



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Sargentelli, Vagner; Ferreira, Antônio A.P.
Magnetic Nanoparticles: Co@SiO₂, Co@Au and Co@Pt
Eclética Química, vol. 36, núm. 4, 2011, pp. 1-13
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42938349001>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Magnetic Nanoparticles: Co@SiO₂, Co@Au and Co@Pt

Vagner Sargentelli e Antônio A.P. Ferreira

Laboratório de Materiais Fotônicos, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
Rua Prof. Francisco Degni s/n, CEP: 14.801 – 970, C. P. 355, Araraquara – SP, Brasil.

Nanotechnology is the understanding and control of matter at dimensions of roughly 1 – 100 nm. At the nanoscale, the properties like electrical conductivity and mechanical strength are not the same as the materials with particles in dimensions much more than 100 nm. The electronic structure changes dramatically too. Between nanomaterials, there is recently a great number of works that investing as the synthesis as the properties of the magnetic nanoparticles. The interest in these materials is due to its magnetic applications. Some of more representative magnetic materials are the metallic oxides, as some ferrites. However, the ferrites are often obtained as mixture of some oxides, which implies that the magnetic properties are not always well defined and reproducible. Thus, the researches has been turned to use of the magnetic metals, between which the cobalt. The cobalt is investigated because its high magnetic susceptibility. However, this transition metal is easily oxidate in air and is toxic to human organism. For this reason, it has looked for to effect synthesis involving core – shell structures, which no to allow the oxidation of the cobalt and prevent against its toxicity. Between the shells that come being obtained it is of silica and of gold. In addition, in if treating to catalysis in a general way, the price of the cobalt and its magnetic properties are adjusted for the attainment core – shell catalysts, Co_{core}@Pt_{shell} (Co@Pt). So, the aim of this article is to present and to do an analysis of the more representative synthetic route used until the present moment to obtain the core – shell structures: Co@SiO₂, Co@Au and Co@Pt.

Keywords: Magnetic Nanoparticles, Co@SiO₂, Co@Au, Co@Pt.

Introdução

Nanotecnologia é a compreensão e o controle da matéria de dimensões de aproximadamente 1 – 100 nm, onde fenômenos originais permitem novas aplicações. As propriedades físicas e químicas dos nanomateriais são marcadamente dependentes dos seus tamanhos e formas (ou morfologias). Por isso, as pesquisas nesse campo da ciência estão direcionadas para o desenvolvimento de métodos simples e efetivos para fabricar nanomateriais que permitam controlar o tamanho e a morfologia das nanopartículas e, conseqüentemente, suas propriedades. Um importante aspecto da ciência dos nanomateriais é que quanto menor o tamanho da partícula maior é a área de superfície do material. Em nanoescala, propriedades como condutividade elétrica e força mecânica não são as mesmas do que as apresentadas pelos materiais contendo partículas com dimensões muito superiores do

que 100 nm. As propriedades eletrônicas também mudam drasticamente [1 - 6].

Dentro da ciência dos nanomateriais, há, recentemente, um grande número de trabalhos que vêm investigando tanto a síntese quanto as propriedades de nanopartículas magnéticas. O interesse nesses materiais é decorrente das aplicações dessas nanopartículas que vão desde os seus usos em bioquímica, direcionamento de fármacos no organismo, magnetoforese de entidades biológicas específicas, até o uso desses materiais como meios de gravação [7 - 15].

Alguns dos mais representativos materiais magnéticos são os óxidos metálicos, tais como várias ferritas [16 - 19]. Entretanto, estas são muitas vezes obtidas como misturas de vários óxidos, o que implica que suas propriedades magnéticas não são sempre bem definidas e reprodutíveis [16 - 19]. Aparte dos óxidos metálicos magnéticos, metais puros como cobalto, ferro, níquel

e suas ligas metálicas são também usados em vários campos do magnetismo [20 - 21]. Estes metais possuem várias propriedades que são mais ideais do que àquelas observadas para os óxidos de ferro. Metais de transição magnéticos nanoestruturados exibem comportamento ferromagnético, enquanto que àqueles de ferro exibem comportamento superparamagnético. As estruturas ferromagnéticas produzem um momento magnético maior do que as estruturas superparamagnéticas. Também, os metais de transição retêm suas propriedades magnéticas na ausência de um campo magnético, enquanto que as nanoestruturas de óxido de ferro não retêm. Nanopartículas de Fe_3O_4 e suas estruturas núcleo – escudo apresentam uma definição magnética pobre e controlar suas propriedades magnéticas é difícil [22]. Muitas complicações são encontradas em seus procedimentos de síntese, a saber: uma mistura de muitas fases de óxidos de ferro, baixa cristalinidade e grande dispersão no tamanho do “núcleo”. Todas essas confusas com a interpretação das propriedades magnéticas. Além disso, se um “núcleo” magnético perfeito é desejado, é necessário desenvolver uma nova série de rotas sintéticas para cada “núcleo” [23-25].

A maior dificuldade para o uso de metais puros advém de suas instabilidades nas condições ambientes, a qual se torna mais fácil quanto menor o tamanho da partícula. Dentre os metais citados, o cobalto merece destaque em decorrência da sua alta susceptibilidade magnética. É importante frisar aqui que o cobalto também está presente no organismo humano e faz parte da vitamina B_{12} (cianocobalamina). Esta vitamina é essencial para a função de todas as células, particularmente das células da medula óssea, sistema nervoso e gastrointestinal. As principais funções da vitamina B_{12} são: produção de glóbulos vermelhos normais, metabolismo do ácido fólico, proteção das capas mielínicas dos nervos, metabolismo dos alimentos (carboidratos, proteínas e lipídios) e regeneração da glutatona no fígado. A carência do cobalto no organismo humano pode causar anemia e retardo do crescimento. As principais fontes naturais do cobalto são: carne, rins, fígado, leite, ostras e mexilhões, ovos e queijos. Apesar da sua importância na bioquímica humana, o excesso do cobalto é altamente tóxico e pode causar: asma, dispnéia, fibrose, dermatites, cardiomiopatia, disfunção da glândula tireóide (hipotireoidismo), nefrotoxicidade, policitemia, pneumoconiose e morte. Não obstante a essas enfermidades, o cobalto é tido como elemento carcinogênico [26 – 28]. Em função de sua toxicidade, o cobalto não pode ser usado para aplicações em biomedicina.

As propriedades magnéticas de nanoestruturas são muito sensíveis ao seu tamanho e à sua forma. Geralmente, as pesquisas nas últimas décadas foram realizadas com nanoestruturas esféricas que apresentavam diâmetro menor do que 100 nm. Entretanto, atualmente, o desenvolvimento está centrado em nanohastes. Concerne ao interesse desse estudo, a forma das hastes é vantajosa porque, usando o mesmo volume de material do que uma nanoesfera correspondente, a nanohaste exibirá um momento de dipolo maior sob a aplicação de um mesmo campo magnético [22]. A idéia central desse tipo de estudo é o de fazer nanoestruturas de cobalto na forma de hastes [29-33].

Diante disso, é importante desenvolver metodologias que permitam a estabilidade química das nanopartículas e, no caso do cobalto, que também previnam contra a sua alta toxicidade.

Nanocristais estruturados núcleo – escudo são interessantes devido às suas propriedades físicas e químicas, bem como devido às suas aplicações tecnológicas [7 - 15]. Nanopartículas estruturadas na forma núcleo – escudo têm a vantagem de apresentar suas propriedades físicas e químicas através do ajuste da sua composição química bem como de seus tamanhos e formas [7 - 15]. As propriedades físicas e químicas e o desempenho de nanopartículas na forma núcleo – escudo são muito dependentes de suas microestruturas, as quais incluem a estrutura e a forma do núcleo, do escudo e da interface. A interface é particularmente importante porque sua combinação e seu gradiente químico são críticos para a transferência eletrônica [7 - 15]. Além disso, um escudo para os metais magnéticos puros impossibilita as suas oxidações e, no caso do cobalto, previne contra sua toxicidade e, portanto, possibilita seu uso em aplicações na biomedicina. Metais nobres têm sido depositados através de reações de microemulsão ou métodos químicos, tal como a reação redox de transmetalização [34-36]. Em detrimento da preocupação em manter o cobalto como sendo o “núcleo”, alguns autores reportaram a síntese da estrutura núcleo – escudo reversa Ag@Co , na qual o cobalto é o escudo. Apesar de não ter sido constatada a presença de óxido de cobalto, a estabilidade desse material não foi completamente esclarecida [37].

A deposição de escudo de sílica sobre partículas magnéticas tem sido usada por vários autores [38-44]. Entre as propriedades da sílica que propiciam o seu uso como escudo estão: excepcional estabilidade em dispersões aquosas, fácil modificação de sua superfície, o que permite a preparação de colóides não – aquosos e

fácil controle das interações inter – partículas, tanto em solução quanto dentro das estruturas. Alguns trabalhos envolveram o revestimento de hematita, Fe_2O_3 , a qual poderia ser subsequente reduzida a ferro metálico, e de clusters de magnetita, Fe_3O_4 [38,39]. Em tais casos o recobrimento foi feito em óxidos, os quais ligam – se facilmente à sílica através de grupos OH das suas superfícies. Todavia, a deposição de sílica sobre metais puros é mais complicada devido à falta de grupos OH na superfície do metal. Por isso é necessário fazer uma superfície vitreofílica [45]. Esta química também tem sido usada para metais nobres, os quais são quimicamente muito estáveis [46-47]. Uma dificuldade adicional que precisa ser superada nas preparações de recobrimento do cobalto com sílica é que este metal de transição oxidada – se na presença de oxigênio dissolvido.

Para a finalidade de cobrir a superfície do cobalto, o ouro também é uma substância adequada, pois este metal é altamente estável em condições ambientes e pode ser usado para estudos *in vivo*. Porém, é preciso mencionar que a estabilidade do ouro diminui na medida em que o tamanho das suas partículas diminui. Também, o ouro é o material nanoparticulado mais explorado e é comumente usado para ancoragem biomolecular [22-25,33].

Concernente à aplicação catalítica de um modo geral, o sistema Co@Pt é de particular interesse. É fato conhecido que a platina catalisa uma série de reações, entre as quais a de hidrogenação de hidrocarbonetos. A platina é um metal mais caro do que o cobalto. Assim, a obtenção de estruturas núcleo – escudo Co@Pt diminui o custo da catálise. Além disso, fazendo uso das propriedades magnéticas do cobalto, o sistema Co@Pt é mais facilmente removido do meio reacional, o que possibilita maior reuso do catalisador. Essas duas características fazem com que nanopartículas de Co@Pt sejam de extrema importância tecnológica.

Portanto, o objetivo do presente artigo é o de apresentar e efetuar uma análise das mais representativas metodologias sintéticas utilizadas até o presente momento para se preparar as estruturas núcleo – escudo: Co@SiO_2 , Co@Au e Co@Pt . Uma comparação de Co@SiO_2 com sistemas Co/SiO_2 e de Co@Pt com Pt@Co também é apresentada.

O sistema cobalto – sílica.

Kobayashi e colaboradores descreveram um procedimento que permitiu a preparação de estruturas núcleo – escudo Co@SiO_2 a partir de uma solução aquosa.

O procedimento é uma modificação do método sol – gel. Na síntese, as partículas de cobalto foram obtidas através da adição de uma solução de CoCl_2 em água a uma solução aquosa de NaBH_4 contendo ácido cítrico. Foram feitos experimentos variando a concentração do ácido cítrico de 4×10^{-6} a 4×10^{-4} M. A solução foi mantida sob borbulhamento de nitrogênio. Imediatamente após a reação de redução, formou – se o escudo de sílica através da adição de uma solução etanólica contendo moléculas de aminopropoxisilano (APS) e ortosilicato de tetraetila (TEOS) em uma proporção molar de 1:9. Na mistura água/etanol, a superfície das partículas de cobalto são envolvidas por moléculas de APS e, em seguida, ocorre a hidrólise/condensação tanto de APS quanto de TEOS, que resulta na formação de escudos de sílica. Para a cristalização de Co@SiO_2 , as partículas foram separadas por centrifugação e secagem e o pó resultante foi aquecido em ar a temperaturas entre 200 e 700 °C por duas horas [48].

Segundo os autores, o procedimento experimental, brevemente descrito no parágrafo anterior, foi ótimo para a produção de colóides estáveis. Em particular, quanto menores quantidades de APS e TEOS foram usadas, observou – se ausência de partículas de cobalto no material obtido através da microscopia eletrônica de transmissão. Isto significa que a ligação de APS às partículas e a subsequente condensação não foram suficientes para proteger o núcleo de cobalto contra a oxidação e à agregação. O tamanho médio das nanopartículas de cobalto foi de 10 a 20 nm, sendo que diâmetros maiores foram encontrados para menores concentrações de citrato. Atribuiu – se esses resultados ao fato de que maiores núcleos são feitos de agregados de pequenas partículas, as quais estão relacionadas à insuficientes quantidades de íons citrato durante a síntese. Para amostras recozidas até 400 °C, houve a detecção da presença de Co_3B e Co_4B , juntamente com cobalto metálico. Entretanto, Co_3B e Co_4B não foram detectados em amostras aquecidas a 500 e 600 °C. Todavia, com o aquecimento nessas últimas temperaturas foi detectado óxido de cobalto na estrutura Co@SiO_2 . A temperaturas maiores, 700 °C, ocorre a cristalinização da sílica (cristobalita) e o cobalto metálico desaparece no material final. Apesar disso, pode – se dizer que sob aquecimento as estruturas núcleo – escudo obtidas na síntese podem ser convertidas em nanopartículas independentes e cristalinas, as quais são estáveis ao ar por um longo período de tempo [48].

Aslam, Li e Dravid apresentaram a obtenção de Co@SiO_2 por uma aproximação do método de Ko-

bayashi descrito anteriormente. A principal modificação foi a utilização da proporção de cobalto: citrato na relação de 1:1. A caracterização do material mostrou partículas núcleo – escudo individualmente isoladas e uniformes [49].

Fu e colaboradores usaram o reagente 3 – mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) para modificar a superfície do cobalto com o objetivo de facilitar a formação do escudo de sílica [41]. Resumidamente, nanopartículas de cobalto foram dispersas em tolueno anidro contendo MPTS à temperatura ambiente utilizando ultra – som. Após trinta minutos de sonificação, uma suspensão foi obtida, a qual foi envelhecida por mais seis horas para assegurar a completa complexação dos grupos tióis à superfície do cobalto. A suspensão foi centrifugada e lavada com etanol anidro. Este último procedimento foi repetido três vezes para assegurar a completa remoção do excesso de MPTS. Finalmente, o pó modificado (Co-MPTS) foi seco sob vácuo a 40 °C por três horas. Na sequência, Co-MPTS recentemente preparado foi adicionado à etanol e agitados vigorosamente a 40 °C por trinta minutos. Em seguida, água e solução aquosa de NH_4OH foram adicionadas à mistura. Após a temperatura estabilizar em 45 °C, TEOS foi injetado no sistema. O sólido obtido foi separado da solução e seco a 50 °C sob vácuo por oito horas [50].

A difração de raios X apresentou picos atribuídos a fase fcc do cobalto e que o escudo de sílica é amorfo. Os resultados de XPS mostraram que uma pequena fração de cobalto foi oxidada à seu respectivo óxido. A microscopia eletrônica de transmissão indicou que as nanopartículas de cobalto são esféricas com diâmetro médio de cerca de 70 nm. As curvas TG-TODA indicaram que a camada de sílica cobriu a superfície das nanopartículas de cobalto de modo uniforme e compacto. Os autores afirmaram ainda que, variando o tempo entre a retirada dos pós de Co@SiO_2 da solução para a secagem a 50 °C por oito horas, é possível obter estruturas núcleo – escudo com diferentes espessuras de sílica e que isto pode conduzir ao ajuste das propriedades magnéticas das nanopartículas de cobalto [50].

Salguerino – Macieira e colaboradores efetuaram a síntese de Co@SiO_2 por um método similar ao descrito em [48]. A diferença foi a utilização de uma pequena quantidade de ácido cítrico e uma proporção menor entre este e os íons de cobalto [51]. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou que as nanopartículas de cobalto apresentaram diâmetro médio de 32 nm e a espessura do escudo de sílica ao redor de 3 – 5 nm. A comparação deste resultado com àquele reportado por Kobayashi e

colaboradores mostra que este procedimento sintético propiciou a obtenção de nanopartículas de cobalto com diâmetros maiores e fino escudo de sílica. Os autores, através de parâmetros magnéticos, apresentaram uma simulação molecular dinâmica quantitativa para obter a compreensão do processo de formação de nanopartículas de cobalto no material obtido, Co@SiO_2 . O modelo permitiu calcular o diâmetro crítico das nanopartículas de cobalto e efetuar uma comparação com àquele obtido experimentalmente. Concluíram que a presença de óxido de cobalto no material contribuiu para a formação de maiores nanopartículas do metal puro [51].

O método de síntese de Co@SiO_2 utilizando APS e TEOS também foi utilizado por outros autores [52]. A investigação das propriedades das nanopartículas obtidas mostrou que o material apresenta ferromagnetismo.

Nanocompósitos Co@SiO_2 foram preparados por Peng e colaboradores usando o método sol – gel combinado com redução por H_2 e utilizando o dispersante polietilenoglicol (PEG – 8000) [53]. Em um experimento típico, quantidades de nitrato de cobalto hexahidratado e TEOS foram dispersos em etanol anidro à temperatura ambiente usando ultra – som. Após dez minutos de sonificação, PEG – 8000 foi adicionado à solução de nitrato de cobalto (II). Ácido cítrico monohidratado também foi adicionado. Após agitação por aproximadamente uma hora, uma solução aquosa de TEOS foi gotejada, sob agitação, na suspensão a uma temperatura de 60 °C e, então, uma solução água/TEOS 3:1 também foi adicionada. Em seguida, gotas de ácido nítrico foram adicionadas para ajustar o pH a, aproximadamente, 5. O sol permaneceu sob agitação por uma hora (até a formação do gel). Para obter xerogéis, os géis foram secos a 80 °C. Então, os xerogéis foram calcinados a 500 °C por três horas em ar e, em seguida, reduzidos por H_2 a 600 °C e 700 °C por seis horas, respectivamente. O experimento foi repetido sem a utilização de ácido cítrico e com diferentes quantidades de PEG – 8000. O mecanismo global da reação foi proposto como sendo: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$. A utilização de PEG propiciou a formação de nanopartículas de cobalto com diâmetros médios da ordem de 30 nm, enquanto que com a utilização de ácido cítrico os diâmetros são maiores do que 300 nm. Isto demonstrou que o ácido cítrico é um reagente dispersivo não efetivo no experimento. Os autores argumentam que os tamanhos das nanopartículas de cobalto foram bem controlados utilizando quantidades apropriadas de PEG. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostrou que

as nanopartículas de cobalto estão envoltas por camadas de sílica [53].

Lu e colaboradores também usaram a redução com H_2 para a obtenção de nanopartículas de $Co@SiO_2$, todavia, a partir de uma solução aquosa diferente. No experimento, uma solução contendo de cloreto de cobalto hexahidratado em água e outra solução, de hidróxido de sódio, foram simultaneamente gotejadas em água sob agitação e à temperatura ambiente. A quantidade de solução de hidróxido de sódio utilizada foi tal para que mantivesse o pH entre 12 e 14. A mistura reacional foi agitada por trinta minutos. Então, o dispersante polietilenoglicol foi adicionado na solução para evitar a agregação das partículas. Minutos após, e sob vigorosa agitação, uma solução aquosa de silicato de sódio foi adicionada à solução, controlando a proporção molar de Co^{2+}/SiO_2 a 97:3, 92:8, 85:15 e 80:20, respectivamente. O pH foi mantido entre 7,0 e 9,0 para a completa hidrólise do silicato de sódio e a precipitação do silicato. A suspensão foi lavada e filtrada repetidas vezes e, então, seca a 100 °C em ar. O pó seco foi posteriormente reduzido por hidrogênio a 500 °C de 2 a 16 horas. Os autores afirmaram que o método é adequado para a obtenção de estruturas núcleo – escudo $Co@SiO_2$ e que para eliminar completamente o óxido de cobalto residual o tempo de redução e o teor de sílica na síntese precisam ser aumentados. Dois tipos de estruturas para as nanopartículas de cobalto foram obtidas: fcc e fcp. Para obter a fase fcc, o tamanho das partículas precisa ser muito pequeno e a temperatura de redução não ser menor do que 400 °C. Nanopartículas de forma esférica, com diâmetros médios da ordem de 20 – 150 nm foram predominantes nas amostras. Entretanto, com o aumento do teor de sílica, partículas na forma de agulha, com aproximadamente 70 nm de comprimento e 10 nm de diâmetro, foram obtidas [54].

Catalisadores baseados no cobalto têm encontrado vasta aplicação em processos industriais, tais como em hidrogenação, como nas reações de Fischer – Tropsch (reação de monóxido de carbono e hidrogênio para formar hidrocarbonetos alifáticos), entre outras [55]. Suportes para o cobalto como MgO , C , Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2 têm sido utilizados. Contudo, devido às suas características, o sistema Co/SiO_2 é muito investigado. Todavia, aqui não se obtém uma estrutura do tipo núcleo – escudo e sim o cobalto vastamente disperso na superfície da sílica. Devido à importância desse sistema catalítico e como uma comparação aos materiais $Co@SiO_2$, abaixo aborda – se, resumidamente, alguns métodos sintéticos que podem ser empregados para a ob-

tenção do sistema Co/SiO_2 .

O sistema Co/SiO_2 pode ser preparado pelo método da impregnação envolvendo o nitrato de cobalto ou outros sais de cobalto, tais como cloretos ou acetatos. Nestes métodos, outros metais podem ser incorporados com o intuito de melhorar o desempenho do sistema catalítico Co/SiO_2 [56-67]. No método de impregnação, o suporte de sílica é impregnado com uma solução aquosa de sal de cobalto e o pó é seco a 353 K sob vácuo por aproximadamente doze horas. O diâmetro médio das partículas de cobalto obtido através da redução desses precursores é relativamente grande e os diâmetros apresentam grande dispersão de tamanho.

A preparação de Co/SiO_2 pode ser feita através do método da amônia, originalmente elaborado para a obtenção do sistema Ni/SiO_2 . Na preparação, nitrato de cobalto hexahidratado é adicionado em água à temperatura ambiente. Para prevenir a oxidação do Co^{2+} o oxigênio é removido através da ebulição da água e o sistema é protegido do ar por borbulhamento de argônio. Uma solução de amônia (28 % em peso) é adicionada à solução. O precipitado é dissolvido por um excesso de amônia. Então, a sílica é adicionada à mistura. O sistema é mantido sob agitação por duas horas. Em seguida é centrifugado e lavado com uma solução de nitrato de cobalto. Finalmente, o pó é seco sob vácuo a 353 K por aproximadamente doze horas e reduzido com H_2 a 648 K por dezesseis horas [68,69].

Argumentou – se que o método propicia a formação de nanopartículas de cobalto que não excedem o tamanho de 16 – 20 nm. Os resultados sugeriram que a fase do cobalto nestes catalisadores consiste de polisilicatos bidimensionais. A comparação do método da amônia com o método da impregnação mostrou que o primeiro é mais eficiente no que se refere à obtenção de cobalto disperso e também apresenta melhores resultados de termoestabilidade. Entretanto, é difícil obter nanopartículas de cobalto menores do que 4,0 nm.

Bianchi e colaboradores descrevem um método no qual, após a impregnação da sílica e antes da redução com hidrogênio (método da impregnação), as amostras são adicionadas a uma solução de hidrazina a 353 K e submetidas à sonificação por quinze minutos [70].

Outros autores prepararam Co/SiO_2 pelo método sol – gel, dissolvendo $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em THF seco e, então, adicionando tetrametoxisilano (TMOS) e água. O solvente foi evaporado, ocorrendo a formação do gel que foi seco sob vácuo à temperatura ambiente e reduzido com hidrogênio [71].

Em outro procedimento sintético, a solução aqu-

osa de nitrato de cobalto (II) hexahidratado foi diretamente adicionada à sílica sob sonificação por uma hora à temperatura ambiente e o pó, seco, foi, então, reduzido com hidrogênio a 648 K por dezesseis horas [69]. A comparação dos resultados da catálise com Co/SiO₂ preparado por este método com Co/SiO₂ obtidos pelo método da hidrazina [70] e sol – gel [71], mostrou que esta via sintética propicia a obtenção de um catalisador mais eficiente.

Outros métodos utilizando a imobilização do sol e o uso do CoF₃ também foram reportados [72,73]. Todavia, o desempenho catalítico obtido não foi superior ao dos catalisadores Co/SiO₂ obtidos pelas vias sintéticas anteriormente descritas.

O Sistema Co@Au.

O'Connor & Ban apresentaram uma síntese de Co@Au através de um método que envolve uma reação em solução não aquosa. De modo resumido, CoCl₂ dissolvido em 1-metil-2-pirrolidinona (NMPO) foi adicionado a uma solução contendo sódio metálico e naftaleno em NMPO. A solução foi agitada por duas horas e, então, centrifugada para remover o cloreto de sódio. Uma pequena quantidade do reagente 4-benzilpiridina foi, então, adicionada à solução, a qual foi aquecida e refluxada a 165 °C por três horas. Após esse período, a solução foi resfriada à 60 °C, sendo obtido uma mistura preta. Esta solução foi adicionada à outra de HAuCl₄ dissolvido em NMPO. A mistura reacional resultante foi agitada e aquecida a 125 °C por quatro horas, obtendo – se uma solução de coloração azul. Após a reação, o sistema foi centrifugado para obter uma pasta preta. Todas as operações descritas foram efetuadas em atmosfera inerte. A amostra foi, então, lavada com etanol, 8% de solução de ácido clorídrico e etanol, por três vezes. Após a última etapa, a amostra foi seca em vácuo. A síntese propiciou a formação de nanoestruturas de Co@Au nas quais o tamanho de partícula do “núcleo” foi de aproximadamente 6 nm e o escudo com dimensões da ordem de 2 nm. A difração de raios X apresentou picos atribuídos à difração do ouro, sem, no entanto, serem observados picos referentes ao cobalto ou ao seu óxido. Os resultados das propriedades magnéticas mostram uma saturação magnética da ordem de 140 meu/g [25].

Bao, Calderon & Krishmann, desenvolveram uma metodologia de síntese de Co@Au usando um composto organometálico de ouro como precursor e

um solvente não polar. Neste trabalho, que envolveu a decomposição térmica do octacarbonil de dicobalto, Co₂(CO)₈ foi dissolvido em 1,2-diclorobenzeno (DB), formando uma solução estoque. Esta solução foi, então, adicionada a uma solução, pré – aquecida a 180 °C, constituída de DB, ácido oléico (AO) e trioctilamina (TA). A mistura reacional foi refluxada por quinze minutos. O sólido obtido foi separado e lavado com metanol, obtendo – se, desse modo, nanopartículas de cobalto [74].

Na sequência do procedimento sintético, o cobalto obtido na síntese anterior foi disperso em tolueno, formando uma solução homogênea de coloração escura. Esta solução foi aquecida, vagarosamente e sob atmosfera de argônio, a 95 °C. A solução precursora de ouro foi obtida dissolvendo – se [(C₆H₅)P]AuCl e oleilamina (OL) em tolueno, sob atmosfera inerte. Então, a solução precursora de ouro foi adicionada à solução precursora de cobalto, a 95 °C, e mantida nesta temperatura por uma hora. Uma solução amarela escura foi obtida, conduzindo à formação de Co@Au. O trabalho resultou na obtenção de um “núcleo” da ordem de 5 - 6 nm e o escudo entre 1,5 – 2,0 nm. A difração de raios X apresentou picos atribuídos à forma estrutural do ε do cobalto, bem como à formação do ouro. Os resultados das propriedades magnéticas, efetuados com medidas de magnetização dependentes da temperatura, mostraram um pico fino a 55 K, sugerindo que as partículas obtidas são superparamagnéticas à temperatura ambiente e paramagnéticas abaixo de 55 K [74].

Em um procedimento sintético muito similar ao descrito nos dois parágrafos precedentes, Bao, Calderon & Krishmann, dissolveram cobalto em tolueno, usando a sonificação e, em seguida, deararam a solução com argônio. A solução foi aquecida a 105 °C e a solução de ouro, formada pela dissolução de [(C₆H₅)P]AuCl, OL e tolueno, foi adicionada. A mistura reacional foi mantida a 105 °C, obtendo – se uma solução amarela escura e a formação de Co@Au [75]. Os autores obtiveram uma dimensão para o “núcleo” da ordem de 9 nm e para o escudo da ordem de 12 nm. Também, o experimento mostrou nucleação de cobalto com diâmetro médio de 8 nm [75].

Partindo do princípio de que a escolha do precursor metálico, da concentração do ligante e da mobilidade do ligante, pode orientar a formação de Co@Au, Wetz e colaboradores desenvolveram duas metodologias de síntese, utilizando diferentes precursores de ouro: [(C₆H₅)P]AuCl e [AuCl(tht)], tht = tetrahidrotiofeno [76]. Estes autores obtiveram nanopartículas

de cobalto pelo procedimento da decomposição de um composto organometálico sobre hidrogênio na presença de uma cadeia longa de amina e na presença de um ácido. O Composto escolhido foi $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}]$, sob H_2 na presença de AO e hexadecilamina (HA). A reação de $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{AuCl}$ com uma suspensão de nanohastes de cobalto (55% de Co) em tolueno a 20°C , conduziu a formação de Co-Au. O mesmo produto foi obtido empregando – se $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ [76]. O trabalho mostrou que o controle químico do precursor de ouro e do ligante permitiu controlar o processo de crescimento das nanopartículas de ouro. Todavia, não foram evidenciadas diferenças significativas no produto final, Co@Au , em comparação com os diferentes precursores de ouro utilizados [76].

A síntese de nanopartículas de Co@Au também foi efetuada por Cheng & Walker [77]. Resumidamente, óxido de trifenilfosfina (OTF) e ácido oléico foram dearados em argônio. Então, DB foi introduzido no frasco sob atmosfera de argônio. A solução foi aquecida ao refluxo ($\sim 182^\circ\text{C}$) e $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, diluído em DB, foi rapidamente adicionado à mistura. A reação continuou por 10 minutos e, então, uma solução coloidal foi extraída e guardada em um frasco sob atmosfera de argônio. Um mililitro desta solução foi centrifugado em condições ambientes. O precipitado foi redisperso em tolueno contendo AO. A solução, assim obtida, foi usada para preparar Co@Au . A solução precursora de ouro foi constituída de didodecildimetilamônio (DA) e AuCl_3 em tolueno. A solução redutora foi formada por borohidreto de tetra – butilamônio (BHTBA) em tolueno e didodecildimetilamônio. O procedimento sintético elaborado resultou na obtenção de nanopartículas da ordem de 14,2 nm com um desvio padrão da ordem de 3,6 nm. A difração de raios X mostrou ouro na estrutura cúbica de face centrada e o cobalto na estrutura ϵ . Os resultados das medidas magnéticas mostraram que o cobalto apresenta ferromagnetismo a 5 K com coercividade de 12,0 kA/m [77].

Lu e colaboradores descreveram um método para a obtenção de Co@Au à temperatura ambiente através da reação galvânica de uma única etapa que envolve nanopartículas magnéticas de cobalto e HAuCl_4 , explorando as diferenças nos potenciais da redução, e utilizando água deionizada como solvente na presença de polivinilpirrolidona (PVP). Tipicamente, uma mistura de CoCl_2 e PVP foi adicionada à água deionizada dearada com nitrogênio. Após dispersão com ultra-som e borbulhamento de nitrogênio, adicionou – se uma solução de borohidreto de sódio, aplicando – se um

campo magnético externo à mistura reacional. Em seguida, uma solução de HAuCl_4 (em solução aquosa com pH 7,0 ajustado com NaOH) foi adicionada à mistura reacional. Após a reação, a mistura foi centrifugada e o pó obtido foi caracterizado. O método propiciou a formação de nanopartículas de cobalto com estruturas fcc revestidas com uma camada de ouro que apresentou estrutura cúbica de face centrada. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a amostra obtida é composta por inúmeras nanoesferas com partículas uniformes de diâmetro de aproximadamente 112 nm [78].

O sistema cobalto - platina

Foi mencionado anteriormente que nanopartículas de cobalto suportadas, por exemplo, em sílica atuam como catalisadores seletivos em sínteses Fischer – Tropsch.

É fato conhecido que há reportados muitos catalisadores para os mais variados processos reacionais. Entre esses, a platina catalisa, também, reações de hidrogenação de hidrocarbonetos. Foi citado que ao se preparar estruturas núcleo – escudo do tipo Co@Pt o preço do catalisador diminui, pois, a platina é mais cara do que o cobalto. Além disso, fazendo uso das propriedades magnéticas do cobalto, o material Co@Pt pode ser facilmente removido do meio reacional, o que possibilita o reuso do catalisador. O escudo de platina evita, inclusive, a oxidação do cobalto. Aqui um fato interessante. A formação da liga cobalto – platina afeta a oxidação do cobalto. Assim, estruturas núcleo – escudo reversas Pt@Co também podem ser obtidas, onde a catálise passa a ser efetuada sobre a superfície do cobalto a qual é estabilizada pela platina. A seguir apresentam – se exemplos de metodologias para obter o sistema cobalto – platina.

Exemplificaremos a obtenção de Co@Pt pelo método da reação redox de transmetalização e deposição eletrolítica [79-81]. Outros métodos envolvem a adição de um sal iônico típico ou um precursor organometálico de cobalto à solução de reagentes redutores tais como borohidreto ou dióis [82,86].

A reação de transmetalização pode ser efetuada através da adição de uma solução de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ em tolueno a uma solução de hexafluoracetilacetato de platina, $\text{Pt}(\text{hfac})_2$. A platina forma uma camada ao redor do “núcleo” de cobalto e a superfície do escudo é estabilizada por isocianeto de doceila. Após a formação da estrutura núcleo – escudo o material Co@

Pt retém suas propriedades magnéticas. O diâmetro do cobalto foi da ordem de 4,6 nm e a estequiometria geral do material foi de $\text{Co}_{0,45}\text{Pt}_{0,55}$ [79-81].

O método eletroquímico envolve a deposição de platina sobre catalisador de cobalto suportado sobre carbono (Co/C). O catalisador assim obtido é utilizado em eletrocatalise. Para 2 % de massa de núcleo Co/C a técnica permitiu que a cobertura de camada de platina fosse obtida com várias monocamadas. Os resultados de microscopia eletrônica de alta resolução indicaram que a continuidade do escudo de Pt sobre o núcleo de cobalto depende do tamanho da partícula precursora de cobalto, onde “grandes” partículas de cobalto (>10 nm) favorecem a não – continuidade, enquanto que estruturas tridimensionais de platina e “pequenas” partículas de cobalto (< 6 nm) favorecem o crescimento de camada por camada. A área de superfície específica revelou que os catalisadores Pt-Co/C são melhores do que os catalisadores Pt/C comerciais [80].

A síntese de estruturas núcleo – escudo reversa Pt@Co, onde o cobalto é o escudo, foi apresentada por Sobal e colaboradores [87]. Os autores utilizaram uma modificação do processo denominado poliol. A síntese foi efetuada em duas etapas. Primeiro, obteve – se nanopartículas de platina pura com diâmetros definidos. Em seguida, efetuou – se a deposição de cobalto através da decomposição térmica de octacarbonil de dicobalto. A espessura do escudo de cobalto pôde ser controlada por alterações na quantidade de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. As partículas sintetizadas revelaram uma pequena distribuição de tamanho com diâmetros médios de 2,6 nm para a platina e de 7,6 nm para o cobalto. Apesar de bons resultados, os autores não descartaram a formação de óxido de cobalto na superfície do cobalto metálico [87].

IV - Discussão

Diante do exposto, fica evidente a diferença nas metodologias de sínteses dos sistemas $\text{Co}@/\text{SiO}_2$ e Co/SiO_2 . No primeiro, objetiva – se obter o cobalto no centro de uma estrutura esférica tridimensional como se o cobalto fosse o interior de um ovo e a sílica ao redor, como se fosse a casca. No sistema Co/SiO_2 o cobalto está vastamente disperso na forma de polisílicos, de tal modo que sua superfície fique exposta. Observando as preparações desses dois sistemas, resumidamente exemplificadas em II, observa – se que para a obtenção de $\text{Co}@/\text{SiO}_2$ faz – se necessário a utilização de um pro-

cedimento sintético denominado de síntese vitreofílica. Nesta, reagentes são adicionados às soluções contendo cobalto para envolver este metal para a posterior formação do escudo de sílica. Isto é necessário porque o cobalto metálico não dispõe de grupos OH na superfície para a interação com a sílica. Nos métodos de preparação do sistema Co/SiO_2 esta etapa não precisa ser incorporada nos procedimentos.

Para obter $\text{Co}@/\text{SiO}_2$ é necessário utilizar um agente redutor. Os mais utilizados são o borohidreto de sódio e o hidrogênio. Também, utilizou – se ácido cítrico nas preparações, com exceção do método de Liu [54]. Já os reagentes para coordenar o cobalto no meio reacional foram diferentes: aminopropoxisilano (APS) [48,49,51,52], 3 – mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) [44] e polietilenoglicol (PEG) [53, 54]. O borohidreto de sódio foi empregado nas sínteses com APS e MPTS, enquanto que o hidrogênio nas sínteses com PEG. O agente coordenante atua, inclusive, como dispersante, de modo a impedir a agregação das partículas de cobalto.

No método do citrato, observou – se que a concentração do mesmo no meio reacional exerce influência sobre o tamanho das nanopartículas de cobalto obtidas. Ao que as preparações indicaram, uma utilização de menor quantidade de citrato para a concentração de cobalto favorece o surgimento de partículas maiores, quando se utiliza o APS. A utilização de MPS propiciou a formação de nanopartículas de cobalto maiores em comparação com a metodologia utilizando APS. Contudo, obteve – se um escudo de sílica com espessura menor.

Já a utilização de PEG sem o uso de citrato propiciou a formação de nanopartículas menores em comparação com o método discutido no parágrafo anterior. Já a utilização de PEG e a solução aquosa de hidróxido de sódio originaram um material com diâmetro médio das partículas de cobalto vastamente disperso e com duas estruturas cristalinas para o metal [54].

O interesse na preparação do sistema $\text{Co}@/\text{SiO}_2$ deve – se às suas potenciais aplicações em, por exemplo, biomedicina. Para a aplicação tecnológica de um determinado material é condição sine qua non que o material apresente reprodutibilidade em suas propriedades. Para tanto, deve apresentar sempre a mesma composição. Esta é uma etapa que precisa ser superada para a preparação do sistema núcleo – escudo de cobalto e sílica. Isto porque os seguintes parâmetros necessitam ser controlados, a saber:

- distribuição do tamanho das nanopartículas

de cobalto. É necessária a obtenção de partículas com tamanhos homogêneos;

- estrutura cristalina uniforme. Não é adequada a obtenção de materiais que apresentem o cobalto em mais de uma estrutura cristalina;

- forma homogênea das nanopartículas. Preferencialmente, o cobalto na forma de nanohaste.

o cobalto geralmente na forma esférica. Assim, como anteriormente mencionado e diante dessas verificações, ainda são necessários maiores esforços para se obter o sistema núcleo – escudo cobalto@sílica adequado para aplicação tecnológica, apesar dos métodos preparativos por via química serem promissores no que se refere à sínteses de materiais em grande escala.

Tabela 1. Resumo dos métodos preparativos de Co@Au.

Tabela 1. Resumo dos métodos preparativos de Co@Au.

Composto de cobalto	Solvente	Surf.*	Agente redutor	Composto de ouro	Surf.	Solvente	Ref
CoCl ₂	NMPO	-	Na ⁰	HAuCl ₄	-	NMPO	25
Co ₂ (CO) ₈	DB	AO	TA	[(C ₆ H ₅)P]AuCl	OL	tolueno	74
Co ₂ (CO) ₈	Tolueno	AO	TA	[(C ₆ H ₅)P]AuCl	OL	tolueno	75
[Co{N(SiMe ₃) ₃ }] ₂	HA	AO	H ₂	[(C ₆ H ₅)P]AuCl	-	tolueno	76
[Co{N(SiMe ₃) ₃ }] ₂	HA	AO	H ₂	AuCl(tht)	-	tolueno	76
Co ₂ (CO) ₈	DB	AO	OTF, BHTBA	AuCl ₃	DA	tolueno	77
CoCl ₂	Água	PVP	NaBH ₄	HAuCl ₄	-	Água	78

*Surfactante.

O controle dos parâmetros acima é de fundamental importância para maximizar as propriedades magnéticas do cobalto e obter um material reproduzível em suas propriedades para que o mesmo possa encontrar aplicação tecnológica satisfatória. Pode ser verificado que, invariavelmente, nas sínteses de Co@SiO₂ descritas em II, os autores constataram a formação de óxido de cobalto (que é antiferromagnético). Além disso, todos os materiais obtidos apresentam grande dispersão de tamanho das nanopartículas de cobalto e, também,

O sistema Co/SiO₂ é vastamente investigado para a utilização em sínteses Fischer – Tropsch. Não se pretende aqui discutir tal sistema, haja vista que exemplos de obtenção do mesmo foram abordados com o objetivo de mostrar as principais diferenças nas sínteses de Co/SiO₂ com Co@SiO₂. Todavia, uma rápida análise do que foi exposto mostra que a preparação de Co/SiO₂, apenas, através da impregnação da sílica diretamente com uma solução de nitrato de cobalto (II) utilizando ultra – som e a posterior calcinação e redução do material, propiciou um catalisador mais eficiente para a

reação entre monóxido de carbono e hidrogênio do que os catalisadores Co/SiO₂ preparados através das outras vias sintéticas apresentadas.

A Tabela 1 resume as sínteses de Co@Au e a Tabela 2 o tamanho das partículas de cobalto de alguns procedimentos sintéticos de Co@Au.

d, Cobalto, nm	d, Escudo, nm	Ref.
6	2	25
5-6	1,5 – 2,0	74
9	12	75
-	14,2	77

Tabela 2. Diâmetro das nanopartículas de cobalto e do escudo em sistemas Co@Au.

Constata – se que os diferentes precursores de cobalto foram utilizados, sendo que o método de decomposição térmica do Co₂(CO)₈ foi o preferido para a obtenção de nanopartículas de cobalto. As metodologias de sínteses produziram partículas esféricas, com exceção do trabalho de Wetz e colaboradores, que, partindo de [Co{N(SiMe₃)₃}], obtiveram nanohastes de cobalto. Isto é relevante no que concerne à maximização das propriedades magnéticas das nanopartículas Co@Au obtidas. Já o trabalho de Cheng e Walker, tendo o Co₂(CO)₈ como composto de partida para a obtenção do cobalto metálico, reporta a formação de nanopartículas de cobalto na forma ε, contudo com um tamanho de escudo maior em comparação com os outros métodos sintéticos. A utilização de surfactantes tem por objetivo evitar a aglomeração de partículas.

A comparação dos métodos descritos neste trabalho mostra que os procedimentos sintéticos objetivando a produção de nanopartículas de Co@Au são similares. Os tamanhos das várias nanopartículas, suas propriedades magnéticas e suas estruturas não são significativamente diferentes umas das outras. Todavia, o ouro modifica, em parte, as propriedades magnéticas do cobalto. Além disso, foi obtido cobalto em uma forma estrutural não usual, a forma ε. Assim, a principal diferença entre estes procedimentos sintéticos está no trabalho experimental desenvolvido. Apesar da síntese

mostrada de Ban e O'Connor (ref. [25]) exigir maior trabalho experimental, seu custo é menor em comparação com as demais. Obtém – se tamanho adequado de nanopartículas de cobalto e uma fina espessura para a camada de ouro. Contudo, a reprodutibilidade dos resultados necessita ser averiguada. De modo análogo ao sistema Co@SiO₂ os parâmetros de distribuição de tamanho, estrutura cristalina e forma necessitam se completamente controlados.

O catalisador Co@Pt é de particular interesse em síntese de hidrogenação de hidrocarbonetos. Neste caso, as propriedades do cobalto tem por finalidade baratear o custo do catalisador e propiciar um modo fácil de remoção do sistema Co@Pt do meio reacional. Apesar de o principal foco ser uma aplicação *in vitro* e com moléculas orgânicas, os argumentos feitos para a obtenção de Co@SiO₂ adequado para a aplicação, são válidos para o sistema Co@Pt. Todavia, pode ser constatado através da via de reação de transmetalização apresentada, que as nanopartículas do cobalto são pequenas, contudo, dispersas. A relação do Co:Pt é adequada do ponto de vista comercial.

A deposição eletrolítica de platina sobre Co/C teve a finalidade de obter um sistema útil em eletrocatalise. Ao que tudo indica, o desempenho catalítico do material obtido é superior ao do Pt/C.

O sistema Pt@Co foi obtido de modo similar à síntese de Co@Pt, sem, contudo usar o reagente isocianeto de doceila, que tem a finalidade de estabilizar as partículas de cobalto. O procedimento envolve, também, a decomposição térmica do octacarbonil de dicobalto. Apesar da formação da liga metálica estabilizar o cobalto, os autores argumentaram que há presença de óxido de cobalto na superfície do metal. As nanopartículas também foram obtidas como uma distribuição de tamanho. Assim, a completa estabilidade do cobalto não foi definitivamente comprovada.

Tanto para a síntese de Co@SiO₂ quanto para a de Co@Au e Co@Pt a formação do sistema núcleo – escudo é importante, pois, nestes casos obtém – se o cobalto no núcleo sendo envolvido por uma camada de sílica, ouro ou de platina, respectivamente, formando um arranjo tridimensional. No primeiro e no segundo a importância está relacionada à aplicação do material em biomedicina, em decorrência da toxicidade do cobalto como anteriormente mencionada. No terceiro, a eficiência do catalisador é mantida, o seu custo é diminuído e a sua retirada do meio reacional é favorecida. Note que a obtenção de Co@Pt é diferente da obtenção de uma liga bimetálica envolvendo tanto o cobalto quanto a platina,

como num arranjo, por exemplo, bidimensional. Para compreender esta última afirmação, imagine que as partículas de cobalto e a de platina fossem duas bolas pequenas. A união dessas duas bolas pode ser feita no eixo x, de tal modo a juntá-las. Neste arranjo, tanto a superfície do cobalto quanto a superfície da platina ficam expostas. Isto acarreta uma diminuição da atividade catalítica da platina e, concomitantemente, a do cobalto. Já a estrutura núcleo – escudo permite que toda a superfície do cobalto seja protegida e somente a superfície da platina é que é exposta. O inverso é obtido no sistema Pt@Co.

Embora os artigos mencionados tenham relevância científica, em todos os casos não se obteve um tamanho uniforme para as nanopartículas, especialmente as de cobalto. Verifica-se a obtenção de uma distribuição de tamanho de partículas com diâmetros médios. Acredita-se que a homogeneidade no tamanho das nanopartículas seja difícil de ser obtida experimentalmente, todavia, esforços precisam ser dirigidos para obter tal resultado experimental. Como ocorre uma distribuição de tamanho, sugere-se que a distribuição nos materiais sintetizados siga uma distribuição gaussiana. Assim, se a homogeneidade do tamanho das nanopartículas não é possível ser alcançada por uma determinada via sintética que a mesma, ao ser reproduzida, possibilite, então, a obtenção de uma distribuição de tamanhos de partículas constante.

Por fim, pode-se constatar, através das rotas sintéticas brevemente apresentadas, que as quantidades dos materiais envolvidas nas sínteses são pequenas, o que é óbvio do ponto de vista de inorgânica química preparativa laboratorial. Contudo, se as variáveis acima mencionadas não puderam ser completamente controladas utilizando diminutas quantidades de reagente e obtendo, portanto, pouca quantidade de material, esta dificuldade tornar-se-á maior quando se tratar de um projeto piloto e, por conseguinte, em larga escala industrial. Do ponto de vista tecnológico, esta é uma etapa ainda a ser completamente superada.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP e CNPq.

Referências

- [1] D. S. Mathew, R-S. Juang, Chem. Engin. J. 129 (1-3) (2007) 51.
- [2] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhan, Z. Gew, B. Xu, J. Am. Chem. Soc. 126 (32) (2004) 9938.
- [3] Y. Wu, P. Yang, J. Am. Chem. Soc. 123 (13) (2004) 3165.
- [4] M. Pileni, N. Duxin, Chem. Innov. 30 (1) (2000) 25.
- [5] E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Gleissler, L. E. Brus, Nature 426 (6964) (2003) 271.
- [6] W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura, H. Dai, Nature Mater. 5 (12) (2006) 971.
- [7] J. Li, H. Zeng, S. Sun, J. P. Liu, Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B. 108 (37) (2004) 14005.
- [8] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, M. G. Bawendi, Chem. Mater. 8 (1) (1996) 173.
- [9] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jersén, M. G. Bawendi, J. Phys. Chem. B, 101 (46) (1997) 9463.
- [10] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 119 (30) (1997) 7019.
- [11] M. A. Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu, Chem. Mater. 14 (5) (2002) 2004.
- [12] P. Reiss, J. Beuse, A. Pron, Nano Lett. 2 (7) (2002) 781.
- [13] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Phys. Chem. 100 (2) (1996) 468.
- [14] V. Skumnyev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, G. Givord, J. Nogue, Nature 423 (6942) (2003) 850.
- [15] H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, S. H. Sun, Nano Lett. 4 (1) (2004) 187.
- [16] R. Massart, IEEE Trans. Magn. MAG-17 (2) (1981) 1247.
- [17] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, D. Talbot, J. Colloid Interface Sci. 255 (2) (2002) 293.
- [18] F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haned, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duquet, J. Partier, J. Etourneau, Langmuir 18 (21) (2002) 8209.
- [19] S. Sun, H. Zeng, J. Am. Chem. Soc. 124 (28) (2002) 8204.
- [20] M. Giersig, M. Hilgendorff, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (22) (1999) L111.
- [21] S. Sun, C. D. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Science 287 (5460) (2000) 1989.

- [22] J. Hall, V. P. Dravid, M. Aslam, *Nanoscape*, 2 (1) (2005) 67.
- [23] H. Nabika, M. Mizuhta, A. Kajinami, S. Deki, K. Akamatsu, *J. Electroanal. Chem.* (559) (2003) 99.
- [24] D. B. Akolekan, S. K. Bhargava, G. Foran, M. Takahashi, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 238 (1-2) (2005) 78.
- [25] Z. Ban, C. J. O'Connor, *NSTI- Nanotech.* (3) (2004) 320.
- [26] A. M. C. Benite, S. P. Machado, E. J. Barreiro, *Quím. Nova*, 30 (8) (2007) 2062.
- [27] A. N. L. Alves, H. V. D. Rosa, *Rev. Bras. Ciênc. Farm.* 39 (2) (2003) 129.
- [28] C. Paniz, D. Grotto, G. C. Schmitt, J. Valentini, K. L. Schott, V. J. Pomblum, S. C. Garci, *J. Bras. Patol. Med. Lab.* 4 (5) (2005) 323.
- [29] Y-H, Xu, J-P Wang, *IEEE Trans. Magn.* 43 (6) (2007) 3109.
- [30] N. S. Sobal, M. Hilgendorf, H. Moehwald, M. Giersig, M. Sapašova, T. Radetic, *Nano Lett.* 2 (6) (2002) 621.
- [31] T. V. Murzina, A. V. Shebarshin, I. A. Kolmychek, E. A. Gan'shina, O. A. Aktsipetrov, A. I. Stognij, N. N. Novitski, A. Stashkevich, *J. Exp. Theor. Phys.* 109 (1) (2009) 107.
- [32] S. L. Cheng, H. Y. Chen, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (2-3) (2008) 441.
- [33] L. Zonghuan, D. P. Malcolm, G. Zhanhu, V. O. Golub, C. S. S. R. Kumar, Y. M. Lvov, *Langmuir*, 21 (5) (2005) 2042.
- [34] J. Rivas, R. D. Sánchez, A. Fondado, C. Izco, A. J. Garica-Batista, J. García-Otero, J. Mira, D. Baldomir, A. González, I. Lado, M. A. Lopez-Quintela, S. B. Ose-roff, *J. Appl. Phys.* 76 (10, Pt.2) (1994) 6564.
- [35] E. E. Carpenter, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, *IEEE Trans. Magn.* 35 (5, Pt.2) (1999) 3496.
- [36] J. I-Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (24) (2001) 5743.
- [37] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Moehwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, *Nano Lett.* 2 (6) (2002) 621.
- [38] M. Ohmorei, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 150 (2) (1992) 594.
- [39] M. Ohmori, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 160 (2) (1993) 288.
- [40] A. P. Philipse, M. P. B. van Brugger, C. Path-mamanohan, *Langmuir* 10 (1) (1994) 92.
- [41] M. A. Correa-Duarte, M. Gierssig, N. P. Kotov, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* 14 (22) (1998) 6430.
- [42] Q. Liu, Z. Xu, J. A. Finch, R. Egerton, *Chem. Mater.* 10 (12) (1998) 393.
- [43] T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, K. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (9) (2002) 2188.
- [44] Y. Liu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* 2 (3) (2002) 183.
- [45] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (6) (1996) 731.
- [46] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir*, 12 (18) (1996) 4329.
- [47] T. Ung, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Langmuir* 14 (14) (1998) 3740.
- [48] Y. Kobayashi, M. Hore, M. Konno, B. Rodríguez-González, L. M. Liz-Marzán, *J. Phys. Chem. B*, 107 (30) (2003) 7420.
- [49] M. Aslam, S. Li, V. P. Dravid, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (3) (2007) 950.
- [50] W. Fu, H. Yang, Hari-Bala, S. Liu, M. Li, G. Zou, *Mater. Chem. Phys.* 100 (23) (2006) 246.
- [51] V. Salguero-Macieira, M. P. Correa-Duarte, A. Hucht, M. Farle, *J. Magn. Mag. Mater.* 303 (1) (2006) 163.
- [52] A. S. Eggeman, A. K. Petford-Long, P. J. Robson, J. Wiggins, T. Bromwich, R. Dunin-Borkowski, T. Kasana, *J. Magn. Mag. Mater.* 301 (2) (2006) 336.
- [53] K. Peng, X. Yin, L. Zhou, J. Zhu, A. Hu, Y. Du, *Mater. Chem. Phys.* 119 (3) (2010) 351.
- [54] X. Lu, G. Lizng, Z. Sun, W. Shang, *Mater. Sci. Engin. B117* (2) (2005) 147.
- [55] H. Schultz, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1-2) (1999) 3.
- [56] T. Matsuzaki, K. Takeuti, T. A. Honoaka, H. Arakawa, Y. Suzi, *Appl. Catal. A* 105 (2) (1993) 159.
- [57] T. Matsuzaki, K. Takeuti, T. A. Honoaka, H. Arakawa, Y. Suzi, *Catal. Today* 28 (3) (1996) 251.
- [58] G. J. Haddad, J. G. Jr. Goodwin, *J. Catal.* 157 (1) (1995) 25.
- [59] R. C. Rewel, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* 85 (1) (1984) 63.
- [60] D. G. Gastner, P. R. waston, I. Y. Chan, *J. Phys. Chem.* 94 (2) (1990) 819.
- [61] S. Halvorsen, K. Vinje, S. Lofthus, I. M. Dahl, *Surf. Sci.* 61 (1991) 281.
- [62] E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato, *J. Catal.* 137 (1) (1992) 212.
- [63] E. Iglesia, S. L. Soled, R. A. Fiato, G. A. Via, *J. Catal.* 143 (2) (1993) 345.
- [64] G. J. Haddad, B. Chen, J. G. Goodwin, *J. Catal.* 160 (1) (1996) 43.
- [65] M. K. Niemelä, O. I. Krause, T. Vaara, J. J. Kiv-

- iacho, M. K. O. Rainikainen, *Appl. Catal. A*, 147 (2) (1996) 325.
- [66] K. Takeuchi, T. Matsuzaki, T. A. Hanaoka, H. Arakaura, Y. Suzi, *J. Mol. Catal.* 55 (1-3) (1989) 361.
- [67] X. Ma, Q. Sun, W. Ying, D. Fang, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (3) (2009) 354.
- [68] A. Barbier, A. Hanif, J-A. Dalmon, G. A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* 168 (2) (1998) 333.
- [69] C. L. Bianchi, V. Ragaini, *Catal. Lett.* 95 (1-2) (2004) 61.
- [70] S. Lanzani, D. Lorenzetti, G. Vergani, V. Ragaini, *Ultrasonics-Sonochemistry*, 1 (1) (1994) 547.
- [71] P. Moggi, G. Predieri, F. Di Silvestri, A. Ferretti, *Appl. Catal. A: Gen.* 182 (2) (1999) 257.
- [72] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catal. Today*, 61 (1-4) (2000) 165.
- [73] A. Barbier, A. Tuel, I. Arcon, A. Krode, G. A. Martin, *J. Catal.* 200 (1) (2001) 106.
- [74] Y. Bao, H. Calderom, K. Krishmann, *J. Phys. Chem. C*, 111 (5) (2007) 1941.
- [75] Y. Bao, H. Calderom, K. Krishmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 877 (2005) S3.4.1.
- [76] F. Wetz, K. Soulantica, A. Falqui, M. Respaud, E. Snouk, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (37) (2007) 7079.
- [77] G. Cheng, A. R. H. Walker, *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (1) (2007) 31.
- [78] Y. Lu, Y. Zhao, L. Yu, L. Dong, C. Shi, M-J Hu, Y-J Xu, L-P Wen, S-H Yu, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1.
- [79] C-A. Jun, Y. J. Park, Y-R. Yeon, J-r Choi, W-r Lee, S-j Ko, J. Cheon, *Chem. Commun.* (15) (2006) 1619.
- [80] K. D. Beard, D. Borrelli, A. M. Cramer, D. Blon, J. W. Van Zee, J. R. Monnier, *ACS Nano* 3 (9) (2009) 2841.
- [81] E. V. Shevchenko, D. V. talapin, H. Schnabligger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlinch, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (30) (2003) 9090.
- [82] T. O. Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Charudret, F. das-senoy, P. Lecante, M-J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, J-M. Broto, *J. Phys. Chem. B*, 104 (4) (2000) 695.
- [83] E. E. Carpenter, C. T. seep, C. J. O`Connor, *J. Appl. Phys.* 85 (8, Pt. 2A) (1999) 5184.
- [84] E. E. Carpenter, J. A. Sims, J. A. Wienmann, W. L. Zhou, C. J. O`Connor, *J. Appl. Phys.* 87 (9, Pt.2) (2000) 5615.
- [85] S. Sun, C. B. Murray, d. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science*, 287 (5760) (2000) 1989.
- [86] J-II Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (24) (2001) 5743.
- [87] N. S. Sobal, U. Ebels, H. Möhwald, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B*, 107 (30) (2003) 7351.