

## Caracterização estrutural de nanopartículas de níquel.

Herbert Winnischofer<sup>†</sup> (PQ), Tulio C. R. Rocha (PG), Guintier Kellermann (PQ) e Daniela Zanchet (PQ)

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, Campinas, SP, 13084-971. e-mail: hwinnisch@lnls.br

Palavras Chave: Nanopartículas, HRTEM, difração de raios-X

### Introdução

Nanopartículas (NP) metálicas e semicondutoras vem sendo intensamente exploradas devido aos aspectos científicos e tecnológicos envolvidos. Nesses sistemas, as propriedades ópticas, magnéticas, eletrônicas e catalíticas são muitas vezes determinadas pela sua morfologia. Um dos aspectos de grande interesse é a estrutura interna das NP, pois estas podem exibir estruturas cristalinas não usuais, ou que não são observadas no respectivo material massivo. O presente trabalho descreve a síntese de NP de Ni de 4 a 20 nm e a caracterização da estrutura interna, por meio de difração de raios-X (XRD) de pó e microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM).

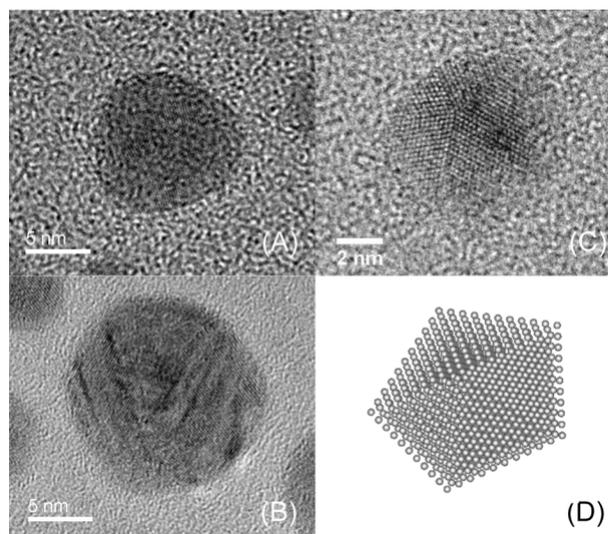
### Resultados e Discussão

NP de Ni na faixa de 4 a 20 nm foram sintetizadas por meio de metodologia adaptada da literatura<sup>1, 2</sup>. Sucintamente, reagiu-se  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ou  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , com 2,5x excesso de 1,2-dodecanodiol na presença de ácido oléico, trialquilamina e trialquifosfina em feniléter a  $\sim 250^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . A fim de obter NP menores utilizou-se ligantes de cadeias maiores e soluções mais concentradas. As amostras obtidas exibem forma esferoidais e estreita distribuição de tamanhos ( $\sigma \sim 8\text{-}10\%$ ), obtidos pelas imagens de TEM e curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).

Tipicamente, as amostras recém preparadas exibem difratogramas que lembram o perfil de empacotamento cúbico de face centrada (fcc), com pico mais intenso cujo máximo coincide com a projeção (111) em  $s = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ . A imagem HRTEM (Fig. 1A) revelou que as amostras possuem múltiplos defeitos e pequenos ordenamentos dentro da mesma NP. O refluxo por mais 30 min em feniléter, levou a um material mais cristalino (Fig. 1B), porém ainda com defeitos tipo macla, como indicado pelo resultado de XRD.

A fim de melhor caracterizar os resultados de difração, curvas teóricas foram geradas pela fórmula de Debye para partículas cubo-octaédricas (fcc), decaédricas e icosaédricas (multi-macladas) e utilizadas na simulação. Os melhores ajustes com os dados experimentais indicaram praticamente a ausência de NP cubo-octaédricas, sendo que a

população de icosaedros é maior nas amostras de NP menores.



**Figura 1.** Imagens de HRTEM de NP de Ni. (A) NP contendo múltiplos defeitos, (B) NP da mesma amostra, após tratamento térmico e (C) NP multi-maclada, onde se observa eixo  $C_5$  (decaedro ou icosaedro). (D) Estrutura de decaedro contendo 1136 átomos utilizada para gerar um padrão de difração teórico para NP multi-macladas.

### Conclusões

Nanopartículas de Ni foram sintetizadas na faixa de 4 a 20 nm. A maioria das amostras exibe uma curva de difração com picos bastante largos. O tratamento térmico leva a uma reorganização atômica, culminando numa estrutura próxima à fcc, possuindo múltiplos defeitos de macla, gerando ambientes decaédricos e icosaédricos, os quais corroboram as simulações das curvas de XRD. Esses tipos de defeitos foram confirmados pelas imagens de HRTEM.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao LNLS pelo apoio institucional, LME-LNLS pela concessão de uso do TEM e a FAPESP pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup> Murray, C. B., Sun, S. H., Doyle, H. and Betley, T., *MRS Bull.*, **2001**, 26, 985-991.

<sup>2</sup> Son, S. U., Jang, Y., Park, J., Na, H. B., Park, H. M., Yun, H. J., Lee, J. and Hyeon, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5026-5027.