

Abstract

The excessive burning of fossil fuels like oil and coal increased the CO₂ concentration in the atmosphere and it currently exceeds 400 ppm. Consequently, the greenhouse effect increases the average Earth's temperature, rises of oceans level and impairs the biodiversity. Then it is needed an efficient way to dissociate the CO₂ molecule. A promising way to dissociate this molecule is through the RWGS (Reverse Water Gas-Shift) reaction. In this work, three different Pt-CeO₂ nanoparticles were synthesized and characterized for application in the RWGS reaction, where one of them is superhydrophobic. Superhydrophobic nanoparticles are expected to shift the RWGS reaction equilibrium towards the formation of CO products, thus increasing the dissociation efficiency of the CO₂ molecule. Initially, TEM and SAXS measurements were performed to determine the size distribution of the Pt commercial nanoparticles, obtaining an average diameter of 3 nm. The Pt concentration in each sample was found to be approximately 8 wt% by means of RBS measurements. The chemical components at the surface of the as-prepared samples were probed using XPS measurements. The surface of Pt nanoparticles are mainly formed by a Pt(OH)_x component. After this, the Pt-CeO₂ samples were heated to 400 °C while exposed to a H₂ atmosphere to create oxygen vacancies before starting the RWGS reaction. During this process, the samples were characterized by the Mass Spectrometry, in situ time resolved XANES measurements at the Ce L₃ edge and in situ EXAFS measurements at the the Pt L₃ edge. It was observed an improved reactivity in the RWGS reaction for the superhydrophobic samples. The reactivity is directly proportional to the reducibility of CeO₂ or, in other words, to the oxygen vacancy population at the surface of CeO₂. The Pt nanoparticles were encapsulated by oxide moieties from the support during reduction treatment (Strong Metal-Support Interaction (SMSI))

effect) but, besides this, the nanoparticles remain active for the RWGS reaction. The superhydrophobic Pt-CeO₂ nanoparticles synthesized are promising for future applications in the RWGS reaction.

Resumo

A queima excessiva de combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão aumentaram a concentração de CO_2 na atmosfera que atualmente excede 400 ppm. Consequentemente, o efeito estufa aumenta a temperatura média da Terra, eleva o nível dos oceanos e prejudica a biodiversidade. Portanto, é necessário um meio eficiente de dissociar a molécula de CO_2 . Um caminho promissor para dissociar essa molécula é através da reação Inversa de Deslocamento Gás-Água (RWGS). Neste trabalho, foram sintetizadas e caracterizadas três diferentes nanopartículas de Pt-CeO₂ para aplicação na reação RWGS, sendo uma delas super-hidrofóbica. Espera-se que as nanopartículas super-hidrofóbicas desloquem o equilíbrio da reação RWGS para a formação de CO, aumentando assim a eficiência da dissociação da molécula de CO_2 . Inicialmente, foram realizadas medidas de TEM e SAXS para determinar a distribuição de tamanho das nanopartículas comerciais de Pt, obtendo um diâmetro médio de 3 nm. A concentração de Pt em cada amostra foi de aproximadamente 8 wt%, conforme obtido por medidas de RBS. As componentes químicas na superfície das amostras como preparadas foram investigados usando medidas de XPS. A superfície das nanopartículas de Pt é principalmente composta por uma componente de Pt(OH)_x. Após, as amostras de Pt-CeO₂ foram aquecidas a 400 °C enquanto expostas a uma atmosfera redutora de H₂ para criar vacâncias de oxigênio antes de iniciar a reação RWGS. Durante esse processo, as amostras foram caracterizadas por Espectrometria de Massas, medidas de XANES in situ com resolução temporal na borda L₃ do Ce e medidas de EXAFS in situ na borda L₃ da Pt. Observou-se uma melhoria na reatividade na reação RWGS para as amostras super-hidrofóbicas. A reatividade é diretamente proporcional à capacidade de redução do suporte de CeO₂, ou seja, à população de vacâncias de oxigênio na superfície do suporte de CeO₂. As nanopartículas

de Pt foram encapsuladas por grupos de óxido do suporte durante o tratamento de redução (efeito de Interação Forte entre Metal-Suporte (SMSI)), mas, além disso, as nanopartículas continuam ativas para a reação de RWGS. As nanopartículas de Pt-CeO₂ super-hidrofóbicas sintetizadas são promissoras para futuras aplicações na reação RWGS.

Palavras-chave: reação Inversa de Deslocamento Gás-Água, Pt-CeO₂, Aquecimento global, Vacância de oxigênio