

Caracterização eletrônica e estrutural de nanopartículas metálicas produzidas via Laser Ablation e via Química

Autor: Leonardo Pessoa da Silva

Orientador: Jonder Moraes

INTRODUÇÃO

As propriedades físicas de um sistema estão, em geral, diretamente associadas à ordem de grandeza de seus componentes. Como já se sabe, nanopartículas possuem propriedades diferentes de sistemas macroscópicos¹. Entretanto, as características destes corpos também estão associadas à sua síntese.

Neste projeto, visou-se comparar nanopartículas sintetizadas por duas diferentes formas: Laser Ablation e redução química de sais metálicos. Para tal comparação, se utilizaram as técnicas: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Estrutura Fina de Absorção de Raios X Extendida (EXAFS). Foram investigadas nanopartículas (NP's) com três composições diferentes: Pd, PtPd e PdCu. A síntese e estudo das propriedades físicas das nanopartículas sintetizadas por redução química fazem parte de um estudo prévio² do grupo de pesquisa.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

TAMANHO, FORMA E ESTRUTURA CRISTALINA

A partir da combinação das técnicas de DRX e MET (tabela 1 e figuras 1-2.), verificou-se semelhanças e diferenças entre as NP's produzidas pelas diferentes técnicas. Ambas as técnicas geraram partículas de morfologia esférica, com distribuição Gaussiana de tamanho (com diâmetros médios menores que 10 nm) e de estrutura cúbica de face centrada. Os três tipos de NP's formadas por via química, assim como as nanopartículas de PtPd obtidas por via física, apresentaram partículas monocristalinas, visto que o tamanho médio de cristalito apresenta tamanho semelhante ao diâmetro médio de partícula, já as nanopartículas Pd e PdCu sintetizadas por via física apresentaram estrutura multicristalina, visto que os tamanhos médios de cristalito são consideravelmente menores que os diâmetros de partícula. Veja a relação de tamanhos na tabela 1.

Tabela 1. Diâmetros e tamanhos médios de cristalito.

	Síntese	Pd	PtPd	PdCu
Diâmetro Médio (MET)	QUI	5 ± 1 nm	4 ± 1 nm	4 ± 1 nm
	FIS	8 ± 3 nm	7 ± 3 nm	8 ± 3 nm
Tamanho Médio de Cristalito (DRX)	QUI	5 ± 1 nm	4,8 ± 0,1 nm	4,2 ± 0,1 nm
	FIS	3,2 ± 0,9 nm	6,1 ± 0,6 nm	2,9 ± 0,7 nm

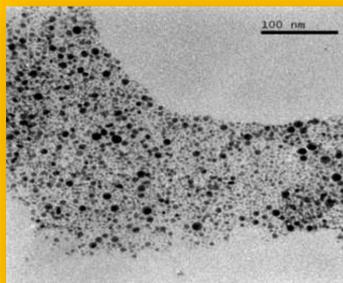


Figura 1. MET das nanopartículas Pd produzidas via Laser Ablation

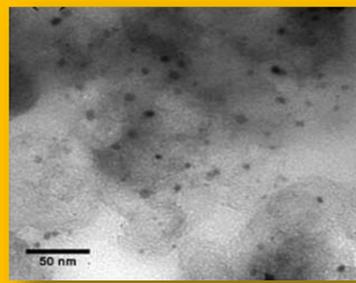


Figura 2. MET das nanopartículas Pd produzidas via Química

COMPOSIÇÃO

A partir da técnica de MEV, com detector do tipo EDS foi possível verificar que a síntese das NP's bimetálicas por via química apresenta valores de composição esperados (nominal de 50% cada metal). Embora as NP's sintetizadas por Laser Ablation tenham sido feitas a partir de liga 1:1, as NP's apresentam a composição disposta na tabela 2.

Tabela 2. Comparação entre composições relativas

Síntese Química	Síntese Física
Pt ₁ Pd ₁ Pd ₁ Cu ₁	Pt ₄ Pd ₆ Pd ₈ Cu ₂

LASER ABLATION



A técnica consistiu em focalizar um feixe de laser pulsado de 1064nm de comprimento de onda, estando, portanto, na faixa do infravermelho, na peça de metal desejada, que por sua vez estava imersa em solução aquosa. Cada pulso emitido possuía energia de 100mJ, a qual era suficiente para gerar a ablação de nanopartículas do metal, o qual se dispersava pelo fluido dando ao mesmo uma coloração preta para o líquido.

REDUÇÃO QUÍMICA



A síntese química das nanopartículas de Pd foi dada pela redução de PdCl₂ por citrato trissódico e ácido ascórbico. As nanopartículas bimetálicas foram preparadas reduzindo simultaneamente os sais de ambos os metais.

• AMBIENTE QUÍMICO DOS ÁTOMOS DE Pd DA SUPERFÍCIE

Através da técnica de XPS, foi sondada a energia de ligação dos elétrons dos átomos de Pd, comum à todas as NP's, do nível Pd3d_{5/2} (figuras 3 e 4), e se observou outra diferença marcante entre as técnicas de síntese. No caso das NP's sintetizadas por via química, a energia de ligação desse nível específico se mostrou sempre menor que as energias dos mesmos metais na forma bulk. Já no caso das NP's sintetizadas por via física, o oposto foi observado. Através desta técnica também foi possível verificar que a síntese física produz nanopartículas com grau maior de oxidação, se comparadas à síntese química.

Síntese Química

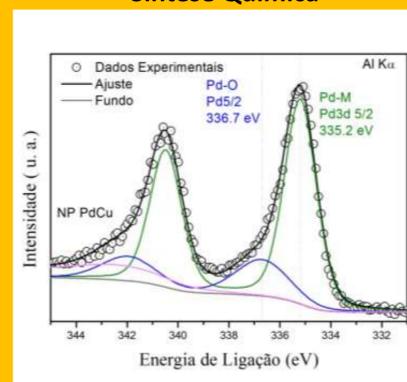


Figura 3. Espectro de XPS da amostra PdCu produzida por via química.

Síntese Física

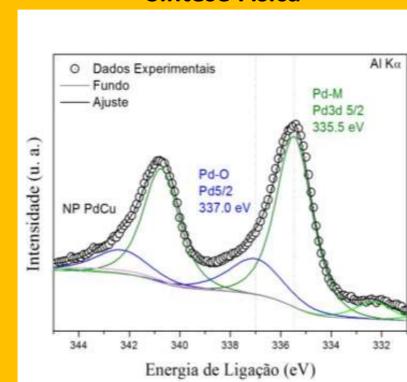


Figura 4. Espectro de XPS da amostra PdCu produzida por Laser Ablation.

• ESTRUTURA ATÔMICA LOCAL

O estudo de EXAFS foi realizado nas NP's bimetálicas, analisando a borda K-Cu para as NP's de PdCu e a borda L₃ - Pt para as NP's de PtPd, obtendo informações relevantes como o número de coordenação N e a distância média dos primeiros vizinhos R. O estudo confirma o maior grau de oxidação das NP's sintetizadas por via física. A partir dos números de coordenação obtidos, observa-se que as NP's sintetizadas por via química formaram ligas mais homogêneas. No caso específico das NP's de PtPd obtidas por via física, a composição obtida a partir dos números de coordenação não é compatível com os resultados de EDS, o que pode indicar uma não homogeneidade da amostra, havendo formação de NP's com diferentes composições.

Tabela 3. Números de coordenação N e distâncias médias de primeiros vizinhos R da esfera de coordenação ao entorno dos átomos de Pt para as amostras de PtPd.

	Síntese	Pt-O	Pt-Pd	Pt-Pt
PtPd	Qui	0,1 ± 0,1	5,6 ± 0,2	4,2 ± 0,1
	Fis	0,6 ± 0,1	2,1 ± 0,3	6,4 ± 0,4
R (Å)	Qui	2,02 ± 0,02	2,75 ± 0,02	2,75 ± 0,02
	Fis	1,97 ± 0,02	2,64 ± 0,02	2,71 ± 0,02