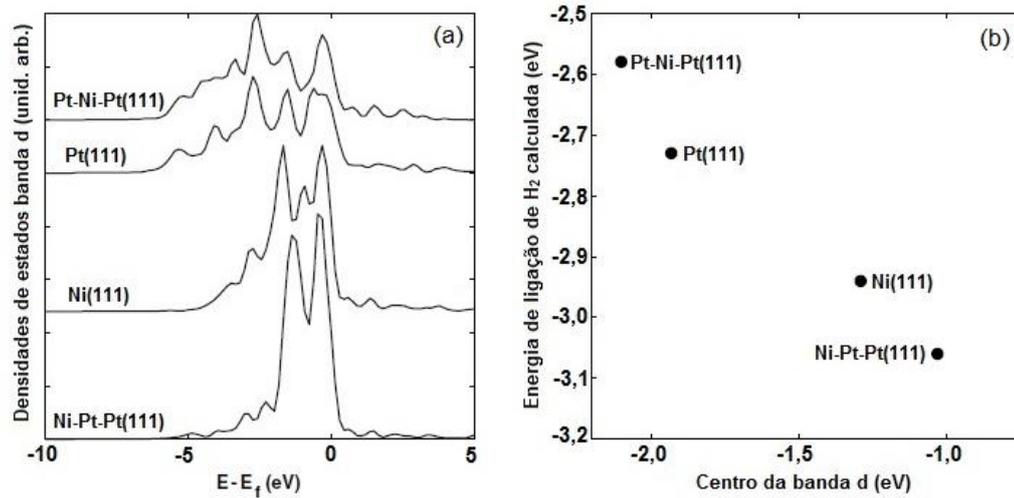


Figura 13. (a) Densidades de estados d calculadas para as superfícies Pt-Ni-Pt(111), Pt(111), Ni (111) e Ni-Pt-Pt(111); (b) Energias de ligação metal-hidrogênio calculadas em função do centro da banda d da superfície metálica.

Adaptada das referências<sup>25,26</sup>

Este resultado mostra-se bastante correlacionado com ensaios de TPD, evidenciando os efeitos da liga na modificação da reatividade de superfícies metálicas. Da mesma forma, Su e colaboradores<sup>10</sup> estudaram a diferença de reatividade em ligas PtNi de superfície e massivas, recobertas com uma monocamada de Pt superficial, conforme ilustrado na Figura 14.

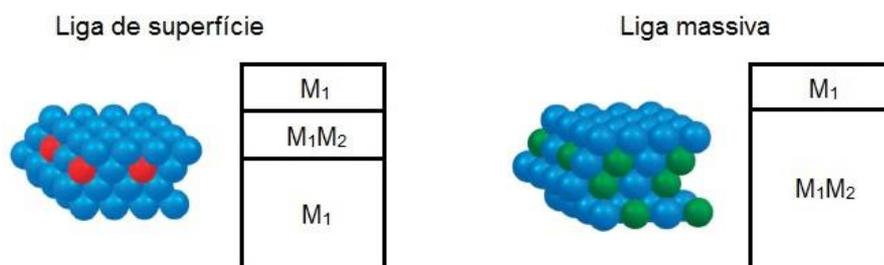


Figura 14. Ilustração para a distribuição atômica em ligas de superfície e massivas, recobertas com uma monocamada de Pt superficial.

As densidades de estados  $d$  calculadas estão mostradas na Figura 15. Eles observaram que em comparação com a platina monometálica, as ligas PtNi de superfície com diferentes composições exibiam o mesmo parâmetro de rede lateral, no entanto, o alargamento nas densidades de estados  $d$  e um ligeiro deslocamento para longe do nível de Fermi dos centros das bandas  $d$  também foram observados conforme a quantidade de níquel foi aumentada. Nesse caso, acredita-se que uma vez que não há alteração efetiva na estrutura da liga, o efeito dominante é o efeito ligante, em que a natureza da ligação hetero-átomo confere estrutura eletrônica diferenciada.

Quando a mesma comparação foi feita em termos das ligas PtNi massivas, os parâmetros de rede diminuíram significativamente conforme o teor de níquel foi aumentado na liga. Nesse caso, as densidades de estados  $d$  sofreram um alargamento mais evidenciado, como também o centro da banda  $d$  se deslocou acentuadamente. Uma vez que o efeito ligante é similar ao encontrado nas ligas de superfície, a grande diferença na estrutura eletrônica é atribuída majoritariamente ao efeito de estresse.

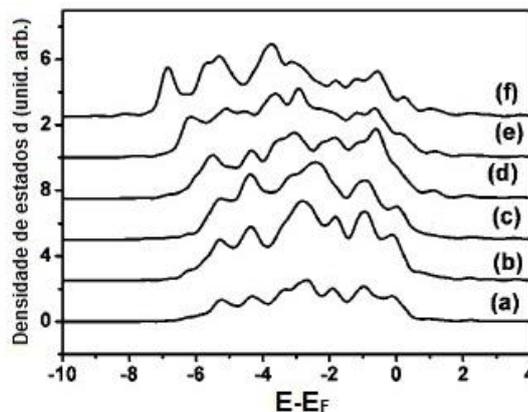


Figura 15. Densidades de estados  $d$  calculadas para (a) platina monometálica e (b-f) ligas de superfície e massivas PtNi com uma monocamada de Pt superficial, onde (b) e (c) são as ligas de superfície  $Pt_xNi_{1-x}$ , onde  $x = 0,75$  e  $0,25$ , respectivamente, e (d), (e) e (f) são as ligas massivas  $Pt_xNi_{1-x}$ , onde  $x = 0,75$ ,  $0,50$  e  $0,25$ , respectivamente. Adaptada da referência <sup>10</sup>.

Considerando estes aspectos, o sistema PtNi mostra-se bastante promissor para a aplicação na reação de WGS. Recentemente, dentre os trabalhos mais expressivos sobre o tema, Wang e colaboradores<sup>27</sup> relataram o uso de

nanopartículas de PtNi impregnadas convencionalmente em diferentes suportes óxidos para a WGS. Eles constataram uma maior atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos em relação aos monometálicos correspondentes, além do fato de que suportes redutíveis são mais ativos do que suportes não-redutíveis; no entanto, poucas considerações sobre a natureza das diferenças encontradas foram feitas.

#### 1.4. Síntese coloidal

Para o desenvolvimento de estudos fundamentais em catálise, a obtenção de catalisadores reproduzíveis e homogêneos é altamente desejável. Considerando que a atividade e seletividade de catalisadores bimetálicos suportados são fortemente influenciadas pela quantidade de metal, tamanho das partículas metálicas e composição, torna-se fácil compreender que a metodologia de preparo dos catalisadores é um aspecto importante para controle dos parâmetros listados.

Tradicionalmente, os métodos de síntese mais empregados para a obtenção de nanopartículas metálicas são aqueles que fazem uso da impregnação direta de soluções de sais metálicos sobre o suporte de interesse, seguida por uma etapa de oxidação e de redução a altas temperaturas para ativação do catalisador. Esses métodos costumam ser bastante empregados, pois agregam baixo custo e a possibilidade de aplicação em vários metais e suportes.<sup>28</sup>

No entanto, quando se faz a utilização de métodos convencionais de síntese é necessário levar em conta o baixo grau de controle sobre a distribuição de tamanho e composição no catalisador final, que representa por si só um desafio considerável para o entendimento do fenômeno catalítico.

Por outro lado, métodos elaborados de síntese, como o método coloidal<sup>29</sup>, permitem um controle extra sobre os processos de crescimento e nucleação das nanopartículas, o que leva a produtos de síntese mais semelhantes entre si. Essa metodologia é bastante atrativa para obtenção de catalisadores bimetálicos, pois permite a aquisição de nanopartículas com tamanho, forma e composição bem-definidas.

Lin e colaboradores investigaram as atividades para WGS de catalisadores de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde as nanopartículas de cobre foram obtidas por método convencional de impregnação úmida e por método coloidal. Foi observado

que as nanopartículas obtidas pelo método coloidal eram 2,5 vezes mais ativas do que as nanopartículas impregnadas tradicionalmente, esse resultado foi atribuído a maior homogeneidade das nanopartículas obtidas, como também acredita-se que os surfactantes utilizados possam exercer alguma influência sobre a dispersão das nanopartículas pré-formadas sobre o suporte.<sup>30</sup>

Para aplicação do método coloidal, o entendimento dos fenômenos de nucleação e crescimento das nanopartículas é um ponto fundamental. Em geral, a cinética e termodinâmica desses fenômenos são descritas principalmente pelo mecanismo de LaMer<sup>31</sup>, que prevê a geração de monômeros e uma nucleação extremamente rápida e homogênea, seguida do crescimento das nanopartículas, que ocorre por uma difusão lenta e controlada.

O mecanismo de LaMer pode ser entendido como um processo de três estágios. No primeiro estágio, os monômeros são formados a partir de espécies precursoras, que podem ser cátions ou espécies moleculares metálicas. Quando a quantidade de monômeros em solução atinge uma concentração crítica, chamada de regime de supersaturação, a nucleação das nanopartículas se inicia, sendo este o segundo estágio do mecanismo. Uma vez os núcleos formados há uma diminuição na concentração de monômeros em solução, assim, a nucleação cessa e o estágio de crescimento se inicia, nesse caso, a nanopartícula pode crescer tanto pela agregação de núcleos em solução quanto pela incorporação de monômeros (Figura 16).

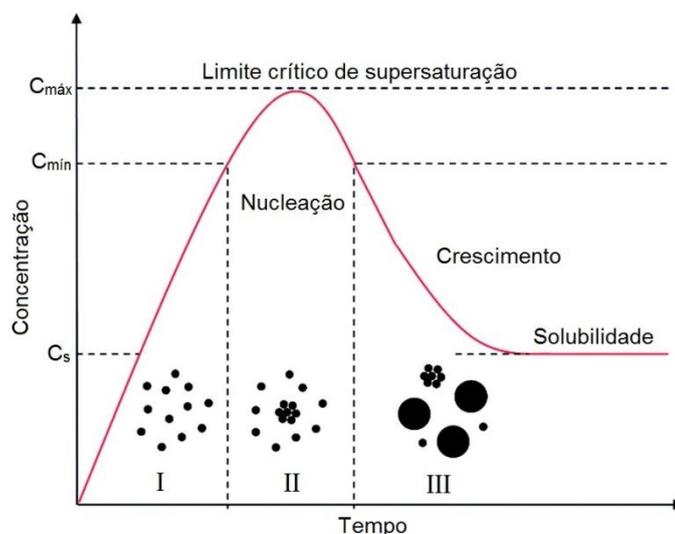


Figura 16: Esquema ilustrativo do mecanismo de LaMer para formação de nanopartículas em solução. Adaptada com base na referência <sup>31</sup>.

Um dos maiores entraves ao estudo do mecanismo de formação de nanopartículas é a compreensão do estágio de nucleação, pois este é um fenômeno extremamente rápido, além do fato de que os núcleos são muito pequenos para serem observados por técnicas espectroscópicas e de imagem convencionais. Um dos primeiros estudos que contribuíram para entender melhor o processo de nucleação foi realizado por Alivisatos e colaboradores<sup>32</sup>, que utilizaram TEM (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*) *in situ* para monitorar a nucleação e crescimento de nanopartículas de platina. Este estudo permitiu inferir sobre etapas de formação não previstas inicialmente pelo mecanismo de LaMer, como por exemplo, como a coalescência dos monômeros influencia a estrutura da platina resultante da etapa de nucleação.

Por outro lado, a etapa de crescimento é bem mais compreendida, principalmente porque é um fenômeno mais lento. Os dois mecanismos mais discutidos para o crescimento de nanopartícula é o *Ostwald ripening* e o *Digestive ripening*<sup>31</sup>. No primeiro, o crescimento das nanopartículas é causado por uma mudança de solubilidade das nanopartículas já formadas que é dependente do tamanho, ou seja, as partículas menores e mais solúveis se desfazem para agregar ao redor de uma partícula maior. O segundo mecanismo é o inverso do primeiro, nesse caso, um conjunto de nanopartículas polidispersas inicialmente formadas redissolvem para originar nanopartículas menores e monodispersas, geralmente esse fenômeno ocorre sob aquecimento do sistema.

No método coloidal é comum os precursores metálicos encontrarem-se em estado de oxidação maior do que zero, dessa forma, estes necessitam ser reduzidos no meio reacional para a obtenção de nanopartículas. Uma vez que as nanopartículas possuem elevada energia livre superficial, elas tendem a se aglomerar e crescer, com intuito de minimizar a energia livre total do sistema. Assim, desejando-se evitar o crescimento desordenado das nanopartículas, o uso de agentes protetores ou passivantes tem sido amplamente empregado. Em geral, os agentes protetores são espécies moleculares que se utilizam de um acentuado efeito estérico para impedir a aglomeração das partículas, e podem ser surfactantes, polímeros e moléculas orgânicas de cadeia longa.

Visto que na síntese de nanopartículas bimetálicas os processos de nucleação e crescimento envolvem a participação de dois metais, vários fatores

devem ser considerados na elaboração de uma síntese que permita controle de forma, tamanho e composição desses materiais.

Para a síntese coloidal de nanoestruturas bimetálicas de metal nobre/metal não-nobre, como no caso do sistema PtNi, deve-se considerar que a platina é um metal com maior potencial padrão de redução do que o níquel. Dessa forma, os íons de platina podem ser facilmente reduzidos em solução, enquanto que a redução dos íons de níquel deve ser forçada quimicamente pelo uso de agentes redutores fortes. O controle da taxa de redução de ambos os metais permitirá um maior controle sobre os processos de nucleação e crescimento, que conseqüentemente facilita a obtenção de ligas mais uniformes em sua composição e distribuição atômica.<sup>11</sup>

Ahrenstorf e colaboradores<sup>33</sup> estudaram a formação de nanopartículas bimetálicas de PtNi e concluíram que monômeros de platina sofrem a nucleação ao invés de monômeros de níquel, pois o tamanho da partícula final era maior com o aumento da quantidade de níquel na reação, nesse caso, é considerado que o núcleo de platina cresce até um tamanho crítico e a partir desse ponto apenas o fenômeno de crescimento ocorre, ou seja, as etapas de nucleação e crescimento são independentes.

Outra observação foi que deve haver uma competição entre os precursores de ambos os metais pelo agente redutor disponível, assim, o aumento de níquel deve ocasionar uma diminuição do processo de nucleação da platina, uma vez que as partículas obtidas eram maiores do que o calculado teoricamente se a concentração de núcleos fosse mantida constante.

Ainda, por meio de estudos por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e TEM, eles observaram que o crescimento por Ostwald *ripening* é pouco provável nessas nanopartículas. Após um rápido crescimento inicial não houve evidência de mudança de tamanho, forma ou composição das nanopartículas, mesmo se a reação fosse continuada por um longo período posterior a esse evento; além disso, a distribuição de tamanhos era estreita, ao contrário das distribuições de tamanho largas que costumam ser observadas quando o mecanismo de Ostwald *ripening* está presente.

O papel dos agentes protetores está intimamente relacionado à etapa de formação dos monômeros, pois em geral existe uma interação de complexação entre o agente protetor e o íon metálico antes da redução. Eles podem regular o

grau de supersaturação da solução, além de participar em um equilíbrio de adsorção-dessorção na superfície dos monômeros já reduzidos e das nanopartículas formadas, o que efetivamente inibe o fenômeno de agregação<sup>34</sup>. Alguns agentes protetores podem restringir a forma e morfologia das nanopartículas devido às ligações em sítios ou facetas específicas, como observado em nanopartículas de platina, onde a diminuição da quantidade de oleilamina para concentrações entre 0 – 3%, origina a formação de nanopartículas em forma de dendritos ao invés das esféricas obtidas em condições usuais<sup>32</sup>.

Ironicamente, um dos desafios na aplicação de nanopartículas coloidais em catálise tem sido a remoção dos agentes protetores. Considerando-se que as espécies protetoras se ligam à superfície da nanopartícula a fim de evitar a aglomeração, se faz necessária uma etapa prévia ao ensaio catalítico para remoção desses ligantes. A ativação do catalisador ocorre principalmente pela exposição dos sítios ativos, sendo que deve-se levar em conta as modificações sofridas pelas partículas durante esse processo, que em muitos casos pode levar à desativação permanente do material sintetizado, que pode ocorrer por sinterização, formação de espécies altamente estáveis na superfície da nanopartícula ou mudança estrutural.

### **1.5. Papel do suporte na WGS**

Além dos efeitos relacionados puramente à fase metálica, o papel do suporte tem recebido bastante destaque na literatura<sup>7,35</sup>; como mencionado a reação de WGS é comumente aceita como bifuncional, onde a fase metálica e o suporte influenciam no mecanismo reacional. Considerando a capacidade reduzida de ativação de H<sub>2</sub>O por catalisadores a base de platina, um bom suporte para a reação de WGS deve facilitar a ativação de H<sub>2</sub>O, nesse caso, um suporte óxido hidrofílico seria essencial para a adsorção e ativação da água.<sup>7</sup>

No entanto, o papel do suporte não é apenas fundamental para a reação catalítica em si, como também influencia na estabilidade da fase metálica. Azzam e colaboradores<sup>35</sup> observaram que a desativação de catalisadores Pt/TiO<sub>2</sub> na reação de WGS ocorre devido à sinterização da fase metálica de platina, há perda de superfície reativa e as partículas dobram de tamanho quando expostas a atmosfera reacional por 20 h, o que não foi observado para catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub> sob as mesmas condições reacionais. Ainda, eles observaram que, apesar de promissor, o

catalisador Pt/CeO<sub>2</sub> sofre considerável desativação devido ao envenenamento por carbonatos estáveis que se formam na superfície da céria quando CO<sub>2</sub> se liga aos sítios de ativação de H<sub>2</sub>O. Nesse caso, o envenenamento ocorre progressivamente, bloqueando os sítios para a formação de formatos reativos, o que leva à desativação; isso é um problema quando a alimentação do reator é feita com a corrente dos produtos de reforma catalítica, rica em CO<sub>2</sub>. Em todos esses casos, o suporte parece desempenhar um papel importante para a atividade catalítica e estabilidade da fase metálica.

Em outro exemplo, Pompeo e colaboradores<sup>36</sup> estudaram a reforma catalítica de glicerol, onde foi observado que catalisadores de Pt/SiO<sub>2</sub> desativam mais lentamente do que os análogos de Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub>, o que pode estar relacionado com a baixa conversão a produtos laterais devido ao caráter neutro da sílica.

A redutibilidade do suporte também pode ser um fator fundamental para a WGS. Panagiotopoulou e colaboradores<sup>8</sup> investigaram uma série de catalisadores de metais nobres em suportes óxidos, com diferentes características de redutibilidade. Eles observaram que a conversão de CO naqueles catalisadores não dependia da carga metálica, dispersão ou mesmo tamanho de cristalito, mas era significativamente dependente da natureza do suporte, onde os catalisadores de suportes redutíveis, como TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eram mais ativos do que os catalisadores análogos em suportes não-redutíveis, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e MgO.

Uma observação importante a ser feita é o fato de que em métodos de síntese convencionais, como a impregnação úmida, o tamanho e forma das nanopartículas são dependentes da interface metal/suporte, assim, a quantidade e tipos de sítios ativos tendem a ser diferentes conforme o suporte.<sup>37</sup> Esse fator extra tende a ser excluído quando se utiliza o método de síntese coloidal, onde as nanopartículas já formadas são depositadas sobre o suporte e não preparadas sobre ele.

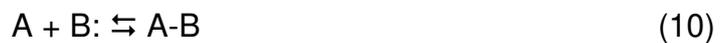
Os óxidos metálicos são os suportes mais empregados em catálise, eles geralmente possuem propriedades ácido-base e redox, que regem os mecanismos de adsorção de adsorbatos.<sup>38</sup> As superfícies limpas e anidras de óxidos metálicos têm dois tipos de sítios, cátions e ânions, que modulam as propriedades de adsorção molecular.

Em geral, os cátions se comportam como ácidos enquanto os ânions  $O^{2-}$  do retículo são básicos, já os grupos hidroxila presentes em superfícies reais podem ser tanto um sítio ácido ou básico. Para compreender melhor as características ácido-base dos óxidos metálicos, é plausível lembrar as definições mais comuns de acidez e basicidade de Brønsted e Lewis.

De acordo com os conceitos propostos por Brønsted, um ácido é uma espécie capaz de doar prótons na forma de  $H^+$  e uma base é uma espécie capaz de receber esses prótons. Dessa forma, uma interação ácido-base consiste no equilíbrio de troca de um próton do ácido HA com a base B, levando à formação da base conjugada,  $A^-$ , e do ácido conjugado da base,  $HB^+$  (Equação 9).



No caso da definição de Lewis, um ácido é uma espécie que, devido à sua deficiência eletrônica, pode aceitar um par de elétrons; assim, uma base é uma espécie que pode doar um par de elétrons. A interação ácido-base de Lewis pode ser representada como na Equação 10, pela formação de um aduto de Lewis, A-B.



De acordo com as definições dadas, ácidos de Lewis (tipicamente, mas não somente, cátions coordenativamente insaturados) não correspondem a ácidos de Brønsted (tipicamente espécies com grupos hidroxil ácidos). Mas bases de Lewis também são bases de Brønsted.

Para compreender a formação das hidroxilas de superfície, pode-se considerar um óxido como uma superfície ideal, este seria constituído por planos expostos com quinas e arestas. Ponderando que há centros de baixa coordenação expostos, estes tendem a se associar com moléculas do meio, como água e  $CO_2$ , externo para estabilizar a superfície altamente energética, formando grupos hidroxil e carbonatos de superfície.

No entanto, estes centros insaturados podem ser regenerados pela dessorção de adsorbatos em processos como degasagem ou aquecimento. Como consequência desses fenômenos, as superfícies de óxidos podem ser constituídas por: (i) centros catiônicos insaturados, que atuam como sítios ácidos de Lewis, (ii)

oxigênios expostos, sítios básicos em potencial, (iii) grupos hidroxil advindos da adsorção dissociativa da água, atuando como sítios ácidos de Brønsted, ou mesmo, sítios básicos, e (iv) outras espécies, como carbonatos, que não foram decompostos em etapas de pré-tratamento. Aqui, deve-se salientar que a acidez ou basicidade não depende apenas da concentração de espécies ácidas ou básicas no meio, mas também da força dessas espécies.

Eletrostaticamente, superfícies óxidas neutras expõem ambos cátions e ânions como sítios, sendo que vários íons de metais de transição possuem múltiplos estados de oxidação. A fácil oxidação e redução (propriedade redox), e a existência de cátions com diferentes estados de oxidação têm sido um fator importante para a aplicação desses óxidos, pois possibilitam a presença de altas densidades de vacâncias catiônicas e aniônicas.

Dessa forma, os óxidos metálicos redutíveis são aqueles que, por meio de reações de redução e oxidação, podem doar seus íons superficiais e reaver o oxigênio da fase gasosa, conforme expressos nas Equações 11 e 12. É válido salientar que as interações ácido-base não são acompanhadas por mudanças no estado de oxidação dos átomos, o que não é verdadeiro para reações redox.



Nesse caso, a superfície óxida catalítica (Cat-O) é reduzida por um agente redutor (Red) e reoxidada por um agente oxidante (Ox-O) ao seu estado inicial. O resultado importante dessa observação é a transferência de um oxigênio de uma espécie para outra. A principal função do oxigênio de superfície no ciclo redox é atuar como nucleófilo, atacando centros eletronicamente deficientes dos adsorbatos.

Durante a adsorção, moléculas ou fragmentos ricos em densidade eletrônica reagem com os sítios  $M^{n+}$  do óxido, enquanto que aquelas pobres em densidade eletrônica reagem com sítios  $O^{2-}$ .<sup>39</sup> A molécula de água é doadora de densidade eletrônica devido ao seu momento de dipolo e pares de elétrons isolados. A interação entre a água e a superfície do óxido é uma reação do tipo ácido-base, onde as moléculas de água interagem com sítios ácidos da superfície (cátions). A

adsorção da água pode ser tanto molecular como dissociativa, sendo que a dissociação envolve a formação de grupos hidroxil, conforme a Equação 13.



A dissociação costuma ser favorecida em sítios de defeitos. Considerando que a dissociação requer uma forte interação entre o átomo oxigênio da molécula de água e um sítio catiônico da superfície do óxido, além de uma distância relativamente curta entre a molécula de água e um ânion  $\text{O}^{2-}$  na superfície, que possibilita a formação de uma ligação entre o hidrogênio e a superfície, é fácil visualizar porque esses sítios favorecem a dissociação. Estes envolvem cátions coordenativamente insaturados, que são mais ácidos do que os cátions de superfície originais, que favorecem uma forte ligação oxigênio-superfície<sup>40</sup>, como consequência, suportes redutíveis têm papel de destaque no mecanismo reacional da WGS.

A gama-alumina,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , é a forma mais utilizada do óxido de alumínio. Sua atividade catalítica costuma estar bem relacionada com a acidez de Lewis, devido aos íons alumínio de superfície de baixa coordenação e ao forte caráter iônico da ligação Al-O. No entanto, alguns estudos sugerem que os grupos hidroxil na alumina apresentam acidez de Brønsted não desprezível. Ao contrário da alumina, a sílica,  $\text{SiO}_2$ , não possui considerável acidez de Brønsted ou de Lewis, principalmente devido à maior covalência das ligações Si-O, sendo considerada em muitos casos um suporte neutro.

Todavia, nem a alumina ou a sílica possuem propriedades redox expressivas, o que não é verdadeiro para a titânia,  $\text{TiO}_2$ , um suporte altamente redutível, essa capacidade por si só costuma superar as propriedades ácido-base na ativação da água e faz deste último, um suporte amplamente investigado na reação de WGS.

## 2. Objetivos

A presente dissertação de mestrado teve como objetivo a obtenção de nanocatalisadores bimetálicos de platina e níquel suportados para aplicação na reação de deslocamento gás-água (WGS) e a avaliação das propriedades eletrônicas e estruturais desses catalisadores no desempenho catalítico. Para isso, o trabalho foi dividido em objetivos específicos que compreendem:

- A síntese controlada de nanopartículas de platina e níquel na forma de ligas bimetálicas, buscando a variação da composição relativa entre os metais constituintes da nanopartícula;
- A incorporação das nanopartículas obtidas em suportes óxidos com características distintas de acidez e redutibilidade e a remoção dos ligantes por calcinação para a obtenção de catalisadores suportados;
- O estudo da estabilidade das nanopartículas frente às atmosferas reacionais oxidantes e redutoras em diferentes temperaturas;
- A avaliação dos catalisadores quanto ao efeito de composição química da nanopartícula na atividade catalítica para a reação de WGS;
- A avaliação dos catalisadores quanto ao efeito do suporte na atividade catalítica para a reação de WGS.

### 3. Materiais e Metodologias

#### 3.1. Reagentes

Acetilacetato de platina [Pt(acac)<sub>2</sub>] (97%, Sigma Aldrich)  
Acetato de níquel tetraidratado [Ni(ac)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] (> 99 %, Fluka)  
Ácido oleico (90%, Sigma Aldrich)  
Oleilamina (70%, Sigma Aldrich)  
1,2-hexadecanediol (90% Sigma Aldrich)  
1,2-dodecanediol (90% Sigma Aldrich)  
Difenil éter (98%, Merck)  
1,2-diclorobenzeno (99%, Acros Organics)  
Etanol (Grau absoluto, Synth)  
n-Hexano (Synth)  
SiO<sub>2</sub> (Aerosil 380, Evonik)  
γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Strem Chemicals)  
TiO<sub>2</sub> (Aeroxide P25, Evonik)  
Ar sintético (20% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, Pureza 99,999%, White Martins)  
Hélio (Pureza 99,999%, White Martins)  
Hidrogênio (Pureza 99,999%, White Martins)  
Monóxido de carbono (10% CO em He, Pureza 99,5%, White Martins)  
Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos.

#### 3.2. Preparo de Amostras e Caracterização

##### 3.2.1. Síntese de nanopartículas bimetálicas de PtNi

Método de síntese baseado na rota do 1,2-hexadecanediol de Ahrenstorf e colaboradores<sup>33,41</sup>

Inicialmente, para a síntese de nanopartículas de PtNi escolheu-se a metodologia abordada por Ahrenstorf e colaboradores<sup>41</sup>, que mostra a obtenção de nanopartículas esféricas do tipo liga que poderiam ter suas composições alteradas pelo uso de diferentes razões entre os precursores metálicos. Esta metodologia, entretanto, não se mostrou reprodutível. Para detalhes do procedimento de síntese e

resultados experimentais obtidos por essa rota consultar o Anexo A1. Os resultados negativos iniciais levaram a alteração da proposta de síntese pela substituição do agente redutor 1,2-hexadecanediol por 1,2-dodecanediol, descrito a seguir.

A síntese foi realizada sob uma atmosfera inerte de  $N_2$ , em que  $Ni(ac)_2 \cdot 4H_2O$ , ácido oleico (200  $\mu L$ ), oleilamina (200  $\mu L$ ), 1,2-dodecanediol (0,1704 mmol) e difenil éter (10 mL) foram misturados em um balão de três bocas conectado a um condensador para refluxo, septo e termopar. A mistura foi aquecida e mantida a 80 °C por 30 min sob vácuo para remoção de traços de água e oxigênio dissolvido. A mistura reacional foi então aquecida a 200 °C em atmosfera de  $N_2$  e  $Pt(acac)_2$  dissolvido em 1,2-diclorobenzeno (1 mL) foi injetado rapidamente na mistura sob agitação vigorosa. A mistura reacional adquiriu coloração escura após 1-2 minutos da injeção de  $Pt(acac)_2$  e foi agitada por 1 h a 200 °C. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente com o auxílio de um jato de ar comprimido. Etanol (30 mL) foi adicionado e as nanopartículas foram precipitadas e isoladas por centrifugação (6500 rpm por 6 min). Para a redispersão foram adicionados hexano (6 mL), ácido oleico (50  $\mu L$ ) e oleilamina (50  $\mu L$ ), as nanopartículas foram misturadas por ultrassonificação e reprecipitadas em etanol (20 mL). O produto final foi redispersado em uma quantidade conhecida de hexano e guardado em refrigerador. Por meio desta rota foi possível obter nanopartículas com razão molar Pt:Ni na proporção de 1:2, 1:1, 2:1 e 3:1. Esses resultados foram obtidos pelo uso de diferentes quantidades molares dos precursores metálicos adicionados às sínteses (Tabela 2).

Tabela 2. Quantidades molares dos precursores metálicos adicionados às sínteses, valores em mmol.

<b>Proporção molar Pt:Ni</b>	<b>Pt(acac)<sub>2</sub></b>	<b>Ni(ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>
1:2	0,0852	0,1704
1:1	0,0852	0,0852
2:1	0,0852	0,0426
3:1	0,0852	0,0284

### 3.2.2. Obtenção dos nanocatalisadores

#### 3.2.2.1. Impregnação das Nanopartículas de PtNi em SiO<sub>2</sub>

Inicialmente, um suporte comercial de SiO<sub>2</sub> (área superficial 380 m<sup>2</sup>/g) foi usado para obtenção dos catalisadores suportados através do método de impregnação úmida. Uma quantidade adequada de sílica foi dispersa em hexano (tipicamente na proporção 1000 mg de SiO<sub>2</sub> para cada 50 mL de solvente) e a solução coloidal de nanopartículas foi adicionada; a mistura permaneceu sob agitação por mais de 12 h, fornecendo um material com coloração acinzentada, que foi centrifugado para separação do solvente. O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C a fim de remover traços de hexano e guardado ao abrigo da luz.

#### 3.2.2.2. Impregnação das Nanopartículas de PtNi em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub>

Suportes comerciais de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (área superficial 190 m<sup>2</sup>/g) ou TiO<sub>2</sub> (área superficial 35-65 m<sup>2</sup>/g, razão anatase/rutilo igual a 80/20) foram usados para obtenção dos catalisadores suportados. Uma quantidade adequada do suporte foi dispersa em hexano, a solução coloidal de nanopartículas foi acrescentada e o material foi ultrassonificado por 2 min; a mistura permaneceu sob agitação por 3 h, fornecendo um material com coloração acinzentada, que foi rotaevaporado para remoção do solvente. Essa diferença entre a etapa de impregnação em SiO<sub>2</sub> e os demais suportes foi devido à baixa afinidade das nanopartículas coloidais pela  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, logo, a solução coloidal necessitou ser seca para a adesão das partículas ao suporte. O sólido obtido foi seco em estufa a 80°C a fim de remover traços de hexano e guardado ao abrigo da luz.

#### 3.2.2.3. Calcinação do Catalisador Suportado

A calcinação dos materiais foi realizada para eliminar os ligantes (agentes protetores) provenientes da síntese coloidal. O material foi avaliado primeiramente por Análise Termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) em equipamento TA modelo SDT Q600, onde verificou-se a temperatura necessária para realizar os ensaios de calcinação como também o tempo de patamar que garanta a saída da maior parte dos ligantes. Os ensaios termogravimétricos foram realizados sob fluxo de ar sintético 100 mL min<sup>-1</sup>, sendo que a taxa de aquecimento

foi de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Após determinadas as condições de calcinação,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 h, os materiais foram calcinados em um reator de quartzo acoplado a um forno tubular.

### 3.2.3. Testes catalíticos

A avaliação do desempenho catalítico para os materiais sintetizados foi realizada por meio de testes em reator tubular de quartzo de leito fixo ( $\varnothing_{\text{interno}} = 10\text{ mm}$ ) acoplado a um cromatógrafo a gás equipado com detectores FID e TCD para determinar a seletividade na produção de  $\text{H}_2$ . Os catalisadores foram testados para WGS na linha Saturno de nosso laboratório, estes foram primeiramente reduzidos *in situ* em fluxo de  $\text{H}_2$  ( $35\text{ mL min}^{-1}$ ) por 60 min a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Rampa de aquecimento:  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) antes do teste catalítico. Os testes catalíticos iniciais para WGS foram realizados utilizando-se composição de alimentação de entrada de 1  $\text{CO} : 3\text{ H}_2\text{O}$ , em fluxos de  $\text{CO}$  ( $5\text{ mL min}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $15\text{ mL min}^{-1}$ ) e  $\text{He}$  para balanço, com fluxo total de  $100\text{ mL min}^{-1}$ , na faixa de temperatura otimizada de  $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão ambiente. O esquema do teste catalítico é mostrado na Figura 17.

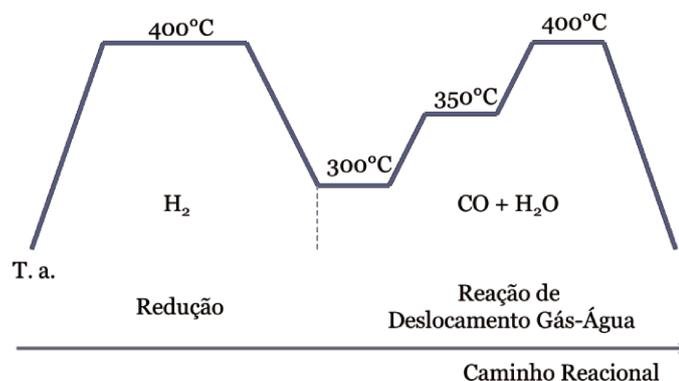


Figura 17. Esquema do ensaio catalítico: redução *in situ* e reação de WGS.

### 3.2.4. Técnicas para Caracterização dos Catalisadores

As técnicas de caracterização utilizadas tiveram como objetivo determinar a estrutura e a morfologia apresentadas pelos materiais nas condições fresco, calcinado, reduzido e em condições reacionais. As técnicas a seguir descritas foram empregadas, utilizando-se de equipamentos disponíveis no Instituto de Química da UNICAMP (IQ-UNICAMP), no Departamento de Engenharia Química da

Universidade Federal de São Carlos (através do Prof. José Maria C. Bueno), e através de propostas aprovadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

#### 3.2.4.1. Difração de Raios X (XRD) *ex situ* e *in situ*

As análises por XRD (do inglês, *X-ray Diffraction*) *ex situ* foram realizadas em um Difratorômetro de Raios-X Shimadzu, modelo XRD7000, radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), corrente = 30 mA, e voltagem = 40 kV). As amostras de nanopartículas coloidais foram preparadas depositando gotas da solução sobre uma superfície de lâmina de Si até secagem; as amostras impregnadas em suportes foram analisadas condicionando o pó sobre uma lâmina de vidro. A técnica de XRD foi empregada com o objetivo de avaliar as fases cristalinas e a composição química média das nanopartículas bimetálicas. Para detalhes da obtenção dos parâmetros listados, como também da aplicação da lei de Vegard nesse trabalho, consultar o Anexo A2. Os experimentos de XRD *in situ* foram realizados utilizando radiação síncrotron na linha XPD do LNLS, no modo de alto fluxo com  $\lambda = 1,5510 \text{ \AA}$ , utilizando o detector linear Mythen. Foi utilizado o forno Arara conectado a um sistema de alimentação de gases. Os difratogramas foram obtidos na faixa  $2\theta = 30\text{-}55^\circ$ , onde os fluxos dos gases para os tratamentos redox foram de 100 mL/min (5% O<sub>2</sub>/He e 5% H<sub>2</sub>/He), em que a rampa de temperatura foi de 10 °C/min e os patamares isotérmicos foram mantidos por 30 min. Os padrões de DRX dos suportes puros foram obtidos em diferentes temperaturas para efeito de subtração e obtenção do sinal das nanopartículas somente. Estes experimentos visaram o acompanhamento de mudanças estruturais do material e sua estabilidade frente às atmosferas reacionais e temperatura.

#### 3.2.4.2. Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

As análises por ICP-OES (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) foram realizadas em equipamento Perkin Elmer, modelo Optima 8300, sendo que o procedimento experimental para a digestão das amostras coloidais foi a diluição de uma quantidade conhecida da amostra (tipicamente 30  $\mu\text{L}$  da solução coloidal) em água régia (1HNO<sub>3</sub>:3HCl), as amostras são digeridas por 24 h, diluídas em meio ácido (5% HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O) e filtradas. A curva de calibração foi feita

a partir de padrões de níquel e platina em solução ácida, na faixa de concentração de 0,1 a 65,0 mg/L. Esta técnica forneceu as composições nominais em proporção atômica das nanopartículas sintetizadas.

#### 3.2.4.3. Fluorescência de Raios X (XRF)

As análises de XRF (do inglês, *X-ray Fluorescence*) foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, marca Shimadzu, modelo EDX700. Para preparo das amostras, uma quantidade conhecida em massa do catalisador calcinado foi diluída em uma quantidade conhecida de quartzo moído, a partir dessa mistura uma pastilha comum foi obtida e analisada. Os valores foram obtidos por meio de curva de calibração interna do equipamento. As análises foram úteis para a confirmação do teor metálico incorporado ao catalisador suportado.

#### 3.2.4.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises no FTIR (do inglês, *Fourier Transform Infrared*) foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção no infravermelho, marca Agilent, modelo Cary 630 FTIR, os espectros foram obtidos para a região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  em pastilha de KBr em modo de transmissão, e forneceram informações complementares sobre o ensaio de calcinação do material suportado.

#### 3.2.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de TEM (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*) foram obtidas em um microscópio JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> operando a 200 kV, disponível no LNNano. Estas permitiram avaliar a morfologia e estimar o tamanho médio das nanopartículas coloidais sintetizadas. As imagens de TEM em alta resolução (HRTEM, do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e no modo de varredura (STEM, do inglês *Scanning Transmission Electron Microscopy*), utilizando detector de campo escuro anular em alto ângulo (HAADF, do inglês *High Angular Annular Dark Field*), foram realizadas no JEOL JEM 2100F FEG-TEM equipado com canhão por emissão de campo operando a 200 kV, no mesmo equipamento foram obtidas imagens de mapeamento químico por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-ray*

*Spectroscopy*), também disponível no LNNano. As imagens foram adquiridas pelo ex-integrante do grupo de pesquisa, Dr. Luelc Souza Costa.

#### 3.2.4.6. Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS)

As análises de XAFS nas bordas K do Ni (8333 eV) e L3 da Pt (11564 eV) foram realizadas no modo de transmissão na linha XAFS2, no LNLS, utilizando o monocromador Si(111). Foram obtidos dados de absorção na região do XANES (do inglês, *X-ray Absorption Near Edge Structure*), que compreende as energias de  $\pm 50$  eV em relação a energia da borda de absorção, e do EXAFS (do inglês, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), que compreende as energias maiores do que 50 eV acima da borda de absorção. Esta técnica permitiu o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais das nanopartículas bimetálicas e seu comportamento nos diferentes suportes, frente às atmosferas e temperaturas de reação. Os dados obtidos foram tratados com o pacote Feff e iFeffit.<sup>42</sup>

As amostras suportadas foram preparadas na forma de pastilha com 10% m/m de nitreto de boro, enquanto que as amostras coloidais foram depositadas sobre uma membrana não-absorvedora de raios X. Os estudos de TPR (do inglês, *Temperature Programmed Reduction*), ou seja, da etapa de redução dos catalisadores calcinados previamente à reação catalítica, foram conduzidos no forno Tubular acoplado a um sistema de alimentação de gases e espectrômetro de massas, onde as condições de redução foram fluxo de H<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup> de mistura 5% H<sub>2</sub>/He) e patamar isotérmico de 400 °C por 1 h (Rampa de aquecimento: 5 °C min<sup>-1</sup>).

Para a análise dos dados de EXAFS foram coletados pelo menos três varreduras sob cada condição de estudo, estes foram alinhados em energia usando o espectro da folha de Pt (ou Ni) como referência e utilizados para obter um espectro médio de melhor qualidade sinal-ruído. O espectro foi ajustado no espaço-r para obtenção do número de coordenação (NC), do fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ), das distâncias interatômicas (R) e da correção da energia da borda ( $\Delta E_0$ ). O fator de redução ( $S_0^2$ ) foi obtido a partir dos padrões metálicos de Pt e Ni e do padrão de NiO, este foi mantido fixo enquanto que o parâmetro  $\Delta E_0$  foi ajustado para as amostras. O intervalo  $\Delta k$  utilizado na transformada de Fourier de  $\chi(k)$  foi de 2.5-13 e 2.5-11 Å<sup>-1</sup> para as bordas L3 da Pt e K do Ni, respectivamente, ponderação igual a 2.

#### 3.2.4.7. Dessorção de CO à temperatura programada

A dessorção de CO foi acompanhada por espectroscopia no infravermelho por refletância difusa (DRIFTS, do inglês, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*). O espectrômetro utilizado foi o Thermo Nicolet 4700 Nexus equipado com um detector do tipo MCT, uma célula de reação Spectra Tech com janela de CaF<sub>2</sub> (DRIFT HTHV Cell). Para cada espectro obtido foram realizadas 64 varreduras, com resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram previamente reduzidas *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> (15 mL min<sup>-1</sup>) por 60 min a 400 °C (Rampa de aquecimento: 10 °C min<sup>-1</sup>). Após a redução, as amostras foram resfriadas até 30 °C e foi realizada a adsorção de CO em pulsos de 3 s com pressão parcial de CO de 10 torr sob fluxo de N<sub>2</sub> até a saturação da superfície metálica com CO. Em seguida foi realizada a dessorção a temperatura programada sob fluxo de N<sub>2</sub>, onde a amostra foi aquecida até 50 °C e permanecendo nessa temperatura por 5 min, após esse período a amostra foi resfriada novamente até 30 °C e o espectro no FTIR foi coletado. Esse procedimento foi repetido de 25 em 25 °C até 100 °C e, posteriormente, de 50 em 50 °C até a temperatura em que não foi mais observada a presença de CO adsorvido. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat) da Universidade Federal de São Carlos.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Síntese de nanopartículas bimetálicas de PtNi com diferentes composições

O estabelecimento de uma rota de síntese controlada de nanopartículas bimetálicas foi uma etapa importante da pesquisa apresentada. Nesse caso, buscou-se atender aos aspectos de obtenção de catalisadores com tamanho e composição controlados. As expectativas frente a esses catalisadores são devido ao fato de que as nanopartículas pré-formadas e altamente homogêneas permitem que os estudos que correlacionam as interações metal-suporte sejam conduzidos sem a inclusão da variável de como se dá a formação da espécie metálica, assim, o ponto de partida é o mesmo, independentemente do suporte utilizado.

Atualmente, os métodos de síntese mais empregados para atingir esse objetivo são métodos do tipo *bottom up*<sup>11</sup>, que consistem em métodos químicos em que as nanopartículas são construídas a partir de precursores moleculares ou atômicos. O já mencionado método coloidal faz parte dessa classe de métodos de síntese, permitindo um maior controle sobre os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas, assim os produtos de síntese são reproduzíveis entre si.

O método de síntese coloidal foi empregado para a produção de nanopartículas bimetálicas de platina e níquel (PtNi). Inicialmente, os sais metálicos, acetato de níquel (II) e acetilacetonato de platina (II), foram reduzidos quimicamente na presença de 1,2-dodecanediol, como também na presença de oleilamina e ácido oleico.

O papel do 1,2-dodecanediol é de agente redutor, reduzindo os íons metálicos em solução ao estado de oxidação zero. Conforme descrito previamente, os íons de platina (II) podem ser facilmente reduzidos no meio reacional, devido ao seu elevado potencial padrão de redução (Equação 14); no entanto, a redução de metais não-nobres, como o níquel, deve ser forçada com agentes redutores mais fortes devido ao seu pequeno potencial padrão de redução (Equação 15).<sup>43</sup>





O controle sobre a etapa de redução garante que a nucleação de ambos os metais em solução ocorra a taxas apropriadas, facilitando a obtenção de nanopartículas mais uniformes em composição. Complementarmente, a oleilamina e o ácido oleico atuam como agentes protetores, que nesse caso, têm a função de impedir o crescimento contínuo das nanopartículas em solução.<sup>44</sup>

Ahrenstorf e colaboradores<sup>41</sup> investigaram o efeito que a concentração dos agentes protetores, oleilamina e ácido oleico, tem sobre a formação das nanopartículas coloidais de PtNi. Eles observaram que com o aumento da concentração relativa de ácido oleico, o tamanho das nanopartículas sintetizadas diminui, nesse caso, o processo de nucleação de platina parece ser favorecido. Acredita-se que o ácido oleico se liga fortemente ao níquel em solução reduzindo sua reatividade para os processos de nucleação e crescimento, esse retardamento na possibilidade de nucleação de níquel permite que a nucleação da platina seja mais efetiva, ou seja, há formação de mais núcleos, nesse caso, o níquel complexado com ácido oleico não compete pelo agente redutor, como há mais núcleos disponíveis para o crescimento, ocorre a formação de partículas menores. Por outro lado, o aumento da concentração relativa de oleilamina tem como resultado a formação de nanopartículas irregulares e policristalinas. Conclui-se que o ácido oleico atua na estabilidade do coloide enquanto que a oleilamina determina a forma das partículas, como contribuições individuais desses agentes protetores no fenômeno de formação desse sistema bimetálico.

A metodologia abordada levou a resultados promissores para a formação das nanopartículas bimetálicas, além de permitir a obtenção de diferentes composições relativas entre os dois metais empregados. Estas composições foram alcançadas variando-se a razão entre os precursores metálicos em solução, conforme foi descrito no item 3.2.1. Em sequência, estão apresentados os resultados das caracterizações para as amostras sintetizadas no presente trabalho. Os resultados de síntese foram divididos em três partes: nanopartículas ricas em platina, nanopartículas ricas em níquel e nanopartículas com teores iguais de platina e níquel.

#### 4.1.1. Nanopartículas ricas em platina: 3Pt:1Ni e 2Pt:1Ni

As nanopartículas coloidais ricas em platina têm composição relativa de 3 átomos de platina para cada átomo de níquel, nomenclatura 3Pt:1Ni, e 2 átomos de platina para cada átomo de níquel, nomenclatura 2Pt:1Ni, estas foram sintetizadas conforme o procedimento experimental e analisadas por ICP, a fim de averiguar a real composição em proporção atômica no material. O resultado experimental está mostrado na Tabela 3, onde observou-se que as proporções atômicas obtidas por ICP são próximas aos teores metálicos adicionados no preparo das nanopartículas.

Tabela 3. Teores metálicos (% atômica) nas nanopartículas bimetálicas coloidais de 3Pt:1Ni e 2Pt:1Ni determinados por ICP e XRD. O valor nominal é mostrado para comparação.

<b>Razão molar de precursor Pt:Ni</b>	<b>% Pt (Nominal)</b>	<b>% Pt (ICP)</b>	<b>% Pt (XRD*)</b>
3:1	75	69,8 ± 0,6	70,8 ± 1,5
2:1	67	66,2 ± 2,9	64,2 ± 0,9

\*Estimado pela lei de Vegard utilizando a posição do pico (111).

As nanopartículas coloidais foram caracterizadas por XRD, que mostrou que as mesmas possuem padrão de difração de raios X da estrutura cúbica de face centrada (fcc) de uma liga randomicamente ordenada (Figura 18).

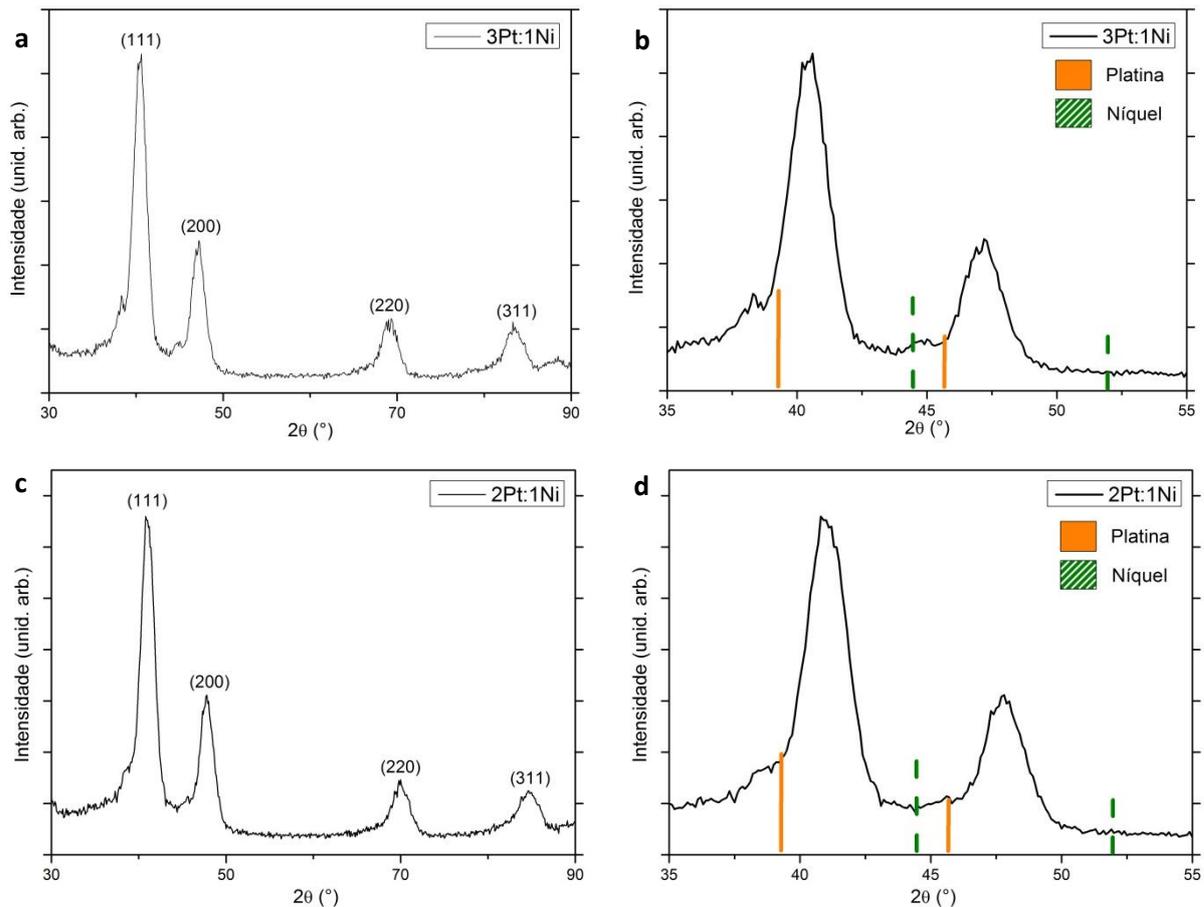


Figura 18. Padrões de XRD para as nanopartículas bimetálicas coloidais de (a) 3Pt:1Ni e (c) 2Pt:1Ni; imagens ampliadas dos picos de difração (111) e (200) para (b) 3Pt:1Ni e (d) 2Pt:1Ni, onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.

Ainda, por meio da lei de Vegard<sup>45</sup> foi possível estimar a composição média da liga obtida. A partir dos parâmetros de rede dos metais puros, platina e níquel monometálicos, utiliza-se uma relação linear para determinar a porcentagem relativa de platina e níquel na nanopartícula. Para isso, determina-se o parâmetro de rede a partir da posição dos picos de XRD da liga (geralmente o pico (111), que é o mais intenso, é utilizado) e seu parâmetro de rede. No caso das duas nanopartículas apresentadas, os resultados de composição média por XRD estão apresentados na Tabela 3. Igualmente aos resultados obtidos por ICP, as amostras têm composições médias por XRD próximas aos valores nominais. Dessa forma, as composições químicas médias dos cristalitos são de aproximadamente  $Pt_{71}Ni_{29}$  e  $Pt_{64}Ni_{36}$ , para as amostras 3Pt:1Ni e 2Pt:1Ni, respectivamente.

O resultado acima descrito é bastante importante, pois revela que as ligas estão bem formadas. Da mesma forma, os valores de composição obtidos por ICP e XRD são bastante correlacionados (Tabela 3), indicando que a maior parte do níquel se encontra na forma de liga juntamente com a platina.

Para efeito de estimativa do tamanho das nanopartículas e conhecimento da forma exibida, estas foram analisadas por TEM (Figura 19). Observa-se que as nanopartículas são esféricas. Em detalhe, são mostradas as distribuições de tamanhos obtidas para as duas amostras. Nesse caso, as nanopartículas 3Pt:1Ni possuem tamanho médio igual a  $5,9 \pm 0,6$  nm, com polidispersidade de 10% (Figura 19a), enquanto que as 2Pt:1Ni têm tamanho médio estimado de  $5,6 \pm 0,6$  nm, com polidispersidade de 10% (Figura 19d), os valores de polidispersidade são definidos como desvio padrão médio/valor médio ( $\sigma/x_{\text{médio}}$ ). Os valores obtidos permitem sugerir que a rota de síntese utilizada não influencia significativamente o tamanho final das nanopartículas sintetizadas, apesar de as composições relativas serem diferentes entre si.

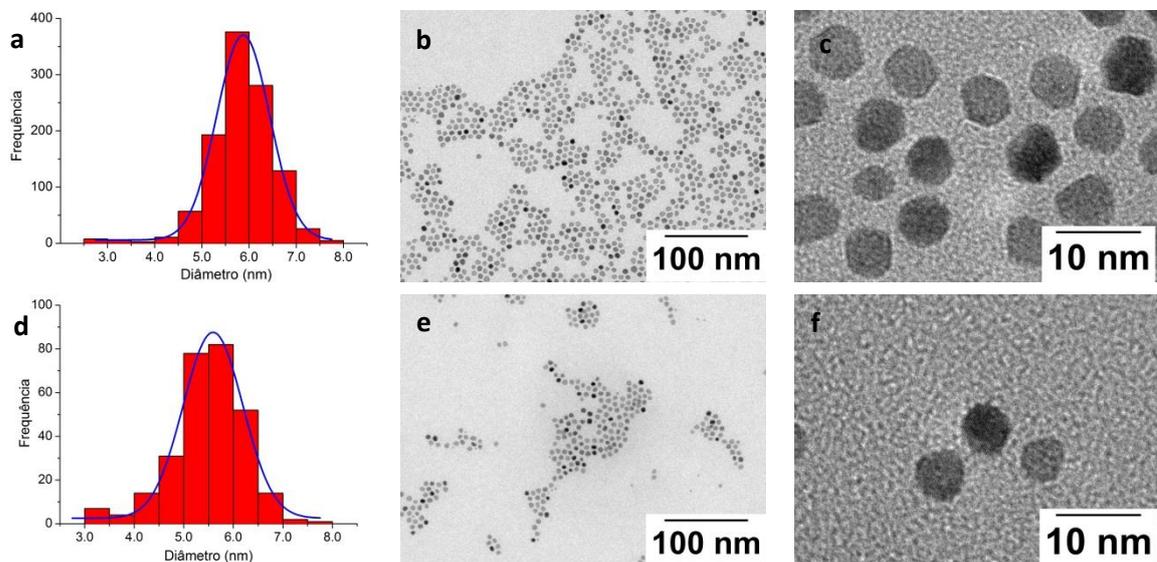


Figura 19. Distribuição de tamanhos das nanopartículas coloidais (a) 3Pt:1Ni e (d) 2Pt:1Ni, obtida por TEM; imagens das nanopartículas coloidais de (b) 3Pt:1Ni e (e) 2Pt:1Ni; imagens ampliadas das nanopartículas de (c) 3Pt:1Ni e (f) 2Pt:1Ni.

#### 4.1.2. Nanopartículas ricas em níquel: 1Pt:2Ni

As nanopartículas coloidais ricas em níquel têm composição relativa de 2 átomos de níquel para cada átomo de platina, nomenclatura 1Pt:2Ni. Igualmente, as nanopartículas coloidais foram analisadas por ICP e o resultado experimental está mostrado na Tabela 4, observou-se que a proporção atômica obtida por ICP é semelhante ao teor metálico adicionado no preparo das nanopartículas.

Tabela 4. Teor metálico (% atômica) nas nanopartículas bimetálicas coloidais de 1Pt:2Ni determinado por ICP e XRD. O valor nominal é mostrado para comparação.

Razão molar de precursor Pt:Ni	% Pt (Nominal)	% Pt (ICP)	% Pt (XRD*)
1:2	33	33,8 ± 1,5	52,8 ± 0,7

\*Estimado pela lei de Vegard utilizando a posição do pico (111).

A análise das nanopartículas coloidais por XRD mostrou que estas também possuem o padrão de difração de raios X da estrutura cúbica de face centrada (fcc) de uma liga randomicamente ordenada (Figura 20).

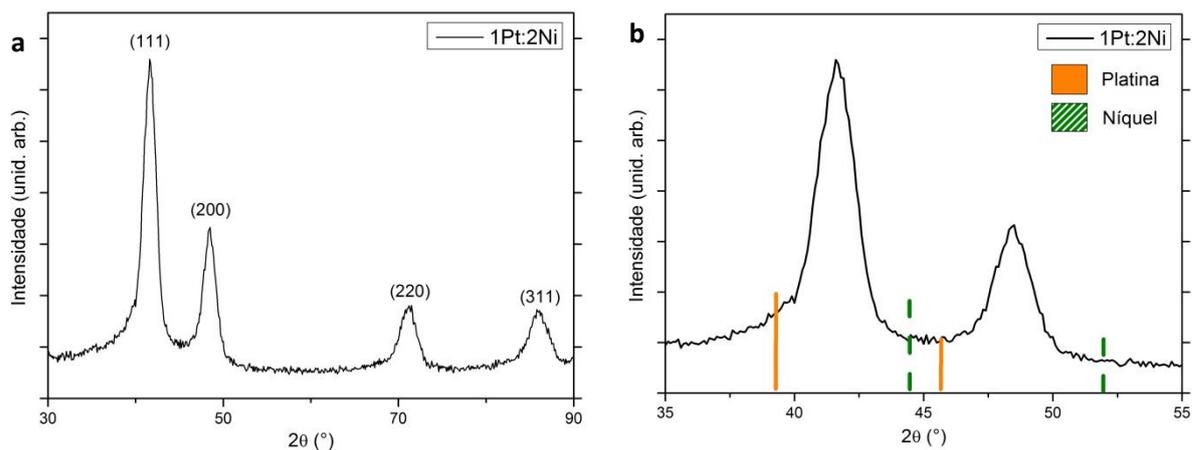


Figura 20. Padrão de XRD para as nanopartículas bimetálicas coloidais de (a) 1Pt:2Ni e imagem ampliada (b) dos picos de difração (111) e (200), onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.

No entanto, quando é obtido o resultado da composição média dos cristalitos pela lei de Vegard (Tabela 4), nota-se uma grande diferença entre o valor esperado e o valor obtido por XRD. Para essa amostra, a composição química do cristalito é Pt<sub>53</sub>Ni<sub>47</sub>.

Quando os valores obtidos pelas duas técnicas, ICP e XRD, são comparados (Tabela 4), mostra-se claramente que a quantidade de platina na nanopartícula obtida por XRD é maior do que o obtido por ICP. No entanto, é válido ressaltar que a técnica de ICP fornece a composição atômica total da amostra, por outro lado, a análise por XRD fornece a composição média apenas da fase cristalina. Esta observação pode estar associada a uma possível dificuldade de incorporação de níquel durante a formação da liga, o que levaria à obtenção de nanopartículas com razão Pt:Ni maior do que o esperado.

Uma vez que pela técnica de ICP é mostrado que não há diferença significativa entre o valor nominal e o valor obtido experimentalmente, acredita-se que o excedente de níquel, adicionado na síntese, possa estar formando uma fase amorfa ou policristalina com domínios nanométricos, abaixo do limite de detecção da técnica de XRD.

Na Figura 21, são mostradas as imagens obtidas por TEM para as nanopartículas 1Pt:2Ni. É visto que as nanopartículas são igualmente esféricas, com tamanho médio de  $6,0 \pm 0,4$  nm e polidispersidade de 7%. Uma observação minuciosa das imagens (Figura 21c) sugere que algumas nanopartículas formam estruturas do tipo casca-carço, com um núcleo escurecido contrastando à casca clara, denotando uma diferença de composição em uma mesma nanopartícula. Uma vez que o contraste na imagem depende, entre outros fatores, do número atômico, o contraste mais claro sugere a formação de casca enriquecida em níquel, possivelmente policristalina, não detectada por XRD.

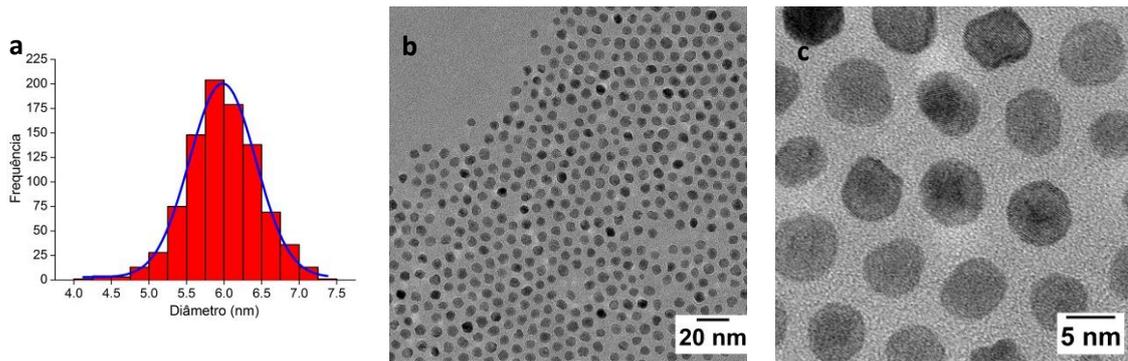


Figura 21. (a) Distribuição de tamanhos das nanopartículas coloidais 1Pt:2Ni, obtida por TEM, (b) Imagens das nanopartículas coloidais de 1Pt:2Ni; (c) Imagem ampliada das nanopartículas mostradas em (b).

Considerando que os núcleos ricos em platina são formados primeiro durante a síntese, este resultado sugere que aumentar a quantidade do precursor metálico de níquel deve favorecer mais o processo de crescimento da nanopartícula do que a nucleação da platina. Conforme indicado no item 1.4, em situações em que a quantidade de níquel era aumentada, o tamanho de nanopartícula obtido foi maior do que o calculado, ou seja, a nucleação da platina deve ser afetada pela presença de níquel em solução, originando núcleos maiores e em menor quantidade. Assim, na etapa de crescimento, com uma menor quantidade de núcleos de platina disponíveis e após o consumo dos monômeros de platina, o níquel em excesso se depositaria na superfície da nanopartícula. Com objetivo de favorecer a formação da liga por meio do processo de *annealing*, buscou-se realizar a síntese a temperaturas maiores, no entanto, não foi possível controlar a temperatura adequadamente no sistema experimental utilizado.

Com base nos resultados obtidos para essa amostra de nanopartícula enriquecida em níquel, tentativas para a obtenção de nanopartículas com maiores teores de níquel não foram aprofundadas.

#### 4.1.3. Nanopartículas com teores iguais de platina e níquel: 1Pt:1Ni

Por fim, foram sintetizadas nanopartículas com quantidades iguais de platina e níquel, ou seja, há um átomo de platina para cada átomo de níquel, 1Pt:1Ni. As nanopartículas coloidais foram analisadas por ICP (Tabela 5), mostrando

que a composição atômica esperada é semelhante àquela obtida experimentalmente.

Tabela 5. Teor metálico (% atômica) nas nanopartículas bimetálicas coloidais de 1Pt:1Ni determinado por ICP e XRD. O valor nominal é mostrado para comparação.

Razão molar de precursor Pt:Ni	% Pt (Nominal)	% Pt (ICP)	% Pt (XRD*)
1:1	50	51,8 ± 1,2	56,3 ± 0,7

\*Estimado pela lei de Vegard utilizando a posição do pico (111).

As análises por XRD mostraram o padrão de difração da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da liga randomicamente ordenada (Figura 22).

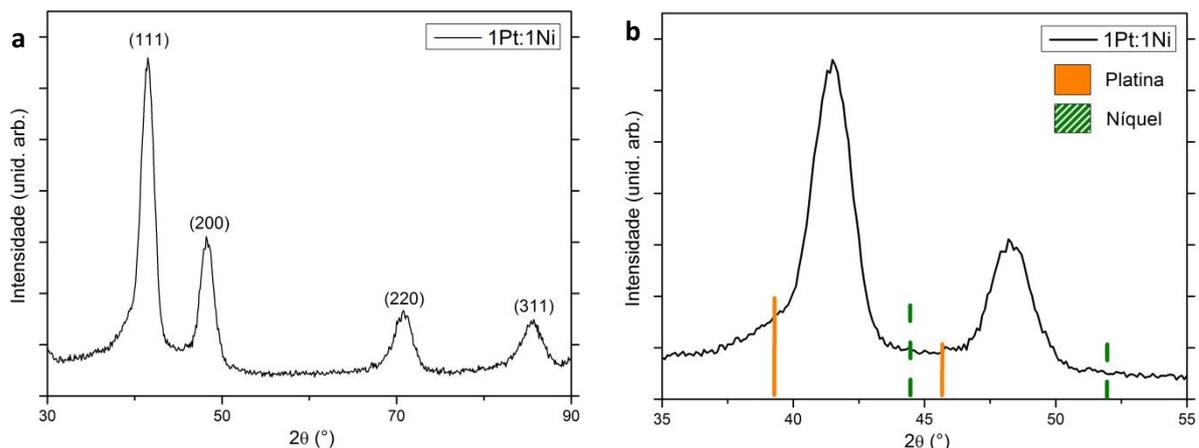


Figura 22. Padrão de XRD para as nanopartículas bimetálicas coloidais de (a) 1Pt:1Ni e imagem ampliada (b) dos picos de difração (111) e (200), onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.

Por meio da lei de Vegard<sup>45</sup>, a composição média dos cristalitos foi de Pt<sub>56</sub>Ni<sub>44</sub>, ligeiramente diferente do esperado pelo valor nominal (Tabela 5).

Em comparação aos valores obtidos por XRD e ICP (Tabela 5), observa-se que existe uma diferença de composição entre as técnicas, no entanto, essa diferença é muito menor comparativamente ao caso 1Pt:2Ni.

A amostra coloidal 1Pt:1Ni foi caracterizada por TEM (Figura 23a), fornecendo um tamanho médio de 6,2 ± 0,7 nm, com polidispersidade de 12%. A técnica de HAADF-STEM (Figura 23b e 23c) mostrou que não há distribuição

desigual entre átomos nas partículas, ou seja, neste caso a formação de estruturas do tipo casca-carço é improvável, assim, assume-se a presença de uma liga verdadeira.

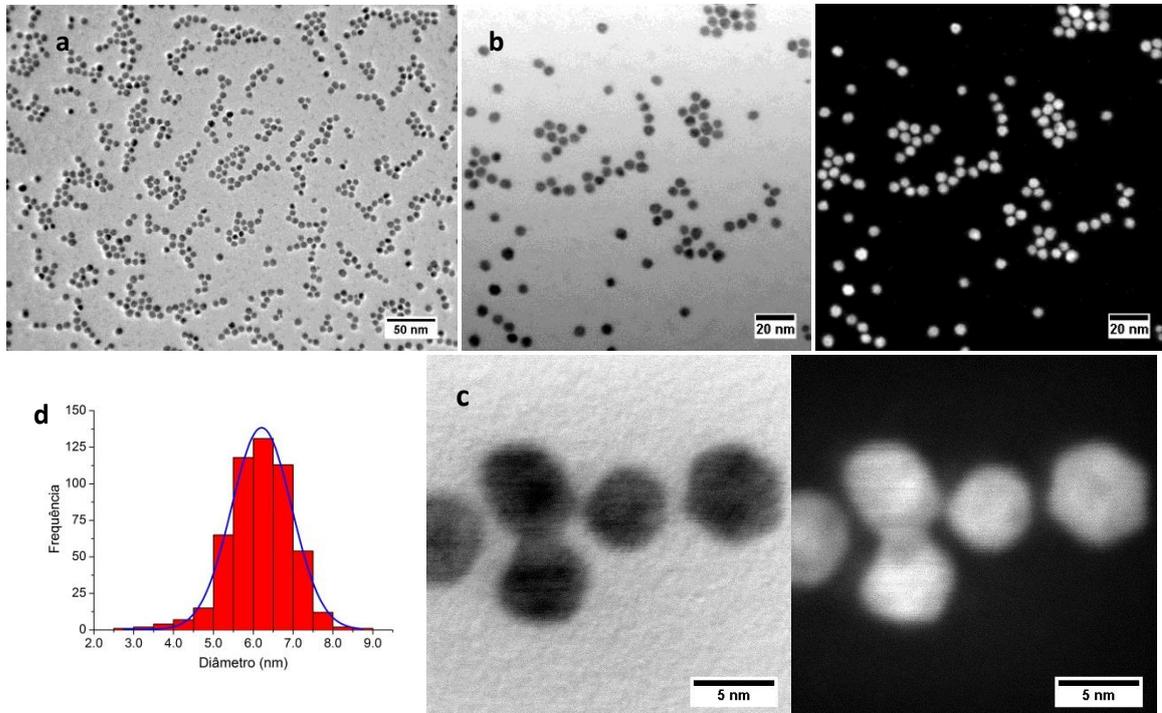


Figura 23. (a) Imagens das nanopartículas coloidais de 1Pt:1Ni obtidas por TEM; (b) Imagens das nanopartículas coloidais 1Pt:1Ni obtidas por HAADF-STEM; (c) Imagem ampliada das nanopartículas mostradas em b; (d) Distribuição de tamanhos das nanopartículas coloidais 1Pt:1Ni, obtida por TEM.

Portanto, a fim de ressaltar a real proporção dos metais nas amostras coloidais e não apenas o obtido pelas espécies detectáveis por difração, estas foram nomeadas de acordo com a composição molar mínima dada por ICP, que é praticamente a mesma relação molar entre os precursores metálicos adicionados à síntese.

## 4.2. Obtenção de nanocatalisadores suportados e remoção de ligantes por calcinação

Em catálise o suporte não possui apenas o papel de ser um substrato para a deposição das nanopartículas ativas cataliticamente, mas também desempenha um papel fundamental no mecanismo reacional, seja atuando como um agente catalítico ou como um estabilizador da fase metálica dispersa. Dessa forma, a escolha de um suporte adequado é fundamental para um bom desempenho catalítico. Aqui, com o objetivo de estudar o comportamento das nanopartículas obtidas, sua atividade e estabilidade, foram utilizados três suportes distintos:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .

Diversas técnicas para a deposição das nanopartículas sobre o suporte têm sido descritas, sendo que a impregnação úmida foi a técnica de deposição utilizada no presente trabalho, conforme descrito nos itens 3.2.2.1 e 3.2.2.2.

Como mencionado, a remoção dos agentes protetores se faz uma etapa essencial para a ativação da fase metálica na superfície do catalisador. Dentre os métodos mais populares para remoção de ligantes estão os tratamentos térmicos. A calcinação, o método utilizado neste trabalho, consiste na queima dos ligantes a temperaturas moderadas e é um método bastante utilizado para nanopartículas bimetalicas, sendo descrito na literatura como eficaz na remoção dos ligantes de nanopartículas de PtNi.<sup>46</sup>

Desejando-se compreender o desempenho das nanopartículas bimetalicas em função da sua composição química, as amostras 1Pt:2Ni, 1Pt:1Ni e 2Pt:1Ni foram suportadas em  $\text{SiO}_2$ , que conforme mencionado é considerado um suporte neutro. Da mesma forma, para entender como o desempenho de uma mesma nanopartícula é afetado pelo tipo de suporte utilizado, a amostra 1Pt:1Ni foi suportada em três diferentes suportes:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , conforme o esquema da Figura 24.

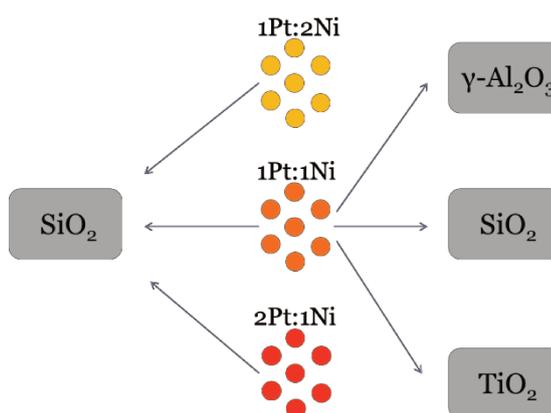


Figura 24. Esquema da obtenção dos diversos catalisadores suportados estudados nesse trabalho.

As nanopartículas foram impregnadas na concentração de aproximadamente 3% (m/m). Todas as amostras suportadas apresentaram aparência uniforme e coloração acinzentada após secagem. Na Tabela 6, estão apresentados os valores experimentais obtidos por XRF, que confirmam que as amostras suportadas possuem teor metálico condizente com o esperado. Para as amostras obtidas, o símbolo “/” foi utilizado para indicar quando as nanopartículas estão depositadas sobre o suporte indicado.

Tabela 6. Teor metálico nas nanopartículas bimetálicas de PtNi suportadas.

<b>Amostra</b>	<b>% Metal Total XRF (m/m)</b>	<b>% Pt (XRF) (mol/mol)</b>
1Pt:2Ni/SiO <sub>2</sub>	2,6	31
1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub>	2,9	47
2Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub>	3,4	60
1Pt:1Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	47
1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub>	3,0	50

Após a impregnação, os catalisadores foram analisados por XRD para avaliar a integridade do cristalito (Figura 25). Observou-se que não houve aglomeração das nanopartículas, que no caso poderia ser caracterizado por um

possível crescimento no tamanho do cristalito exibido e evidenciado pelo estreitamento do pico de difração.

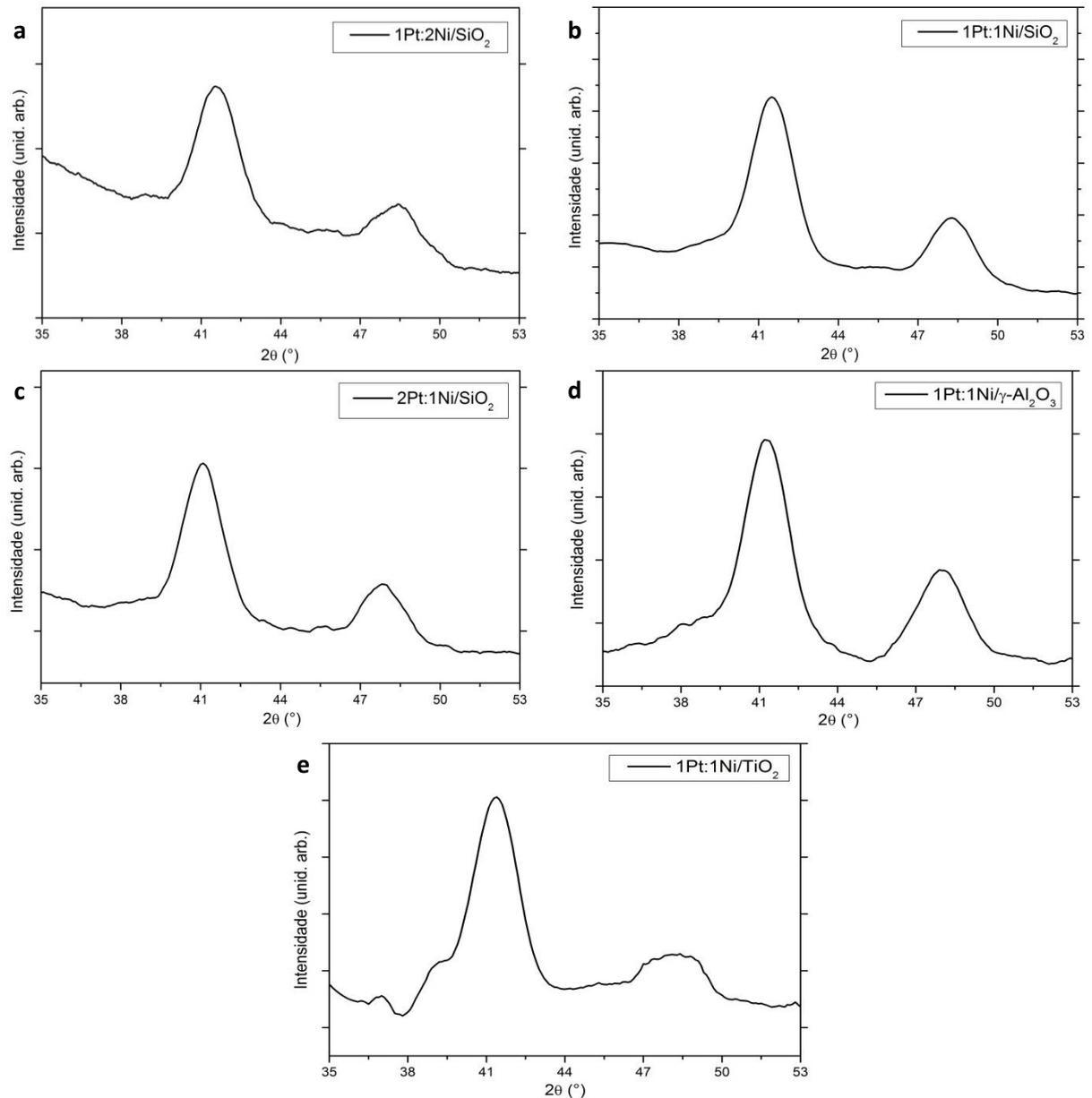


Figura 25. Padrões de XRD para as nanopartículas bimetálicas suportadas (a) 1Pt:2Ni/SiO<sub>2</sub>, (b) 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>, (c) 2Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>, (d) 1Pt:1Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (e) 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub>, imagens ampliadas dos picos de difração (111) e (200).

Da mesma forma, a lei de Vegard mostrou que a composição da liga suportada não é significativamente diferente daquela da nanopartícula coloidal utilizada em cada caso (Tabela 7). Portanto, assume-se que as nanopartículas suportadas não sofreram modificações expressivas decorrentes do processo de

impregnação úmida. Esse é um bom indício de que o preparo de catalisadores a partir de nanopartículas pré-formadas realmente permite desprezar as considerações de como se dá a formação da fase metálica sobre o suporte, que são dependentes das interações metal-suporte em métodos de preparo convencionais.

Tabela 7. Teor metálico nas nanopartículas bimetálicas de PtNi suportadas.

<b>Amostra</b>	<b>% Pt (XRD*) coloidal</b>	<b>% Pt (XRD*) impregnada</b>	<b>Desvio relativo (%)</b>
1Pt:2Ni/SiO <sub>2</sub>	52,8	53,1	0,6
1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub>	56,3	55,0	-2,3
2Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub>	64,2	63,9	-0,5
1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,3	57,9	2,8
1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub>	56,3	56,9	1,1

\*Estimado pela lei de Vegard utilizando a posição do pico (111).

A etapa seguinte do preparo consiste na calcinação do catalisador suportado, que objetiva a eliminação dos ligantes provenientes da síntese coloidal da superfície das nanopartículas. Essa é uma etapa crítica na obtenção dos nanocatalisadores, pois pode levar a sinterização das nanopartículas, mudar sua estrutura e, considerando-se nanopartículas bimetálicas, sua composição, devido à possível segregação de um dos componentes metálicos.

Para que ocorra a saída da maior parte dos ligantes sem dano à integridade das nanopartículas, foram determinadas as condições favoráveis para a calcinação através de ensaios por TGA. Por meio dessa técnica é possível verificar a temperatura em que o evento de oxidação da matéria orgânica é observado, em geral um evento exotérmico. Inicialmente, o ensaio termogravimétrico foi realizado conforme descrito na literatura por Stamenkovic e colaboradores<sup>46</sup>, onde relatou-se que a temperatura de 200 °C era suficiente para a remoção dos ligantes. No entanto, as queimas dos ligantes isolados, oleilamina e ácido oleico, revelaram que a temperatura de 200 °C não é suficiente para que ocorra a queima do conteúdo carbônico dessas espécies. Na Figura 26, estão mostrados os resultados dos ensaios por TGA para a queima dos ligantes isolados.

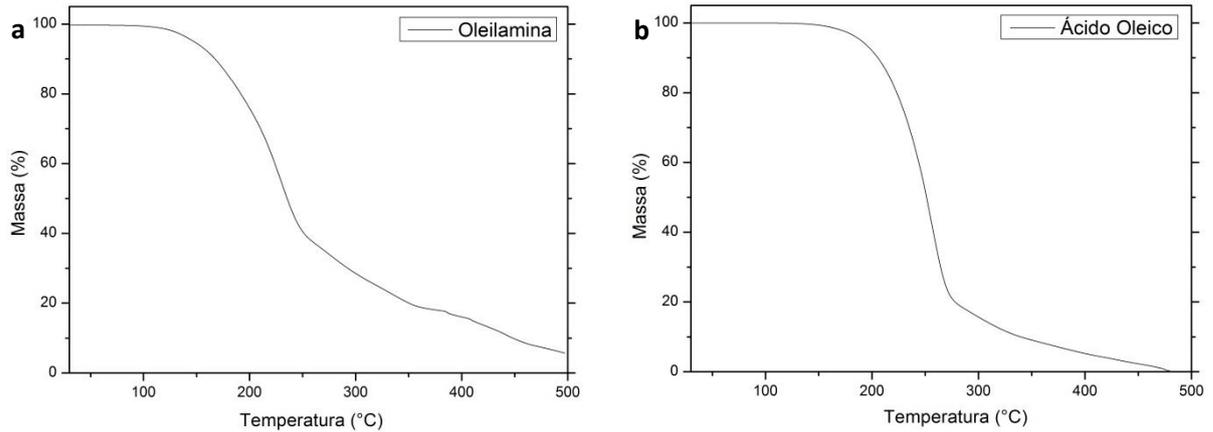


Figura 26. Ensaio de calcinação por TGA dos ligantes livres (a) oleilamina e (b) ácido oleico.

Para fins comparativos, foram realizados dois ensaios por TGA da amostra 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>, sendo que em um primeiro ensaio a amostra foi submetida à calcinação a 200 °C até o momento em que não se observou mais a perda de massa da amostra, no caso, 3 h de patamar isotérmico a 200 °C foram necessárias; em um segundo ensaio a amostra foi submetida a calcinação a 300 °C, que segundo os dados obtidos pela queima dos ligantes isolados deve ser suficiente para queima da maior parte do conteúdo carbônico da amostra, também permanecendo em patamar isotérmico a 300 °C até que a perda de massa fosse desprezível, nesse caso, 2 h foram necessárias (Figura 27).

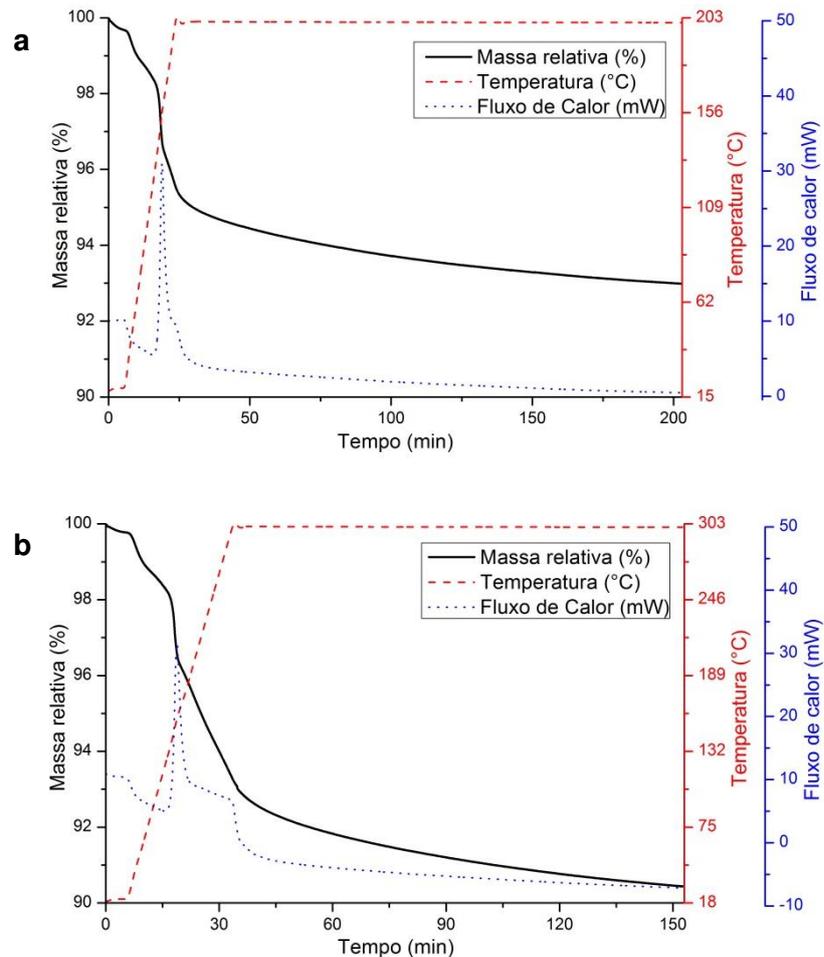


Figura 27. (a) Calcinação a 200 °C por 3 h da amostra impregnada 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>; (b) Calcinação a 300 °C por 2 h da amostra impregnada 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>.

Após a calcinação, as amostras foram analisadas por IR. Essas análises foram realizadas com o objetivo de identificar a presença residual de ligantes na superfície das nanopartículas desses catalisadores. Uma vez que a concentração de ligantes nas amostras deve ser pequena, principalmente pelo fato de a carga metálica impregnada ser pequena, os picos característicos mostraram-se pouco intensos.

Na Figura 28, são mostrados os espectros no FTIR para as amostras calcinadas e a amostra impregnada como referência; em ampliação da região entre 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup> estão os picos a 2925 e 2854 cm<sup>-1</sup>, referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico de grupos ν(CH<sub>2</sub>), respectivamente, específicos do grupo oleil de ambos os agentes protetores: oleilamina e ácido oleico.<sup>33</sup> Observa-se que é possível identificar os picos mencionados na amostra calcinada a 200 °C, no entanto, para a amostra calcinada a 300 °C estes picos são muito pouco intensos, o

que pode ser um indicativo de que os ligantes não são completamente removidos a 200 °C, como inicialmente avaliado com base na TGA.

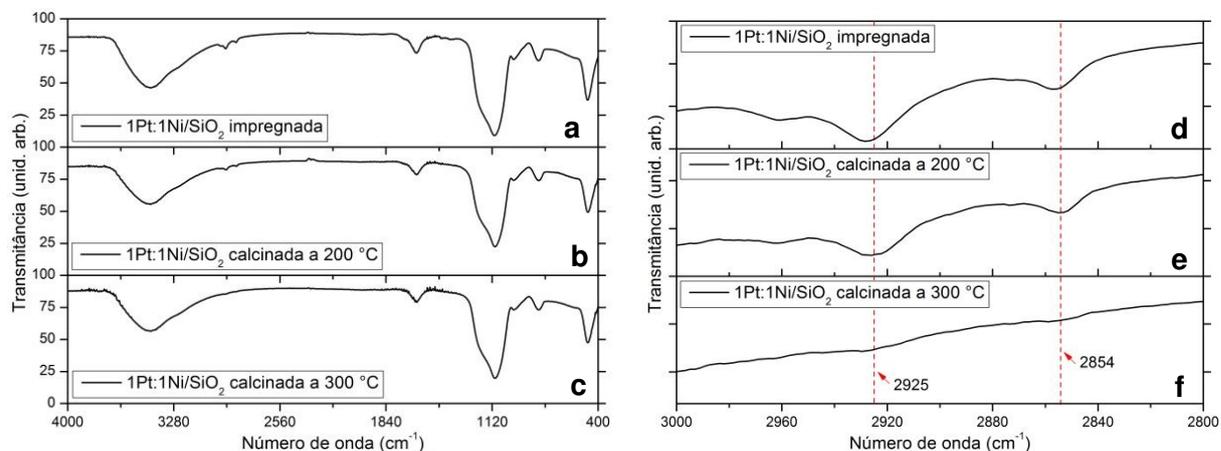


Figura 28. (a) Espectros no FTIR obtidos para as amostras 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> (a) impregnada, (b) calcinada a 200 °C por 3 h e (c) calcinada a 300 °C por 2 h; (d), (e) e (f) mostram o detalhe da região entre 3000 e 2800 cm<sup>-1</sup> dos espectros.

Complementarmente, a técnica de XRD mostrou que não houve sinterização em nenhuma das duas amostras, como também evidenciou uma variação na composição média das nanopartículas, na direção do empobrecimento em níquel, quando comparado com a amostra impregnada somente (Figura 29). Nota-se que os picos de difração nas amostras calcinadas se deslocam na direção do padrão de platina metálica, isto pode ser interpretado como uma saída de níquel da liga, que no caso parece ser facilitado pela atmosfera oxidante. Por ter potencial padrão de redução menor do que a platina, o níquel é mais facilmente oxidado, podendo migrar para a superfície da nanopartícula formando espécies NiO<sub>x</sub>, não detectadas por XRD. Também é possível observar um certo alargamento dos picos de difração nas amostras calcinadas, que pode ser interpretado como uma diminuição no tamanho do cristalito, devido à saída de níquel da liga e/ou uma distribuição de composição química mais heterogênea tanto radial (numa mesma partícula), como entre partículas. É importante notar que comumente a estimativa do tamanho médio dos cristalitos de tamanho nanométrico pode ser obtida pela largura a meia altura dos picos de XRD. Contudo, a presença de microdeformações, e no caso de nanoligas, de heterogeneidade de composição química, seja entre as partículas (partículas com diferentes composições) ou em uma mesma partícula

(distribuição não homogênea de composição ao longo do raio da partícula), também podem levar ao alargamento dos picos de difração.

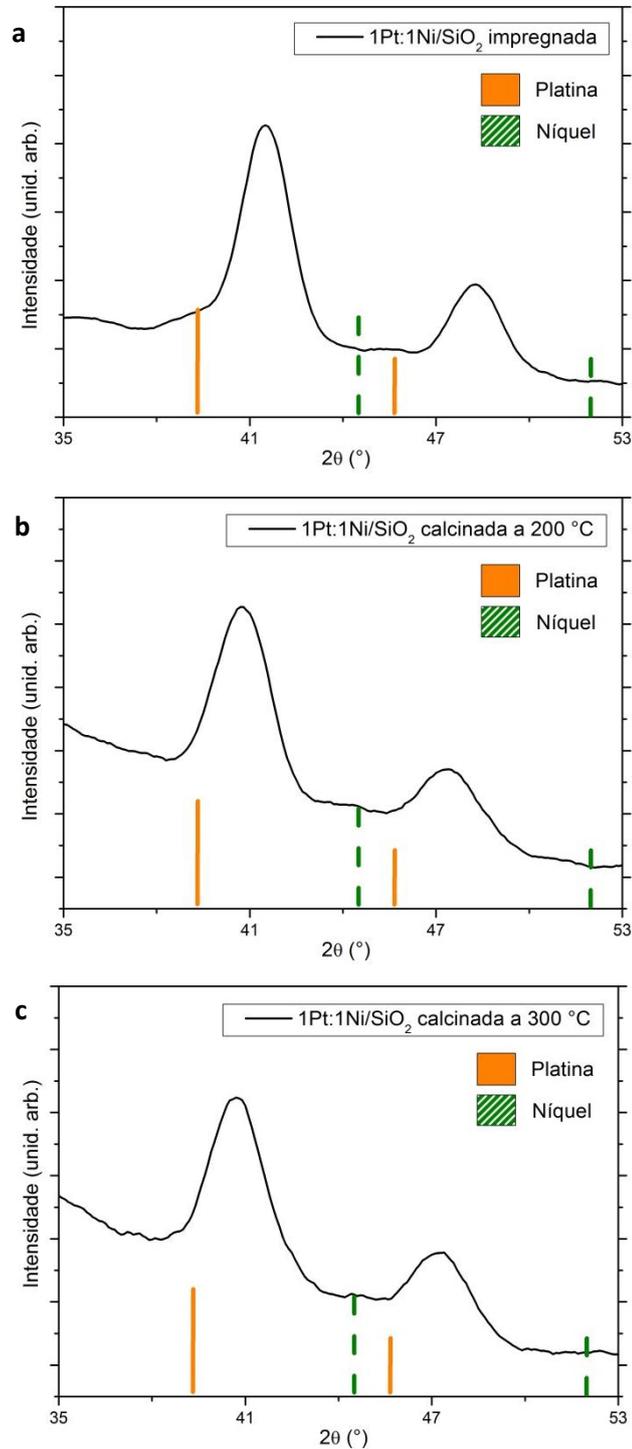


Figura 29. Padrões de XRD para as amostras 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> (a) impregnada, (b) calcinada a 200 °C por 3 h e (c) calcinada a 300 °C por 2 h, imagens ampliadas dos picos de difração (111) e (200).

Se a lei de Vegard for utilizada para determinar a composição média do cristalito nessas nanopartículas, nota-se que tanto a amostra calcinada a 200 °C como a amostra calcinada a 300 °C exibem uma composição média semelhante e mais enriquecida em platina do que a composição da amostra impregnada (Tabela 8).

Tabela 8. Teor metálico nas nanopartículas bimetálicas de PtNi suportadas.

<b>Amostra</b>	<b>% Pt (XRD)*</b>
1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> impregnada	55,0
1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> calcinada a 200 °C	69,5
1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub> calcinada a 300 °C	70,8

\*Estimado pela lei de Vegard utilizando a posição do pico (111).

Considerando-se os resultados obtidos para a amostra 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>, todas as demais amostras foram calcinadas nas condições otimizadas de queima a 300 °C em patamar isotérmico por 2 h.

Na Tabela 9, estão mostradas as estimativas pela lei de Vegard da composição média dos cristalitos para todas as amostras calcinadas a 300 °C em comparação aos teores nominais correspondentes. Inicialmente, observa-se que as composições relativas de platina presentes nas amostras calcinadas são semelhantes entre si.

Se observarmos a porcentagem de níquel segregado nos três catalisadores suportados em SiO<sub>2</sub> com relação ao valor nominal, nota-se que se o teor de níquel na nanopartícula é grande, a quantidade de espécies de níquel segregadas é maior após a calcinação; já no sentido oposto, quando o teor de níquel é pequeno, a segregação de espécies de níquel é menor. Apesar disso, a composição média final do cristalito não é diferente entre as três amostras, mostrando que pode existir uma diferença de migração das espécies de níquel em função da composição relativa da nanopartícula inicial.

Por outro lado, observando-se o comportamento das nanopartículas 1Pt:1Ni suportadas nos três diferentes suportes, não é evidenciado uma diferença considerável nas porcentagens de níquel segregado, ou seja, a natureza do suporte

não tem um impacto significativo na composição final da nanopartícula após o processo de calcinação.

Tabela 9. Teor metálico nas nanopartículas bimetálicas de PtNi suportadas e calcinadas a 300 °C em patamar isotérmico por 2 h.

<b>Amostra</b>	<b>% Pt (Nominal)</b>	<b>% Pt (XRD*) Calcinada</b>	<b>% Ni segregado</b>
1Pt:2Ni/SiO <sub>2</sub>	33	71,0	57
1Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub>	50	70,8	42
2Pt:1Ni/SiO <sub>2</sub>	67	68,9	6
1Pt:1Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	71,0	42
1Pt:1Ni/TiO <sub>2</sub>	50	67,9	36

\*Estimado pela lei de Vegard utilizando a posição do pico (111).

A partir dos resultados até aqui apresentados é possível fazer algumas considerações em relação aos catalisadores suportados. Em primeiro lugar, a etapa de impregnação não tem impacto significativo sobre a composição e o tamanho das nanopartículas bimetálicas em relação às amostras em sua forma coloidal. Segundo, a calcinação mostrou-se eficiente para remoção da maior parte dos agentes protetores das nanopartículas, além de não causar sua sinterização. Por outro lado, essa etapa exerce influência sobre a composição da nanopartícula, evidenciada pela migração de espécies de níquel para fora da nanopartícula, como também pode causar uma pequena diminuição no tamanho do cristalito e/ou heterogeneidade na distribuição elementar, observado pelo alargamento dos picos de difração.

A partir dos dados de XRD não é possível fazer qualquer suposição sobre onde as novas espécies de níquel geradas se encontram após sua saída da nanopartícula; provavelmente estas espécies estariam formando alguma estrutura do tipo casca-carço não detectável por XRD, ou migrariam para as proximidades da nanopartícula na interface com a nanopartícula empobrecida em níquel, ou ainda, se valeriam de interações metal-suporte ficando dispersas sobre o último. Para investigar esses materiais suportados, imagens TEM-EDS foram obtidas para a amostra 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> após a impregnação das nanopartículas ao suporte (Figura

30a) e após o processo de calcinação (Figura 30b), esta técnica permite avaliar as espécies em função do elemento químico.

Como pode ser visto, as nanopartículas metálicas encontram-se bem formadas no suporte após a impregnação, sendo que o níquel está localizado majoritariamente na região de alta concentração de platina. Por outro lado, na amostra calcinada apesar de as espécies de platina se concentrarem em regiões definidas, as espécies de níquel segregam e se espalham sobre o suporte.

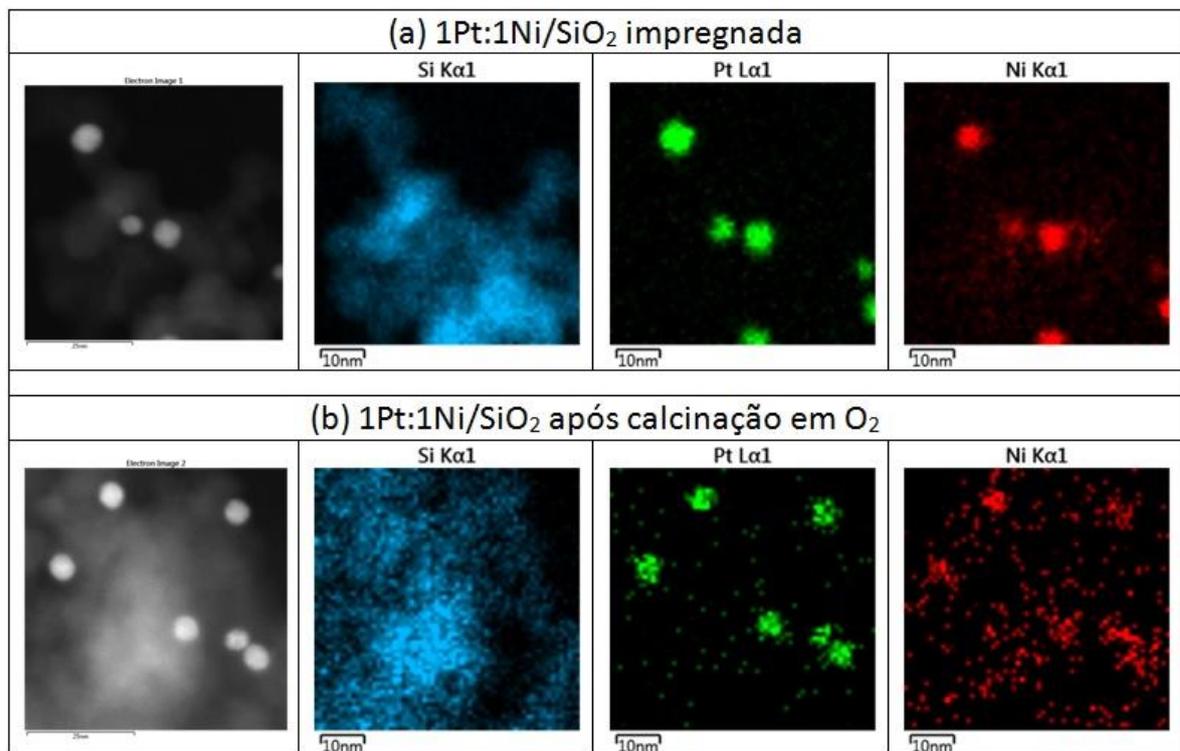


Figura 30. Imagens de TEM-EDS para a amostra 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> (a) impregnada e (b) após calcinação em atmosfera de O<sub>2</sub>.

Portanto, torna-se evidente que as nanopartículas bimetálicas suportadas são interessantes de serem estudadas quanto à sua composição química quando expostas a tratamentos térmicos. Dessa forma, o desenvolvimento de um estudo mais aprofundado sobre a estabilidade e o comportamento desses catalisadores quando são expostos a temperaturas elevadas e atmosferas reacionais diversas é um ponto de interesse neste trabalho e será melhor discutido no item 4.3.

### 4.3. Estabilidade dos nanocatalisadores suportados: efeito da atmosfera e temperatura

Mais do que um componente ativo, os catalisadores metálicos são sistemas dinâmicos complexos, que sob condições reacionais podem sofrer vários tipos de mudanças, seja na morfologia, na estrutura ou na composição química.<sup>47</sup> Em geral, o comportamento dos catalisadores heterogêneos é fortemente influenciado pela atmosfera reacional a que o sólido está exposto. As atmosferas oxidantes e redutoras são os ambientes reacionais mais utilizados na catálise, sendo úteis tanto no processo catalítico em si, como na ativação do catalisador para a reação. Os tratamentos redox, como são chamados os tratamentos feitos por meio de alternância entre as atmosferas oxidantes e redutoras, podem afetar as propriedades catalíticas, principalmente em sistemas multicomponentes.

Quando comparados aos materiais monometálicos, os catalisadores bimetálicos apresentam uma maior complexidade estrutural, onde os componentes podem apresentar várias configurações estruturais, como mencionado anteriormente no item 1.3. Essa característica pode ser modulada pela ação da atmosfera, ou mesmo pelo efeito que a temperatura exerce sobre as espécies bimetálicas, pois o fornecimento de energia pode facilitar os processos de difusão dos componentes no material. Alguns estudos recentes mostram que a estrutura de superfície de catalisadores bimetálicos, como PtFe, RhPd e PtCo podem ser modificadas através de tratamentos redox.<sup>47,48</sup>

Portanto, por meio de tratamentos de atmosfera ou térmicos adequados é possível expor certas espécies na superfície do catalisador, o que pode modular efetivamente o desempenho catalítico, como por exemplo, pelo aumento do número de sítios ativos disponíveis, permitindo a aplicação de catalisadores altamente eficientes e práticos. Essas mudanças são possíveis devido aos efeitos ligante e de estresse já discutidos previamente, que modulam as forças de adsorção e a reatividade de superfícies bimetálicas cataliticamente ativas.

Para estudar os aspectos de estabilidade, comportamento e estrutura dos nanocatalisadores suportados em função da temperatura e do ambiente reacional a técnica de XRD *in situ* foi empregada. Essa técnica foi escolhida, pois permite acompanhar uma possível sinterização das nanopartículas e também como a composição média da liga é alterada conforme o ensaio é realizado. Nesse caso, as

nanopartículas de PtNi foram avaliadas por meio de ciclos redox, isto é, atmosferas oxidantes e redutoras foram alternadas em função da temperatura. Com o objetivo de compreender melhor a influência do suporte sobre a estabilidade das nanopartículas, duas amostras foram utilizadas nesse estudo: 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> e 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura 31, mostra os padrões de XRD para 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>, especificamente a região dos picos (111) e (200) da liga. A amostra de partida corresponde ao catalisador previamente calcinado, também é mostrado o padrão de difração para a amostra impregnada para fins de comparação.

Primeiramente, é possível notar que o processo de calcinação altera a composição da liga, conforme havia sido constatado anteriormente, mas sem evidenciar crescimento das nanopartículas. É possível observar que à temperatura ambiente, a amostra calcinada apresenta o mesmo comportamento independentemente da atmosfera reacional à que está exposta, sendo que este comportamento permanece praticamente inalterado às temperaturas brandas.

A partir de 200 °C e em atmosfera de O<sub>2</sub> é possível observar que os picos da liga se deslocam ligeiramente em direção aos picos referentes à platina metálica, denotando um enriquecimento do cristalito em Pt, que nesse caso é interpretado como a saída de níquel da liga. Os picos referentes ao níquel metálico ou ao óxido de níquel, NiO, não são observados. Se a atmosfera reacional é trocada para redutora de H<sub>2</sub>, observa-se que os picos da liga se deslocam no sentido oposto, em direção aos picos do níquel, ou seja, ocorre a reincorporação do níquel ao cristalito.

Com o aumento da temperatura, a saída e a reincorporação de níquel em atmosfera oxidante e redutora, respectivamente, tornam-se mais evidentes, sendo que os deslocamentos dos picos da liga se tornam mais expressivos até a temperatura de 400 °C. Nesta temperatura, a composição média parece haver se estabilizado, ou seja, não há uma maior saída de níquel da liga com a temperatura, evidenciando o comportamento reversível das nanopartículas de PtNi suportadas para o intervalo até 500 °C.

É notável o fato de que sob atmosfera de H<sub>2</sub> e em altas temperaturas a composição do cristalito é diferente da composição da amostra inicial (calcinada) e mais próxima daquela exibida pelas nanopartículas apenas suportadas em SiO<sub>2</sub>, indicando que mesmo o níquel que havia saído da liga durante a etapa de calcinação volta a ser incorporado ao cristalito. Este resultado é bastante promissor,

uma vez que mostra a elevada resistência a sinterização dessas nanopartículas, que é uma característica de interesse para a aplicação em catálise.

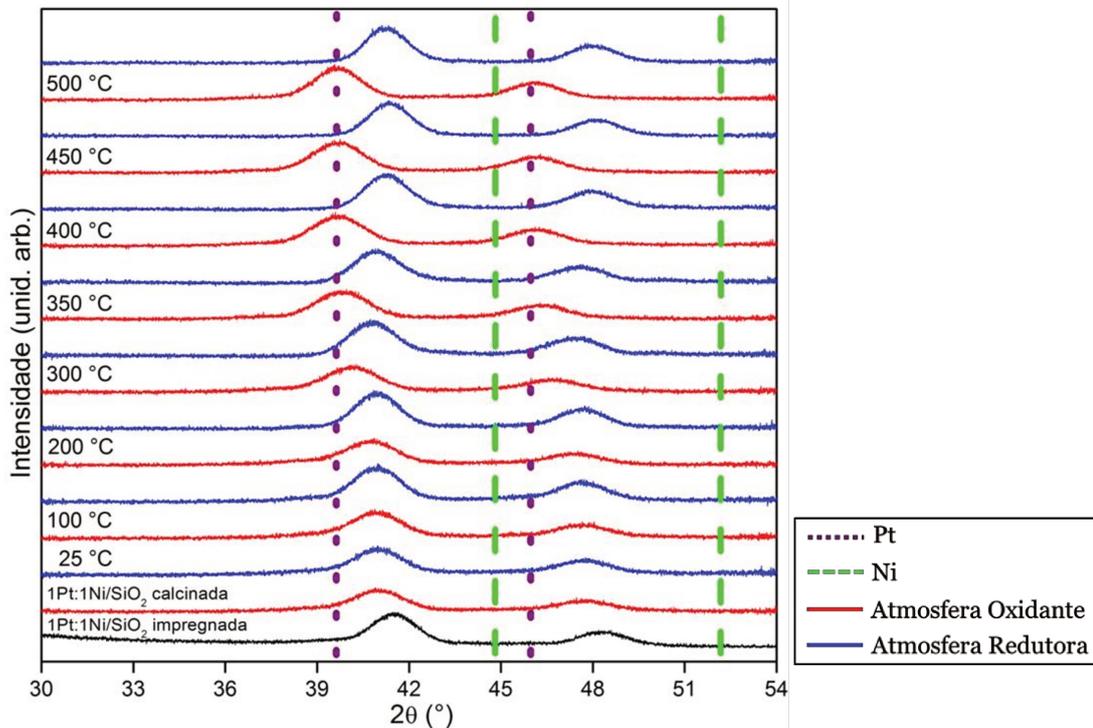


Figura 31. Padrões de XRD *in situ* para as nanopartículas 1Pt:1Ni suportadas em SiO<sub>2</sub> (1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>) em diferentes temperaturas durante os ciclos redox, sob O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>; as linhas pontilhadas e tracejadas indicam, respectivamente, as posições dos picos para Pt e Ni monometálicos.

Por outro lado, na Figura 32, são mostrados os padrões de XRD para 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde o ponto de partida também é o catalisador calcinado. Igualmente à amostra suportada em SiO<sub>2</sub>, o processo de calcinação altera a composição média da liga, mas sem evidenciar o crescimento das nanopartículas.

Até a temperatura de 200 °C, o comportamento das nanopartículas em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é muito parecido com o observado para as nanopartículas em SiO<sub>2</sub>; no entanto, a temperaturas mais altas e em atmosfera redutora o comportamento se mostra bastante diferente, com os picos da liga se deslocando muito menos em direção aos picos do níquel metálico na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se considerarmos a temperatura de 300 °C, a composição média da liga pela lei de Vegard é estimada em 25% e 24% de Ni para SiO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. No entanto, a 500 °C os valores de composição média mostram-se diferentes, com 36% e 13% de Ni para SiO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Neste caso, a  $\text{SiO}_2$  parece favorecer a reincorporação de níquel no cristalito, sendo que esse efeito é acentuado em temperaturas mais elevadas, por outro lado, a reincorporação de níquel ao cristalito parece ser pouco favorecida na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Conclui-se que há uma menor reincorporação de níquel ao cristalito da liga quando as nanopartículas encontram-se suportadas em alumina em comparação a sílica, sob as mesmas condições de atmosfera e temperatura acima de 300 °C, evidenciando uma diferença de mobilidade das espécies metálicas na superfície do catalisador. Estes dados encontram-se bem correlacionados com o observado para ligas AuCu, no trabalho de Destro e colaboradores.<sup>49</sup>

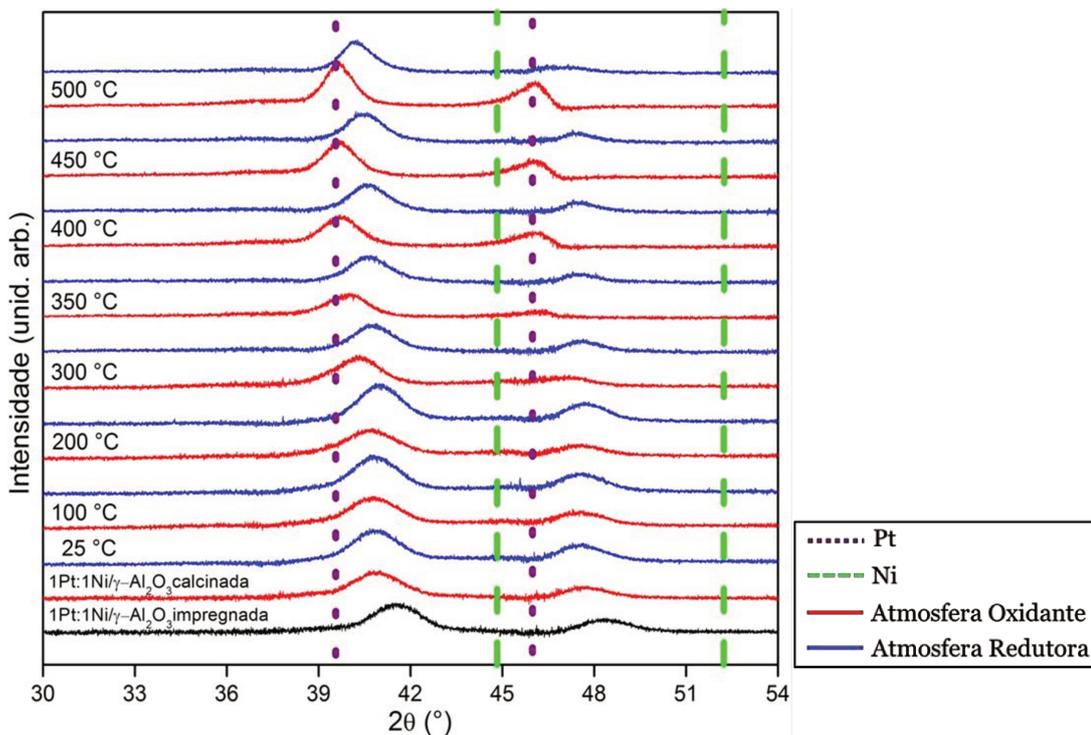


Figura 32. Padrões de XRD *in situ* para as nanopartículas 1Pt:1Ni suportadas em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1Pt:1Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) em diferentes temperaturas durante os ciclos redox, sob  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2$ ; as linhas pontilhadas e tracejadas indicam, respectivamente, as posições dos picos para Pt e Ni monometálicos.

Mu e colaboradores<sup>47</sup> também estudaram nanopartículas PtNi suportadas sobre HOPG (do inglês, *highly orientated pyrolytic graphite*), o material obtido foi submetido a tratamentos redox e avaliado por XPS. Eles observaram que após a primeira oxidação, a platina está majoritariamente em sua forma metálica ( $\text{Pt}^0$ ), por

outro lado, o níquel se encontra em sua maioria na forma oxidada,  $\text{NiO}_x$ . O ensaio de redução subsequente leva à formação de níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ). As repetições desses tratamentos indicaram uma mudança reversível no estado de oxidação do níquel, variando entre  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ni}^0$  enquanto a platina permaneceu praticamente metálica em ambos os tratamentos. Este resultado encontra-se em concordância com o que foi sugerido no presente trabalho por meio de XRD *in situ*, onde acredita-se que as espécies oxidadas de níquel não são difratadas devido ao seu pequeno tamanho ou baixo grau de cristalinidade da estrutura formada. Entretanto, após o processo de redução, não é possível concluir que nos catalisadores produzidos neste trabalho, as espécies residuais de níquel dispersas nos suportes óxidos se encontram na forma  $\text{NiO}_x$  ou formam pequenos clusters de Ni metálico, não detectáveis por XRD.

Mu também estudou nanopartículas de Ni/HOPG e observou que sob as mesmas condições de redução ( $\text{H}_2$  a 200 °C, por 2 h), o níquel nesse material permanece oxidado, porém em PtNi/HOPG, o níquel é completamente reduzido ao estado metálico. Segundo ele, esta facilidade de redução das espécies de níquel nas nanopartículas de PtNi deve estar correlacionada com a transferência de H da vizinhança dos átomos de Pt para as espécies de Ni.

Uma vez que XPS é uma técnica de análise de superfície, os resultados de Mu não podem inferir muito a respeito do núcleo da nanopartícula, o que não é verdade para a técnica de XRD, assim, é possível sugerir um modelo para a estrutura das nanopartículas durante os ensaios redox.

Portanto, acredita-se que sob atmosfera oxidante e em temperaturas elevadas, ocorra a segregação e oxidação de uma parte do níquel da liga, essas espécies oxidadas ficam na vizinhança da nanopartícula (sendo possível que o  $\text{NiO}_x$  esteja encapsulando a nanopartícula devido à baixa energia de superfície do NiO quando comparada a da Pt)<sup>47,48</sup> e/ou dispersas sobre o suporte, enquanto que a parte de níquel não segregada permanece no interior da nanopartícula na forma metálica juntamente com a platina, nesse caso, esta última não é significativamente afetada pela atmosfera oxidante, permanecendo sob a forma de platina metálica na liga.

Por outro lado, sob atmosfera redutora e em temperaturas elevadas, ocorre a redução e reincorporação de parte do níquel segregado na nanopartícula, nesse caso, a superfície da nanopartícula deve estar enriquecida em platina sendo que abaixo da superfície a liga PtNi está formada.

Em baixas temperaturas, tanto sob atmosfera oxidante ou redutora, as nanopartículas devem apresentar uma distribuição mais ou menos homogênea entre  $Pt^0$ ,  $Ni^0$  e  $Ni^{2+}$ , com quantidades mínimas de  $Pt^{2+}$ , sendo que nas superfícies expostas não prevaleça uma espécie dominante<sup>48</sup>, mas sim a mistura dessas três espécies principais.

As alterações estruturais em catalisadores bimetálicos são um assunto de grande interesse, pois podem levar tanto a mudanças na exposição de átomos e sítios na superfície da nanopartícula, ou seja, mudanças geométricas, ou mesmo uma modificação da estrutura eletrônica da liga, que pode ter grande influência sobre a atividade catalítica.

Dentro deste tema, o fenômeno de segregação deve ser considerado, pois pode ocorrer tanto em condições reacionais ou sob vácuo, acredita-se que o processo tem como força motriz a diferença de raio atômico entre as espécies que formam a nanopartícula e a energia de superfície<sup>50</sup>. Em geral, para metais com energias de superfície maiores do que a Pt, a migração da Pt para a superfície é observada, mas mesmo para um metal com energia de superfície igual ou menor do que a Pt esse fenômeno pode ocorrer se o raio atômico for suficientemente pequeno, isto devido ao efeito de estresse, mencionado anteriormente. Visto que a segregação alivia o grande estresse na estrutura da liga, há uma diminuição da energia livre total do sistema bimetálico.

A segregação em um sistema bimetálico não é necessariamente um fator indesejado, Stamenkovic e colaboradores<sup>51,52</sup> observaram um aumento significativo na atividade de eletrocatalisadores PtNi e PtCo para a reação de ORR quando as ligas estavam recobertas por uma fina camada de Pt, que no caso eram mais ativas do que a Pt pura. Aliás, os efeitos geométricos não se mostraram responsáveis pelo aumento de atividade observada na ORR, ao invés disso, a estrutura eletrônica resultante após a segregação mostrou-se ser o fator dominante.

No presente trabalho, o ponto de destaque dentro dos estudos de estabilidade realizados é a constatação de que o suporte exerce influência sobre a mobilidade das espécies metálicas e sobre a composição média de uma mesma nanopartícula pré-formada. Se considerarmos que previamente ao ensaio catalítico é realizada uma etapa de redução do catalisador, compreender como essas espécies estão formadas ao receber a corrente de alimentação do reator é um ponto bastante interessante a se investigar, com o objetivo de compreender os efeitos que

diferentes suportes têm sobre a fase metálica e como esses efeitos impactam no desempenho catalítico.

#### 4.4. Ensaio catalítico: reação de WGS

##### 4.4.1. Efeito da composição relativa da nanopartícula na atividade catalítica para WGS

Para estudar o impacto da composição da nanopartícula bimetálica na atividade catalítica para a reação de WGS, três amostras de PtNi suportadas em  $\text{SiO}_2$ , com mesmo teor metálico total, mas com composições relativas distintas de platina e níquel foram empregadas. As amostras coloidais utilizadas foram 1Pt:2Ni, 1Pt:1Ni e 2Pt:1Ni, que foram suportadas e calcinadas conforme descrito no item 4.2. As amostras previamente calcinadas foram reduzidas a altas temperaturas e sob fluxo de  $\text{H}_2$  *in situ* no reator, antes do teste catalítico.

Na Figura 33, são mostrados os resultados catalíticos da conversão de CO a  $\text{CO}_2$  para as amostras testadas em patamar isotérmico a 300, 350 e 400 °C, normalizados pelo número total de mols de metal (Figura 33a) ou pelo número de mols de Pt (Figura 33b). Inicialmente, observa-se que todas as amostras possuem atividade catalítica para WGS. Independente da temperatura e do parâmetro utilizado na normalização (número de mols total de metal ou apenas da Pt), a amostra 2Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$  é a menos ativa. Já as amostras 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$  e 1Pt:2Ni/ $\text{SiO}_2$  apresentam um comportamento interessante. Se considerarmos o número total de mols de metal, Figura 33a, a diferença entre elas se torna mais evidente apenas em 400 °C, na qual a amostra 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$  se torna a mais ativa. Se considerarmos o número total de Pt, a amostra 1Pt:2Ni/ $\text{SiO}_2$  é mais ativa em todas as temperaturas testadas. Também, em 400 °C é observada uma possível desativação da amostra 1Pt:2Ni/ $\text{SiO}_2$ , todavia para que considerações sejam feitas sobre o processo de desativação, estudos mais aprofundados deverão ser conduzidos e não serão explorados no presente trabalho.

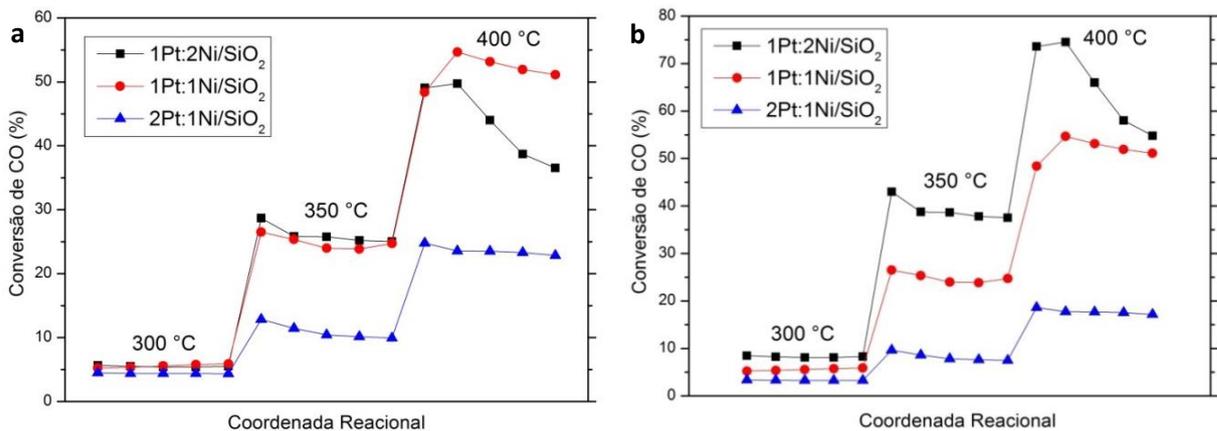


Figura 33. Conversão de CO a CO<sub>2</sub> na reação de WGS para as amostras 1Pt:2Ni/SiO<sub>2</sub>, 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> e 2Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> (a) normalização pelo número de mols total de metal, e (b) normalização pelo número de mols de Pt.

Conforme mencionado no item 4.2, após a calcinação dos catalisadores, a razão Pt:Ni média dos cristalitos é similar para as três amostras, já que o catalisador com maior teor relativo de níquel inicial (1Pt:2Ni/SiO<sub>2</sub>) tem uma maior quantidade de níquel segregada no processo de calcinação, comparada com as outras amostras (Tabela 9).

No entanto, esses catalisadores são reduzidos *in situ* previamente ao ensaio catalítico, e como já mostrado, ocorre reincorporação de níquel na nanopartícula, pelo menos parcialmente. Recentemente, Xu e colaboradores<sup>53</sup> estudaram catalisadores bimetálicos de PtNi com diferentes teores metálicos, preparados por co-impregnação e suportados em SiO<sub>2</sub>, por meio de XRD *in situ*, EPR (do inglês, *Electron Paramagnetic Ressonance*) e NMR (do inglês, *Nuclear Magnetic Ressonance*). Eles observaram que a etapa de redução leva a reincorporação de níquel nas nanopartículas de PtNi formadas, mas no caso de catalisadores com elevado teor de níquel (> 50% molar), parte do níquel segregado não é reincorporado à liga, podendo ser reduzido na forma de pequenas nanopartículas sobre o suporte ou permanecer parcialmente oxidado. Para o caso de catalisadores com baixos teores de níquel a presença de nanopartículas de níquel após a redução não foi observada.

A correlação dessas informações e estudos mais detalhados obtidos com o catalisador 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> (ver seção 4.4.2), permite conjecturar a respeito de como a fase metálica se encontra nesses catalisadores após o processo de redução. Nas

três amostras, uma parte do níquel permanece parcialmente reduzida e dispersa na superfície do suporte, assim, o teor de níquel na nanopartícula bimetálica é maior do que aquele da amostra calcinada, mas menor do que o exibido pela amostra coloidal. Com base apenas no teor inicial, esperar-se-ia que a quantidade de Ni reincorporada na liga após a redução aumentasse na sequência  $2\text{Pt}:1\text{Ni}/\text{SiO}_2 < 1\text{Pt}:1\text{Ni}/\text{SiO}_2 < 1\text{Pt}:2\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , entretanto, outros fatores podem contribuir, conforme discutido na sequência.

Su e colaboradores<sup>10</sup> investigaram a reatividade de ligas  $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ , onde  $x=0,25, 0,50$  e  $0,75$ , recobertas por uma fina camada de Pt. A adsorção de CO, O e H foram estudadas, e eles observaram que independentemente do adsorbato, a interação entre a liga e o adsorbato era enfraquecida à medida que o teor relativo de níquel era aumentado. Esse resultado foi atribuído ao deslocamento do centro da banda d para baixo; com o aumento de níquel na liga há uma contração do parâmetro de rede, que eleva o efeito de estresse de compressão (os aspectos de posição do centro da banda d foram discutidos detalhadamente no item 1.3). Portanto, o distanciamento do centro da banda d para longe do nível de Fermi causa uma diminuição de interação entre a superfície metálica e o adsorbato.

Acredita-se que o aumento de rotatividade das espécies gasosas na superfície do catalisador seja o fator de incremento da atividade catalítica, pois está em concordância com o princípio de Sabatier<sup>54</sup>, que diz que para a obtenção de uma atividade catalítica ótima, as interações entre o catalisador e o adsorbato não devem ser muito fracas ou muito fortes. No caso de interações fracas, o adsorbato não interagirá com o catalisador o suficiente e nenhuma reação será observada, todavia em situações em que a interação é muito forte, as moléculas não são dessorvidas, podendo até ser dissociadas, o que pode não ser desejado, principalmente no caso da adsorção oxidativa de CO.

É importante fazer a consideração de que a maior reatividade das ligas é atribuída aos fenômenos que se desenvolvem devido ao efeito de estresse, principalmente, uma vez que o centro de banda d do níquel metálico é mais próximo do nível de Fermi do que o da platina.

Dessa forma, é possível fazer algumas considerações a respeito da atividade catalítica observada. Primeiramente, a amostra  $2\text{Pt}:1\text{Ni}/\text{SiO}_2$  é a menos reativa, nas condições testadas, sendo que esta menor reatividade pode ser atribuída a menor reincorporação de níquel na liga, que levaria a uma menor

contração no parâmetro de rede em relação a Pt metálica, em concordância com o relatado no trabalho de Su e colaboradores<sup>10</sup>.

Já no caso dos catalisadores 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> e 1Pt:2Ni/SiO<sub>2</sub>, a estrutura eletrônica das ligas finais formadas em cada caso leva a uma maior atividade devido ao maior teor de níquel que possivelmente é reincorporado na nanopartícula bimetalica após a redução e em ambiente reacional. Entretanto, quem é o catalisador mais ativo depende de como normalizamos a conversão, por número de mols total de metal (o que inclui todas as espécies de Ni, incorporadas na liga ou dispersas no suporte) ou número de mols de Pt (que de maneira equivalente, levaria em consideração apenas as espécies metálicas que formam as nanopartículas), Figuras 33a e 33b, respectivamente. Considerando a última opção, a amostra com maior teor de Ni inicial na liga, 1Pt:2Ni/SiO<sub>2</sub> (possivelmente a amostra com maior teor de Ni na liga obtida após a calcinação-redução), é a mais ativa, o que estaria de acordo com o efeito da estrutura eletrônica discutido anteriormente. Entretanto, serão necessários mais dados experimentais para poder confirmar essa possível interpretação dos dados catalíticos.

A partir desse resultado, escolheu-se as nanopartículas coloidais de composição 1Pt:1Ni para realizar os estudos de performance em função do suporte.

#### 4.4.2. Efeito do tipo de suporte na atividade catalítica para WGSR

Para estudar o efeito do suporte na atividade catalítica foram utilizados três suportes,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>. Estes possuem diferentes características de acidez e redutibilidade, conforme discutido no item 1.5. As nanopartículas coloidais de 1Pt:1Ni que foram suportadas sobre esses óxidos correspondem a um mesmo lote, com o objetivo de que apenas o efeito do suporte seja dominante no comportamento do catalisador obtido. As amostras previamente calcinadas foram reduzidas *in situ* no reator antes do teste catalítico.

Na Figura 34 são apresentados os resultados catalíticos da conversão de CO para os catalisadores suportados. Observa-se que a atividade catalítica aumenta em todos os catalisadores conforme a temperatura é aumentada e segue a ordem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiO<sub>2</sub> < TiO<sub>2</sub>. A variação nos desempenhos reflete o papel do suporte na formação das espécies que efetivamente participam no mecanismo reacional e suas mobilidades em condições reacionais.

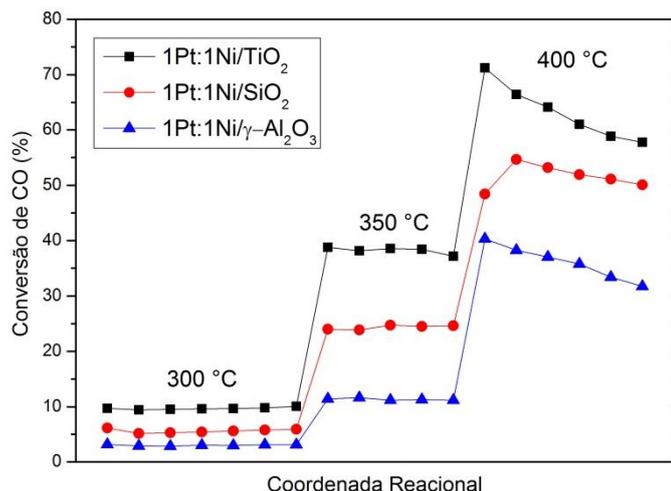


Figura 34. Conversão de CO a CO<sub>2</sub> na reação de WGS para as amostras 1Pt:1Ni/gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> e 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub>.

Como mencionado no item 1.2, os catalisadores em que tanto o metal quanto o suporte participam do mecanismo reacional são chamados de bifuncionais. Nos principais mecanismos delineados para a WGS, o papel da fase metálica é principalmente de ativadora da molécula de CO, enquanto que a fase suporte tem como função a ativação da molécula de H<sub>2</sub>O, incrementando a produção de H<sub>2</sub>.

No entanto, a fase metálica não está isolada da fase suporte, interações diversas ocorrem entre essas duas partes, sendo que a interface metal-suporte costuma ter uma reatividade incomum devido à proximidade dos sítios catalíticos. Conforme destacado anteriormente, um dos pontos importantes no presente trabalho foi a constatação de que o suporte exerce influência sobre a mobilidade das espécies metálicas e sobre a composição média de uma mesma nanopartícula pré-formada (item 4.3). Entretanto, poucas informações experimentais sobre o estado de oxidação e o grau de interação entre os átomos puderam ser obtidas pela técnicas até aqui apresentadas, o que levou a aplicação da técnica de XAFS, para entendimento desses pontos fundamentais na concepção de um catalisador otimizado.

Dessa forma, com o intuito de inferir sobre como a fase metálica se encontra em cada um dos catalisadores, ensaios de TPR *in situ* foram realizados. Para melhor compreender o efeito do suporte sobre os estados de oxidação da fase metálica, principalmente no caso do níquel, obteve-se perfis de redução da fase metálica por espectroscopia XANES.

Os ensaios de TPR foram realizados para a borda L3 da Pt. Na Figura 35, mostram-se os perfis de XANES para as amostras no estado inicial (Figura 35a) e no estado final (Figura 35b) do processo de redução em comparação com os padrões de Pt metálica e PtO<sub>2</sub>. A absorção observada na borda L3 da Pt corresponde a transição eletrônica de um elétron 2p<sub>3/2</sub> para um estado 5d desocupado.<sup>55</sup>

As amostras calcinadas (Figura 35a) apresentam perfil mais semelhante a Pt metálica do que ao PtO<sub>2</sub>, mostrando que o processo de calcinação exerce pouca influência sobre o estado de oxidação das espécies de platina presentes nos catalisadores. No final do processo de redução (Figura 35b), todas as três amostras apresentam perfil similar, no entanto, ligeiramente distinto daquele observado para a Pt metálica.

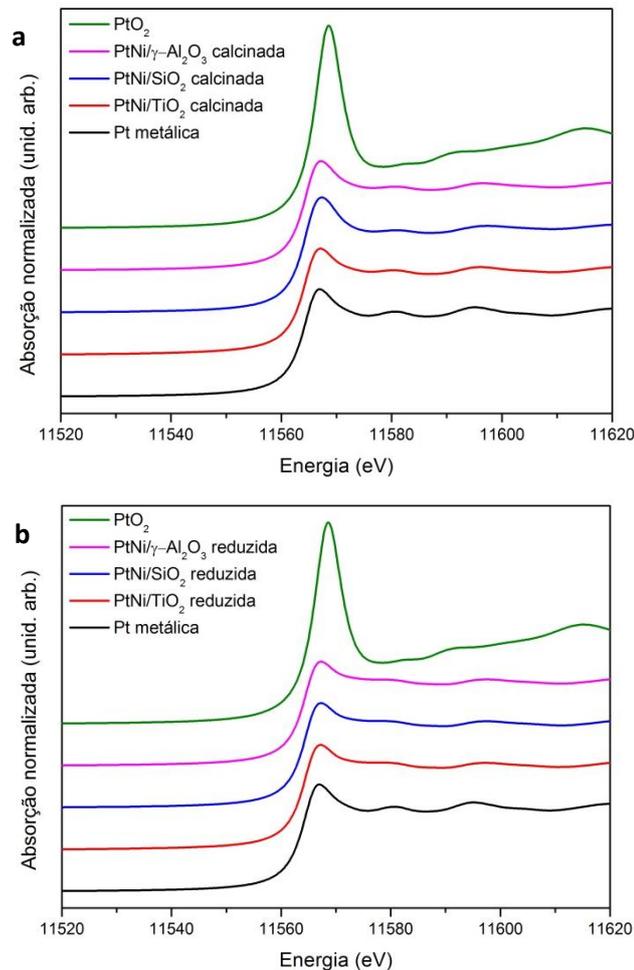
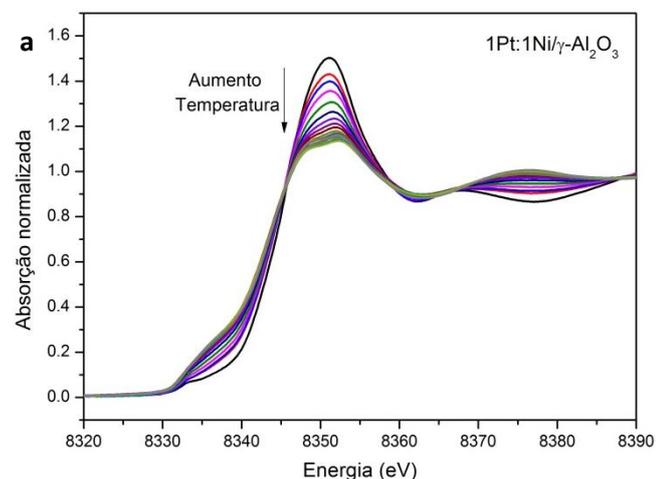


Figura 35. Perfis de XANES na borda L3 da Pt para a nanopartícula 1Pt:1Ni suportada em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> (a) calcinada e (b) ao final do processo de redução em comparação com os padrões de Pt metálica e PtO<sub>2</sub>.

Os ensaios de TPR também foram realizados para a borda K do Ni, sendo que nesse caso, estão apresentados os perfis de redução *in situ*, devido à grande diferença entre os estados de oxidação das amostras calcinada e reduzida (Figura 36). A absorção observada na borda K do Ni é referente à transição eletrônica de um elétron 1s para um estado final desocupado 3d ou 4p, geralmente essas transições estão associadas a pré-borda e a borda, respectivamente<sup>55</sup>. Em geral, a probabilidade de transição eletrônica está associada às regras de seleção de dipolo, sendo que por simetria, as transições  $s \rightarrow p$  e  $p \rightarrow d$  são permitidas, enquanto que as transições  $s \rightarrow d$  são proibidas, isso reflete na pequena intensidade da pré-borda em compostos de simetria octaédrica<sup>56</sup>.

Em primeiro lugar, observa-se a presença de um ponto isobéstico, que permite inferir que o processo de redução de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^0$  não se dá pela presença de um terceiro componente de níquel. Observa-se que todas as amostras calcinadas apresentam perfil de oxidado e que sofrem redução nas condições de TPR empregadas. O mesmo pode ser visto pela análise da pré-borda, que indica a diminuição do estado de oxidação quando esta se desloca para valores de energia menores.



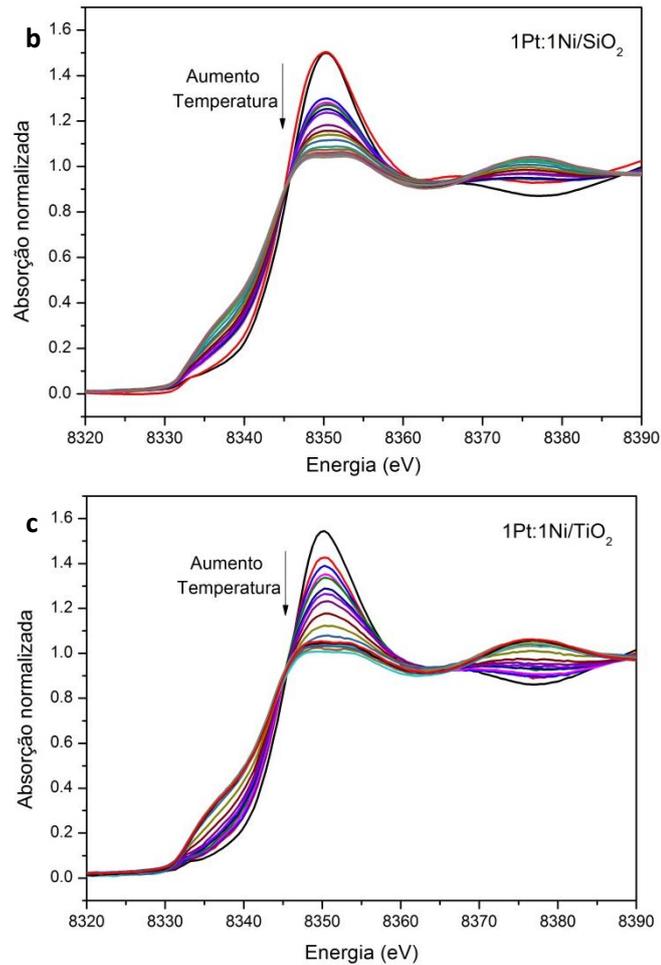


Figura 36. Perfis de XANES na borda K do Ni em TPR para a nanopartícula 1Pt:1Ni suportada em (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{SiO}_2$  e (c)  $\text{TiO}_2$ .

Na Figura 37, são comparadas as três amostras no início (Figura 37a) e ao final (Figura 37b) do processo de redução com os padrões de Ni metálico e NiO. Pela análise da linha branca é possível observar que apesar de as espécies de níquel finais encontrarem-se com estado de oxidação menor do que o exibido inicialmente, nenhum perfil é semelhante àquele exibido para o padrão de Ni metálico. Os perfis das amostras em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  diferem daquele para a amostra em  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que apresenta-se um pouco mais oxidado.

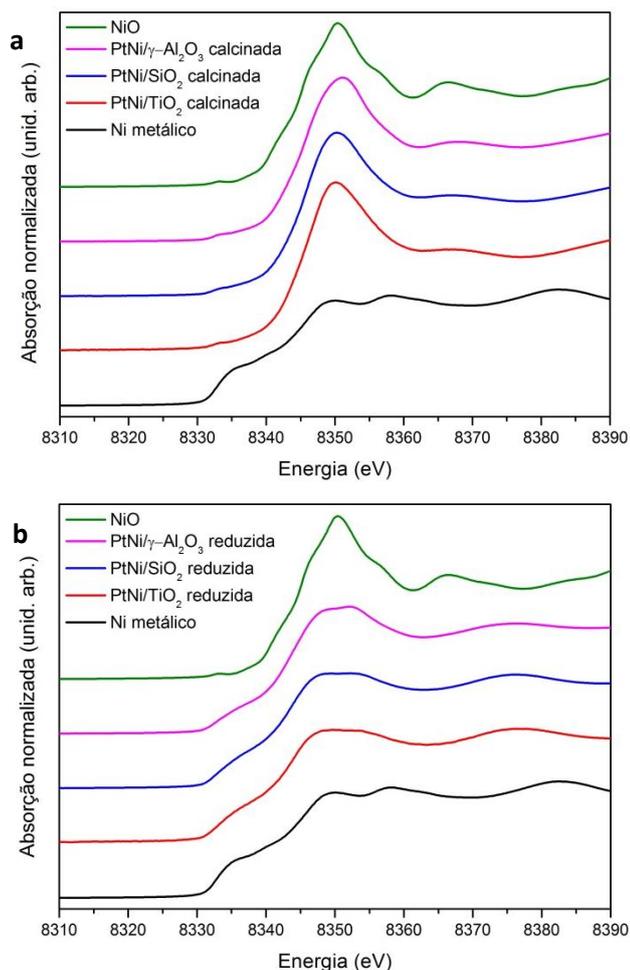


Figura 37. Perfis de XANES na borda K do Ni para a nanopartícula 1Pt:1Ni suportada em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> (a) calcinada e (b) ao final do processo de redução em comparação com os padrões de Ni metálico e NiO.

Com base nesses resultados é possível inferir que em todos os três suportes utilizados, as espécies de níquel encontram-se majoritariamente oxidadas após o processo de calcinação e majoritariamente reduzidas após o processo de redução *in situ*. Ao contrário, as espécies de platina encontram-se reduzidas mesmo anteriormente ao processo de redução em H<sub>2</sub>. No entanto, a análise mais aprofundada dos espectros XANES não é trivial e para obter mais informações sobre a interação Pt-Ni foi utilizada a técnica de EXAFS, por meio da qual resultados sobre a coordenação, vizinhança e comprimento de ligação podem ser obtidos. A fim de entender como a fase metálica se encontra em diferentes condições reacionais, foram coletados dados e realizados os ajustes para a amostra na forma coloidal, como também para os catalisadores suportados (calcinaados e reduzidos *in situ*) na borda L3 da Pt (item 4.4.2.1) e K do Ni (item 4.4.2.2), que são discutidos

separadamente, em sequência. Os valores dos ajustes obtidos estão mostrados na Tabela 10, e as oscilações dos EXAFS após extração são mostrados no Anexo A3.

Tabela 10. Resultados dos ajustes de EXAFS nas bordas L3 da Pt e K do Ni para as nanopartículas 1Pt:1Ni coloidais e catalisadores suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>, em diferentes condições, e ajustes dos padrões utilizados.

Pt L3		Ni K			
Pt metálica		NiO Padrão		Ni metálico	
S <sub>0</sub>	0.87 ± 0.04	S <sub>0</sub>	0.75 ± 0.04	S <sub>0</sub>	0.83 ± 0.03
NC (Pt-Pt)	12	NC (Ni-O)	6	NC (Ni-Ni)	12
		NC (Ni-Ni)	12		
R (Pt-Pt), Å	2.77	R (Ni-O), Å	2.08	R (Ni-Ni), Å	2.48
		R (Ni-Ni), Å	2.95		
σ <sup>2</sup> (Pt-Pt), Å <sup>2</sup>	0.005 ± 0.001	σ <sup>2</sup> (Ni-O), Å <sup>2</sup>	0.005 ± 0.001	σ <sup>2</sup> (Ni-Ni), Å <sup>2</sup>	0.006 ± 0.001
		σ <sup>2</sup> (Ni-Ni), Å <sup>2</sup>	0.006 ± 0.001		
ΔE (Pt-Pt), eV	7.67 ± 0.36	ΔE (Ni-O), eV	-3.47 ± 0.52	ΔE (Ni-Ni), eV	6.19 ± 0.32
		ΔE (Ni-Ni), eV	-4.70 ± 0.48		
Fator-R	0.011	Fator-R	0.007	Fator-R	0.007

	Pt L3		Ni K
<b>1Pt:1Ni</b>	<b>Coloidal</b>		<b>Coloidal</b>
NC (Pt-Pt)	6.08 ± 0.71	NC (Ni-Ni)	5.69 ± 0.45
NC (Pt-Ni)	3.23 ± 0.28	NC (Ni-Pt)	3.23 (def. <sup>a</sup> )
NC (Pt-O)	-	NC (Ni-O), Å	-
R (Pt-Pt), Å	2.69	R (Ni-Ni), Å	2.60
R (Pt-Ni), Å	2.61	R (Ni-Pt), Å	2.61 (def. <sup>a</sup> )
R (Pt-O), Å	-	R (Ni-O), Å	-
σ <sup>2</sup> (Pt-Pt), Å <sup>2</sup>		σ <sup>2</sup> (Ni-Ni), Å <sup>2</sup>	0.009 ± 0.001
σ <sup>2</sup> (Pt-Ni), Å <sup>2</sup>	0.008 ± 0.001	σ <sup>2</sup> (Ni-Pt), Å <sup>2</sup>	
σ <sup>2</sup> (Pt-O), Å <sup>2</sup>	-	σ <sup>2</sup> (Ni-O), Å <sup>2</sup>	-
ΔE, eV	9.42 ± 0.75	ΔE, eV	-6.11 ± 0.75
Fator-R	0.006	Fator-R	0.008

1Pt:1Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calcina	Reduzida		Calcina	Reduzida
NC (Pt-Pt)	7.62 ± 0.44	7.55 ± 0.67	NC (Ni-Ni)	5.51 ± 0.77	3.10 ± 0.43
NC (Pt-Ni)	1.32 ± 0.11	3.02 ± 0.20	NC (Ni-Pt)	1.77 ± 0.37	3.92 ± 1.03
NC (Pt-O)	0.34 ± 0.08	-	NC (Ni-O)	1.63 ± 0.72 (Ni-O <sub>1</sub> ) 4.44 ± 0.71 (Ni-O <sub>2</sub> )	2.18 ± 0.37
R (Pt-Pt), Å	2.73	2.71	R (Ni-Ni), Å	3.03	2.60
R (Pt-Ni), Å	2.65	2.62	R (Ni-Pt), Å	2.65 (def. <sup>a</sup> )	2.62 (def. <sup>a</sup> )
R (Pt-O), Å	2.01	-	R (Ni-O), Å	2.18 (Ni-O <sub>1</sub> ) 2.03 (Ni-O <sub>2</sub> )	2.05
σ <sup>2</sup> (Pt-Pt), Å <sup>2</sup>			σ <sup>2</sup> (Ni-Ni), Å <sup>2</sup>	0.013 (def.)	
σ <sup>2</sup> (Pt-Ni), Å <sup>2</sup>	0.007 ± 0.001	0.007 ± 0.001	σ <sup>2</sup> (Ni-Pt), Å <sup>2</sup>	0.004 (def.)	0.010 ± 0.001
σ <sup>2</sup> (Pt-O), Å <sup>2</sup>			σ <sup>2</sup> (Ni-O), Å <sup>2</sup>	0.005 (def. <sup>b</sup> )	
ΔE (Ni-Ni), eV			ΔE (Ni-Ni), eV	-1.16 (def.)	
ΔE (Ni-Pt), eV	10.42 ± 0.38	7.89 ± 0.59	ΔE (Ni-Pt), eV	-8.72 (def.)	-5.98 ± 1.49
ΔE (Ni-O), eV			ΔE (Ni-O), eV	-3.47 (def. <sup>b</sup> )	
Fator-R	0.001	0.004	Fator-R	0.010	0.007

<b>1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub></b>	<b>Calcinada</b>	<b>Reduzida</b>		<b>Calcinada</b>	<b>Reduzida</b>
<b>NC (Pt-Pt)</b>	7.03 ± 0.55	7.56 ± 0.69	<b>NC (Ni-Ni)</b>	2.23 ± 1.19	3.32 ± 0.50
<b>NC (Pt-Ni)</b>	1.30 ± 0.13	3.13 ± 0.20	<b>NC (Ni-Pt)</b>	1.88 ± 0.98	5.92 ± 0.94
<b>NC (Pt-O)</b>	0.79 ± 0.10	-	<b>NC (Ni-O)</b>	1.66 ± 0.81 (Ni-O <sub>1</sub> ) 3.90 ± 0.75 (Ni-O <sub>2</sub> )	0.81 ± 0.27
<b>R (Pt-Pt), Å</b>	2.72	2.71	<b>R (Ni-Ni), Å</b>	3.05	2.59
<b>R (Pt-Ni), Å</b>	2.64	2.62	<b>R (Ni-Pt), Å</b>	2.64 (def. <sup>a</sup> )	2.62 (def. <sup>a</sup> )
<b>R (Pt-O), Å</b>	2.02	-	<b>R (Ni-O), Å</b>	2.17 (Ni-O <sub>1</sub> ) 2.02 (Ni-O <sub>2</sub> )	2.02
<b>σ<sup>2</sup> (Pt-Pt), Å<sup>2</sup></b>	0.007 ± 0.001	0.007 ± 0.001	<b>σ<sup>2</sup> (Ni-Ni), Å<sup>2</sup></b>	0.008 ± 0.005	0.012 ± 0.001
<b>σ<sup>2</sup> (Pt-Ni), Å<sup>2</sup></b>			0.004 ± 0.002		
<b>σ<sup>2</sup> (Pt-O), Å<sup>2</sup></b>			0.005 (def. <sup>b</sup> )		
<b>ΔE (Ni-Ni), eV</b>	6.47 ± 0.52	7.02 ± 0.62	<b>ΔE (Ni-Ni), eV</b>	-1.38 ± 4.63	4.89 ± 0.60
<b>ΔE (Ni-Pt), eV</b>			-9.69 ± 3.39		
<b>ΔE (Ni-O), eV</b>			-3.47 (def. <sup>b</sup> )		
<b>Fator-R</b>	0.001	0.004	<b>Fator-R</b>	0.010	0.007

<b>1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub></b>	<b>Calcinada</b>	<b>Reduzida</b>	<b>1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub></b>	<b>Calcinada</b>	<b>Reduzida</b>
<b>NC (Pt-Pt)</b>	8.80 ± 0.90	7.69 ± 0.89	<b>NC (Ni-Ni)</b>	4.47 ± 0.63	5.14 ± 0.77
<b>NC (Pt-Ni)</b>	1.00 ± 0.22	3.09 ± 0.26	<b>NC (Ni-Pt)</b>	0.91 ± 0.16	3.67 ± 1.24
<b>NC (Pt-O)</b>	-	-	<b>NC (Ni-O)</b>	2.08 ± 0.44 (Ni-O <sub>1</sub> ) 5.54 ± 0.38 (Ni-O <sub>2</sub> )	-
<b>R (Pt-Pt), Å</b>	2.74	2.72	<b>R (Ni-Ni), Å</b>	3.05	2.54
<b>R (Pt-Ni), Å</b>	2.65	2.61	<b>R (Ni-Pt), Å</b>	2.65 (def. <sup>a</sup> )	2.61 (def. <sup>a</sup> )
<b>R (Pt-O), Å</b>	-	-	<b>R (Ni-O), Å</b>	2.20 (Ni-O <sub>1</sub> ) 2.03 (Ni-O <sub>2</sub> )	-
<b>σ<sup>2</sup> (Pt-Pt), Å<sup>2</sup></b>	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.001	<b>σ<sup>2</sup> (Ni-Ni), Å<sup>2</sup></b>	0.015 (def.)	0.012 ± 0.001
<b>σ<sup>2</sup> (Pt-Ni), Å<sup>2</sup></b>			0.001 (def.)		
<b>σ<sup>2</sup> (Pt-O), Å<sup>2</sup></b>			0.005 (def. <sup>b</sup> )		
<b>ΔE (Ni-Ni), eV</b>	3.93 ± 0.66	3.97 ± 0.82	<b>ΔE (Ni-Ni), eV</b>	-1.10 (def.)	-8.87 ± 1.15
<b>ΔE (Ni-Pt), eV</b>			-6.65 (def.)		
<b>ΔE (Ni-O), eV</b>			-3.47 (def. <sup>b</sup> )		
<b>Fator-R</b>	0.001	0.004	<b>Fator-R</b>	0.010	0.007

- def.<sup>a</sup>, definido de acordo com os resultados obtidos para os ajustes da amostra correspondente na borda L3 da Pt;

- def.<sup>b</sup>, definido de acordo com os resultados obtidos para o ajuste do padrão NiO.

#### 4.4.2.1. EXAFS na borda L3 da Pt

As transformadas de Fourier foram obtidas para as amostras coloidais, calcinadas e reduzidas na borda L3 da Pt. A transformada de Fourier do padrão metálico de Pt é mostrado para comparação (Figura 38a).

Inicialmente, os resultados para a amostra 1Pt:1Ni em sua forma coloidal (Figura 38b) mostraram que as espécies de platina apresentam-se com baixo estado de oxidação, uma vez que não foi necessária a inclusão de caminhos Pt-O para adequar o ajuste (Tabela 10). Como indicado, as espécies de platina coordenam-se às espécies de níquel (Pt-Ni), evidenciando a formação da liga; que também pode ser visto pela diminuição do comprimento de ligação Pt-Pt ( $d_{\text{Pt-Pt}} = 2,77 \text{ \AA}$ , para o

padrão metálico), ocasionado pelo efeito de estresse da inserção de níquel na estrutura cristalina da platina.

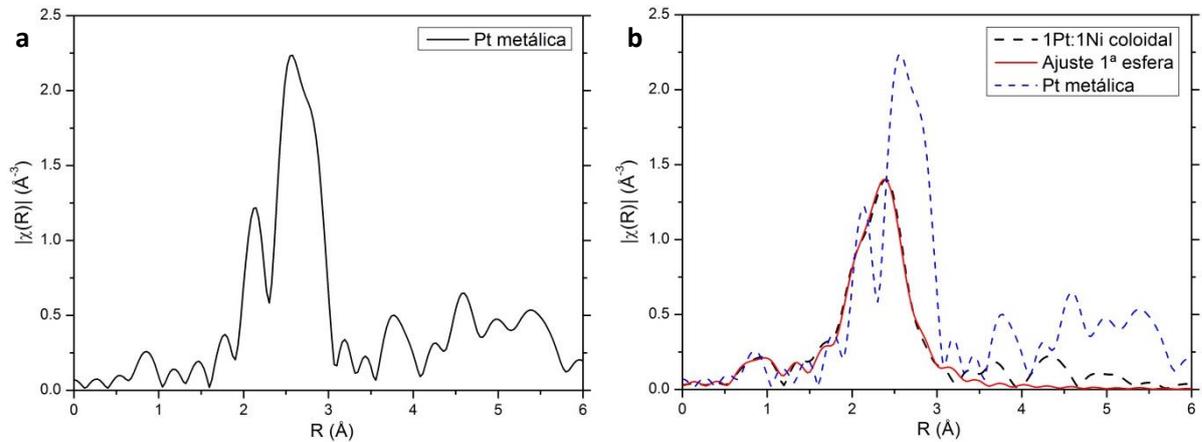
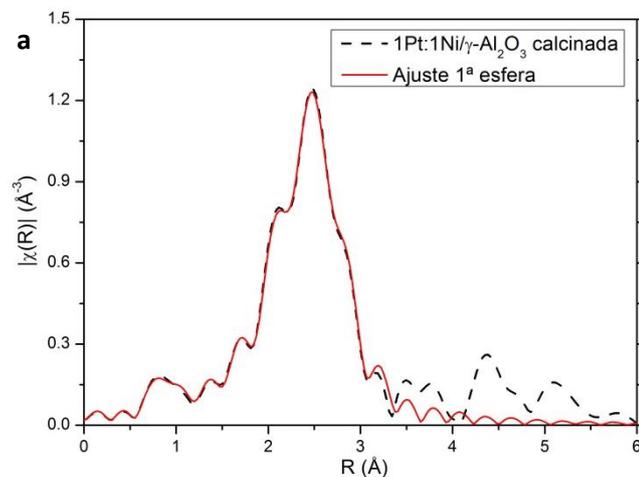


Figura 38. (a) Transformada de Fourier para o padrão de Pt metálica, e (b) Transformada de Fourier e ajustes para a amostra 1Pt:1Ni coloidal, obtidos na borda L3 da Pt.

Em contrapartida, para as amostras calcinadas (Figura 39), se faz necessária a inclusão de caminhos Pt-O, que sugerem algum grau de oxidação das espécies de platina (com exceção da amostra 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub>). Observa-se também uma diminuição no número de coordenação Pt-Ni, que deve estar associada a migração de níquel quando este está exposto à atmosfera oxidante, como discutido anteriormente.



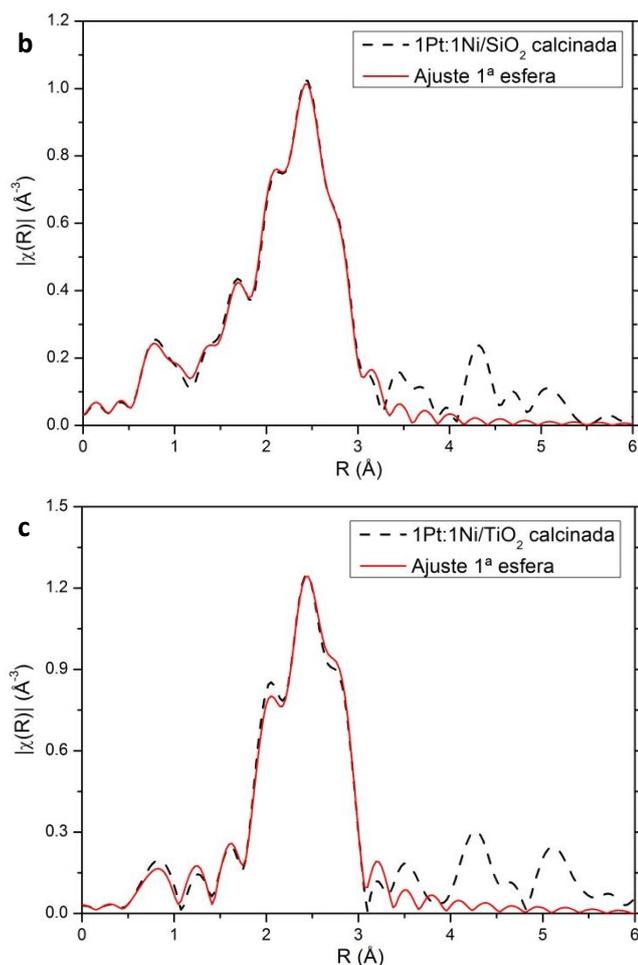


Figura 39. Transformada de Fourier e ajustes para as amostras calcinadas (a) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> e (c) 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub>, obtidos na borda L3 da Pt.

Os resultados para as amostras reduzidas *in situ* (Figura 40) revelaram que as espécies de platina são totalmente reduzidas nas condições empregadas e apresentam números de coordenação Pt-Pt ou Pt-Ni semelhantes entre si independentemente do tipo de suporte utilizado. Estes resultados ainda indicam a reincorporação de níquel na nanopartícula, denotado pelo aumento do número de coordenação Pt-Ni quando comparado às amostras calcinadas.

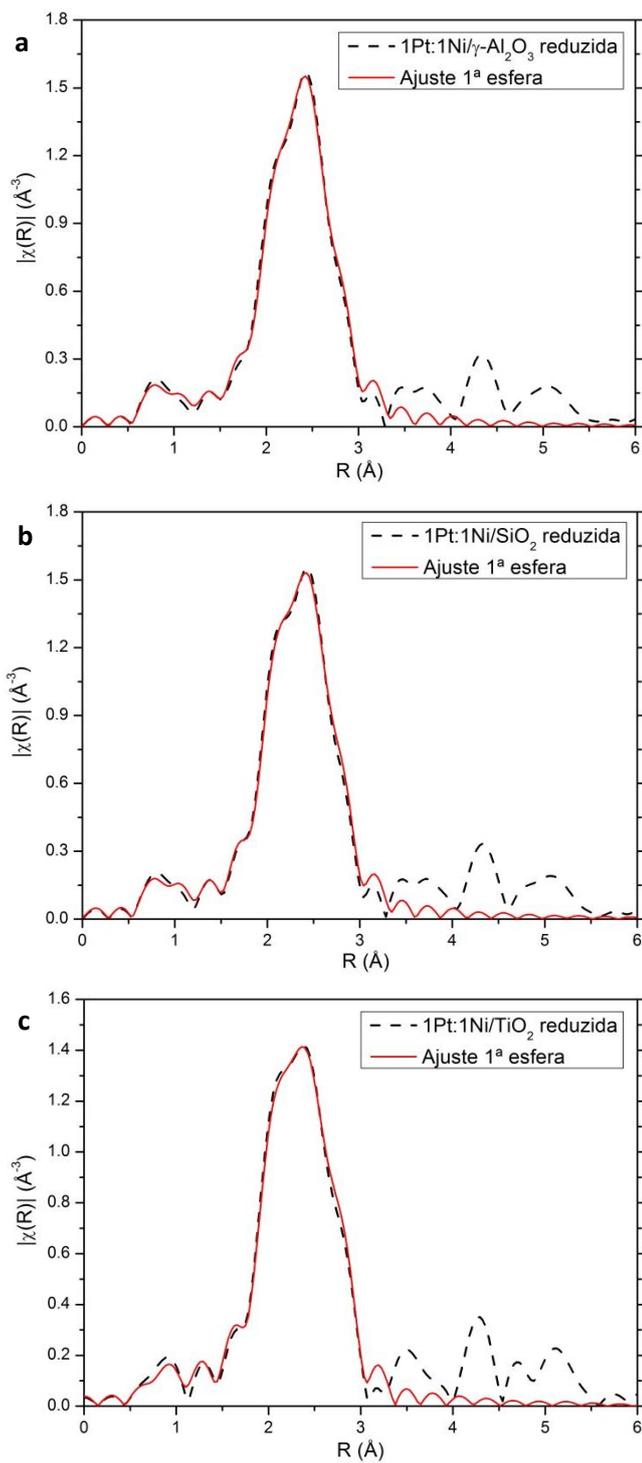


Figura 40. Transformada de Fourier e ajustes para as amostras reduzidas *in situ* (a) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$  e (c) 1Pt:1Ni/ $\text{TiO}_2$ , obtidos na borda L3 da Pt.

#### 4.4.2.2. EXAFS na borda K do Ni

As transformadas de Fourier foram obtidas para as amostras coloidais, calcinadas e reduzidas na borda K do Ni. As transformadas de Fourier dos padrões de Ni metálico e de óxido de níquel, NiO, são mostrados para comparação (Figura 41a).

Da mesma forma que os resultados obtidos na borda L3 da Pt, as espécies de níquel na amostra coloidal 1Pt:1Ni (Figura 41b) não sofrem oxidação considerável enquanto coloide, isto é evidenciado uma vez que não se faz necessário utilizar caminhos Ni-O para o ajuste dos dados (Tabela 10). A formação da liga pode ser observada pelo aumento do comprimento de ligação Ni-Ni quando comparado ao padrão metálico ( $d_{\text{Ni-Ni}} = 2,48 \text{ \AA}$ , para o padrão metálico), considerando-se que o níquel é inserido na estrutura cristalina da platina, que é um átomo maior, a distância entre átomos de níquel vizinhos deve aumentar.

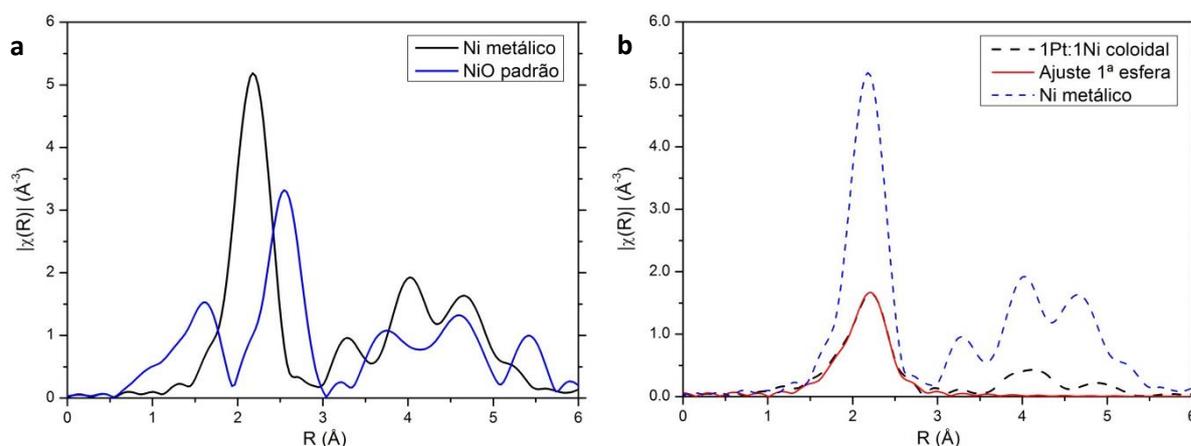


Figura 41. (a) Transformada de Fourier para os padrões de Ni metálico e NiO, e (b) transformada de Fourier e ajustes para a amostra 1Pt:1Ni coloidal, obtidos na borda K do Ni.

Já no caso das amostras calcinadas, é possível observar que a fase metálica de níquel encontra-se majoritariamente oxidada (Figura 42). Neste caso, foi necessário utilizar dois caminhos Ni-O na primeira esfera de coordenação para melhor representar a interação de espécies de níquel na liga com o oxigênio superficial (distância mais longa) e espécies de níquel oxidadas dispersas no suporte (distância mais curta); a segunda esfera de coordenação mostra as contribuições de Ni-Ni e Ni-Pt (Tabela 10). Sugere-se que a oxidação da fase

metálica deve ocorrer devido à interação das nanopartículas com o suporte e com  $O_2$  ambiente. Nota-se que em todas as amostras calcinadas os números de coordenação Ni-Pt são menores e as distâncias de ligação maiores do que os valores obtidos para a amostra coloidal; esse resultado confirma o fenômeno de segregação das espécies de níquel presentes na liga.

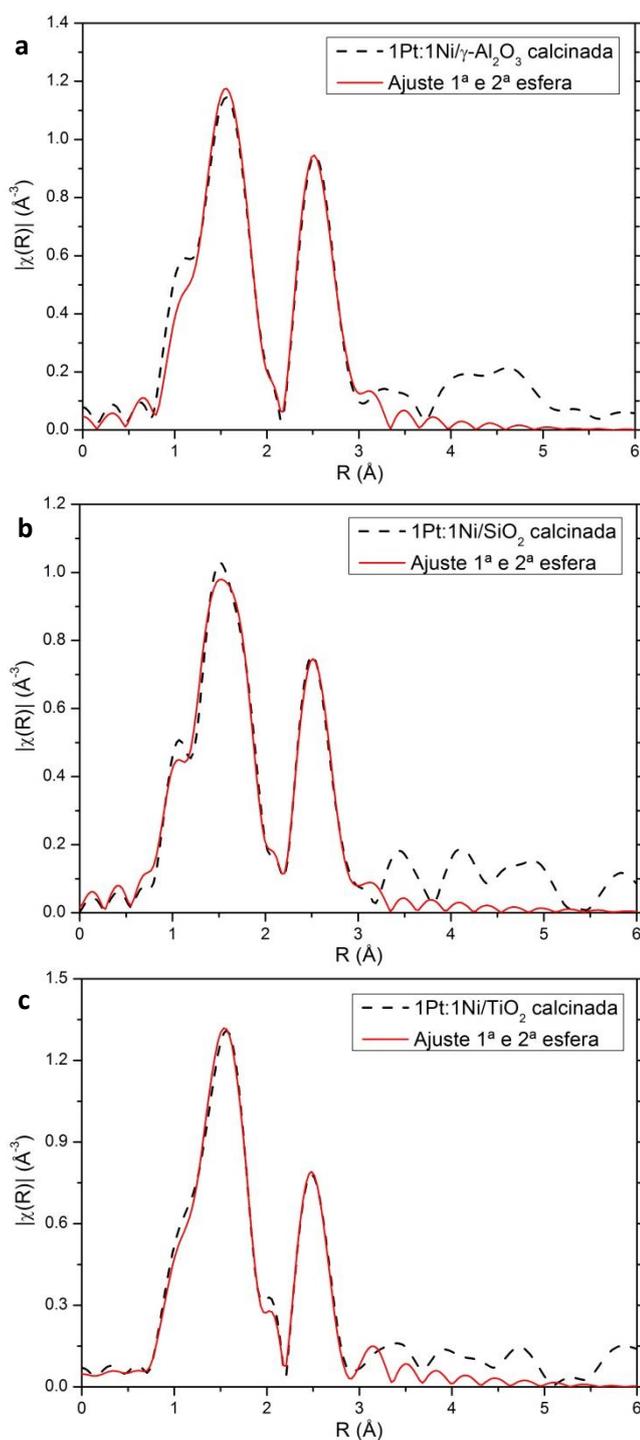
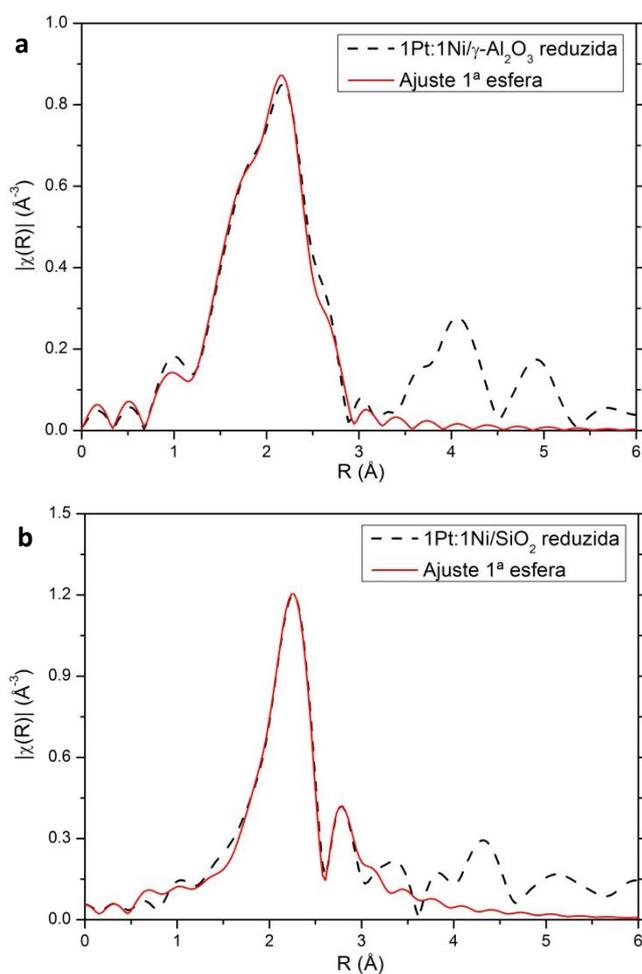


Figura 42. Transformada de Fourier e ajustes para as amostras calcinadas (a) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 1Pt:1Ni/ $\text{SiO}_2$  e (c) 1Pt:1Ni/ $\text{TiO}_2$ , obtidos na borda K do Ni.

Em sequência, os resultados de EXAFS para os catalisadores reduzidos *in situ* (Figura 43) indicam o aumento do número de coordenação para Ni-Pt (Tabela 10), evidenciando a reincorporação de níquel à liga. Além disso, o grau de redução destas espécies de níquel parece depender da natureza do suporte, como sugerido pela diferença nos números de coordenação Ni-O obtidos. As espécies mostram-se mais reduzidas como segue  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{TiO}_2$ , sendo que na amostra 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub> não se fez necessário a inclusão de caminhos do tipo Ni-O para ajustar os dados adquiridos. Isso pode estar associado à alta capacidade redox que este suporte tem, favorecendo a redução das fases suportadas.<sup>57</sup>



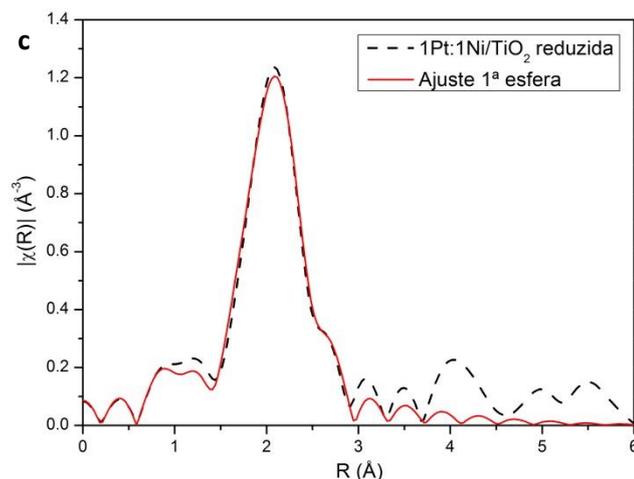


Figura 43. Transformada de Fourier e ajustes para as amostras reduzidas *in situ* (a) 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> e (c) 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub>, obtidos na borda K do Ni.

A princípio, os valores obtidos para os números de coordenação tanto na borda L3 da Pt quanto na borda K do Ni podem ajudar a inferir a respeito da estrutura exibida pelas nanopartículas reduzidas, uma vez que esse parâmetro foi deixado livre nos ajustes realizados. Segundo Toshima e colaboradores<sup>58,59</sup>, em estruturas bimetálicas 1:1 integralmente randômicas, todos os números de coordenação obtidos deveriam ser iguais entre si. Por outro lado, em estruturas segregadas, como as hetero-estruturas, os números de coordenação para M<sub>1</sub>-M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>-M<sub>2</sub> deveriam ser iguais, do mesmo modo que aqueles referentes a M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub> e M<sub>2</sub>-M<sub>1</sub> deveriam ser iguais, mas menores do que os encontrados no caso de átomos iguais. Isso deve ocorrer uma vez que nessas estruturas o número de vizinhos iguais (mesmo tipo de metal) deve ser grande, mas a vizinhança com átomos diferentes (M<sub>1</sub> diferente de M<sub>2</sub>) deve ser restrita à interface. Se uma estrutura do tipo casca-caroço fosse alcançada, em que a casca fosse composta por um elemento M<sub>1</sub> e o núcleo por um elemento M<sub>2</sub>, o número de coordenação M<sub>2</sub>-M<sub>2</sub> deveria ser maior do que os outros três, enquanto que os demais números deveriam ser semelhantes entre si.

Visto que nenhuma dessas situações mencionadas são aplicáveis às nanopartículas reduzidas *in situ* e considerando-se os demais resultados obtidos, um modelo foi proposto para conjecturar a respeito das espécies presentes nos três catalisadores (Figura 44).

Como pode ser notado, tanto na etapa de impregnação como na calcinação, as espécies de Pt presentes nos catalisadores são comparáveis, ou

seja, o suporte não exerce maior influência do que o meio reacional sobre a liga final formada nessas etapas e condições empregadas. Todavia, o mesmo não pode ser conjecturado para as espécies de níquel. Após a redução *in situ*, a influência do suporte sobre a fase metálica é observável e leva a três configurações distintas aceitáveis para os catalisadores estudados.

Nesse caso, considerando-se as nanopartículas bimetálicas, acredita-se que uma casca de platina esteja envolvendo um núcleo de PtNi, sendo que parte das espécies de níquel estão formando a liga e parte permanece sobre o suporte. As espécies de níquel dispersas no suporte (provavelmente nanopartículas muito pequenas, logo, a representação gráfica está superestimada) podem estar oxidadas e/ou reduzidas, sendo que para as espécies reduzidas estas deveriam ser o núcleo de nanopartículas de níquel com uma casca oxidada; no caso do catalisador 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub>, o níquel está completamente reduzido, fazendo ligações Ni-Ni ou Ni-Pt. Já nos demais catalisadores há uma mistura de espécies de níquel oxidadas e reduzidas. Ainda, se observarmos apenas o número de coordenação Ni-Pt, este é maior no catalisador 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>, o que permite supor que a extensão da formação da liga seja maior nesse catalisador do que nos outros dois.

Todavia, os resultados obtidos não permitem extrair claramente informações a respeito da composição média das nanopartículas após o processo de redução e sobre a homogeneidade radial da liga formada. Uma vez que EXAFS é uma técnica de observação local, dados sobre a composição química ao longo do raio da nanopartícula são enxergados como uma média. Em todas as amostras, os valores de comprimento de ligação Pt-Ni e Ni-Pt são similares e os parâmetros relacionados a vizinhança da Pt são similares. Entretanto, os dados da vizinhança do Ni não tem um padrão claro até o momento, sendo de difícil interpretação. De uma maneira global, os dados sugerem que após a redução, existe uma distribuição radial de composição, com a presença de regiões mais enriquecidas em Ni ou em Pt (distâncias Ni-Ni e Pt-Pt diferentes da distância Ni-Pt). A variação dos números de coordenação na esfera do Ni, sugere ainda que essa distribuição pode ser diferente de acordo com o suporte, o que levaria a diferentes superfícies metálicas expostas. Os dados de DRIFTS-CO (discutidos na sequência) estariam de acordo com essa suposição. Dessa forma, não é possível concluir claramente sobre a natureza das superfícies das nanopartículas, mas de uma maneira geral, os dados permitem concluir que nas amostras calcinadas, as espécies de NiO<sub>x</sub> devem migrar para a

superfície da nanopartícula e suporte, formando diferentes espécies de acordo com o suporte, enquanto que para as amostras reduzidas, parte do Ni é reincorporado às nanopartículas aumentando o teor do Ni na liga, conforme ilustrado na Figura 44.

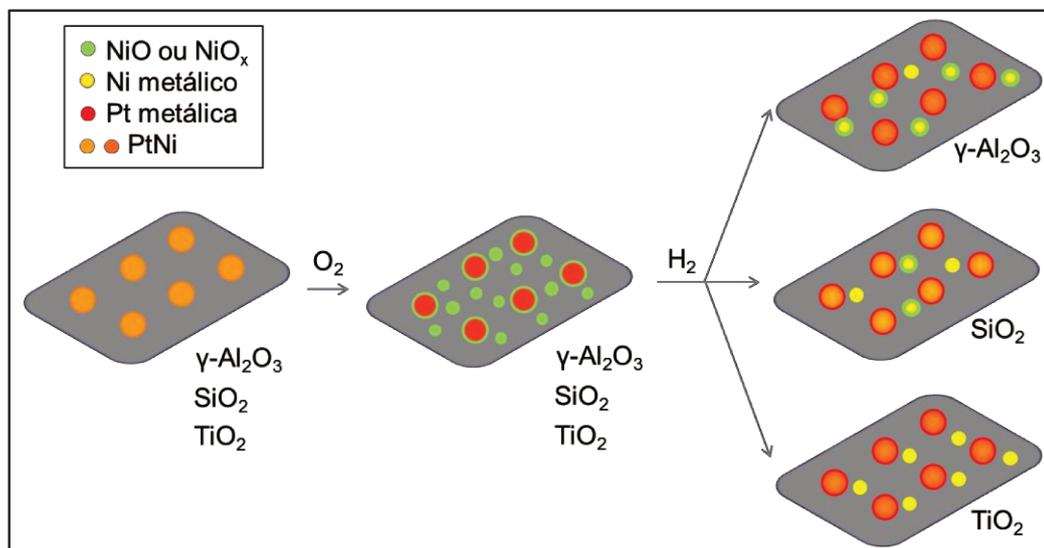


Figura 44. Esquema das espécies metálicas presentes nos catalisadores 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> e 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub>, nas amostras impregnadas, calcinadas e reduzidas *in situ*.

Uma vez que a redução das amostras é uma etapa iminente ao início da reação catalítica e que a atmosfera redutora de WGSR favorece a liga estar preferencialmente formada sob as condições reacionais, os resultados acima mostrados para os catalisadores reduzidos são razoáveis para investigar o efeito do suporte na atividade catalítica exibida.

O catalisador de 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub> mostrou-se o mais ativo para WGSR nas condições estudadas, essa alta atividade já era esperada, uma vez que a TiO<sub>2</sub> é um suporte redutível. Em geral, os suportes redutíveis facilitam a reação de WGS, pois fornecem uma alta densidade de vacâncias de oxigênio quando estão na forma reduzida, essas vacâncias são ativas para a dissociação de H<sub>2</sub>O, regenerando o sítio oxigênio e produzindo H<sub>2</sub>.<sup>7</sup> Além desse efeito relacionado puramente ao suporte, Alexeev e colaboradores<sup>57</sup> estudaram catalisadores metálicos suportados em TiO<sub>2</sub>, eles observaram por espectroscopia FTIR, que após a redução, as interações M-CO eram mais fracas, como também houve um aumento na atividade

para oxidação de CO, nesse caso, atribuída à alta densidade eletrônica no metal promovida pelas interações metal-suporte.

Contudo se considerarmos os catalisadores 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> e 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a ocorrência do catalisador em SiO<sub>2</sub> ser o mais ativo é bastante interessante. Grenoble e colaboradores<sup>60</sup> reportaram estudos para a reação de WGS para vários catalisadores metálicos suportados. Comparando-se os resultados para Pt/SiO<sub>2</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi observado que embora a energia de ativação aparente nesses catalisadores seja similar, a atividade específica da platina em alumina é cerca de 10 vezes maior do que na sílica. Portanto, esperava-se que as atividades nos catalisadores bimetálicos fosse pelo menos similar entre SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se não, fosse maior para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Considerando o modelo proposto acima para as espécies metálicas sobre a superfície dos diferentes suportes, dois mecanismos podem ser especulados para explicar a diferença de atividade inesperada. Um deles, é que as espécies NiO<sub>x</sub> que ainda existem após o processo de redução possam formar uma interface com as nanopartículas, e o resultado final desse processo é dependente do suporte. No processo de calcinação, como visto anteriormente por TEM-EDS (Figura 30), as espécies NiO<sub>x</sub> migram para o suporte, e esse processo deve depender da sua interação e mobilidade nos diferentes suportes óxidos, considerando os resultados por XRD *in situ*. Essa nova interface teria um papel importante na atividade catalítica, pois os novos sítios podem afetar a formação de intermediários de reação. Outra possibilidade, é que a composição superficial da nanopartícula seja diferente de acordo com o suporte.

Para obter mais informações, foram realizados ensaios catalíticos para WGSR sem a etapa de redução prévia dos catalisadores (Figura 45). Como pode ser notado, neste caso a atividade exibida por 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é sobremaneira maior do que em 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub>, de acordo com o trabalho de Grenoble e colaboradores<sup>60</sup>. Contudo, é ainda menor que aquela exibida pelo catalisador reduzido (ver Figura 34). Esse resultado sugere que a atividade catalítica nesses catalisadores bimetálicos pode estar diretamente correlacionada com a extensão da formação da liga PtNi e/ou a criação de sítios de interface PtNi-NiO<sub>x</sub>. Todavia, não é possível descartar ainda uma possível contribuição que as espécies de níquel dispersas no suporte podem ter sobre a atividade catalítica.

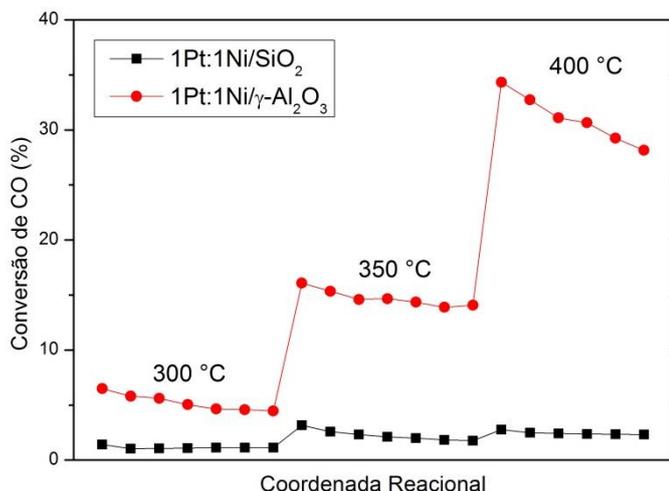


Figura 45. Conversão de CO a CO<sub>2</sub> na reação de WGS para as amostras 1Pt:1Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> sem redução prévia ao teste catalítico.

Com o objetivo de obter mais informações, ensaios preliminares de adsorção de CO sobre a fase metálica foram realizados. Esperar-se-ia que se as superfícies das nanopartículas em sílica estiverem mais enriquecidas em níquel após a redução *in situ*, a temperatura de dessorção de CO no catalisador 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> deveria ser menor do que no caso do 1Pt:1Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acordo com o apresentado no item 4.4.1, o ensaio proposto é válido, pois uma maior quantidade de níquel na liga levaria ao deslocamento do centro da banda d para longe do nível de Fermi, enfraquecendo a adsorção do CO. Se o CO estiver mais fracamente ligado à superfície metálica, um ligeiro aumento da temperatura será suficiente para dessorvê-lo, se ele estiver mais fortemente ligado, temperaturas mais elevadas serão requeridas.

A Figura 46 mostra os resultados obtidos para os ensaios de dessorção de CO por DRIFTS-CO. Conforme observado, para o catalisador 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> (Figura 46a) a temperatura de 150 °C é suficiente para a dessorção do CO adsorvido na fase metálica, no entanto, para 1Pt:1Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 46b), a dessorção do CO foi observada apenas a temperaturas próximas a 250 °C. De acordo com a literatura<sup>61</sup>, considerando a platina metálica, a região de absorção entre 2050 – 2100 cm<sup>-1</sup> deve corresponder ao carbonil terminal, enquanto que os valores próximos a 1825 cm<sup>-1</sup> devem corresponder às espécies carbonil em ponte ou piramidal, que devido à sua baixa estabilidade são facilmente dessorvidas com o aumento da temperatura. Os dados apresentados mostram que o pico principal está

por volta de  $2065\text{ cm}^{-1}$  para a amostra em sílica, e a  $2069\text{ cm}^{-1}$  para a amostra em alumina, esse aumento do valor de número de onda para o CO adsorvido em  $1\text{Pt}:1\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode ser um indicativo de que a ligação Metal-CO é mais forte nesse catalisador do que em  $1\text{Pt}:1\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , conforme discutido previamente.

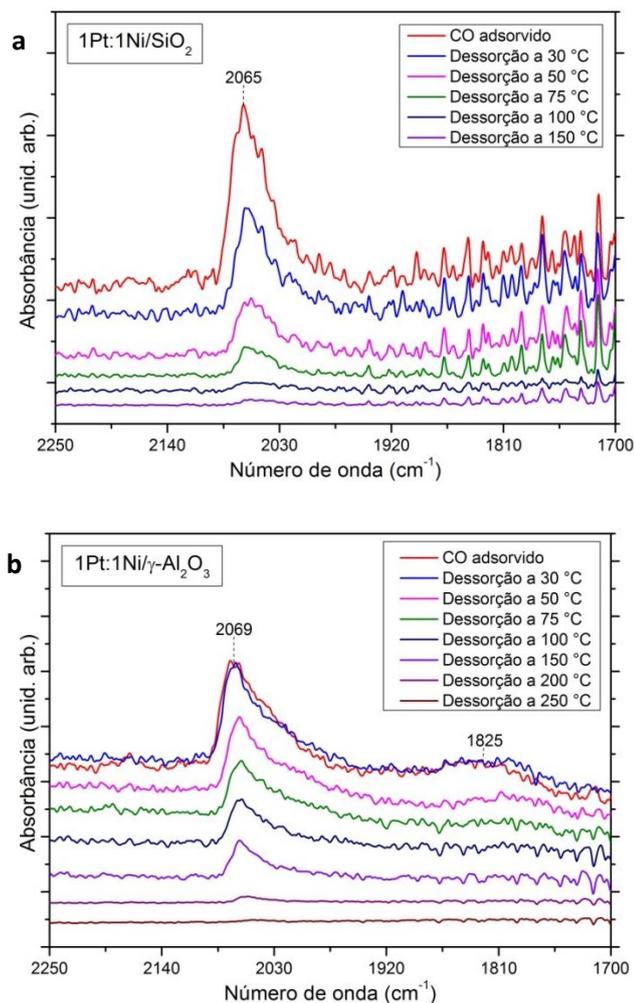


Figura 46. Espectros de DRIFTS-CO para os ensaios de dessorção de CO para os catalisadores (a)  $1\text{Pt}:1\text{Ni}/\text{SiO}_2$  e (b)  $1\text{Pt}:1\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , previamente reduzidos *in situ*.

Portanto, com base nos resultados aqui apresentados pôde-se fazer algumas considerações sobre o efeito do suporte na atividade catalítica para WGS. Em primeiro lugar, os suportes utilizados exercem alguma influência sobre a vizinhança química da fase metálica reduzida, como também devem influenciar na mobilidade das espécies metálicas. O catalisador  $1\text{Pt}:1\text{Ni}/\text{TiO}_2$  mostrou-se o mais ativo na reação de WGS, e essa atividade foi atribuída a alta capacidade redox do  $\text{TiO}_2$ . Surpreendentemente, o catalisador  $1\text{Pt}:1\text{Ni}/\text{SiO}_2$  mostrou-se mais ativo

cataliticamente do que 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e pode-se especular que essa diferença seja atribuída à diferença de composição superficial da liga após a etapa de redução *in situ* e/ou a formação de diferentes interfaces PtNi-NiO<sub>x</sub>.

## 5. Conclusões

Esta dissertação de mestrado buscou do entendimento do sistema PtNi aplicado à produção de energia renovável por meio de catálise. Para isso, foi utilizada a obtenção de nanocatalisadores bimetálicos de Platina-Níquel altamente homogêneos como catalisadores modelo para a investigação catalítica na reação de deslocamento gás-água.

A síntese coloidal foi empregada como rota de obtenção das nanopartículas pré-formadas, que foram caracterizadas por diversas técnicas, como ICP, XRD, TEM e XAFS. As nanopartículas bimetálicas de PtNi puderam ser obtidas por essa metodologia, em que a composição da nanopartícula pôde ser variada em função da razão entre os precursores metálicos. No caso, por ICP foi constatada a obtenção de nanopartículas esféricas com diâmetro em torno de 6 nm e composição  $Pt_xNi_{1-x}$ , onde  $x$  compreendeu valores entre 0,33 e 0,70.

Os catalisadores suportados foram obtidos por impregnação úmida das nanopartículas pré-formadas, sendo que os suportes  $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  e  $TiO_2$  foram usados para esse fim. A etapa de calcinação não causou a sinterização da fase metálica e evidenciou uma alteração da composição média do cristalito por XRD, no sentido do empobrecimento de níquel.

Os estudos por XRD *in situ* permitiram fazer algumas considerações sobre a estabilidade e mobilidade das espécies metálicas sob condições redox e em função da temperatura. Nesse ponto, foi observado que o suporte atua sobre a mobilidade das espécies metálicas suportadas, como também no fenômeno de segregação das fases e na migração reversível de níquel. Aqui, a atmosfera redutora a altas temperaturas ocasionou a reformação parcial da liga PtNi, resultado confirmado por XAFS.

Os catalisadores foram aplicados na reação de deslocamento gás-água, onde dois efeitos principais foram investigados: o efeito da composição química da nanopartícula e o efeito do suporte sobre a atividade catalítica observada.

No primeiro caso, os resultados apontaram que o catalisador em que a composição platina:níquel é igual a 1:2 é mais ativo para catálise e esse fenômeno deve estar associado a melhor incorporação de níquel na liga PtNi. Assim, a atividade catalítica para WGS aumentou no seguinte sentido  $2Pt:1Ni/SiO_2 <$

1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> < 1Pt:2Ni/SiO<sub>2</sub>, nas condições reacionais testadas. Todavia, esses resultados devem ser suportados por estudos adicionais a serem realizados.

No segundo caso, o efeito do suporte confirmou que o TiO<sub>2</sub>, um suporte redutível, levou a maior atividade para a reação de WGS do que os suportes não-redutíveis, SiO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; entre esses dois últimos, o suporte SiO<sub>2</sub> mostrou-se o mais ativo, e essa diferença é atribuída a diferença de composição superficial da liga após a etapa de redução *in situ* e/ou a formação de diferentes interfaces PtNi-NiO<sub>x</sub>. Dessa forma, a atividade catalítica para WGSR aumentou no seguinte sentido 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> < 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub>, nas condições reacionais testadas.

## 6. Sugestões para trabalhos correlacionados

Considerando as contribuições dadas neste trabalho para o entendimento do sistema bimetálico PtNi aplicado a reação de WGS e o que já está estabelecido na literatura, as sugestões de trabalhos correlacionados são voltadas a compreender melhor:

- Os mecanismos reacionais atuantes em cada catalisador bimetálico e qual é a contribuição efetiva de cada espécie observada no mecanismo catalítico; no caso, o levantamento de dados de espectroscopia no infravermelho *in situ* podem ser bastante promissores para identificar possíveis mecanismos reacionais;
- Os parâmetros cinéticos, como energia de ativação e ordem de reação, por meio de catálise a baixa conversão desses catalisadores ou similares podem inferir sobre o fenômeno catalítico em si;
- Como a natureza da nanopartícula bimetálica contribui na desativação do catalisador, uma vez que a desativação do catalisador foi observada em algumas situações, mas não foi explorada neste trabalho;
- Como ocorre a catálise quando a nanopartícula está sob condições industriais da reação de WGS, ou seja, recebendo como alimentação a corrente de saída de reformadores catalíticos. Nesse caso, a alta concentração de H<sub>2</sub> poderá ter impacto significativo nas características das nanopartículas devido ao ambiente fortemente redutor, além de ser um fator limitante da termodinâmica da reação de WGS.

## 7. Referências Bibliográficas

- (1) Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*; Wiley: Weinheim, Germany, 2003.
- (2) Asif, M.; Muneer, T. Energy Supply, Its Demand and Security Issues for Developed and Emerging Economies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 1388–1413.
- (3) Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A. da; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: Novos Produtos E Processos a Partir Da Glicerina de Produção de Biodiesel. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 639–648.
- (4) Song, C. Fuel Processing for Low-Temperature and High-Temperature Fuel Cells Challenges, and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century. *Catal. Today* **2002**, *77*, 17–49.
- (5) Oetjen, H.-F. Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H<sub>2</sub>/CO as Fuel Gas. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3838.
- (6) Faur Ghenciu, A. Review of Fuel Processing Catalysts for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 389–399.
- (7) Azzam, K.; Babich, I.; Seshan, K.; Lefferts, L. Bifunctional Catalysts for Single-Stage Water–gas Shift Reaction in Fuel Cell applications. Part 1. Effect of the Support on the Reaction Sequence. *J. Catal.* **2007**, *251*, 153–162.
- (8) Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D. I. Effect of the Nature of the Support on the Catalytic Performance of Noble Metal Catalysts for the Water–gas Shift Reaction. *Catal. Today* **2006**, *112*, 49–52.
- (9) Porosoff, M. D.; Yu, W.; Chen, J. G. Challenges and Opportunities in Correlating Bimetallic Model Surfaces and Supported Catalysts. *J. Catal.* **2013**, *308*, 2–10.
- (10) Su, H.-Y.; Bao, X.-H.; Li, W.-X. Modulating the Reactivity of Ni-Containing Pt(111)-Skin Catalysts by Density Functional Theory Calculations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 194707.
- (11) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- (12) Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Nørskov, J. K. Surface Segregation Energies in Transition-Metal Alloys. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15990–16000.
- (13) Ruban, A.; Hammer, B.; Stoltze, P.; Skriver, H. .; Nørskov, J. . Surface Electronic Structure and Reactivity of Transition and Noble metals.

Communication Presented at the First Francqui Colloquium, Brussels, 19–20 February 1996.1. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *115*, 421–429.

- (14) Gan, L.-Y.; Tian, R.-Y.; Yang, X.-B.; Lu, H.-D.; Zhao, Y.-J. Catalytic Reactivity of CuNi Alloys toward H<sub>2</sub>O and CO Dissociation for an Efficient Water–Gas Shift: A DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 745–752.
- (15) Venugopal, A., Aluha, J. & Scurrall, M. S. The Water-Gas Shift Reaction over Au-Based, Bimetallic Catalysts. The Au-M (M: Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ru, Sn, Ti) on Iron(III) Oxide System. *Catal. Letters* **2003**, *90*, 1–6.
- (16) Ishikawa, Y.; Liao, M.-S.; Cabrera, C. R. Energetics of H<sub>2</sub>O Dissociation and CO<sub>ads</sub>+OH<sub>ads</sub> Reaction on a Series of Pt–M Mixed Metal Clusters: A Relativistic Density-Functional Study. *Surf. Sci.* **2002**, *513*, 98–110.
- (17) Saw, E. T.; Oemar, U.; Tan, X. R.; Du, Y.; Borgna, A.; Hidajat, K.; Kawi, S. Bimetallic Ni–Cu Catalyst Supported on CeO<sub>2</sub> for High-Temperature Water–gas Shift Reaction: Methane Suppression via Enhanced CO Adsorption. *J. Catal.* **2014**, *314*, 32–46.
- (18) Hundt, P. M.; Jiang, B.; van Reijzen, M. E.; Guo, H.; Beck, R. D. Vibrationally Promoted Dissociation of Water on Ni(111). *Science* **2014**, *344*, 504–507.
- (19) Hume-Rothery, W.; Mabbott, G. W.; Evans, K. M. C. The Freezing Points, Melting Points, and Solid Solubility Limits of the Alloys of Silver, and Copper with the Elements of the B Sub-Groups. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, *233*, 1–97.
- (20) Gschneidner, K. A.; Verkade, M. Electronic and Crystal Structures, Size (ECS2) Model for Predicting Binary Solid Solutions. *Prog. Mater. Sci.* **2004**, *49*, 411–428.
- (21) Zou, L.; Fan, J.; Zhou, Y.; Wang, C.; Li, J.; Zou, Z.; Yang, H. Conversion of PtNi Alloy from Disordered to Ordered for Enhanced Activity and Durability in Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Reactions. *Nano Res.* **2015**, *8*, 2777–2788.
- (22) Okamoto, H. Ni-Pt (Nickel-Platinum). *J. Phase Equilibria Diffus.* **2010**, *31*, 322–322.
- (23) Shevchik, N. J.; Bloch, D. XPS D Bands and Core Levels of Pt-Ni Alloys. *J. Phys. F Met. Phys.* **1977**, *7*, 543–550.
- (24) Nahm, T.-U.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Oh, S.-J. Electron Spectroscopic Evidence of Electron Correlation in Ni–Pt Alloys: Comparison with Specific Heat Measurement. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 3191–3202.
- (25) Chen, J. G.; Menning, C. A.; Zellner, M. B. Monolayer Bimetallic Surfaces: Experimental and Theoretical Studies of Trends in Electronic and Chemical Properties. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 201–254.

- (26) Kitchin, J. R.; Khan, N. A.; Barteau, M. A.; Chen, J. G.; Yakshinskiy, B.; Madey, T. E. Elucidation of the Active Surface and Origin of the Weak Metal–hydrogen Bond on Ni/Pt(111) Bimetallic Surfaces: A Surface Science and Density Functional Theory Study. *Surf. Sci.* **2003**, *544*, 295–308.
- (27) Wang, T.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G. Effects of Oxide Supports on the Water-Gas Shift Reaction over PtNi Bimetallic Catalysts: Activity and Methanation Inhibition. *Catal. Today* **2014**, *233*, 61–69.
- (28) Lin, J.-H.; Guliants, V. V. Hydrogen Production through Water-Gas Shift Reaction over Supported Cu, Ni, and CuNi Nanoparticle Catalysts Prepared from Metal Colloids. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1611–1621.
- (29) You, H.; Yang, S.; Ding, B.; Yang, H. Synthesis of Colloidal Metal and Metal Alloy Nanoparticles for Electrochemical Energy Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2880–2904.
- (30) Lin, J.-H.; Guliants, V. V. Supported Copper Catalysts Prepared from Colloidal Copper for the Water-Gas Shift Reaction. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1426–1430.
- (31) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- (32) Zheng, H.; Smith, R. K.; Jun, Y.-W.; Kisielowski, C.; Dahmen, U.; Alivisatos, A. P. Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories. *Science* **2009**, *324*, 1309–1312.
- (33) Ahrenstorf, K.; Heller, H.; Kornowski, A.; Broekaert, J. a. C.; Weller, H. Nucleation and Growth Mechanism of Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3850–3856.
- (34) Carbone, L.; Cozzoli, P. D. Colloidal Heterostructured Nanocrystals: Synthesis and Growth Mechanisms. *Nano Today* **2010**, *5*, 449–493.
- (35) Azzam, K.; Babich, I.; Seshan, K.; Lefferts, L. A Bifunctional Catalyst for the Single-Stage Water–gas Shift Reaction in Fuel Cell Applications. Part 2. Roles of the Support and Promoter on Catalyst Activity and Stability. *J. Catal.* **2007**, *251*, 163–171.
- (36) Pompeo, F.; Santori, G.; Nichio, N. N. Hydrogen And/or Syngas from Steam Reforming of Glycerol. Study of Platinum Catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 8912–8920.
- (37) Shekhar, M.; Wang, J.; Lee, W.-S.; Williams, W. D.; Kim, S. M.; Stach, E. A.; Miller, J. T.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H. Size and Support Effects for the Water-Gas Shift Catalysis over Gold Nanoparticles Supported on Model Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4700–4708.
- (38) Fierro, J. L. G. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*; CRC Press: Boca Raton, 2005.

- (39) Calatayud, M.; Markovits, A.; Menetrey, M.; Mguig, B.; Minot, C. Adsorption on Perfect and Reduced Surfaces of Metal Oxides. *Catal. Today* **2003**, *85*, 125–143.
- (40) Henderson, M. The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects Revisited. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *46*, 1–308.
- (41) Ahrenstorf, K.; Albrecht, O.; Heller, H.; Kornowski, A.; Görlitz, D.; Weller, H. Colloidal Synthesis of Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> Nanoparticles with Tuneable Composition and Size. *Small* **2007**, *3*, 271–274.
- (42) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (43) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Haynes, W. M., Ed.; 97th ed.; CRC Press: Boca Raton, 2016.
- (44) Feldmann, C. Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 868–873.
- (45) Denton, A. R.; Ashcroft, N. W. Vegard's Law. *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 3161–3164.
- (46) Wang, C.; Chi, M.; Li, D.; Strmcnik, D.; van der Vliet, D.; Wang, G.; Komanicky, V.; Chang, K.-C.; Paulikas, A. P.; Tripkovic, D.; et al. Design and Synthesis of Bimetallic Electrocatalyst with Multilayered Pt-Skin Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14396–14403.
- (47) Mu, R.; Fu, Q.; Liu, H.; Tan, D.; Zhai, R.; Bao, X. Reversible Surface Structural Changes in Pt-Based Bimetallic Nanoparticles during Oxidation and Reduction Cycles. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7296–7301.
- (48) Mu, R.; Guo, X.; Fu, Q.; Bao, X. Oscillation of Surface Structure and Reactivity of PtNi Bimetallic Catalysts with Redox Treatments at Variable Temperatures. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20590–20595.
- (49) P. Destro, M. Colombo, L. Manna, D. Z. Nanopartículas Au<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> Sintetizadas Pelo Método Coloidal Aplicadas Na Reação de Oxidação de CO. *Anais Do 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 13-17 de Setembro de 2015, Porto Seguro-BA.*
- (50) Ma, Y.; Balbuena, P. B. Pt Surface Segregation in Bimetallic Pt<sub>3</sub>M Alloys: A Density Functional Theory Study. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 107–113.
- (51) Stamenković, V.; Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Marković, N. M. Surface Segregation Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction Reaction on Polycrystalline Pt<sub>3</sub>Ni Alloy Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 191–199.

- (52) Stamenković, V.; Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Marković, N. M. Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt<sub>3</sub>Ni and Pt<sub>3</sub>Co Alloy Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11970–11979.
- (53) Xu, S.; Walter, E. D.; Zhao, Z.; Hu, M. Y.; Han, X.; Hu, J. Z.; Bao, X. Dynamic Structural Changes of SiO<sub>2</sub> Supported Pt–Ni Bimetallic Catalysts over Redox Treatments Revealed by NMR and EPR. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21219–21226.
- (54) Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*; John Wiley & Sons, 2015.
- (55) Moraweck, B.; Renouprez, A. J.; Hlil, E. K.; Baudoing-Savois, R. Alloying Effects on X-Ray Absorption Edges in Nickel-Platinum Single Crystals. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4288–4292.
- (56) Yamamoto, T. Assignment of Pre-Edge Peaks in K-Edge X-Ray Absorption Spectra of 3d Transition Metal Compounds: Electric Dipole or Quadrupole? *X-Ray Spectrom.* **2008**, *37*, 572–584.
- (57) Alexeev, O. S.; Chin, S. Y.; Engelhard, M. H.; Ortiz-Soto, L.; Amiridis, M. D. Effects of Reduction Temperature and Metal-Support Interactions on the Catalytic Activity of Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> for the Oxidation of CO in the Presence and Absence of H<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23430–23443.
- (58) Toshima, N.; Harada, M.; Yonezawa, T.; Kushihashi, K.; Asakura, K. Structural Analysis of Polymer-Protected Palladium/platinum Bimetallic Clusters as Dispersed Catalysts by Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7448–7453.
- (59) Harada, M.; Asakura, K.; Toshima, N. Structural Analysis of Polymer-Protected Platinum/rhodium Bimetallic Clusters Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Importance of Microclusters for the Formation of Bimetallic Clusters. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2653–2662.
- (60) Grenoble, D. The Chemistry and Catalysis of the Water Gas Shift Reaction 1. The Kinetics over Supported Metal Catalysts. *J. Catal.* **1981**, *67*, 90–102.
- (61) García-Diéguez, M.; Finocchio, E.; Larrubia, M. Á.; Alemany, L. J.; Busca, G. Characterization of Alumina-Supported Pt, Ni and PtNi Alloy Catalysts for the Dry Reforming of Methane. *J. Catal.* **2010**, *274*, 11–20.
- (62) Jeon, T.-Y.; Kim, S. K.; Pinna, N.; Sharma, A.; Park, J.; Lee, S. Y.; Lee, H. C.; Kang, S.-W.; Lee, H.-K.; Lee, H. H. Selective Dissolution of Surface Nickel Close to Platinum in PtNi Nanocatalyst toward Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1879–1887.

- (63) Gan, L.; Heggen, M.; Rudi, S.; Strasser, P. Core-Shell Compositional Fine Structures of Dealloyed  $\text{Pt}_{(x)}\text{Ni}_{(1-x)}$  Nanoparticles and Their Impact on Oxygen Reduction Catalysis. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5423–5430.

## 8. Anexos

### 8.1. A1 - Síntese de nanopartículas de PtNi pela rota do 1,2-hexadecanediol

A rota de síntese proposta por Ahrenstorf e colaboradores<sup>41</sup> foi inicialmente abordada para o preparo das nanopartículas bimetálicas de PtNi, nesse caso, deveriam ser obtidas nanopartículas esféricas com diâmetro médio entre 3-4 nm, que poderia ter suas composições alteradas pelo uso de diferentes razões molares entre os precursores metálicos. Em comparação ao método de síntese empregado nesse trabalho, a modificação mais expressiva foi o uso do agente redutor 1,2-hexadecanediol, um poliol de cadeia longa, que geralmente favorece o processo de nucleação levando à obtenção de nanopartículas menores.

Segundo Ahrenstorf, a razão molar entre  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  e o agente redutor deveria ser 1:1, no entanto, mesmo seguindo todas as recomendações experimentais, essa rota de síntese não pôde ser reproduzida, ou seja, não houve evidência de formação de nanopartículas nessas condições. A síntese foi efetuada com um excesso molar de agente redutor maior do que 2 mols de agente redutor para 1 mol de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ , nesse caso, a formação de nanopartículas foi evidenciada. O padrão de XRD obtido para a solução coloidal apontou a presença dos picos correspondentes a formação de liga PtNi (Figura 47), onde a aplicação da lei de Vegard forneceu a composição média do cristalito igual a  $\text{Pt}_{69}\text{Ni}_{31}$  quando a relação molar entre os precursores metálicos  $\text{Pt}(\text{acac})_2:\text{Ni}(\text{ac})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  era igual a 1:1. Esse resultado está bem correlacionado com o apontado na literatura. Todavia, esse padrão de DRX também aponta a formação de um segundo componente, neste caso, a presença de níquel metálico na solução coloidal ou de uma liga muito enriquecida em níquel.

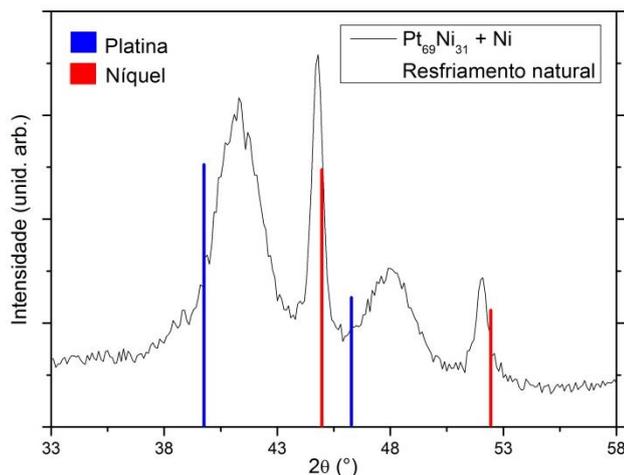


Figura 47. Padrão de XRD para as nanopartículas coloidais obtidas pela rota do 1,2-hexadecanediol, imagem ampliada dos picos de difração (111) e (200), onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.

Acreditando-se que a alta concentração do precursor molecular de níquel que permanecia em solução após o consumo de platina favorecia a formação das nanopartículas, como apontado na literatura<sup>33</sup>, buscou-se contornar o regime de deposição de níquel pelo resfriamento rápido do produto ao final da síntese, onde o fenômeno de nucleação não seria provável. Dessa forma, a reação foi resfriada rapidamente com o auxílio de um jato de ar comprimido, o padrão de DRX é mostrado na Figura 48. No entanto, como pode ser notado, a presença das nanopartículas ainda foi observada. Dessa forma, optou-se por utilizar um agente redutor mais fraco, no caso o 1,2-dodecanediol, que permitisse ajustar as taxas de consumo de ambos os monômeros em solução, e assim, levar à obtenção de nanopartículas bimetálicas apenas.

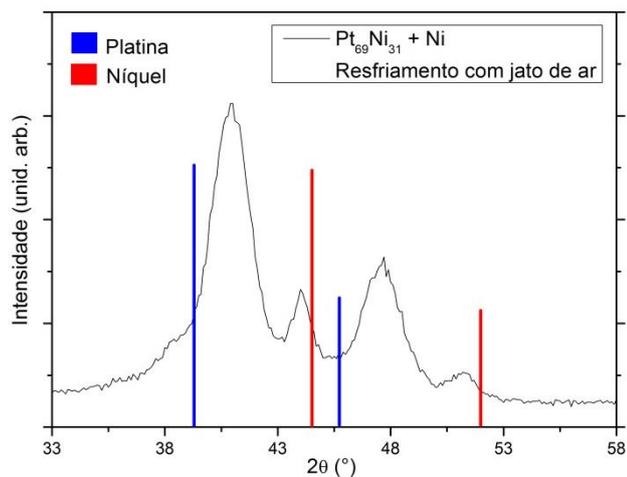


Figura 48. Padrão de XRD para as nanopartículas coloidais obtidas pela rota do 1,2-hexadecanediol e resfriadas com auxílio de jato de ar comprimido, imagem ampliada dos picos de difração (111) e (200), onde os padrões dos monometais correspondentes estão indicados.

## 8.2. A2 - Lei de Vegard

Nos estudos de ligas metálicas a lei de Vegard<sup>45</sup> é uma das ferramentas mais úteis para interpretação de dados por XRD, pois permite obter uma estimativa bastante segura da composição média da liga formada. A lei de Vegard se baseia em uma relação linear entre o parâmetro de rede e a composição química da liga, sendo que nesse caso, os parâmetros de rede dos monometais devem ser utilizados para a estimativa. A cristalinidade da liga é um ponto a ser considerado na aplicação da lei, pois no caso de ligas pouco cristalinas desvios da linearidade passam a ser um fator de erro associado na análise. Da mesma forma, é válido salientar que a temperatura deve ser constante, pois fatores térmicos podem causar desvios nos parâmetros de rede observados quando comparados aos metais puros. A Equação 17 mostra como o parâmetro de rede da liga ( $a_{A_{(1-x)}B_x}$ ), onde x corresponde ao teor metálico do metal B, pode ser obtido a partir daqueles dos monometais correspondentes puros ( $a_A$  e  $a_B$ ).

$$a_{A_{(1-x)}B_x} = (1 - x) a_A + x a_B \quad (17)$$

A partir dos parâmetros de rede de alguns pontos estratégicos de diferentes composições de liga, é construída uma curva linear, onde o teor de um dos metais está em função do parâmetro de rede da liga (Figura 49). Através da curva teórica são obtidas as composições relativas de acordo com o parâmetro de rede obtido experimentalmente. No caso, as posições dos picos (111) dos padrões de XRD dos monometais em  $\lambda = 1,5418$  correspondem a  $2\theta = 39,30^\circ$  para a platina metálica ( $a_{Pt} = 3,97 \text{ \AA}$  de acordo com a referência PDF #01-088-2343 4-802) e  $2\theta = 44,50^\circ$  para o níquel metálico ( $a_{Ni} = 3,52 \text{ \AA}$  de acordo com a referência PDF #01-073-6826 4-850).

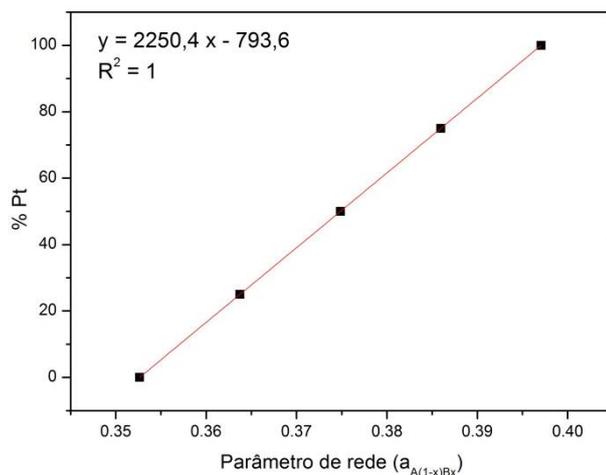


Figura 49. Relação teórica entre o parâmetro de rede da liga e o teor de platina com base na posição dos picos (111) dos padrões de XRD de platina e níquel monometálicos.

Estudos recentes sugerem que o grau de formação de ligas PtNi em nanopartículas pode ser menor do que os valores baseados na lei de Vegard idealizada. Frequentemente, um desvio positivo no parâmetro de rede é observado, isto indica que há uma menor quantidade de níquel incorporada à liga do que a esperada, acredita-se que o motivo deste desvio repousa na facilidade de oxidação do níquel, que pode gerar espécies Ni(II) não observadas por XRD.<sup>62,63</sup>

### 8.3.A3 - Oscilações de EXAFS nas bordas L3 da Pt e K do Ni após extração

#### 8.3.1. Oscilações de EXAFS na borda L3 da Pt

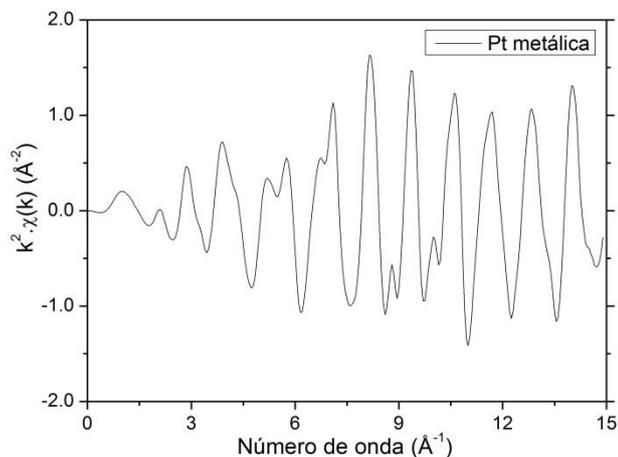


Figura 50. Oscilações de EXAFS para Pt metálica na borda L3 da Pt.

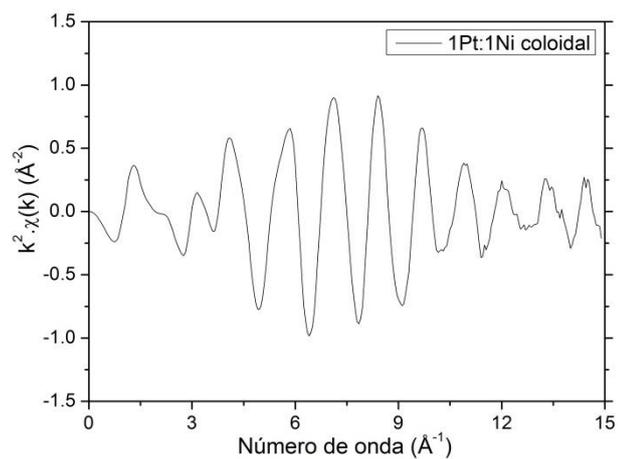


Figura 51. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni coloidal na borda L3 da Pt.

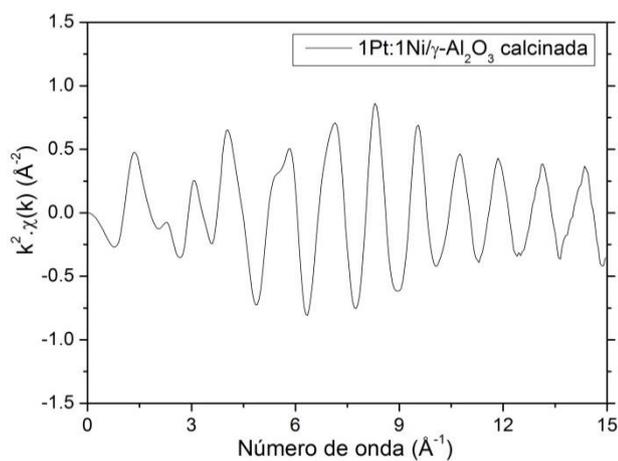


Figura 52. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada na borda L3 da Pt.

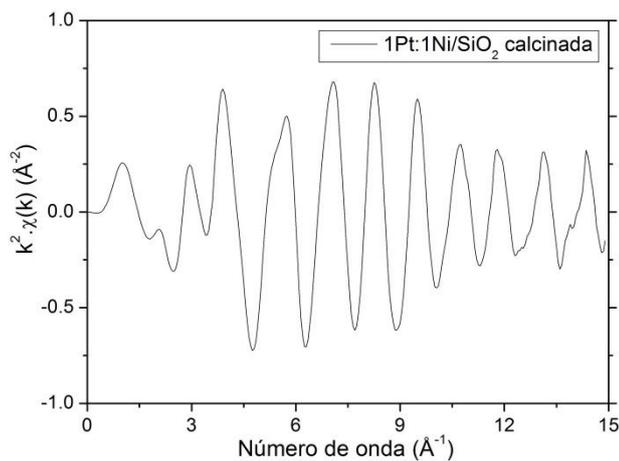


Figura 53. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> calcinada na borda L3 da Pt.

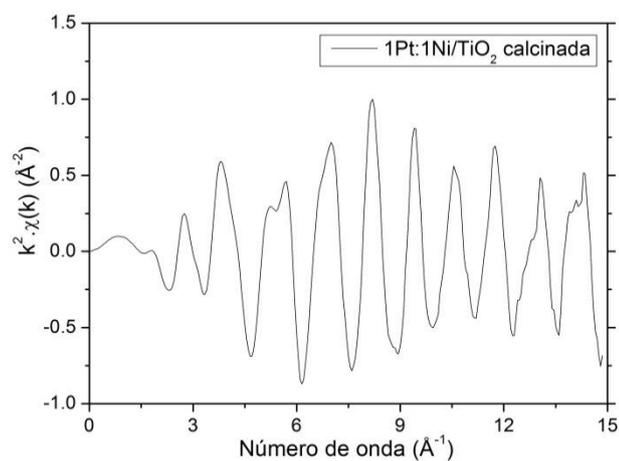


Figura 54. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub> calcinada na borda L3 da Pt.

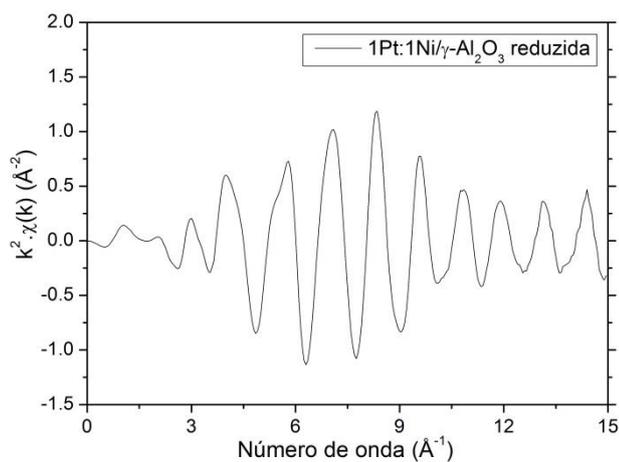


Figura 55. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzida na borda L3 da Pt.

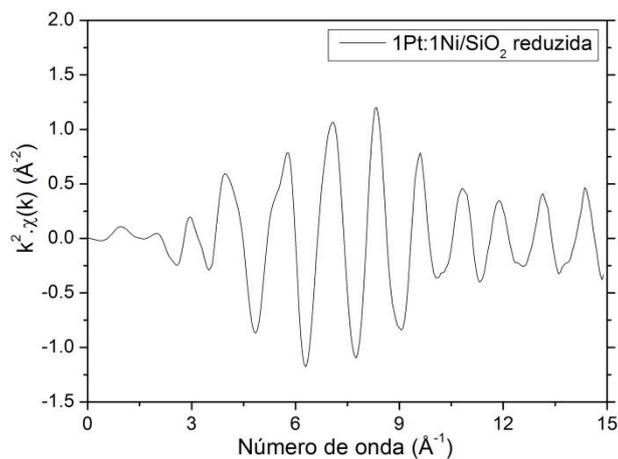


Figura 56. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> reduzida na borda L3 da Pt.

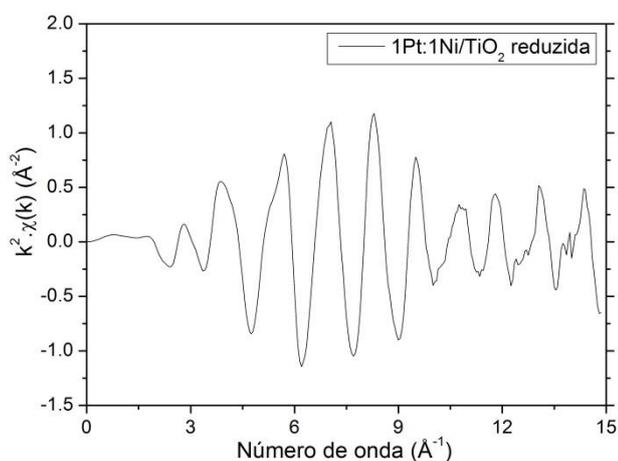


Figura 57. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub> reduzida na borda L3 da Pt.

### 8.3.2. Oscilações de EXAFS na borda K do Ni

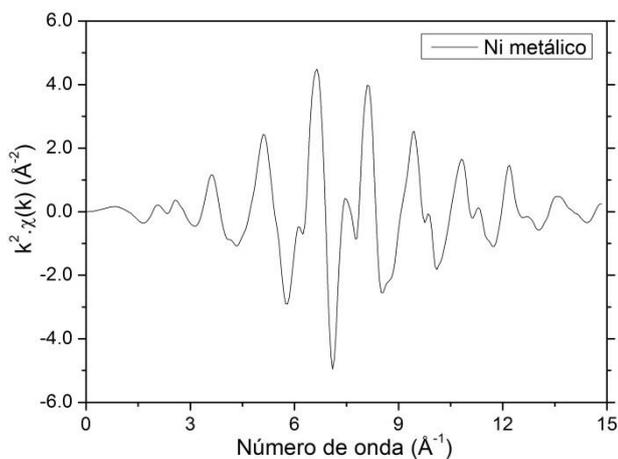


Figura 58. Oscilações de EXAFS para Ni metálico na borda K do Ni.

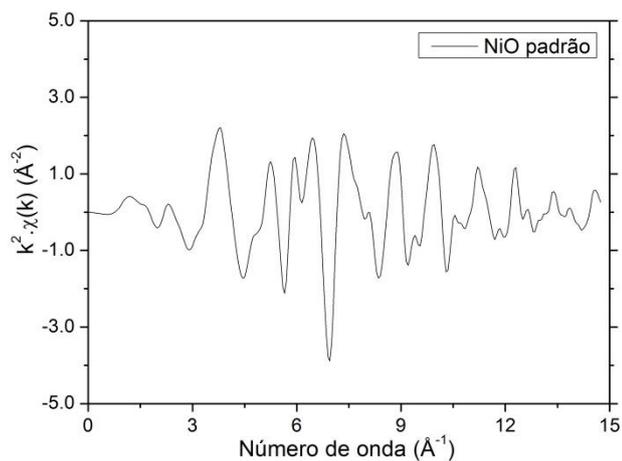


Figura 59. Oscilações de EXAFS para NiO padrão na borda K do Ni.

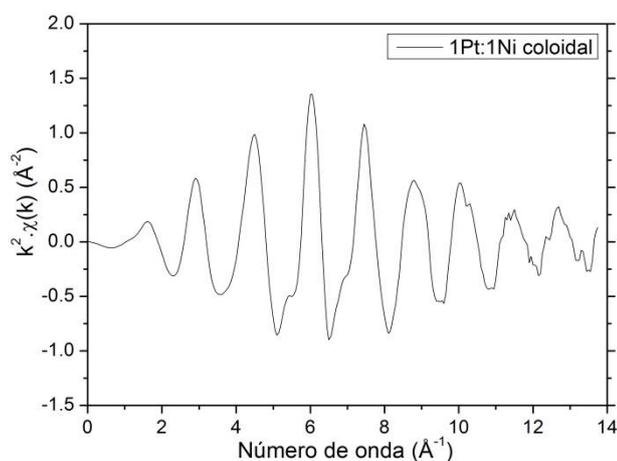


Figura 60. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni coloidal na borda K do Ni.

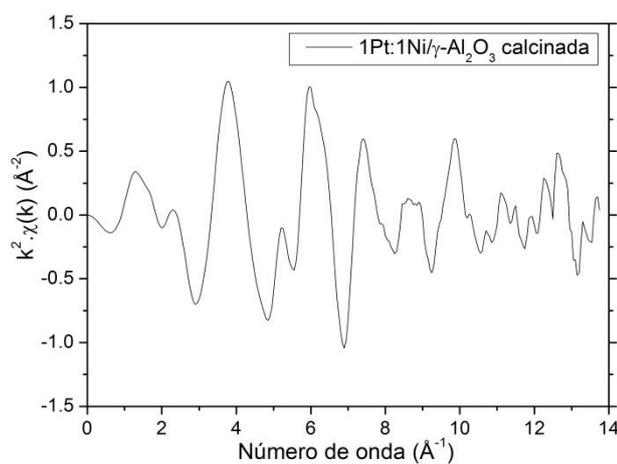


Figura 61. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinada na borda K do Ni.

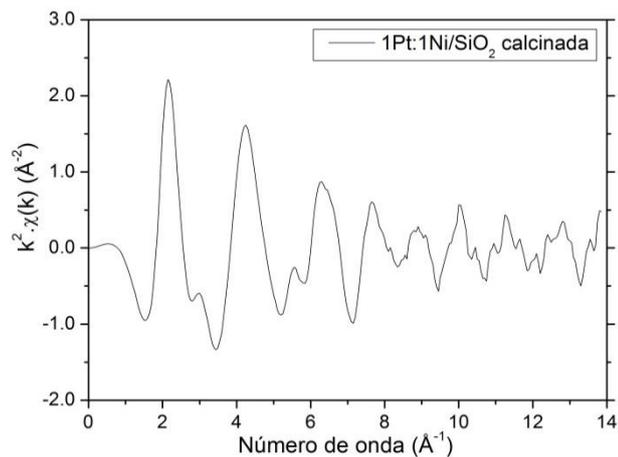


Figura 62. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> calcinada na borda K do Ni.

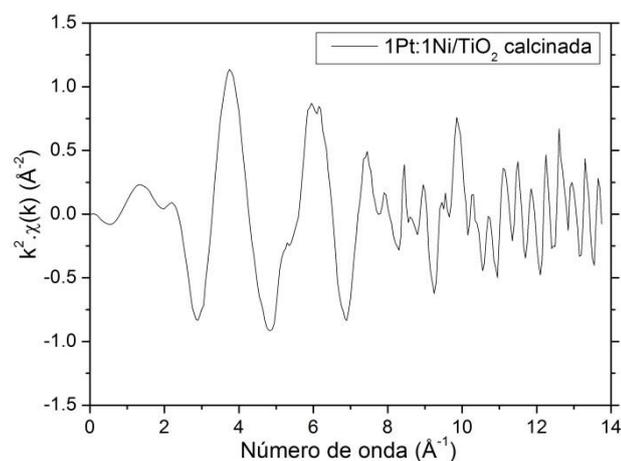


Figura 63. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub> calcinada na borda K do Ni.

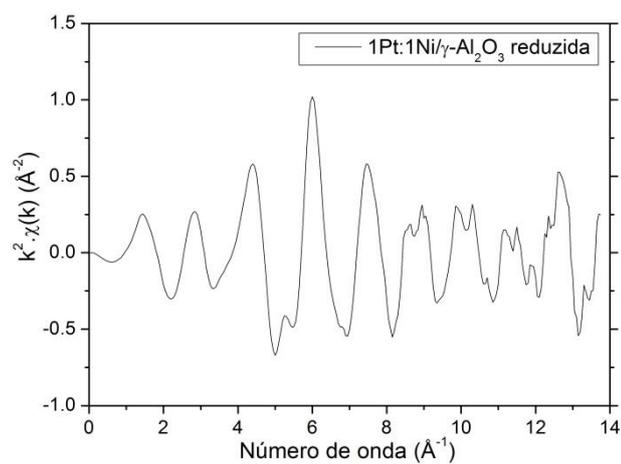


Figura 64. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzida na borda K do Ni.

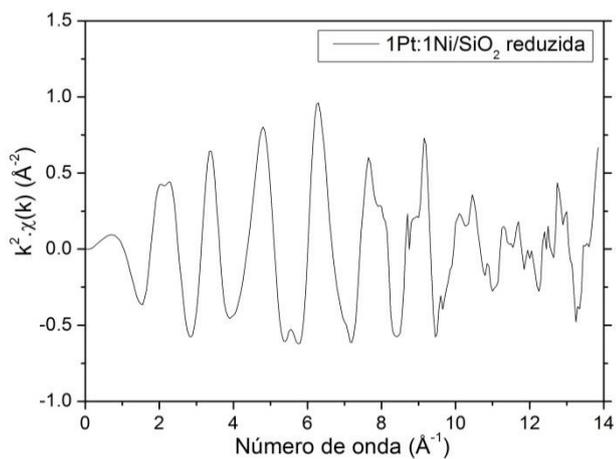


Figura 65. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/SiO<sub>2</sub> reduzida na borda K do Ni.

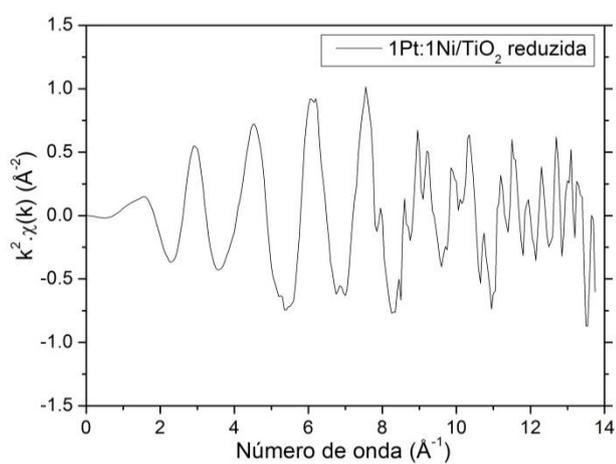


Figura 66. Oscilações de EXAFS para 1Pt:1Ni/TiO<sub>2</sub> reduzida na borda K do Ni.