

# Nanocristais de FePt obtidos via processo poliol modificado: nova proposta para o mecanismo de formação

Laudemir Carlos Varanda\* (PQ), Miguel Jafelicci Júnior (PQ)

lvaranda@posgrad.iq.unesp.br

Instituto de Química de Araraquara, UNESP, LaMMC – CP 355, Araraquara 14801-970, SP – Brasil.

Palavras Chave: nanocristais, nanopartículas metálicas, FePt, mecanismo de formação.

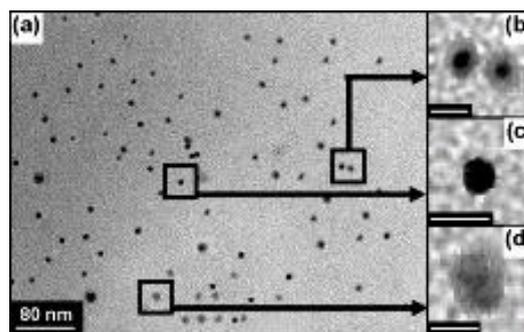
## Introdução

Nanopartículas (NP) magnéticas têm atraído muita atenção devido ao seu potencial de aplicação em gravação magnética e diagnóstico/terapia em biomedicina<sup>1-3</sup>. Embora resultados expressivos na preparação de NP venham sendo obtidos com o processo poliol<sup>4</sup>, poucos trabalhos tratam da formação das NP. Controvérsias surgem na identificação de mecanismos envolvidos na nucleação, crescimento e estabilização de fases<sup>5</sup>. Neste trabalho, NP monodispersas de FePt foram obtidas via modificação do processo poliol e a formação das NP foi estudada avaliando-se a presença de intermediários aliada as propriedades estruturais e magnéticas.

## Resultados e Discussão

Foram obtidas amostras de FePt em diferentes temperaturas finais de síntese (140, 170, 190, 230 e 297°C) a partir do processo poliol descrito anteriormente<sup>1</sup>. Cada amostra foi mantida na temperatura final por 15 min e duas amostras contendo somente Pt ou Fe foram sintetizadas a 297°C. Não foi observada mudança visual no sistema antes de ~180°C (temperatura de decomposição do Fe(acac)<sub>3</sub>). No entanto, para a amostra preparada a 140°C, dados de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicaram a formação de núcleos de Pt metálica com  $d = 1,5$  nm devido à decomposição de Pt(acac)<sub>2</sub> seguida de redução pelo poliol. A formação de núcleos de Fe metálico não foi observada mesmo para amostra contendo apenas Fe(acac)<sub>3</sub>, na qual a formação de NP inicia-se a ~180°C e resulta na obtenção de óxido de ferro como produto final. Na amostra a 170°C, observa-se núcleos de Pt e uma pequena quantidade de *clusters* com tamanhos distintos e atribuídos às espécies oxidadas de ferro. Análise por MET na amostra a 190°C (Fig. 1) mostrou a presença dos núcleos de Pt e *clusters* e, ainda, de NP de FePt@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numa estrutura do tipo *core/shell*, identificados pela microanálise por EDX realizada nos diferentes conjuntos de NP. Óxido de ferro e FePt foram identificados por DRX. NP do tipo *core/shell* desaparecem a 230°C e apenas NP de FePt foram identificadas por MET e DRX. A existência de NP de FePt@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de *clusters* de espécies oxidadas de ferro indica que após a nucleação de Pt o sistema, por si só, não possui força redutora capaz de promover a completa redução de Fe concordando

com a fase de óxido de ferro obtida na ausência de Pt(acac)<sub>2</sub>. Como a decomposição do Fe(acac)<sub>3</sub> (182°C) em atmosfera inerte não é completa, atribui-se a formação de CO durante a decomposição. Como a redução somente ocorre na presença dos núcleos de Pt, propõe-se o mecanismo baseado no processo de *spillover* de CO para a formação das NP de FePt. Os *clusters* de ferro e as moléculas de CO percolam pela camada dos grupos orgânicos (ac. oléico e oleilamina) até a superfície dos núcleos de Pt, que atuam como catalisadores heterogêneos levando a oxidação de CO e a redução de ferro. A difusão na estrutura cristalina, como mostrado pela DRX ocorre com o aumento da temperatura da reação mudando o parâmetro de rede da fase fcc da platina pura.



**Figura 1.** (a) MET da amostra de FePt coletada durante a síntese a 190 °C. Em destaque: (b) FePt@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em estrutura tipo *core/shell*, (c) núcleos de Pt metálica e (d) *clusters* contendo espécies oxidadas de Fe. As barras de escala nas ampliações correspondem a 4 nm.

## Conclusões

Os resultados obtidos permitiram propor um mecanismo de formação de NP de FePt metálica sintetizadas pelo método poliol baseado em processo de *spillover* de CO e núcleos de Pt atuando como catalisadores heterogêneos promovendo a completa redução do Fe e a estabilização da fase na liga metálica.

## Agradecimentos

À Fapesp e ao CNPq pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup> Varanda, L. C. e Jafelicci Jr., M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11062.

<sup>2</sup> Sun, S. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393.

<sup>3</sup> Hou, Y. et al., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5149.

<sup>4</sup> Sun, S., et al., *Science* **2000**, *287*, 1989.

<sup>5</sup> Thomson, T., et al., *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 1197.