

Estudo do efeito dos íons de metais alcalinos na estrutura e crescimento de nanopartículas de cobre na superfície de vidros borofosfato

Gustavo Borlina Basso

Colaboradores: Guilherme Felipe Lenz e Marcos de Oliveira Júnior

Orientador: Danilo Manzani

IQSC/USP

borlinagustavo@usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o estudo do efeito dos íons de metais alcalinos na estrutura e propriedades de vidros borofosfato e no crescimento superficial de nanopartículas de cobre (CuNPs) nestes materiais, fase que ainda se encontra em andamento. Sintetizados por meio do método de fusão e resfriamento, estes vidros foram separados em dois grupos de 5 amostras cada: I) com a presença de 3 mol% de Cu e II) sem a presença de Cu (amostras controle). Além disso, em cada grupo foi variado de forma equimolar os metais alcalinos (Li, Na, K, Rb ou Cs). Os vidros foram caracterizados por meio da espectroscopias UV-Vis e Raman, análise térmica (DSC) e densidade. Outras medidas ainda estão em andamento, como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em estado sólido dos núcleos ^{31}P , ^{11}B e ^{27}Al , Redução em Temperatura Programada em H_2 (TPR- H_2) que determinará a melhor temperatura para o crescimento das CuNPs que posteriormente serão caracterizadas por Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Métodos e Procedimentos

A síntese dos vidros foi realizada por meio da pesagem dos precursores visando uma composição final de $37\text{M}_2\text{O}-37\text{P}_2\text{O}_5-18\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Cu}_2\text{O}$ mol%

(sendo $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb e Cs}$) para o grupo I e $38,2\text{M}_2\text{O}-38,2\text{P}_2\text{O}_5-18,6\text{B}_2\text{O}_3-5,2\text{Al}_2\text{O}_3$ mol% para o grupo II, seguido pela maceração por 10 min, mistura em agitador mecânico à 1800 RPM durante 30 segundos e adição em um cadinho de Pt/Au levado a um forno mufla com aquecimento resistivo, com aquecimento inicial à temperatura ambiente até o primeiro patamar de 280°C em uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, onde permanece durante 3h para concluir a eliminação de produtos gasosos (NH_3 e CO_2) advindos dos precursores ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e M_2CO_3), seguido de uma rampa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1100°C , onde ocorreu a fusão por 15 min e o conteúdo foi vertido em um molde de aço inox a temperatura ambiente.

Todas as amostras foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis e Raman a partir de lâminas finas densidade pelo método de Arquimedes que utilizou de pedaços maciços de vidro (na forma do molde) imersos em isopropanol 99,9%. As demais (DSC, RMN e TPR) foram/serão feitas sob os pós das amostras.

Resultados

A síntese inicial dos vidros apresentou diversos contratempos, devido a concentração de Al_2O_3 na composição. Uma adição de ao menos 10 mol% deste componente era requerida para estabilizar os vidros frente a umidade. Entretanto, as composições contendo Li não

vitrificaram (ou seja, não formou vidro). Após ajustes na composição, de modo a manter uma composição uniforme, passou-se a empregar 5 mol% de Al_2O_3 e a síntese foi conduzida em duas etapas: primeiramente, a preparação do fosfato correspondente a cada metal alcalino, seguida de sua maceração, homogeneização com os demais componentes e posterior fusão. Assim, após o aprimoramento deste segundo método e composição chegou-se à composição final e ao método de síntese descrito anteriormente.

A Figura 1 ilustra a sequência de densidade das amostras de todos os vidros sintetizados, onde leva em conta dois efeitos: o raio iônico e a massa molar. Assim, a densidade aumenta da série com Li^+ para Na^+ pelo efeito do aumento da massa molar, mas cai do Na^+ para o K^+ , onde o aumento do raio iônico leva a uma abertura de rede para acomodação do K^+ , reduzindo a densidade. Já para os vidros com Rb^+ e Cs^+ há o aumento da densidade pela maior massa molar destas composições, mesmo com o aumento do raio iônico. Estes efeitos ainda dependem dos resultados de RMN para melhor descrição.

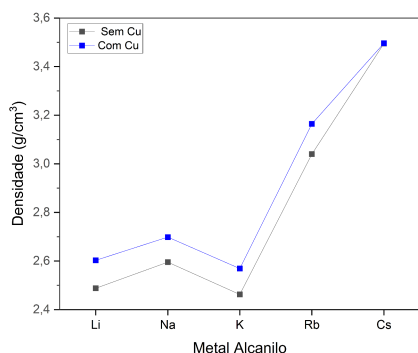


Figura 1 - Densidade dos vidros em função do metal alcalino e da dopagem com Cu.

Para as medidas de Raman representadas nos espectros I e II na Figura 2, sua principal função é determinação dos modos vibracionais de grupos presentes na estrutura de rede vítrea. De uma forma geral, há uma predominância de vibrações de grupos fosfatos representadas por Q_n (onde n representa a quantidade de oxigênios ponteantes à outras estruturas de fosfato, sendo o fosfato capaz de possuir estruturas de Q_0 até Q_3). Não há sinais de estruturas Q_3 na estrutura, o que indica uma

despolimerização da rede devido a alta concentração de modificadores de rede (íons dos metais alcalinos). Os picos associados a estruturas Q^1 , Q^2 e Q^0 ocorrem para as bandas nas regiões de 1097-1065, 1170-1161 e 940 cm^{-1} , respectivamente. Os deslocamentos observados nos espectros Raman podem indicar dois efeitos: uma mudança na razão entres grupos Q^1 e Q^2 de acordo com o metal alcalino adicionado, o que precisa ser avaliado junto com a deconvolução destes modos vibracionais e com os dados de RMN ainda em coleta de dados; e o efeito da redução do campo eletrostático conforme passa-se do Li^+ ao Cs^+ , induzindo os deslocamentos das bandas para menores energias.

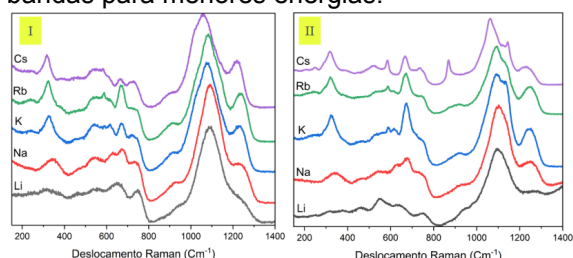


Figura 2 - Espectros I e II de Raman referentes às amostras dos grupos I e II, respectivamente.

Conclusões

Apesar dos resultados preliminares, é possível concluir que há variação de propriedades de acordo com a periodicidade dos metais alcalinos presentes em cada amostra. As análises em curso ou que ainda serão realizadas indicarão o efeito dos diferentes íons no crescimento de CuNPs. Espera-se que, a partir deste trabalho, gere-se uma publicação com impactos importantes na área de estudo em questão.

Referências

- 1 - LENZ, G. F. *et al.* Self-supported copper (Cu) and Cu-based nanoparticle growth by bottom-up process onto borophosphate glasses. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 11, p. 6635–6646, 2017.
- 2 - AMOS, R. T.; HENDERSON, G. S. The effects of alkali cation mass and radii on the density of alkali germanate and alkali germano-phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 331, n. 1-3, p. 108–121, 27 out. 2003.