

SÍNTESE DE NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL DECORADAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO E PALÁDIO PARA CATÁLISE*

Victor Costa de Mello Vasoncelos¹
Pedro Henrique Cury Camargo²
Letizia Papa³

Resumo

O objetivo desse projeto é a preparação nanofolhas de óxido de níquel por calcinação e a formação de híbridos com nanopartículas esféricas de ouro e paládio. O trabalho focou na síntese de materiais com forma e tamanho controlados por meio de metodologias simples e ambientalmente amigáveis e na preparação de estruturas híbridas com dispersão uniforme entre componentes. Foram obtidos hidróxidos, óxidos e híbridos, cujos parâmetros de síntese (como temperatura, tempo de reação, entre outros) foram estudados. Uma vez caracterizadas, empregaremos as estruturas do tipo M/NiO (M = Au, Pd) como catalisadores nas reações modelo de oxidação do álcool benzílico e de redução do 4-nitrofenol, com o intento de estudar a natureza da interação metal-suporte.

Palavras-chave: Nanomateriais; Catálise; Nanotecnologia.

SYNTHESIS OF NICKEL OXIDE NANOSHEETS DECORATED WITH GOLD AND PALLADIUM NANOPARTICLES FOR CATALYSIS

Abstract

This project sets out to isolate nickel oxide nanosheets and to produce NiO-based hybrid materials comprising spherical gold and palladium nanoparticles. We will focus on the preparation of materials with controlled shape and size through green and facile synthesis methods, and on the production of hybrids with homogeneous component dispersion. Hydroxides, oxides e hybrids were obtained and the synthesis parameters (such as temperature, reaction time, and others) were analyzed. Once characterized, we will employ the M/NiO materials (M = Au, Pd) as catalysts for the oxidation of benzyl alcohol and for the reduction of 4-nitrophenol, aiming to study the nature of the metal-support interactions.

Keywords: Nanomaterials; Catalysis; Nanotechnology.

- ¹ Engenharia de Materiais/Metalúrgica, estudante, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalúrgica (PMT), Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP e Brasil.
- ² Graduação em Química (UFPR), Mestrado em Química (University of Washington) e Doutorado em Engenharia Biomédica (Washington University), orientador/professor, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da USP, São Paulo, SP, Brasil
- ³ Bacharel em Química e Química Industrial (Università dell'Insubria - Como, Itália), aluna de mestrado, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da USP, São Paulo, SP, Brasil..

1 INTRODUÇÃO

A catálise é uma área da química de grande interesse nos dias de hoje. Muitos processos industriais necessitam de catalisadores, ou são drasticamente otimizados quando esses são utilizados, tornando-se mais economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis. Dentre esses catalisadores, destacam-se os nanomateriais, que têm ganhado cada vez mais atenção da comunidade científica internacional [1,2].

Os nanocatalisadores surgem como importantes intermediários entre catalisadores homogêneos e heterogêneos: a ampla área superficial por unidade de volume apresentada por eles permite grande contato entre catalisador e reagente, o que leva a uma eficiência comparável com a de catálises homogêneas [3]; no mesmo tempo, a remoção de um catalisador sólido do meio reacional é facilitada, o que é de importância fundamental para aplicação do processo de catálise. Essas características, junto com o controle sobre composição, forma e tamanho dos nanomateriais [4,5], torna o estudo da nanocatálise promissor e de extrema importância.

Ainda mais, com o isolamento, em 2004, do grafeno, começou a surgir um novo campo de investigação na área de materiais nanoestruturados: os materiais 2D. Devido às propriedades únicas do grafeno, com destaque para a grande condutividade elétrica, essa nova classe de materiais passou a ser foco de inúmeros estudos em diversos campos [6,7,8]. Treze anos depois, os sistemas baseados em grafeno foram extensivamente estudados, e o interesse científico com relação aos nanomateriais 2D se expandiu além deste material.

Atualmente, óxidos bidimensionais estão se mostrando promissores nanomateriais, principalmente para utilização nas diversas formas de catálise. A utilização das nanofolhas de óxidos de metais de transição para catálise é vantajosa devido a vários motivos: grande área superficial, átomos com coordenação incompleta na superfície, facilidade de transporte de cargas, excelente dispersão em solução e o fato de ter apenas uma faceta exposta ao ambiente [9,10]. Além disso, as nanofolhas podem ser utilizadas na preparação de estruturas híbridas como suportes para nanopartículas metálicas, auxiliando uma maior estabilidade e participando ativamente da catálise por meio de transferência de elétrons e modulação das propriedades dos metais [11,12].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Síntese de nanofolhas de hidróxido de níquel (Ni(OH)₂)

Em autoclave de teflon, um volume de 77,22, 322, 902 e 1610 microlitros de NH₄OH 30% é diluído em 25 mL de água destilada junto com 0.4 mol de níquel, sob forma de solução aquosa 0,2M de nitrato. A reação é conduzida sob agitação a 90, 120, 160, 180 ou 200°C por 3, 5, 13, 15 ou 19 horas. O produto é coletado, após esfriamento, por centrifugação na velocidade de 7000 rpm, e lavado várias vezes com água e etanol. Em seguida à secagem ao ar por 48 horas, o produto aparece como um pó de cor verde clara.

2.2 – Síntese de nanofolhas de óxido de níquel (NiO)

Alguns miligramas de Ni(OH)_2 são calcinados ao ar em uma mufla, utilizando uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura final entre 200 e 500°C e tempo de calcinação de uma hora. Após o resfriamento o produto, um pó de cor preta, é coletado e pode ser imediatamente utilizado.

2.3 – Decoração das nanofolhas de óxido de níquel com nanopartículas esféricas de ouro

2 mL de uma suspensão aquosa de NiO (1 mg/mL) é misturado com 1,5 mL de solução de ácido ascórbico (6 mg/mL) e 5 mL de PVP (7 mg/mL, $M_w = 55000$ g/mol). A mistura é aquecida sob agitação até 90° . Após 10 minutos nessa temperatura, são adicionados 3 mL de solução de HAuCl_4 (1 mmol/L). Após mais uma hora de reação a 90°C , a solução é deixada para resfriar a temperatura ambiente. O produto é então coletado por centrifugação na velocidade de 7000 rpm e lavado várias vezes com água e etanol.

2.4 – Decoração das nanofolhas de óxido de níquel com nanopartículas esféricas de paládio

2 mL de uma suspensão aquosa de NiO (1 mg/mL) é misturado com 3 mL de solução de borohidreto de sódio (20 mmol/L) e 5 mL de PVP (7 mg/mL, $M_w = 55000$ g/mol). A mistura é aquecida sob agitação até 90° . Após 10 minutos nessa temperatura, são adicionados 3 mL de solução de K_2PdCl_4 (4 mmol/L). Após mais uma hora de reação a 90°C , a solução é deixada para resfriar a temperatura ambiente. O produto é então coletado por centrifugação na velocidade de 7000 rpm e lavado várias vezes com água e etanol.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Nanofolhas de hidróxido de níquel

Para a síntese de nanofolhas de óxido de níquel, utilizamos como ponto de partida procedimentos reportados na literatura nos quais nanoestruturas de hidróxido são primeiramente preparadas por um método hidrotermal e sucessivamente calcinadas até completa desidratação [13,14]. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das primeiras tentativas de preparação de Ni(OH)_2 são ilustradas na Figura 1. No começo, empregamos nitrato de níquel como precursor metálico e NaOH como base, utilizando temperaturas de 90, 120, 160, 180 e 200°C e variando a razão molar Ni:OH entre 1:1 e 1:5000. O tempo de reação foi fixado em 19 horas. As nanopartículas sintetizadas nessas condições apresentaram dimensão lateral elevada e grande espessura, sem homogeneidade de forma, de modo que ocorreu a formação de alguns plates quadrados e outros sem forma definida (Figura 1A). A diminuição da temperatura, para essa síntese, provoca a perda total da forma dos plates formados. Observamos que um grande excesso de base provoca a formação de estruturas de precipitação mais difícil, e que uma razão Ni:OH de 1:10 permite um maior controle sobre a morfologia. Ao mudar a base para NH_4OH , observamos inicialmente a formação de estruturas ultrafinas em altas temperaturas de reação ($180\text{-}200^\circ\text{C}$) (Figura 1B). Abaixando essa temperatura até 120°C conseguimos

controlar exatamente a forma e o tamanho lateral, isolando finalmente nanofolhas hexagonais (Figura 1C).

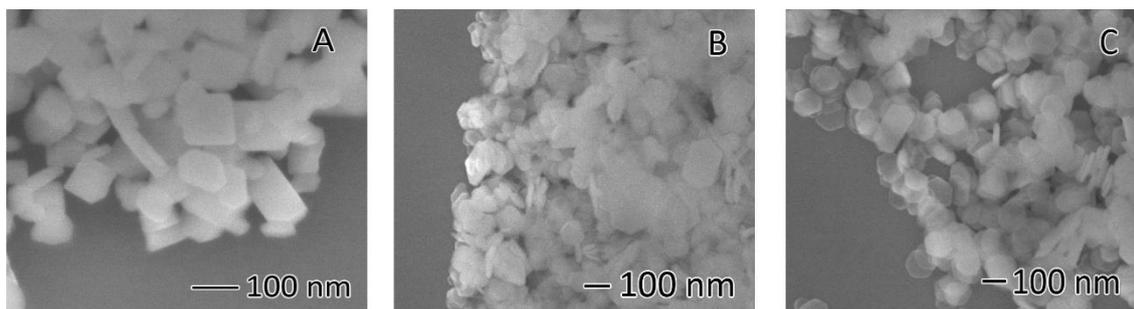


Figura 1. Imagens de MEV de nanofolhas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ preparadas em 180°C na presença de (A) NaOH e (B) NH_4OH , e (C) em 120°C na presença de NH_4OH .

O difratograma do produto desta síntese, mostrado na Figura 2, confirma que o material isolado é inteiramente composto por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ altamente cristalino.

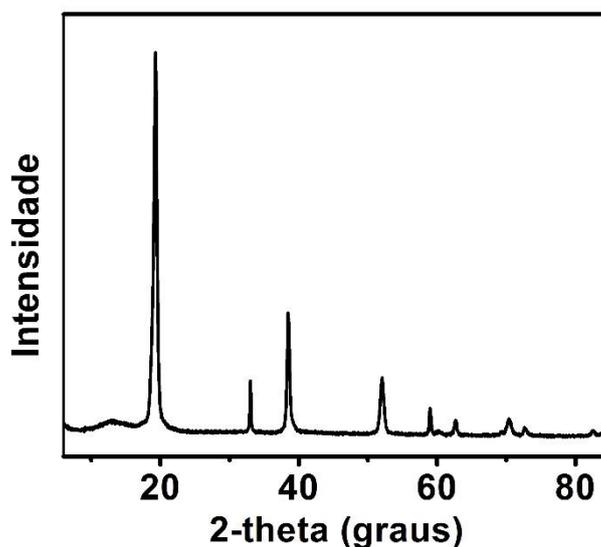


Figura 2. Difratograma de raios X de nanofolhas hexagonais de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Após determinação dos parâmetros (temperatura, tempo de reação, base, precursor de níquel e razão $\text{Ni}:\text{OH}$) adequados para obtenção do produto desejado, procuramos otimizar a síntese diminuindo o tempo de reação para 2 e 13 horas. Os resultados são mostrados na Figura 3A, B e C. Verificamos que as nanofolhas hexagonais são formadas em todos os casos, com uma pequena variação no tamanho. Para comparação do tamanho das três amostras $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -2h, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -13h e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -19h, medimos o diâmetro da circunferência circunscrita às nanofolhas em ~100 partículas pelas imagens de MEV. O tamanho médio obtido para cada amostra é reportado nos histogramas da Figura 3D, E e F e na Tabela 1.

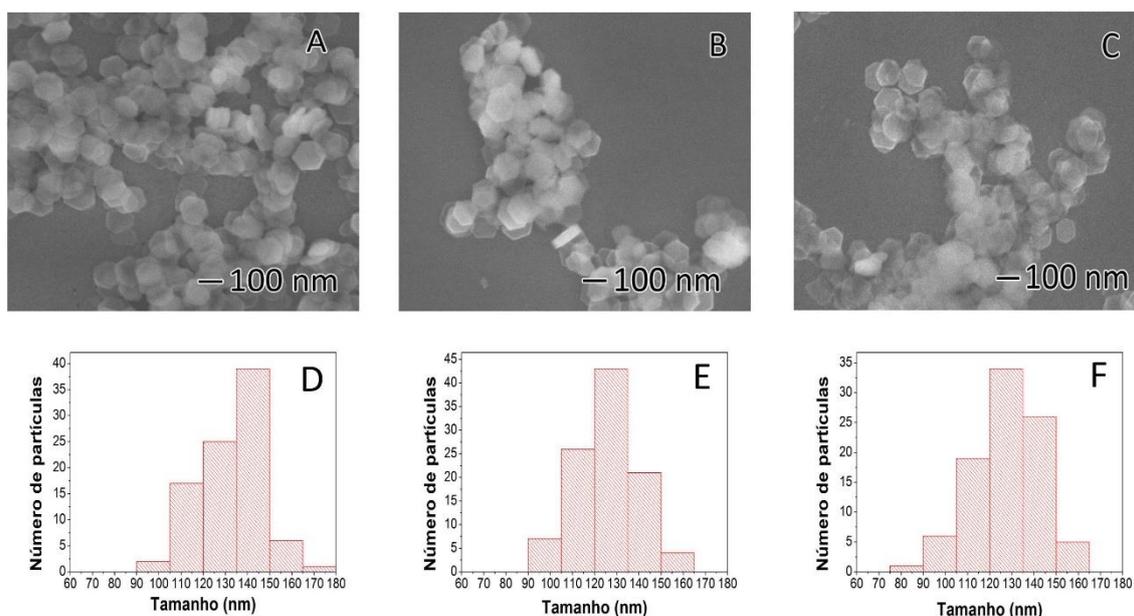


Figura 3. Imagens de MEV (A, B, C) e histogramas de distribuição de tamanho (D, E, F) de nanofolhas hexagonais de Ni(OH)₂ obtidas com um tempo de reação de (A, D) 19, (B, E) 13 e (C, F) 2 horas.

Tabela 1. Análise das dimensões das partículas de hidróxido de níquel

	Tamanho médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho da amostra
Ni(OH) ₂ -19h	117,00	13,72	91
Ni(OH) ₂ -13h	125,49	13,46	101
Ni(OH) ₂ -2h	126,88	14,92	91

A partir desses dados foi realizada uma análise de variância com 5% de significância. Utilizando o Teste de Turkey foi determinado que os tamanhos médios de Ni(OH)₂-2h e Ni(OH)₂-13h são estatisticamente iguais, enquanto o tamanho de Ni(OH)₂-19h é significativamente menor. Podemos então afirmar que o tempo de reação influencia a morfologia das nanofolhas.

Adicionalmente, observamos que os produtos das sínteses Ni(OH)₂-13h e especialmente Ni(OH)₂-2h são mais leves, precipitando com dificuldade na etapa de centrifugação. Observando as imagens de MEV é possível reparar que a espessura das nanofolhas também depende do tempo de reação, sendo menor para sínteses mais rápidas.

Por isso, elaboramos a hipótese de que ao longo da reação, após uma primeira etapa em que as nanofolhas hexagonais são formadas, há difusão de átomos das extremidades para o centro, de modo a diminuir o tamanho lateral das partículas e aumentar sua espessura. Para confirmar essa tendência, analisaremos Ni(OH)₂-2h, Ni(OH)₂-13h e Ni(OH)₂-19h por meio de microscopia de força atômica (AFM), que nos permitirá obter uma medida quantitativa da espessura.

Buscando um outro jeito de otimizar a síntese de Ni(OH)₂, tentamos individualizar condições experimentais que nos permitissem obter uma quantidade maior de nanofolhas, e por isso aumentamos a concentração e o volume de reação, mantendo inalterada a razão entre reagentes. Duplicar a concentração dos

reagentes já causou a perda do formato hexagonal das nanofolhas, enquanto um aumento no volume de reação em 4,5 vezes, de 25 mL para 112 mL, deu resultados satisfatórios (Figura 4). Com cada síntese em escala maior, conseguimos isolar 51,6 mg do hidróxido, uma quantidade suficiente para as nossas aplicações.

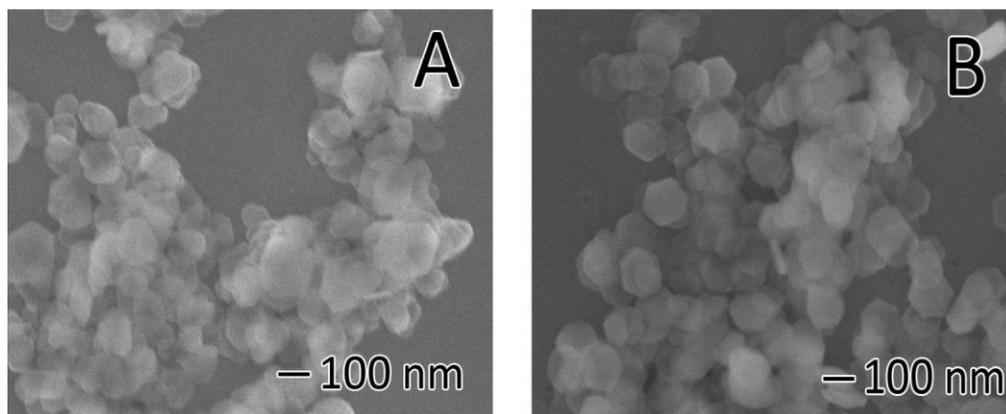


Figura 4. Imagens de MEV de Ni(OH)₂-19h preparado com (A) aumento em 2 vezes da concentração e (B) aumento em 4,5 vezes do volume.

Para comparação das sínteses em diferentes volumes, foram analisados os tamanhos das nanofolhas obtidas em cada caso (Tabela 2).

Tabela 2. Análise do tamanho das nanofolhas de Ni(OH)₂-19h em função do volume de reação

	Tamanho médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho da amostra
Ni(OH) ₂ -19h-25mL	117,00	13,72	91
Ni(OH) ₂ -19h-112mL	132,36	15,16	91

Novamente, foi realizada uma análise de variância. A 5% de significância, os tamanhos médios das duas amostras são significativamente diferentes, ou seja, o volume da reação influencia no tamanho das partículas. Portanto, realizaremos sínteses em maior volume com diferentes tempos de reação e, com os dados obtidos, avaliaremos se o padrão observado para o menor volume se mantém com a reação em maior escala.

3.2 – Nanofolhas de óxido de níquel

Para produzir nanofolhas de NiO, calcinamos a amostra Ni(OH)₂-19h-112mL com várias temperaturas distintas (500, 300, 250 e 200°C) com o objetivo de individuar as condições ótimas dessa etapa. As amostras isoladas, NiO-500°C, NiO-300°C, NiO-250°C e NiO-200°C, foram analisadas por MEV e DRX para investigar as mudanças de estrutura e morfologia, e os resultados são ilustrados nas Figuras 5 e 6.

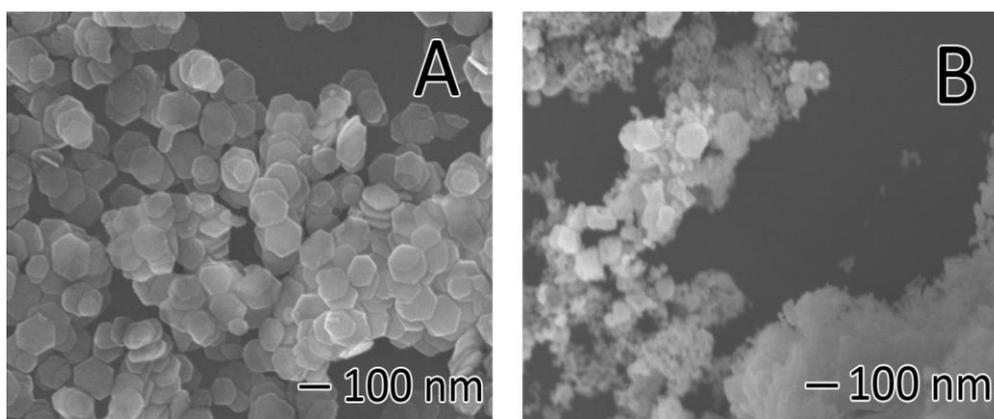


Figura 5. Imagens de MEV de (A) NiO-300°C e (B) NiO-500°C.

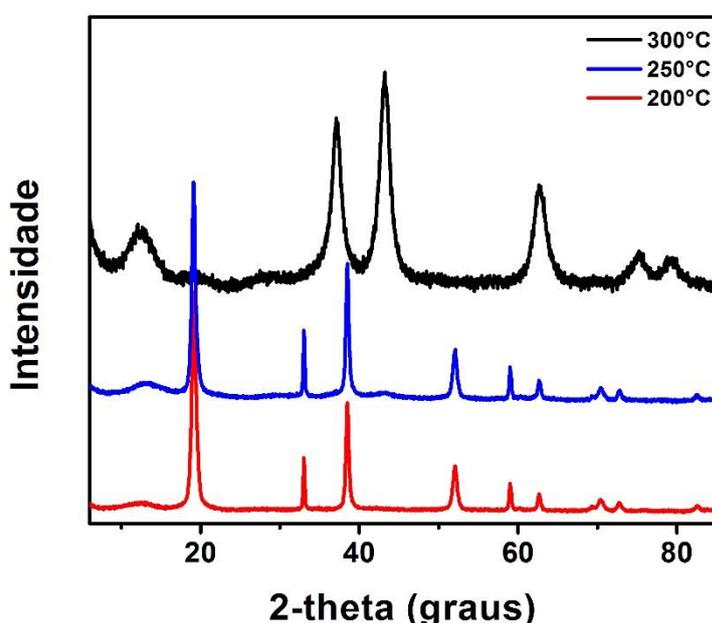


Figura 6. Comparação dos difratogramas de raios X do óxido de níquel obtido com calcinação a 300°C, 250°C e 200°C.

A temperatura de 500°C revelou ser muito alta, causando a perda quase total na morfologia das folhas e produzindo partículas de NiO sem forma controlada. Com 300°C, a transformação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em NiO é completa, porém não envolve uma perda de forma das nanofolhas, e individualizamos essa temperatura como ideal para o tratamento. Já em 250°C, há apenas um início de formação de óxido, indicado pelo pequeno pico em 43° no difratograma e pela parcial mudança de cor do material sólido (de verde, coloração do hidróxido, para preto, coloração do óxido). Com calcinação em 200°C, o hidróxido não apresenta nenhuma mudança.

Medimos então o tamanho lateral das nanofolhas NiO-300°C para podê-lo comparar com o respectivo valor de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -19h-112mL (Tabela 3). Novamente, foi realizada uma Análise de Variância que, com 5% de significância, indicou que os tamanhos médios entre as partículas de hidróxido e de óxido são significativamente diferentes, e que há uma pequena redução do tamanho ao longo da desidratação.

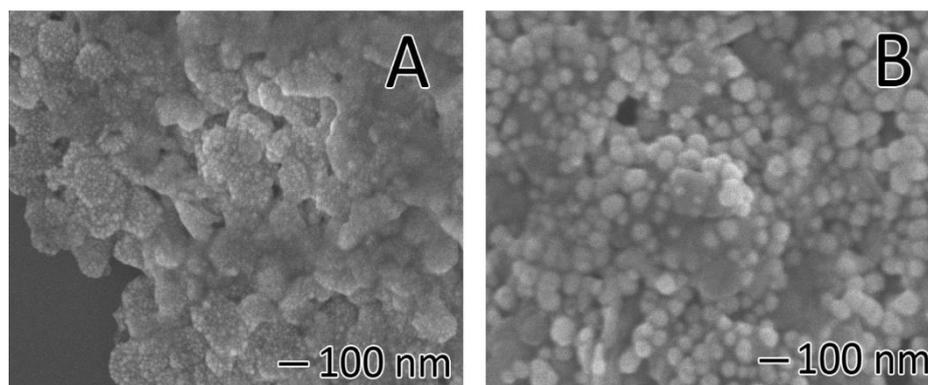
Tabela 3. Comparação dos tamanhos das partículas de hidróxido e de óxido de níquel

	Tamanho médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Tamanho da amostra
Ni(OH) ₂ -19h-112mL	132,36	15,16	91
NiO-300°C	122,66	14,70	200

3.3 – Nanofolhas de óxido de níquel decoradas com nanoesferas de ouro e de paládio

Para finalizar a preparação do catalisador, as nanofolhas de óxido de níquel devem ser decoradas com nanopartículas esféricas de ouro e de paládio, formando Au/NiO e Pd/NiO. Na preparação dos híbridos, utilizamos procedimentos já conhecidos para a síntese das nanoesferas [15,16,17,18,19] e conduzimos essas reações na presença das nanofolhas de NiO (deposição in-situ).

Os resultados preliminares da decoração de NiO são mostrados na Figura 6. Ambos nos casos de Au e Pd observamos uma forte interação entre metal e óxido, evidenciada pelo fato das partículas metálicas ficarem fortemente grudadas na superfície das nanofolhas. Todavia, ainda é necessário otimizar essas sínteses para melhorar a distribuição dos metais no NiO, especialmente no caso do Pd, e caracterizar as estruturas obtidas.

**Figura 7.** Imagens de MEV de (A) Au/NiO e (B) Pd/NiO.

4 CONCLUSÃO

Foram produzidas nanofolhas de hidróxido de níquel com forma e tamanho controlados através de uma reação em meio aquoso, utilizando reagentes comuns e baratos. Foi estudada a influência do tempo de reação na estrutura resultante e os impactos, na estrutura obtida, do aumento da escala da reação em busca de uma maior quantidade de material: ambos os parâmetros não foram determinantes para o formato das partículas formadas, mas tiveram grande impacto no tamanho dos plates e, em uma análise preliminar, em sua espessura.

O hidróxido produzido foi, então, calcinado em diferentes temperaturas e a influência da temperatura de calcinação foi analisada, bem como a variação da estrutura obtida com o tempo de reação para formação do respectivo hidróxido. Observou-se que a temperatura de calcinação está diretamente relacionada com a eficiência da conversão do hidróxido em óxido e com a manutenção do formato hexagonal desejado para os plates.

As tentativas de decoração das nanofolhas de óxido de níquel para a obtenção de híbridos Au/NiO e Pd/NiO já foram iniciadas. Contudo, ainda é necessária a otimização e caracterização da decoração antes de poder proceder para a aplicação das estruturas em catálise.

Nas próximas etapas do projeto, analisaremos as nanofolhas de Ni(OH)₂ e NiO por meio de microscopia de força atômica (AFM). A aplicação da técnica em amostras de Ni(OH)₂ preparado com diferentes tempos de reação nos permitirá verificar se há, de fato, uma diferença na espessura desses materiais.

Será feito, também, um aprofundamento dos estudos da temperatura de calcinação, com tentativas entre 300°C e 500°C.

Em seguida, as sínteses de Au/NiO e Pd/NiO serão otimizadas e os produtos caracterizados por MEV e DRX. Avaliaremos então a atividade catalítica dessas estruturas.

Agradecimentos

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp – pelo fornecimento de bolsa de Iniciação Científica (número 2016/14348-7 com vigência 01/10/2016 – 10/03/2017).

REFERÊNCIAS

- [1] Lewis LN. Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chemical Reviews*. 1993;93(8):2693–2730.
- [2] Singh SB, Tandon PK. Catalysis : A Brief Review on Nano-Catalyst. *Journal of Energy and Chemical Engineering*. 2014;2(3):106–115.
- [3] Caruso F, Caruso RA, Mohwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*. 1998;282(5391):1111–1114.
- [4] Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009;48(1):60–103.
- [5] Goesmann H, Feldmann C. Nanoparticulate Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010;49(8):1362–1395.

- [6] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*. 2008;8(3):902–907.
- [7] Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009;81(1):109–162.
- [8] Lu G, Ocola LE, Chen J. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets. *Applied Physics Letters*. 2009;94(8):83111.
- [9] Sun Z, Liao T, Dou Y, Hwang SM, Park M-S, Jiang L, et al. Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets. *Nature Communications*. 2014;5:3813.
- [10] Osada M, Sasaki T, Ebina Y, Sakai N, Haga M, Sasaki T, et al. Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(17):2503.
- [11] Tauster SJ, Fung SC, Garten RL. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1978;100(1):170–175.
- [12] Ma R, Sasaki T. Nanosheets of Oxides and Hydroxides: Ultimate 2D Charge-Bearing Functional Crystallites. *Advanced Materials*. 2010;22(45):5082–5104.
- [13] Li C, Liu S. Preparation and Characterization of Ni(OH)₂ and NiO Mesoporous Nanosheets. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012:1–6.
- [14] Qiu D, Zhao B, Lin Z, Pu L, Pan L, Shi Y. In situ growth of CuO nanoparticles on graphene matrix as anode material for lithium-ion batteries. *Materials Letters*. 2013;105:242-245.
- [15] Damato TC, de Oliveira CCS, Ando RA, Camargo PHC. A Facile Approach to TiO₂ Colloidal Spheres Decorated with Au Nanoparticles Displaying Well-Defined Sizes and Uniform Dispersion. *Langmuir*. 2013;29(5):1642–1649.
- [16] Bastús NG, Comenge J, Puntès V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir*. 2011;27(17):11098–11105.
- [17] Zhang H, Jin M, Xiong Y, Lim B, Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. *Accounts of Chemical Research*. 2013;46(8):1783–1794.
- [18] Lim B, Jiang M, Tao J, Camargo PHC, Zhu Y, Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions. *Advanced Functional Materials*. 2009;19(2):189–200.
- [19] Villa A, Wang D, Su DS, Prati L. New challenges in gold catalysis: bimetallic systems. *Catalysis Science & Technology*. 2015;5(1):55–68.