

Síntese de nanopartículas de platina acompanhada por XANES *in situ*.

Débora M. Meira¹ (PG), Renata U. Ribeiro¹ (PQ), Daniela Coelho² (PQ), José M.C. Bueno¹ (PQ),
Daniela Zanchet³ (PQ) *

¹ Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – São Carlos / SP

² Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas / SP

³ Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas / SP, *daniela@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: XAS, nanopartículas de platina, *in situ*.

Introdução

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é uma ferramenta poderosa para a investigação de materiais. Essa técnica é sensível ao elemento químico e permite estudar a estrutura eletrônica, ambiente local, desordem, natureza e distância dos átomos vizinhos. Estudos *in situ*, com resolução temporal também são possíveis, tendo um grande impacto na compreensão da síntese e desempenho dos materiais em condições operacionais¹.

A Pt é um metais que desempenha um importante papel em diversas aplicações industriais, na forma de nanopartículas (NPs). Esse trabalho tem como objetivo estudar o processo de formação de NPs de Pt em meio líquido, quanto à evolução da natureza eletrônica e estrutural. Para isso estudos *in situ* por espectroscopia de absorção de raios X na região próxima a borda (XANES) foram realizados.

Resultados e Discussão

A síntese coloidal foi realizada utilizando-se H_2PtCl_6 e etilenoglicol em meio básico². A síntese foi acompanhada *in situ* por XANES utilizando um reator construído para esse fim onde é possível variar o caminho óptico em função da concentração da amostra. O reator é acoplado a um condensador, a uma placa magnética de agitação e a um bloco de aquecimento o qual permitiu o aquecimento da amostra a 180 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. O reator possui janelas de kapton de 4 mm que permitem a passagem do feixe de raios X. Experimentos com resolução temporal da ordem de segundos foram realizados na linha DXAS do LNLS. Na Figura 1 observamos a evolução dos espectros de XANES em função da temperatura durante a redução do H_2PtCl_6 em comparação com os espectros dos padrões de Pt^0 e H_2PtCl_6 . Inicialmente, o espectro da amostra corresponde ao do padrão de H_2PtCl_6 . Com o aumento da temperatura observamos a redução da intensidade da linha branca sendo que em 107 °C a amostra já se assemelha ao padrão de Pt^0 . As energias características dos espectros após a linha branca assinaladas de B-E estão relacionadas a espalhamentos múltiplos e se devem a uma

hibridização dos orbitais 5d da Pt com estados 3d desocupados do Cl^{3,4}. Simulações mostram que substituindo o íon $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ pelo complexo $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, D desloca para menor energia e E para maior energia. C está relacionada com ligantes Cl ou OH e B a orbitais 3d desocupados do Cl. Observando o deslocamento dessas características podemos inferir a substituição de íons Cl por íons OH levando a Pt de um estado Pt^{4+} a Pt^0 passando possivelmente por Pt^{2+} . A obtenção de NPs de 2 nm, com baixa dispersão de tamanhos foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão.

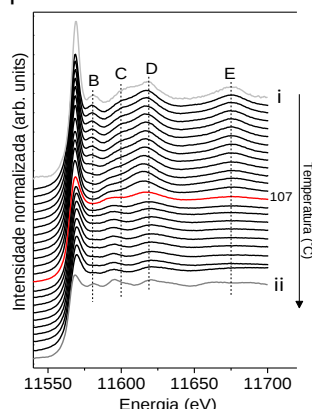


Figura 1. Espectros de XANES *in situ*. (i) e (ii) correspondem aos padrões H_2PtCl_6 e Pt^0 , respectivamente.

Conclusões

Um reator para medidas de XANES *in situ* foi desenvolvido e testado com sucesso no estudo da formação de NPs de Pt. A redução da Pt^{4+} a Pt^0 passando por um estado Pt^{2+} possivelmente está relacionada à concomitante redução e proteção provocada pelo etilenoglicol o que leva à formação NPs monodispersas com pequeno diâmetro.

Agradecimentos

Ao LNLS pela infraestrutura. Apoio financeiro FAPESP (2010/52291-0), CNPq (482865/2009-1), CNPq-bolsas e PAPDIC-FAEPEX-UNICAMP.

¹ Newton, M.A., et al. Catal. Today, **2007**, 126, 64.

² Rioux, R.M. et al., J.P.Chem. B, **2005**, 109, 2192.

³ Chen, X.; Chu, W.; Wang, L.; Wu, Z., J. Molec. Struct. **2009**, 920, 40.

⁴ Tsai, Y. W., et al. J. Phys. Chem. B **2004**, 108, 8148.