

Estudo cinético da síntese de nanopartículas de ouro e cobre por XAFS

Guilherme S. Honório^{1*} (IC), Debora M. Meira² (PG), Daniela Zanchet¹ (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970, Campinas - SP

²Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676 13565-905, São Carlos - SP

Palavras Chave: nanopartículas, cinética, ouro, cobre, liga

Introdução

Efeitos nanométricos podem ter forte impacto em diversas propriedades, sobretudo na catálise. Nanopartículas (NPs) de ouro têm se mostrado cataliticamente ativas dependendo do tamanho¹. Consequentemente, o entendimento e controle do processo de formação de NPs é um tema de interesse na busca de catalisadores mais eficientes. Este trabalho tem como objetivo o estudo cinético da formação de NPs de Au-Cu tipo liga em meio orgânico para aplicações em catálise.² Para isso, estudos *in situ* utilizando métodos espectroscópicos como UV-vis e XANES (espectroscopia de absorção de raios X na região próxima a borda)³ estão sendo explorados e complementados por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Resultados e Discussão

NPs de Au-Cu com relação molar 1:1 e 4:9 com tamanho médio de aproximadamente 10 nm foram obtidas pelo método do poliol² e caracterizadas por MET. Nessa síntese, uma solução de HAuCl₄ e Cu(acac)₂ em 1-octadeceno contendo oleilamina, ácido oleico e 1,2-hexadecanodiol é aquecida a 225°C para formação das NPs tipo liga. Para entender o processo de formação das NPs, foi utilizado um reator acoplado à linha DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP, que permite a realização de medidas de XANES *in situ* com resolução temporal da ordem de segundos⁴. A técnica de XANES é sensível ao elemento químico e permite acompanhar a evolução das espécies de Au e Cu independentemente.

Na Figura 1 são apresentados os espectros de XANES para as bordas do Au-L3 e Cu-K durante a síntese das NPs com razão molar 4:9. Para o Au, observa-se inicialmente a presença de Au⁺³ que é reduzido a Au⁰ já a baixas temperaturas. Observa-se uma mudança de cor na solução ao redor de 73 °C que coincide com o surgimento de uma banda característica do Au⁰ em 11950 eV. Estes resultados indicam que esta temperatura proporciona a concentração mínima de átomos de Au⁰ em solução para formação de núcleos. Por sua vez, o Cu encontra-se como íons Cu⁺² no início da reação e a sua redução só se inicia a temperaturas mais altas, acima de 110 °C. O aumento da intensidade do pré-

pico em 8982 eV indica inicialmente a redução a Cu⁺. Além disso, a separação da banda por volta de 9000 eV em duas bandas, característica do Cu metálico, indica presença de Cu⁰ em solução. Diferentemente do Au, em 130 °C o espectro indica que o Cu está apenas parcialmente reduzido. Devido a problemas técnicos, não foi possível chegar na temperatura final da síntese nos experimentos realizados.

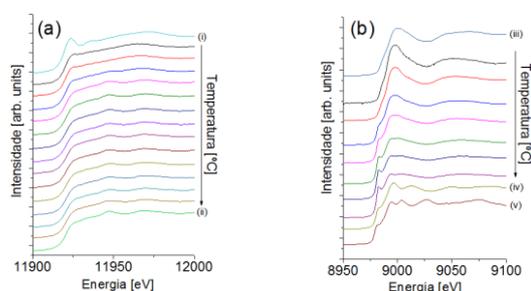


Figura 1. Evolução dos espectros de XANES do (a) Au e (b) Cu durante a síntese de NPs de Au-Cu. (i)-(v) correspondem aos padrões HAuCl₄, Au metálico, Cu(acac)₂, Cu₂O e Cu metálico respectivamente.

Conclusões

Estudos de XANES *in situ* mostraram a evolução das espécies de Au e Cu durante a síntese de NPs coloidais tipo liga. A redução do Au ocorre primeiro, numa faixa estreita de temperatura. O início da redução do Cu ocorre em mais alta temperatura, não sendo completa até a temperatura de 130°C. Novos experimentos de XANES estão agendados para avaliar a evolução das espécies de Cu até a temperatura final da síntese e compreender o processo de formação da liga.

Agradecimentos

Monique Ottman, Daniela Coelho e Cláudia Martelli pelo suporte oferecido, ao LNLS pelo tempo de feixe e CNPq e PAPDIC-FAEPEX-UNICAMP pelo apoio financeiro.

¹ Astruc, D. *Nanoparticles and catalysis*. **2007**, 1, 1-17.

² Motl, N. E.; Ewusi-Annan, E.; Sines, I. T.; Jensen, L.; Schaak, R. E; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 19263.

³ Junya, O.; Teramura, K.; Higuchi, Y.; Shishido, T.; Hitomi, Y.; Kato, K.; Tanida, H.; Uruga, T.; Tanaka, T.; *ChemPhysChem*, **2011**, 12, 127-131.

⁴ Meira, D.M., Ribeiro, R.U., Coelho D.O., Bueno, J.M.C., Zanchet, D., 35ª Reunião Anual SBQ, *submetido*.