

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DO CRESCIMENTO E  
AUTOMONTAGEM DE NANOCRISTAIS  
COLOIDAIIS”**

**Cleocir José Dalmaschio**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite**

São Carlos – SP

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

D148ec

Dalmaschio, Cleocir José.

Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais / Cleocir José Dalmaschio. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

87 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

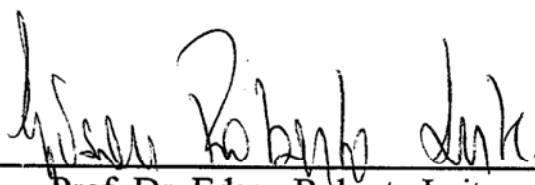
1. Físico-química. 2. Auto-organização. 3. Nanomateriais. 4. Cristalização e crescimento de cristal. 5. Óxidos. I. Título.

CDD: 541 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato Cleocir José Dalmaschio, realizada em 07 de dezembro de 2012:*



---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite



---

Prof. Dr. Koiti Araki



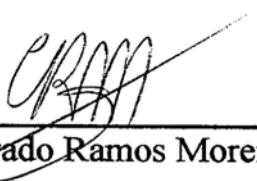
---

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner



---

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva



---

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

“Tenha em mente que tudo que você aprende na escola é trabalho de muitas gerações. Receba essa herança, honre-a, acrescente a ela e, um dia, fielmente, deposite-a nas mãos de seus filhos”

**Albert Einstein**

"Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós."

**Antoine de Saint-Exupéry**

*Dedico esta tese...*

*... Aos meus pais, Anelcides e Claumir, pelo amor e apoio a mim  
dedicado durante toda minha vida.*

*... A minha irmã Josélia pelo amor e amizade.*

# AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida a cada dia;

**Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite** pela orientação, discussão, participação e sugestões que possibilitaram a realização deste trabalho e também pela amizade.

**À Mariana Albuquerque**, pela amizade, companheirismo e tornar cada momento mais agradável;

**Ao Prof. Dr. Elson Longo**, pelos ensinamentos e amizade;

**Ao Prof. Dr. Emerson Camargo**, pelas dicas de corredor;

**Ao Prof. Adenilson José Chiquito**, pelos ensinamentos e amizade;

**Ao Pesquisador Dr. Caue Ribeiro**, por seus ensinamentos e amizade;

**Ao Luiz Carlos de Carvalho**, Pela amizade, conselhos e ensinamentos;

A todo corpo técnico e administrativo do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar;

A todos os professores do Departamento de Química da UFSCar;

Aos meus amigos: PIAU, CINTIA, PASTA, RAFA, LAÉCIO, JÚLIO, MARIO, ELIDIA, ANA PAULA, ZIZO, TIAGO, VAGUIM, LUÍS, LEMÃO, CRIS VILA, RORI, VALÉRIA, ELAINE, RENILSON, ALEXANDRE, ERIKE, MARCO AURÉLIO, ROSANA, RICAS, SILVIO BARBOSA, RENATA, KÁTIA, DANI, PRISCILA, MADALENA, VIVI, GIOVANI, DIEGO, MARCELO BBG, RICARDO, LUCAS, RAFA, NARCISIO, CUBANO, EDNEY, BRUNO, CLEBER, OLIVIA, HANNAY, LUANA por estarem sempre dispostos a ajudar. Agradeço a todos pela amizade, incentivo, colaboração e momentos descontraídos durante esses seis anos de convívio na UFSCar;

A todos os amigos, que não citei. Em especial aos da turma Química 2003 da UFV, do LIEC e do NanoLab;

Aos amigos de república, VAGNER e EVANDRO;

A FAPESP através do CEPID, pelo auxílio financeiro na manutenção e implementação do laboratório;

A CAPES, pelo financiamento do programa de pós-graduação;

A PETROBRAS pelo financiamento de projetos de pesquisa permitindo o desenvolvimento de trabalhos com temas atuais e através dos quais fui contratado durante o período de doutorado;

A todos que puderam contribuir para que este trabalho fosse realizado.

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução .....   | 1  |
| 2. Objetivos .....  | 9  |
| 3. Materiais e Métodos .....  | 10 |
| 3.1. Síntese de Nanocristais .....  | 10 |
| 3.1.1. Síntese de Nanocristais de Óxido de Cério Dopado com Gadolínio.....                  | 10 |
| 3.1.2. Síntese de Nanocristais de Óxido de Titânio .....                                    | 11 |
| 3.1.3. Síntese de Nanocristais de Óxido de Zircônio e Substituição do Funcionalizante ..... | 12 |
| 3.2. Métodos de Caracterização Utilizados.....  | 14 |
| 3.2.1. Difração de Raios-X.....   | 14 |
| 3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....  | 14 |
| 3.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....                                       | 16 |
| 3.2.4. Análises Termogravimétricas .....  | 16 |
| 3.2.5. Espectroscopia Raman .....   | 16 |
| 3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....   | 17 |
| 3.2.7. Medidas de Potencial Zeta .....  | 17 |
| 3.2.8. Espalhamento de Luz Dinâmico .....   | 18 |
| 3.2.9. Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo.....   | 18 |
| Resultados e discussão .....  | 19 |
| 4. Crescimento de Estruturas de Óxido de Cério Dopado com Gadolínio .....                   | 19 |
| 5. Crescimento de Estruturas de Óxido de Titânio.....                                       | 42 |
| 6. Automontagem de Nanocristais de Óxido de Zircônio .....                                  | 60 |
| 7. Conclusões.....  | 79 |
| 8. Referências:.....  | 80 |
| 9. Apêndices .....  | 87 |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1. 1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO REPRESENTADO POR CINCO ESTÁGIOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DA VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS <sup>16</sup> .....   | 4  |
| FIGURA 1. 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO CLÁSSICA E NÃO CLÁSSICA. A SEQUÊNCIA QUE LEVA A UM MONOCRISTAL POR AMPLIFICAÇÃO É DEFINIDO COMO UM PROCESSO CLÁSSICO, ENQUANTO OS MECANISMOS QUE SÃO BASEADOS NO ACOPLAMENTO DE UNIDADES PRIMÁRIAS SÃO DEFINIDOS COMO NÃO CLÁSSICOS <sup>19</sup> .....  | 6  |
| FIGURA 4. 1: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE CGO OBTIDA POR COPRECIPITAÇÃO. NO DIFRATOGRAMA OS ÍNDICES DE MILLER ESTÃO IDENTIFICADOS DE ACORDO COM A FICHA CRISTALOGRÁFICA PDF#34-394 PARA O CeO <sub>2</sub> CÚBICO. A SETA NA REGIÃO DE 2θ EM TORNO DE 15° INDICA UMA PEQUENA ELEVAÇÃO ASSOCIADO À FASE DO HIDRÓXIDO DE CÉRIO(III) OU GADOLÍNIO (III).....   | 20 |
| FIGURA 4. 2: ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS NANOCRISTAIS OBTIDOS POR COPRECIPITAÇÃO. A) TEM REPRESENTATIVO DAS PARTÍCULAS DE CGO; B) HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NANOPARTÍCULAS; C) HRTEM DE UMA PARTÍCULA DE CGO.....  | 21 |
| FIGURA 4. 3: CARACTERIZAÇÃO DO GRAU DE HIDROXILAÇÃO NA SUPERFÍCIE DOS NANOCRISTAIS OBTIDOS POR COPRECIPITAÇÃO. A) ESPECTRO DE FT-IR DO COPRECIPITADO COMPARADO COM AMOSTRAS COMERCIAIS DOS ÓXIDOS; B) TGA DA AMOSTRA DE CGO COPRECIPITADA.....   | 22 |
| FIGURA 4. 4: CARACTERIZAÇÃO DA INSERÇÃO DO DOPANTE E DO PERCENTUAL EFETIVO DE INCORPORAÇÃO NA REDE. A) ESPECTRO DO COPRECIPITADO COMPARADO AOS ÓXIDOS COMERCIAIS; B) ESPECTRO DE ENERGIAS DISPERSIVAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE CGO COPRECIPITADA OBTIDO EM FILME DO ÓXIDO DEPOSITADO EM SILÍCIO (INSET NO GRÁFICO).....  | 23 |
| FIGURA 4. 5: ESPECTRO DE EELS EXTRAÍDO A PARTIR DA MEDIDA DO PERFIL EM LINHA INDICANDO SIMULTANEAMENTE A AQUISIÇÃO DE SINAL RELACIONADO ÀS ESPÉCIES O <sub>K</sub> , Ce <sub>M4,5</sub> E Gd <sub>M4,5</sub> COM ADEQUADA RAZÃO SINAL RUÍDO. OS INSETS APRESENTAM AS CURVAS DE LINHA DE BASE ESTIMADAS (LINHA PONTILHADA) BASEADA NO SINAL PRÉ-PICO (LINHA PONTILHADA EM VERDE). ESTÃO INDICADOS TAMBÉM NO INSET OS INTERVALOS DE INTEGRAÇÃO (REGIÕES CINZAS) E O SINAL APÓS SUBTRAÇÃO DA LINHA DE BASE (LINHA EM AZUL)..... | 24 |
| FIGURA 4. 6: A) IMAGEM EM HAADF DE NANOCRISTAIS DE CGO ADQUIRIDA ANTES DA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE EELS E O PERFIL EM LINHA DOS 10 PONTOS ANALISADOS (LINHA PONTILHADA VERMELHA). B) QUANTIFICAÇÃO RELATIVA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS O, Ce, E Gd OBTIDA A PARTIR DOS ESPECTROS AO LONGO DO PERFIL DE ANÁLISE.....   | 25 |
| FIGURA 4. 7: RESULTADOS QUANTITATIVOS DA RAZÃO DE Gd EM RELAÇÃO AOS CÁTIOS PARA CADA ESPECTRO DE EELS NA MEDIDA DE PERFIL EM LINHA. AS SETAS AZUIS INDICAM AS REGIÕES COM DEPLEÇÃO DE Gd EM CONTRASTE COM O ENRIQUECIMENTO OBSERVADO NA SUPERFÍCIE DO NANOCRISTAL.....   | 26 |
| FIGURA 4. 8: POTENCIAL ZETA DOS NANOCRISTAIS DE CGO EM DIFERENTES PHs AJUSTADOS COM SOLUÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO OU HIDRÓXIDO DE AMÔNIO.....  | 28 |
| FIGURA 4. 9: SOLUÇÕES COLOIDAIS EM DIFERENTES ESTADOS DE FLOCULAÇÃO. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PARTÍCULAS EM SOLUÇÃO NOS TRÊS DIFERENTES ESTADOS COLOIDAIS CONSIDERADOS. A) DISPERSO; B) FRACAMENTE FLOCULADO; C) FORTEMENTE FLOCULADO; D) SOLUÇÕES DE CGO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH NA PRESENÇA DO MESMOS ÍONS E COM ATIVIDADE IÔNICA PRÓXIMA (ESQUERDA PARA DIREITA PH 3; 10 E 8,5 APÓS PERÍODO DE DOZE HORAS DE SEDIMENTAÇÃO).....  | 30 |
| FIGURA 4. 10: FORMAÇÃO DE MESOCRISTAL POR AGREGAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CGO MEDIADO POR HIDROCARBONATO DE CÉRIO APÓS TRATAMENTO A 130°C/30 MIN EM URÉIA. A) IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, B) DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS MESOCRISTAIS OBTIDOS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, INDICANDO UMA SIGNIFICATIVA CONTRIBUIÇÃO DE FASES ASSOCIADAS AO HIDRÓXIDO CARBONATO DE CÉRIO.....   | 32 |
| FIGURA 4. 11: ENERGIA CINÉTICA E DE INTERAÇÃO DIPOLO-CARGA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA DIFERENTES DISTÂNCIAS INTERPARTÍCULAS.....  | 36 |



|  |    |
|--|----|
| FIGURA 4. 12: IMAGEM DO CGO OBTIDO POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM MICROONDAS PARA DIFERENTES TEMPERATURAS UTILIZANDO RAMPA DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN. A) 70°C/ 30 MIN; B) 130°C/30 MIN; C) 200°C/30 MIN. ....   | 37 |
| FIGURA 4. 13: IMAGEM DE HRTEM PARA O CGO TRATADO EM MICROONDAS A 70°C/30 MIN: A) IMAGEM DE ALTA MAGNIFICAÇÃO DE UMA REGIÃO DO BASTÃO INDICANDO A EXISTÊNCIA DE VÁRIOS CONTORNOS CRISTALINOS; B) FFT DA REGIÃO 1, INDICADA NA FIGURA A; C) RECONSTRUÇÃO DA A IMAGEM ELIMINANDO A SPOT CENTRAL NA FFT.....   | 38 |
| FIGURA 4. 14: IMAGEM DE HRTEM PARA O CGO TRATADO EM MICROONDAS. A) TRATADO A 130°C/30 MIN. O INSET APRESENTA A FFT DA REGIÃO A DEMARCADA NA IMAGEM; B) TRATADO A 200°C/30 MIN. AS SETAS INDICAM OS ACOPLAMENTOS CRISTALINOS TÍPICOS DO PROCESSO DE COALESCÊNCIA ORIENTADA. ....  | 39 |
| FIGURA 4. 15: TRATAMENTO COMPARATIVO DE CGO EM AQUECIMENTO ATRAVÉS DE RADIAÇÃO MICROONDAS E PROCESSO CONVENCIONAL. A) MICROONDAS A 70°C / 30 MIN; B) TRATAMENTO EM BANHO DE GLICERINA 70°C / 30 MIN; C) TRATAMENTO EM BANHO DE GLICERINA 70°C / 2H; D) TRATAMENTO EM BANHO DE GLICERINA 70°C /24H. ....  | 40 |
| FIGURA 4. 16: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE A 70°C / 30 MIN UTILIZANDO DIFERENTES PROCESSOS DE AQUECIMENTO COMO INDICADO NO GRÁFICO. (PICOS NÃO INDEXADOS SE REFEREM A FASE CeO <sub>2</sub> JÁ INDEXADOS E REFERENCIADOS NA FIGURA 4. 1). ....   | 41 |
| FIGURA 5. 1: FOTOGRAFIA DOS LÍQUIDOS COLETADOS APOS PROCESSAMENTO DA SOLUÇÃO PRECURSORA DA SÍNTESE DE TiO <sub>2</sub> A 250°C /1 H EM MICROONDAS. A) PROCESSAMENTO COM O FRASCO REACIONAL VEDADO – SUSPENSÃO FLOCULADA; B) PROCESSAMENTO COM O FRASCO REACIONAL PERMITINDO A ELIMINAÇÃO DE VAPORES – SOLUÇÃO ESTÁVEL. ....  | 43 |
| FIGURA 5. 2: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COMPARATIVAMENTE EM AQUECIMENTO CONVENCIONAL E POR MICROONDAS A 250°C EM DIFERENTES TEMPOS COMO INDICADO EM CADA DIFRATOGRAMA. A) AQUECIMENTO EM MICROONDAS; B) AQUECIMENTO CONVENCIONAL. ....   | 44 |
| FIGURA 5. 3: MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS A 250°C POR DIFERENTES TEMPOS EM DIFERENTES PROCESSOS DE AQUECIMENTO. A) AQUECIMENTO POR MICROONDAS COM 15 MIN DE PATAMAR; B) AQUECIMENTO POR MICROONDAS COM 4H DE PATAMAR; C) AQUECIMENTO CONVENCIONAL COM 15 MIN DE PATAMAR; D) AQUECIMENTO CONVENCIONAL COM 4H DE PATAMAR. ....  | 45 |
| FIGURA 5. 4: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL OBTIDO EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO UTILIZANDO PROCESSO DE AQUECIMENTO CONVENCIONAL A 250°C. A) DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X; B) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA. ....  | 47 |
| FIGURA 5. 5: INFORMAÇÕES DO PROCESSO DE TRATAMENTO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO. A) RENDIMENTO DA REAÇÃO (LINHA VERMELHA) E PERCENTUAL DE ORGÂNICO LIGADO A SUPERFÍCIE DOS NANOCRISTAIS (LINHA AZUL); B) ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (M <sup>2</sup> /G) (LINHA VERMELHA) E PERCENTUAL DE ORGÂNICO LIGADO A SUPERFÍCIE DO TiO <sub>2</sub> NORMALIZADO PELA ÁREA SUPERFICIAL (LINHA AZUL). ....  | 48 |
| FIGURA 5. 6: FOTOGRAFIA DAS SOLUÇÕES COLOIDAIS FORMADAS COM O ÓXIDO DE TITÂNIO EM TOLUENO PARA O ÓXIDO OBTIDO EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO (COMO INDICADO) ILUSTRANDO A ELEVADA ESTABILIDADE EM SOLVENTES APOLARES.....  | 48 |
| FIGURA 5. 7: CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA ATRAVÉS DE IMAGENS DE CAMPO CLARO (BF-TEM) DAS AMOSTRAS OBTIDAS EM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS A 250°C. A) 15 MIN; B)1 H; C)16 H; D) 64 H. ....  | 50 |
| FIGURA 5. 8: DISTRIBUIÇÃO ESTATÍSTICA DAS PARTÍCULAS OBTIDAS A PARTIR DE IMAGENS BF-TEM DOS MATERIAIS SINTETIZADOS EM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO A 250°C. A) 15 MIN; B) 1 H; C) 16 H; D) 64 H. ....  | 51 |
| FIGURA 5. 9: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO DOS NANOCRISTAIS TRATADOS EM DIFERENTES TEMPOS A 250°C. OS INSETS INFERIORES SE REFEREM A FFT DA RESPECTIVA IMAGEM INDEXADA DE ACORDO COM O EIXO DE ZONA. A)15 MIN – INSET SUPERIOR MOSTRA O DETALHE DA ESTRUTURA DO BASTÃO FORMADO POR BIPIRÂMIDES TRUNCADAS (ZA) QUE NO CASO É [100]; B)1 H – INSET SUPERIOR INDICANDO O PROCESSO DE DIFUSÃO SUPERFICIAL QUE RESULTA NO AUMENTO DA ESPESURA DAS EXTREMIDADES; C)16 H - INSET MOSTRANDO DETALHES DO PESCOÇO AINDA COM ESTRUTURA |    |

|  |    |
|--|----|
| DE PIRÂMIDES TRUNCADAS ACOPLADAS; D)64 H – ESTRUTURA BIPIRAMIDAL TERMODINAMICAMENTE PREVISTA PARA O TiO <sub>2</sub> ANATASE.....  | 52 |
| FIGURA 5. 10: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO E DESACOPLAMENTO DAS BIPIRÂMIDE NO PROCESSO MORFOLÓGICO EVOLUTIVO DOS NANOCRISTAIS DE TITÂNIA ANATASE. A) ESTRUTURA BIPIRAMIDAL COM DUAS FACES EXPOSTAS; B) PROCESSO DE FRAGMENTAÇÃO EM REGIÃO DO BASTÃO COM COMPRIMENTO DE PERTURBAÇÃO $\lambda$ . .....  | 55 |
| FIGURA 5. 11: ESQUEMA FENOMENOLÓGICO DO PROCESSO DE EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA DO TiO <sub>2</sub> OBTIDO EM ÁCIDO OLÉICO. (A / B) CRESCIMENTO DO NANOBASTÃO POR COALESCÊNCIA ORIENTADA. CADA NANOBASTÃO É FORMADO POR VÁRIOS NANOCRISTAIS DE ANATASE EM ESTRUTURA DE BIPIRÂMIDES TRUNCADAS ACOPLADAS. (C / D) FORMAÇÃO DOS NANOBASTÕES COM MORFOLOGIA DE HALTERES QUE OCORRE POR PROCESSO DE DIFUSÃO SUPERFICIAL. (E / F) FRAGMENTAÇÃO DOS NANOBASTÕES ATRAVÉS DO FENÔMENO ASSOCIADO A INSTABILIDADE DE RAYLEIGH COM A FORMAÇÃO DE BIPIRÂMIDES FACETADAS. DEVE SE OBSERVAR QUE AS FACES EXPOSTAS DURANTE TODO O PROCESSO PERMANECEM AS MESMAS. .... | 57 |
| FIGURA 6. 1: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO SINTETIZADO EM ÁCIDO OLÉICO.....   | 61 |
| FIGURA 6. 2: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA AMOSTRA DE ZrO <sub>2</sub> SINTETIZADA EM ÁCIDO OLÉICO A 250°C POR 48 H. A) VISUALIZAÇÃO AMPLA DOS CRISTAIS FORMADOS EM IMAGEM DE BAIXA MAGNIFICAÇÃO; B) IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO NOS NANOCRISTAIS. ....  | 62 |
| FIGURA 6. 3: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS NANOCRISTAIS DE ZrO <sub>2</sub> OBTIDOS NA SÍNTESE EM ÁLCOOL BENZÍLICO. A) IMAGEM APRESENTANDO A MORFOLOGIA TÍPICA DAS NANOESTRUTURAS OBTIDAS; B) ARRANJO PERIÓDICO DE NANOCRISTAIS DE ZrO <sub>2</sub> MEDIADO PELO SOLVENTE UTILIZADO NO SISTEMA REACIONAL. O INSET REPRESENTA A FFT DA IMAGEM NO QUAL SE EVIDENCIA O ORDENAMENTO PERIÓDICO IDENTIFICADO COMO OS SPOTS. O HALO POSICIONADO A 0,171/NM ASSOCIA-SE A DISTÂNCIA MÉDIA ENTRE OS CRISTAIS (5.84 nm).....   | 63 |
| FIGURA 6. 4: COLÓIDE CONTENDO NANOCRISTAIS DE ZrO <sub>2</sub> EM TOLUENO. A) DISPERSÃO COLOIDAL EM TOLUENO DO ÓXIDO OBTIDO NA SÍNTESE ATRAVÉS DA ROTA DO ÁLCOOL BENZÍLICO; B) SOLUÇÃO COLOIDAL EM TOLUENO DO ÓXIDO APÓS PROCESSAMENTO EM ÁCIDO OLÉICO CONFERINDO ESTABILIDADE AOS CRISTAIS.....   | 64 |
| FIGURA 6. 5: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA SUBSTITUIÇÃO DO LIGANTE BENZOATO APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM ÁCIDO OLÉICO. A) FT-IR INDICANDO A ALTERAÇÃO DOS PRINCIPAIS MODOS VIBRACIONAIS ASSOCIADOS AO BENZOATO E OLEATO QUE ESTÃO LIGADOS A SUPERFÍCIES DOS CRISTAIS; B) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA ANTES E APÓS A SUBSTITUIÇÃO DO LIGANTE.....   | 65 |
| FIGURA 6. 6: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA COMO SINTETIZADA (230°C) E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM ÁCIDO OLÉICO (250°C) – PLANOS CRISTALINOS INDEXADOS DE ACORDO COM PDF#49-1642.....   | 66 |
| FIGURA 6. 7: CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO PARA OS NANOCRISTAIS DE ZrO <sub>2</sub> . A) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE CAMPO CLARO DOS NANOCRISTAIS APÓS A SUBSTITUIÇÃO DO LIGANTE POR ÁCIDO OLÉICO; B) DISTRIBUIÇÃO DE LARGURA DOS NANOCRISTAIS USANDO AJUSTE ELIPSOIDAL; C) DISTRIBUIÇÃO DE COMPRIMENTO DOS NANOCRISTAIS USANDO AJUSTE ELIPSOIDAL. ....  | 67 |
| FIGURA 6. 8: AVALIAÇÃO DE FORMA DOS CRISTAIS E O FACETAMENTO. A) IMAGEM DE ALTA RESOLUÇÃO (HRSTEM); B) SIMULAÇÃO TRIDIMENSIONAL DO CRISTAL VISUALIZADO EM A.....   | 69 |
| FIGURA 6. 9: DEPENDÊNCIA DA SEPARAÇÃO INTERCRISTAIS PARA OS DIFERENTES SOLVENTES APÓS A DEPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO COLOIDAL SOBRE SUPORTES DE CARBONO AMORFO FORMANDO MONOCAMADAS NANOCRISTAIS. A) CLOROFÓRMIO; B) TOLUENO; C) HEXANO; D) PERFIL DE INTENSIDADE NAS IMAGENS DE MICROSCOPIA COM AJUSTE SENOIDAL NOS DIFERENTES SOLVENTES. ....  | 70 |
| FIGURA 6. 10: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA ORGÂNICA LIGADA À SUPERFÍCIE DOS NANOCRISTAIS EM SOLVENTES COM DIFERENTES POLARIDADES. A) HEXANO; B) CLOROFÓRMIO.....   | 72 |
| FIGURA 6. 11: EFEITO DO SOLVENTE NO ORDENAMENTO DE NANOCRISTAIS EM ESTRUTURAS DE MONOCAMADAS UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES NO PREPARO DA SOLUÇÃO COLOIDAL. A) CLOROFÓRMIO; B) TOLUENO; C) HEXANO. ....   | 73 |
| FIGURA 6. 12: DEPOSIÇÃO CONTROLADA DE MONO E MULTICAMADAS. A) MONOCAMADA OBTIDA UTILIZANDO CONCENTRAÇÃO DE $9,4 \times 10^{15}$ NCS/ML E VELOCIDADE DE EMERSÃO DE 4 MM/MIN; B) BICAMADA ORDENADA OBTIDA COM $3,8 \times 10^{16}$ NCS/ML E VELOCIDADE DE EMERSÃO DE 63 MM/MIN; C) SUPER-REDE FORMADA POR  |    |

|  |    |
|--|----|
| MULTICAMADAS OBTIDA COM SOLUÇÃO COLOIDAL DE CONCENTRAÇÃO $3,8 \times 10^{17}$ NCS/ML E VELOCIDADE DE EMERSÃO DE 63 MM/MIN; D) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA DA REDE DE CRISTAIS UTILIZANDO ELEVADA CONSTANTE DE CÂMARA; E) DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA (IMAGEM C) OBTIDA COM BAIXA CONSTANTE DE CÂMARA. ....   | 75 |
| FIGURA 6. 13: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO PARA AMOSTRAS DE NCS DE $ZrO_2$ OBTIDA A PARTIR DA EVAPORAÇÃO DE CLOROFÓRMIO. A) PADRÃO DE DIFRAÇÃO BIDIMENSIONAL OBTIDO POR SAXS; B) INTEGRAL RADIAL DA IMAGEM OBTIDA A PARTIR DA DIFRAÇÃO; C) DECONVOLUÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO, INDEXADA PARA UM ARRANJO FCC. ....  | 76 |
| FIGURA 6. 14: ARRANJO POLICRISTALINO OBTIDO COM SOLUÇÃO DE CONCENTRAÇÃO $3,8 \times 10^{16}$ NCS/ML EM DIFERENTES VELOCIDADES DE EMERSÃO. A) DEPOSIÇÃO EM MONOCAMADA UTILIZANDO VELOCIDADE DE EMERSÃO DE 4 MM/MIN; B) FFT DE ÁREA SELECIONADA COM DIFERENTES DOMÍNIOS CRISTALINOS; C) FFT DE ÁREA SELECIONADA MONOCRISTALINA DA IMAGEM A; D) DEPOSIÇÃO EM MULTICAMADAS UTILIZANDO VELOCIDADE DE EMERSÃO DE 63 MM/MIN; E) FFT A PARTIR DE TODA A IMAGEM D; F) FFT DE ÁREA SELECIONADA MONOCRISTALINA..... | 78 |

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| TABELA 4. 1: TIPOS DE FORÇAS DE INTERAÇÃO E ENERGIA POTENCIAL PARA ÁTOMOS, ÍONS E MOLÉCULAS E SUA DEPENDÊNCIA COM A DISTÂNCIA INTERUNIDADES E COM A TEMPERATURA <sup>58</sup> .....   | 33 |
| TABELA 5. 1: ANÁLISE ESTATÍSTICA DO COMPRIMENTO DOS NANOBASTÕES DE TiO <sub>2</sub> OBTIDOS ATRAVÉS DE AQUECIMENTO CONVENCIONAL (CONV) OU MICROONDAS (MW) EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO.....   | 45 |
| TABELA 5. 2: ENERGIAS SUPERFICIAIS EM ESTRUTURAS RELAXADAS CALCULADAS COM GRADIENTE CORRIGIDO PERDEW-BRUKER-ERNZRHOF (PBE) E APROXIMAÇÃO DE DENSIDADE LOCAL (LDA) PARA ÁTOMOS DE TI PENTACOORDENADOS Ti(5) [ADAPTADOS A PARTIR DA REFERÊNCIA 80].....                                       | 58 |
| TABELA 6. 1: PARÂMETROS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E DO AJUSTE LOG-NORMAL PARA OS NANOCRISTAIS DE ZrO <sub>2</sub> .....   | 68 |
| TABELA 6. 2: SEPARAÇÃO MÉDIA ENTRE CRISTAIS OBTIDA A PARTIR DO PERFIL DE INTENSIDADE EM LINHA PARA PELO MENOS 100 CRISTAIS UTILIZANDO AJUSTE MATEMÁTICO SENOIDAL A PARTIR DE IMAGENS DE TRANSMISSÃO PARA DEPOSIÇÕES EM MONOCAMADAS PARA OS DIFERENTES SOLVENTES. ....                       | 71 |
| TABELA 6. 3: DIMENSÃO DO SEMIPERÍMETRO DE DOMÍNIOS CRISTALINOS FORMADO PELOS NANOCRISTAIS OBTIDOS POR PROCESSO DE <i>DIP COATING</i> UTILIZANDO DIFERENTES VELOCIDADES E CONCENTRAÇÕES NAS SOLUÇÕES COLOIDAIAS DE TRÊS SOLVENTES ORGÂNICOS COM DIFERENTES POLARIDADES (VALORES EM NM). .... | 74 |

## Lista de Abreviaturas

|                           |   |
|---------------------------|---|
| A                         | Área superficial  |
| ADF                       | Campo escuro anelar   |
| AO                        | Coalescência orientada ( <i>oriented attachment</i> )               |
| CGO                       | Óxido de cério dopado com gadolínio                                 |
| DLS                       | Espalhamento de luz dinâmico  |
| DNA                       | Ácido desoxirribonucleico;  |
| DRX                       | Difração de raios-X   |
| EDS                       | Espectroscopia por dispersão em energias                            |
| EELS                      | Espectroscopia de perda de energia de elétrons                      |
| FCC                       | Empacotamento cúbico de face centrada                               |
| FEG                       | Canhão de emissão por campo   |
| FFT                       | Transformada rápida de Fourier                                      |
| FT-IR                     | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier         |
| G                         | Energia livre de Gibbs  |
| $\gamma$                  | Energia de interface  |
| HAADF                     | Campo escuro anelar de alto ângulo                                  |
| HCP                       | Empacotamento hexagonal compacto                                    |
| HRSTEM                    | Microscopia eletrônica de transmissão e varredura em alta resolução |
| HRTEM                     | Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução             |
| $K_E$                     | Energia cinética  |
| L                         | Separação entre nanocristais  |
| $\lambda$                 | Comprimento de onda   |
| LDA                       | Teoria do funcional de densidade na aproximação da densidade local  |
| $N_s$                     | Numero de átomos na superfície                                      |
| $N_v$                     | Numero de átomos do volume  |
| PBE                       | Teoria do funcional de densidade de Perdew-Burke-Ernzerhof          |
| pH                        | Potencial hidrogeniônico  |
| $\rho_s$                  | Densidade da superfície   |
| $\rho_v$                  | Densidade do volume   |
| SAXS                      | Espalhamento de raios-X em baixo ângulo                             |
| STEM                      | Microscopia eletrônica de transmissão e Varredura                   |
| $T_c$                     | Temperatura crítica   |
| TEM                       | Microscopia eletrônica de transmissão                               |
| TGA                       | Análise termogravimétrica   |
| $\langle V \rangle$       | Energia potencial média   |
| $\langle V_{D-C} \rangle$ | Energia potencial média de interação dipolo-carga                   |
| $V_e$                     | Energia potencial eletrostática                                     |
| $V_{vdW}$                 | Energia potencial de van der Waals                                  |
| ZA                        | Eixo de zona  |

## Resumo

**Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais:** Nas últimas décadas um significativo progresso no estudo de nanomateriais foi feito, particularmente na síntese química de nanocristais inorgânicos através de processos coloidais. Muitos desses avanços permitiram controlar o crescimento de estruturas e sua organização. Dentro dessa perspectiva, esse trabalho apresenta resultados do crescimento de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) discutido no primeiro capítulo dos resultados. Neste sistema avaliou-se o efeito do estado coloidal no mecanismo de crescimento de nanocristais através de coalescência orientada (OA). No processo de OA duas abordagens de crescimento podem ser exploradas. Uma associada ao efeito de colisão das partículas mutuamente orientadas e outra que ocorre através de coalescência induzida pela rotação e alinhamento que foi utilizada para o crescimento do CGO, controlando-se através de mudanças de pH o estado coloidal do sistema. Por meio deste processo foi possível obter nanobastões a partir de nanocristais de CGO durante o processamento hidrotérmico da suspensão coloidal. No segundo capítulo de resultados se avaliou o crescimento de sistemas em meio orgânico, no qual um estado coloidal fracamente floculado foi obtido permitindo avaliar o crescimento de estruturas anisotrópicas na forma de bastões. A estabilidade das estruturas anisotrópicas foi avaliada em diferentes tempos de tratamento solvotérmico observando uma evolução termodinâmica da estrutura. Nesta evolução nanobastões de  $\text{TiO}_2$  dividem-se em estruturas de menor comprimento por um mecanismo de desacoplamento. Utilizando a técnica de microscopia eletrônica avaliou-se o processo como uma seqüência na qual a formação do bastão ocorre por OA, então por um processo de difusão superficial se forma a estrutura termodinamicamente mais estável, que por fim desacopla do bastão, resultando em nanocristais bipiramidais. A partir dos dois sistemas previamente avaliados, conclui-se que através do controle de interações interpartículas pode se dominar o crescimento anisotrópico, porém sua estabilidade é comprometida pelos princípios da termodinâmica de redução de energia livre, resultando no desacoplamento. No intuito de controlar a automontagem a partir de nanocristais, no terceiro capítulo de resultados se abordou a organização de nanocristais coloidais de óxido de zircônio. Neste sistema, utilizando nanopartículas com estreita distribuição de tamanhos e controlando a interação entre solvente e molécula orgânica ligada à superfície dos nanocristais, é possível obter sistemas automontados. A partir de tal controle, empilhamentos compactos foram obtidos resultando em estruturas tridimensionais e filmes finos de mono e multicamadas. O conjunto de resultados permite concluir que a habilidade de controlar a organização de nanocristais em estruturas hierárquicas, depende crucialmente da habilidade de entender e dominar as interações interpartículas.

## ABSTRACT

**Studies of colloidal nanocrystals growth and self-assembly:** In the last two decades a remarkable progress in nanomaterials knowledge has been done, mainly in the chemical synthesis of inorganic nanocrystals via colloidal processes. Several of these advances addressed the growth control of their organization structures and morphologies. Considering this perspective, this thesis presents the results of the crystal growth of gadolinium cerium oxide (CGO), as discussed in the first chapter of the results. In this system, the colloidal state effect on the growth mechanism by oriented attachment (OA) was evaluated. In the process of OA basically two approaches can be considered for growth. An associated effect of the collision of the particles mutually oriented that takes place in the dispersed colloidal state and other through attachment induced by rotation and alignment that was used for the growth of CGO, controlling the pH of the system. In this process CGO nanorods were attained during the hydrothermal processing of the colloidal suspension. In the second chapter of results, the crystal growth using an organic solvent was analyzed, in which a weakly flocculated colloidal state was achieved and led to the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods. The stability of nanorods was evaluated at different times of solvothermal treatment allowing the evaluation of the thermodynamic evolution of the structure. In this process, nanorods structures were divided into smaller structures by a detachment mechanism. By using the high resolution transmission electron microscopy technique the different stages of the process were evaluated, initially identifying formation mechanism by OA to growth the nanorods. Afterwards, a surface diffusion drives to a thermodynamically stable structure, followed by a detachment mechanism that leads to bipyramidal structures. Considering the two systems evaluated, it was concluded that by mastering the interparticle interactions it was possible to growth anisotropic structures, but their stability is constrained by the principles of thermodynamics. In order to control the self-assembly of nanocrystals, the third chapter of results presents the superlattices structures built with zirconium oxide colloidal nanocrystals. In this system, by using nanoparticles with a narrow size distribution and by controlling the interaction between the solvent and the organic molecule bound to the nanocrystals surface, self-assembled superlattices were attained. By controlling these interactions, compact structures were obtained resulting in single and multilayer. The results pointed out that the ability to organize nanocrystals into hierarchical structures, depends crucially on the ability to understand and control of the interparticle interactions.

## Publicações

- 1 DALMASCHIO, C. J.; RIBEIRO, C.; LEITE, E. R. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. *Nanoscale*. **2**, 2336-2345; 2010.
- 2 BERENGUE, O. M.; SIMON, R. A.; CHIQUITO, A. J.; DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R.; GUERREIRO, H. A.; GUIMARAES, F. E. G. Semiconducting Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobelts: Growth and electronic structure. *Journal of Applied Physics*. **107**, 2010.
- 3 BERENGUE, O. M.; RODRIGUES, A. D.; DALMASCHIO, C. J.; LANFREDI, A. J. C.; LEITE, E. R.; CHIQUITO, A. J. Structural characterization of indium oxide nanostructures: a Raman analysis. *Journal of Physics D-Applied Physics*. **43**, 2010.
- 4 DALMASCHIO, C. J.; BERENGUE, O. M.; STROPPIA, D. G.; SIMON, R. A.; RAMIREZ, A. J.; SCHREINER, W. H.; CHIQUITO, A. J.; LEITE, E. R. Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> single crystal nanobelts grown by carbothermal reduction process. *Journal of Crystal Growth*. **312**, 2881-2886; 2010.
- 5 BERENGUE, O. M.; KANASHIRO, M. K.; CHIQUITO, A. J.; DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R. Detection of oxygen vacancy defect states in oxide nanobelts by using thermally stimulated current spectroscopy. *Semiconductor Science and Technology*. **27**, 2012.
- 6 ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; MORILLA-SANTOS, C.; DALMASCHIO, C. J.; RAJAGOPAL, S.; LI, M. S.; LONGO, E. Effect of partial preferential orientation and distortions in octahedral *clusters* on the photoluminescence properties of FeWO<sub>4</sub> nanocrystals. *Crystengcomm*. **14**, 7127-7132; 2012.
- 7 FIRMIANO, E. G. S.; CORDEIRO, M. A. L.; RABELO, A. C.; DALMASCHIO, C. J.; PINHEIRO, A. N.; PEREIRA, E. C.; LEITE, E. R. Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS<sub>2</sub> hybrid electrocatalyst. *Chemical Communications*. **48**, 7687-7689; 2012.
- 8 DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R. Detachment Induced by Rayleigh-Instability in Metal Oxide Nanorods: Insights from TiO<sub>2</sub>. *Crystal Growth & Design*. **12**, 3668-3674; 2012.



## 1. Introdução

O termo nanociência extrapolou o meio acadêmico e de pesquisas e passou a ser utilizado por diversos meios de comunicação e mesmo pela população leiga em geral, que espera dessa área da ciência uma futura revolução. Apesar do enorme progresso, a nanociência está atualmente em uma condição que exige muitos avanços para se atingir as expectativas da sociedade. Anunciada como “a próxima revolução tecnológica” (após a máquina a vapor, eletricidade e tecnologia da informação), as pesquisas nesse segmento tem sido abastecidas com constantes e generosos investimentos. Sendo estes da ordem de US\$ 1,7 bilhões estimados para o ano de 2012 nos Estado Unidos<sup>1</sup>. Para atender a expectativa de uma verdadeira revolução a nanociência necessita transformar profundamente diversas áreas, como exemplo a de energias alternativas<sup>2</sup>, sensores<sup>3</sup>, ópticoeletrônica<sup>4</sup>; <sup>5</sup>, medicamentos<sup>5</sup> e outras, provendo novos materiais com propriedades ímpares em relação às encontradas em dimensões usuais e assim deixar as fronteiras dos centros de pesquisas e alcançar as aplicações reais na sociedade. Porém, para que isso ocorra é exigido que as nanoestruturas sejam combinadas ordenadamente. Considerando-se este aspecto, o grande desafio atual é controlar as interações para que a formação de estruturas hierárquicas sejam alcançadas.

Como conseqüência de um processo dinâmico, natural e intrínseco da área de ciência, a nanotecnologia já iniciou uma nova tendência a seguir por uma segunda geração na qual o foco passa da síntese de nanomateriais para a estruturação de sistemas organizados. Isso porque, durante os últimos vinte anos de pesquisa da nanociência, centenas, provavelmente milhares, de procedimentos de síntese de nanomateriais foram publicados para as mais diferentes formas, tamanhos e composições. Assim, uma saturação desse tipo de trabalho começa a ser notada e uma nova vertente é criada para combinar as propriedades dos nanoobjetos.

Muitas das propriedades apresentadas por materiais em escala nanométrica tem origem nas superfícies expostas e a elevada quantidade de átomos com ligações não satisfeitas que se localizam na superfície. Isso porque, a razão entre o número de átomos da superfície ( $N_s$ ) pelo número de átomos do volume ( $N_v$ ) em uma nanoestrutura esférica é dado pela equação 1.1,

$$\frac{N_s}{N_v} = \frac{3\rho_s}{r\rho_v} \quad (1.1)$$

Onde  $\rho_s$  e  $\rho_v$  são respectivamente a densidade da superfície pela densidade volumétrica do material e  $r$  é o raio da esfera. Portanto a influência da superfície tem efeito muito marcante nas propriedades em nanomateriais. Conseqüentemente, a identificação de novas propriedades associada ao tamanho foi relevante nos últimos anos, o que impulsionou a síntese especialmente de nanocristais inorgânicos via processos coloidais<sup>6</sup>.

Entender o processo de formação de um nanocristal é uma condição primária diante do desafio de organizar tais estruturas. Assim, para síntese em sistemas coloidais, durante a gênese das estruturas ocorre um processo de separação de fase que se faz necessário e está associado à nucleação (formação de *clusters*) e crescimento de partículas estáveis. Para a ocorrência desse processo uma barreira de energia necessita de ser rompida<sup>7; 8</sup>. A Figura 1. 1 representa genericamente a variação da energia livre total durante a formação de cristais. A energia livre de Gibbs representada na Figura 1. 1 deve ser entendida como uma somatória das energias de superfície e de ligação do material. Assim, para núcleos muito pequenos a energia de superfície é muito alta se comparada com as energias das ligações formadas. Por esse motivo, a resultante do somatório da energia de superfície com a energia de formação de ligações é uma curva com inclinação positiva para núcleos de pequena dimensão. Ao ultrapassar essa barreira os núcleos tendem a crescer até atingir o equilíbrio químico. Para facilitar o entendimento, o processo pode ser dividido em pelo menos cinco estágios.

Assim, no primeiro estágio (I), representado na Figura 1. 1, tem-se os reagentes para formação dos produtos desejados na reação. No segundo estágio (II) esses reagentes devem atingir uma condição termodinamicamente favorável a sua interação (por exemplo, aumento de temperatura, mudança de pH, variação de atividade iônica, etc). Como conseqüência das interações, ocorre à formação dos compostos em estruturas de monômeros ou aglomerados atômicos ("*cluster*"). Neste segundo estágio os *clusters* necessitam vencer a barreira de energia mencionada e caso não vençam o processo é reversível, de forma tal que estes são redissolvidos. Se os *clusters* atingirem um raio maior que o valor de raio crítico, máximo da barreira de energia, estes ultrapassam para o terceiro estágio (III) no qual o processo se

torna irreversível e seu crescimento ocorre pelo consumo de reagentes ou agregação de *clusters*<sup>9</sup>. No quarto estágio (IV) o tamanho e a forma do cristal podem ser controlados pela adição de estabilizantes, que atuam junto à superfície da espécie formada. Em uma primeira aproximação, a forma do cristal é controlada por argumentos energéticos, tal que o cluster cresce em uma geometria que minimize a energia de superfície. Seguindo esse princípio de minimização de energia a estrutura prevista a partir da construção de Wulff<sup>10</sup> para os nanocristais permite a previsão de sua forma. Porém, o processo de formação pode ser alterado com a adição de espécies que apresentem adsorções preferenciais levando a formas anisotrópicas de cristais<sup>11</sup>. De fato, mecanismos cineticamente controlado pela deposição preferencial usando uma combinação apropriada de estabilizantes e solventes pode conduzir à formação de estruturas com morfologias desejadas<sup>12; 13; 14</sup>. No quinto estágio (V) representado no diagrama esquemático da Figura 1. 1, próximo ao limite em que  $dG/dr$  tende a zero, os nanocristais obtidos interagem para formar estruturas maiores. Nesta etapa, o acoplamento de unidades é governado por interações partícula-partícula ou partícula-solvente, tal que a condição do colóide do meio em que essas interações ocorrem é decisivo no resultado do crescimento. Assim, neste estágio pode ocorrer a formação de aglomerados (estruturas desordenadas) ou crescimento orientado levando à formação de estruturas que podem apresentar caráter monocristalino ou uma agregação ordenada mediada por uma fase adicional, formando mesocristais. Esse último estágio, dominado por interações entre unidades de cristais, é objeto de estudo de parte deste trabalho.

Energeticamente, a estabilização da superfície de um nanocristal deve ser entendida como um mecanismo efetivo no controle da redução da energia livre. Isso porque a interface de um nanocristal possui um elevado valor de energia livre de Gibbs, em consequência da elevada razão de átomos na superfície - equação 1.1. Essa energia ( $G$ ) pode ser dada pela equação 1.2,

$$G = G^\phi + \gamma A \quad (1.2)$$

Onde  $G^\phi$  é a energia livre de formação da espécie inorgânica,  $\gamma$  é a energia de interface e  $A$  é área superficial. Para evitar o processo de agregação, que reduziria a energia livre, é comum estabilizar a superfície dos nanocristais. Para isso, se utilizam espécies orgânicas ou inorgânicas, química ou fisicamente adsorvidas ao

nanocristal reduzindo o valor da energia de interface ou criando uma barreira de impedimento estérico para interação das unidades. A presença dessas espécies adsorvidas é importante não só para controle de tamanho e forma, mas também para a estabilização em sistemas coloidais e funcionalização dos materiais<sup>15; 16</sup>.

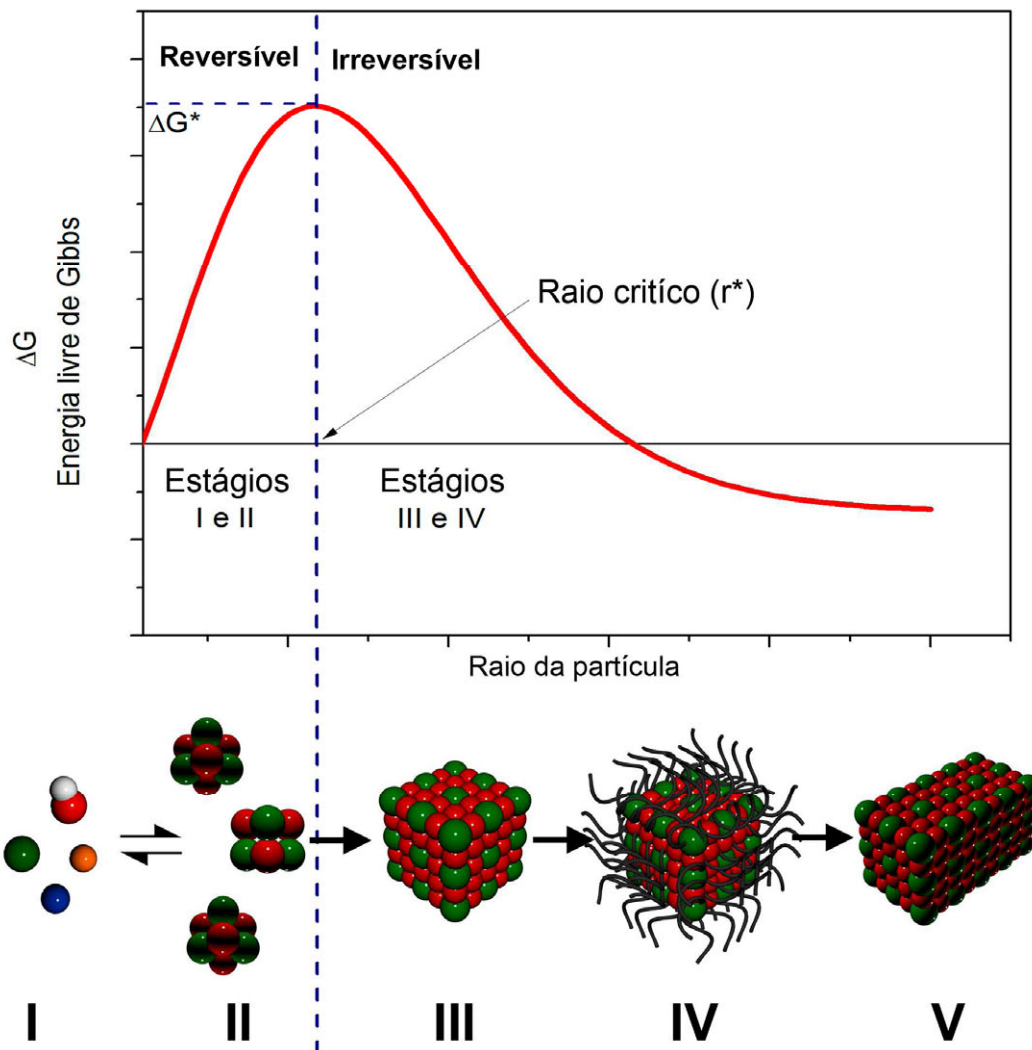


Figura 1. 1: Diagrama esquemático do processo de nucleação e crescimento representado por cinco estágios em diferentes condições da variação de energia livre de Gibbs<sup>8</sup>.

O argumento energético que leva ao crescimento no estágio (V) segue os princípios da equação 1.2, porém ao invés de atuar no coeficiente de energia de interface o cristal cresce naturalmente pela eliminação de área de superfície levando a uma redução na energia total do sistema. Nesse tipo de processo diferentes mecanismos vêm sendo propostos, sendo que alguns já se encontram significativamente estabelecidos, como é o caso da coalescência orientada e da

formação de mesocristais. Ambos os mecanismos são chamados de processos não clássicos de cristalização, isso porque se baseiam em processos de interações entre cristais formados que resultam em novas estruturas.

O desenvolvimento do conceito de cristalização não clássica veio se estabelecendo nos últimos dez anos e se baseia em resultados experimentais que não podem ser explicados a luz de mecanismos clássicos<sup>17</sup>. A partir desses mecanismos, formas distintas aos processos clássicos podem ser obtidas, sendo que centenas de trabalhos se destacam por apresentarem resultados neste sentido<sup>18</sup>. A Figura 1. 2 representa esquematicamente o processo de crescimento para os mecanismos definidos como clássicos e não clássicos<sup>19</sup>.

Na Figura 1. 2 está representado o processo de crescimento de mesocristais, que é um mecanismo não clássico. Nesse processo os cristais são formados a partir da agregação orientada de estruturas primárias que tiveram sua superfície estabilizada através do uso de algum composto orgânico ou um constituinte inorgânico. Em princípio o mesocristal pode ser definido como uma agregação de estruturas primárias, com identificação de pelo menos duas fases<sup>18</sup>. Em função da agregação orientada, os mesocristais podem apresentar características similares aos monocristais. Para a condição em que a superfície das estruturas primárias constituintes do mesocristal não seja suficientemente estabilizada, este tipo de estrutura pode ser transformada em monocristais passando por processos de recristalização como indicado esquematicamente.

O segundo mecanismo não clássico estabelecido é a coalescência orientada (Figura 1. 2). Este mecanismo, como sugerido pelo nome, descreve a espontânea auto-organização de partículas adjacentes que apresentem uma orientação cristalográfica em comum, seguido pela junção das partículas através da união dos planos interfaciais. O processo é particularmente relevante em sistema de nanocristais com elevada área superficial, no qual a junção de planos entre as partículas permite ao sistema uma redução substancial da energia associada às interfaces. Neste caso, em um único evento de junção entre as partículas duas superfícies são eliminadas durante o acoplamento. A isso se soma que espécies adsorvidas às superfícies que atuavam como estabilizantes são desorvidas, aumentando o grau de liberdade e fornecendo algum ganho entrópico ao sistema.

Por possibilitar intervenções no processo cinético de forma mais categórica, os métodos não clássicos de crescimento de cristal apresentam algumas

vantagens em relação à morfogênese das estruturas. Isso porque permite a obtenção de cristais meso e isorientado com formatos e estruturas desejadas contribuindo para o desenvolvimento de materiais funcionais avançados.

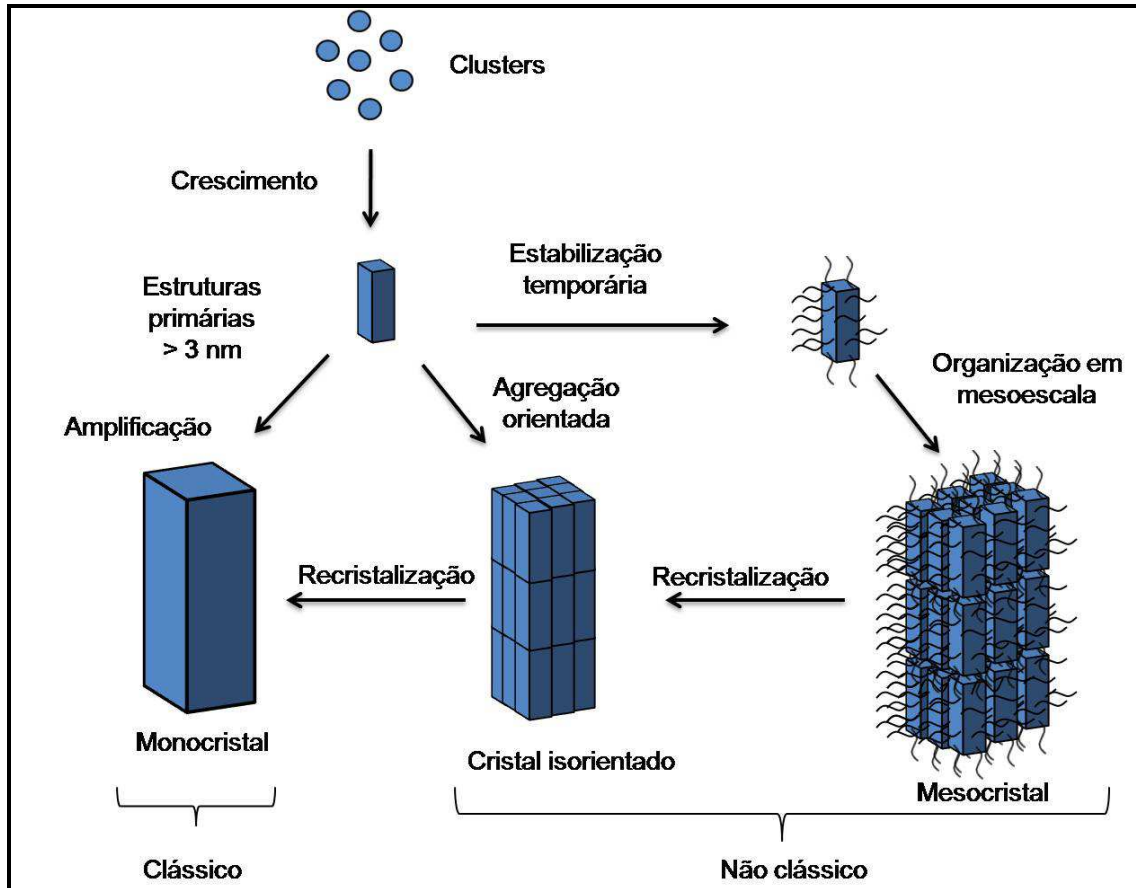


Figura 1. 2: Representação esquemática do processo de cristalização clássica e não clássica. A seqüência que leva a um monocristal por amplificação é definido como um processo clássico, enquanto os mecanismos que são baseados no acoplamento de unidades primárias são definidos como não clássicos<sup>19</sup>.

Para que as intervenções mencionadas resultem em estruturas desejadas, um amplo domínio e conhecimento do sistema e das forças predominantes no mesmo são necessários. Aliás, um domínio no balanço de forças do sistema é essencial. Se as forças atrativas forem excessivamente fortes qualquer contato pode levar a agregação randômica das unidades ao invés de formar estruturas ordenadas. Também se as forças repulsivas forem elevadas o sistema será mantido sempre na condição de completamente disperso, com separação máxima entre as partículas. Dessa forma os processos de cristalização exigem um conhecimento de cada tipo de interação, magnitude e força dominante<sup>20</sup>. Assim, sob

certas condições, forças ou potenciais de origens como eletrostática, dipolar, entrópica e interações de van der Waals podem ordenar estruturas de acordo com objetivos específicos de funcionalidade para um determinado material.

Os processos não clássicos, representados na Figura 1. 2, podem ser entendidos como mecanismos de automontagem de estruturas utilizando nanopartículas como unidades primárias. O conceito de automontagem é muito amplo e muitas vezes confundido com o termo auto-organização. Um processo de automontagem distingue-se do processo de auto-organização por parâmetros físico-químicos em que o sistema se encontra. O processo de auto-organização é por definição um processo dinâmico, envolvendo transporte e reações. Um bom exemplo para auto-organização são os padrões com dependência espacial-temporal gerados pela reação de Belousov<sup>18</sup>. Já nos processos de automontagem o sistema necessita estar próximo da condição de equilíbrio tal que uma enorme variedade de sistemas químicos/biológicos podem ser entendidos como processo de automontagem. Assim, a formação de micelas, interações entre bases de DNA, filmes de Langmuir-Blodgett e mesmo a formação de mesocristais são processos de automontagem. Dentro destes processos um conceito que desperta grande interesse e vem recebendo importantes contribuições recentemente é a formação de cristais coloidais<sup>21</sup>. Este tipo de estrutura são ordenamentos periódicos de nanocristais, predominantemente esféricos, formando de fato cristais artificiais. Nestes a unidade que compõe a rede passa a ser nanocristais aos invés de átomos.

A obtenção de cristais coloidais atualmente adota dois tipos de rotas distintas. Uma rota que forma estruturas em sistemas coloidais funcionalizando os nanocristais com bases de DNA e interagindo nanocristais com diferentes bases e tamanho levando a formação dos cristais coloidais. Esse tipo de processo se mostra com um domínio espetacular do ponto de vista de controle no tipo rede e nas possibilidades de utilização de diferentes nanocristais, pois quem define a engenharia da rede basicamente é o diâmetro do cristal e a interação entre as bases de DNA<sup>22</sup>. Apesar do controle, o sistema só se mantém ordenado na presença do solvente, sofrendo distorções significativas após eliminação do mesmo. Uma segunda abordagem que apresenta perspectivas amplas é a obtenção de cristais coloidais pela evaporação do solvente. Ao contrário dos mesocristais, os melhores cristais coloidais são obtidos na ausência de interações entre as unidades, resultando numa distinção marcante em análises por difração da estrutura atômica,

pois um mesocristal irá apresentar caráter monocristalino enquanto cristais coloidais apresentarão padrão de estruturas policristalina. Em função da ausência de forças envolvidas, o ordenamento de cristais coloidais é predominantemente associado ao ganho entrópico de todo o sistema<sup>18</sup>. Neste tipo de abordagem as estruturas se formam predominantemente pelo empacotamento baseado em modelos de esferas rígidas, ou seja, cúbico de face centrada (FCC) ou hexagonal compacto (HCP). Estruturas distintas a essas são a princípio possíveis de serem formadas, porém pouco obtidas experimentalmente até o momento.

Para obtenção de cristais coloidais por evaporação do solvente, é primordial a obtenção de uma solução coloidal estável. Assim, em geral os nanocristais possuem alguma espécie orgânica ligada à superfície. Dessa forma, a estrutura final de um cristal coloidal é dada pelo ordenamento periódico em camadas de pelo menos dois materiais, um inorgânico formador do nanocristal e outro, a capa orgânica, que tem função na estabilização da solução. O arranjo periódico final de diferentes materiais leva a formação de estruturas definidas como super-redes, que é a designação mais usual para estruturas ordenadas de nanocristais. Esse tipo de disposição dos nanocristais é muito promissora, em termos de avanços a serem experimentados e é parte que constitui o último capítulo de resultados deste trabalho.



## 2. Objetivos

Dentre os desafios de utilizar nanocristais para formação de estruturas hierárquicas, o objetivo deste trabalho foi estudar mecanismos de crescimento e forças dominantes em óxidos cristalinos de sistemas coloidais, buscando definir os parâmetros de controle do crescimento e organização de unidades nanométricas, para formação de cristais ordenados. Buscando assim, contribuir para o avanço de uma segunda geração de trabalhos na área de nanotecnologia, utilizando das nanopartículas para formação de estruturas projetadas.

O trabalho foi dividido em três partes que se relacionam através do objetivo central: (I) estudo do crescimento do óxido de cério dopado com gadolínio para avaliar o efeito do estado coloidal no crescimento de nanocristais; (II) estudo em solventes orgânicos do crescimento orientado de nanobastões de óxido de titânio, relacionando parâmetros de estabilização de superfície com crescimento por coalescência orientada e a estabilidade termodinâmica de estruturas anisotrópica; e (III) estudo da automontagem de nanocristais de óxido de zircônio mediados pela interação solvente-funcionalizante com o objetivo de utilizar os nanocristais para formação de super-redes em um arranjo periódico das estruturas primárias.

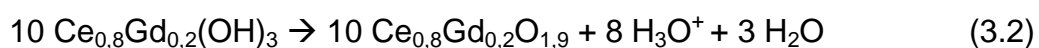
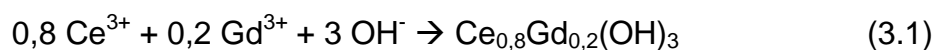
### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Síntese de Nanocristais

Para estudar o processo de crescimento a partir de nanocristais, rotas de síntese que permitissem a obtenção de nanocristais com estreita distribuição de tamanhos de partículas foram adotadas. Assim, para o estudo das forças de interações em sistemas coloidais aquosos a síntese de óxido de cério dopado com gadolínio (CGO) foi realizada através da rota de coprecipitação. Para o estudo do crescimento anisotrópico e sua estabilidade termodinâmica se utilizou a síntese do óxido de titânio em ácido oléico, este atuando como solvente, reagente e surfactante. E para o estudo de auto-organização de nanocristais foi adotado a rota de síntese do álcool benzílico para obtenção do óxido de zircônio com estrutura que confere as propriedades de forma e distribuição de tamanho para atingir o objetivo desejado.

##### 3.1.1. Síntese de Nanocristais de Óxido de Cério Dopado com Gadolínio

Para obtenção do CGO preparou-se uma solução 0,1 molar de cátions na qual foi adicionado as proporções de 0,08 mol de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  e 0,02 mol de  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  para 1 litro de solução. Desta solução tomou-se uma alíquota de 40 mL que foi precipitada com 12 mL de uma solução 2 molar de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Neste processo, ocorre a formação do hidróxido de cério dopado com gadolínio que rapidamente transforma-se em óxido como proposto nas equação 3.1 e 3.2.



As suspensões obtidas foram caracterizadas e tratadas em processo hidrotérmico. Para este tratamento, a suspensão que apresentava pH em torno de 9,5 teve o valor ajustado para 10 com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  30% e o volume

completado com água até atingir 60 mL. Para tratamento utilizando aquecimento por microondas a suspensão foi transferida para frasco de teflon e aquecida até a temperatura de patamar, indicada nos resultados, a uma taxa de 10°C/min em um equipamento Anton Paar modelo Synthos 3000. Quando se utilizou aquecimento convencional a suspensão foi transferida para frasco de vidro com tampa rosqueável e tratado em banho de glicerina na temperatura indicada. Após o tratamento as suspensões foram centrifugadas a 7500g e lavadas por 3 ciclos, para então serem caracterizadas.

Nitrato de cério hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 99.99%) e nitrato de gadolínio hexahidratado ( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 99.9%) foram comprados da empresa Sigma-Aldrich. Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$  - 30%) foi adquirido da empresa Synth. Todos foram utilizados como recebidos.

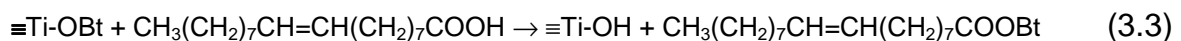
### 3.1.2. Síntese de Nanocristais de Óxido de Titânio

A síntese de dióxido de titânio foi realizada seguindo a abordagem do controle reacional através do solvente orgânico<sup>23</sup>. Para síntese do  $\text{TiO}_2$ , uma solução de butóxido de titânio em ácido oléico foi preparada em caixa seca, para manter a reprodutibilidade uma vez que precursores alcóxido (butóxido) são instáveis na presença de umidade. Para tanto, a um vaso reacional foram adicionados 109,5 mL de ácido oléico e 10,5 mL de butóxido de titânio (IV), agitando durante a adição para formação de uma solução homogênea. Após a completa homogeneização o vaso foi retirado do ambiente de umidade controlada e transferido para um reator e aquecido a uma taxa de 10°C/min até um patamar de 250°C por diferentes tempos utilizando agitação magnética durante o processamento. Para o tratamento térmico foi utilizado um equipamento microondas Anton Paar modelo Synthos 3000 ou um reator de inox tipo autoclave, aquecido por resistência elétrica controlada por um sistema com PID ajustável. Após o tempo de patamar, indicado nos resultados, o sistema foi resfriado em 15 min para uma temperatura inferior a 50°C.

A suspensão obtida no tratamento térmico foi floculada com a adição de acetona e então centrifugada. A lavagem com acetona foi realizada duas vezes para remoção de todo o excesso de ácido oléico, butanol e subprodutos da reação. O sólido obtido ao final, um pó branco, foi disperso em tolueno formando uma solução coloidal estável.

Para a síntese foi utilizando butóxido de titânio (IV) ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ; pureza >97%) e ácido oléico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ; grau técnico - 90%) comprados da Sigma-Aldrich e utilizados como recebido. Acetona e tolueno (grau HPLC), empregados para a lavagem e dispersão, foram adquiridos da empresa Tedia e utilizado como recebido.

O mecanismo reacional para formação do óxido ocorre pela eliminação de ester<sup>24</sup>. Ao adicionar o butóxido em ácido oléico ocorre a formação de um complexo no qual o ácido oléico atua como quelante na coordenação do  $\text{Ti}^{4+}$ , sem deslocar os grupos butóxido. Durante o aquecimento ocorre a reação de esterificação do ácido com a formação de hidróxido de titânio como proposto na equação 3.3. Com o processamento térmico, o hidróxido é convertido a óxido (equação 3.4). Neste estágio de formação do óxido, os cristais crescem a um tamanho que os torna estáveis e com a superfície revestida de ligantes oleato.

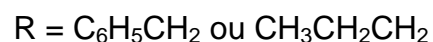
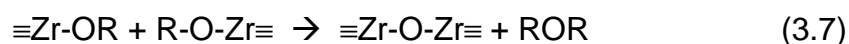
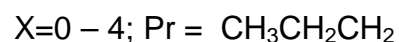
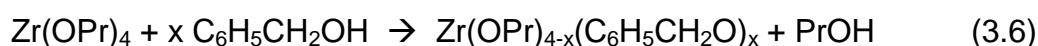


### 3.1.3. Síntese de Nanocristais de Óxido de Zircônio e Substituição do Funcionalizante

Para a síntese do óxido de zircônio adotou-se a rota de síntese em meio orgânico com o uso do álcool benzílico como solvente<sup>25</sup>. Em uma caixa seca com atmosfera controlada, 120 mL de uma solução 0,25 molar de n-propóxido de zircônio foi preparada em álcool benzílico em um vaso reacional de vidro. A solução foi homogeneizada durante a adição do isopropóxido no álcool, utilizando agitação magnética. Então, o vaso reacional foi removido do ambiente de baixa umidade e transferido para um reator de inox fechado aquecido com resistência elétrica e controlada por um sistema com PID ajustável. Utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min o sistema foi aquecido a 230°C, mantendo nesse patamar por 48 h. Após o aquecimento o sistema foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente e a suspensão coletada foi centrifugada e lavada duas vezes com tetrahidrofurano (THF) para remoção de todos os subprodutos e excesso de

solvente. Cerca de 100 mg do material obtido foi reservado e utilizado na caracterização, o restante do material foi utilizado na etapa de troca do funcionalizante.

O mecanismo reacional da síntese de óxido a partir de alcóxido com o uso de álcool benzílico segue por rota de formação de éter como representadas nas equações 3.6 a 3.7<sup>23</sup>. A formação de éter não segue uma única rota, sendo encontrada nos produtos quantidade significativa de uma mistura de éteres. Em termos de razão molar se encontra a proporção de 1 de éter benzílico, 0,3 de das demais espécies deste grupo funcional.



A troca do funcionalizante foi realizada através de um tratamento solvotérmico adicional com o objetivo de conferir estabilidade coloidal aos NCs. Assim o sólido obtido na etapa de síntese, após lavagem com THF, foi disperso em 120 mL de ácido oléico. A suspensão obtida foi homogeneizada com agitação magnética em um vaso reacional de vidro. Então o vaso foi acoplado no interior do reator de inox que foi fechado e submetido a aquecimento a uma taxa de 10°C/min até uma temperatura de 250°C e mantida nesta por 24 h. Após o tratamento térmico, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. A suspensão então foi centrifugada e lavada duas vezes com acetona para eliminação de todo o ácido oléico e subprodutos do tratamento. O sólido resultante foi disperso em diferentes solventes orgânicos (clorofórmio, hexano e tolueno - 10% m/m) formando uma solução coloidal estável.

Para a síntese foi utilizando n-propóxido de zircônio (IV) em solução 70% de 1-propanol ( $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ) e álcool benzílico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  – grau ACS - 99%) e na etapa de substituição do funcionalizante se utilizou ácido oléico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ; grau técnico - 90%) todos comprados da Sigma-Aldrich e utilizados como recebido. Os solventes acetona, tetrahidrofurano, tolueno,

hexano e clorofórmio (todos grau HPLC), empregados para a lavagem e dispersão, foram adquiridos da empresa Tedia e utilizados como recebido.

## **3.2. Métodos de Caracterização Utilizados**

### **3.2.1. Difração de Raios-X**

Análises de difrações de raios-X foram realizadas com o objetivo de determinar cristalinidade, a fase formada e estimar o tamanho do domínio de coerência cristalográfica das amostras obtidas após síntese e tratamentos. Para as análises foi utilizado o difratômetro de raios-X Rigaku modelo *Dmax 2500/PC*. Para emissão dos raios-X, uma corrente elétrica de 150 mA foi acelerada por uma diferença de potencial de 40 kV em direção ao anodo rotatório de cobre, resultando na emissão de um espectro de raios-X contínuo com linhas de maior intensidade do material alvo. A radiação emitida foi monocromatizada utilizando filtro de níquel, transformando-a em uma radiação com comprimento de onda predominante de 1,54 Å, referente à linha de emissão Cu K $\alpha$ . As condições de rotina utilizadas nas análises foram: varredura  $\theta$ -2 $\theta$ , passo angular de 0,02° e tempo de integração de 1 s. Descrição detalhada sobre a técnica e sua utilização pode ser encontrada em livro texto dedicado<sup>26</sup>.

### **3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A utilização de elétrons acelerados por diferenças de potenciais da ordem de centenas de quilovolts (kV) possibilitou um significativo avanço para a microscopia, atingindo assim escalas de resoluções melhores que 0,8 Å, nos equipamentos mais modernos equipados com corretores. De fato, o conceito envolvido que possibilitou o avanço foi à redução no comprimento de onda, que é o limitante físico de resolução. Assim, por exemplo, a aceleração de elétrons por potenciais de 200 kV resulta em um comprimento de onda associado de 2,5 pm, muito menor que a radiação visível, que a título de exemplo o comprimento de onda é 550 nm para a luz verde.

Pode se assumir que essa é a técnica patriarcal de toda a nanotecnologia, pois apenas após sua ampla difusão, os avanços e destaques dos materiais em nanoescala se tornaram evidentes. Descrição detalhada desta técnica, com vasta aplicabilidade na caracterização de materiais, pode ser encontrada em livro texto dedicado<sup>27</sup>.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada com o objetivo de avaliar a morfologia dos nanocristais, observar suas orientações e defeitos entre os cristais coalescidos. Além disso, utilizada na caracterização das super-redes obtidas pelo processo de automontagem. Para tanto foi utilizado um equipamento FEI modelo Tecnai G2 F20, operado a 200 kV equipado com filamento de emissão por campo (FEG) com resolução de 0,27 nm.

O reduzido diâmetro do feixe de elétrons que pode ser alcançado em equipamentos de TEM associados a técnicas analíticas acopladas permitem caracterizações de espécies químicas em escala de resolução atômica. Assim, para análise de perfil em linha da composição química em uma nanopartícula de CGO utilizou-se espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) realizada em um equipamento FEI Titan G2 80-300 equipado com filamento de emissão Schottky de alto brilho, monocromador e corretor de lentes condensadoras operando a 300 kV. Estas análises foram realizadas em colaboração com Daniel Stroppa no laboratório Ernst-Ruska na Alemanha. Para a imagem de campo escuro anelar (ADF/HAADF) obtida por transmissão varredura foi utilizado um microscópio de transmissão FEI Titan G2 80-200 S/TEM operando a 200 kV. Esta caracterização foi realizada em equipamento do centro de demonstração da companhia FEI, na Holanda.

As amostras foram depositadas sobre filme ultrafino de carbono amorfo sustentado em telas de cobre de 300 ou 400 mesh utilizando soluções coloidais de baixa concentração de nanocristais, exceto quando especificada. As telas após remoção do polímero de proteção eram colocadas sobre papel de filtro e então se gotejava a solução quando o solvente do meio foi água. Quando se utilizou solvente orgânico os suportes eram imersos na solução e retiradas sempre com movimento vertical.

### 3.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada neste trabalho para caracterizar grupos funcionais ligados aos nanocristais e sua substituição após processos de tratamento térmico. Para caracterização foi utilizado um equipamento de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier Bruker modelo Vertex 70 com acessório de refletância difusa. Para as medidas foi utilizado um detector MCT (Telureto de cádmio e mercúrio) refrigerado por nitrogênio líquido.

As amostras foram preparadas homogeneizando o pó a ser analisado com brometo de potássio, de forma a atingir aproximadamente 70% da intensidade do sinal de saturação do detector para o pico mais intenso do espectro. Detalhes da técnica podem ser encontrados em livros texto dedicados às técnicas espectroscópicas<sup>28</sup>.

### 3.2.4. Análises Termogravimétricas

Análise termogravimétrica foi utilizada com o objetivo de avaliar a hidroxilação do CGO e sua estabilidade térmica, além de ser utilizada para determinação do percentual de orgânico e sua relação com a área superficial alterando-se o tempo de tratamento térmico do óxido de titânio. Esta técnica também foi utilizada de forma quantitativa para determinar o percentual de substituição de ligantes orgânicos alcançado após tratamento térmico no estudo do óxido de zircônio.

Para as análises foi utilizado um equipamento Netzsch modelo Iris 209 F1, em todos os resultados reportados utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min no intervalo representado em cada gráfico de perda de massa e sempre em atmosfera de ar sintético (80% O<sub>2</sub> : 20% N<sub>2</sub>). Princípios da técnica podem ser encontrados na literatura específica dedicada à análise térmica<sup>29</sup>.

### 3.2.5. Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar a efetiva incorporação de dopante gadolínio na rede do óxido de cério. As amostras em pó



foram suportadas em substratos de vidro e analisadas com radiação de comprimento de onda 633 nm e potencia de 17 mW. Os espectros foram tomados em seqüência à análise de silício monocristalino e deslocado em relação ao pico posicionado em número de onde  $520 \text{ cm}^{-1}$  do silício.

Para as análises foi utilizado espectrômetro Horiba Jobin Yvon modelo iHR550, com detector CCD (*Charge Coupled Device*) resfriado por sistema *Peltier* a uma temperatura de  $-70^\circ\text{C}$ .

### **3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Avaliações morfológicas dos materiais com dimensões superiores a 50 nm podem ser realizadas com agilidade e bons resultados através de microscopia eletrônica de varredura. Além disso, por utilizar um feixe de elétrons que ao atingir a amostra gera raios-X característicos dos elementos que a constitui, freqüentemente o equipamento possui associado um detector para obtenção de espectros de raios-X (EDX). O óxido de cério dopado com gadolínio foi analisado através desta técnica para o material obtido nas diferentes condições de tratamento térmico. Adquirindo espectro de EDX para quantificação do percentual de gadolínio incorporado ao material.

As análises foram realizadas em um equipamento Zeiss modelo Supra 35 operando de 3 a 20 kV ou em um equipamento FEI modelo Inspect F50 operando de 2 a 30 kV. Ambos os aparelhos são equipados com filamento de emissão por campo (FEG) sendo que o modelo Inspect F50 possui acoplado um detector de espectro de raios-X EDX Bruker modelo Quantax com resolução em energias de 123 eV. Descrição completa da técnica de microscopia eletrônica de varredura e microanálises de raios-X podem ser encontradas em livros dedicado ao assunto<sup>30</sup>.

### **3.2.7. Medidas de Potencial Zeta**

Neste trabalho, análises de potencial Zeta foram realizadas para investigar a curva de potenciais em função do pH. Podendo assim, estimar as regiões de diferentes estados de floculação no sistema aquoso estudado para o colóide de CGO. Para as medidas foi utilizado o equipamento automático Brookhaven Modelo Zeta Plus. Como procedimento de análise, 0,5 g do material a

ser analisado, após a precipitação e centrifugação, foi disperso em 50 mL de uma solução aquosa de KCl 0,02 mol/L, utilizado como eletrólito de suporte. Essa suspensão foi levada ao banho de ultrassom por 1 minuto. A seguir, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L que teve o volume completado com água ultrapura.

Para garantir confiabilidade dos resultados, cada medida foi realizada três vezes, utilizando em cada medida 5 corridas de 5 ciclos em cada uma destas. A partir destes valores, foram excluídos os que apresentavam desvio padrão superior a 30% entre as corridas e, então, calculada a média. Todas as medidas foram realizadas a 25°C. Descrições básicas sobre a técnica podem ser encontradas em livros de colóides<sup>31</sup> e exposições completas em texto devotado a técnica<sup>32</sup>.

### **3.2.8. Espalhamento de Luz Dinâmico**

Análises de espalhamento de luz dinâmico foram realizados com o objetivo de determinar o raio hidrodinâmico dos nanocristais de ZrO<sub>2</sub> nos diferentes solventes e, deste modo, investigar a interação solvente-camada funcionalizante. As medidas foram tomadas em um equipamento automático Brookhaven Modelo Zeta Plus, detector posicionado 90° em relação ao feixe de luz, taxa de contagem em torno de 100 kcps. Em todas as análises foi utilizada uma seqüência de cinco medidas com tempo de acumulo de sinal de 1 min cada, e o valor considerado representa a média dos valores obtidos.

### **3.2.9. Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo**

Análises de espalhamento de raios-X em baixo ângulo foram utilizadas para caracterização da estrutura formada pela automontagem de nanocristais de ZrO<sub>2</sub>. Para as análises foi utilizado um equipamento Bruker modelo Nanostar. O equipamento possui como fonte de raios-X um anodo de cobre, que para as análises recebia uma corrente de 30 mA acelerada por uma diferença de potencial de 40kV. O feixe foi monocromatizado por um conjunto de espelhos de Gobel. A detecção do feixe espalhado foi obtida em um detector bidimensional de 1024 canais em cada direção, que resulta na imagem do padrão de espalhamento da amostra.

## Resultados e discussão

Nos capítulos a seguir serão apresentados na seqüência os resultados de crescimento do óxido de cério dopado com gadolínio tratados hidrotêrmicamente através de processo com aquecimento por microondas e seu comparativo através de aquecimento convencional dando principal ênfase ao resultado de obtenção de nanobastões através do uso de radiação microondas e o controle obtido quando o tratamento térmico foi realizado em temperaturas menores. A seguir serão apresentados os resultados para o óxido de titânio também em um comparativo de processos de aquecimento, com enfoque no resultado do processo de crescimento anisotrópico seguido de desacoplamento, o qual é controlado pelo princípio termodinâmico de minimização de energia livre. Por fim, serão apresentados os resultados da automontagem de nanopartículas de óxido de zircônio em estruturas de super-redes através do controle de interação dos ligantes orgânicos que estabilizam os nanocristais e formam uma capa moldável que pode ser quimicamente controlada para atuar no processo de automontagem.

### 4. Crescimento de Estruturas de Óxido de Cério Dopado com Gadolínio

Apesar de ser conhecido como um elemento integrante das terras raras sabe-se que o cério está presente em quantidade bastante significativa no globo terrestre, sendo entre as terras raras o elemento mais abundante. Por se apresentar em quantidades apreciáveis seu custo é relativamente baixo o que o tornou vastamente explorado e estudado para aplicações tecnológicas tais como catalisadores automotivos<sup>33</sup>, termodecomposição de água<sup>34</sup>, sensores de gases tóxicos<sup>35</sup> e sensor de oxigênio<sup>36</sup>. Quando o óxido de cério é dopado com outras terras raras, que apresentam estado de oxidação III, freqüentemente é empregado como eletrólito sólido em células combustíveis. Dessas dopagens a mais comum é obtida com o uso de gadolínio.

No estudo de crescimento muitas vezes processos dinâmicos associados a diferentes mecanismos podem ocorrer dificultando ou até inviabilizando a distinção entre esses. Neste sentido uma caracterização dos cristais obtidos por coprecipitação foi efetuada para assim suportar o estudo do crescimento

a ser efetuado a partir das nanopartículas obtidas. A Figura 4. 1 apresenta o difratograma de raios-X do material obtido por coprecipitação para o óxido de cério dopado com gadolínio (CGO). O material apresenta estrutura cristalina associada à fase cúbica de face centrada comum ao óxido de cério e os índices de Miller foram indexados seguindo o arquivo de difração de pó PDF#34-394. A partir do difratograma e utilizando a relação de Scherrer estimou-se a dimensão de coerência cristalográfica (cristalito) para os cristais obtidos, sendo esta de  $3,92 \pm 0,02$  nm. Assim, para um processo com baixo grau de aglomeração, espera-se que as partículas do óxido possuam esta dimensão.

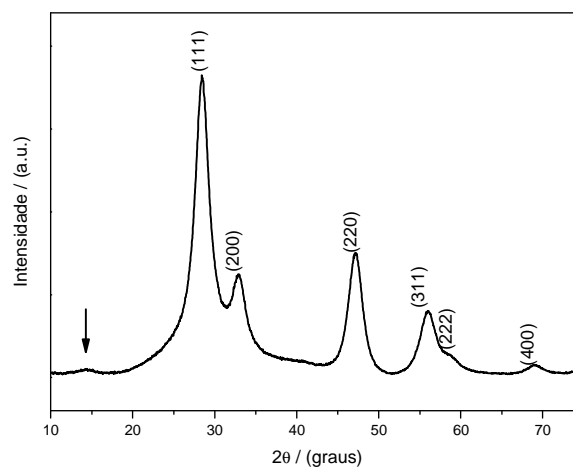


Figura 4. 1: Difratograma de raios-X da amostra de CGO obtida por coprecipitação. No difratograma os índices de Miller estão identificados de acordo com a ficha cristalográfica PDF#34-394 para o  $\text{CeO}_2$  cúbico. A seta na região de  $2\theta$  em torno de  $15^\circ$  indica uma pequena elevação associado à fase do hidróxido de cério(III) ou gadolínio (III).

Para averiguar a dimensão e a morfologia e também avaliar a distribuição de tamanho das partículas utilizou-se microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A Figura 4. 2 apresenta tal caracterização sendo uma imagem representativa dos nanocristais e um histograma de distribuição de tamanho obtido a partir da contagem de pelo menos 500 unidades, utilizando o software *ImageJ*. A partir da análise estatística obteve-se que as partículas apresentam tamanho médio de  $3,06 \pm 0,88$  nm, ligeiramente menor que o obtido para o domínio de coerência cristalográfica. Considerando a variação envolvida, determinada através do desvio

padrão, os valores determinados por TEM e através do cálculo de cristalito são equivalentes.

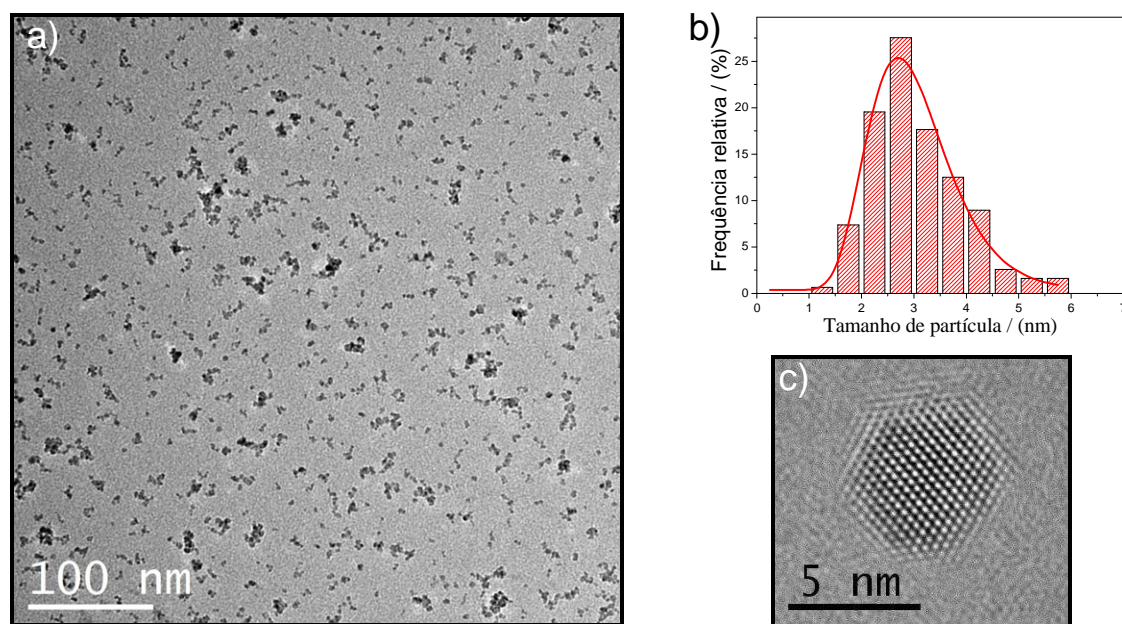


Figura 4. 2: Análise de distribuição de tamanho de nanocristais através de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais obtidos por coprecipitação. a) TEM representativo das partículas de CGO; b) Histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas; c) Microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) de uma partícula de CGO .

Nas imagens de TEM a partícula apresenta-se cristalina e não se pode distinguir a presença de fases adicionais através da imagem de HRTEM. Porém a difração de raios-X indicou uma pequena quantidade de hidróxido que se associa ao histórico químico de processamento do material. Para avaliar de forma geral a existência de uma camada de revestimento na nanopartícula, técnicas espectroscópicas e análise termogravimétrica foram adotadas. Para tanto, a amostra precipitada e lavada foi seca por 12 h a 60°C e então caracterizada através de FT-IR e TGA. Os resultados de FT-IR da Figura 4. 3a apresentam bandas muito intensas na região de 3000 a 3700  $\text{cm}^{-1}$  que estão diretamente associadas a grupos OH. A isso acrescenta a banda a 1620  $\text{cm}^{-1}$  característica de OH. A ocorrência simultânea destas duas bandas (3600–3100  $\text{cm}^{-1}$  e 1670–1600  $\text{cm}^{-1}$ ) são associadas a uma rede de moléculas de água<sup>37</sup>, que deve estar formada sobre a superfície do material. Conhecendo a existência desses grupos hidroxilas ligados a superfície dos

nanocristais estes foram quantificados e avaliados em termos de estabilidade térmica através de análise termogravimétrica. Os resultados de TGA na Figura 4. 3b indicam que o óxido sofre uma perda de massa em dois estágios, sendo que o de menor temperatura apresenta taxa máxima a 105°C e um segundo estágio que ocorre mais lentamente de acordo com a curva de TGA com máxima taxa a 320°C. A perda de massa que ocorre a aproximadamente 105°C pode ser associada à eliminação de hidróxidos cristalizados, identificado em pequena quantidade no difratograma. A perda de massa que ocorre em torno de 320°C está associada à eliminação de grupos hidroxicarbonatos ligados a superfície dos nanocristais<sup>38</sup>. Estes grupos hidroxicarbonato foram identificados através de espectroscopias no Infravermelho como apresentado na Figura 4. 3a. A presença de carbonatos no óxido de cério e gadolínio pode ser observada a temperatura ambiente sendo adsorvidos da atmosfera<sup>39; 40</sup>. Nas amostras em questão seu percentual é significativo em função da elevada área superficial que o material apresenta.

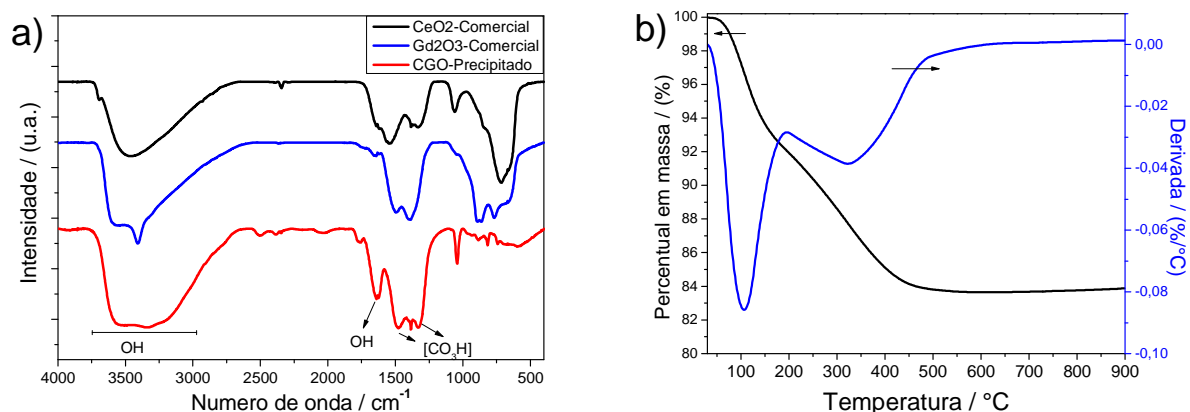


Figura 4. 3: Caracterização do grau de hidroxilação na superfície dos nanocristais obtidos por coprecipitação. a) Espectro de FT-IR do coprecipitado comparado com amostras comerciais dos óxidos; b) TGA da amostra de CGO coprecipitada.

A incorporação do gadolínio na rede cristalina da céria é um processo esperado, pois a proximidade do raio iônico dos cátions e suas equivalências em termos de carga química os tornam bastante susceptíveis de dopagem<sup>41</sup>. Para avaliar este processo, análise de FT-Raman foi realizada na amostra do coprecipitado e o resultado está apresentado na Figura 4. 4a. A partir deste propõe-se que durante a formação do cristal ocorreu a incorporação do gadolínio na rede da céria. Esta incorporação é efetiva e não se observa o pico em 360 cm<sup>-1</sup> característico

do  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . No espectro Raman um pico na região de  $1070\text{ cm}^{-1}$  é identificado somente na amostra CGO e associa-se ao carbonato, identificado também por FT-IR.

Para avaliar semi-quantitativamente a incorporação do dopante, análise de EDS foi realizada em filme depositado sobre substrato de silício. Na Figura 4. 4b encontra-se o espectro de EDS com a imagem do filme utilizado na quantificação. Devido a elevada espessura, em torno de  $3\text{ }\mu\text{m}$  nenhum sinal do silício é observado. Através da quantificação a partir do espectro de EDS obteve-se os percentuais atômicos de  $79.3 \pm 0.44\%$  para o Ce e  $20.7 \pm 1.16\%$  para o gadolínio, tais valores são os mesmos utilizados na síntese considerando que a técnica de EDS, se utilizada sem padrões, pode apresentar um erro de até 3%.

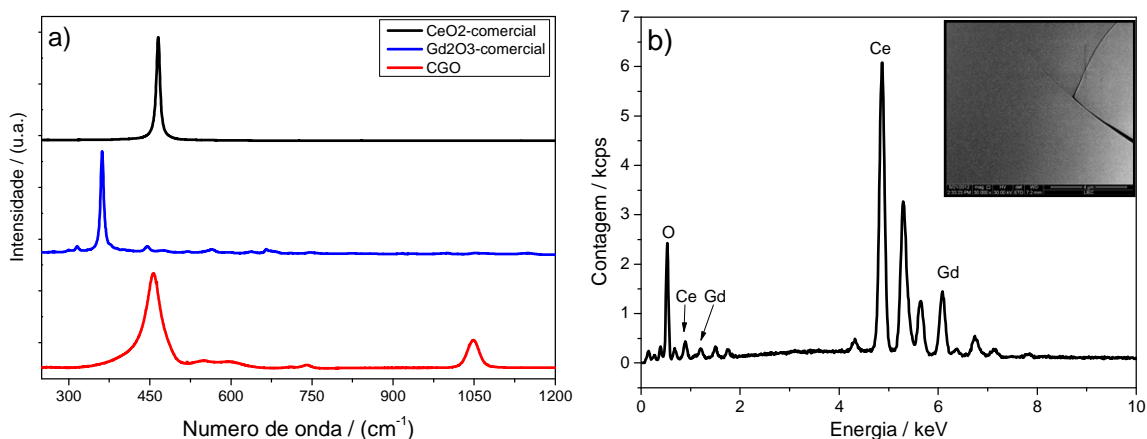


Figura 4. 4: Caracterização da inserção do dopante e do percentual efetivo de incorporação na rede. a) Espectro Raman do coprecipitado comparado aos óxidos comerciais; b) Espectro de energias dispersivas de raios-X da amostra de CGO coprecipitada obtido em filme do óxido depositado em silício (inset no gráfico).

Independente do mecanismo, o processo de crescimento é um fenômeno tipicamente de superfície e uma avaliação da hidroxilação e dopagem em nível mais avançado se faz importante, para assim determinar efeitos associados as interfaces envolvidas. Poucas técnicas permitem resolução espacial para caracterização em nível atômico em sistemas nanométricos. Entre estas as mais comuns são o EDS<sup>42</sup> e a técnica de EELS<sup>43</sup>, ambas associadas à microscopia eletrônica de transmissão varredura (STEM)<sup>44</sup>, permitindo simultaneamente análise e captura de imagem.

Buscando uma avaliação em escala mais próxima ao processo de superfície que domina o crescimento, uma caracterização em nível quantitativo de nanocristais individuais de CGO foi efetuada através da técnica de EELS-STEM. A Figura 4. 5 representa um espectro de EELS obtido durante análise através do perfil em linha em um nanocristal de CGO. Na figura também estão representadas as janelas de integração para quantificação dos elementos Ce e Gd. O sinal apreciável dos picos associados aos elementos O, Ce, Gd em relação ao ruído possibilita a quantificação das espécies químicas, com erros dentro de uma margem menor que 10% do valor determinado.

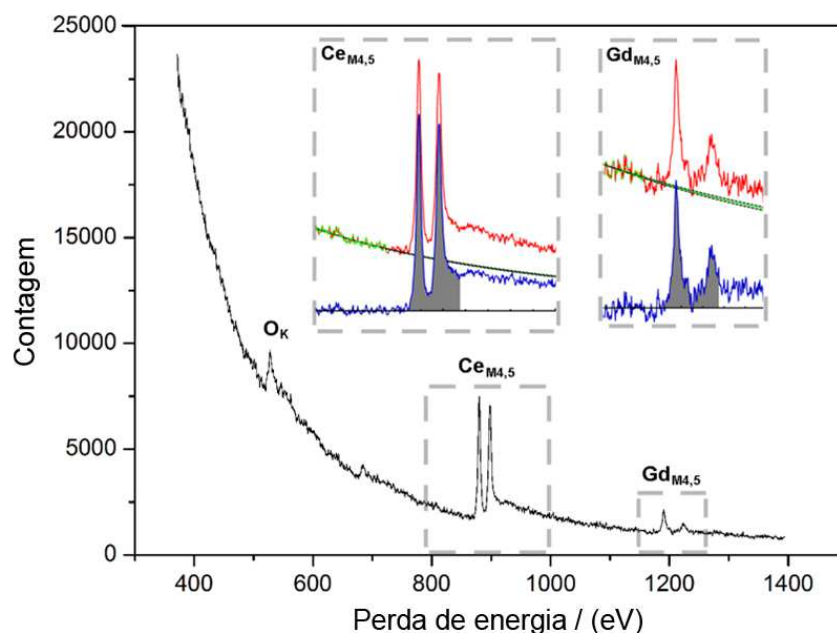


Figura 4. 5: Espectro de EELS extraído a partir da medida do perfil em linha indicando simultaneamente a aquisição de sinal relacionado às espécies  $O_K$ ,  $Ce_{M4,5}$  e  $Gd_{M4,5}$  com adequada razão sinal ruído. Os insets apresentam as curvas de linha de base estimadas (linha pontilhada) baseada no sinal pré-pico (linha pontilhada em verde). Estão indicados também no inset os intervalos de integração (regiões cinzas) e o sinal após subtração da linha de base (linha em azul).

A Figura 4. 6a apresenta uma imagem de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF) de um nanocristal com as demarcações dos locais aproximados onde foram adquiridos os espectros de EELS. A seleção de um cristal semi-orientado foi feita objetivando minimizar a flutuação da energia inelástica que



poderia ocorrer para posições entre colunas atômicas em um cristal orientado. Dessa forma a relação sinal ruído é mantida praticamente constante em todos os espectros.

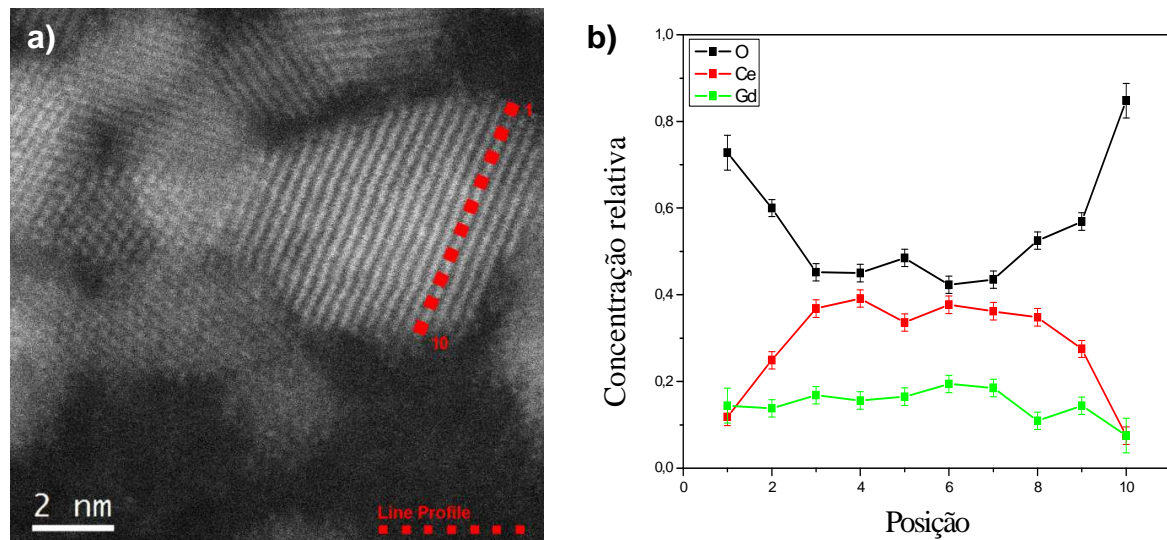


Figura 4. 6: a) Imagem em HAADF de nanocristais de CGO adquirida antes da obtenção dos espectros de EELS e o perfil em linha dos 10 pontos analisados (linha pontilhada vermelha). b) Quantificação relativa dos elementos químicos O, Ce, e Gd obtida a partir dos espectros ao longo do perfil de análise.

O desvio na quantificação na Figura 4. 6b foi estimado com base no erro máximo do ajuste da linha de base. Apesar do possível desvio este é minimizado uma vez que a quantificação é feita sempre na mesma condição experimental. Além disso, em cristais de CGO com espessura aproximada de 5nm a resolução espacial da quantificação pode ser estimada em 0,29 nm<sup>45; 46</sup>, dessa forma os pontos representados sobre a Figura 4. 6a correspondem a área de interação máxima para os espectros coletados. Os resultados na Figura 4. 6b indicam que a flutuação na composição relativa é aproximadamente simétrica, ocorrendo em função da posição ao longo do nanocristal, indicando que a distribuição do cério não se apresenta homogeneamente distribuído.

A Figura 4.7 apresenta a quantificação relativa dos cátions através do perfil em linha analisado, considerando apenas os elementos Ce e Gd. Como se observa há uma tendência de segregação preferencial de átomos de Gd na superfície do nanocristal.

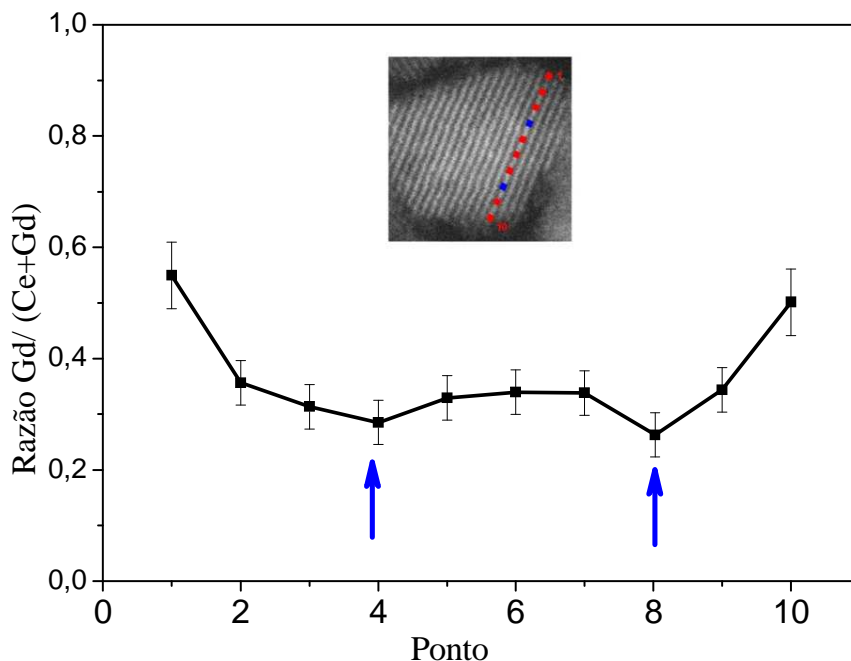


Figura 4. 7: Resultados quantitativos da razão de Gd em relação aos cátions para cada espectro de EELS na medida de perfil em linha. As setas azuis indicam as regiões com depleção de Gd em contraste com o enriquecimento observado na superfície do nanocristal.

Qualitativamente a segregação de átomos de Gd pode ser justificada pela redução na energia de superfície do cristal. Isso porque o gadolínio apresenta estado de oxidação +3 enquanto o cério encontra-se em estado de oxidação +4, que é o mais estável para o óxido de cério. Neste sentido a migração de átomos com menor valência para a superfície reduz o número de ligações químicas não satisfeitas na interface do cristal reduzindo a energia por área da estrutura. Este processo é similar ao que ocorre em materiais policristalinos em que os átomos do dopante de menor valência tendem a migrar para o contorno de grão<sup>47</sup>.

Quantitativamente a razão  $Gd/(Ce+Gd)$  no nanocristal avaliado é  $36,7 \pm 3,7\%$  que é equivalente para uma medida realizada com um número de aproximadamente 300 nanocristais numa ampla área que foi de  $34,0 \pm 1,3\%$ . Estes valores são distintos dos determinados através de EDS e do valor nominal utilizado na síntese do material. Buscando contornar esse desvio análises através de EELS utilizando aceleração de 80kV foi utilizada. O resultado reflete diretamente na quantidade determinada que na média que foi de  $27,61 \pm 2,5\%$ . Apesar do desvio em relação ao valor de referência usado na síntese, que foi 20% de Gd em relação

aos cátions, os resultados de EELS não são invalidados e podem ser compreendidos a partir do efeito *Knock-on* no qual átomos são apenas deslocados dentro da rede do cristal sem serem ejetados da superfície<sup>48</sup>. Esse efeito é incrementado no caso de amostras que apresentem vacâncias como é o caso do CGO. Nesses os átomos da região irradiada por elétrons tendem a se deslocar para evitar alteração do estado de oxidação para valores menos estáveis, no caso o  $\text{Ce}^{+4}$  deve deslocar para colunas atômicas próximas que apresentem espaço na rede para acomodação, evitando assim transições para estados de oxidação +3. Como consequência observa-se um enriquecimento do gadolínio.

O enriquecimento de oxigênio observado nas superfícies dos nanocristais foi associado ao agente precipitante usado no ambiente de síntese das nanopartículas. Apesar do enriquecimento ser mais evidente nas bordas dos nanocristais, a capa que recobre as nanopartículas se distribui sobre toda a superfície, conseqüentemente a real concentração de oxigênio é menor que o valor determinado através de EELS. Já o enriquecimento da superfície nas bordas deve ser entendido como um efeito da razão entre hidroxila ligada à superfície com a espessura do cristal CGO na região próxima as extremidades do nanocristal.

Efetuando a quantificação de oxigênio entre os pontos 3 a 8 tem-se uma concentração atômica de 49,2%. Considerando apenas os estados de oxidação mais estáveis, ou seja  $\text{Gd}^{+3}$  e  $\text{Ce}^{+4}$ , a fórmula molecular para o CGO seria o  $\text{Ce}_{0.66}\text{Gd}_{0.34}\text{O}_{1.83}$ , que corresponde a 64.66% de átomos de O. Assim a discrepância que representa uma redução de aproximadamente 15% na quantificação de oxigênio deve ser associada principalmente ao efeito de *Knock-on* no CGO<sup>49</sup> e a restrição no ordenamento das vacâncias associada à reduzida dimensão do cristal<sup>50</sup>.

A análise de EELS-STEM fornece informações importantes da estrutura química dos nanocristais utilizados como precursores para o crescimento. Assim, resumidamente esses resultados contribuem de forma a permitir verificar o enriquecimento de gadolínio na superfície dos nanocristais e principalmente avaliar a composição da superfície na estabilidade coloidal do nanocristal. Dessa forma, mesmo após a eliminação de moléculas fissorvidas existe uma camada de hidroxilas ligada aos nanocristais que atua estabilizando o tamanho dos nanocristais e contribui para conferir estabilidade ao colóide.

No estado coloidal, os mecanismos de estabilização de partículas em solução são basicamente associados a interações eletrostáticas ou por estabilização

de moléculas orgânicas ligadas a superfície que transferem características químicas de solubilidade ao nanocristal. Para nanocristais obtidos em meio aquoso as interações eletrostáticas podem ser estimadas através de medidas de potencial Zeta. Na Figura 4. 8 está representada a curva de potencial Zeta em função do pH para as nanopartículas de CGO. A partir da curva de potencial zeta associada a efeitos causados pelos ajustes de pH é possível induzir determinado mecanismo de crescimento, combinando interações eletrostáticas a forças necessárias a evolução do processo crescimento.

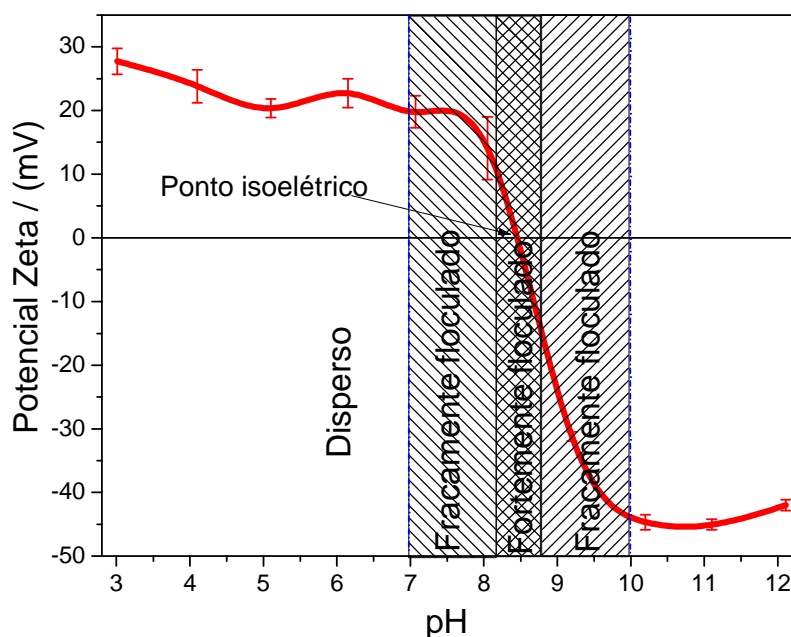


Figura 4. 8: Potencial Zeta dos nanocristais de CGO em diferentes pHs ajustados com soluções de ácido nítrico ou hidróxido de amônio.

Basicamente três estados coloidais podem ser definidos e os mesmos têm correspondência com a medida de potencial Zeta, como representado no gráfico. Na Figura 4. 8 o ponto isoelétrico ou ponto de carga zero situa-se em pH = 8,5. Nesta condição de pH a repulsão eletrostática é praticamente nula e há uma forte tendência a coagulação. Aproximadamente 1,5 unidades de pH acima ou abaixo do ponto de carga zero tem-se a condição fracamente coagulada, na qual as cargas eletrostáticas evitam a rápida floculação. Para valores de pH acima ou abaixo da região fracamente floculada tem-se elevados valores de repulsão eletrostáticas, que resultam na estabilização de soluções coloidais. Na Figura 4. 9 estão ilustrados os três estados para o CGO, obtido por coprecipitação, para os diferentes valores de

pHs em que as soluções foram submetidas. No estado disperso as partículas em suspensão repelem umas as outras evitando a agregação e se obtêm uma solução coloidal. Normalmente essa condição é obtida por elevar-se o potencial Zeta para valores em módulo superiores a 30 mV, sem um aumento significativo na atividade iônica do meio. O segundo estado é o fracamente floculado no qual as partículas interagem suavemente, comparado ao estado completamente disperso, levando a floculação. Num terceiro estado (fortemente floculado) as partículas não apresentam repulsão eletrostática intensa, resultando em uma acentuada aglomeração e conseqüente rápida sedimentação do sólido. A diferença dentre esses dois últimos estados está associada à fração de volume da solução em que a fase encontra-se dispersa<sup>29; 51</sup>. No estado fracamente floculado as partículas se agregam em *clusters* ou aglomerados em uma fração volumétrica próxima ao ponto de gel, no qual toda a solução possui os agregados dispersos e sua sedimentação é muito lenta ou nem chega a acontecer espontaneamente, podendo assim haver um equilíbrio entre o processo de aglomeração e separação das partículas. No estado fortemente floculado, a fração volumétrica das partículas é menor que o ponto de gel, resultando em uma rede de conexão das partículas. Neste estado uma rápida sedimentação e separação de fase pode ser observada.

Considerando os diferentes estados de uma solução coloidal, o controle das forças interpartículas permite obter os diferentes estados de dispersão descritos acima. Para tanto uma análise das forças existentes pode auxiliar no controle do estado coloidal. Em termos de energia potencial total ( $V_T$ ) a estabilidade coloidal pode ser descrita como:

$$V_T = V_{vdW} + V_e + V_{esterico} + V_{estrutural} \quad (4.1)$$

Onde  $V_{vdW}$  é a energia potencial atrativa devido a interação entre partícula de longo alcance (potencial atrativo de van der Waals),  $V_e$  é a energia potencial repulsiva resultante das interações eletrostáticas entre as partículas eletricamente carregada,  $V_{esterico}$  é a energia potencial repulsiva resultante das interações entre as partículas recobertas com espécies macromoleculares adsorvidas e  $V_{estrutural}$  refere-se a energia potencial relacionada a espécies não adsorvidas que estejam presentes na solução e podem modificar a estabilidade da suspensão coloidal.

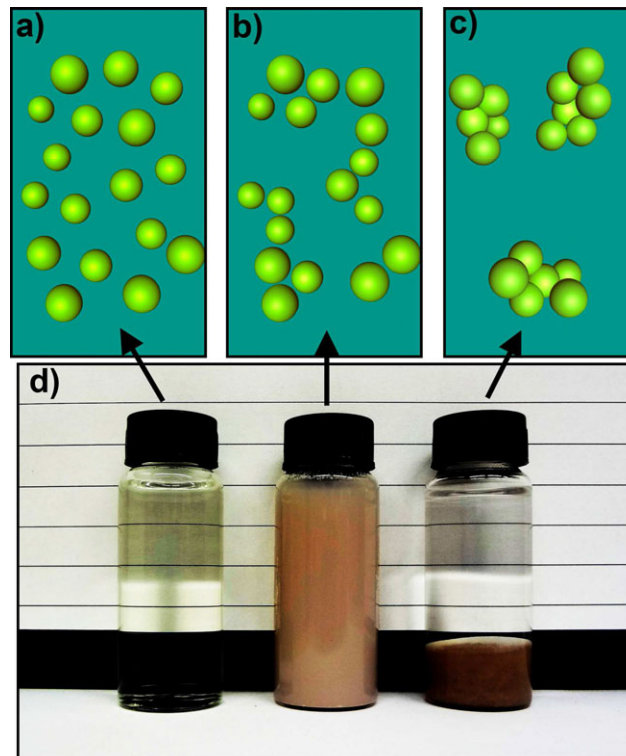


Figura 4. 9: Representação esquemática das partículas em solução nos três diferentes estados coloidais considerados. Soluções coloidais de CGO em diferentes estados de floculação. a) Disperso; b) Fracamente floculado; c) Fortemente floculado; d) Soluções de CGO em diferentes condições de pH na presença do mesmos íons e com atividade iônica próxima (esquerda para direita pH 3; 10 e 8,5 - após período de doze horas de sedimentação).

Considerando o estado coloidal e o processo de crescimento muitos estudos apresentaram de forma convincente os processos cinético e termodinâmico do mecanismo de coalescência orientada<sup>52; 53; 54</sup>. Porém pouco se explorou a condição do estado fracamente floculado, o qual poderia favorecer o processo de rotação e alinhamento das partículas e permitir um crescimento ordenado de nanoestruturas na forma de bastões e fios.

Em sistemas coloidais os processos podem seguir por processo clássicos e não clássicos. No processo clássico, por muitos denominado como *Ostwald ripening* o cristal em equilíbrio químico com a solução cresce em função do maior potencial apresentado pela interface dos cristais de menor dimensão. Nesse processo a interface sólido-sólido não apresenta significativa contribuição. O mecanismo segue por um processo sólido-líquido em que o material se dissolve e redeposita sobre um cristal maior.

Já no processo de crescimento orientado por coalescência ou *oriented attachment*<sup>55</sup> a presença da interface sólido-sólido, ou seja, a interação dos nanocristais é fundamental visto que o crescimento só se inicia após o estabelecimento de contato das interfaces dos cristais. Como consequência dessa condição, para o início do processo o mecanismo de OA é fortemente dependente do estado coloidal.

No estado fracamente floculado o processo de coalescência orientada não é controlado por colisões entre as partículas, mas dominado por interações de curto alcance favorecidas pelo meio<sup>56</sup>. Em termos de argumentos energéticos esta é uma condição na qual as forças atrativas entre as partículas são maiores que as forças repulsivas geradas pelo movimento Browniano. Assim, levando em consideração que a coalescência orientada exige que a partícula se apresente em uma determinada condição de alinhamento dos planos cristalográficos favoráveis, o estado coloidal fracamente floculado favorecerá a atuação do mecanismo de coalescência. Isso porque, neste estado coloidal mesmo interagindo os cristais possuem ainda livre rotação para alinhamento que é uma condição necessária para este tipo de crescimento. Portanto, o estado fracamente floculado é uma condição, a princípio, apropriada para a coalescência orientada.

Nesta condição de crescimento a coalescência orientada entre partículas primárias esféricas (partículas 0D com 0D) pode resultar em estruturas 1, 2 ou 3D. Os estágios que levam a estruturas 3D podem passar por etapas intermediárias nas quais sejam observadas estruturas 1 ou 2D. Comumente o crescimento através de coalescência orientada segue por estágios hierárquicos e pode passar por estruturas intermediárias, os mesocristais, sendo estes uma organização de nanopartículas arranjadas, mediadas por uma fase que atua na organização da estrutura<sup>57</sup>. Este processo se apresenta como um interessante mecanismo através do qual se poderia crescer mesocristais com faces expostas não prevista pela construção de Wulff, ou seja, não controlado termodinamicamente, mas definido pela cinética do processo de crescimento. Como consequência materiais funcionais podem ser desenvolvidos com propriedades químicas, elétrica ou magnética ímpares. A Figura 4. 10 apresenta o crescimento hierárquico das nanopartículas de CGO tratadas termicamente em solução aquosa, na qual aglomerados das partículas se ordenam em estruturas aproximadamente esféricas. Neste processo a decomposição térmica gradual da uréia, durante o processo de

tratamento, leva as partículas a passarem gradativamente da condição dispersa ao estado fortemente floculado resultando em tais estruturas.

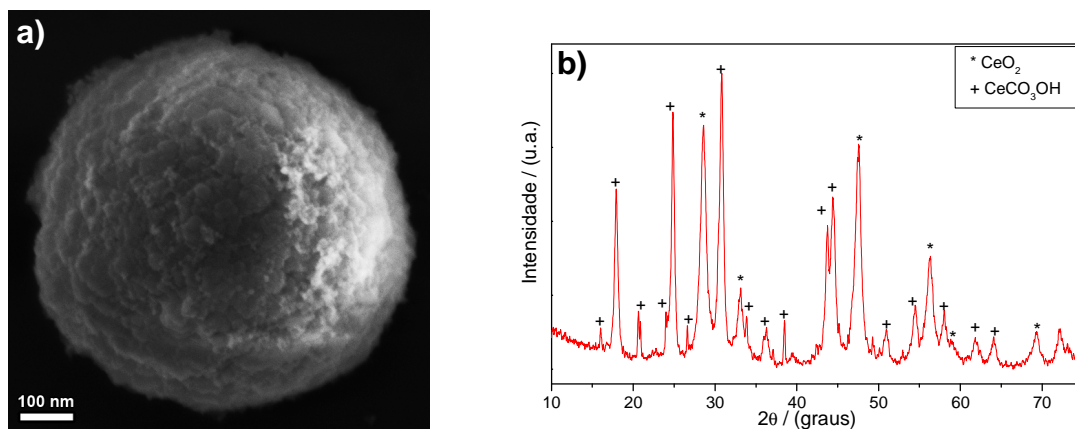


Figura 4. 10: Formação de mesocristal por agregação de nanopartículas de CGO mediado por hidroxicarbonato de cério após tratamento a 130°C/30 min em uréia. a) imagem de microscopia eletrônica de varredura, b) Difratograma de raios-X dos mesocristais obtidos após o tratamento térmico, indicando uma significativa contribuição de fases associadas ao hidróxido carbonato de cério.

O modelo estatístico usado em sistemas coloidais dispersos<sup>53; 58</sup> não explica o processo de crescimento dos mesocristais. Em analogia a sistemas biológicos e moléculas, as morfologias 1, 2 ou 3D obtidas por ordenamento de nanocristais pode ser descrita por interações não covalentes que possuem energia muito menor que a energia de ligações, na ordem de 0.1 a 10  $k_bT$ . No estado fracamente floculado, as forças repulsivas podem ser negligenciadas sendo as forças atrativas dominantes. Se avaliado de forma mais refinada as forças intermoleculares são resultantes de três termos aditivos que são: forças de Keeson, forças de Debye e forças de London. A Tabela 4. 1 lista as interações dominantes para átomos, íons e moléculas e a dependência da energia potencial com a distância (L) entre unidades e dependência da energia potencial com a temperatura (T)<sup>59</sup>.



Tabela 4. 1: Tipos de forças de interação e energia potencial para átomos, íons e moléculas e sua dependência com a distância interunidades e com a temperatura<sup>59</sup>.

| Tipo de interação                              | Dependência da energia potencial em função da distância interunidade | Dependência da energia potencial em função da temperatura |
|--|--|---|
| Carga-dipolo                                   | $\propto L^{-4}$   | $\propto T^{-1}$  |
| Dipolo-dipolo (Keelson)                        | $\propto L^{-6}$   | $\propto T^{-1}$  |
| Dipolo induzido – dipolo (Debye) <sup>59</sup> | $\propto L^{-6}$   | Não depende de T  |
| Dipolo induzido – Dipolo induzido (London)     | $\propto L^{-6}$   | $\propto T$   |

Em determinadas moléculas, assim como em cristais covalentes ou iônicos o arranjo dos átomos ou íons pode induzir a existência de dipolo permanente. No caso de cristais que são arranjos periódicos esse dipolo pode ser associado a efeitos de orientações cristalográficas específicas<sup>60</sup>. Além disso, dipolos permanentes, cargas e campos elétricos externos podem induzir dipolos momentâneos. Estes dipolos podem interagir não somente um com os outros mas também com cargas, particularmente em meio polar<sup>61</sup> (aquoso, por exemplo). Analisar este tipo de interações não é uma tarefa trivial e além disso é necessário considerar flutuações térmicas. Matematicamente<sup>62</sup> as interações dipolo-carga  $V_{d-c}$  e dipolo-dipolo  $V_{d-p}$  podem ser descritas pelas equações 4.2 e 4.3

$$\langle V \rangle_{d-c} = -\frac{c^2 q^2 p^2}{3k_b T L^4} \quad (4.2)$$

$$\langle V \rangle_{d-p} = -\frac{2c^2 p_1^2 p_2^2}{3k_b T L^6} \quad (4.3)$$

Onde  $c = 1/(4\pi\epsilon\epsilon_0)$  ( $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo,  $8,85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{N.m}^2$ ),  $q$  é a carga,  $p$  o momento de dipolo,  $K_b$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta (K) e  $L$  a distância entre as unidades que se avaliam em interações. Ambas as equações consideram a

distribuição de Boltzmann para determinar o valor de potencial médio  $\langle V \rangle$ , considerando todas as orientações entre dipolo-carga e dipolo-dipolo. A partir dessas equações as interações dipolo-carga dependem do inverso da quarta potência da distância ( $1/L^4$ ) enquanto as interações dipolo-dipolo são de menor alcance, dependendo do inverso da sexta potência ( $1/L^6$ ). Ambas as equações apresentam a mesma dependência de  $1/T$  em relação à temperatura. As interações de Debye ocorrem entre dipolo-dipolo induzido e apresentam uma dependência de  $1/L^6$  e independem da temperatura. No caso de interações de dipolo induzido-dipolo induzido a dependência também é do inverso da sexta potência ( $1/L^6$ ) e apresentam relação direta com a temperatura com a adição de uma constante, denominada de constante de Hamaker<sup>63; 64</sup>.

Correlações diretas entre interações de dipolo entre nanocristais e seu crescimento em mesoestruturas tem sido demonstradas na literatura<sup>65; 66</sup>. No crescimento de nanofios de CdTe a partir de nanocristais, a energia potencial atrativa estimada foi da ordem de 10 kJ/mol, sendo que a organização das estruturas depende da remoção do excesso de estabilizante o que leva o sistema a um estado mais próximo do floculado<sup>65</sup>, indicando que o estado coloidal permite o controle das interações e conduz a um ordenamento de forma a obter estruturas de morfologia controlada.

Utilizando meio aquoso e óxido de cério dopado com gadolínio, Godinho e colaboradores<sup>67</sup> demonstraram o uso de aquecimento por microondas para reduzir o tempo de tratamento térmico requerido para obtenção de estruturas anisotrópicas de CGO. Neste processo o mecanismo de crescimento por coalescência orientada é o processo dominante e os autores atribuem o efeito da radiação microondas como o parâmetro de controle para o crescimento anisotrópico das nanoestruturas<sup>29</sup>. No mecanismo de coalescência orientada assume-se que a seção de choque das partículas apresenta três vezes o valor do raio da partícula ( $r$ ), ou seja  $\sigma = 3.r$ . Para o crescimento favorecido pelo tratamento em microondas, Godinho propõe que ocorre uma maior taxa de choque efetiva associada a um aumento na seção de choque introduzida por um fator estérico ( $P$ ) tal que para tratamentos submetidos a aquecimento por microondas tem-se a equação 4.4

$$\sigma^* = P\sigma \quad (4.4)$$

Onde  $P > 1$ . Essa origem do aumento da seção de choque para a inserção do fator estérico na equação deve assumir um efeito de interação favorável ao crescimento da estrutura, no caso assume-se que o momento de dipolo gerado no nanocristal pelo campo eletromagnético oscilatório da radiação microondas causa a formação de dipolos induzidos. Assim os cristais se alinham, favorecendo o processo de acoplamento dos planos cristalográficos.

Nas interações descritas é perfeitamente compreensível que o estado coloidal exerça grande influência no processo de crescimento, uma vez que as forças interpartículas estão diretamente relacionadas a esta condição. Para uma melhor descrição desta dependência utilizando argumentos energéticos pode-se definir quando a coalescência orientada será dominada pela taxa de colisão ou através de interação interpartículas. Numa descrição simplificada das interações interpartículas assumindo as energias potenciais de maior alcance (menor dependência da distância interpartículas), e considerando a energia cinética mais simples, como o de um gás ideal, pode-se estimar algumas dependências do processo de crescimento à efeitos de oscilações térmicas.

Assim a energia cinética das partículas é dada por,

$$K_E = \frac{3k_b T}{2} \quad (4.5)$$

Onde a energia cinética  $K_E$  é linearmente dependente da temperatura. Analisando o potencial atrativo e considerando as oscilações térmicas para as interações dipolo-carga descrita na equação 4.2, tem-se que seu valor diminui com o inverso da temperatura. Avaliando em um gráfico as energias cinéticas e o módulo da energia potencial dipolo-carga (uma vez que a interação carga-carga só é favorável ao crescimento se as partículas apresentarem interações de cargas opostas e a dipolo-dipolo possui baixa contribuição pela elevada potência associada ao termo de separação das partículas) observa-se na Figura 4. 11 que as energias possuem pontos de intersecção nos quais apresentam valores iguais. Este ponto (definido aqui como temperatura crítica), determina o valor a partir do qual a flutuação térmica passa a ser o potencial dominante excedendo o potencial atrativo<sup>68</sup>. Para a condição em que  $T > T_c$  a energia cinética é dominante e o colóide é cineticamente estabilizado, sendo o processo de taxa de colisão dominante no mecanismo de

crescimento. No caso em que  $T < T_c$ , o potencial atrativo será dominante e o processo de crescimento pode ser controlado por interações de médio e curto alcance. Neste último, a condição se torna favorável às interações do estado fracamente flocculado.

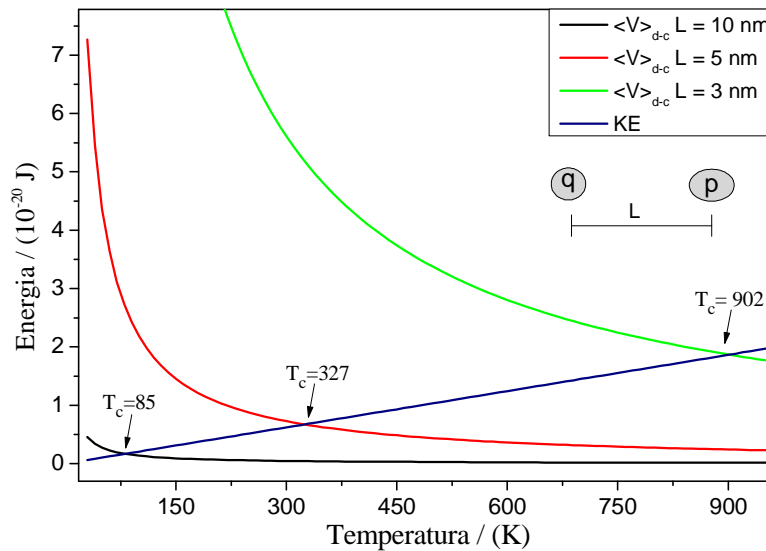


Figura 4. 11: Energia cinética e de interação dipolo-carga em função da temperatura para diferentes distâncias interpartículas.

A partir do gráfico das energias, Figura 4. 11, pode-se constatar que para diferentes distâncias interpartículas (L), diferentes valores de  $T_c$  são obtidos. Se igualarmos as equações 4.2 e 4.5 e racionalizarmos o valor de  $T$ , o qual será  $T_c$  podemos definir a temperatura crítica de acordo com a equação 4.6.

$$T_c = \frac{\sqrt{2} \, cpq}{3 \, k_b L^2} \quad (4.6)$$

Na equação 4.6 os termos  $p$  e  $q$  são parâmetros atribuídos a interação e podem ser relacionados facilmente ao fator estérico descrito na equação 4.4. Entretanto o fator estérico está relacionado à seção de choque de interação ( $\sigma^*$ ) e a seção de colisão ( $\sigma$ ). Numa aproximação, o parâmetro  $L$  depende do número de partículas  $N$ , tal que a distância média  $\langle L \rangle$ , deve ser inversamente proporcional a concentração de partículas. Assim, pode-se determinar parâmetros importantes no controle do crescimento de nanocristais e formação de mesocristais.

Por meio da análise apresentada e tomando o sistema de óxido de cério dopado com gadolínio como modelo, no qual a condição de estado fracamente floculado pode ser obtida sem grandes dificuldades técnicas, efetuou-se os experimentos utilizando o processo de aquecimento por radiação microondas, uma vez que este favorece a condição de alinhamento para o crescimento de cristais. Assim, tratando hidrotérmicamente a solução com pH 10 e caracterizando através de análise por microscopia eletrônica de varredura na Figura 4. 12 deixa clara a dependência do crescimento direcional obtido para o material tratado em menores temperaturas. Para tratamento em temperaturas superiores a 200°C não se observa a formação de bastões, coerentemente com a análise de forças interpartículas apresentada. No caso de temperaturas elevadas as estruturas obtidas crescem por efeito de colisões efetivas diminuindo a energia superficial, porém sem uma orientação preferencial, pois a energia cinética é superior as interações eletrostáticas em que as partículas são submetidas no colóide.

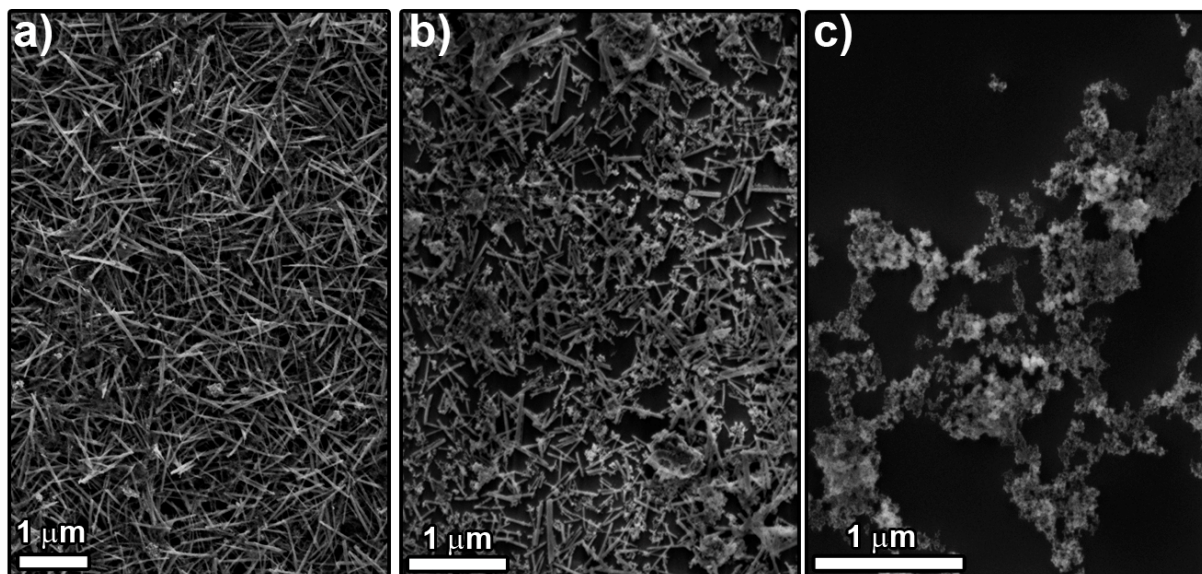


Figura 4. 12: Imagem do CGO obtido por tratamento hidrotérmico em microondas para diferentes temperaturas utilizando rampa de aquecimento de 10°C/min. a) 70°C/ 30 min; b) 130°C/30 min; c) 200°C/30 min.

Analisando através de HRTEM, Figura 4. 13, os nanobastões crescidos a 70°C mostram o processo de crescimento típico de coalescência orientada, na qual se observa claramente defeitos e desalinhamento de plano cristalográfico. De fato a estrutura pode ser considerada como um mesocristal no qual se observa

claramente o contorno entre partículas orientadas, indicadas pela transformada de Fourier (FFT). Utilizando a transformada de Fourier inversa podem ser mais nitidamente percebidos os contornos além das irregularidades observadas na superfície que acompanham a morfologia inicial das partículas. Quando os bastões são obtidos em temperaturas de 130°C (Figura 4. 14a) a imagem de HRTEM confirma a orientação das partículas no crescimento do bastão, sendo que os contornos das partículas não são mais tão nítidos como observados a 70°C, apresentado assim uma superfície mais regular. Dessa forma as observações indicam que a temperatura é um parâmetro importante, promovendo a eliminação de contornos de grãos e reconstrução da superfície, permitindo sugerir que para tanto tem-se processos termicamente ativados tal como difusão controlando essas recristalização. Na temperatura de tratamento mais elevada (200°C) a análise por HRTEM, Figura 4. 14b, indica um típico processo de coalescência orientada dominado por processo de colisão efetiva que em soluções concentradas leva a uma agregação sem morfologia definida.

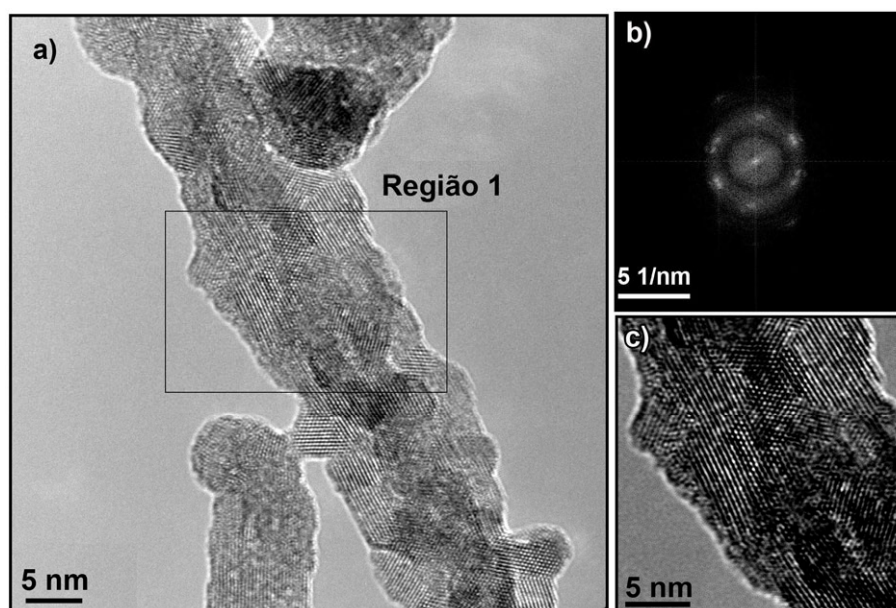


Figura 4. 13: Imagem de HRTEM para o CGO tratado em microondas a 70°C/30 min: a) Imagem de alta magnificação de uma região do bastão indicando a existência de vários contornos cristalinos; b) FFT da região 1, indicada na figura a; c) Reconstrução da a imagem eliminando a spot central na FFT.

Uma vez que a concentração inicial de nanocristais e o valor de pH foram mantidos aproximadamente constante, as modificações morfológicas estão

relacionadas a variações de temperaturas. Baseado nos resultados experimentais é possível afirmar que o aumento da temperatura causa um aumento das flutuações térmicas (principalmente da energia cinética) resultando em um processo de crescimento controlado pela estatística de colisão. Em temperaturas mais brandas e com a condição coloidal fracamente flocoado as interações atrativas dominam o processo levando a formação de mesocristais, no caso nanobastões de CGO. Essa proposta baseia-se nos resultados e discussão apresentado no qual uma temperatura crítica de transição leva o crescimento de um regime controlado por interações eletrostáticas a um regime controlado por estatística de colisões efetivas, Figura 4. 12.

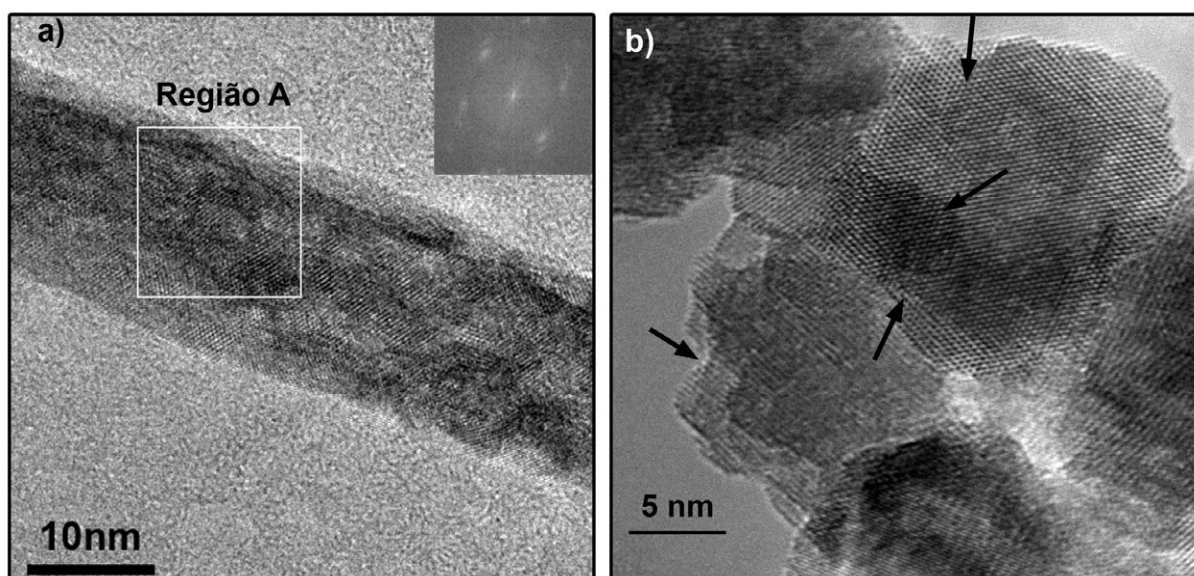


Figura 4. 14: Imagem de HRTEM para o CGO tratado em microondas. a) Tratado a 130°C/30 min. O inset apresenta a FFT da região A demarcada na imagem; b) Tratado a 200°C/30 min. As setas indicam os acoplamentos cristalinos típicos do processo de coalescência orientada.

Para avaliar os efeitos associados ao processo de aquecimento, a condição de crescimento que apresentou os melhores resultados (70°C) foi utilizada para o tratamento das soluções coloidais através de aquecimento convencional. Os resultados obtidos por análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 4. 15, não indicam a formação de bastonetes mesmo em tempos muito mais longos, como 24 horas de tratamento. Tal resultado indica que o efeito de campo

eletromagnético contribui de forma muito significativa no favorecimento do alinhamento e crescimento das mesoestruturas a partir dos nanocristais.

Uma avaliação da cristalinidade dos materiais obtidos após tratamento térmico corrobora com os resultados apresentados de formação de mesocristais. Isso porque, por definição, mesocristais são estruturas organizadas de nanopartículas, mediadas por uma fase que atua no ordenamento<sup>18</sup>. A Figura 4. 16 apresenta o difratograma de raios-X da amostra tratada termicamente a 70°C/30 min em microondas e em banho de glicerina. Como indexado no difratograma, a fase hidróxido de gadolínio só está presente quando se identifica a formação de bastonetes, também para as demais amostras similar resultado foi observado. Esse resultado pode ser associado a caracterização por EELS que revelou o enriquecimento de Gd na superfície do cristal. Dessa forma a cristalização da camada de hidróxido na superfície dos nanocristais atua como fase mediadora do crescimento das estruturas.

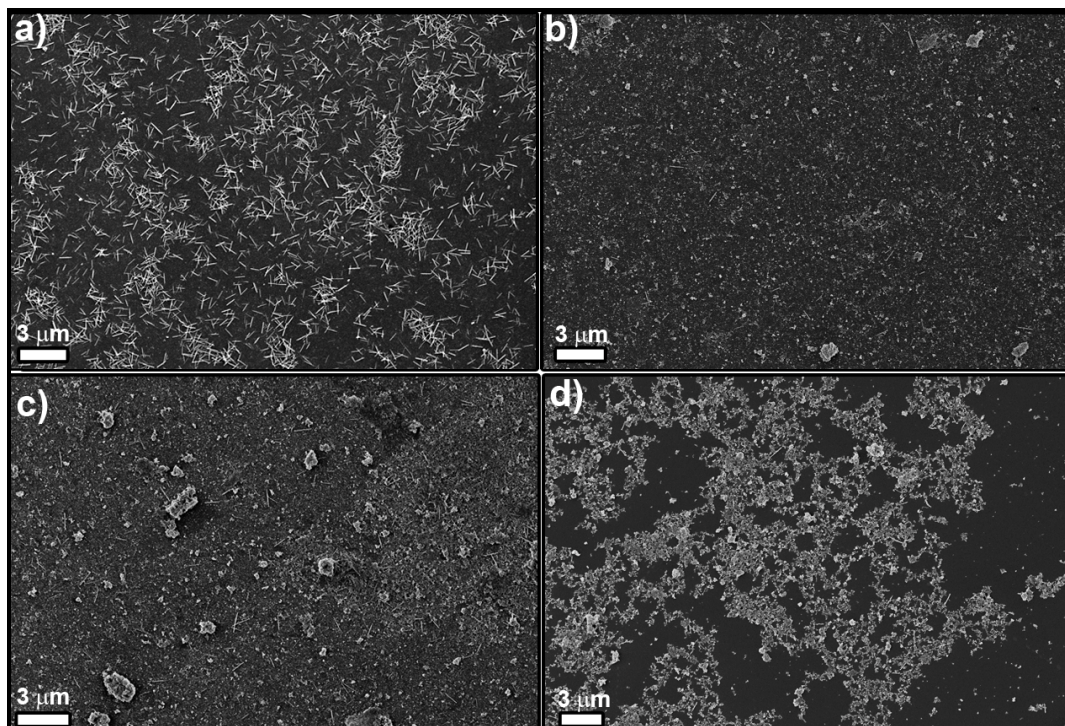


Figura 4. 15: Tratamento comparativo de CGO em aquecimento através de radiação microondas e processo convencional. a) Microondas a 70°C / 30 min; b) Tratamento em banho de glicerina 70°C / 30 min; c) Tratamento em banho de glicerina 70°C / 2h; d) Tratamento em banho de glicerina 70°C /24h.



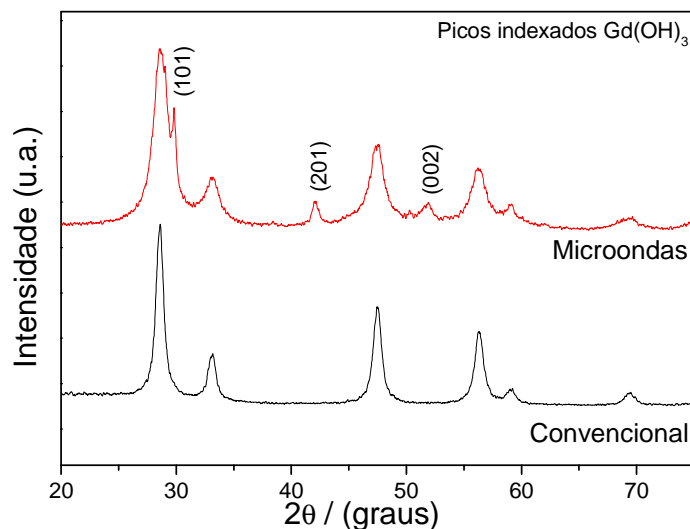


Figura 4. 16: Difrátograma de raios-X das amostras tratadas termicamente a 70°C / 30 min utilizando diferentes processos de aquecimento como indicado no gráfico. (picos não indexados se referem a fase CeO<sub>2</sub> já indexados e referenciados na Figura 4. 1).

Os parâmetros discutidos na formação dos bastões de CGO apresentam argumentos físicos que conduzem o crescimento. Nesse processo de controle de interações o ambiente químico do sistema coloidal acoplado ao efeito de campo eletromagnético da radiação microondas é que determina a condição para formação dos mesocristais unidimensionais com parâmetros controláveis. Assim, a composição da nanopartícula discutida inicialmente, contribui como fase mediadora do crescimento. Esta fase estabiliza a superfície dos nanocristais, mantendo-os na ordem de 3 a 4 nm, favorecendo processos de rotação e alinhamento. Conseqüentemente um crescimento unidirecional por coalescência orientada das nanopartículas resulta na formação de nanobastonetes.

## 5. Crescimento de Estruturas de Óxido de Titânio

A estabilização de nanocristais pela adsorção de espécies orgânicas sobre a superfície é um processo usual e bem estabelecido. Através deste, a superfície do nanocristal recebe uma camada protetora que pode ter dupla função: estabilizar energeticamente o tamanho e possibilitar a formação de soluções coloidais. Utilizando métodos baseados neste princípio uma variedade de materiais foi obtida, especialmente de óxidos<sup>23</sup>. Para avaliar o efeito do impedimento estérico no crescimento de nanocristais realizou-se a síntese do óxido de titânio em meio orgânico. Neste sistema um mecanismo de crescimento diferenciado, dos processos conhecidos em sistemas cristalinos, foi identificado.

O procedimento adotado utilizando alcóxido como precursor do titânio e o ácido oléico como solvente possibilita que durante o processo de síntese os *clusters* de  $\text{TiO}_2$  formados tenham a sua superfície estabilizada pelo ácido oléico. No processo reacional ocorre formação de água, que por apresentar polaridade muito distinta do sistema, pode desestabilizar a solução coloidal. A constatação desse processo foi observada através do processamento solvotérmico das soluções precursoras com e sem eliminação de vapores. A Figura 5. 1a apresenta a suspensão obtida após processamento solvotérmico mantendo os vapores no sistema reacional, o que provoca a desestabilização do colóide levando a formação de uma suspensão turva. Ao permitir que a válvula de alívio elimine vapores a solução não flocula, conforme Figura 5. 1b. As implicações de se evitar a floculação vão além da estabilidade do colóide, pois neste caso os *clusters* não crescem por coalescência, evitando um mecanismo de crescimento. Assim, uma quantidade menor de cristais atingirão o raio crítico de estabilidade da partícula. Como conseqüência o rendimento da reação diminui, se comparado com tempos equivalentes em sistemas fechados que sofrem floculação.



Figura 5. 1: Fotografia dos líquidos coletados após processamento da solução precursora da síntese de  $\text{TiO}_2$  a  $250^\circ\text{C}$  /1 h em microondas. a) Processamento com o frasco reacional vedado – Suspensão floculada; b) Processamento com o frasco reacional permitindo a eliminação de vapores – Solução estável.

Utilizando tratamento térmico através de processo convencional e microondas foram realizadas sínteses comparativas entre os dois processos de aquecimentos em diferentes tempos. Esse procedimento tem por objetivo evidenciar algum efeito associado ao campo eletromagnético que apresentou diferença marcante no crescimento do CGO. Após a síntese, o material foi caracterizado por difração de raios-X. A fase cristalina identificada foi o  $\text{TiO}_2$  anatase como indexado na Figura 5. 2. A partir dos difratogramas observa-se um comportamento que poderia ser considerado anômalo ao que se espera para cristais submetidos a tratamentos térmicos. Em ambos os processos de aquecimento, após uma hora de reação o pico associado ao conjunto de planos [004] diminui de intensidade. Esse comportamento seria o equivalente a se observar uma redução na dimensão dos cristais, pois os planos cristalinos que levariam a interação construtiva para as distâncias interplanares perpendiculares a direção mencionada passam a ocorrer em menor frequência, resultando em uma menor intensidade no sinal de difração.

Para avaliar o efeito identificado na difração de raios-X e caracterizar a estrutura morfológica dos cristais, análises de TEM foram realizadas nas amostras sintetizadas com 15 min e 4 horas de patamar. As imagens apresentadas na Figura 5. 3 exibem estruturas tipo bastonetes em todas as amostras. Correlacionando esses resultados com os obtidos para o GCO (Figura 4. 12), observa-se que neste caso têm-se bastonetes com dimensão significativamente menores. Esse efeito é

esperado para o impedimento estérico, uma vez que a camada orgânica de estabilização está quimicamente ligada ao nanocristal, enquanto em sistemas coloidais aquosos, avaliados no caso do CGO, tem-se um efeito de dupla camada elétrica em que íons formam a camada responsável pela estabilização do cristal no colóide.

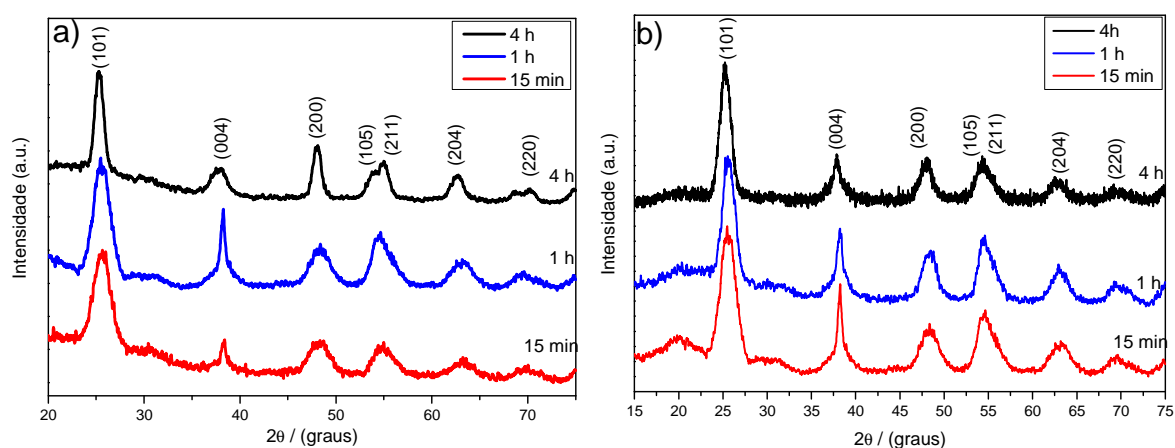


Figura 5. 2: Difratogramas de Raios-X das amostras sintetizadas comparativamente em aquecimento convencional e por microondas a 250°C em diferentes tempos como indicado em cada difratograma. a) aquecimento em microondas; b) aquecimento convencional.

Para avaliar as imagens de microscopia e correlacionar essas com o atípico comportamento observado nos difratogramas de raios-X (redução da cristalinidade na direção [001]) foi realizada uma análise estatística dos cristais nas imagens de TEM. Os resultados apresentados na Tabela 5. 1 indicam dois aspectos importantes a serem destacados. O primeiro associado ao método de aquecimento utilizado, assim como no caso do CGO, as estruturas unidimensionais de TiO<sub>2</sub> também tem seu crescimento favorecido quando tratadas por aquecimento em microondas. Neste caso, o efeito é expressivo quando avaliado estatisticamente. O segundo parâmetro evidenciado na análise refere-se ao tamanho dos bastonetes, que apresentam o comprimento médio máximo para uma hora de síntese independente do método de aquecimento. Este resultado, associado ao observado nos difratogramas de raios-X, indica que um processo de recristalização ocorre no sistema reacional levando a alterações na estrutura morfológica do cristal que tende a reduzir sua dimensão maior com o tempo de tratamento.

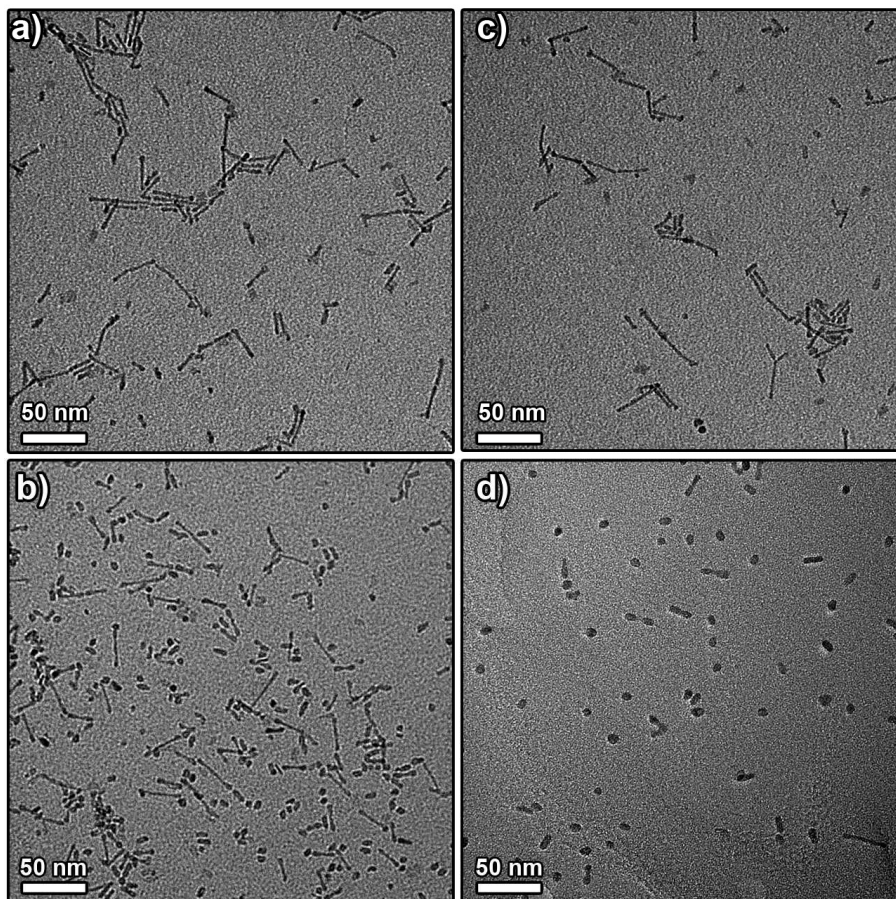


Figura 5. 3: Micrografias de TEM das amostras sintetizadas a 250°C por diferentes tempos em diferentes processos de aquecimento. a) Aquecimento por microondas com 15 min de patamar; b) Aquecimento por microondas com 4h de patamar; c) Aquecimento convencional com 15 min de patamar; d) Aquecimento convencional com 4h de patamar.

Tabela 5. 1: Análise estatística do comprimento dos nanobastões de  $\text{TiO}_2$  obtidos através de aquecimento convencional (Conv) ou microondas (MW) em diferentes tempos de reação.

| Tempo reação – Método de aquecimento | Nº de cristais avaliados na análise estatística | Valor médio/nm |
|--------------------------------------|---|----------------|
| 15 min – <b>Conv</b>                 | 554   | 12,27          |
| 1h – <b>Conv</b>                     | 580   | 14,50          |
| 4h – <b>Conv</b>                     | 588   | 10,90          |
| 15 min – <b>MW</b>                   | 635   | 13,71          |
| 1h – <b>MW</b>                       | 553   | 18,03          |
| 4h – <b>MW</b>                       | 611   | 14,58          |

Por se tratar de um processo pouco detalhado nos trabalhos sobre crescimento decidiu-se avaliar o mecanismo que resulta na redução de comprimento dos bastões de  $\text{TiO}_2$ . Os trabalhos que descrevem algum processo de redução de tamanho de cristais em sistema coloidais utilizam métodos que apresentam dessorção seletiva de surfactantes durante a síntese, permitindo controlar tamanho e forma de cristais de  $\text{TiO}_2$ <sup>69; 70; 71</sup>. O processo observado na síntese direta em ácido oléico não favorece esse processo de dessorção uma vez que o ácido oléico é utilizado como solvente, reagente e surfactante. Em um sistema no qual o surfactante e o solvente são idênticos, a taxa de dessorção do surfactante ligado a superfície do nanocristal é muito baixa<sup>72</sup>. Assim o processo de crescimento por *Ostwald ripening* é reduzido ou inexistente.

Somados ao interesse pela busca de novos mecanismos de crescimento o  $\text{TiO}_2$  é um material muito bem descrito. Vários estudos mostram que o óxido de titânio em sua forma cristalina anatase nucleia como cristais bipiramidais truncados<sup>73</sup> expondo oito faces  $\{101\}$  e duas faces equivalentes  $\{001\}$ . De fato essa é a forma geométrica prevista pela estrutura de Wulff para a anatase quando em equilíbrio termodinâmico. Assim, desde que se tenha uma morfologia esperada para os cristais em condições de equilíbrio com forma bem definida, o  $\text{TiO}_2$  pode ser adotado para estudos como um sistema modelo. Isso o faz um material amplamente utilizado para estudo de crescimento de cristais, sendo o sistema a partir do qual se observou e se reportou muito dos resultados iniciais sobre o processo de coalescência orientada<sup>52; 74; 75</sup>.

Para acompanhar a evolução morfológica do  $\text{TiO}_2$ , um conjunto de experimentos em aquecimento convencional a  $250^\circ\text{C}$  foi realizado, em uma faixa de tempo de tratamento variável (15 min a 64 h). O material obtido nesses experimentos foi caracterizado inicialmente por difração de raios-X e análise termogravimétrica (TGA), como apresentado na Figura 5. 4. O processo de redução no conjunto de planos cristalinos perpendiculares a direção  $[001]$  constatado para tempos entre 15 min a 4 horas, Figura 5. 2, continua a ocorrer mesmo em tempos superiores (como 64h), se comparado ao difratograma do óxido obtido com 16h de tratamento, como pode ser constatado na Figura 5. 4a. Assim o cristal segue por um processo de alteração morfológica com redução em seu comprimento em tempos longos de tratamento. É de se esperar que em um processo de alteração morfológica, uma mudança na área superficial específica do

material seja observada. Se considerar a aproximação que a quantidade de orgânico ligado a superfície dependa unicamente da área superficial específica, o percentual de orgânico se altera. Para investigar esta hipótese, análises termogravimétricas foram realizadas nas diferentes amostras como apresentado na Figura 5. 4b. O resultado de TGA demonstra uma redução no percentual de orgânico com o aumento do tempo de tratamento térmico.

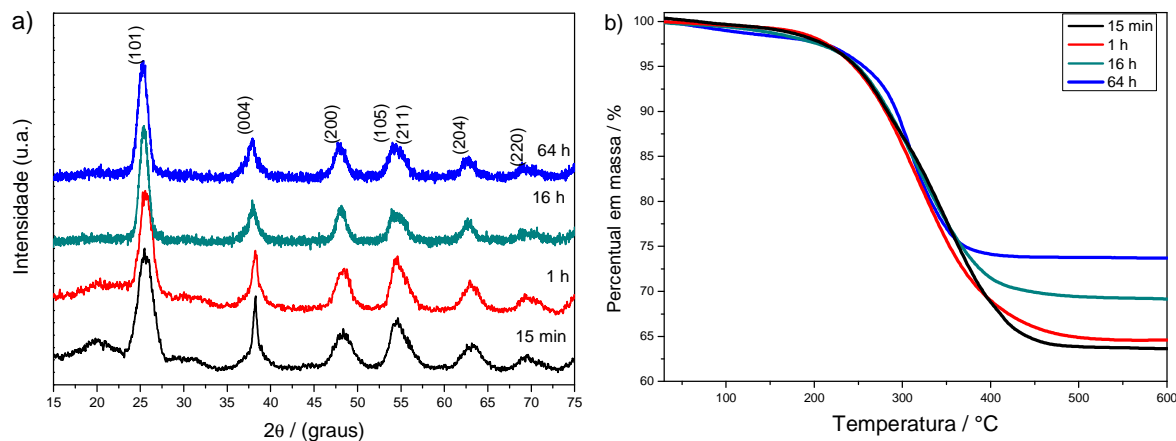


Figura 5. 4: Caracterização química do material obtido em diferentes tempos de reação utilizando processo de aquecimento convencional a 250°C. a) Difratoograma de raios-X; b) Análise termogravimétrica.

Portanto, os resultados de DRX e TGA sugerem um processo de recristalização do TiO<sub>2</sub> durante o tratamento térmico. Como este processo é realizado na mesma solução em que se encontra o precursor de titânio é necessário estimar o tempo de reação necessário para que se tenha o consumo total dos precursores e o processo passe para um estágio em que a deposição de monômeros de titânio a partir da solução não interfira na cristalização. Para tanto o rendimento da reação foi determinado a partir da quantidade total de TiO<sub>2</sub> coletado após o processo de lavagem, em relação ao valor esperado se todo o precursor fosse convertido em anatase. O rendimento obtido para os diferentes tempos, Figura 5. 5a, indica que após uma hora de reação o valor se mantém constante, o que sugere que todo o precursor de titânio é consumido na primeira hora de tratamento. O percentual de orgânico ligado a espécie inorgânica segue uma dependência do tempo de reação sem relação direta com o rendimento da reação, Figura 5. 5a. A variação da área superficial específica em função do tempo de reação é apresentada na Figura 5. 5b. Analisando a razão entre o percentual de orgânico pela

área superficial se obtêm um valor aproximadamente constante. Esse resultado permite sugerir que uma dessorção do oleato na superfície dos nanocristais não ocorre, mesmo em tempos longos de tratamento. A isso se soma, que independentemente do tempo de tratamento, o produto forma uma solução coloidal altamente estável em solvente apolar, como tolueno. Assim, no processo de síntese uma camada orgânica ligada quimicamente a superfície dos nanocristais de  $\text{TiO}_2$  bloqueia o cristal de sua interação direta com outros e lhe confere um caráter lipofílico.

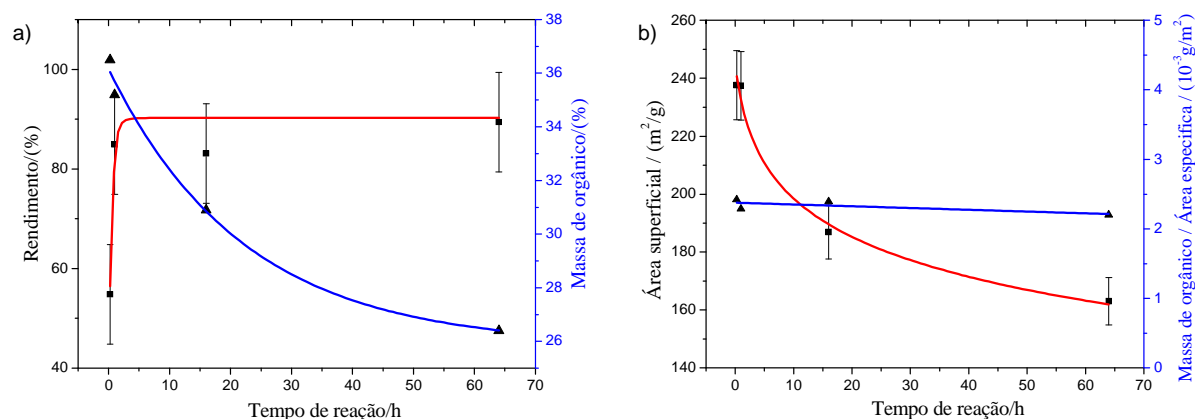


Figura 5. 5: Informações do processo de tratamento em função do tempo de reação. a) Rendimento da reação (linha vermelha) e percentual de orgânico ligado a superfície dos nanocristais (linha azul); b) Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (linha vermelha) e percentual de orgânico ligado a superfície do  $\text{TiO}_2$  normalizado pela área superficial (linha azul).

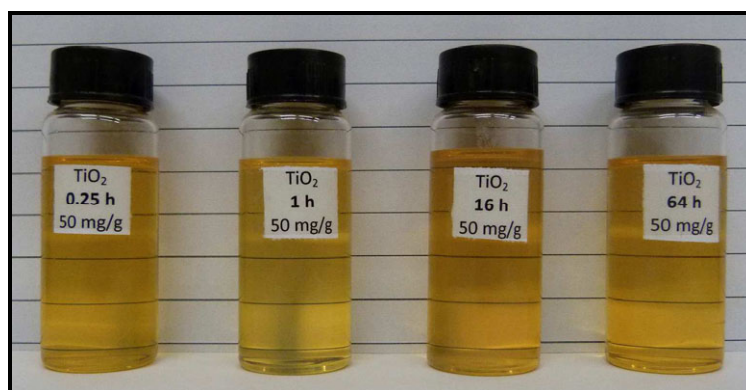


Figura 5. 6: Fotografia das soluções coloidais formadas com o óxido de titânio em tolueno para o óxido obtido em diferentes tempos de reação (como indicado) ilustrando a elevada estabilidade em solventes apolares.



A morfologia do material sintetizado nos diferentes tempos foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 5. 7 apresenta imagens de campo claro utilizando os mesmo valores de magnificação, para efeito comparativo. O material obtido com 15 min de reação apresenta-se em estrutura de bastões com a presença de partículas menores, como pode ser visualizado na Figura 5. 7a. Para 1 h de tratamento, Figura 5. 7b, as estruturas exibem bastões com diâmetro maior, indicando um aumento deste pelo consumo de reagentes e, além disso, a formação de estruturas tipo halter, na qual a extremidade do bastão é maior que a região intermediária da estrutura. A diminuição na quantidade de bastões em relação às partículas também é observada para o tempo de 16 h de tratamento, Figura 5. 7c. Assim, uma marcante evolução morfológica de bastões para partículas é notada com o aumento do tempo de tratamento solvotérmico. Após 64 h de tratamento, Figura 5. 7d, partículas pouco alongadas e com formato bem facetado são observadas. Jun e colaboradores<sup>69</sup> reportaram uma evolução morfológica similar, mas pouco detalhada, atribuindo o processo evolucionário a um efeito de dessorção que leva a dissolução e crescimento das partículas associando-se ao mecanismo de *Ostwald ripening*. Porém, para o processo utilizando ácido oléico como solvente e surfactante este argumento não é válido, pois a quantidade de moléculas ligadas à superfície do cristal se mantêm constante e além disso, o TiO<sub>2</sub> é insolúvel em ácido oléico<sup>76</sup>.

Para uma melhor descrição da evolução morfológica em função do tempo de tratamento, uma análise estatística do comprimento de partícula a partir das imagens de TEM foi realizada. A Figura 5. 8 apresenta as distribuições de comprimento nos diferentes tempos de tratamento. A distribuição bimodal de tamanho está relacionada à presença de eventos distintos de crescimento. Para intervalos menores de reação, se observa uma estreita distribuição de tamanho em torno de 8 nm (linha preta) e outra distribuição assimétrica e alargada com partículas entre 10 e 50 nm (linha azul). Aumentando o tempo de tratamento para 1 h a distribuição relacionada ao pico centrado em 8 nm se torna mais estreita com ligeiro aumento no tamanho médio, enquanto a população de partículas entre 10 e 50 nm torna-se mais alargada. Quando se analisa a distribuição do material tratado por 16 h, Figura 5. 8c, a população com menor tamanho médio permanece sem modificações em relação à posição central apenas com aumento da freqüência de partículas que a compõe. No entanto uma significativa modificação é observada na

distribuição entre 10 e 50 nm. O tamanho desta última população torna-se mais estreito e com menor tamanho médio. Para tempos de tratamentos mais longos a população de bastonetes reduz seu tamanho médio como pode ser observado nas curvas ajustadas nas distribuições de tamanhos. Assim, uma clara diminuição no tamanho das partículas é observada para a população de bastões. Esta tendência não pode ser explicada pelos mecanismos de coalescência ou maturação, se o material não apresenta solubilidade no meio. A distribuição centrada em 8 nm sofre pouca alteração, praticamente não dependendo do tempo de tratamento, indicando que esta população não contribui para formação dos nanobastões.

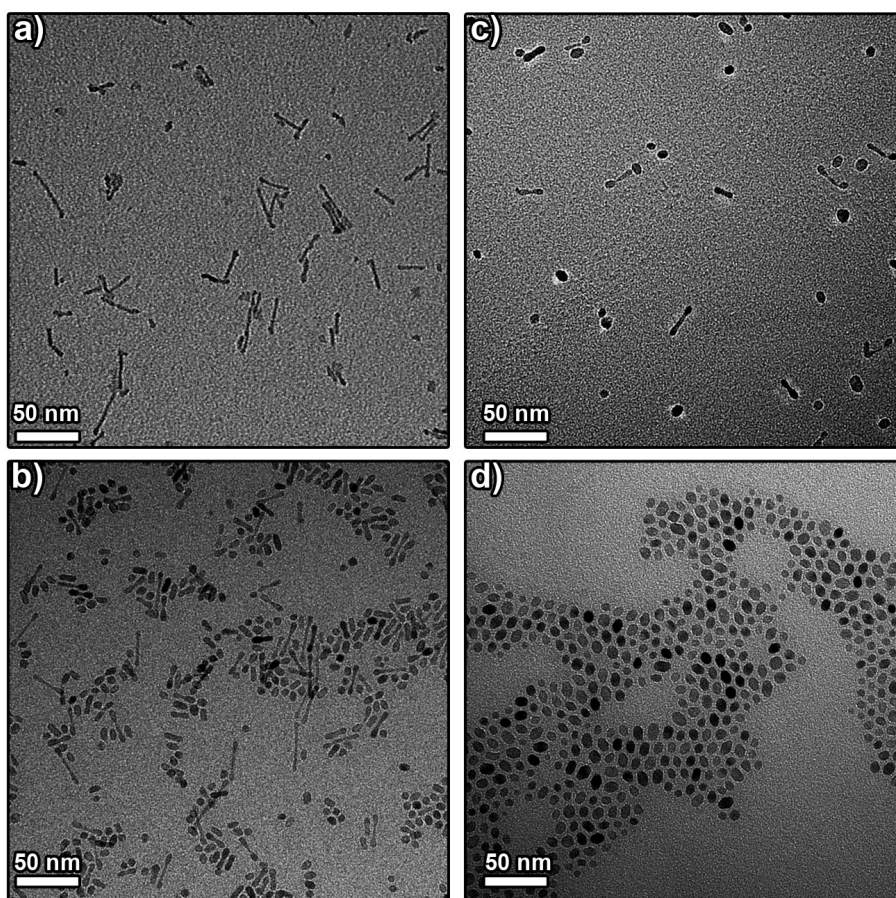


Figura 5. 7: Caracterização morfológica através de imagens de campo claro (BF-TEM) das amostras obtidas em diferentes tempos de tratamentos térmicos a 250°C. a) 15 min; b) 1 h; c) 16 h; d) 64 h.

Para elucidar o processo não usual de crescimento observado, um estudo detalhado de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) foi realizado para os diferentes tempos de tratamento. A Figura 5. 9 apresenta as imagens

tomadas para diferentes tempos de tratamento. Nas Figura 5. 9 a - c tem-se bastões bem cristalinos, como pode ser visualizado, com formato de halteres. A transformada de Fourier da imagens (FFT) auxilia na efetiva avaliação da cristalinidade, fornecendo também a informação da orientação da estrutura que em todas as imagens da Figura 5. 9 foram tomadas para o eixo de zona [100]. É claro nas imagens, e evidenciado no inset da Figura 5. 9a, que os bastões são formados por várias nanopartículas bem facetadas em forma de bipirâmides tetragonais truncadas. A partir das imagens e da indexação das FFT se conclui que o crescimento dos bastões se dá ao longo da direção [001], indicando assim que partículas bipiramidais compartilham os planos (001) resultando no crescimento preferencial na direção perpendicular ao plano. Como pode ser identificado na Figura 5. 9a, o bastão apresenta desvio na orientação cristalina entre as unidades de bipirâmides que forma a estrutura alongada. Esta análise sugere que o mecanismo de coalescência orientada é predominante no crescimento dos nanobastões<sup>52; 77; 78</sup>.

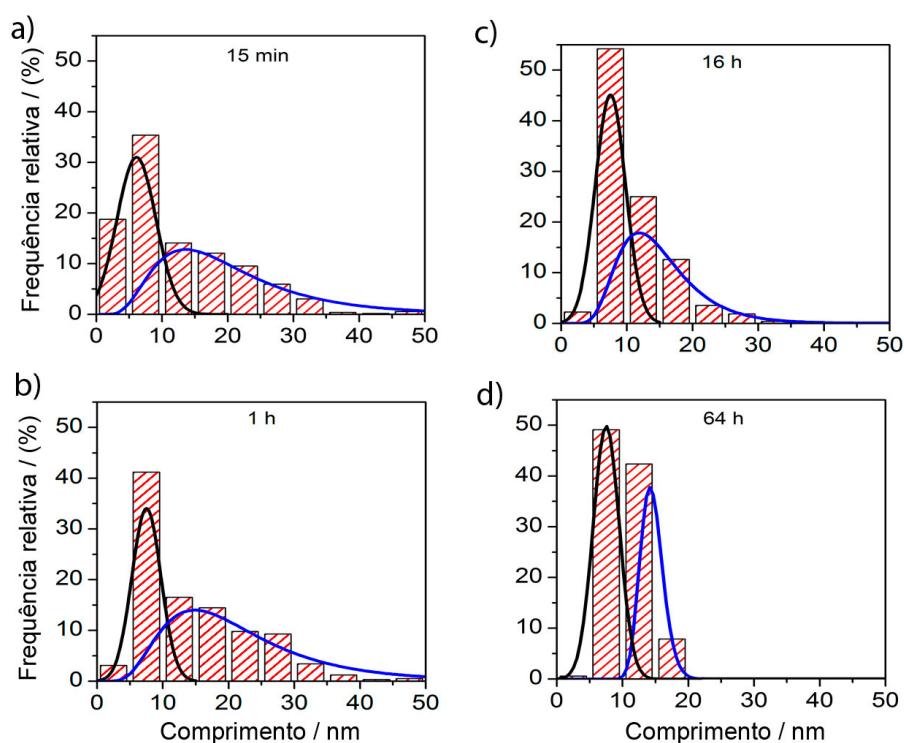


Figura 5. 8: Distribuição estatística das partículas obtidas a partir de imagens BF-TEM dos materiais sintetizados em diferentes tempos de tratamento solvotérmico a 250°C. Linha preta – distribuição centrada em 8 nm; linha azul - distribuição assimétrica associada aos bastões. a) 15 min; b) 1 h; c) 16 h; d) 64 h.

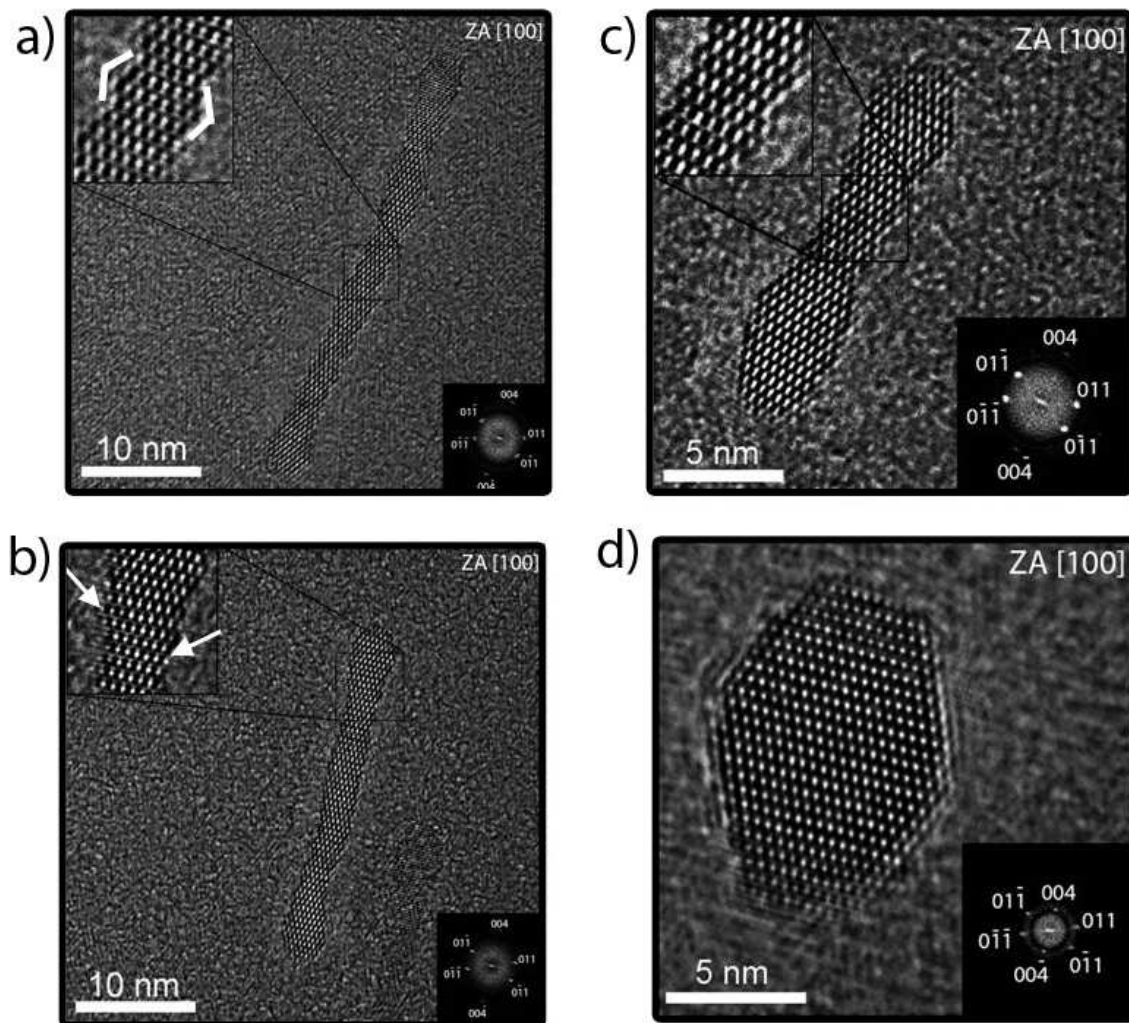


Figura 5. 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocristais tratados em diferentes tempos a 250°C. Os insets inferiores se referem a FFT da respectiva imagem indexada de acordo com o eixo de zona. a) 15 min – Inset superior mostra o detalhe da estrutura do bastão formado por bipirâmides truncadas (ZA) que no caso é [100]; b) 1 h – Inset superior indicando o processo de difusão superficial que resulta no aumento da espessura das extremidades; c) 16 h - Inset mostrando detalhes do pescoço ainda com estrutura de pirâmides truncadas acopladas; d) 64 h – Estrutura bipiramidal termodinamicamente prevista para o  $\text{TiO}_2$  anatase.

O mecanismo de coalescência orientada, mesmo em intervalo curto de tratamento, deve ser correlacionada ao tamanho inicial das partículas e sua concentração em solução. Estes pequenos nanocristais favorecem a condição cinética de coalescência orientada, por apresentarem elevada mobilidade no solvente, baixo torque para orientação e combinado a alta concentração, um elevado

número de colisões em orientações favoráveis<sup>71; 79</sup>. Com o aumento do tempo de tratamento os bastões se apresentam mais cristalinos e visivelmente com menor comprimento, como já demonstrado também estatisticamente. A Figura 5. 9c apresenta a estrutura de halter para o TiO<sub>2</sub> após 16 h de tratamento. Independente do tempo, o diâmetro do bastão está entre 2,5 a 3 nm, e suas extremidades são maiores, encontrando-se na faixa de 4 a 6 nm. Para tempos de 64 h se observa unicamente nanocristais facetados como bipirâmides truncadas, apresentada na Figura 5. 9d em imagem de HRTEM e um conjunto destas na Figura 5. 7d. Esta estrutura é a típica projeção no plano da estrutura de Wulff para o TiO<sub>2</sub> anatase. A redução no comprimento dos nanobastões em função do tempo de tratamento assim como sua transformação em partículas menores com a estrutura de Wulff não podem ser explicados através do mecanismo de coalescência. Além disso, o formato de bastões não é uma morfologia favorável ao processo de coalescência orientada através de processos de rotação e alinhamento, uma vez que o troque envolvido passa a ser muito superior comparado a partículas isotrópicas<sup>53; 79</sup>.

Os resultados de TEM e HRTEM confirmam que um processo de fragmentação a partir dos nanobastões ocorre de acordo com o tempo de tratamento. Este processo é promovido por uma combinação de argumentos cinéticos e termodinâmicos. O termodinâmico segue o princípio de redução da energia livre de Gibbs, que no caso associa-se ao efeito de redução da área superficial específica. Portanto, a força motriz para transformação dos bastões em partículas facetadas é a redução na área superficial. A morfologia evolutiva tipo halter, Figura 5. 9 a - c, indica que o transporte de massa promove o aumento de diâmetro das extremidade dos bastões. Este processo de transporte de massa está associado à difusão superficial, que é o argumento cinético que controla o processo de desacoplamento das partículas a partir da estrutura alongada. Estes argumentos possibilitam propor uma explicação para a transformação dos bastões em partículas facetadas em analogia a instabilidade de Rayleigh. Devido à dimensão nanométrica o bastão é vulnerável a fragmentação em partículas através de processos físico-químicos<sup>80</sup>. A análise clássica da instabilidade de Rayleigh aplicada ao estado sólido proposta por Nichols e Mullins<sup>81</sup> para um sistema que apresenta uma perturbação com comprimento de onda  $\lambda$  em um cilindro de diâmetro ( $D_0$ ) resulta em uma relação entre o diâmetro da esfera ( $d_0$ ) final pelo diâmetro do bastão dada por  $d_0 = 1,89D_0$ .

Esta relação é válida para processos cineticamente controlados por processo de difusão superficial partindo de cilindros para formação de esferas.

Considerando os parâmetros geométricos das bipirâmides tetragonais truncadas que acoplam formando o bastão (inicialmente estes consistem de N bipirâmides, inset da Figura 5. 9a) e do cristal final, e aplicando os conceitos de instabilidade de Rayleigh (i.e., o volume do material no comprimento de onda da perturbação é igual ao volume da nanopartícula após a fragmentação), pode-se escrever a equação da variação de energia livre de Gibbs para o processo de fragmentação.

A Figura 5. 10 representa esquematicamente as bipirâmides iniciais, seu acoplamento formando os nanobastões e a estrutura final após o desacoplamento. A energia livre do nanobastão formado pode ser escrita como a equação 5.1 para um segmento  $\lambda$  do bastão

$$G_i = G^\phi + N \cdot 8 \cdot \gamma_{\{101\}} \cdot A_{\{101\}ITB} + \gamma_{\{001\}} A_{\{001\}ITB} \quad (5.1)$$

Onde  $G^\phi$  é a energia padrão de formação do  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma_{\{101\}}$  e  $\gamma_{\{001\}}$  são as energias de superfície das faces expostas  $\{101\}$  e  $\{100\}$ , respectivamente.  $A_{\{101\}ITB}$  e  $A_{\{001\}ITB}$  são as áreas das faces expostas  $\{101\}$  e  $\{100\}$ , respectivamente e N é um número inteiro de bipirâmides primárias formadoras do bastão.

Após a fragmentação, a energia livre de Gibbs do nanocristal com a forma de Wulff pode ser escrito pela equação 5.2, onde  $A_{\{101\}f}$  e  $A_{\{001\}f}$  refere-se a área da partícula após o desacoplamento das faces  $\{101\}$  e  $\{001\}$ , respectivamente.

$$G_f = G^\phi + 8 \cdot \gamma_{\{101\}} \cdot A_{\{101\}f} + 2 \cdot \gamma_{\{001\}} A_{\{001\}f} \quad (5.2)$$

Considerando que o volume de material contido no comprimento de onda da perturbação é igual ao volume da nanopartícula após a fragmentação e a área da partícula primária pode ser correlacionada com a área da partícula final pela multiplicação de uma constante ou fator de escala como representado na equação 5.3

$$A_{\{101\}TBB} = C \cdot A_{\{101\}f} \quad \therefore \quad C < 1 \quad (5.3)$$

Ao se correlacionar as áreas, então a equação 5.1 pode ser reescrita, substituindo a área da partícula primária pelo valor associado na equação 5.3 resultando na equação 5.4

$$G_i = G^\phi + N \cdot 8 \cdot \gamma_{\{101\}} \cdot C \cdot A_{\{101\}f} + 2 \cdot \gamma_{\{001\}} A_{\{001\}f} \quad (5.4)$$

Combinando-se as equações 5.2 e 5.4, a energia livre do processo de transformação de nanobastões em partículas por processo de fragmentação pode ser escrito pela equação 5.5:

$$\Delta G = 8 \cdot \gamma_{\{101\}} \cdot A_{\{101\}f} (1 - CN) + \gamma_{\{001\}} (2A_{\{001\}f} - A_{\{001\}TBB}) \quad (5.5)$$

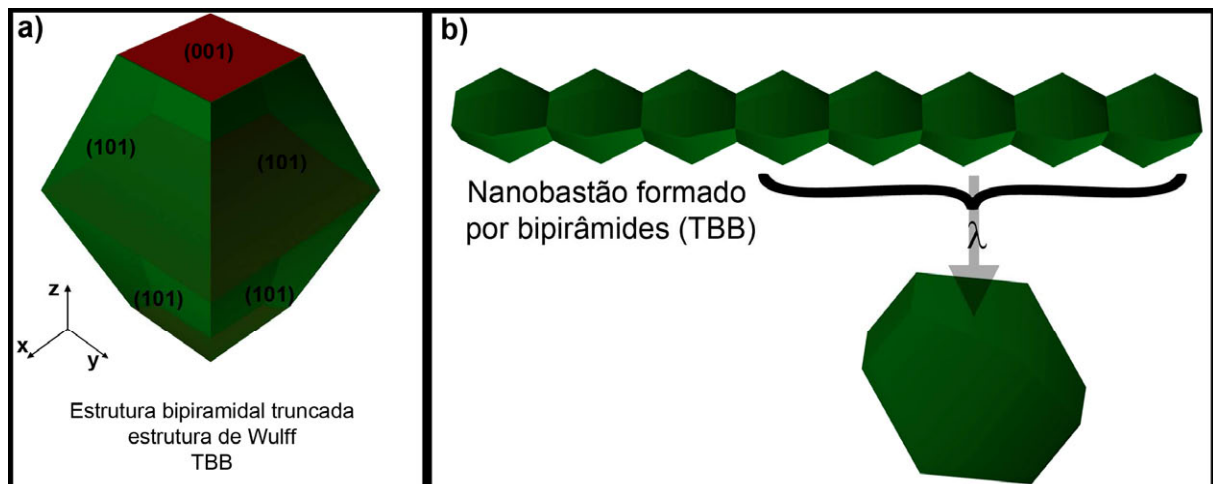


Figura 5. 10: Representação esquemática do processo de formação e desacoplamento das bipirâmide no processo morfológico evolutivo dos nanocristais de titânia anatase. a) Estrutura bipiramidal com duas faces expostas; b) processo de fragmentação em região do bastão com comprimento de perturbação  $\lambda$ .

Analisando a equação 5.5, o segundo termo da equação sempre será positivo, que sugere que a face {100} estabiliza a estrutura de bastão. Entretanto a área relacionada às faces {101} é dominante nas bipirâmides truncadas do  $\text{TiO}_2$ , indicando que o primeiro termo da equação possui o parâmetro determinante para

uma variação negativa na energia livre que leve a um processo de fragmentação. Então, para qualquer  $N > 1/C$  o processo será espontâneo ( $\Delta G < 0$ ), com fragmentação dos bastões e formação de nanopartículas facetadas. Nos resultados experimentais, o valor típico de C foi de 0,23. Este valor demanda um valor de  $N > 5$ , o que é observado nos nanobastões (Figura 5. 9).

Apesar da fragmentação, a forma das partículas primárias permanecem sem mudança com o tempo. Isso acontece, pois a morfologia de bipirâmides como mencionado é a forma mais estável termodinamicamente para o  $\text{TiO}_2$  anatase, sendo esse um aspecto crucial que impõe a condição para que o processo de instabilidade de Rayleigh ocorra, uma vez que outros mecanismos de redução de energia de superfícies como alteração morfológica já encontram-se limitados ao valor mínimo. Assim a fragmentação do bastão em partículas no sistema avaliado é a única rota para se alcançar um valor menor de energia.

A luz da análise estatística de distribuição de tamanho de partículas, da caracterização por HRTEM e da análise termodinâmica apresentada, o processo fenomenológico que explica a formação dos nanobastões e sua evolução para a síntese do  $\text{TiO}_2$  em ácido oléico, pode ser resumido esquematicamente na Figura 5. 11. Inicialmente a interação entre os nanocristais com tamanho entre 3 e 5 nm com a forma de Wulff do cristal segue por um processo de coalescência orientada, formando os nanobastões expondo predominantemente as faces {101}. Com o acréscimo no tempo de tratamento térmico, o processo de difusão superficial promove o transporte de massa na direção das extremidades do bastão, resultando em bastões com a estrutura de halteres. Este processo cinético (associado com a redução na área superficial específica) resulta na fragmentação dos bastões através de um mecanismo similar ao da instabilidade de Rayleigh, gerando partículas com estrutura de bipirâmides truncadas.



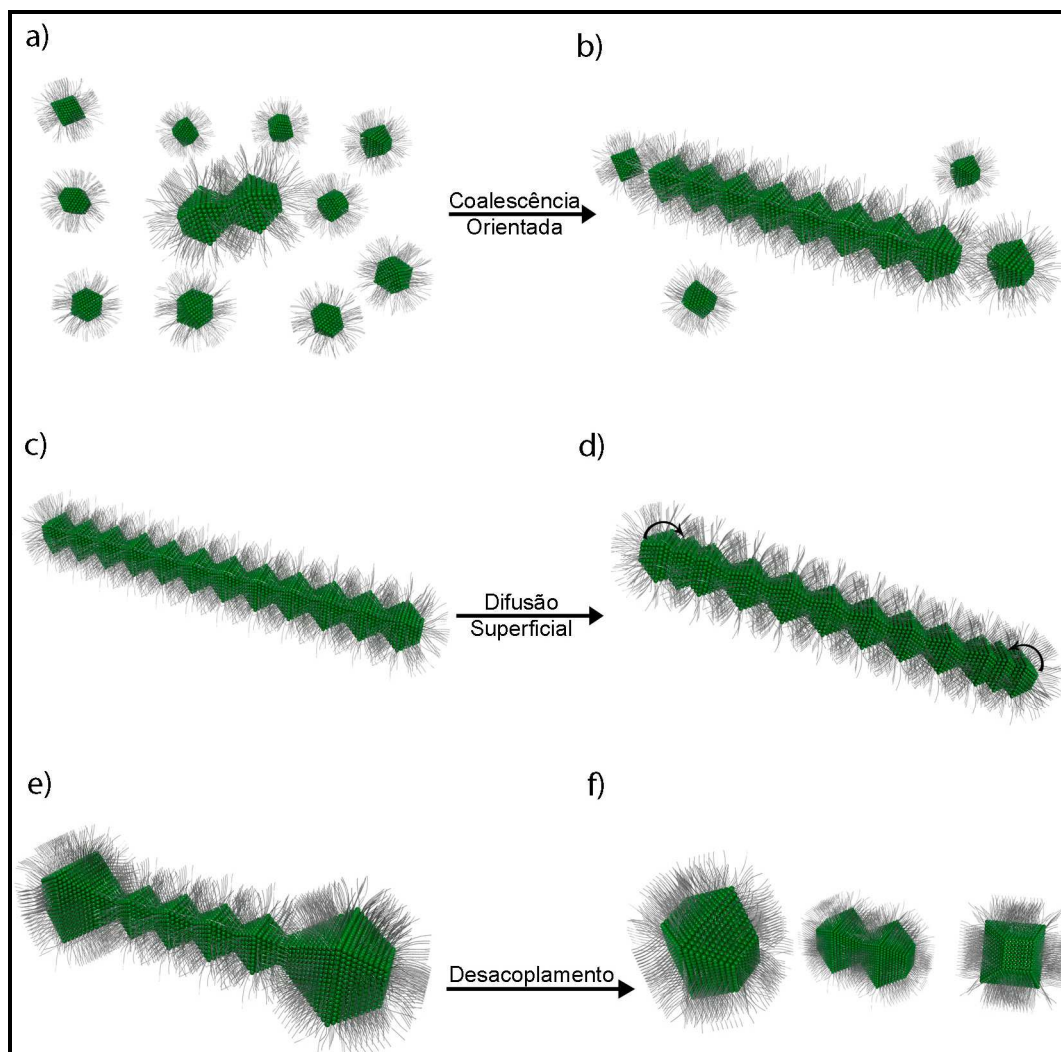


Figura 5. 11: Esquema fenomenológico do processo de evolução morfológica do  $\text{TiO}_2$  obtido em ácido oléico. (a / b) Crescimento do nanobastão por coalescência orientada. Cada nanobastão é formado por vários nanocristais de anatase em estrutura de bipirâmides truncadas acopladas. (c / d) formação dos nanobastões com morfologia de halteres que ocorre por processo de difusão superficial. (e / f) Fragmentação dos nanobastões através do fenômeno associado a instabilidade de Rayleigh com a formação de bipirâmides facetadas. Deve se observar que as faces expostas durante todo o processo permanecem as mesmas.

Devido ao fato de  $\text{TiO}_2$  ser um material com vasta aplicação e muito estudado, a literatura possui uma boa base de dados de energias de superfícies para a anatase calculadas por métodos *ab initio* de teoria do funcional de densidade<sup>82</sup>. Os dados teóricos fornecem uma fundamentação ainda mais sólida para o modelo proposto para difusão e desacoplamento de partículas. Com base no trabalho de Lazzeri e colaboradores<sup>82</sup>, tem-se a seguinte seqüência de energias

superficiais relativas para o  $\text{TiO}_2$ :  $\{101\} < \{100\} < \{001\}$  como descrito na Tabela 5. 2. Estas energias de superfície que levam ao formato de bipirâmide previsto pela teoria de Wulff para a anatase, expõe apenas as faces  $\{101\}$  e em menor proporção de área a face  $\{001\}$ , como observado experimentalmente. Naturalmente, espera-se que a energia de superfície seja maior para faces que apresentam maior densidade de átomos de Ti com coordenação cinco, sendo que em um cristal perfeito infinito tal valor é seis. Baseado nesta breve observação sobre energia das faces, espera-se que o processo de difusão superficial ocorra com átomos da face  $\{001\}$  que se deslocam para face  $\{101\}$ , reduzindo a concentração por área de átomos de Ti pentacoordenados. Este parâmetro energético define o sentido da difusão para a face  $\{101\}$ , controlando cineticamente a evolução morfológica das extremidades do nanobastões com estruturas do tipo halteres.

Tabela 5. 2: Energias superficiais em estruturas relaxadas calculadas com gradiente corrigido Perdew-Bruke-Ernzrhof (PBE) e aproximação de densidade local (LDA) para átomos de Ti pentacoordenados Ti(5) [adaptados a partir da referência <sup>82</sup>].

| Face cristalina | $E_{\text{PBE}}^{\text{rel}} / (\text{J/m}^2)$ | $E_{\text{LDA}}^{\text{rel}} / (\text{J/m}^2)$ | $n\text{Ti}(5) / (10^{-2} \text{ \AA}^{-2})$ |
|-----------------|--|--|--|
| $\{101\}$       | 0,49   | 0,84   | 5,1  |
| $\{100\}$       | 0,58   | 0,96   | 5,4  |
| $\{001\}$       | 0,98   | 1,38   | 7,0  |

Os resultados apresentados facilitam uma comparação entre o mecanismo de coalescência orientada, que promove a formação de nanobastões, com o processo de desacoplamento que resulta na fragmentação das estruturas. Ambos possuem a mesma força motriz termodinâmica, dada pela redução da área superficial, sendo que o mecanismo de coalescência orientada é controlado por processos de taxa de colisão e interação entre as partículas<sup>53; 79</sup>, enquanto que o desacoplamento é controlado pela difusão em estado sólido.

Em resumo, sob condições controladas de síntese utilizando um processo no qual adsorção seletiva de surfactante é evitada, observa-se que os nanobastões são formados por coalescência orientada e sofrem fragmentação em tempos longos de reação, resultando em cristais facetados. Este mecanismo pode

ser classificado como não clássico, sendo controlado pela minimização da energia de superfície. Assim, através de termodinâmica clássica pode se estabelecer os argumentos energéticos e geométricos que definem o desacoplamento e a morfologia final da partícula. Dessa forma, propõe-se que a coalescência, que leva a formação de estruturas anisotrópicas, é um mecanismo termodinamicamente favorável, porém possui limitações de estabilidade em função do tempo em condições de tratamento que possibilitem processos adicionais de redução de energia, como a instabilidade de Rayleigh descrita.

## 6. Automontagem de Nanocristais de Óxido de Zircônio

Os resultados apresentados anteriormente indicam que o crescimento unidirecional a partir de nanocristais é possível, porém o controle desse tipo de estrutura para obtenção de variadas morfologias é complexo. Aliado a isso, no capítulo anterior demonstrou-se a instabilidade termodinâmica de estruturas que crescem por controle cinético e que quando submetidas a processos de tratamento térmicos sofrem fragmentação, resultando em partículas com o formato previsto pela termodinâmica. Dentro do objetivo central do trabalho que se apóia no uso de nanopartículas para formação de entidades ordenadas de maiores dimensões, um processo atual e moderno na química é a obtenção de super-redes, utilizando nanocristais como unidades de formação do arranjo periódico. Seguindo o objetivo proposto, este terceiro e último capítulo de resultados discute a formação de super-redes com partículas de  $ZrO_2$ , controlando a formação do ordenamento através da interação do solvente com a camada orgânica ligada ao nanocristal.

Para a obtenção de arranjos ordenados de nanopartículas a partir de soluções coloidais, o controle das interações é primordial e decisivo<sup>20</sup>, sendo essas forças fortemente influenciadas pela superfície dos nanocristais. Assim, a funcionalização da superfície dos nanocristais pode atuar direcionando as interações entre solvente-nanocristal e nanocristal-nanocristal de forma a induzir o processo de agregação ordenada. O processo de formação de estruturas ordenadas a partir de nanopartículas não depende unicamente das forças de interações, mas alguns princípios básicos são requeridos para que a estrutura formada seja periódica. Como uma rede é composta por unidades repetidas, uma estreita distribuição de tamanho é requerida em processos de formação de redes utilizando nanopartículas como unidades básicas, ou seja, quanto mais monodispersos forem os nanocristais obtidos, maior será a facilidade de utilizá-los na formação de super-redes. No entanto, os métodos de síntese químicos atuais possuem ainda uma limitação que talvez nunca seja solucionada, que é a obtenção de nanocristais esféricos completamente monodispersos. Isso porque como será discutido mais detalhadamente a diante, é intrínseco de cristais a existências de facetas e, além disso, o crescimento pode levar a morfologias diferentes de esferas, o que não impossibilita, mas dificulta a formação de padrões ordenados. Dentro das rotas

químicas que permitem o controle morfológico e resulta em baixa dispersão de tamanho, a síntese de nanocristais inorgânicos em solventes orgânicos é a melhor alternativa. Nesta rota além do controle, os cristais formados normalmente estão funcionalizados pelo ligante orgânico utilizado como solvente da reação.

Assim, com o objetivo de obter nanocristais para formação de estruturas ordenadas, óxido de zircônio foi primeiramente sintetizado em ácido oléico. O material foi caracterizado por difração de raios-X, que indicou a formação da fase cristalina monoclinica para o material, como indexado na Figura 6. 1. O cálculo do domínio cristalino através da equação de Scherrer indica cristais da ordem de  $3,27 \pm 0,04$  nm. Naturalmente, por uma questão de estabilidade estrutural, a zircônia apresenta a fase tetragonal/cúbica para partículas com dimensões menores que  $30$  nm<sup>83; 84</sup>, exceto se a estrutura possuir uma morfologia alongada tipo bastonetes<sup>85; 86</sup>.

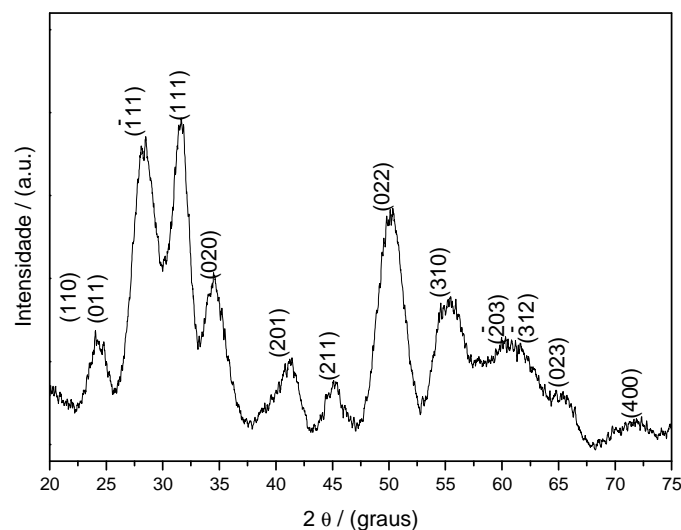


Figura 6. 1: Difratograma de raios-X do óxido de zircônio sintetizado em ácido oléico.

Como mencionado, para se obter estruturas ordenadas de nanocristais, unidades morfológicas isotrópicas com baixa distribuição de tamanho são desejáveis. Assim, para investigar a estrutura morfológica da zircônia obtida em ácido oléico o material foi analisado por TEM. A Figura 6. 2 apresenta imagens que confirmam a previsão obtida inicialmente a partir dos dados de difração de raios-X, na qual as estruturas possuem uma estrutura alongada com razão de aspecto significativamente distinta de 1.

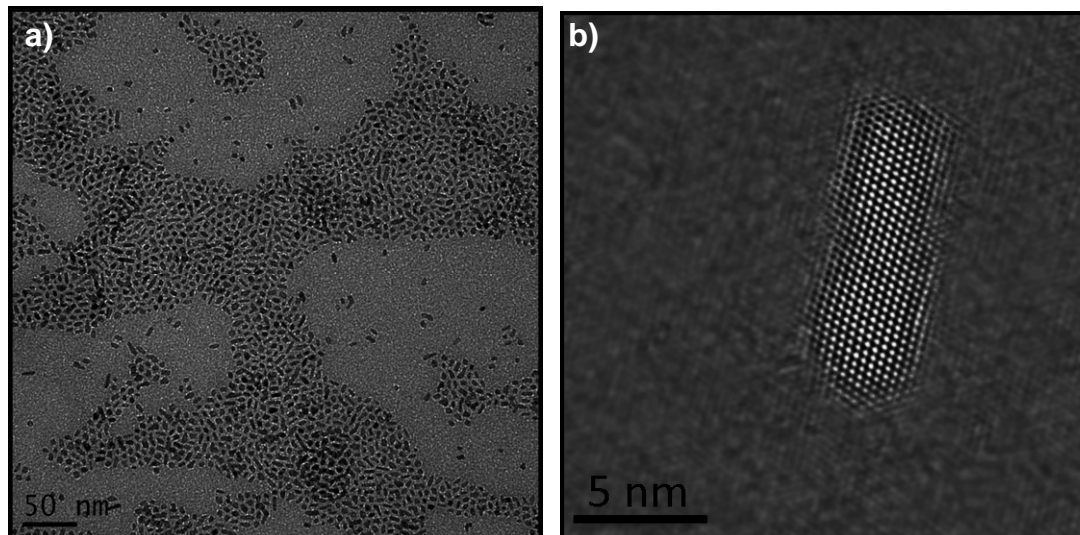


Figura 6. 2: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de  $ZrO_2$  sintetizada em ácido oléico a  $250^\circ C$  por 48 h. a) Visualização ampla dos cristais formados em imagem de baixa magnificação; b) Imagem de alta resolução de um nanocristal.

Cristais com estruturas anisotrópicas teoricamente podem ser ordenados<sup>87; 88</sup>, porém na prática essa tarefa ainda é um desafio enorme, onde os trabalhos atuais buscam compreender e dominar os princípios básicos, para ordenamentos de nanocristais com estruturas aproximadamente esféricas. Assim, uma alternativa é a obtenção do óxido de zircônio por rotas que favoreçam estruturas morfológicas esféricas. Neste sentido, sabe-se que a síntese utilizando álcool benzílico como solvente apresenta bons resultados para obtenção de cristais de  $ZrO_2$  aproximadamente isotrópicos<sup>25</sup>. Então, a zircônia foi sintetizada seguindo a rota em álcool benzílico resultando em nanocristais quase isotrópicos Figura 6. 3a, que se agregam formando, diretamente na síntese, estruturas ordenadas tridimensionalmente como apresentado na Figura 6. 3b. Esta abordagem para obtenção de estruturas tridimensionais formadas a partir do arranjo de nanopartículas foi recentemente descrito por Pinna e colaboradores<sup>89</sup>. Assim, desde que a síntese foi realizada em álcool benzílico e a estabilidade coloidal do benzoato é baixa no álcool, a capa funcionalizante de benzoato promove a formação de supercristais em solução por interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre os benzoatos quimicamente ligados a superfícies dos nanocristais.

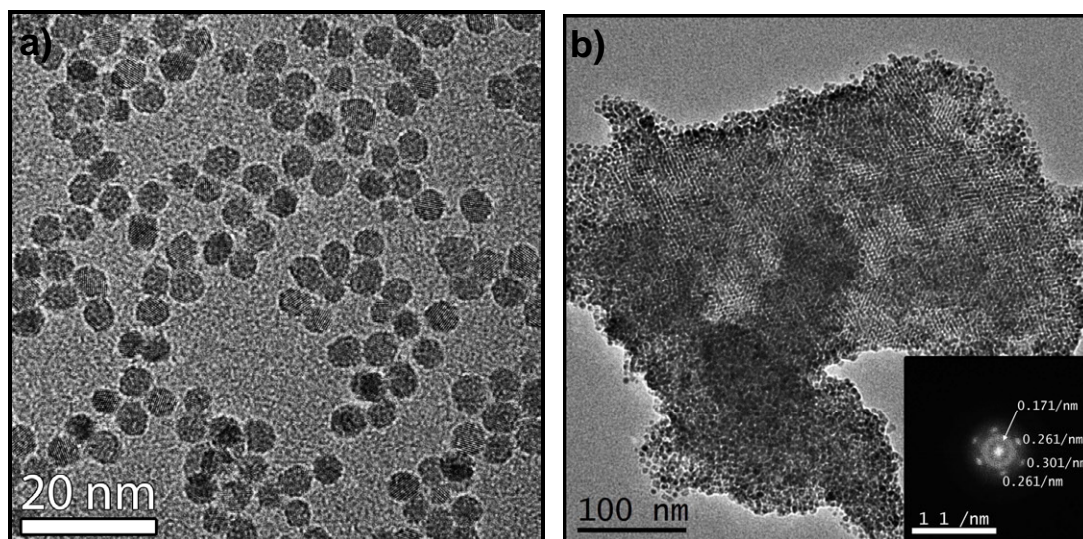


Figura 6. 3: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de  $ZrO_2$  obtidos na síntese em álcool benzílico. a) Imagem apresentando a morfologia típica das nanoestruturas obtidas; b) Arranjo periódico de nanocristais de  $ZrO_2$  mediado pelo solvente utilizado no sistema reacional. O inset representa a FFT da imagem no qual se evidencia o ordenamento periódico identificado como os spots. O halo posicionado a 0,171/nm associa-se a distância média entre os cristais (5.84 nm).

A obtenção de estruturas tridimensionais utilizando a rota de síntese em álcool benzílico é um processo que apresenta vantagens do ponto de vista de ocorrer em única etapa apresentando bons resultados, porém não permite controle sobre a morfologia, resultando em agregados nos quais os nanocristais estão ordenados em uma rede. Assim o método não possibilita o controle para a obtenção de estruturas desejáveis, como por exemplo, filmes finos. Objetivando um processo que resulte em um rápido ordenamento e controle sobre a estrutura, a camada orgânica da superfície formada por benzoato foi substituída por oleato utilizando uma etapa de tratamento solvotérmico adicional. Esse procedimento permite que se obtenha soluções coloidais estáveis em diferentes solventes, pois o oleato é um ligante versátil e ao ser transferido para o nanocristal compartilha suas propriedades com este. Assim, o benzoato foi substituído pelo oleato conferindo estabilidade ao colóide, como pode ser observado na Figura 6. 4.

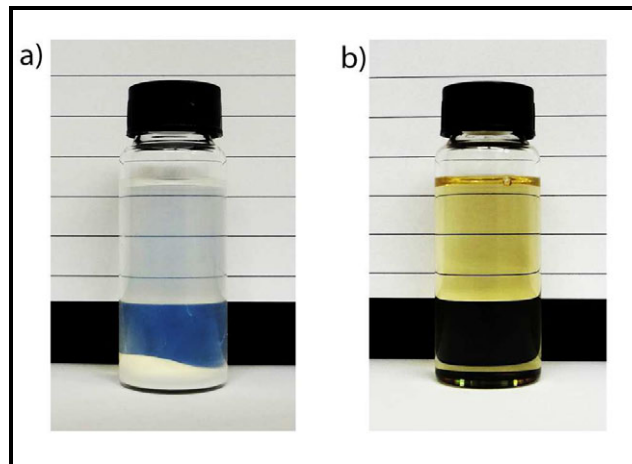


Figura 6. 4: Colóide contendo nanocristais de  $ZrO_2$  em tolueno. a) Dispersão coloidal em tolueno do óxido obtido na síntese através da rota do álcool benzílico; b) Solução coloidal em tolueno do óxido após processamento em ácido oléico conferindo estabilidade aos cristais.

Para caracterizar a efetiva troca do ligante na superfície dos nanocristais foi utilizado espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e análise termogravimétrica. Qualitativamente o espectro de FT-IR confirma os modos vibracionais associados ao ácido oléico após o tratamento para troca do ligante, como pode ser visualizado na Figura 6. 5a. Os principais modos que distinguem os diferentes ligantes são os modos vibracionais de  $C_{sp^2}$ -H do anel benzílico identificados para os números de onda 3087, 3063 e 3030 os quais não estão presentes após a substituição. Além desses modos, também se identificam vibrações C-O de carbono ligado a anel aromático a  $1020\text{ cm}^{-1}$  e bandas de deformações angular do grupo OH, indicando que mesmo após a lavagem ainda há a presença de álcool benzílico fisisorvido sobre o nanocristal, uma vez que sua ligação ao  $ZrO_2$  é feita através do oxigênio e portanto não deveria ser observada bandas associadas ao grupo químico OH. Após a substituição do ligante, o espectro de infravermelho identifica estiramentos  $C_{sp^3}$ -H que são bandas intensas nos números de ondas 2956, 2928, 2871 e  $2857\text{ cm}^{-1}$ <sup>90</sup>. Ainda, foi observado estiramento de carbonila ligeiramente deslocado para menores números de onde (C=O) em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , confirmando que o grupo carboxílico encontra-se ligado ao nanocristal<sup>90</sup>. Portanto qualitativamente a substituição é efetiva e pode ser confirmada por FT-IR.



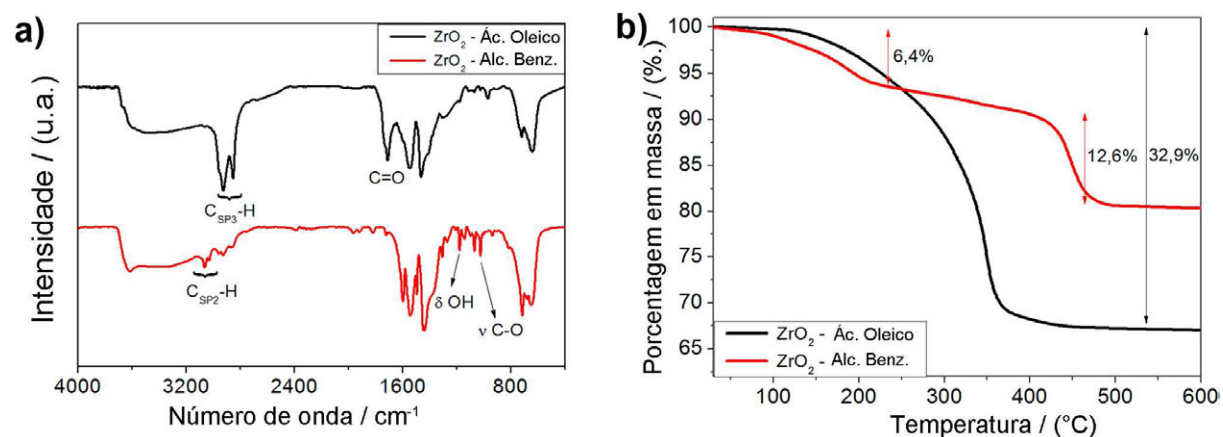


Figura 6. 5: Caracterização química da substituição do ligante benzoato após o tratamento térmico em ácido oléico. a) FT-IR indicando a alteração dos principais modos vibracionais associados ao benzoato e oleato que estão ligados a superfícies dos cristais; b) Análise termogravimétrica antes e após a substituição do ligante.

Para uma quantificação dos ligantes substituídos realizou-se análise termogravimétrica do material obtido na síntese em álcool e após a substituição do ligante por ácido oléico. O resultado de TGA na Figura 6. 5b fornece o percentual de orgânico que se mantêm ligado aos cristais após a lavagem. Como indicado no termograma, a amostra sintetizada apresenta dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio, associado a moléculas fissionadas de álcool benzílico que são eliminadas em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do álcool (205°C). Esse resultado justifica a observação de bandas OH presentes no espectro do óxido antes da troca do ligante. Mesmo após lavagens exaustivas essas moléculas de álcool benzílico se mantêm fissionadas a partícula devido às fortes interações  $\pi$ - $\pi$  dos anéis. Tal observação torna também coerente o resultado de auto-organização apresentado na Figura 6. 3b, no qual as partículas são ordenadas pelas fortes interações do anel que se sobrepõem a energia cinética, mesmo no sistema submetido a 230°C durante a síntese. Um segundo estágio de perda de massa ocorre, com taxa máxima a 450°C, durante a combustão do orgânico na atmosfera oxidativa de ar sintético. Neste estágio 12,6% de massa foi eliminado. Sabendo que a massa molar do ácido é 2,6 vezes maior que a massa do álcool, a eliminação de orgânico após a substituição foi significativamente maior. Assim a curva de perda de massa após a substituição do ligante apresentou eliminação de 32,9%, que se dividido por 2,6, resulta em 12,7, valor muito próximo ao determinado para o benzoato quimicamente ligado aos nanocristais. Este resultado além de confirmar a

substituição, dá suporte para afirmar que a troca do ligante ocorre nos mesmos sítios que inicialmente se tinha o benzoato, de forma que após o tratamento o cristal está apenas recoberto com moléculas de oleato.

Tratamentos térmicos adicionais, principalmente em temperaturas superiores as de síntese, podem levar a alterações morfológicas e estruturais induzindo o crescimento do nanocristais. Assim análises de difrações de raios-X foram utilizadas para caracterizar a fase cristalina e a dimensão do domínio de coerência cristalográfica, utilizando a equação de Scherrer<sup>91</sup>. O difratograma na Figura 6. 6 apresenta o padrão associado a fase cúbica em ambas as amostras. Utilizando a relação para cálculo do domínio cristalino medido em relação ao pico localizado em  $2\theta = 50,3^\circ$ , por não sofrer influência de intensidade de picos vizinhos, obtivesse exatamente o mesmo valor, considerando o erro associado ao ajuste. Os valores determinados foram  $5,69 \pm 0,03$  nm após a síntese no álcool e  $5,67 \pm 0,02$  nm após a troca do ligante.

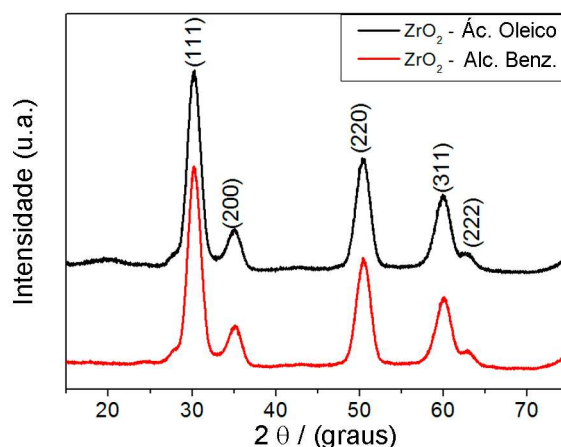


Figura 6. 6: Difratograma de raios-X da amostra como sintetizada ( $230^\circ\text{C}$ ) e após o tratamento térmico em ácido oléico ( $250^\circ\text{C}$ ) – Planos cristalinos indexados de acordo com PDF#49-1642.

Obtido sucesso na troca do ligante, estabilizando a solução coloidal e caracterizando a efetiva substituição, o requerimento seqüencial para o ordenamento é a determinação de forma, tamanho e distribuição relativa. A caracterização desses parâmetros é importante para se entender o processo de formação da rede através de automontagem, pois são determinantes para o arranjo periódico<sup>92</sup>. Assim, tamanho, distribuição relativa e forma foram avaliados através de

imagens de microscopia eletrônica de transmissão. A partir de imagens de campo claro, Figura 6. 7a, o tamanho dos nanocristais e sua distribuição relativa foram determinados. Visto que os cristais não são perfeitamente esféricos, por tal anisotropia, foi utilizado uma ajuste elipsoidal no qual se definiu o diâmetro transversal (maior eixo da elipse) como comprimento e o diâmetro conjugado (menor eixo da elipse) como a largura dos nanocristais. Os resultados analisados estatisticamente como descritos na Tabela 6. 1 e plotados na Figura 6. 7 b e c, indicam dois parâmetros que podem dificultar o processo de auto-organização, que são a ampla distribuição de tamanho relativos e a razão de aspecto diferente de 1.

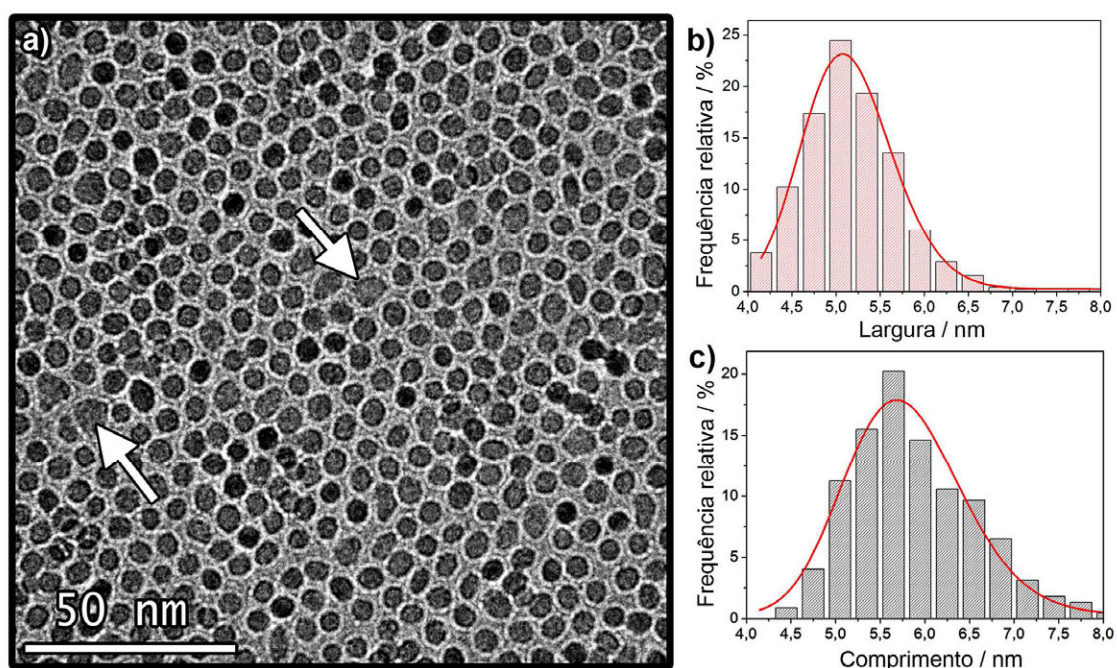


Figura 6. 7: Caracterização morfológica e de distribuição de tamanho para os nanocristais de  $ZrO_2$ . a) Microscopia eletrônica de campo claro dos nanocristais após a substituição do ligante por ácido oléico; b) Distribuição de largura dos nanocristais usando ajuste elipsoidal; c) Distribuição de comprimento dos nanocristais usando ajuste elipsoidal.

Tabela 6. 1: Parâmetros da análise estatística de distribuição de tamanho e do ajuste log-normal para os nanocristais de  $ZrO_2$ .

|                  | N total | Média | Desvio padrão | Ajuste log-normal<br>Posição central | Ajuste log-normal<br>Largura meia altura |
|------------------|---------|-------|---------------|--------------------------------------|--|
| Comprimento      | 458     | 5,96  | 0,85          | 5,77                                 | 1,60                                     |
| Largura          | 458     | 5,16  | 0,59          | 5,12                                 | 1,27                                     |
| Razão de aspecto | 458     | 1,16  | 0,16          | ---                                  | ---                                      |

Analisando-se apenas a desvio padrão relativo (RSD), de 16%, é pouco provável que o ordenamento dos nanocristais se estenda além de uma dezena de unidades. Se comparado com os ordenamentos de super-redes reportados o valor tradicionalmente mencionado para bons resultados de ordenamento são com RSD menores que 5%<sup>93</sup>. Mas, se deve considerar que a camada orgânica nos nanocristais não é analisada através da imagem de microscopia. Assim, se tomarmos como base os dados de TGA, no qual 32,9% da massa é oleato e sua densidade é 6,9 vezes menor que a zircônia cúbica, tem-se que a amostra é composta em volume por 77,4% de ácido oléico e 22,6% de zircônia. Desde que a cadeia orgânica do ácido oléico é moldável e pode se ajustar durante a evaporação do solvente, este efeito de conformação das cadeias orgânicas pode compensar a distribuição de tamanho e a razão de aspecto levando a um comportamento de empilhamento periódico. De fato, como pode ser observado na Figura 6. 7a uma separação de aproximadamente 2 nm é vista entre os nanocristais. Essa camada pode contrair ou expandir, ajustando a cadeia de forma a melhor preencher o espaço aumentando as interações de Van der Waals e formando o ordenamento. Esse efeito pode ser constatado na Figura 6. 7a para os nanocristais indicados com as setas, os quais possuem um tamanho duas vezes maior que a média e mesmo assim não causam a quebra do ordenamento, apenas inserem alguma discordância ao ordenamento em monocamada.

Num sistema em que os nanocristais são revestidos por uma camada orgânica ligada a superfície, este pode ser avaliado como uma espécie de compósito, no qual o material inorgânico dá sustentação estrutural e o material orgânico tem dois papéis importantes que são de mediar o ordenamento através da formação de soluções coloidais e compensar o espaçamento entre os nanocristais

que tem origem na distribuição de tamanho, no formato anisotrópico e nas facetas, de sistemas cristalinos. A propósito, métodos robustos para formação de super-redes, utilizando nanocristais, devem possuir algum mecanismo para compensar espaços entre as unidades formadoras da rede, pois a existência de facetas é intrínseca de sistemas cristalinos, devido à energia de superfície envolvida na formação do cristal. Como previsto pela teoria de Wulff para a formação de cristais, em condições de equilíbrio termodinâmico, a minimização da energia será atingida de forma que certos planos tenham exposição preferencial em relação a outros, resultando em estruturas facetadas com algum grau de anisotropia.

O facetamento dos nanocristais de  $ZrO_2$  foi avaliado através de imagem de alta resolução por microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM), simulando a estrutura tridimensional a partir da imagem, conforme apresenta a Figura 6. 8. A razão de aspecto da estrutura tridimensional foi de 1,06. Portanto, o valor observado nas imagens de TEM é um efeito de anisotropia do próprio cristal obtido na síntese.

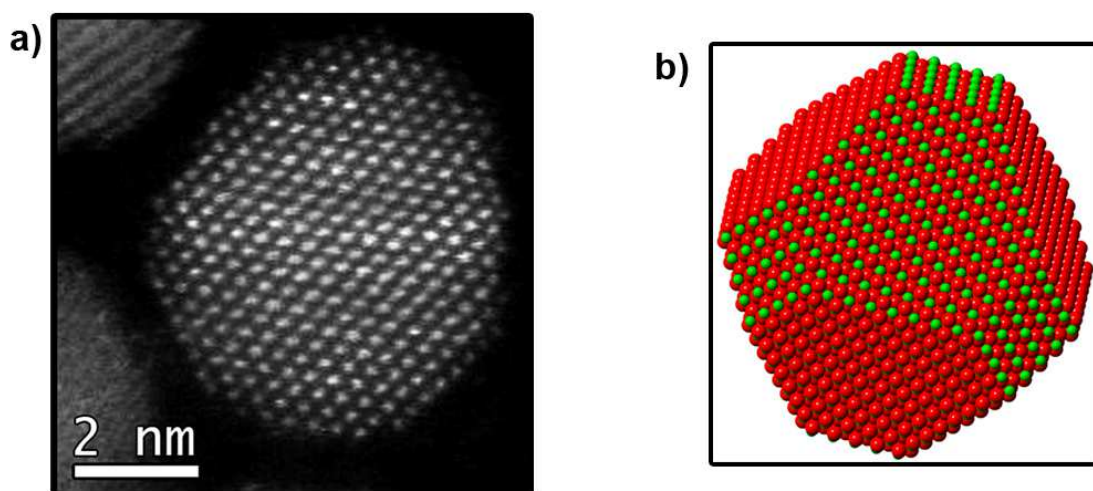


Figura 6. 8: Avaliação de forma dos cristais e o facetamento. a) Imagem de alta resolução (HRSTEM); b) Simulação tridimensional do cristal visualizado em a.

Sendo o oleato um ligante versátil, solúvel em diferentes solventes orgânicos, três destes foram usados para preparação de soluções coloidais com concentrações controladas para uso nos processo de automontagem sobre filmes de carbono amorfo suportados em tela de cobre, utilizada como porta amostra para análise em microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 6. 9 a - c apresenta as

imagens de TEM para a deposição em monocamada das soluções coloidais utilizando como solvente clorofórmio, tolueno e hexano. Como os solventes possuem diferentes polaridades, estes interagem de forma distinta com o oleato, e assim, a separação entre os cristais será diferente. Para analisar o parâmetro de separação entre os cristais foi determinado o perfil de intensidade ao longo de linhas de ordenamento dos nanocristais depositados em monocamadas e a este perfil foi feito um ajuste senoidal, no qual o comprimento da onda indica a separação centro-centro dos cristais.

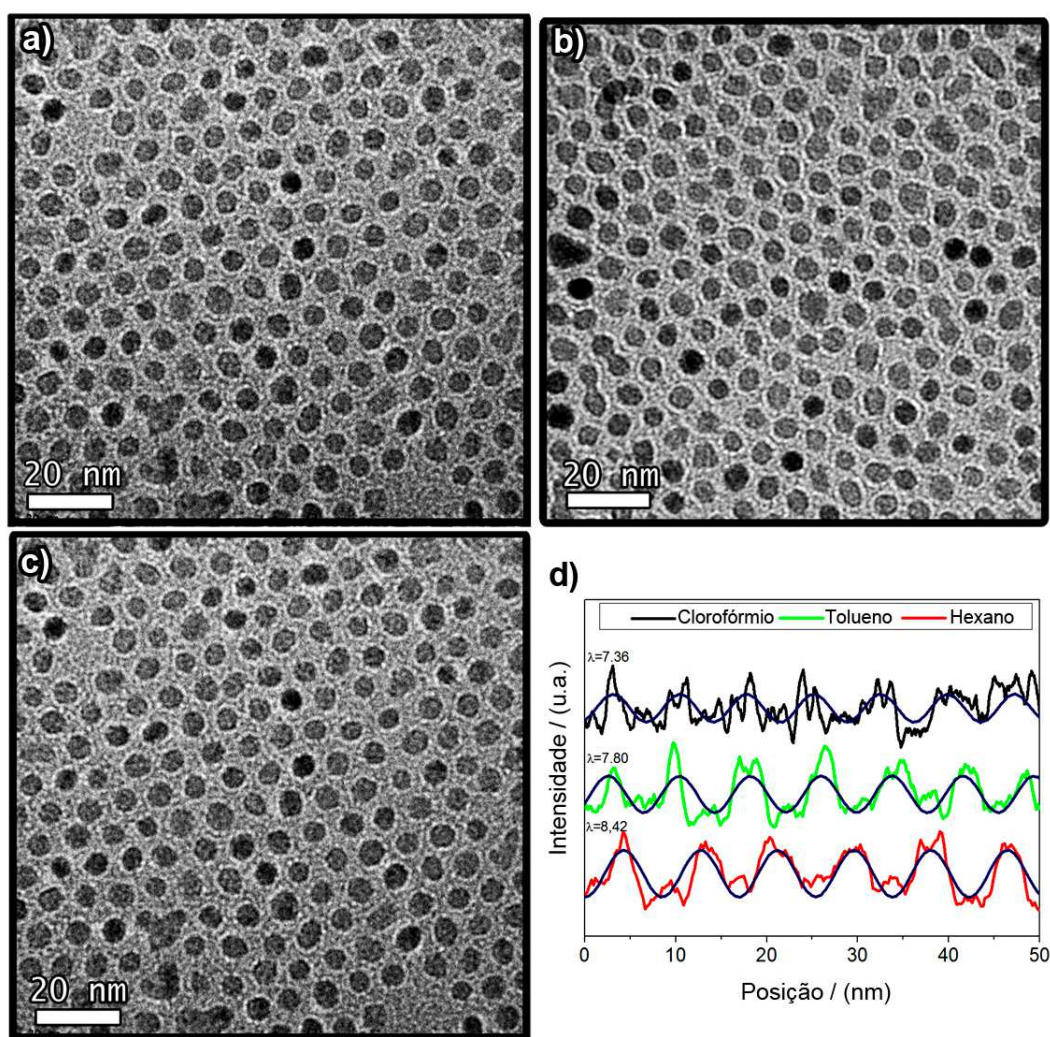


Figura 6. 9: Dependência da separação intercristais para os diferentes solventes após a deposição da solução coloidal sobre suportes de carbono amorfo formando monocamadas nanocristais. a) Clorofórmio; b)Tolueno; c) Hexano; d) Perfil de intensidade nas imagens de microscopia com ajuste senoidal nos diferentes solventes.

Na Figura 6. 9d estão representados os perfis em linha e o ajuste para um pequeno conjunto de nanocristais. Como pode ser visualizado no ajuste, uma menor separação entre os nanocristais, i.e., menor comprimento de onda, é observada para a amostra que utiliza clorofórmio como solvente da solução coloidal. Este resultado permite sugerir que o aumento da polaridade leva a uma menor interação entre o oleato e o solvente. Para um valor mais preciso, a análise do ajuste senoidal em perfil de intensidade foi realizada para a separação de pelo menos 100 nanocristais e o valor médio está descrito na Tabela 6. 2.

Tabela 6. 2: Separação média entre cristais obtida a partir do perfil de intensidade em linha para pelo menos 100 cristais utilizando ajuste matemático senoidal a partir de imagens de transmissão para deposições em monocamadas para os diferentes solventes.

| Solvente<br>(polaridade) | Distância<br>intercristal/ nm | Desvio padrão /nm | Raio hidrodinâmico/ nm |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------|
| Clorofórmio<br>(1,04D)   | 7,64                          | 0,38              | 9,1 ± 0,2              |
| Tolueno<br>(0,36D)       | 8,16                          | 0,81              | 11,6 ± 0,2             |
| Hexano<br>(0,00D)        | 8,67                          | 0,89              | 29,9 ± 1,5             |

A partir do resultado de separação entre os nanocristais, propõe-se que o aumento da polaridade do solvente causa uma compressão do oleato sobre a superfície do nanocristal, como uma espécie de enovelamento da estrutura. Como conseqüência, o formato do conjunto aproxima-se de uma esfera, enquanto em solvente apolar como o hexano a cadeia orgânica se mantém estendida aumentando a separação intercristal. A Figura 6. 10 representa esquematicamente as estruturas para o hexano e clorofórmio.

Para certificar que o efeito de enovelamento do orgânico é uma conseqüência da interação com o solvente e não ocorre durante o processo de evaporação deste, foram feitas medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS). A partir das medidas de DLS obteve-se o raio hidrodinâmico dos nanocristais nos diferentes solventes, como apresentado na Tabela 6. 2. Conforme descrito na tabela

o raio hidrodinâmico no clorofórmio é o mais próximo do valor observado por TEM e estimado a partir dos difratogramas. E como proposto a partir do ajustes senoidais, quanto menor a polaridade mais estendida se encontra a cadeia orgânica. No hexano a interação do solvente com o oleato forma uma rede de interação de curto alcance elevando significativamente o valor do raio hidrodinâmico comparado ao valor associado ao diâmetro médio do nanocristal mais a camada orgânica que seria de 13,2 nm, com as cadeias completamente estendidas. Assim, os resultados associados de ajuste da separação intercrystal e de raio hidrodinâmico permitem inferir que o efeito do solvente vai além da estabilização do colóide, resultando em alterações na estrutura dos ordenamentos após a eliminação do solvente.

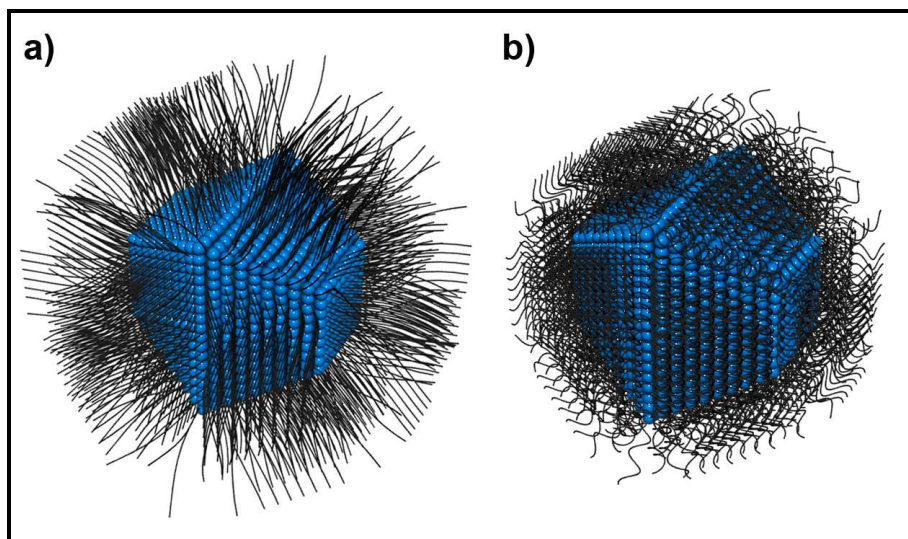


Figura 6. 10: Representação esquemática da estrutura orgânica ligada à superfície dos nanocristais em solventes com diferentes polaridades. a) Hexano; b) Clorofórmio.

A influência marcante do solvente reflete diretamente no ordenamento dos nanocristais e isso pode ser visualizado em imagens de baixa magnificação como apresentada na Figura 6. 11. Em um grau de análise mais detalhista, a interação do solvente causa alteração no volume excluído, que deve ser considerado no processo de empacotamento. Em hexano, o solvente tem amplo acesso para penetrar na camada orgânica, resultando em menor volume excluído se comparado ao clorofórmio. Como consequência desse feito, uma maior retração ocorrer durante a evaporação do solvente quebrando o ordenamento.



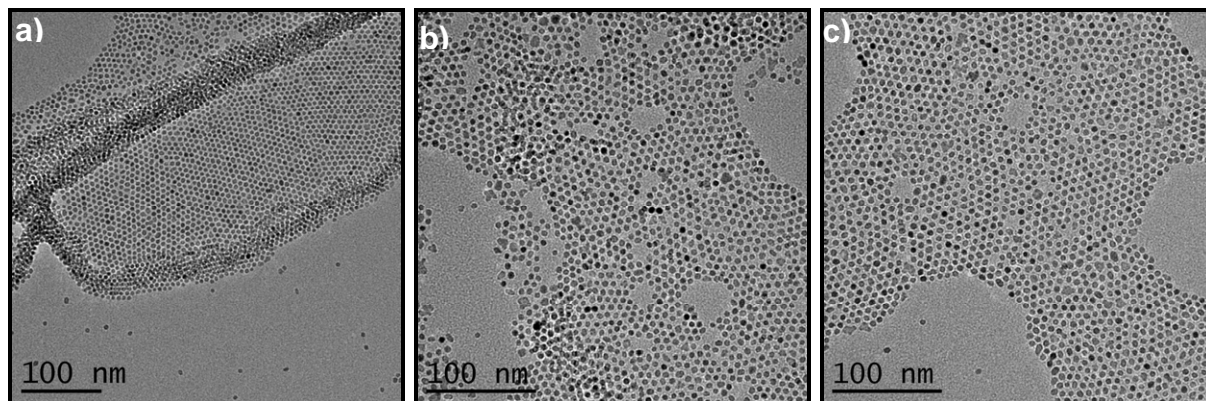


Figura 6. 11: Efeito do solvente no ordenamento de nanocristais em estruturas de monocamadas utilizando diferentes solventes no preparo da solução coloidal. a) Clorofórmio; b) Tolueno; c) Hexano.

Buscando controlar o número de camadas e atingir amplas áreas de ordenamento durante a evaporação do solvente em curto intervalo de tempo um conjunto de experimentos variando a velocidade de emersão do filme e concentração de nanopartículas foi realizado. Nestes, duas velocidades de emersão e duas concentrações foram utilizadas e os filmes obtidos analisados por TEM. A partir das imagens um nítida tendência de ordenamento nas amostras preparadas com clorofórmio foi observada. Para resumir o conjunto de dados as imagens foram avaliadas circundando as áreas de ordenamento monocristalino, independente do número de camadas, e o valor do semiperímetro dos domínios cristalinos foi relacionado como descrito na Tabela 6. 3. Aumentando a concentração e a velocidade de emersão, estruturas em multicamadas foram obtidas. A observação mais importante do experimento é a qualidade superior e dimensão dos domínios obtidos com a solução coloidal obtida com o clorofórmio, quando comparado com os outros solventes, conforme mostra a Tabela 6. 3. Portanto, a partir dos resultados discutidos é possível propor que a interação solvente-camada orgânica pode compensar o facetamento dos nanocristais, reparando o formato destes e aproximando estes cristais a esferas rígidas.

Tabela 6. 3: Dimensão do semiperímetro de domínios cristalinos formado pelos nanocristais obtidos por processo de *dip coating* utilizando diferentes velocidades e concentrações nas soluções coloidais de três solventes orgânicos com diferentes polaridades (valores em nm).

| Velocidade/<br>(mm/min)<br>Concentração/<br>(NCs/ mL) | Clorofórmio |       | Tolueno |      | Hexano |      |
|---|-------------|-------|---------|------|--------|------|
|   | 4           | 63    | 4       | 63   | 4      | 63   |
| $9,4 \times 10^{15}$                                  | 63,2        | 118,7 | 55,6    | 51,4 | 47,1   | 69,1 |
| $3,8 \times 10^{16}$                                  | 121,6       | 133,2 | 52,3    | 49,6 | 43,7   | 46,2 |

A partir dos resultados em clorofórmio, parâmetros foram ajustados para se atingir o controle na preparação de filmes estruturados em mono, bi e multicamadas, formando as super-redes estruturadas. Assim, com baixa concentração de nanopartículas e menor velocidade de deposição, filmes em monocamadas com empacotamento hexagonal foram obtidos como representado na Figura 6. 12a. Esse tipo de empacotamento é típico em modelo de esferas rígidas, maximizando assim a ocupação do espaço no plano. Quando aumenta-se a concentração, o empilhamento de duas camadas é alcançado, como indica a Figura 6. 12b. Neste caso, a deposição da segunda camada de nanocristais segue o mesmo arranjo da primeira camada, deslocada de 0,5 do raio da unidade de formação do empilhamento, tal que as partículas são posicionadas na intersecção de três nanocristais da primeira camada. A partir de 3 camadas, para o modelo de esfera rígida, há duas formas de se arranjar a estrutura: uma que as unidades estão posicionadas diretamente acima da primeira camada levando ao empacotamento hexagonal compacto (HCP) e outra forma é seguindo o deslocamento de 0,5 unidade em relação a primeira camada, na mesma direção mas em sentido oposto ao da segunda camada. Neste caso, resultando em empacotamento cúbico de face centrada (FCC). Dessa forma a partir da terceira camada pode-se definir o arranjo cristalino tridimensional da estrutura formada. Assim, a estrutura obtida em multicamadas, Figura 6. 12c, foi avaliada em termos do ordenamento. Na amostra, difração de elétrons com alta constante de câmara foi utilizada identificando o padrão típico para o óxido de zircônio cúbico, como indexado Figura 6. 12d. Quando utilizado a menor constante de câmara possível, no equipamento, o padrão obtido foi

de um arranjo hexagonal de spot. A indexação dos mesmos indicou uma distância interplanar de 7,69 nm com ângulo entre estes de 60°, que pode ser associado tanto a um padrão de difração da rede FCC como HCP em eixos de zona [111] ou [0001], respectivamente. Assim, analisando a imagem de TEM e apenas a difração de elétrons em um único eixo de zona é impossível definir entre os dois arranjos cristalinos. Naturalmente, o modelo de esferas rígidas irá seguir o empacotamento de menor energia, e a camada orgânica ligada aos cristais que definem as interações que irá distinguir entre um empacotamento em rede FCC e HCP, uma vez que a ocupação de espaço para ambas é o mesmo.

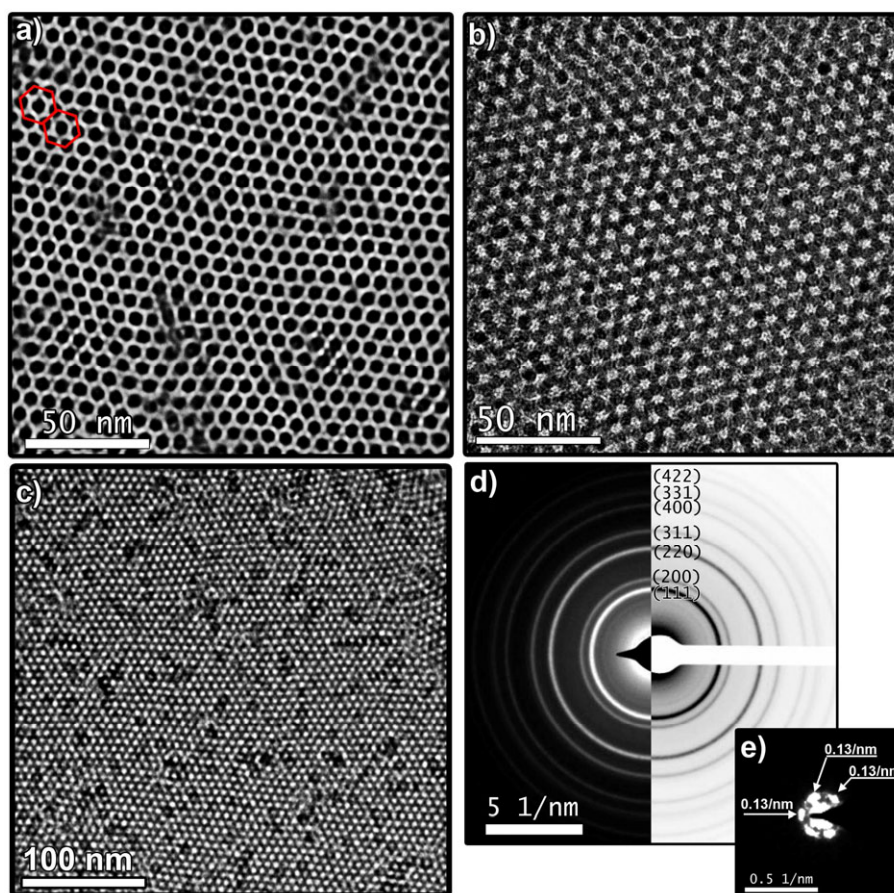


Figura 6. 12: Deposição controlada de mono e multicamadas. a) Monocamada obtida utilizando concentração de  $9,4 \times 10^{15}$  NCs/mL e velocidade de emersão de 4 mm/min; b) Bicamada ordenada obtida com  $3,8 \times 10^{16}$  NCs/mL e velocidade de emersão de 63 mm/min; c) Super-rede formada por multicamadas obtida com solução coloidal de concentração  $3,8 \times 10^{17}$  NCs/mL e velocidade de emersão de 63 mm/min; d) Difração de elétrons de área selecionada da rede de cristais utilizando elevada constante de câmara; e) Difração de elétrons em área selecionada (imagem c) obtida com baixa constante de câmara.

Para uma efetiva distinção entre o arranjo cristalino resultante do empilhamento, análises por difração de raios-X de baixo ângulo foi utilizada. O resultado apresentado Figura 6. 13, mostra os halos da difração em baixo ângulo, que se associa a rede cristalina formada pelo nanocristais. Integrando a imagem radialmente se obtém o gráfico de intensidade em função do ângulo de difração, como apresentado na Figura 6. 13b. Uma deconvolução dos picos identificados na difração, identificados na Figura 6. 13c, indicam a formação de um arranjo FCC no qual a célula unitária possui parâmetro de rede 11,25 nm. Os planos que resulta na interação construtiva da onda difratada estão indexados no gráfico. Assim o padrão observado por SAED, apresentada na Figura 6. 12e, refere-se a um arranjo cúbico visualizado através do eixo de zona [111].

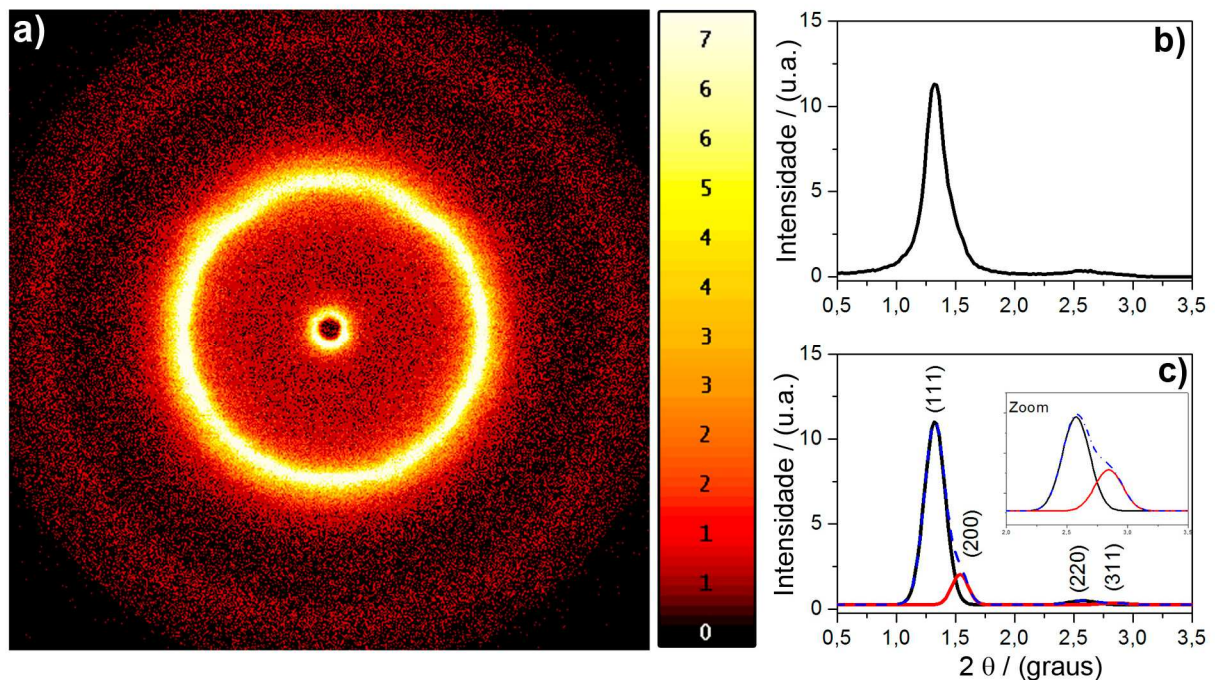


Figura 6. 13: Difração de raios-X em baixo angulo para amostras de NCs de  $ZrO_2$  obtida a partir da evaporação de clorofórmio. a) Padrão de difração bidimensional obtido por SAXS; b) Integral radial da imagem obtida a partir da difração; c) deconvolução da difração de raios-X em baixo ângulo, indexada para um arranjo FCC.

Utilizando concentração constante de  $3,8 \times 10^{16}$  NCs/mL e alterando a velocidade de emersão, filmes em regiões amplas foram avaliados. Através da velocidade de emersão o número de camadas pode ser controlado, podendo ser

monocamada em baixa velocidade e multicamadas em velocidades maiores, como apresentado na Figura 6. 14. O efeito de diferentes números de camadas pode ser associado à espessura de líquido e do processo de automontagem. Em elevadas velocidades de emersão um aumento na espessura do líquido sobre o suporte é obtido. Como consequência, um maior número de nanocristais é empilhado levando a formação de multicamadas. Dos resultados apresentados na Figura 6. 14 deve-se destacar o caráter policristalino observado pelas transformadas de Fourier (FFT), indicadas na Figura 6. 14 b-c e e-f. Em áreas amplas, a observação de policristalinidade pode ser decorrente do elevado valor do desvio padrão relativo, que insere discordâncias ao longo da rede, conduzindo o sistema a formar um novo domínio a partir de determinado nível de alterações do ordenamento. Além disso, o não controle da taxa de evaporação pode afetar consideravelmente o tipo e a qualidade do ordenamento.

Em resumo, os resultados de automontagem utilizando nanocristais de  $ZrO_2$  mostram que alterações de solventes podem favorecer o ordenamento de nanoestruturas para formação de super-redes. Assim, estratégias efetivas baseadas no controle de interações solvente-camada funcionalizante permitem a obtenção de estruturas em mono e multicamadas. A isso, se soma o aspecto que mais distingue o processo descrito que é a rápida formação da rede sem controle da atmosfera, o que contrasta com os processos usuais<sup>94</sup>. Dessa forma, através do controle de interação pela mudança de polaridade do solvente, a camada orgânica pode ser moldada sobre nanocristais, possibilitando a formação de super-redes, com base em modelo de esferas rígidas, mesmo quando uma significativa distribuição de tamanho e razão de aspecto diferente de um estiverem presentes na amostra.

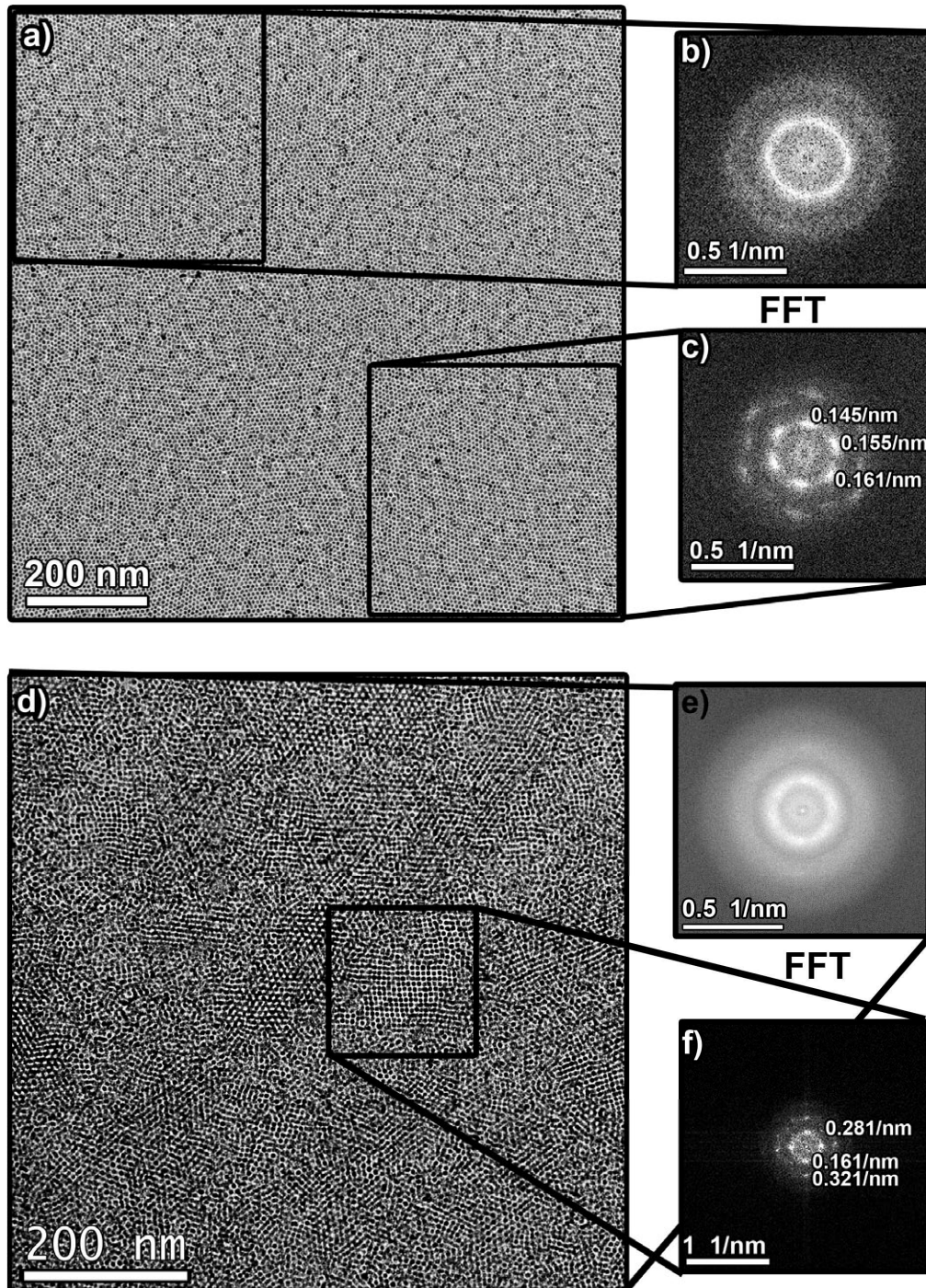


Figura 6. 14: Arranjo policristalino obtido com solução de concentração  $3,8 \times 10^{16}$  NCs/mL em diferentes velocidades de emersão. a) Deposição em monocamada utilizando velocidade de emersão de 4 mm/min; b) FFT de área selecionada com diferentes domínios cristalinos; c) FFT de área selecionada monocristalina da imagem a; d) Deposição em multicamadas utilizando velocidade de emersão de 63 mm/min; e) FFT a partir de toda a imagem d; f) FFT de área selecionada monocristalina.

## 7. Conclusões

A partir do controle do estado coloidal é possível criar condições favoráveis para a atuação de mecanismos de crescimento anisotrópico. Dessa forma, demonstrou-se o crescimento de nanobastões de CGO através do mecanismo de coalescência orientada em condições de estado coloidal fracamente floculado. Nesta condição, a redução na temperatura de tratamento privilegiou a atuação de forças atrativas que conduzem o crescimento orientado, em contraste com o domínio cinético que em elevadas temperaturas limita a agregação orientada a poucas unidades primárias. Em sínteses em meio orgânico, o estado floculado tem papel primordial na formação das nanopartículas, tal que o favorecimento desta condição intensifica o mecanismo de coalescência dos *clusters*, dando a estes condições de ultrapassar a barreira energética para formação de cristais termodinamicamente estáveis.

Utilizando uma rota de síntese controlada por solvente, processos de dessorção seletiva de surfactante foram evitados, de modo que nanobastões de óxido de titânio foram formados através do mecanismo de coalescência orientada de nanocristais. Termodinamicamente, estas estruturas não são estáveis, e sob condições de tratamento solvotérmico, cristais anisotrópicos tendem a sofrer fragmentação, resultando em cristais com morfologia prevista pela construção de Wulff. Este processo segue o princípio de minimização de energia superficial tal que sua descrição baseada no fenômeno da instabilidade de Rayleigh possibilitou estabelecer parâmetros energéticos e geométricos para a fragmentação.

O efeito da instabilidade de estruturas anisotrópicas sugere que alternativas além de tratamento solvotérmico devem ser exploradas para a formação de estruturas utilizando nanocristais. Neste sentido, o estudo da formação de super-redes demonstrou que estratégias baseadas na interação solvente-funcionalizante do nanocristal se mostraram efetiva para formação de filmes ordenados em mono e multicamadas. Esse controle é coordenado pela interação de solvente de maior polaridade com a cadeia orgânica, de forma que o envelhecimento da estrutura do funcionalizante molda a partícula possibilitando que o ordenamento siga o princípio do modelo aplicado a esferas rígidas.

O conjunto de resultados permite concluir que a habilidade de controlar a organização de nanocristais em estruturas maiores depende crucialmente da habilidade de entender e dominar as interações interpartículas.

## 8. Referências:

- 1 [\[HTTP://WWW.NANO.GOV/ABOUT-NNI/WHAT/FUNDING\]](http://www.nano.gov/about-NNI/what/funding). Acessado em 29/10/2012.
- 2 HAYOUN, R.; WHITAKER, K. M.; GAMELIN, D. R.; MAYER, J. M. Electron Transfer Between Colloidal ZnO Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. **133**, 4228-4231 2011.
- 3 MUN, S.; CHEN, Y.; KIM, J. Cellulose-titanium dioxide-multiwalled carbon nanotube hybrid nanocomposite and its ammonia gas sensing properties at room temperature. *Sensors and Actuators B-Chemical*. **171**, 1186-1191 2012.
- 4 CUI, Y.; LIEBER, C. M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. *Science*. **291**, 851-853 2001.
- 5 FERRARI, M. Beyond drug delivery. *Nature Nanotechnology*. **3**, 131-132 2008.
- 6 FAHLMAN, B. D. *Materials Chemistry*. Springer, 2007.
- 7 MARKOV, I. V. *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. World Scientific, 2003.
- 8 LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. Springer, 2011.
- 9 YUK, J. M.; PARK, J.; ERCIUS, P.; KIM, K.; HELLEBUSCH, D. J.; CROMMIE, M. F.; LEE, J. Y.; ZETTL, A.; ALIVISATOS, A. P. High-Resolution EM of Colloidal Nanocrystal Growth Using Graphene Liquid Cells. *Science*. **336**, 61-64 2012.
- 10 DOBRUSHIN, R. L.; KOTECKÝ, R.; SHLOSMAN, S. *Wulff Construction: A Global Shape from Local Interaction*. American Mathematical Society, 1992.
- 11 POLLEUX, J.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M. Ligand and solvent effects in the nonaqueous synthesis of highly ordered anisotropic tungsten oxide nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*. **16**, 3969-3975 2006.
- 12 WU, W.; XIAO, X. H.; ZHANG, S. F.; ZHOU, J. A.; FAN, L. X.; REN, F.; JIANG, C. Z. Large-Scale and Controlled Synthesis of Iron Oxide Magnetic Short Nanotubes: Shape Evolution, Growth Mechanism, and Magnetic Properties. *Journal of Physical Chemistry C*. **114**, 16092-16103 2010.
- 13 MOTT, D.; GALKOWSKI, J.; WANG, L. Y.; LUO, J.; ZHONG, C. J. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles. *Langmuir*. **23**, 5740-5745 2007.
- 14 NG, C. H. B.; FAN, W. Y. Shape evolution of Cu<sub>2</sub>O nanostructures via kinetic and thermodynamic controlled growth. *Journal of Physical Chemistry B*. **110**, 20801-20807 2006.
- 15 GONZALO-JUAN, I.; MCBRIDE, J. R.; DICKERSON, J. H. Ligand-mediated shape control in the solvothermal synthesis of titanium dioxide nanospheres, nanorods and nanowires. *Nanoscale*. **3**, 3799-3804 2011.
- 16 JUN, Y. W.; CHOI, J. S.; CHEON, J. Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes. *Angewandte Chemie-International Edition*. **45**, 3414-3439 2006.



- 17 MARIA SOLEDAD FERNANDEZ, J. L. A. *Biom mineralization: from Paleontology to Materials Science*. Universitaria, 2007.
- 18 CÖELFEN, H. *Mesocrystals and nonclassical crystallization*. Wiley, 2008.
- 19 COLFEN, H.; ANTONIETTI, M. Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. *Angewandte Chemie-International Edition*. **44**, 5576-5591 2005.
- 20 BISHOP, K. J. M.; WILMER, C. E.; SOH, S.; GRZYBOWSKI, B. A. Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. *Small*. **5**, 1600-1630 2009.
- 21 GAO, Y.; TANG, Z. Y. Design and Application of Inorganic Nanoparticle Superstructures: Current Status and Future challenges. *Small*. **7**, 2133-2146 2011.
- 22 MACFARLANE, R. J.; LEE, B.; JONES, M. R.; HARRIS, N.; SCHATZ, G. C.; MIRKIN, C. A. Nanoparticle Superlattice Engineering with DNA. *Science*. **334**, 204-208 2011.
- 23 NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. *Metal oxide nanoparticles in organic solvents : synthesis, formation, assembly and application*. Heidelberg ; New York: Springer, 2009. xiii, 215 p.
- 24 JOO, J.; KWON, S. G.; YU, T.; CHO, M.; LEE, J.; YOON, J.; HYEON, T. Large-scale synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli. *Journal of Physical Chemistry B*. **109**, 15297-15302 2005.
- 25 GARNWEITNER, G.; GOLDENBERG, L. M.; SAKHNO, O. V.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M.; STUMPE, J. Large-scale synthesis of organophilic zirconia nanoparticles and their application in organic-inorganic nanocomposites for efficient volume holography. *Small*. **3**, 1626-1632 2007.
- 26 CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. 2d. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1978. xii, 555 p.
- 27 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. New York: Plenum Press, 1996. xxvii, 729 p.
- 28 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005. x, 502 p.
- 29 HAINES, P. J.; ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN). *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. xiii, 220 p.
- 30 GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L. C.; MICHAEL, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 2007.
- 31 HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded*. Taylor & Francis, 1997.
- 32 HUNTER, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press, 1981.

- 33 OZAWA, M. Role of cerium–zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution: A short review. *Journal of Alloys and Compounds*. **275–277**, 886-890 1998.
- 34 ABANADES, S.; FLAMANT, G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*. **80**, 1611-1623 2006.
- 35 KHODADADI, A.; MOHAJERZADEH, S. S.; MORTAZAVI, Y.; MIRI, A. M. Cerium oxide/SnO<sub>2</sub>-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **80**, 267-271 2001.
- 36 IZU, N.; SHIN, W.; MATSUBARA, I.; MURAYAMA, N. Kinetic behavior of resistive oxygen sensor using cerium oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **100**, 411-416 2004.
- 37 RICCARDI, C. S.; LIMA, R. C.; DOS SANTOS, M. L.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Preparation of CeO<sub>2</sub> by a simple microwave-hydrothermal method. *Solid State Ionics*. **180**, 288-291 2009.
- 38 ROGOW, D. L.; SWANSON, C. H.; OLIVER, A. G.; OLIVER, S. R. J. Two Related Gadolinium Aquo Carbonate 2-D and 3-D Structures and Their Thermal, Spectroscopic, and Paramagnetic Properties. *Inorganic Chemistry*. **48**, 1533-1541 2009.
- 39 LI, C.; SAKATA, Y.; ARAI, T.; DOMEN, K.; MARUYA, K. I.; ONISHI, T. Adsorption of Carbon-Monoxide and Carbon-Dioxide on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy .2. Formation of Formate Species on Partially Reduced CeO<sub>2</sub> at Room-Temperature. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*. **85**, 1451-1461 1989.
- 40 LI, C.; SAKATA, Y.; ARAI, T.; DOMEN, K.; MARUYA, K.; ONISHI, T. Carbon-Monoxide and Carbon-Dioxide Adsorption on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy .1. Formation of Carbonate Species on Dehydroxylated CeO<sub>2</sub> at Room-Temperature. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*. **85**, 929-943 1989.
- 41 CALLISTER, W. D. *CIENCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - UMA INTRODUÇÃO*. LTC, 2008.
- 42 D'ALFONSO, A. J.; FREITAG, B.; KLENOV, D.; ALLEN, L. J. Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy. *Physical Review B*. **81**, 2010.
- 43 EGERTON, R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Reports on Progress in Physics*. **72**, 2009.
- 44 STROPPIA, D. G.; ZAGONEL, L. F.; MONTORO, L. A.; LEITE, E. R.; RAMIREZ, A. J. High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy (HRSTEM) Techniques: High-Resolution Imaging and Spectroscopy Side by Side. *Chemphyschem*. **13**, 437-443 2012.
- 45 MALIS, T.; CHENG, S. C.; EGERTON, R. F. Eels Log-Ratio Technique for Specimen-Thickness Measurement in the Tem. *Journal of Electron Microscopy Technique*. **8**, 193-200 1988.
- 46 EGERTON, R. F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Plenum Press, 1996.
- 47 LI, Z. P.; MORI, T.; AUCHTERLONIE, G. J.; ZOU, J.; DRENNAN, J. Direct evidence of dopant segregation in Gd-doped ceria. *Applied Physics Letters*. **98**, 2011.

- 48 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. 2nd. New York: Springer, 2008. 4 v. (lxii, 760 p.)
- 49 BABU, S.; THANNEERU, R.; INERBAEV, T.; DAY, R.; MASUNOV, A. E.; SCHULTE, A.; SEAL, S. Dopant-mediated oxygen vacancy tuning in ceria nanoparticles. *Nanotechnology*. **20**, 2009.
- 50 OU, D. R.; MORI, T.; YE, F.; ZOU, J.; AUCHTERLONIE, G.; DRENNAN, J. Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model. *Physical Review B*. **77**, 2008.
- 51 LEWIS, J. A. Colloidal processing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. **83**, 2341-2359 2000.
- 52 PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science*. **281**, 969-971 1998.
- 53 RIBEIRO, C.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; LEITE, E. R. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. *Chemphyschem*. **6**, 690-696 2005.
- 54 ZHANG, J.; HUANG, F.; LIN, Z. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale*. **2**, 18-34 2010.
- 55 O'BRIEN, S. P.; REDL, F. X. J.; CHOA, K. S.; MURRAY, C. B. Nanocrystals as artificial atoms in the assembly of multicomponent systems that mimic zintl phases: Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. **226**, U719-U719 2003.
- 56 LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. *Chemical Physics*. **328**, 229-235 2006.
- 57 YUWONO, V. M.; BURROWS, N. D.; SOLTIS, J. A.; PENN, R. L. Oriented Aggregation: Formation and Transformation of Mesocrystal Intermediates Revealed. *Journal of the American Chemical Society*. **132**, 2163-+ 2010.
- 58 RIBEIRO, C.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Oriented attachment mechanism in anisotropic nanocrystals: A "polymerization" approach. *Chemphyschem*. **7**, 664-670 2006.
- 59 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular And Surface Forces*. Academic Press, 2010.
- 60 ALIMOHAMMADI, M.; FICHTHORN, K. A. Molecular Dynamics Simulation of the Aggregation of Titanium Dioxide Nanocrystals: Preferential Alignment. *Nano Letters*. **9**, 4198-4203 2009.
- 61 BUTT, H. J.; KAPPL, M. *Surface and Interfacial Forces*. John Wiley & Sons, 2010.
- 62 ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*. Elsevier Science, 2011.
- 63 PARSEGIAN, V. A.; NINHAM, B. W. Temperature-Dependent van der Waals Forces. *Biophysical Journal*. **10**, 664-674 1970.
- 64 BERGSTROM, L. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*. **70**, 125-169 1997.

- 65 TANG, Z. Y.; KOTOV, N. A.; GIERSIG, M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science*. **297**, 237-240 2002.
- 66 TANG, Z. Y.; ZHANG, Z. L.; WANG, Y.; GLOTZER, S. C.; KOTOV, N. A. Self-assembly of CdTe nanocrystals into free-floating sheets. *Science*. **314**, 274-278 2006.
- 67 GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. *Crystal Growth & Design*. **8**, 384-386 2008.
- 68 WEBBER, D. H.; BRUTCHEY, R. L. Ligand Exchange on Colloidal CdSe Nanocrystals Using Thermally Labile tert-Butylthiol for Improved Photocurrent in Nanocrystal Films. *Journal of the American Chemical Society*. **134**, 1085-1092 2012.
- 69 JUN, Y. W.; CASULA, M. F.; SIM, J. H.; KIM, S. Y.; CHEON, J.; ALIVISATOS, A. P. Surfactant-assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. **125**, 15981-15985 2003.
- 70 POLLEUX, J.; PINNA, N.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M. Ligand-directed assembly of preformed titania nanocrystals into highly anisotropic nanostructures. *Advanced Materials*. **16**, 436-+ 2004.
- 71 DA SILVA, R. O.; GONCALVES, R. H.; STROPPIA, D. G.; RAMIREZ, A. J.; LEITE, E. R. Synthesis of recrystallized anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals with Wulff shape assisted by oriented attachment. *Nanoscale*. **3**, 1910-1916 2011.
- 72 DALMASCHIO, C. J.; LEITE, E. R. Detachment Induced by Rayleigh-Instability in Metal Oxide Nanorods: Insights from TiO<sub>2</sub>. *Crystal Growth & Design*. **12**, 3668-3674 2012.
- 73 PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. **63**, 1549-1557 1999.
- 74 BANFIELD, J. F.; WELCH, S. A.; ZHANG, H. Z.; EBERT, T. T.; PENN, R. L. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science*. **289**, 751-754 2000.
- 75 RIBEIRO, C.; VILA, C.; STROPPIA, D. B.; MASTELARO, V. R.; BETTINI, J.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO<sub>2</sub> phase. *Journal of Physical Chemistry C*. **111**, 5871-5875 2007.
- 76 HAYNES, W. M.; LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. Taylor & Francis Group, 2010.
- 77 LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*. **109**, 20842-20846 2005.
- 78 GONZALEZ, E.; ARBIOL, J.; PUNTES, V. F. Carving at the Nanoscale: Sequential Galvanic Exchange and Kirkendall Growth at Room Temperature. *Science*. **334**, 1377-1380 2011.

- 79 DALMASCHIO, C. J.; RIBEIRO, C.; LEITE, E. R. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. *Nanoscale*. **2**, 2336-2345 2010.
- 80 KARIM, S.; TOIMIL-MOLARES, M. E.; ENSINGER, W.; BALOGH, A. G.; CORNELIUS, T. W.; KHAN, E. U.; NEUMANN, R. Influence of crystallinity on the Rayleigh instability of gold nanowires. *Journal of Physics D-Applied Physics*. **40**, 3767-3770 2007.
- 81 NICHOLS, F. A.; MULLINS, W. W. Surface- (Interface-) and Volume-Diffusion Contributions to Morphological Changes Driven by Capillarity. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*. **233**, 1840-& 1965.
- 82 LAZZERI, M.; VITTADINI, A.; SELLONI, A. Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces. *Physical Review B*. **63**, 2001.
- 83 MIZUNO, M.; SASAKI, Y.; LEE, S.; KATAKURA, H. High-yield sol-gel synthesis of well-dispersed, colorless ZrO<sub>2</sub> nanocrystals. *Langmuir*. **22**, 7137-7140 2006.
- 84 BALDINOZZI, G.; SIMEONE, D.; GOSSET, D.; DUTHEIL, M. Neutron diffraction study of the size-induced tetragonal to monoclinic phase transition in zirconia nanocrystals. *Physical Review Letters*. **90**, 2003.
- 85 GUO, G. Y.; CHEN, Y. L. A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia. *Journal of Solid State Chemistry*. **178**, 1675-1682 2005.
- 86 ARANTES, T. M.; MAMBRINI, G. P.; STROPPA, D. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; RAMIREZ, A. J.; CAMARGO, E. R. Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process. *Journal of Nanoparticle Research*. **12**, 3105-3110 2010.
- 87 BIAN, K. F.; CHOI, J. J.; KAUSHIK, A.; CLANCY, P.; SMILGIES, D. M.; HANRATH, T. Shape-Anisotropy Driven Symmetry Transformations in Nanocrystal Superlattice Polymorphs. *Acs Nano*. **5**, 2815-2823 2011.
- 88 DAMASCENO, P. F.; ENGEL, M.; GLOTZER, S. C. Predictive Self-Assembly of Polyhedra into Complex Structures. *Science*. **337**, 453-457 2012.
- 89 PUCCI, A.; WILLINGER, M. G.; LIU, F.; ZENG, X. B.; REBUTTINI, V.; CLAVEL, G.; BAI, X.; UNGAR, G.; PINNA, N. One-Step Synthesis and Self-Assembly of Metal Oxide Nanoparticles into 3D Superlattices. *Acs Nano*. **6**, 4382-4391 2012.
- 90 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, 2005.
- 91 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. Prentice Hall, 2001.
- 92 CADEMARTIRI, L.; BISHOP, K. J. M.; SNYDER, P. W.; OZIN, G. A. Using shape for self-assembly. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*. **370**, 2824-2847 2012.
- 93 HUANG, Y. J.; KIM, D. H. Synthesis and Self-Assembly of Highly Monodispersed Quasispherical Gold Nanoparticles. *Langmuir*. **27**, 13861-13867 2011.

- <sup>94</sup> BODNARCHUK, M. I.; KOVALENKO, M. V.; HEISS, W.; TALAPIN, D. V. Energetic and Entropic Contributions to Self-Assembly of Binary Nanocrystal Superlattices: Temperature as the Structure-Directing Factor. *Journal of the American Chemical Society*. **132**, 11967-11977 2010.

## **9. Apêndices**

# Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism

Cleocir José Dalmaschio,<sup>a</sup> Caue Ribeiro<sup>b</sup> and Edson Roberto Leite<sup>\*a</sup>

Received 24th May 2010, Accepted 15th July 2010

DOI: 10.1039/c0nr00338g

In the last five years, several excellent reviews about oriented attachment (OA) have evidenced the advances achieved in this research area, detailing the growth mechanism and the kinetic models. The main focus of this review is to examine the dependence of the OA mechanism on the colloidal state and to demonstrate how the colloidal state modifies the OA mechanism. Basically, we can define two main possible approaches to achieve self-organization or mutual orientation of adjacent nanocrystals. One is the effective collision of particles with mutual orientation controlled by the number of collisions. This type of growth occurs in a well dispersed colloidal suspension and results in a statistical growth process. The second way is through coalescence induced by particle rotation. This mechanism must be dominant in a weakly flocculated colloidal state in which there is significant interaction among particles. This type of process leads to the formation of complex structures.

## 1. Introduction

In the last two decades, the study and development of nanomaterials has made impressive progress, particularly in the chemical synthesis of inorganic nanocrystals *via* the colloidal process.<sup>1</sup> This chemical approach allows nanocrystals with different sizes and morphologies to be obtained, as shown in Fig. 1a–b. Nanocrystals are not merely objects of nanoscale dimensions. Rather, nanocrystals are complex objects, as illustrated in Fig. 1c. We can observe that one of the constituents of an inorganic nanocrystal is a nanoparticle (with dimensions of 1 to 100 nm), with a single crystallographic domain. Moreover, due to their large proportion of surface atoms, nanocrystals

present different types of organic and/or inorganic compounds or chemically or physically adsorbed ions. The presence of these compounds on the surface of nanocrystals is very important in controlling their size and shape, as well as in stabilizing and functionalizing the material.<sup>1,2</sup> Another important point to be considered is the fact that during the genesis of nanocrystals by a colloidal approach, a phase-separation process takes place, which is generally associated with a nucleation and growth process.<sup>3–5</sup> For didactic purposes, the nucleation and growth process can be divided into five steps, as illustrated in Fig. 2. The first step consists of the reaction of suitable precursors (monomers), which results in the desirable compound (*i.e.*, metal atoms, a semiconductor or an oxide compound, for example). This compound will interact (step II), resulting in a cluster or monomer growth process. The growth mechanism that promotes the growth of the cluster is not yet established and steps I and II are reversible. When the cluster grows to a critical size (step III), the process becomes irreversible (thermodynamics condition) and

<sup>a</sup>Chemistry Department, Federal University of São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil. E-mail: edson.leite@pq.cnpq.br; Tel: +55.16.3351.9567

<sup>b</sup>EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, 13569-970 São Carlos, SP, Brazil



Cleocir José Dalmaschio

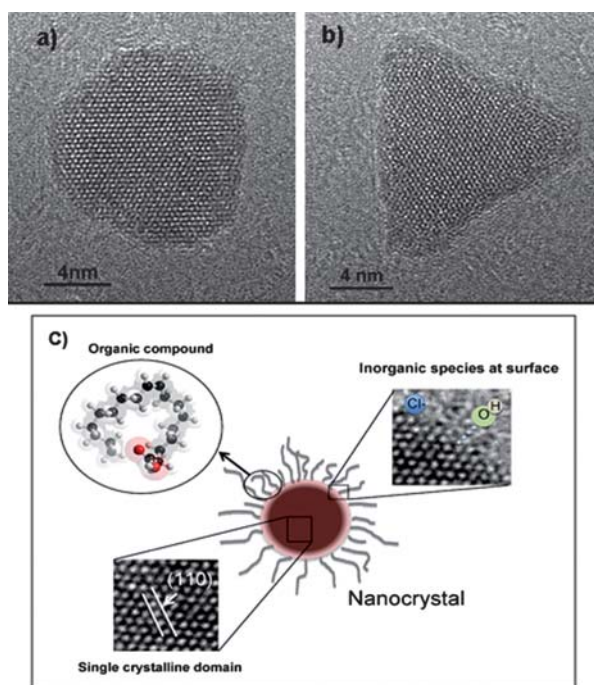
*Cleocir José Dalmaschio was born in 1983. He received his BSc degree in chemistry from the Federal University of Viçosa in 2006. Afterwards he joined the Chemistry Post-Graduation program at the Federal University of São Carlos (UFSCar), receiving his MSc degree in Physical Chemistry in 2008 under the supervision of Prof. Edson Roberto Leite. He is currently a doctoral candidate, in Physical Chemistry at UFSCar, researching the mechanisms and kinetics of oriented attachment.*



Caue Ribeiro

*Caue Ribeiro received his PhD in Physical Chemistry from the Federal University of São Carlos in 2005. After a period in the private sector, he joined the Brazilian Agricultural Research Corporation (Embrapa) as a full researcher, in the Agricultural Instrumentation Center in 2007. His primary research interests include the development of synthesis routes to produce heterogeneous catalysts (mainly inorganic nanoparticles) for water decontamination, investigation of the formation and crystallization mechanisms in nanoparticles and interactions of inorganic nanoparticles with plants and soil.*





**Fig. 1** a) and b) High-magnification HRTEM images of magnetite nanocrystals with different morphologies. c) Schematic representation of a nanocrystal formed from an inorganic nanocrystal with an organic/inorganic compound bonded to its surface.

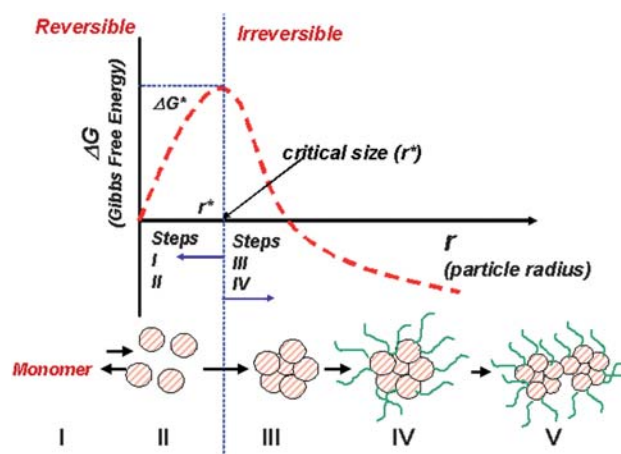
crystal size can be controlled with the aid of stabilizers (step IV). To a first approximation, the shape of the crystal is controlled by energetic arguments (this is a thermodynamic condition). In fact, the cluster will grow in a geometric arrangement in order to minimize the surface energy. In general, the Wulff construction is an interesting way to predict the shape of a nanocrystal.<sup>6,7</sup> In this step, one can interfere in the process by promoting, for instance, the preferential adsorption/desorption of a stabilizer, resulting in



**Edson Roberto Leite**

*Professor Edson Roberto Leite was born in 1965. He received his PhD in Material Science and Engineering in 1993 from the Materials Science and Engineering Department at the Federal University of São Carlos (with Prof. José Arana Varela). In 1998, he worked as visiting professor in the Materials Science and Engineering Department, Lehigh University. Currently, he is professor in the Chemistry Department, of the Federal University of São Carlos (Brazil). His research*

*interest include the design and synthesis of nanostructured materials, fundamental research related to the nucleation and growth kinetics of nanocrystals and materials characterization by electron microscopy.*



**Fig. 2** Schematic diagram of the nucleation and growth process showing the five steps and the dependence of the Gibbs free energy ( $G$ ) on the crystal size. Below a critical radius ( $r^*$ ), a reversible process occurs; for  $r > r^*$  the process becomes irreversible.

an anisotropic crystal.<sup>1,2,8</sup> In fact, the size and shape of the nanocrystal can be controlled using a suitable combination of stabilizers and solvents. This process takes place in a kinetic condition. The last step (step V) consists of the interaction of the nanocrystals formed in step IV in order to produce larger structures. This nanocrystal-based self-assembly process is governed by particle–particle and particle–solvent interactions. In this step, the formation of an agglomerate (disordered assembly) of nanocrystals or even the formation of mesocrystals (mesoscopically structured crystals) may occur.<sup>9</sup> Needless to say, the above described process is ideal. One of the major obstacles to achieving good control of the colloidal synthesis of nanocrystals is to separate the nucleation events from the growth process.

Based on this analysis, it is clear that the synthesis of a nanocrystal is not a simple task, because it requires control over the chemical composition and the purity, size, size distribution and shape of the crystallographic phase, as well as the chemical functionality of the nanocrystal surface.<sup>1,2,5</sup> Today, the development of synthetic routes to produce nanocrystals with controlled size, size distribution and shape is directly correlated with the ability to control the nucleation and growth process.<sup>1,2,5,10</sup>

Detailed investigations of the growth process of nanocrystals in the colloidal state and an understanding of the parameters that affect crystal growth and shape development are fundamental to tailoring new types of nanostructured functional materials or even for the development of chemical protocols that allow for the processing of nanocrystals with high yield and reproducibility. The classical crystal growth mechanism, called the theory of Ostwald ripening (OR), is generally used to explain the crystal-growth process, in which the larger particles grow to the detriment of the smaller particles. The driving force of this process is the fact that the solubility of the particle ( $S$ ) is related to its size, which can be described by the Ostwald–Freundlich equation:

$$S = S_0 \exp(4\gamma_{SL}V_m/RTd) \quad (1)$$

where  $S_0$  is the solubility of the flat surface,  $\gamma_{SL}$  is the solid–liquid interfacial energy,  $V_m$  is the molar volume of the solid phase,  $R$  is

the gas constant,  $d$  is the particle diameter and  $T$  is the absolute temperature. The kinetic model for the OR mechanism, which is known as the Lifshitz, Slyozov and Wagner (LSW) model,<sup>11,12</sup> predicts a power-law kinetic equation whose exponents are related to the coarsening mechanism. For instance, the diffusion-limited growth process presents an exponent  $n = \frac{1}{3}$ , for time dependence. In recent years, several studies have found that the OR mechanism cannot offer a good explanation for the growth process of nanocrystals in colloidal dispersions.<sup>13–15</sup> The main reasons for this lack of concordance between the OR model and experimental observations are: a) The fact that the model is based on an equilibrium condition between the solubilization and precipitation process (based on the Ostwald–Freundlich equation); b) The very low solubility of some inorganic compounds, even on the nanoscale; c) The formation of nanostructures with complex shapes and the presence of defects in the nanocrystals, *e.g.*, dislocations and planar defects. These facts strongly suggest that another growth mechanism may be acting during the synthesis of nanocrystals *via* the colloidal approach.

In the late 20th century, Penn and Banfield identified an important crystal growth mechanism in nanoparticles in colloidal dispersions. They called this new mechanism “oriented attachment (OA)” or “oriented aggregation”,<sup>13–15</sup> The name adopted by the scientific community was OA. This mechanism is based on the spontaneous self-organization of adjacent nanocrystals, resulting in growth by the coalescence of solid particles that share a common crystallographic orientation. Nanocrystal growth *via* the OA mechanism generally leads to the formation of anisotropic nanocrystals and particles of irregular shapes,<sup>13–17</sup> as well as nanocrystals with defects.<sup>15</sup> Today, OA is a well established mechanism, which has been identified as the predominant growth mechanism during the synthesis or hydrothermal/solvothermal treatment of several materials.<sup>16,17</sup>

One of the characteristics of the OA mechanism not found in the OR mechanism is the presence of a solid–solid interface

between the nanocrystals, indicating that the growth process begins only after contact is established between particles, as schematically illustrated in Fig. 3. A consequence of this characteristic is the strong dependence of the OA growth process on the colloidal state.

Three different colloidal states<sup>18</sup> can be defined, as illustrated in Fig. 4. In the dispersed state, the particles (or phase) in the suspension repel one another. In this state, the dominant potential energy among the particles is repulsive interaction. In weakly and strongly flocculated states, attractive interactions dominate the potential energy, and the difference between these states is the volume fraction of the dispersed phase. In the weakly flocculated state, particles aggregate in clusters or agglomerates in suspension at a volume fraction of particles ( $\phi$ ) below the gel point. In this case, it is possible to define an equilibrium separation distance between agglomerates or particles. In the strongly flocculated state,  $\phi$  is higher than the gel point, resulting in a network of touching particles. In this state, strong sedimentation and phase separation is observed.

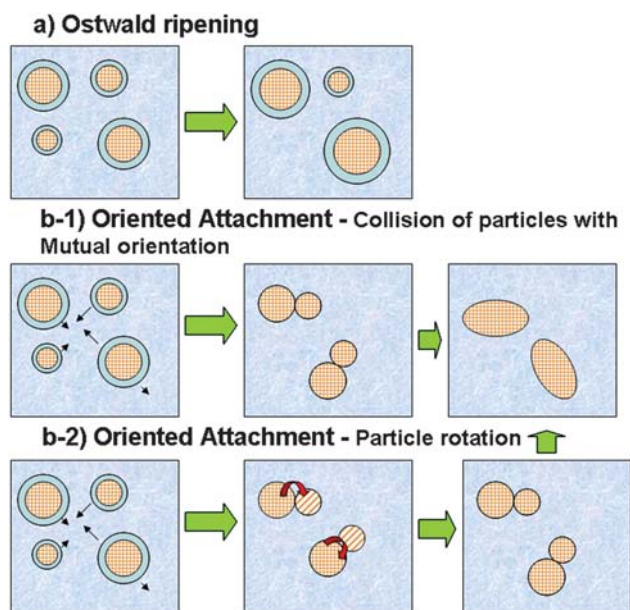
Considering the above discussion, careful control of the interparticle forces can result in colloidal suspensions in one of the above described states. Thus, an analysis of these forces can help control the colloidal state.

Colloidal stability is controlled by the total interparticle potential energy ( $V_T$ ), which can be described as:

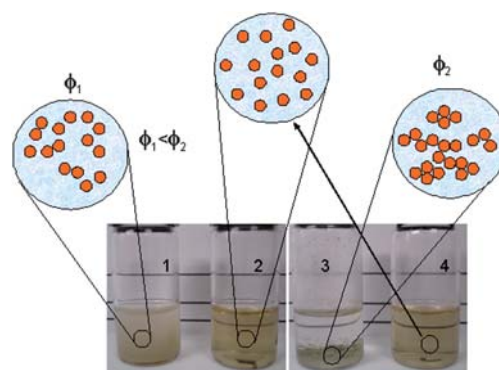
$$V_T = V_{\text{vdW}} + V_e + V_{\text{steric}} + V_{\text{structural}} \quad (2)$$

where  $V_{\text{vdW}}$  is the attractive potential energy due to long-range van der Waals interaction between particles,  $V_e$  is the repulsive potential energy resulting from electrostatic interaction between charged particles,  $V_{\text{steric}}$  is the repulsive potential energy resulting from steric interaction between particle surfaces coated with adsorbed macromolecular species, and  $V_{\text{structural}}$  is the potential energy related to the presence of non-adsorbed species in solution that can modify the suspension's stability.

In the last five years, several excellent reviews about OA have described the advances achieved in this research area, detailing the growth mechanism and the kinetic models.<sup>16,19–21</sup> The main focus of this review is to examine the dependence of the OA mechanism on the colloidal state and to demonstrate how the



**Fig. 3** Schematic representation of nanocrystal growth controlled by a) OR and b) OA.



**Fig. 4** Schematic representation of the relationship between the visual aspect of the colloidal state and the resulting suspension structure. Vial 1 shows a weakly flocculated colloidal state, vials 2 and 4 show a dispersed colloidal state, and vial 3 shows a strongly flocculated state.

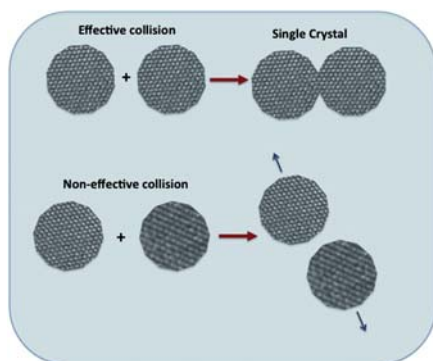
colloidal state modifies the OA mechanism. We also intend to establish energetic arguments that allow us to predict, to a first approximation through a qualitative and idealized description, the type of OA as well as the formation of mesocrystals.

A more in-depth analysis of growth mechanisms, such as OA, can shed light on the formation of anisotropic nanostructures as well as mesocrystals. The number of materials obtained by the OA process is growing rapidly<sup>16,19–21</sup> and has become an attractive form of processing nanomaterials with anisotropic structures. Basically, we can define two main possible ways to bring about the self-organization or mutual orientation of adjacent nanocrystals. One is the effective collision of particles with mutual orientation, while the second is coalescence induced by particle rotation (see Fig. 3). The first situation must occur in the dispersed colloidal state, in which the number of collisions among particles is high. In the second situation, particle rotation must be dominant in a weakly flocculated colloidal state in which the interaction between particles is significant, although the nanoparticles still have rotational freedom.<sup>9,22</sup> Here we observe that there is a close relationship between the OA mechanism and the colloidal state.

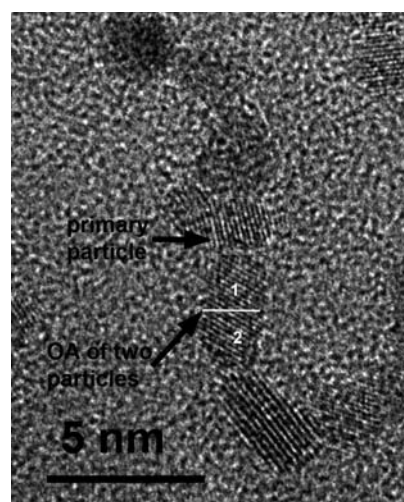
## 2. OA in the dispersed colloidal state

The dispersed colloidal state is kinetically stable and the repulsive forces are dominant. In this colloidal state, the OA growth rate is related to the effective collision rate among the nanocrystals in suspension and to the reduction of surface energy, aimed at minimizing the area of high-energy faces.<sup>23,24</sup> An effective collision is one that occurs when particles collide, producing an irreversibly oriented attachment. This occurs only if their orientations at the time of collision achieve a congruent two-dimensional structure at the interface.<sup>25,26</sup> Collision among particles with different crystallographic orientations will not be effective and will not result in irreversible attachment. The schematic in Fig. 5 shows the difference between effective and non-effective collision of nanocrystals in a dispersed colloid.

It is well established that oriented attachment can promote the growth of zero-dimensional (0D), one-dimensional (1D), two-dimensional (2D) and three-dimensional self-assembled nanocrystals.<sup>27</sup> In the case of OA controlled by collision, one will basically observe the growth of 0D (spheres, cubes or polyhedra) and 1D structures (rods and wires). In this situation, growth



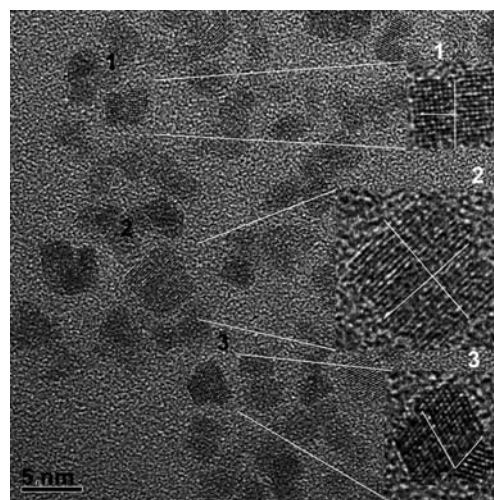
**Fig. 5** Schematic representation of effective and non-effective collisions between particles.



**Fig. 6** High-magnification HRTEM image showing the growth of a 1D structure from a 0D structure for Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystals in the dispersed colloidal state (organic solvent).

occurs through the interaction of 0D with 0D structures, or even through the interaction of 0D with 1D and 1D with 1D structures.<sup>9,28</sup> The high-magnification HRTEM image in Fig. 6 illustrates the growth of a 1D structure from a 0D one, forming an anisotropic nanoparticle (a 1D rod formed by two primary particles) of Sb-doped SnO<sub>2</sub> by OA. This process was observed in a low concentration of solids (organic solvent) in a well dispersed colloidal state.

The OA process that occurs in the dispersed colloidal state can be considered to be a statistical process controlled by collision frequency. As a consequence of this statistical nature, during the growth process one can observe isotropic and anisotropic nanocrystals with different growth directions. For instance, in colloidal SnO<sub>2</sub> nanocrystals, the formation of worm-like particles has been observed growing in the [001] and [110] directions, as well as the formation of equiaxed particles.<sup>22,23</sup>



**Fig. 7** HRTEM image of Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystals. The insets show in detail the growth process evolving different facets.

The statistical nature of OA in the dispersed colloidal state is highly evident when the nanocrystals are faceted. For instance, the HRTEM image of Fig. 7 shows the formation of OA particles with different morphologies, which originate from the sharing of different crystal facets. Today, it can be stated that the OA mechanism controlled by effective collision is related basically to the number and area of the facets in a nanocrystal. In a recent work, Stroppa and co-authors<sup>29</sup> showed a clear correlation between the number and area of facets in faceted nanocrystals of Sb-doped SnO<sub>2</sub> and the OA process controlled by collisions in a dispersed system.

## 2.1 Oriented attachment in the dispersed colloidal state: A quantitative description

To explain the growth behavior in SnO<sub>2</sub> colloidal suspensions, Ribeiro *et al.*<sup>25</sup> proposed that coalescence in dispersed suspensions may occur when particles with similar crystallographic orientations (or with slight differences) collide (effective collision). This mechanism is based on the assumption that nanoparticles dispersed in a liquid medium present a very high degree of freedom for rotational and translational motion. Hence, in suspensions in which agglomeration does not take place, growth by means of oriented collision should be more effective than by surface mechanisms (*i.e.*, coalescence induced by relative rotations between particles in contact with each other). Well-dispersed nanoparticles should have a high velocity due to Brownian motion. Hence, it is expected that nanocrystals in suspension undergo a high frequency of collisions. Therefore, growth by coalescence may be interpreted statistically. This mechanism is similar to Smoluchowski's coagulation model,<sup>30,31</sup> which is used extensively to explain polycrystalline colloidal growth and aggregation mechanisms in suspension.

Assuming that all the above mentioned considerations are valid, the coalescence of two particles in suspension may be described by the following chemical eqn (3):



where A is a primary nanoparticle and B is the product of coalescence of two nanoparticles. The idea of a chemical reaction in which nanoparticles act as molecules was also proposed by Huang *et al.*,<sup>32–34</sup> Penn<sup>26</sup> and Drews *et al.*,<sup>35,36</sup> using other approximations. Moreover, some researchers used this interpretation to gain a more thorough understanding of the experimental growth behavior in colloidal suspensions of several systems, such as ZnS,<sup>32</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>22,25,37</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>38</sup> Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>39</sup> and others.

Based on the argument that nanoparticles act as molecules, it is important to evaluate the collision frequency of the particles. This can be evaluated by assuming that Brownian motion in dilute suspensions can be described by Maxwell–Boltzmann statistics. In this model, the collision frequency is evaluated analogously to the kinetics of gas molecules. It is important to analyze this frequency because it can give us the number of collisions. For instance, let us assume that the collision frequency ( $z$ ) is given by:

$$z = \sqrt{(2\pi d^2 \bar{u} N V^{-1})} \quad (4)$$

where  $d$  is the particle diameter,  $N$  is the total number of particles,  $\bar{u}$  is the mean particle velocity, and  $V$  is the total volume occupied by the system. In a low-viscosity fluid, the viscosity can be negligible. Hence, the mean velocity can be estimated by:

$$\bar{u} = \sqrt{(3k_B T/m)} \quad (5)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  the absolute temperature and  $m$  the particle mass. For nanoparticles with a radius of 2 to 5 nm, a density of 3 to 10 g cm<sup>-3</sup> in a diluted colloidal suspension (with an estimated number of particles of 10<sup>18</sup> per litre), the collision frequency of each particle is approximately 240 collisions per second. This number is not exact, but it is an indication that the total number of collisions is indeed significant. It should be pointed out that the collision will be effective only if the particles possess the same crystallographic orientation.

Based on the collision rate and defining a collision cross section as  $3r$ , where  $r$  is the nanocrystal radius, we can write the following kinetics equation to describe the OA growth process in a well-dispersed colloidal suspension (a detailed description of this model can be found in ref. 25):

$$r_{\text{eq}}^3 - r_i^3 = \{[Nk_B T/\eta[A]_0 t]/[1 + Nk_B T/\eta[A]_0 t]\} \times r_i^3 \quad (6)$$

where  $r_{\text{eq}}$  is the nanoparticle radius at instant  $t$ ,  $r_i$  is the initial nanoparticle radius (at  $t = 0$ ),  $[A]_0$  is the total number of nanoparticles, and  $\eta$  is the liquid medium viscosity. Since all the terms except  $t$  are constant, it is observed that this equation behaves as a function of the type  $y = x/(1 + x)$ . This behavior differs slightly from the one expected for the OR mechanism. For very long periods of time, eqn (6) remains stable at a constant value corresponding to the moment when all the primary particles have undergone a coalescence process. This interpretation considers only the first stage of coalescence, in which each particle undergoes a single coalescence event. However, during long time periods, events such as  $A + B \rightarrow C$  (attachment of previously coalesced particles) may also occur. As a matter of fact, it is highly improbable that each particle coalesces only once.

The model showed good applicability to SnO<sub>2</sub> nanoparticles in hydrothermal conditions,<sup>25,40</sup> since this system clearly grows only by this mechanism. However, in other systems such as CdSe or InAs,<sup>25</sup> the equation did not fit the experimental data well. The deviations in the data may be explained, in part, by the presence of the OR mechanism associated to the OA mechanism in these nanomaterials. It should be pointed out that it is interesting to analyze the results of particle growth as a function of  $r^3$ , since this enables an evaluation of the growth processes in terms of mean particle volumes. Consequently, it is reasonable to assume that the contributions to particle growth from Ostwald ripening and oriented attachment mechanisms should be correlated. Considering that coalescence predominates in initial stages and that Ostwald ripening can take place later, one can suppose that the initial radius for coarsening can be given by eqn (6), *i.e.*,  $r_{\text{eq}} = r_i$ . Thus, particle growth may be described by:

$$r^3 - r_{\text{eq}}^3 = [(8\gamma V_m^2 c_\infty)/(54a\pi\eta N)] \times t \quad (7)$$

where  $\gamma$  is the surface energy,  $c_\infty$  is the bulk solubility,  $V_m$  is the molar volume and  $a$  is the radius of the solvated ion. This equation contains the assumptions used to obtain the coefficient

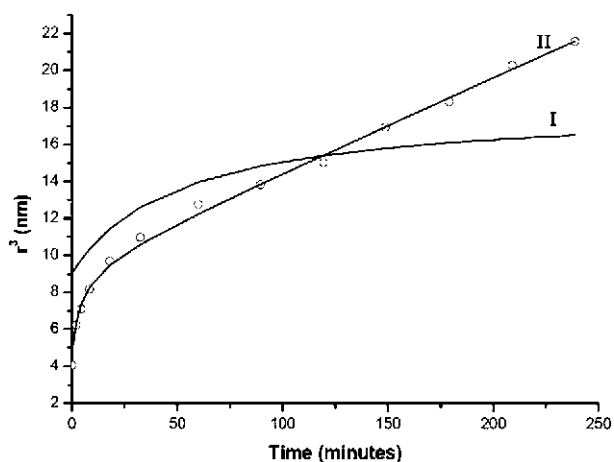


Fig. 8 Comparison of eqn (6) (I) and 7 (II), using Pesika's ZnO data.<sup>42</sup>

$n = 3$  in Ostwald ripening, showing a process activated over time.<sup>41</sup> Fig. 8 shows a comparison of eqn (6) and 7 applied to the experimental data of Pesika *et al.*,<sup>42</sup> where the deviations over long periods of time are clearly visible. Similar profiles to this have been observed in nanocrystalline ZnO and TiO<sub>2</sub> growth.<sup>43–47</sup> The idea of using the coalescence process to explain the initial growth process of nanoparticles was explored recently to explain the initial growth process of Pt nanocrystals in an *in situ* TEM experiment.<sup>48</sup>

In recent years, a multistep OA kinetics model has been developed.<sup>28</sup> In this model, collision and coalescence may occur between any of two multilevel nanocrystals in the system. As the size of the nanocrystal increases, the collision cross-section of the particle enlarges and the particle velocity decreases. Putting these two facts together, a rapid decrease in the growth rate is observed, until finally the process ends. In the multistep kinetics model, the collision rate is an important parameter and consequently the well-dispersed colloidal state is a more appropriate environment to observe the occurrence of OA between multilevel particles. This model is also consistent with Smoluchowski's coagulation model and has been applied to describe the growth process of ZnS.

### 3. OA in the weakly flocculated colloidal state

In a weakly flocculated colloidal state, the OA process is not controlled by collisions between particles, but is dominated by the particle's medium- and short-range interactions. In terms of energetic arguments, this is a condition in which the attractive forces between particles, such as van der Waals and structural forces, are higher than repulsive forces (electrostatic and steric mainly). This energetic condition is normally observed in weakly and strongly flocculated colloidal states. Since rotational freedom between particles is required to achieve crystallographic alignment, the weakly flocculated state is more appropriate.

In these growth conditions, OA occurs between primary particles (0D with 0D interaction) resulting in 1D or 2D structures. In the second stage, the 1D and 2D structures can interact, forming 3D structures. In fact, the growth mechanism controlled by OA in this colloidal state follows a hierarchical process and can present mesocrystals as an intermediate state, *i.e.*, a crystal

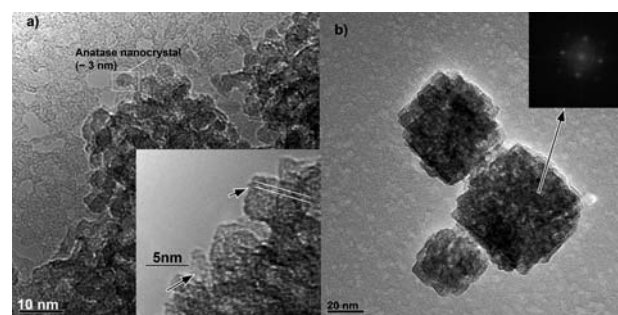


Fig. 9 HRTEM image showing the assembly of TiO<sub>2</sub> nanocrystals resulting in the formation of anatase mesocrystals: a) short treatment time in solvothermal conditions. The inset shows features typical of the OA process; b) long treatment time in the same solvothermal conditions. The inset shows the FFT of the region indicated by the arrow.

formed by oriented assemblies of nanocrystals.<sup>49</sup> This is a very interesting situation, because it enables one to grow mesocrystals with exposed facets not controlled by thermodynamic surface energy, or predicted by the Wulff construction, but controlled kinetically. Consequently, functional materials can be developed with different or even unique chemical, electrical and magnetic behavior. Fig. 9 describes a typical hierarchical growth process whereby TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystals assemble in larger agglomerates (Fig. 9a) *via* OA (see detail in the inset). With increased treatment time, one can observe the formation of well defined 3D mesocrystals (Fig. 9b) with low porosity. The inset of Fig. 9b shows the Fast-Fourier transform (FFT) of the image with reflections typical of a single crystal. It should be noted that this mesocrystal growth process occurs in a weakly flocculated colloidal state.

The statistical model used in a well-dispersed colloidal system cannot explain the mesocrystal growth process depicted in Fig. 9. Therefore, a different approach is needed in order to understand this ordered assembly of nanocrystals. By analogy with biological and molecular systems, the 1D, 2D and 3D morphologies attained by OA can be described by non-covalent interactions, *i.e.*, by interactions with much weaker energy than that of covalent bonds (*ca.* 100–150 $k_B T$ ), in the range 0.1–10 $k_B T$ . In the weakly flocculated state, the repulsive forces may be negligible; hence, the van der Waals (vdW) forces will be dominant. The vdW forces can be seen as resulting from three or more additive

Table 1 Common types of interaction forces and potential energy between atoms, ions and molecules.<sup>50</sup>

| Type of Interaction                | Interparticle distance dependence of the potential energy | Temperature dependence of the potential energy |
|------------------------------------|---|--|
| Charge–dipole                      | $\propto L^{-4}$  | $\propto T^{-1}$                               |
| Dipole–dipole (Keesom)             | $\propto L^{-6}$  | $\propto T^{-1}$                               |
| Dipole-induced-dipole (Debye)      | $\propto L^{-6}$  | Not dependent                                  |
| Induced dipole–induced dipole (LD) | $\propto L^{-6}$  | $\propto T$                                    |

terms: the Keeson force, the Debye force, the charge–dipole interaction force and London dispersion (LD) forces. Table 1 lists common types of interaction forces between atoms, ions and molecules, and its potential energy dependence regarding the interparticle distance ( $L$ ) and temperature ( $T$ ).<sup>50</sup>

In some molecules, as well as in ionic and covalent crystals, the atomic arrangement of the ions or atoms can induce a permanent dipole. In the case of crystals, this dipole can be associated with a specific crystallographic orientation. Permanent dipoles, charges or external electrical fields can also induce dipoles, for instance. These dipoles can interact not only with one another but also with charges, particularly in aqueous solution. It is not a simple task to analyze dipole–dipole and charge–dipole interactions; moreover, in solution, one must consider thermal fluctuations. However, the dipole–charge ( $\langle V \rangle_{d-c}$ ) and dipole–dipole ( $\langle V \rangle_{d-p}$ ) potentials (Keeson) can be described in a simplified way as:

$$\langle V \rangle_{d-c} = -c^2 q^2 p^2 / 3k_B T L^4 \quad (8)$$

$$\langle V \rangle_{d-p} = -\frac{2}{3} (c^2 p^2 p^2 / 3k_B T L^6) \quad (9)$$

where  $c = 1/4\pi\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  is the permittivity of the vacuum,  $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$ ),  $q$  is the charge,  $p$  is the dipole moment,  $T$  the absolute temperature and  $L$  the distance between molecules. Both equations consider a Boltzmann distribution to determine the value of mean potential energy ( $\langle V \rangle$ ), considering all possible angular orientations between the dipole–charge and dipole–dipole. Considering these two equations, we can observe that dipole–charge interactions fall off as  $1/L^4$  (medium-range interactions) while dipole–dipole interactions have short-range interaction potentials (which fall off as  $1/L^6$ ). Both potentials show a dependence of  $1/T$ . Debye interactions occurring between dipole-induced dipoles, present a dependence on  $1/L^6$  and are independent of temperature. The LD interaction of two induced dipoles also obeys a power-law relationship with an  $L^{-6}$  power for potential energy. The temperature dependence of LD interactions is given by the Hamaker constant, which is directly proportional to  $T$ .<sup>51,52</sup>

A direct correlation between dipole interactions and nanocrystal and mesocrystal growth has been demonstrated in the literature.<sup>53,54</sup> In their classic work,<sup>53</sup> Giersig and co-authors described the spontaneous organization of single CdTe nanocrystals into 1D nanostructures (nanowires), attributing this spontaneous interaction to dipole–dipole attraction. In their work, they estimated the potential attractive energy to be  $\sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . One of the key steps in the preparation of the 1D nanostructure was the removal of excessive stabilization through the precipitation of nanocrystals by the addition of methanol. This experiment was performed at room temperature. In a recent study, Kotov and co-authors<sup>54</sup> showed that the dipole moment, a small positive charge, and hydrophobic attraction are the driving forces for the self-organization of CdTe into 2D structures resembling the assembly of surface layer (S-layer) proteins.<sup>54</sup>

Leite and coworkers<sup>55</sup> demonstrated that the use of microwave (MW) heating during the growth process reduces the treatment time required to obtain anisotropic nanostructures. They reported that OA is the dominant mechanism responsible for the

growth process, implying that it could be possible to introduce MW irradiation as a parameter to control the anisotropic growth of crystals.<sup>55</sup> The authors attributed the shorter treatment time to the increase of the effective collision rate, *i.e.*, the presence of attractive forces. A plausible explanation for the increase of the effective collision rate under microwave irradiation is the increase in the collision cross-section ( $\sigma$ ) of the particle. In a previous article,<sup>25</sup> Leite's group made a detailed kinetic analysis of the OA mechanism, in which it was assumed that a non-interactive collision occurred with a collision cross-section ( $\sigma$ ),  $\sigma = 3r$ , where  $r$  is the particle's radius. Under microwave irradiation, it was assumed that an interactive collision occurred which introduced a steric factor ( $P$ ), expressing the interactive cross-section ( $\sigma^*$ ) as a multiple of  $\sigma$ :

$$\sigma^* = P\sigma \quad (10)$$

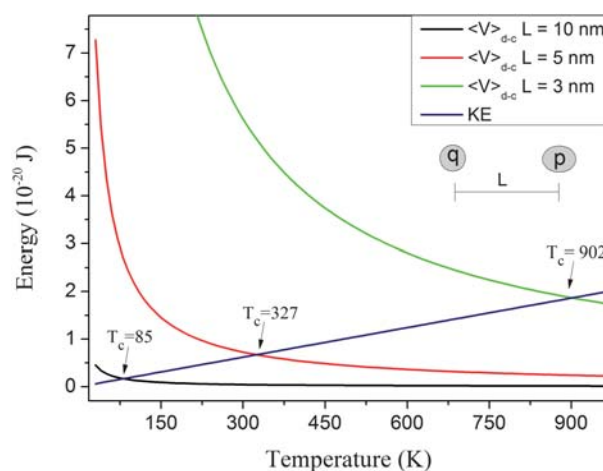
where  $P > 1$ . The origin of the interactive collision and, hence, of the steric factor, is assumed to be the instantaneous dipole moment generated in the nanocrystal by the electromagnetic field induced by microwave radiation, *i.e.*, induced dipole–induced dipole interaction, or LD forces.

From the above discussion, it is clear that the colloidal state strongly influences the OA growth process. For a better description of this dependence, one can use an energetic argument to define when OA will be controlled by the collision rate or by interacting nanoparticles. For a simplified description of the interparticle interaction and thermal fluctuation, we will consider only the kinetic energy (KE) of an ideal gas and the attractive potential. At first glance, these considerations may be too drastic for a real system; however, our goal is to come up with a description that allows for a qualitative and phenomenological analysis of the OA process.

Considering eqn (5), we can estimate the KE of one particle, using the following equation:

$$\text{KE} = 1.5k_B T \quad (11)$$

As can be seen, the KE is linearly dependent on the temperature. Now, analyzing the attractive potential and considering the thermal fluctuation, one can use eqn (8), for instance, which



**Fig. 10** KE and the modulus of  $\langle V \rangle_{d-c}$  as function of temperature, considering different  $L$  values.

describes an attractive dipole–charge interaction. As we can see,  $\langle V \rangle_{d-c}$  is inversely proportional to temperature. Didactically, the KE and the modulus of  $\langle V \rangle_{d-c}$  can be plotted as a function of  $T$  (see Fig. 10), where one observes a crossover point. At this point, a critical temperature,  $T_c$ , can be defined. This temperature defines when the thermal fluctuation exceeds the attractive potential energy. For a condition in which  $T > T_c$ , the KE will predominate (the colloidal dispersion will be in a kinetically stable condition), and one can postulate that the statistical and collision rate approach will control the OA growth process. Now, considering  $T < T_c$ , the attractive potential energy will be dominant and the OA process will be controlled by the particle medium and short-range interactions. This energetic condition generally leads to a weakly flocculated colloidal state.

Analyzing Fig. 10, one can also see that different interparticle distances ( $L$ ) result in different  $T_c$ . In fact,  $T_c$  is a term that must be dependent on other parameters besides  $L$ .  $T_c$  can be defined as:

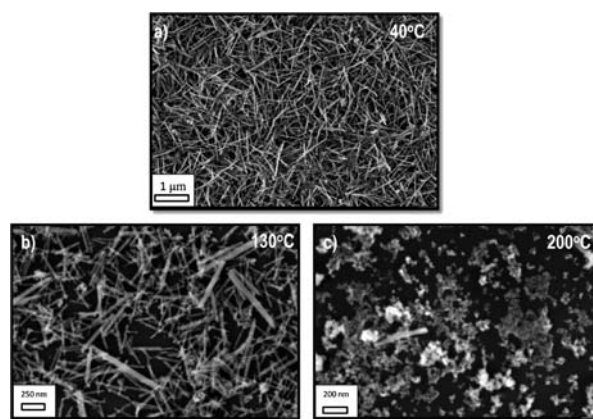
$$T_c = (cpq)/\sqrt{1.5k_B L^2} \quad (12)$$

This is an interesting equation. The terms  $p$  and  $q$  are parameters related to the interactions and can be related easily to the steric factor  $P$  described in eqn (10). On the other hand, the steric factor is related to the interactive cross section ( $\sigma^*$ ) and to the collision cross-section ( $\sigma$ ). In a first approximation, the parameter  $L$ , or, in a system with  $N$  particles, the mean interparticle distance ( $\langle L \rangle$ ), should be inversely proportional to the specimen concentration ( $[A]$ ). Based on this consideration, eqn (12) can be rewritten to obtain a more general equation:

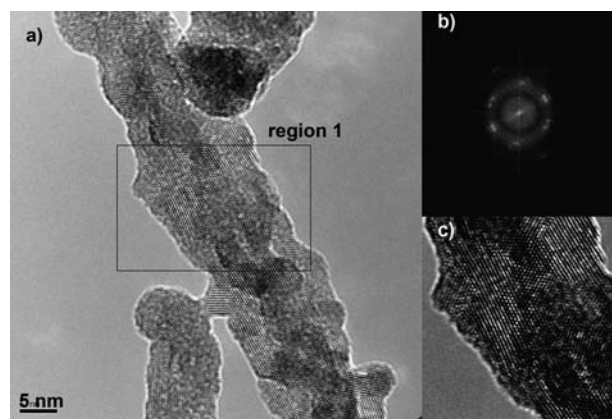
$$T_c = C' \sigma^* [A]^{n'} / r \quad (13)$$

where  $C'$  is an empirical constant and  $n'$  is a power-law exponent. This relation can help us determine the parameters that are important in controlling the nanocrystal growth process or even in controlling the formation of mesocrystals. In addition to the concentration, the solution chemistry is an important parameter and is represented by  $\sigma^*$ . A dependence on nanocrystal size ( $r$ ) is also observed.

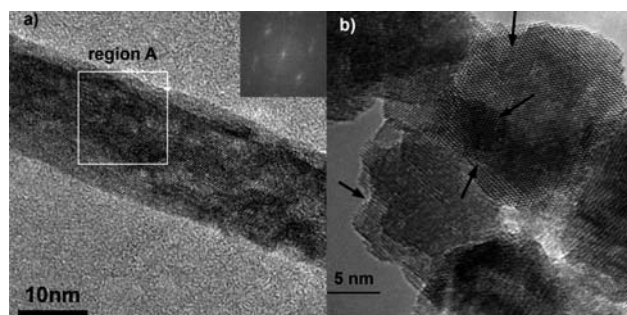
This qualitative analysis is consistent with experimental results obtained recently in our laboratory for the synthesis of gadolinium-doped cerium oxide (GCO) nanorods. As the scanning electron micrographs in Fig. 11 indicate, decreasing the growth temperature increases the yield of nanorods. At 40 °C one can observe a large number of nanorods (Fig. 11a). Upon changing the temperature, one can see differences in rod size and concentration. At 200 °C, one can no longer see the formation of rods, but only equiaxed nanoparticles. A HRTEM characterization of GCO nanorod, growth at 40 °C, shows features typical of OA process (Fig. 12). In this figure, we can observe the presence of a mesocrystal-like structure, with a clear presence of the boundary between oriented primary particles, as shown in the reconstructed lattice image of the Fig. 12c. We can observe also an irregular rod surface. Fig. 13 shows HRTEM images of the materials treated at higher temperature. Increasing the growth temperature to 130 °C, the presence of a grain boundary is not evident, indicating the formation of single-crystalline nanorods with a smooth surface (a self-recrystallization process) (Fig. 13a).



**Fig. 11** Secondary electron image of the GCO nanorods growth under MW irradiation at several temperatures (for experimental details about the synthesis, see ref. 55). a) at 40 °C, b) at 130 °C, c) at 200 °C.



**Fig. 12** HRTEM images of GCO growth at 40 °C. a) High-magnification HRTEM image and b) FFT of region 1, indicated in a). c) reconstructed lattice image of region 1.



**Fig. 13** High-magnification HRTEM images of the GCO nanorods. a) growth at 130 °C (the inset shows a FFT of region A), b) growth at 200 °C (the arrows indicate typical features of the OA process).

Actually, this observation indicates that the temperature is an important parameter to promote grain boundary elimination and surface reconstruction, suggesting that a thermally activated process, such as diffusion, controls both phenomena. High-magnification HRTEM images of the GCO growth at 200 °C

(Fig. 13b) show features typical of the OA process induced by effective collision between nanocrystals.

Since the initial concentration of nanocrystal, treatment time, ionic strength and pH were kept constant during the growth experiment; the morphological modifications are related mostly to temperature variations. Based on these experimental results, we can postulate that increasing the temperature causes the thermal fluctuation to increase (mainly the KE), resulting in a statistical growth process controlled by the collision rate. Low temperatures favor the predominance of attractive interactions, leading to the formation of nanorods (mesocrystals). This analysis is entirely consistent with the idea of a transition temperature between a growth regime controlled by interaction and a regime controlled by statistical collision.

The next challenger in the study of OA is the proposal of a quantitative kinetic model to describe this growth mechanism in a weakly flocculated state. Of course, this it is not a simple endeavor since such a model must include the attractive potential between nanocrystals. In fact, the first step in this direction has already been taken. In his paper about a kinetic model, Penn<sup>26</sup> proposed to correlate the rate constant with an attractive potential between nanoparticles. This proposal may be a good starting point, but the model requires further improvement in order to obtain a representative kinetic equation.

#### 4. Summary

This paper presented a new vision of the OA mechanism, including the classification of OA into two different types of process. Basically, we can define two main possible approaches to achieve the self-organization or mutual orientation of adjacent nanocrystals. One is an effective collision of particles with mutual orientation controlled by the number of collisions. This type of growth occurs in a well dispersed colloidal suspension (a kinetically stable suspension) and results in a statistical growth process with a low level of control. The temperature controls basically the collision frequency and consequently the coalescence between nanoparticles. In the second approach, coalescence is induced by particle rotation. The particle rotation must be dominant in a weakly flocculated colloidal state in which particle interaction is significant, although the nanoparticles still have rotational freedom. In this type of process, we will observe the formation of complex structures and a good level of control over their shape and size. In the weakly flocculated state, the temperature is important to promote the grain boundary migration and surface reconstruction, after the attachment of particles with the same crystallographic orientation.

#### Acknowledgements

Financial support for this study was provided by FAPESP, FINEP and CNPq, all Brazilian agencies. The authors also thank many of their colleagues for stimulating discussions and collaboration, especially Prof. Elson Longo and Prof. Jose Arana Varela.

#### References

1 Y. Yin and A. P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface, *Nature*, 2005, **437**, 664–670.

- 2 I.-W. Jun, J.-S. Choi and J. Cheon, Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3414–3439.
- 3 V. K. Lamer and R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4847–4854.
- 4 J. Turkevich and G. Kim, Palladium - Preparation and Catalytic Properties of Particles of Uniform Size, *Science*, 1970, **169**, 873–879.
- 5 E. R. Leite, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2004, vol. 6, pp 537–554.
- 6 S. M. Allen, E. L. Thomas, *The Structure of Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1999, p 447.
- 7 C. Herring, Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces, *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 87–93.
- 8 J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti and M. Niederberger, Ligand-directed assembly of preformed titania nanocrystals into highly anisotropic nanostructures, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 436–439.
- 9 H. Colfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2008, p 288.
- 10 G. Garnweitner and M. Niederberger, Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1171–1182.
- 11 C. Wagner, Theorie Der Alterung Von Niederschlagen Durch Umlosen (Ostwald–Reifung), *Z. Elektrochem.*, 1961, **65**, 581–591.
- 12 I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **19**, 35–50.
- 13 R. L. Penn and J. F. Banfield, Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Am. Mineral.*, 1998, **83**, 1077–1082.
- 14 R. L. Penn and J. F. Banfield, Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, **63**, 1549–1557.
- 15 R. L. Penn and J. F. Banfield, Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals, *Science*, 1998, **281**, 969–971.
- 16 H. Colfen and M. Antonietti, Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5576–5591.
- 17 M. Niederberger and H. Colfen, Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 3271–3287.
- 18 J. A. Lewis, Colloidal processing of ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **83**, 2341–2359.
- 19 Q. Zhang, S. J. Liu and S. H. Yu, Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 191–207.
- 20 J. Zhang, F. Huang and Z. Lin, Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, *Nanoscale*, 2010, **2**, 18–34.
- 21 N. D. Burrows, V. M. Yuwono and R. L. Penn, Quantifying the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation, *MRS Bulletin*, 2010, **35**, 133–137.
- 22 E. J. H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo and E. R. Leite, Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 20842–20846.
- 23 E. R. Leite, T. R. Giraldo, F. M. Pontes, E. Longo, A. Beltran and J. Andres, Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 1566–1568.
- 24 J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, C. Hess, U. Wild, R. Schlogl and M. Niederberger, Ligand functionality as a versatile tool to control the assembly behavior of preformed titania nanocrystals, *Chem.–Eur. J.*, 2005, **11**, 3541–3551.
- 25 C. Ribeiro, E. J. H. Lee, E. Longo and E. R. Leite, A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 690–696.
- 26 R. L. Penn, Kinetics of oriented aggregation, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12707–12712.
- 27 H. G. Yang and H. C. Zeng, Self-construction of hollow SnO<sub>2</sub> octahedra based on two-dimensional aggregation of nanocrystallites, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5930–5933.
- 28 J. Zhang, Z. Lin, Y. Z. Lan, G. Q. Ren, D. G. Chen, F. Huang and M. C. Hong, A multistep oriented attachment kinetics: Coarsening



- of ZnS nanoparticle in concentrated NaOH, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12981–12987.
- 29 D. G. Stroppa, L. A. Montoro, A. Beltran, T. G. Conti, R. O. da Silva, J. Andres, E. Longo, E. R. Leite and A. J. Ramirez, Unveiling the Chemical and Morphological Features of Sb-SnO<sub>2</sub> Nanocrystals by the Combined Use of High-Resolution Transmission Electron Microscopy and ab Initio Surface Energy Calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14544–14548.
- 30 M. von Smoluchowski, Versuch einer Mathematischen Theorie der Koagulations-Kinetik. Kolloider Lösungen, *Z. Physik. Chem.*, 1917, **92**, 129–168.
- 31 D. Mozyrsky and V. Privman, Diffusional growth of colloids, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 9254–9258.
- 32 F. Huang, H. Z. Zhang and J. F. Banfield, The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 10470–10475.
- 33 F. Huang, H. Z. Zhang and J. F. Banfield, Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 373–378.
- 34 F. Huang, B. Gilbert, H. Zhang, M. P. Finnegan, J. R. Rustad, C. S. Kim, G. A. Waychunas and J. F. Banfield, Interface interactions in nanoparticle aggregates, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, **68**, 127–254.
- 35 T. O. Drews, M. A. Katsoulakis and M. Tsapatsis, A mathematical model for crystal growth by aggregation of precursor metastable nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 23879–23887.
- 36 T. O. Drews and M. Tsapatsis, Model of the evolution of nanoparticles to crystals via an aggregative growth mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **101**, 97–107.
- 37 C. Ribeiro, E. J. H. Lee, E. Longo and E. R. Leite, Oriented attachment mechanism in anisotropic nanocrystals: A “polymerization” approach, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 664–670.
- 38 H. Z. Zhang and J. F. Banfield, Kinetics of crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 4145–4154.
- 39 E. R. Leite, C. Vila, J. Bettini and E. Longo, Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 18088–18090.
- 40 E. J. H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo and E. R. Leite, Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions, *Chem. Phys.*, 2006, **328**, 229–235.
- 41 S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, Kinetics of first-order phase transitions in the asymptotic stage, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1998, **86**, 1201–1208.
- 42 N. S. Pesika, Z. S. Hu, K. J. Stebe and P. C. Searson, Quenching of growth of ZnO nanoparticles by adsorption of octanethiol, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 6985–6990.
- 43 G. Oskam, Z. S. Hu, R. L. Penn, N. Pesika and P. C. Searson, Coarsening of metal oxide nanoparticles, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2002, **66**, 011403–4.
- 44 Z. S. Hu, G. Oskam, R. L. Penn, N. Pesika and P. C. Searson, The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 3124–3130.
- 45 G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn and P. C. Searson, The growth kinetics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from titanium(IV) alkoxide at high water/titanium ratio, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 1734–1738.
- 46 Z. S. Hu, G. Oskam and P. C. Searson, Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **263**, 454–460.
- 47 Z. S. Hu, D. J. E. Ramirez, B. E. H. Cervera, G. Oskam and P. C. Searson, Synthesis of ZnO nanoparticles in 2-propanol by reaction with water, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 11209–11214.
- 48 H. M. Zheng, R. K. Smith, Y. W. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen and A. P. Alivisatos, Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories, *Science*, 2009, **324**, 1309–1312.
- 49 V. M. Yuwono, N. D. Burrows, J. A. Soltis and R. L. Penn, Oriented Aggregation: Formation and Transformation of Mesocrystal Intermediates Revealed, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2163–2165.
- 50 J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992.
- 51 V. A. Parsegian and B. W. Ninham, Temperature-Dependent Vanderwaals Forces, *Biophys. J.*, 1970, **10**, 664–673.
- 52 L. Bergstrom, Hamaker constants of inorganic materials, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1997, **70**, 125–169.
- 53 Z. Y. Tang, N. A. Kotov and M. Giersig, Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires, *Science*, 2002, **297**, 237–240.
- 54 Z. Y. Tang, Z. L. Zhang, Y. Wang, S. C. Glotzer and N. A. Kotov, Self-assembly of CdTe nanocrystals into free-floating sheets, *Science*, 2006, **314**, 274–278.
- 55 M. Godinho, C. Ribeiro, E. Longo and E. R. Leite, Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 384–386.

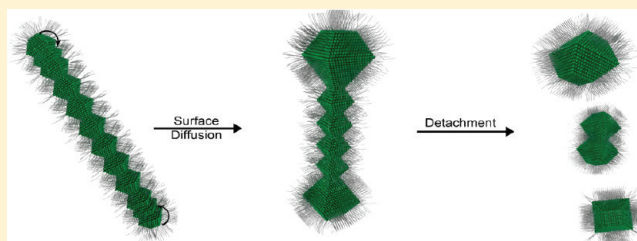
# Detachment Induced by Rayleigh-Instability in Metal Oxide Nanorods: Insights from TiO<sub>2</sub>

Cleocir Jose Dalmaschio\* and Edson Roberto Leite

Chemistry Department, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, 13565-905, Brazil

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The comprehension of the physical-chemistry processes related to the nanocrystals growth mechanism is fundamental in controlling the shape and assembly of inorganic nanoparticles. In this paper, we describe TiO<sub>2</sub> nanocrystal synthesis by a colloidal process where the final shape and size of the nanocrystal is influenced by a phenomenon similar to the Rayleigh-instability of freestanding TiO<sub>2</sub> nanorods in solution. In this process, a larger structure (the nanorod) is divided into smaller units (nanocrystals), by a kind of detachment process. A detailed high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) characterization facilitates the identification of a morphological feature, which characterizes a surface diffusion process. Through a classical thermodynamic analysis, energetic and geometrics parameters, which lead to fragmentations of TiO<sub>2</sub> nanorods, were established.



## INTRODUCTION

In the last two decades, the colloidal process has become a more robust and versatile chemical synthesis route to prepare inorganic nanocrystals due to the ability to control the nucleation and growth process.<sup>1,2</sup> Actually, a detailed investigation of the nanocrystal growth process led to the discovery of three important fundamental mechanisms: a monomer deposition (in a nonequilibrium condition), Ostwald ripening (OR) (in an equilibrium condition) and oriented attachment (OA).<sup>3,4</sup> These processes are characterized by a bottom-up approach; that is, smaller units (usually ions, molecule or nanocrystals) are used to build a more complex and bigger unit such as a nanoparticle. For instance, the OA mechanism is based on the spontaneous self-organization of adjacent nanocrystals that share a common crystallographic orientation,<sup>5</sup> which results in the growth by coalescence of a solid particle. In general, the OA mechanism leads to the formation of anisotropic nanocrystals<sup>6</sup> and particles with complex shapes.<sup>7</sup> Well established physical chemistry concepts can be used as mechanisms to control the shape and composition of matter at the nanoscale level. Recently, González et al.<sup>8</sup> described an interesting route to process polymetallic hollow nanoparticles by the simultaneous or sequential action of galvanic replacement and the Kikendall effect. In this study, we describe the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystal by a colloidal process where the final shape and size of the nanocrystal is influenced by a phenomenon similar to the Rayleigh-instability<sup>9</sup> of freestanding TiO<sub>2</sub> nanorods in solution that conceptually parallels the top-down approach. In this detachment process, a larger structure (the nanorod) is divided or fragmented into smaller units (nanocrystals).

The Rayleigh instability concept derives from the instability of a liquid cylinder because of surface tension. The unstable

liquid cylinder breaks into droplets, and the driving force for this process is the decrease in the surface area and thus the total energy.<sup>9</sup> A phenomenon similar to the Rayleigh instability concept was reported in a solid state<sup>10,11</sup> and more recently has been used to process nanomaterials under encapsulation conditions.<sup>12,13</sup> In the present study, we observed a process similar to the Rayleigh instability during the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods but in a freestanding condition (i.e., in solution). We believe the understanding of this phenomenon can lead to the development of a new strategy for synthesis and advances related to the basic mechanism that controls the shape and stability of nanomaterials.

## EXPERIMENTAL SECTION

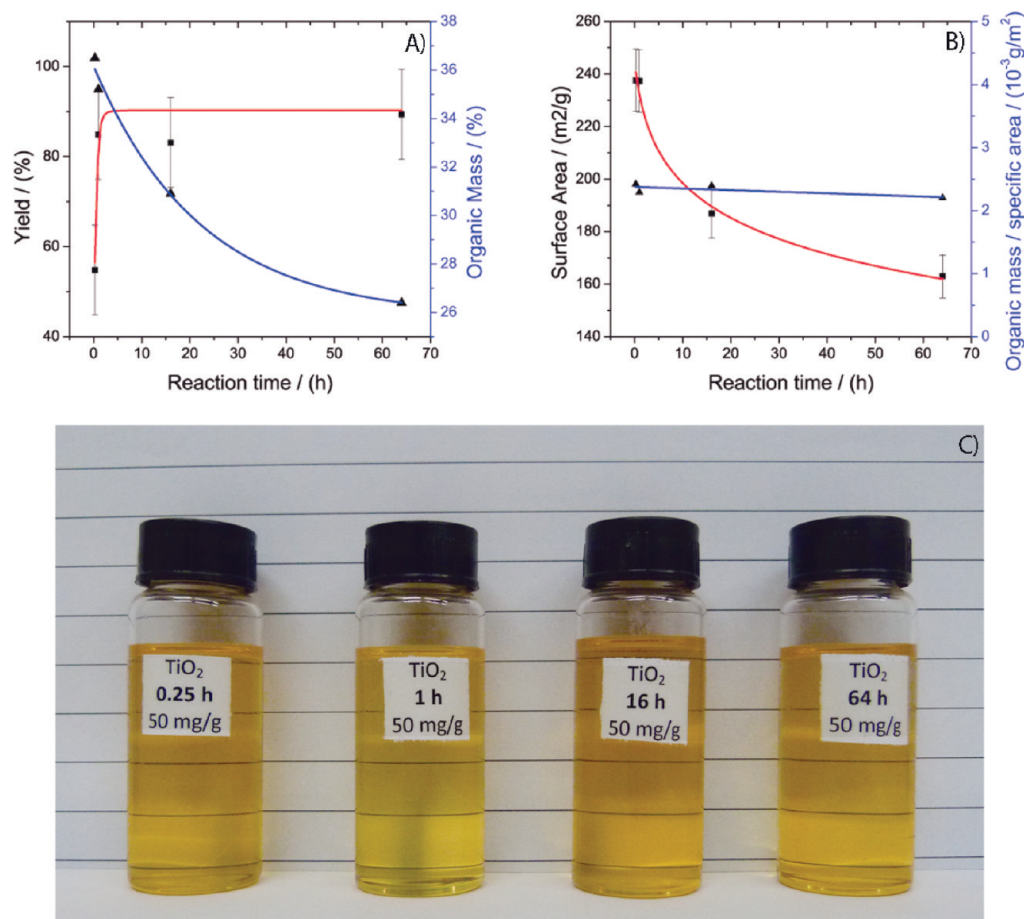
**Materials and Synthesis.** In the synthesis procedure titanium(IV) butoxide (Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; >97%) and oleic acid (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH; 90%) were purchased from Aldrich and used as received. Acetone and toluene used during the washing procedures and redispersion (both of ACS grade) were purchased from J. T. Baker (U.S.A.). The solvothermal treatment was performed in a sealed glass bottle under stirring.

The metal precursor and the solvent were mixed in a glovebox under a controlled atmosphere. Titanium dioxide was synthesized following the solvent-controlled synthesis approach using oleic acid as the solvent.<sup>14</sup> Titanium(IV) butoxide (0.03 mol) was slowly added dropwise in a glass vessel with oleic acid (120 mL) which was homogenized at the end of the addition. After mixing and dissolution of the precursor, the reaction vessel was removed the glovebox and heated to 250 °C for different times in a closed stirred reactor system. After the thermal treatment, the system was cooled to room temperature over 15 min. With the addition of acetone, a white

Received: April 6, 2012

Revised: May 11, 2012

Published: May 30, 2012



**Figure 1.** General information related to the reaction process. (a) Reaction yield (red line) and organic mass attached to the nanoparticle surface (blue line) as a function of reaction time. (b) Surface area (m<sup>2</sup>/g) and organic mass attached to the nanoparticle surface normalized by the surface area as a function of reaction time. (c) Photograph of vials containing toluene solutions of the nanoparticles synthesized at different reaction times (as indicated) which illustrates the high stability of nanoparticles in nonpolar solvent.

precipitate is formed. It was washed in acetone and centrifuged twice to remove all excess oleic acid and other subproducts. The final white solid was redispersed in toluene, which resulted in a colloidal solution. As-obtained TiO<sub>2</sub> nanocrystal solutions were stable for several weeks with no observable precipitation. The reaction yield was calculated using as a reference the total conversion of titanium(IV) butoxide in TiO<sub>2</sub>.

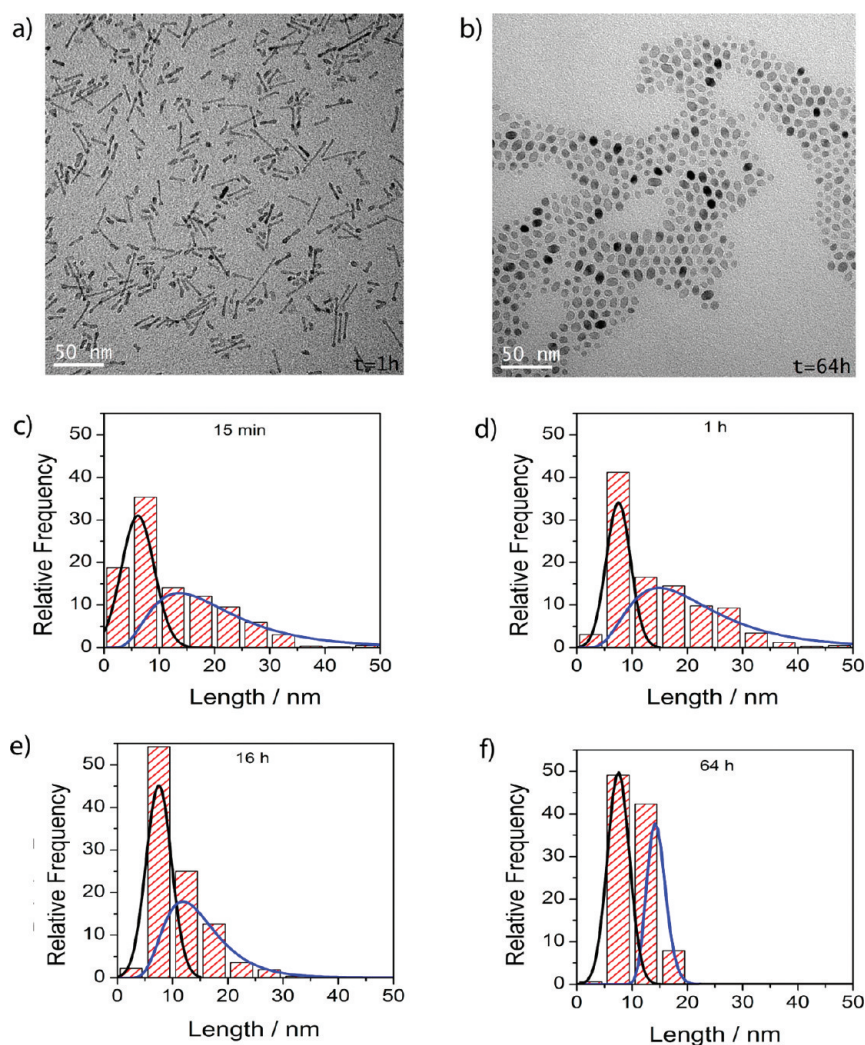
**Characterization.** After a drying step, the resulting powder was used for XRD phase characterization using CuK $\alpha$  radiation (Rigaku D/MAX, 2500 PC, with a rotary anode operating at 150 kV and 40 mA). TEM/HRTEM images were obtained with a FEI TECNAI G2 F20 microscope operating at 200 kV. The samples were prepared by immersion of a 400-mesh carbon-coated copper grid in dilute solutions of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in toluene. The size distribution was determined by counting at least 500 nanoparticles. The thermogravimetric analysis was performed in Netzsch TG 209 F1 Iris equipment using synthetic air as the oxidative atmosphere from room temperature up to 900 °C at a heating rate of 10 °C/min. The specific surface area was estimated from the statistical size distribution and the geometric area of the nanoparticles.

## RESULTS AND DISCUSSION

Several studies have shown that the TiO<sub>2</sub> anatase nucleates as truncated tetragonal bipyramid nanocrystals,<sup>15</sup> exposing eight {101} faces and two equivalent {001} faces. Actually, this shape is the Wulff structure for the anatase crystal, which indicates that the primary nanocrystal in solution is in thermodynamics equilibrium. Since these features determine a well faceted

nanocrystal with a well-known shape, TiO<sub>2</sub> anatase offers a model case to study the nanoscale growth process. Moreover, the selective desorption of surfactants during synthesis can control the size and shape of TiO<sub>2</sub> anatase nanocrystal.<sup>16–18</sup> To avoid this phenomenon, we decided to synthesize the TiO<sub>2</sub> by the solvent-controlled synthesis approach<sup>14,19</sup> using oleic acid (OAc) as the solvent, reagent and surfactant (see synthetic details in the Supporting Information). Carboxylic acids bind strongly to anatase surfaces, even on {001} faces. In a system where the surfactant and solvent are identical, the surfactant desorption rate bound at the nanocrystal surface must be very low. The importance of this issue will be discussed later.

We analyzed the reaction yield by measuring the total amount of TiO<sub>2</sub> formed and observed (see Figure 1a) that after one hour, the reaction yield was constant which suggests that most of the Ti-precursor is consumed in the first hour of the process. X-ray diffraction (XRD) analysis of the nanoparticles synthesized at different reactions times (see Figure S-1 in the Supporting Information) indicates the crystallization of a single anatase TiO<sub>2</sub> phase, even for a short reaction time. The total amount of the organic molecule (mainly OAc) attached to the inorganic nanoparticle as determined by thermogravimetric analysis (see Figure S-2 in the Supporting Information) ranges from 36.5 wt % to 26.4 wt % (see Figure 1a). Figure 1b shows the decrease in the anatase nanoparticle surface area as a function of the reaction time. However, as shown in Figure 1b,



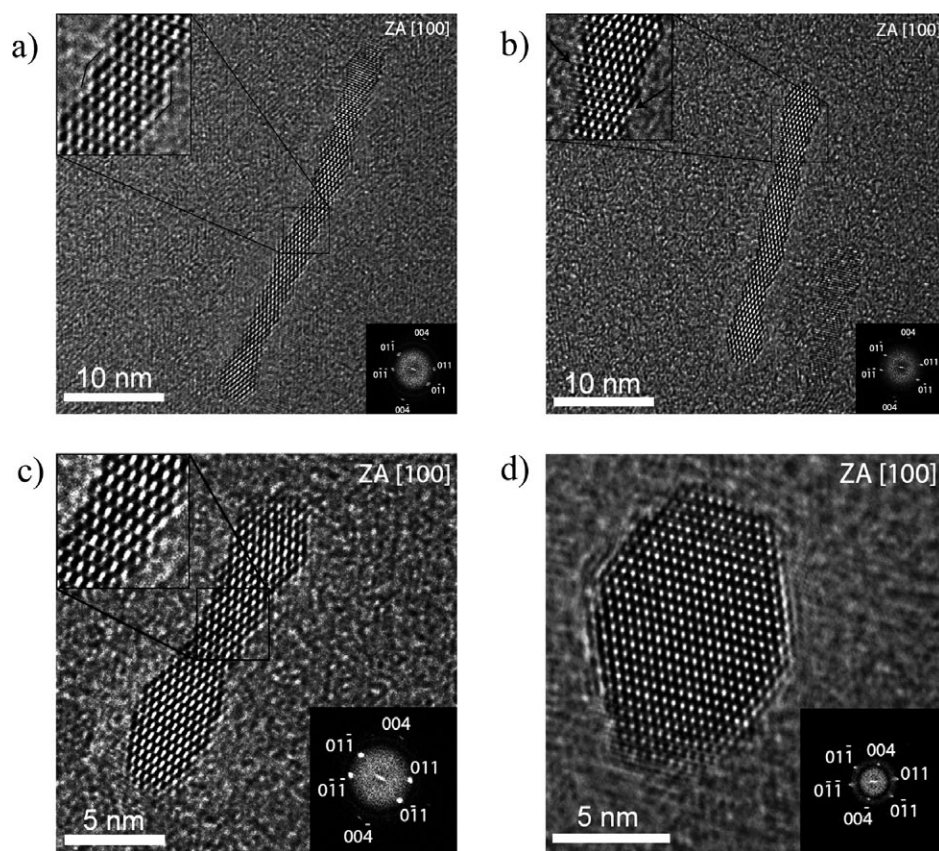
**Figure 2.** BF-TEM characterization and statistical analyses. (a) BF-TEM low magnification image of material synthesized in 1 h. (b) BF-TEM low magnification image of material synthesized in 64 h. (c–f) Particle size distribution obtained from the BF-TEM images of material synthesized at different times (as indicated).

the total amount of organic molecules by surface area is approximately constant, which suggests that preferential or even extensive surfactant desorption did not occur, even for a longer reaction time. The anatase nanocrystals synthesized in OAc form a colloidal solution, which is highly stable in a nonpolar solvent such as toluene (see Figure 1c). These results indicate that the reaction in OAc forms an organic layer chemically attached to the  $\text{TiO}_2$  nanoparticle surface, which confers a hydrophobic behavior to the nanocrystal.

The nanoparticle morphology of the material synthesized at different times was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and HRTEM. Figure 2a,b shows TEM-bright field (BF) images of the material synthesized at different times. The material synthesized for 1 h (see Figure 2a) exhibits the formation of nanoparticles with dumbbell-like nanorod shapes. A remarkable change in the morphology is observed when the reaction time is increased. After 64 h of reaction time (see Figure 2b), elongated and well faceted nanoparticles appeared. A similar morphological evolution was reported by Jun and coauthors<sup>16</sup> in the synthesis of anatase nanoparticles; however, they attributed this time morphological evolution to surfactant desorption and consequently the dissolution and regrowth of the particles by a process similar to the OR. In the

present study, this argument cannot be used because the amount of molecules attached to the nanoparticle surface was constant as a function of the reaction time. Furthermore  $\text{TiO}_2$  is insoluble in OAc.<sup>20</sup>

To obtain a better description of nanoparticle evolution as a function of reaction time, we performed a statistical analysis of the particle size by TEM characterization by considering the largest dimension of nanoparticles. Figure 2c–f shows the particle size distribution at different reaction times. Independent of the reaction time, a bimodal particle size distribution is apparent (see Figure 2c–f). This bimodal particle size distribution must be related to the presence of distinct nanocrystal growth events. For a short reaction time (see Figure 2c), one sharp distribution centered at 8 nm (black line) and another broader and asymmetrical distribution with a particle size ranging from 10 to 40 nm (blue line) is visible. By increasing the reaction time to one hour (see Figure 2d), the sharp distribution became even narrower with a slightly increase in the mean particle size. The second population (the broad distribution) became broader with particle sizes ranging from 10 to 50 nm. When we analyze the size distribution of the synthesized material for 16 h (see Figure 2e), we realize that the first particle size distribution (black line)



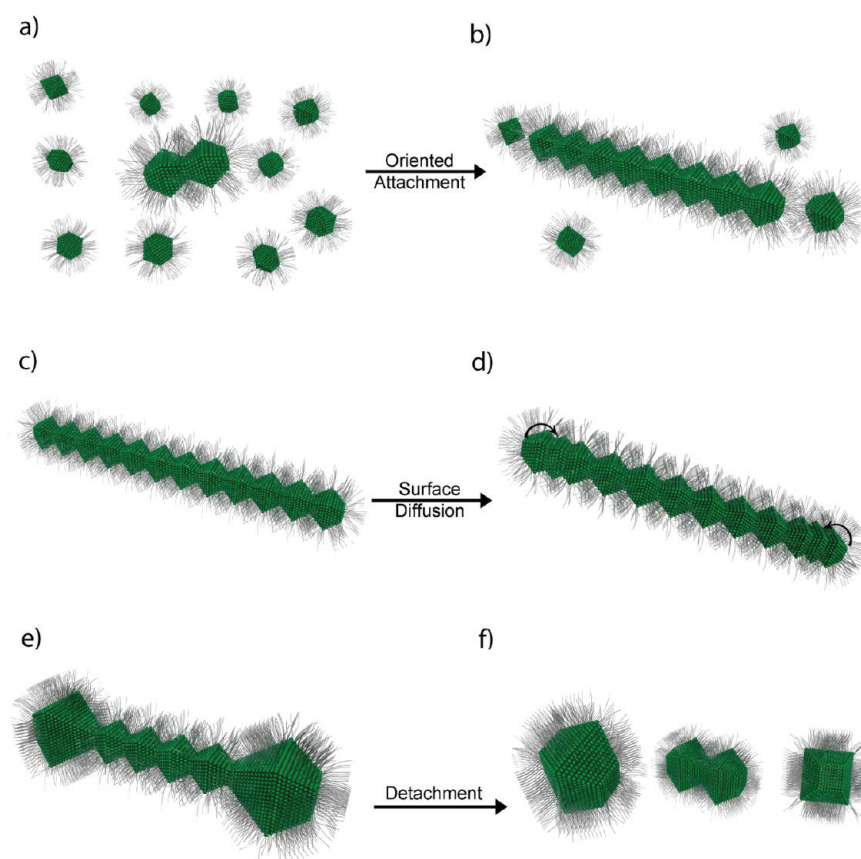
**Figure 3.** HRTEM characterization of the nanoparticles. (a) High magnification HRTEM image of material synthesized in 15 min. (Inset shows details of the primary truncated tetragonal bipyramid that forms the nanorod.) (b) High magnification HRTEM image of material synthesized in 1 h. (Inset shows details of the particle surface indicating surface diffusion.) (c) High magnification HRTEM image of material synthesized in 16 h. (d) High magnification HRTEM image of material synthesized in 64 h. (Inset shows details of the particle surface indicating surface diffusion.) The insets in the figures show the FFT analysis where patterns typical of single crystals are visible (always oriented along the  $[100]$  zone axis).

remained without modification in relation to the size and wide distribution; however, a significant modification is present in the broader distribution. The size distribution of this population becomes sharper with a smaller mean particle size. For a longer treatment time (see Figure 2f), the second population becomes even sharper with a smaller particle size. A clear reduction in the mean particle size is observed in the particle population formed by the largest particles. Again, this tendency cannot be explained by the OR mechanism. The observation that the sharp size distribution centered at 8 nm (black line) suffers few modifications during the reaction time suggests that this size population did not contribute for the formation of the nanorods.

To elucidate this unusual particle growth behavior, we performed a detailed HRTEM analysis of the material synthesized at several time periods. Figure 3 shows high magnification HRTEM images of materials synthesized at different reaction times. Figure 3a and 3b shows well-crystallized dumbbell-like nanorods. FFT analysis of these images (insets shows reflections typical of a single crystal oriented along the  $[100]$  zone axis. It is clear from these images that the nanorod is formed by several well faceted nanoparticles with a truncated tetragonal bipyramidal Wulff shape. The orientation along the  $[100]$  zone axis indicates that these nanoparticles are sharing the  $(001)$  plane with a preferential growth in the  $\langle 001 \rangle$  direction. This analysis suggests that the OA mechanism is the predominant growth process of nanorods.<sup>5–7</sup> The observation of the OA mechanism even in

short reaction time must be related to the small initial particle size. This small initial nanocrystals size favors kinetics condition for the OA, such as: high particle mobility in the solvent, low torque for particle rotation and combined with the high concentration, high number of collision.<sup>18,21</sup> After increasing the reaction time, the well crystallized dumbbell-like nanorods were visible but with a shorter length. Figure 3c shows dumbbell-like nanorods after 16 h of reaction time, which are also oriented along the  $[100]$  zone axis. Independent of the reaction time, the width of nanorods ranges from 2.5 nm to 3.0 nm, and the head of the nanorods is larger with a width ranging from 3.0 to 4.0 nm. For a longer reaction time (64 h), basically the formation of faceted nanoparticles with a truncated tetragonal bipyramid shape occurs (see Figure 3d). This figure shows a typical projection of the Wulff shape of the anatase  $\text{TiO}_2$  crystal along the  $[100]$  zone axis. The reduction in the nanorod length as a function of the time as well as the transformation of these dumbbell-like nanorods in smaller faceted nanoparticles with a tetragonal bipyramidal Wulff shape cannot be explained by the OA mechanism. The reason for that is the absence of typical defects associated to the OA in the final nanoparticles with a tetragonal bipyramidal Wulff shape. In addition, the nanorods shape is not a favorable morphology to promote the OA process.<sup>21,22</sup>

The HRTEM/TEM study confirms that nanorod fragmentation occurs from the faceted nanorods. This fragmentation must be promoted by a combination of thermodynamics and kinetics arguments. The thermodynamic argument must be



**Figure 4.** Phenomenological growth model. (a, b) Growth of nanorods by OA. Each nanorod is formed by several anatase nanocrystals with a tetragonal bipyramidal Wulff shape. (c, d) Formation of nanorods with dumbbell-like morphology by surface diffusion; e-f, nanorod fragmentation by Rayleigh instability-like phenomena with the subsequent formation of well faceted anatase nanoparticles. Note that the shape and exposed surface remain during the entire process.

related to surface area reduction. The driving force for the transformation of nanorods to faceted particles must be surface area reduction. The dumbbell-like nanorod morphology (see insets Figure 3a–c) indicates that mass transportation has taken place, which promotes the coarsening of the rod ends. This mass transportation must be related to a surface diffusion process, which is the kinetics argument of the fragmentation. On the basis of these two arguments, a plausible explanation for the transformation of the nanorods to faceted particles is the Rayleigh instability. Due to the nanoscale dimension of the rods, this object is vulnerable to fragmentation in small nanoparticles for this physical chemistry process.<sup>11</sup> The classical analysis of the Rayleigh instability applied to the solid state proposed by Nichols and Mullins<sup>10</sup> where the perturbation wavelength ( $\lambda$ ) scale with the rod diameter ( $D_o$ ) indicates that the relationship between the rod diameter and sphere size (with diameter  $d_o$ ) is  $d_o = 1.89D_o$ . This relationship is valid for a kinetics process controlled by surface diffusion and for cylindrical rods and spherical particles.

Considering the geometric parameters of the truncated tetragonal bipyramid shape of the nanorods and nanoparticles (initially the nanorod is formed by  $N$  nanoparticles, see insets Figure 3a–c) and applying the Rayleigh instability concept (i.e., the volume of material in the wavelength perturbation ( $\lambda$ ) is equal to the volume of the nanoparticle after the fragmentation), we can write the following equation for the variation of the Gibbs free energy ( $G$ ) for instability fragmentation (for details, see Supporting Information):

$$\Delta G = 8\gamma_{\{101\}} \times A_{\{101\}}(1 - CN) + \gamma_{\{001\}}(2A_{\{001\}f} - A_{\{001\}i}) \quad (1)$$

where  $\gamma_{\{101\}}$  and  $\gamma_{\{001\}}$  are the surface energy of the  $\{101\}$  and  $\{001\}$  exposed faces,  $A_{\{101\}}$  and  $A_{\{001\}}$  are the area of the  $\{101\}$  and  $\{001\}$  exposed faces and “f” and “i” is related final and initial condition on the growth process, respectively. The  $C$  is a geometric scale factor that correlates the area of the primary truncated tetragonal bipyramid that forms the nanorod ( $A_{\{101\}TTB}$ ) with the area of the nanoparticles ( $A_{\{101\}final}$ ) ( $A_{\{101\}TTB} = C \times A_{\{101\}final}$ , where  $C < 1$ ).

The second term of eq 1 is always positive which suggests that  $\{001\}$  faces stabilize the nanorod. However, the areas of  $\{101\}$  faces are dominant in the truncated tetragonal bipyramid geometry, which indicates that the first term of the equation is the determinant parameter for the  $\Delta G$  of the fragmentation process. Thus, any  $N > 1/C$  will result in a spontaneous process ( $\Delta G < 0$ ), with rod fragmentation and nanoparticle formation. In our experiment, we observed a typical  $C$  value of 0.23. This value demands an  $N > 5$  which was observed in the nanorods (see Figure 3a–c).

Despite the occurrence of fragmentation, the shape of the primary nanoparticles remained unchanged with time. Importantly, the particle morphology observed is the most stable thermodynamic shape for the  $\text{TiO}_2$  anatase phase and is a key influence on the Rayleigh instability phenomenon because it limits the number of possibilities for decreasing the total system energy. Actually, the nanorod fragmentation into

particles is perhaps the sole way to achieve the lowest total energy.

On the basis of the statistical analysis of the particle size distribution, in the HRTEM characterization and in the thermodynamics consideration, we propose the following phenomenological mechanism to explain the nanoparticle morphological evolution during TiO<sub>2</sub> synthesis by the solvent-controlled synthesis in OAc (displayed in Figure 4). Initially, the interaction among nanocrystals with sizes ranging from 3 to 5 nm with a tetragonal bipyramidal Wulff shape results in the formation by a OA process which produces nanorods with surfaces dominated by {101} faces (see Figure 4a–b) (this process occurs at short reaction times). By increasing the reaction time, a process based on surface diffusion promotes mass transportation in the direction of the rods ends, which results in nanorods with dumbbell-like morphology (see Figure 4c–d). This kinetic process (associated with surface area reduction) promotes nanorod fragmentation by a process similar to the Rayleigh instability and results in nanoparticles with a tetragonal bipyramidal Wulff shape (Figure 4e–f).

In the literature we can find very good surfaces energies data of the Anatase TiO<sub>2</sub> phase calculated by ab initio density-functional theory.<sup>23</sup> These theoretical data can provide a better foundation for the model proposed in the present work. On the basis of the work of Lazzeri et al.,<sup>23</sup> we can observe the following sequence for surface relative energies for different facets: {101} < {100} < {001} (see Table 1). These surfaces

**Table 1. Surface Energies in Relaxed Structures Calculated with Gradient-Corrected Perdew–Bruke–Ernzerhof (PBE) and Local Density Approximation (LDA) Functional and Five-fold-Coordinated Ti Atoms [Adapted from Ref 23]**

| surface | $E_{\text{PBE}}^{\text{rel}}$ (J/m <sup>2</sup> ) | $E_{\text{LDA}}^{\text{rel}}$ (J/m <sup>2</sup> ) | $n\text{Ti}(5)$ (10 <sup>-2</sup> Å <sup>-2</sup> ) |
|---------|---|---|---|
| {101}   | 0.49  | 0.84  | 5.1   |
| {100}   | 0.58  | 0.96  | 5.4   |
| {001}   | 0.98  | 1.38  | 7.0   |

energies lead to a Wulff construction with a tetragonal bipyramidal shape with the {101} and {001} exposed facets, as observed experimentally. Table 1, shows also the surface densities of 5-fold-coordinated Ti atoms. It is not surprise that the surface energy increase with the increase of the density of undercoordinated Ti atoms. Based on this analysis, we can suppose a surface diffusion process from {001} face to {101}, to reduce the concentration (per area) of 5-fold coordinated Ti.<sup>23</sup> This is an energetic parameter that leads the diffusion to {101} facets controlling kinetically the morphological evolution of the nanorod structures to dumbbell-like structures.

The results presented here facilitated a comparison of the OA process that promotes nanorod formation with the detachment process that promotes the nanorod fragmentation. From the thermodynamic point of view, both processes have the similar driving force (i.e., surface energy reduction). However, these processes are controlled by distinct kinetics mechanisms; the OA is basically controlled by the collision rate and interaction between the particles,<sup>21,22</sup> and the detachment process is controlled by solid-state surface diffusion.

## CONCLUSION

To summarize, under controlled colloidal synthesis conditions by using the solvent-controlled synthesis approach where the

selective desorption of surfactants are avoided, we demonstrate that TiO<sub>2</sub> nanorods grown by OA process suffer fragmentation at longer reaction times, resulting in faceted nanocrystals. This process can be characterized as a kind of detachment mechanism controlled by surface energy minimization. We associate this fragmentation with the Rayleigh instability-like phenomenon based on kinetics and thermodynamics arguments. A detailed HRTEM characterization identified the morphological feature, which characterizes the diffusion process. Through a classical thermodynamic analysis, we established energetic and geometrics parameters that lead to fragmentations of TiO<sub>2</sub> nanorods. We recognize this phenomenon for the TiO<sub>2</sub> anatase phase during colloidal synthesis; however, we believe it is a general phenomenon that can occur during the synthesis of any inorganic nanorods. Actually, the identification of such phenomena can promote the synthesis of controlled nanorods and nanoparticles as well as a better understanding of the growth processes.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Details of reaction process, XRD patterns, thermogravimetric analysis, thermodynamic analysis of the TiO<sub>2</sub> synthesized during different time and detailed description of the thermodynamics analysis of detachment induced by Rayleigh instability. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [cleocir@gmail.com](mailto:cleocir@gmail.com). Fax/Phone: +55 (16)3351-9463.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The financial support of FAPESP (Projects 98/14324-0), FINEP, CNPq and CAPES (all Brazilian agencies) is gratefully acknowledged.

## REFERENCES

- (1) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature* **2005**, *437* (7059), 664–670.
- (2) Jun, Y. W.; Choi, J. S.; Cheon, J. Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45* (21), 3414–3439.
- (3) Cöelfen, H.; Antonietti, M., *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*; Wiley: Chichester, England, 2008.
- (4) Zheng, H. M.; Smith, R. K.; Jun, Y. W.; Kisielowski, C.; Dahmen, U.; Alivisatos, A. P. Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories. *Science* **2009**, *324* (5932), 1309–1312.
- (5) Penn, R. L.; Banfield, J. F. Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science* **1998**, *281* (5379), 969–971.
- (6) Lee, E. J. H.; Ribeiro, C.; Longo, E.; Leite, E. R. Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (44), 20842–20846.
- (7) Niederberger, M.; Colfen, H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (28), 3271–3287.
- (8) Gonzalez, E.; Arbiol, J.; Puntes, V. F. Carving at the nanoscale: sequential galvanic exchange and Kirkendall growth at room Temperature. *Science* **2011**, *334* (6061), 1377–1380.

- (9) Rayleigh, L. On the instability of jets. *Proc. London Math. Soc.* **1878**, *s1-10* (1), 4–13.
- (10) Nichols, F. A.; Mullins, W. W. Surface- (interface-) and volume-diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity. *Trans. Metall. Soc. AIME* **1965**, 233 (10), 1840.
- (11) Karim, S.; Toimil-Molares, M. E.; Ensinger, W.; Balogh, A. G.; Cornelius, T. W.; Khan, E. U.; Neumann, R. Influence of crystallinity on the Rayleigh instability of gold nanowires. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2007**, 40 (12), 3767–3770.
- (12) Qin, Y.; Lee, S. M.; Pan, A.; Gosele, U.; Knez, M. Rayleigh-instability-induced metal nanoparticle chains encapsulated in nanotubes produced by atomic layer deposition. *Nano Lett.* **2008**, 8 (1), 114–118.
- (13) Qin, Y.; Liu, L. F.; Yang, R. B.; Gosele, U.; Knez, M. General assembly method for linear metal nanoparticle chains embedded in nanotubes. *Nano Lett.* **2008**, 8 (10), 3221–3225.
- (14) Niederberger, M.; Pinna, N., *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*; Springer: London, United Kingdom, 2009.
- (15) Penn, R. L.; Banfield, J. F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63 (10), 1549–1557.
- (16) Jun, Y. W.; Casula, M. F.; Sim, J. H.; Kim, S. Y.; Cheon, J.; Alivisatos, A. P. Surfactant-assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (51), 15981–15985.
- (17) Polleux, J.; Pinna, N.; Antonietti, M.; Niederberger, M. Ligand-directed assembly of preformed titania nanocrystals into highly anisotropic nanostructures. *Adv. Mater.* **2004**, 16 (5), 436–+.
- (18) Da Silva, R. O.; Goncalves, R. H.; Stroppa, D. G.; Ramirez, A. J.; Leite, E. R. Synthesis of recrystallized anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals with Wulff shape assisted by oriented attachment. *Nanoscale* **2011**, 3 (4), 1910–1916.
- (19) Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T. Large-scale synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli*. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (32), 15297–15302.
- (20) Haynes, W. M.; Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*; Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 2010.
- (21) Dalmaschio, C. J.; Ribeiro, C.; Leite, E. R. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. *Nanoscale* **2010**, 2 (11), 2336–2345.
- (22) Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. *ChemPhysChem* **2005**, 6 (4), 690–696.
- (23) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 15.



## Supporting Information

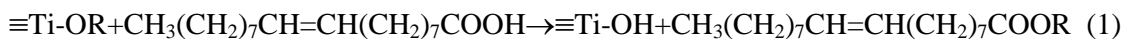
### Detachment induced by Rayleigh-instability in metal oxide nanorods: insights from TiO<sub>2</sub>

Cleocir José Dalmaschio<sup>a</sup> and Edson Roberto Leite<sup>a</sup>

a – Chemistry Department, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, 13565-905, Brazil

#### Supplementary synthetic details

The mechanism and reactions that occur in the synthetic approach used here is similar to the mechanism described by Joo et al [1]. The following chemical equations describe the mechanism of TiO<sub>2</sub> formation. .



Basically, the formation of TiO<sub>2</sub> follows an ester elimination process.

[1] - Joo, J. et al. Large-scale synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 15297-15302 (2005).

## Supplementary Figures

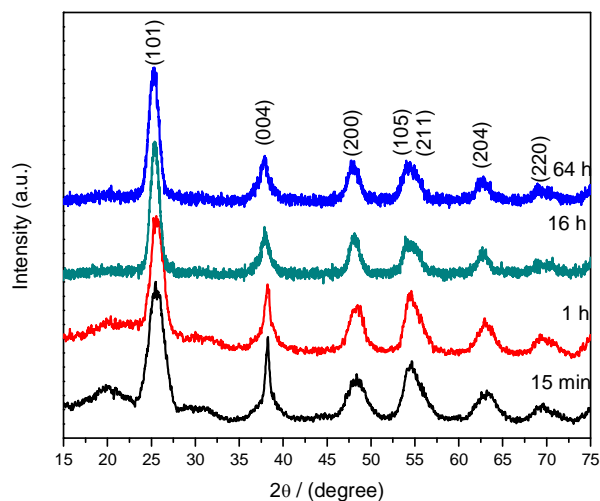


Figure S-1 - X-ray diffraction (XRD) analysis of the nanoparticles synthesized at different reactions times.

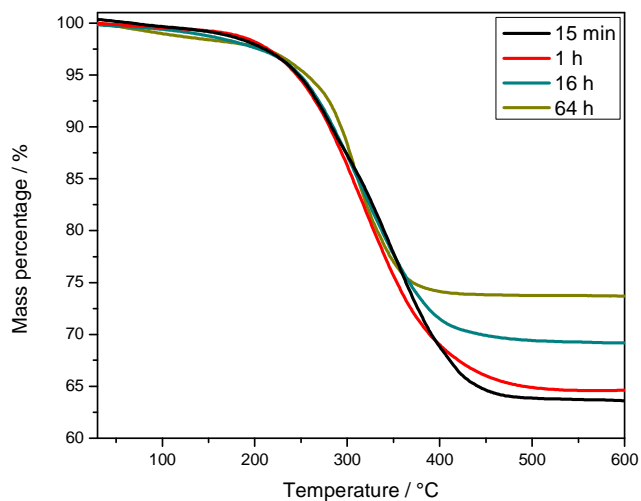
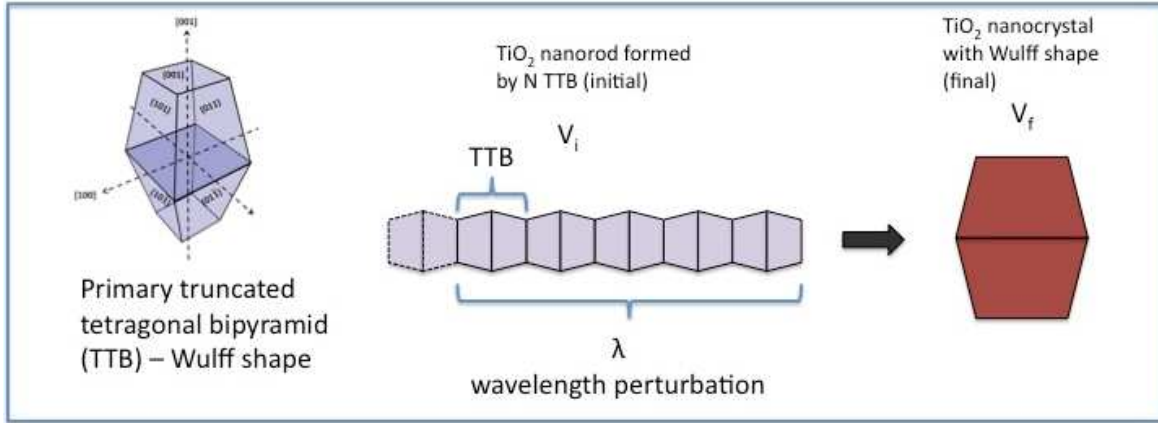


Figure S-2 - Thermogravimetric analysis of the nanoparticles synthesized at different reactions times.

## Supplementary information about the thermodynamics analysis



We can write the Gibbs free energy of a segment of the nanorods ( $G_i$ ), with length  $\lambda$  as:

$$G_i = G^\phi + N \cdot 8\gamma_{\{101\}} \cdot A_{\{101\}TTB} + \gamma_{\{001\}} A_{\{001\}TTB} \quad (1)$$

where  $G^\phi$  is the standard free energy of formation,  $\gamma_{\{101\}}$  and  $\gamma_{\{001\}}$  are the surface energy of the  $\{101\}$  and  $\{001\}$  exposed faces, respectively,  $A_{\{101\}TTB}$  and  $A_{\{001\}TTB}$  are the area of the  $\{101\}$  and  $\{001\}$  exposed faces of the primary TTB nanocrystal, respectively, and  $N$  the integer number of primary TTB.

After the fragmentation, the Gibbs free energy of the nanocrystals with the Wulff shape ( $G_f$ ) can be write was:

$$G_f = G^\phi + 8\gamma_{\{101\}} \cdot A_{\{101\}final} + 2\gamma_{\{001\}} A_{\{001\}final} \quad (2)$$

where  $A_{\{101\}final}$  and  $A_{\{001\}final}$  are the final area of the  $\{101\}$  and  $\{001\}$  exposed faces, respectively.

Considering that the volume of material in the wavelength perturbation ( $\lambda$ ) is equal to the volume of the nanoparticle after the fragmentation and the area of the primary truncated

tetragonal bipyramid (that forms the nanorod ( $A_{\{101\}TTB}$ )) scale with the final area of the nanoparticles ( $A_{\{101\}TTB} = C \cdot A_{\{101\}final}$ ), we can rewrite the equation (1) as:

$$G_i = G^\phi + N \cdot 8\gamma_{\{101\}} \cdot C \cdot A_{\{101\}final} + \gamma_{\{001\}} A_{\{001\}TTB} \quad (3)$$

Where C is the area scale factor ( $C < 1$ ).

Thus, combining the equations (2) and (3), the Gibbs free energy of the transformation process  $\Delta G$  ( $\Delta G = G_f - G_i$ ) can be write as:

$$\Delta G = 8\gamma_{\{101\}} \cdot A_{\{101\}final} (1 - CN) + \gamma_{\{001\}} (2A_{\{001\}final} - A_{\{001\}TTB}) \quad (4)$$

1                                    **Nanocrystals Self-Assembled in Superlattices Directed by**

2                                    **Interaction Solvent-Organic Capping**

3  
4    *AUTHORS: Cleocir José Dalmaschio<sup>1\*</sup>, Edney Geraldo Firmiano<sup>1</sup>; Antonio Narcisio Pinheiro<sup>1</sup>;*  
5    *Diego Guedes Nephew<sup>2</sup>, Andre Farias de Moura<sup>2</sup> and Edson Roberto Leite<sup>1</sup>*

6  
7    **AFFILIATION AND ADDRESSES:**

8    1 - LIEC, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, C. Postal 676, 13565-905  
9    - São Carlos, SP, Brazil.

10   2 – Laboratório de Química Teórica, Department of Chemistry, Federal University of São  
11   Carlos, C. Postal 676, 13565-905 - São Carlos, SP, Brazil.

12  
13   e-mail: [cleocir@ymail.com](mailto:cleocir@ymail.com) or derl@power.ufscar.br

14   Phone: +55-16-33518412

15   Fax: +55-16-33518412

1 **Abstract**

2 Close-packed arrays of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals (NCs) have been self-assembled from colloidal  
3 solution in an emersion process. The benzyl alcohol route was used to obtain narrow controlled  
4 size NCs, and then a capping layer was exchanged by oleate using solvothermal treatment. The  
5 oleate solubility was explored in chloroform, hexane and toluene solvents to preparer thin film of  
6 NCs using a dip coating process. From TEM images the final structures show that increasing the  
7 solvent polarity an improved self-assembled is possible to prepare mono and multilayer  
8 superlattices, during solvent evaporation in short time. The entangled organic chain in the NCs  
9 surface redress the faceted NCs improving the assembly quality, approaching the NCs assemble  
10 to hard sphere model resulting in a FCC closed packed structure. Molecular dynamics  
11 simulations with soft potentials give support to the conclusion that hexane interacts with the  
12 organic capping, increasing the apparent radius of each NCs and stabilizing the colloidal  
13 suspension, whereas chloroform is partially removed from the capping during the aggregation  
14 process, forming an array of nanoparticles.

15

## 1. Introduction

The nanoscience in the last two decades has made impressive progress in the chemical synthesis of inorganic nanocrystals (NCs) include metal, metal-oxide and semiconductor<sup>1</sup>. These nanoparticles could be used as building blocks for a new generation of materials. In fact the NCs shows unique properties of the size-dependency in electrical<sup>2</sup>, optoelectronic<sup>3</sup>, magnetic<sup>4</sup> and sensing<sup>5</sup> fields. Since the popularization of nanotechnology, the scientific community has been fascinated by the prospect of a “nano-assembler” for the construction of complex three-dimensional (3D) objects<sup>6</sup>. However using the NCs as primary units to obtain applicable devices is a challenge yet. In this way, superlattices has been developed using DNA<sup>7</sup> and liquid crystals<sup>8</sup> for a larger number of structures. DNA directed shows a impressive results, that can use selective rules for lattice design, being understanding as assembly engineering<sup>9</sup>. Besides the dominium to obtain different structures, these approaches need large and complex ligand molecules, keeping the ordered structures while in colloidal solution.

The organic content in NCs is a practical way to stabilize the small structures in the solvent, resulting in a stable colloidal solution; moreover the surface ligand can have a directed influence in the NCs assembly process. The controlled assembly at NCs stabilized by small molecules had already been studied for silver NCs using different chains length of thio-alkyl as coating agent<sup>10</sup>. Assembly of complex structures obtained with phosphonic surfactant in CdSe/CdS, using slow precipitation, also was obtained<sup>11</sup> reducing the amount of organic. Other examples using CuSe<sup>12</sup>, CuS<sup>13</sup>, ZnO<sup>14</sup> and ZrO<sub>2</sub><sup>15;16</sup> capped with small organic molecules were explored. Different approaches were used in the last ten year increasing the number of superstructures realized by self-assembly based in nanoscale units. However, the production of self-assembled structures

1 needs versatile and robust methods to extrapolate the laboratories and became a practical way to  
2 process nanomaterial and devices. In fact, to assemble the NCS it is necessary control the forces  
3 between them, in order to obtain a bidimensional (2D) or tridimensional (3D) structures, and this  
4 control is not a simple task at nanoscale<sup>17; 18</sup>. Once that the NCs surface is capped the ligands,  
5 they contribute to the interparticle interactions and determine the spacing between neighboring  
6 NCs in short- and long range ordered NC assemblies<sup>3</sup>. Once that the interaction forces need to  
7 sum a several molecules to compensate the thermal effect the assembly is processed in a slowly  
8 evaporating rate, given time to rearrangement, then resulting in an artificial crystal. In fact, many  
9 assembly are processed in controlled atmosphere<sup>19; 20</sup>, leading long time to obtain the assemblies.  
10 A slow evaporation rate is used to assemble NCs following the thermodynamic principles to fill  
11 the space<sup>21</sup>. If the sample is composed with only one kind of particle, the packing rules are based  
12 in hard sphere model resulting in a face-centered cubic or hexagonal close-packed (HCP)  
13 structures with maximum packing density of 0,74<sup>22</sup>. But, to obtain a long range assembly a  
14 monodisperse nanocrystals must be used, but the current chemical process to obtain fully  
15 monodisperse particles is still a limitation on the nanoscale. The synthesis based in nonhydrolytic  
16 and solvothermal route allows obtaining uniform nanocrystals exhibit an immense variety of  
17 sizes and shapes<sup>23</sup>, with narrow relative size distribution. Then using nonhydrolytic /  
18 solvothermal synthesis and some expertise, assembly NCs can be prepared in short time.

19 Here, we present a self-assembled process using ZrO<sub>2</sub> nanocrystals obtained by benzoate route.  
20 After the synthesis the organic capping was exchanging by oleate, a versatile ligand for different  
21 solvents. Then three organic solvent with different polarity was explored to prepare colloidal  
22 NCs solution used for thin films deposition. Aiming a short time to prepare the assembly a  
23 controlled dip coating process was adopted and the film was analyzed by TEM to characterize



1 the structures. As result discussed below the interaction solvent-organic capping has an  
2 impressive effect in the final assembled structure. Also, a series of molecular dynamics  
3 simulations to assess the solvent effects on the colloidal stability of the NCs with oleic acid  
4 capping was performed.

## 5 **2. Experimental Section**

### 6 *2.1. Materials.*

7 Zirconium propoxide (70% in 1-propanol), benzyl alcohol (anhydrous 99.9%) and oleic acid  
8 (technical grade, 90%) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. THF, Acetone,  
9 chloroform and toluene was purchased from Tedia, all ACS grade, and used as received.

### 10 *2.2. Nanocrystal Synthesis.*

11 For ZrO<sub>2</sub> NCs synthesis a benzyl alcohol route was adopted<sup>24</sup>. In a glove box under controlled  
12 atmosphere 120 mL of a solution 0.25 molar of zirconium isopropoxide was prepared in benzyl  
13 alcohol used as solvent in a glass reaction vessel. The solution was homogenized using magnetic  
14 stirring bar. The vessel was removed from a glovebox and heated to 230°C for 48h in closed  
15 stirred reactor system. After thermal treatment, the system was cooled to room temperature and  
16 the turbid suspension was centrifuged to collect a white powder that was washed twice using  
17 tetrahydrofuran (THF) to remove all excess benzyl alcohol and subproducts. Around 100 mg was  
18 dried in vacuum or dispersed in toluene to a characterization. The remainder final white solid  
19 was used in the ligand exchange experimental step.

### 20 *2.3. Ligand exchange*

21 The surface NCs ligand was exchanged after the synthesis by an additional thermal treatment.  
22 The white solid obtained after washing in THF was dispersed in 120 mL of oleic acid. The

1 suspension was homogenized using magnetic stirring in a glass vessel. Then the vessel was  
2 transferred to a closed stirred reactions system and heated to 250°C for 24 h. After the thermal  
3 treatment, the system was cooled to room temperature over 15 min. With the addition of acetone,  
4 a white precipitate is formed. It was washed in acetone and centrifuged twice to remove the  
5 excess of oleic acid and sub-products. The final white solid was re-dispersed in organic solvents  
6 (10% m/V) resulting in a colloidal solution, stable for several weeks without observable  
7 precipitation.

#### 8 *2.4. Characterization*

9 Transmission electron microscopy (TEM/HRTEM) images were obtained with a FEI TECNAI  
10 G2 F20 microscope operating at 200 kV. The self-assembled films in mono and multilayer were  
11 prepared by immersion of a 300-mesh carbon-coated copper grid in the colloidal suspension. The  
12 size distribution was determined by counting at least 500 nanoparticles. Diffuse reflectance  
13 infrared (DRIFT) spectra were collected using a BRUKER OPTICS VERTEX 70 infrared  
14 spectrometer equipped with a DRIFT unit. The thermogravimetric analysis was performed in  
15 NETZSCH TG 209 F1 IRIS equipment using synthetic air as the oxidative atmosphere from  
16 room temperature up to 900°C at a heating rate of 10°C/min. The resulting powder was used for  
17 XRD phase characterization using CuK $\alpha$  radiation RIGAKU DMAX/2500 PC, with a rotary  
18 anode operating at 150 kV and 40 mA. Dynamic light scattering (DLS) was performed in a  
19 BROOKHAVEN ZETAPLUS ANALYZER using solution with NCs concentration  $3.76 \times 10^{16}$   
20 NCs/mL. The small-angle X-ray diffraction (SAXD) patterns were taken with a BRUKER  
21 NANOSTAR AXS using the wavelength of 0.154 nm.

#### 22 *2.5. Molecular Dynamic Simulation*

1 Aiming to understanding the solvent interaction with the organic capping and their effect in the  
2 final assembled in one advanced level, we used molecular dynamic simulation. We are not  
3 primarily interested either in the NCs internal structure or in the atomic-scale solvent structural  
4 patterns. Besides that, realistic models for NCs colloidal solution need to describe the collective  
5 behavior of at least a few NCs in a large solvent box for a time length long enough for structural  
6 rearrangements to take place. Altogether, these considerations give support to the choice of a  
7 coarse grained force field to describe the model systems.

8 The NC model was designed as follows. We chose a simple cubic lattice with 0.35 nm between  
9 nearest neighbors and draw a spherical NC with a 2 nm radius and 1205 interaction sites. The  
10 NC was completely capped with 246 oleic acid, corresponding to one organic molecule for each  
11 NC surface site. Oleic acid molecules were modeled as a five-site chain capturing the essential  
12 features of the physical system under investigation.

13 The equations of motion were integrated using the leap-frog algorithm with a time step of 20 fs,  
14 updating the neighbors list every ten steps. The interactions were cutoff at 1.2 nm, using a shift  
15 function to avoid discontinuities of both potential energy terms and forces at the cut-off distance.  
16 Periodic boundary conditions were applied to all systems along with the minimum image

17 convention. The temperature was set to 300 K using the velocity rescaling algorithm<sup>25</sup>, coupling  
18 the NCs and the solvent to different heat baths with a coupling time  $t_p = 100$  fs for both of them.

19 The isotropic pressure was set to 1 bar using the weak coupling scheme of Berendsen<sup>26</sup> with a  
20 coupling time  $t_p = 200$  fs and a compressibility factor  $k = 3.0 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ . All simulations and  
21 analyses were performed with the GROMACS suit<sup>27</sup> and graphical representations were rendered  
22 using VMD<sup>28</sup>. All the interactions were described using the MARTINI forcefield<sup>29</sup> assigning P3  
23 parameters for the NCs' core sites (polar type), P4 parameters for the oleic acid headgroup (polar

1 type) and C1 parameters for the remaining sites along oleic acid molecules (nonpolar type). As  
2 regards the solvents, chloroform was treated as a single interaction site with C1 parameters,  
3 whereas hexane as treated as a three site linear chain, each site being described by C1 parameters  
4 as well. The bonding parameters follow the default values for the MARTINI forcefield, except  
5 for the distance between the sites comprising the NCs' cores, as described in the preceding  
6 discussion. (Additional details about the model can be founded in support information).

#### 7 **4. Results and discussion**

8 To obtain narrow size distribution and near isotropic NCs the “benzyl alcohol route”<sup>24</sup> was used  
9 to synthesis ZrO<sub>2</sub>. The obtained material result in NCs and 3D assembled structures obtained  
10 direct in the synthesis as presented in Figure 1. This approach was recently described for zirconia  
11 and doped zirconia by Pinna *et al*<sup>15</sup>. Since the synthesis solvent was benzyl alcohol and the  
12 colloidal stability is low the benzoate capping nanoparticles can promote the formation of  
13 stable supercrystals in solution by  $\pi$ - $\pi$  interaction between the *in situ* formed benzoate ligands  
14 attached to neighboring particles<sup>15</sup>.

15 Benzoate mediate assembly is a smart and one step method to obtain 3D assembly, but cannot be  
16 used to obtain structured thin film, as example. Focus on a widely and quickly assembly into 2D  
17 and 3D, the organic benzoate was exchanged by oleate using an additional thermal treatment.  
18 Since oleate is a versatile ligand its solubility can be transferred to the NCs in many different  
19 organic solvents such as chloroform, hexane and toluene, then oleic acid was used to capping the  
20 ZrO<sub>2</sub> NCs. (Synthesis directly in oleic acid result in elongated monoclinic zirconia, details in  
21 support information). To characterize the organic capping layer exchanging, FT-IR and TGA  
22 was used. Qualitatively the FT-IR spectra confirm the new vibration modes after the treatment

1 with oleic acid, as can be seen in Figure 2a. The main modes that distinguish the organic capping  
2 are presenting from BA in 3087, 3063 and 3030 associated to vibration modes of  $C_{sp^2}$ -H in the  
3 benzyl ring, which was not present after the exchanging ligand step. In the oleate stretching  
4  $C_{SP^3}$ -H in 2956; 2928; 2871 and 2857<sup>30</sup> are evidence of new organic layer in addition to C=O  
5 stretching in  $1710\text{ cm}^{-1}$  identified to confirm that the oleate was bonded in a new organic capping  
6 in the NCs. To quantify the ligand exchanged, a TGA analyses was provide for the sample as  
7 synthesized and after thermal treatment with oleic acid. The TGA results in Figure 2b provides  
8 the organic amount that was bonded in the NCs. As identified in the thermogravimetric curve the  
9 material capped by benzoate has two mass loss steps. The first step is associated to physically  
10 adsorbed benzyl alcohol that can be eliminated in temperature close to the benzyl alcohol boiling  
11 point ( $205^\circ\text{ C}$ ). In the second mass loss step, that occur around  $450^\circ\text{C}$ , the chemically benzoate  
12 was consumed in combustion oxidation reaction by oxygen in synthetic air. In this second step, a  
13 12.6% of mass loss was observed. Since the molar mass of oleate is 2.6 times bigger than the  
14 benzoate, it is expected a weight loss around 32.9 after the capping exchanged, considering a  
15 complete exchanged of the benzoate by oleate. In fact, this value is very close to the founded by  
16 the TGA analysis (32.9% wt, see Figure 2b), indicating complete replacement of the benzoate  
17 organic group by oleate groups. Actually, the number of organic group by  $\text{nm}^2$  in the  $\text{ZrO}_2$  NC  
18 was kept constant during the capping exchanged process.

19 Once that additional thermal treatment could induce the crystal growth, XRD analysis was used  
20 to characterize the  $\text{ZrO}_2$  crystallite size, using the Debye-Scherrer equation<sup>31</sup>. The XRD pattern  
21 in Figure 2c show a cubic phase for the zirconia in both sample. The crystallite size, considering  
22 the peak at  $2\theta = 50.3^\circ$ , indicate a very similar size. The values were  $5.69 \pm 0.03\text{ nm}$  for as  
23 synthesized NCs and  $5.67 \pm 0.02\text{ nm}$  for the NCs after the capping exchanging. This result

1 indicating that no crystal growth occurred during the chemical process. Considering the  
2 successful in the organic capping exchange, the NCs shape, size and relative size distribution  
3 (RSD) was evaluated by scanning transmission electron microscopy (STEM) and bright field  
4 transmission electron microscopy (BF-TEM). These morphological information will supply  
5 important parameters to understanding the self-assemble process<sup>32</sup>.

6 An analysis of the BF-TEM of the Figure 3a shows ZrO<sub>2</sub> NC with non-spherical shape. Based on  
7 the BF-TEM analysis of several regions, the RSD was evaluated. Using an elliptical fitting, the  
8 NCs were statistically analyzed considering the transverse diameter (major axis) defined as NCs  
9 length and the conjugate diameter (minor axis) defined as NCs width. The RSD analysis  
10 considering the NC length and width are shown in the Figure 3b and 3c, respectively. The  
11 relevant parameters related to those RSD are summarized in the Table 1.

12 It is clear from the results showed in Table 1 that the particle has an aspect ratio larger than 1  
13 (1,16), confirming the non-spherical morphology for the NC. Besides the standard deviation  
14 values (considering a Log-normal distribution for the RSD) are in the range of 16%. Bases on the  
15 RSD analysis and NC morphology, the assemblies in wide array have low probability to be  
16 prepared, but we should consider the organic layer in the NCs surface. NCs shape was evaluated  
17 using STEM analysis. Figure 3d and 3e show the HR-HAAD image and the simulated 3D  
18 structure<sup>33</sup>, respectively. Facets and the aspect ratio larger than 1 (1.06) is observed in the 3D,  
19 confirming the RSD analysis.

20 Once that oleate is a versatile organic capping being soluble in different organic solvents, three  
21 of these were used to prepare controlled concentration used in dip coating process looking for  
22 self-assemblies in TEM grid during the solvent evaporation. The Figure 4a, 4b and 4c, shows the

1 TEM images for chloroform, toluene and hexane (Larger areas in representative images are  
2 presented in supporting information). Since different polarity solvents will interact differently  
3 with the oleate, distance between nanoparticles was analyzed for monolayer hexagonal closed  
4 packed in the images. The results, presented in Table 2 were analyzed by mathematical fitting  
5 using sine wave function from line profile intensity, Figure 4d, suggest that the decreasing in the  
6 solvent-oleate interaction when the solvent with high polarity was used in the colloidal solution.  
7 Increasing the solvent polarity the oleate is compressed on the NCs surface in a kind of entangled  
8 structure resulting in near spherical shape while interaction with hexane keep the chain extended  
9 enlarging the interparticles distance. To evaluate that this effect of entangled organic is a  
10 consequence of interaction with the solvent and not obtained during the evaporation process,  
11 dynamic light scattering (DLS) was performed. From DLS the hydrodynamic radius was  
12 measured and the values are presented in Table 2. While the radius in chloroform is near the value  
13 observed in TEM and estimated from XRD plus the oleic acid, the results for hexane indicate a  
14 net between solvent and nanoparticles enlarging the hydrodynamic radius value. The solvent  
15 effect in the organic chain has a consequence beyond the solution, resulting in spaced NCs in the  
16 assemble and smaller array domains.

17 As observed in the fitting and DLS measurements the solvent has a meaning influence in the  
18 colloidal structure. Indeed, the excluded volume must be considered during the packing. In  
19 hexane, the solvent has a widely access in the capping layer, leading to a lower excluded volume  
20 if compared if the chloroform. Then during the evaporation process the shrinking is larger for  
21 lower excluded volume resulting in a loss of array. Looking for assemble larger areas and multi-  
22 layer during the solvent evaporation in short time a set of experiment was performed. In the  
23 experiment two emersion speed and two NCs concentrations was used as describes in Table 3.

1 From TEM images a notorious tendency of array in the sample prepared using chloroform was  
2 observed. The result was evaluated using a semiperimtral size in the singlecrystalline domain in  
3 the different samples the results are described in Table 3. Increasing NCs concentrations and  
4 emersion speed multilayer could be observed, resulting in tridimensional structure. The most  
5 interesting results in this experiment was the self-assembled structures obtained using  
6 chloroform compared with the other solvents. In fact, from those results we can propose that the  
7 interaction (chloroform) solvent-organic capping will compensate the faceted nanocrystals  
8 redress the NCs structures, approaching the assembly to hard sphere model. Since the chloroform  
9 will approach the NCs to spheres, the solvent was evaporated resulting in a translucent solid  
10 material that was used in characterization by Small angle x-ray diffraction (SAXD). The powder  
11 obtained after milling the translucent solid, results in a pattern with rings from the SAXD. The  
12 Figure 5 present the SAXD pattern recorded from the material. A typical FCC pattern was  
13 indexed as can be seen in Figure 5. From these results a unit cell parameter found was  $a = 11,25$   
14 nm.

15 Controlled self-assembly thin films was prepared in mono, bi and multilayer structures as can be  
16 seen in Figure 6, using chloroform solution. As expected for a hard sphere model monolayer was  
17 packed in hexagonal structure, Figure 6a. The second layer was packed to follow the maximum  
18 space filling, Figure 6 b. From the third layer, a hard sphere model can be packed on an arranged  
19 in a FCC array, as observed from SAXD. The multilayer structures obtained, Figure 6 c, was  
20 evaluated using selected area electron diffraction (SAED) in high and low camera constant. The  
21 SAED presented in Figure 6d, using high camera constant indicate the expected structure for  
22  $ZrO_2$  cubic pattern, as indexed. Using the minimal camera constant, in our TEM equipment, the



1 obtained SAED pattern is presented and indexed in Figure 6d indicate a FCC analyzed in zone  
2 axis [111].

3 The structure in larger areas was evaluated keeping constant the NCs concentration ( $3,8 \times 10^{16}$   
4 NCs / mL) using different emersion speed. Through the emersion speed the number of layer can  
5 be controlled, being monolayer in low speed and multilayer in higher speed, Figure 7. These  
6 effects can be associated the liquid thickness and the assemble process. Higher emersion speed  
7 results in an increase in the liquid thickness on the substrate. As a consequence, a greater number  
8 of NCs are stacked leading to a multilayer assemble. Other effect observed was the  
9 polycrystalline character in the arrays, identified from fast Fourier transform (FFT) as presented  
10 in Figure 7. In larger area the polycrystallinity was observed as a consequence of the relative  
11 high RSD in the NCs and also, a consequence of not controlling the evaporation rate that can be  
12 affect considerable the type and quality of the obtained array.

13 To unravel the underlying processes to compare the solvents, a set of molecular dynamics  
14 simulations is performed involving the compatibility of oleic acid and the solvents chloroform  
15 and hexane, the extremity of polarities used. The final structure after 200 ns were markedly  
16 different for the two solvents that have been considered, with a stable colloidal dispersion being  
17 obtained for the system with hexane as the solvent Figure 8a and a single NC aggregate for the  
18 system with chloroform Figure 8b. These structures were stable for tens of nanoseconds and  
19 have been further characterized by the radial distribution functions, defined as

$$g_{AB}(r) = \frac{\rho_{AB}(r)}{\langle \rho_B \rangle}$$

1 where  $g_{AB}(r)$  is the value for the correlation function at position  $r$ , given as the ratio between the  
2 density of particles type B around reference particle type A at distance  $r$  and average density of  
3 particles type B in the system [ $g(r) = 1$  is the ideal gas behavior, whereas  $g(r) > 1$  stands for  
4 attractive interactions at position  $r$ ].

5 The experimental results discussed above are consistent with a solvent swollen structure for the  
6 capped NC in hexane, as the NCs' hydrodynamic radius became 3-fold larger in hexane as  
7 compared to chloroform (Table 2). Solvent swollen structures are not easily characterizable as it  
8 is necessary to establish a criteria defining which solvent molecules should be ascribed to  
9 swollen structure and which should be considered as free solvent molecules. This distinction can  
10 be established by means of the radial distribution of solvent molecules around the center of mass  
11 of the NC Figure 9. The core is devoid of solvent molecules, which can be found within the  
12 capping region, where the radial distribution functions remain below unity for both hexane and  
13 chloroform. From a thermodynamical point of view, a radial correlation below unity stands for  
14 an unfavorable chemical potential at that position as compared to an ideal gas. Thus, both  
15 solvents can penetrate into the organic capping layer, although with a rather small probability.  
16 One interesting feature arising from the radial distribution functions inside the capping region is  
17 that chloroform molecules are more probable near the core region, but hexane is more probable  
18 elsewhere within the organic layer. These structural data suggest that NCs are more solvent  
19 swollen in hexane than in chloroform. Besides that, the radial distribution of hexane molecules  
20 continues to increase as we move outside the oleic acid capping and remains above unity for  
21 distances larger than 10 nm, a result that may be interpreted as a long range ordering of the  
22 solvent molecules around the capped NCs. This finding is consistent with our experimental  
23 observation that the hydrodynamic radius increases in hexane, because diffusion of one NC

1 implies in dragging a large amount of solvent molecules. This is in contrast with the calculated  
2 distribution of chloroform molecules around the NCs, which increases slowly as we move away  
3 from the capping region, being below unity up to ca. 10 nm. Thus, NCs in chloroform are less  
4 swollen and do not present an ordered solvent layer around them, which is consistent with their  
5 smaller hydrodynamic radius. These results give support to the idea that a thick hexane layer  
6 might play an important stabilizing role for concentrated solution of capped NCs as compared to  
7 chloroform.

8 The radial distribution function for chloroform molecules around the center of the NCs changed  
9 upon aggregation Figure 10, a fact that was not observed for the systems with hexane. The radial  
10 distribution function presents smaller values for the aggregated system as compared to the one-  
11 particle reference system, but the physical explanation depends on the region to be considered.  
12 For the capping region, the decrease in radial correlation values is consistent with the solvent  
13 being expelled from the organic layer during the aggregation process, decreasing the solvent  
14 swelling. There is also a large decrease in radial correlation for the aggregated system as we  
15 move into the solvent region, but this is due to excluded volume of neighboring NCs, as they are  
16 closely packed and one NC prevent solvent molecules from approaching a nearby NC.

17 Besides looking the solvent structure around the NCs, we should also analyze how the NCs are  
18 arranged around each other, a task that may be conveniently accomplished by means of the radial  
19 distribution function of the center of mass of the NCs around each other Figure 11. The radial  
20 correlation between NCs in chloroform presents a high intensity peak at ca. 6.5 nm, whereas the  
21 system with hexane presents a low intensity peak at ca. 7.3 nm. These distances may be regarded  
22 as the effective radius of a NC in each solvent, so once again the results from the modeling  
23 suggest that these capped NCs have a larger effective radius in hexane as compared to

1 chloroform. Besides the differences in the apparent size of the NCs, the correlation intensity is  
2 also markedly affected by the solvent, the high intensity peak followed by a zero-correlation  
3 region being a signature for the aggregation in chloroform. The average number of neighboring  
4 NCs around one given NC may be computed from the integrated radial distribution function,  
5 yielding ca. 3.2 for the first correlation peak in chloroform and ca. 0.25 for the first peak in  
6 hexane. These figures mean that on average each NC is surrounded by at least 3 other NCs in  
7 chloroform, whereas just one out of 4 NCs have a neighboring NC in hexane.

## 8 **5. Summary**

9 In conclusion, here we show an effective strategy to assemble NCs in mono and multilayer,  
10 based in solvent ligand interaction. In fact, the main point is the quickly self-assembly that  
11 contrast to the generally used slow evaporation of solvent from a stable colloidal suspensions of  
12 ligand-capped particles. From the results we can propose that controlling the NCs capping and  
13 the polarity of solvent it is possible to compensate the faceted structure intrinsically in crystals  
14 and avoid broken in the array. Then the solvent interaction can be used to redress the NCs  
15 fitting a hard sphere model to self-assembly nanocrystals. From molecular dynamics simulations  
16 using coarse grained model systems yielded structural informations in good agreement with  
17 those obtained experimentally. The colloidal suspension remained stable for the model system  
18 with hexane as the solvent, whereas the NCs formed one single aggregate for the system with  
19 chloroform as the solvent. The radial correlation of solvent molecules around the center of mass  
20 of the NCs gives support to the larger swelling of the organic capping in hexane as compared to  
21 chloroform, along with a long-range ordering of solvent molecules outside the NCs in the case of  
22 hexane. Altogether, these findings are consistent with the 3-fold increase in the hydrodynamic  
23 radius of the NCs in hexane. The NCs are prone to a solvent swelling process in chloroform as

1 well, but the solvent molecules are expelled from the capping region during aggregation, in  
2 contrast with the observed behavior in hexane. A quantitative picture for the aggregation of the  
3 NCs was obtained by means of the correlation functions of the NCs around each other,  
4 confirming that the effective radius of a capped NC was larger in hexane and that this colloidal  
5 suspension was stable, while the system with chloroform presented NCs with smaller effective  
6 radius and forming one single aggregate. Therefore, we demonstrate the possibility to obtain  
7 self-assemble NCs controlling interactions solvent-organic capping. This strategy can be  
8 explored in different solvents and ligands and introduce a new approach to create artificial  
9 crystals using the nanoparticles as building blocks.

#### 10 **Acknowledgements**

11 The financial support of FAPESP (Projects 98/14324-0), FINEP, CNPq and CAPES (all Brazilian  
12 agencies) is gratefully acknowledged.

#### 13 **6. References:**

14

15 <sup>1</sup> GAO, Y.; TANG, Z. Y. Design and Application of Inorganic Nanoparticle Superstructures: Current  
16 Status and Future challenges. *Small*. **7**, 2133-2146 2011.

17  
18 <sup>2</sup> ANIKEEVA, P. O.; HALPERT, J. E.; BAWENDI, M. G.; BULOVIC, V. Quantum Dot Light-Emitting  
19 Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum. *Nano Letters*. **9**,  
20 2532-2536 2009.

21  
22 <sup>3</sup> TALAPIN, D. V.; LEE, J. S.; KOVALENKO, M. V.; SHEVCHENKO, E. V. Prospects of Colloidal  
23 Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chemical Reviews*. **110**, 389-458  
24 2010.

25  
26 <sup>4</sup> GONCALVES, R. H.; LIMA, B. H. R.; LEITE, E. R. Magnetite Colloidal Nanocrystals: A Facile Pathway  
27 To Prepare Mesoporous Hematite Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal*  
28 *of the American Chemical Society*. **133**, 6012-6019 2011.

29  
30 <sup>5</sup> SHIBU, E. S.; CYRIAC, J.; PRADEEP, T.; CHAKRABARTI, J. Gold nanoparticle superlattices as  
31 functional solids for concomitant conductivity and SERS tuning. *Nanoscale*. **3**, 1066-1072 2011.

1  
2 6 PARAK, W. J. Complex Colloidal Assembly. *Science*. **334**, 1359-1360 2011.  
3  
4 7 NYKYPANCHUK, D.; MAYE, M. M.; VAN DER LELIE, D.; GANG, O. DNA-guided crystallization of  
5 colloidal nanoparticles. *Nature*. **451**, 549-552 2008.  
6  
7 8 ZENG, X. B.; LIU, F.; FOWLER, A. G.; UNGAR, G.; CSEH, L.; MEHL, G. H.; MACDONALD, J. E. 3D  
8 Ordered Gold Strings by Coating Nanoparticles with Mesogens. *Advanced Materials*. **21**, 1746-+  
9 2009.  
10  
11 9 MACFARLANE, R. J.; LEE, B.; JONES, M. R.; HARRIS, N.; SCHATZ, G. C.; MIRKIN, C. A. Nanoparticle  
12 Superlattice Engineering with DNA. *Science*. **334**, 204-208 2011.  
13  
14 10 MOTTE, L.; PILENI, M. P. Self-assemblies of silver sulfide nanocrystals: influence of length of thio-  
15 alkyl chains used as coating agent. *Applied Surface Science*. **164**, 60-67 2000.  
16  
17 11 MISZTA, K.; DE GRAAF, J.; BERTONI, G.; DORFS, D.; BRESCIA, R.; MARRAS, S.; CESERACCIU, L.;  
18 CINGOLANI, R.; VAN ROIJ, R.; DIJKSTRA, M. *et al.* Hierarchical self-assembly of suspended  
19 branched colloidal nanocrystals into superlattice structures. *Nature Materials*. **10**, 872-876  
20 2011.  
21  
22 12 SHEN, H. B.; NIU, J. Z.; LI, X. M.; WANG, H. Z.; XING, M.; CHEN, X.; LI, L. S. Fabrication of "strong"  
23 columnar Cu<sub>2</sub>-xSe superstructures assisted by inorganic ligands. *Nanoscale*. **4**, 2741-2747 2012.  
24  
25 13 MACDONALD, J. E.; BAR SADAN, M.; HOUBEN, L.; POPOV, I.; BANIN, U. Hybrid nanoscale  
26 inorganic cages. *Nature Materials*. **9**, 810-815 2010.  
27  
28 14 KAHN, M. L.; MONGE, M.; SNOECK, E.; MAISONNAT, A.; CHAUDRET, B. Spontaneous formation  
29 of ordered 2D and 3D superlattices of ZnO nanocrystals. *Small*. **1**, 221-224 2005.  
30  
31 15 PUCCI, A.; WILLINGER, M. G.; LIU, F.; ZENG, X. B.; REBUTTINI, V.; CLAVEL, G.; BAI, X.; UNGAR, G.;  
32 PINNA, N. One-Step Synthesis and Self-Assembly of Metal Oxide Nanoparticles into 3D  
33 Superlattices. *Acs Nano*. **6**, 4382-4391 2012.  
34  
35 16 WOODWARD, J. D.; PICKEL, J. M.; ANOVITZ, L. M.; HELLER, W. T.; RONDINONE, A. J. Self-  
36 assembled colloidal crystals from ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*. **110**,  
37 19456-19460 2006.  
38  
39 17 TALAPIN, D. V. LEGO materials. *Acs Nano*. **2**, 1097-1100 2008.  
40  
41 18 BISHOP, K. J. M.; WILMER, C. E.; SOH, S.; GRZYBOWSKI, B. A. Nanoscale Forces and Their Uses in  
42 Self-Assembly. *Small*. **5**, 1600-1630 2009.  
43  
44 19 O'BRIEN, S. P.; REDL, F. X. J.; CHOA, K. S.; MURRAY, C. B. Nanocrystals as artificial atoms in the  
45 assembly of multicomponent systems that mimic zintl phases: Three-dimensional binary  
46 superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. *Abstracts of Papers of*  
47 *the American Chemical Society*. **226**, U719-U719 2003.

1  
2 20 REDL, F. X.; CHO, K. S.; MURRAY, C. B.; O'BRIEN, S. Three-dimensional binary superlattices of  
3 magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots. *Nature*. **423**, 968-971 2003.  
4  
5 21 CHAIKIN, P. M.; DONEV, A.; MAN, W. N.; STILLINGER, F. H.; TORQUATO, S. Some observations on  
6 the random packing of hard ellipsoids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **45**, 6960-  
7 6965 2006.  
8  
9 22 ROGACH, A. L.; TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V.; KORNOWSKI, A.; HAASE, M.; WELLER, H.  
10 Organization of matter on different size scales: Monodisperse nanocrystals and their  
11 superstructures. *Advanced Functional Materials*. **12**, 653-664 2002.  
12  
13 23 PINNA, N.; NIEDERBERGER, M. Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide  
14 nanostructures. *Angewandte Chemie-International Edition*. **47**, 5292-5304 2008.  
15  
16 24 GARNWEITNER, G.; GOLDENBERG, L. M.; SAKHNO, O. V.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M.;  
17 STUMPE, J. Large-scale synthesis of organophilic zirconia nanoparticles and their application in  
18 organic-inorganic nanocomposites for efficient volume holography. *Small*. **3**, 1626-1632 2007.  
19  
20 25 BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. *Journal*  
21 *of Chemical Physics*. **126**, 2007.  
22  
23 26 BERENDSEN, H. J. C. Transport properties computed by linear response through weak coupling  
24 to a bath. In: Computer Simulations in Material Science. In: KLUWER (Ed.), 1991. p.139-155.  
25  
26 27 HESS, B.; KUTZNER, C.; VAN DER SPOEL, D.; LINDAHL, E. GROMACS 4: Algorithms for highly  
27 efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of Chemical Theory and*  
28 *Computation*. **4**, 435-447 2008.  
29  
30 28 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular*  
31 *Graphics & Modelling*. **14**, 33-38 1996.  
32  
33 29 MARRINK, S. J.; RISSELADA, H. J.; YEFIMOV, S.; TIELEMAN, D. P.; DE VRIES, A. H. The MARTINI  
34 force field: Coarse grained model for biomolecular simulations. *Journal of Physical Chemistry B*.  
35 **111**, 7812-7824 2007.  
36  
37 30 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic*  
38 *compounds*. John Wiley & Sons, 2005.  
39  
40 31 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. Prentice Hall, 2001.  
41  
42 32 CADEMARTIRI, L.; BISHOP, K. J. M.; SNYDER, P. W.; OZIN, G. A. Using shape for self-assembly.  
43 *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering*  
44 *Sciences*. **370**, 2824-2847 2012.  
45

1  
2  
3  
4  
5

<sup>33</sup>

STROPPA, D. G.; RIGHETTO, R. D.; MONTORO, L. A.; RAMIREZ, A. J. MEGACELL: A nanocrystal model construction software for HRTEM multislice simulation. *Ultramicroscopy*. **111**, 1077-1082 2011.

EM ELABORAÇÃO



## Tables

Table 1: Relative size distribution analysis using lognormal fitting from the histogram to ZrO<sub>2</sub> nanocrystals.

|              | Number of NCs | Average size | Standard deviation | Lognormal fitting mode | Lognormal fitting FWHM |
|--------------|---------------|--------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| Length       | 458           | 5,96         | 0,85               | 5,77                   | 1,60                   |
| Width        | 458           | 5,16         | 0,59               | 5,12                   | 1,27                   |
| Aspect ratio | 458           | 1,16         | 0,16               | ---                    | ---                    |

Table 2: Average intercrystal distance for at least 100 peak using mathematical sine fitting in monolayer array for different solvents.

| Solvent (polarity) | Intercrystal distance / nm | Standard deviation /nm | Hydrodynamic radius / nm |
|--------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| Chloroform (1.04D) | 7.64                       | 0.38                   | 9.1 ± 0.2                |
| Toluene (0.36D)    | 8.16                       | 0.81                   | 11.6 ± 0.2               |
| Hexane (0.00D)     | 8.67                       | 0.89                   | 29.9 ± 1.5               |

Table 3: Semiperimeter of single crystalline assembled nanocrystals obtained in dip coating process considering mono and multilayered (size in nm).

|                      |                              | Chloroform           |       | Toluene |      | Hexane |      |
|----------------------|------------------------------|----------------------|-------|---------|------|--------|------|
| Speed/<br>(mm/min)   | Concentration /<br>(NCs/ mL) | 4                    | 63    | 4       | 63   | 4      | 63   |
|                      |                              | $9.4 \times 10^{15}$ | 63.2  | 118.7   | 55.6 | 51.4   | 47.1 |
| $3.8 \times 10^{16}$ |                              | 121.6                | 133.2 | 52.3    | 49.6 | 43.7   | 46.2 |

EM ELABORACAO

## Figures

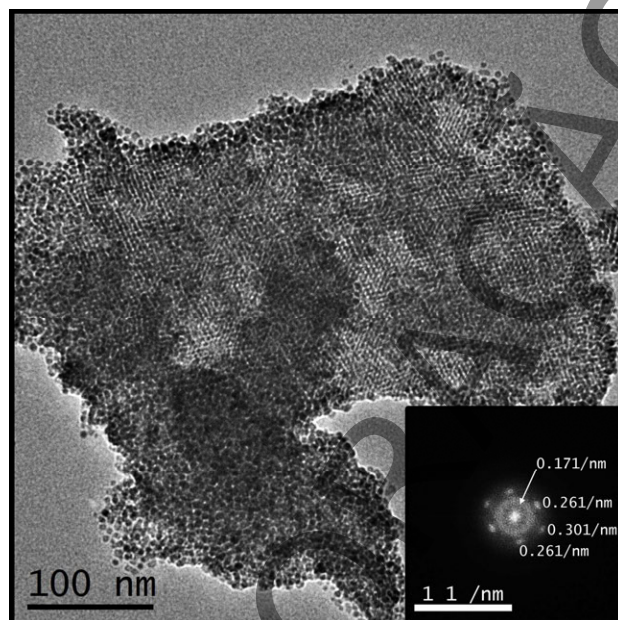


Figure 1: Assembly mediated by solvent using the NCs as synthesized on benzyl alcohol – Inset FFT from the image representing the ordered in the assembled structure.

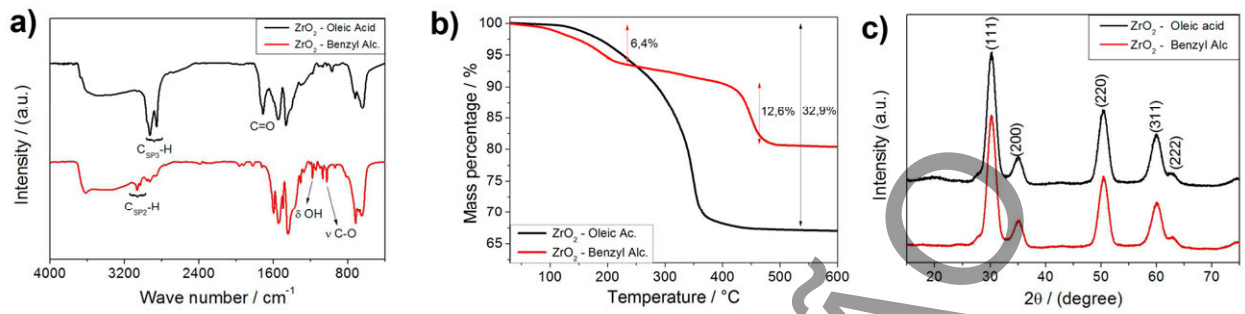


Figure 2: Chemical characterization before and after exchanged the organic capping layer.

- a) FT-IR used to characterize the exchanged benzyl alcohol and the oleate in the NCs surface. b) TGA analysis presenting the additional mass associated to larger molar mass of Oleic Acid compared to Benzyl Alcohol.

EM ELABORACÃO

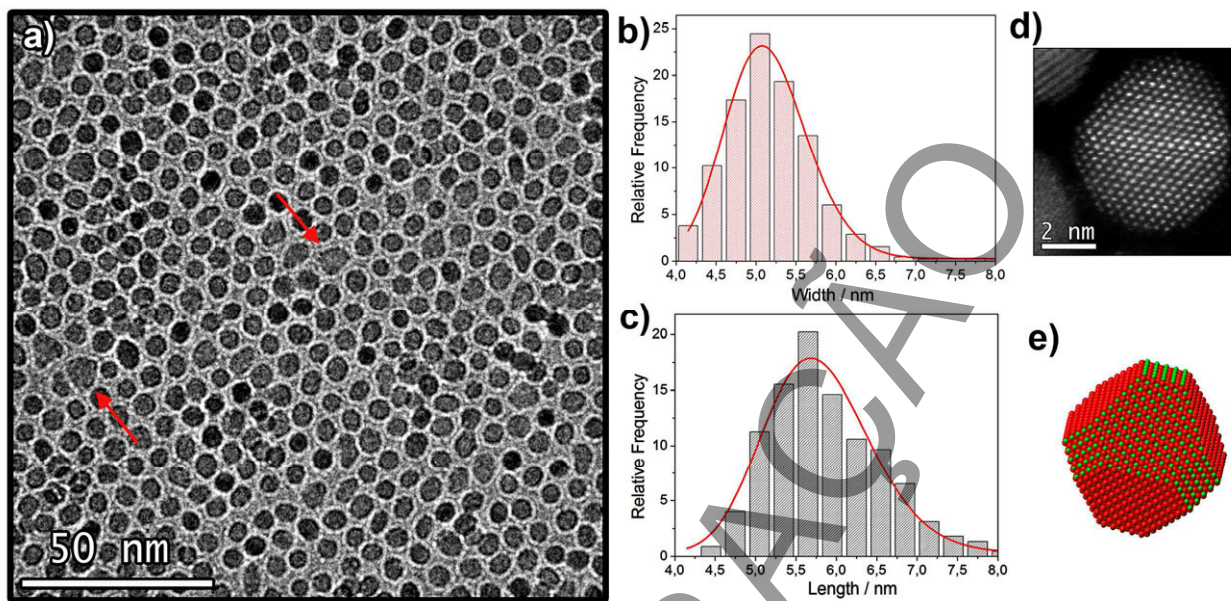


Figure 3: Morphological and crystalline structure of  $ZrO_2$  NCs using TEM and HRSTEM analyses. a) BF-TEM image NCs after functionalization with oleic acid; b) Width NCs distributions using elliptical fitting. c) Length NCs distributions using elliptical fitting; d) HRSTEM image of  $ZrO_2$  NC in zone axis [111] and e) Simulated structure from in HRSTEM image.

EM ELABORATORY

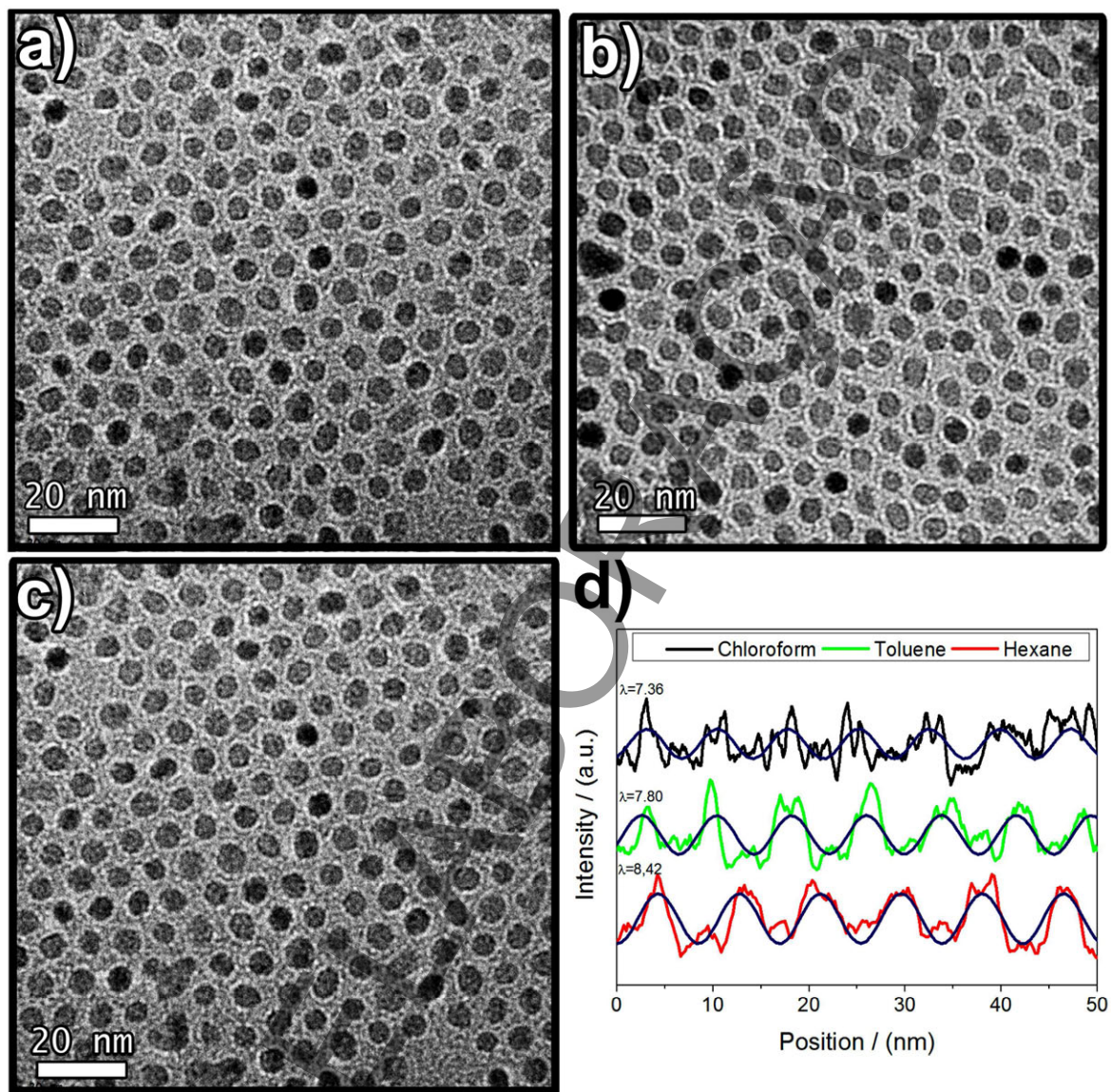


Figure 4: Intercrystals distance as a dependence of solvent in monolayer depositions. a) Chloroform; b) Toluene; c) Hexane; d) Sine fitting from plot profile intensity in monolayer deposition in different solvents.

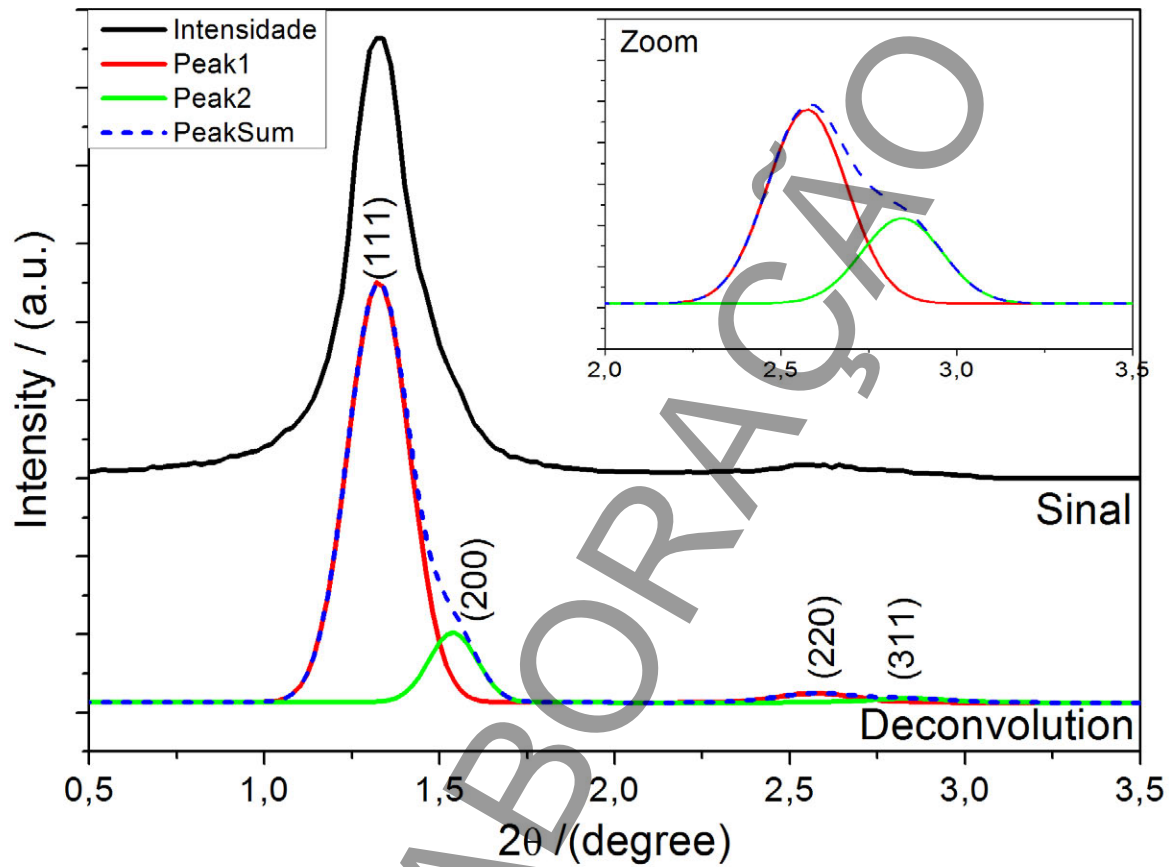


Figure 5: Small angle X-ray scattering characterization of  $ZrO_2$  assembly. SAXS pattern from radial integration in two-dimensional signal and Best fit-curve and resolved diffraction peaks in a FCC ( $Fm\bar{3}m$ ) the last two peaks are expanded to better visualization.

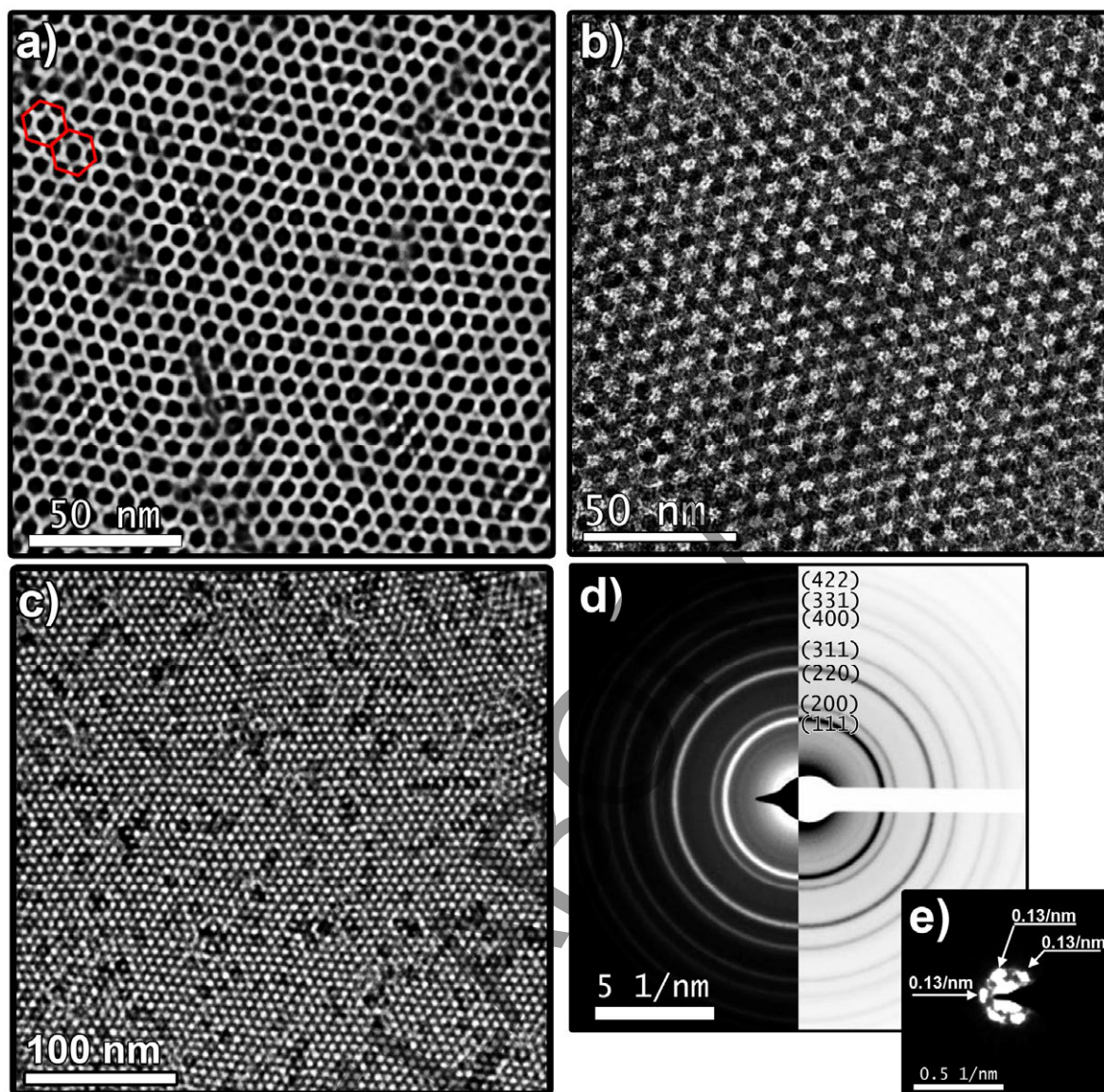


Figure 6: Controlled deposition from mono to multilayer. a) Monolayer using  $9.4 \times 10^{15}$  NCs/mL and 4 mm/min in emersion speed; b) Bilayer assembly using  $3.8 \times 10^{16}$  NCs / mL and 63 mm/min in emersion speed; c) multilayer assembly using  $3.8 \times 10^{17}$  NCs / mL and 63 mm/min in emersion speed; d) SAED from  $ZrO_2$  lattice; e) SAED from NCs superlattices structure.



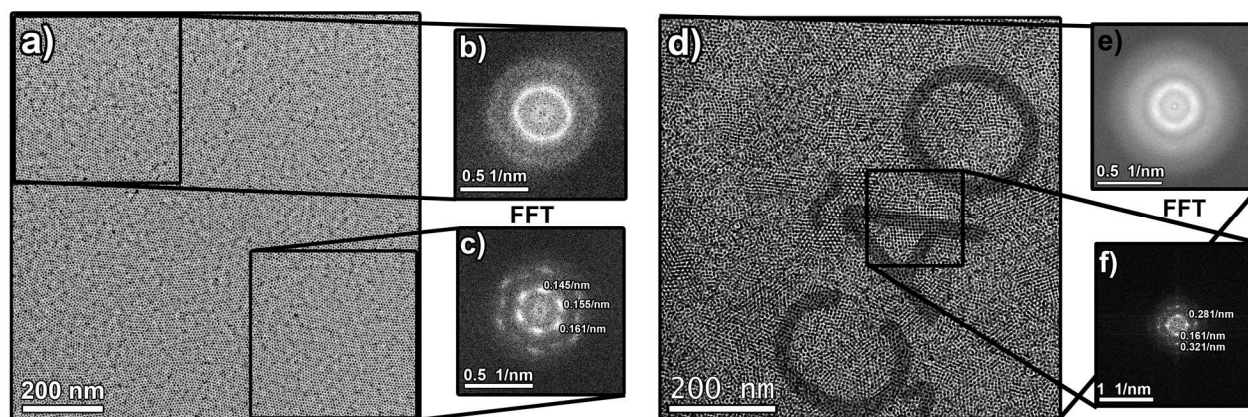


Figure 7: Polycrystalline arrangement using a solution  $3.8 \times 10^{16}$  NCs / mL in different emersion speed. a) Monolayer deposition using an emersion speed of 4 mm/min; b) FFT in a polycrystalline region; c) FFT in a single crystalline arrangement; d) Multi layer deposition using emersion speed of 63 mm/min; e) FFT from multilayer deposition image (d); F) FFT in selected single crystalline area.

EM ELABORATORY

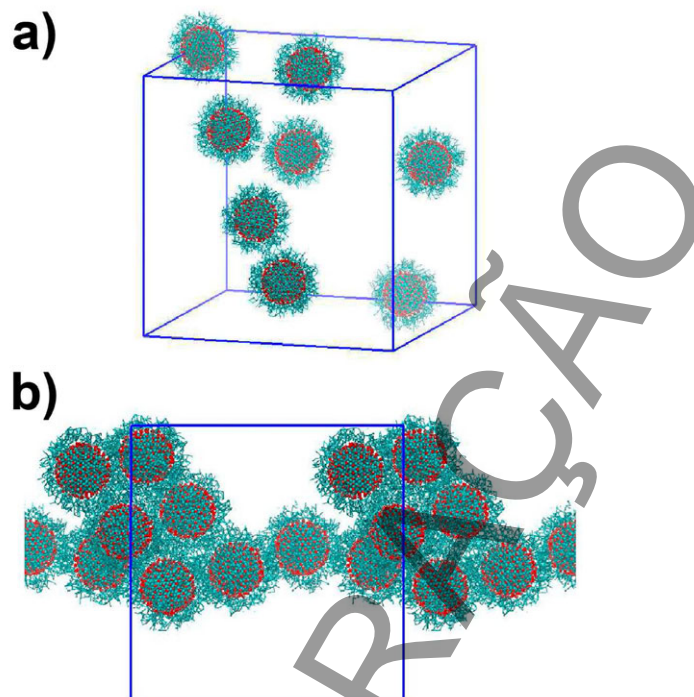


Figure 8: Structure of the system containing 8 NCs after 200 ns (solvent molecules are not shown for clarity). A) in hexane; B) chloroform. The periodic images in the z direction are shown as well, making it clear that all NCs self-assembled into one single aggregate resembling a nanowire.

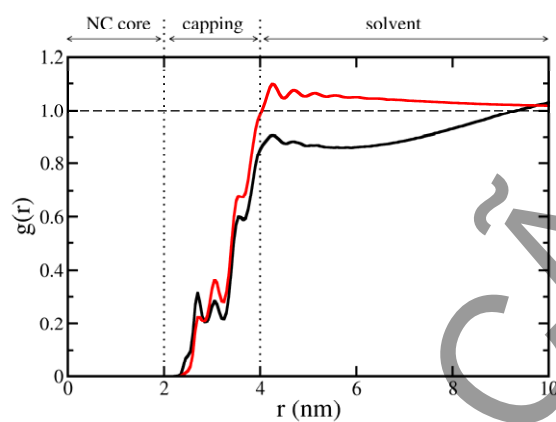


Figure 9: Radial distribution functions for the solvent molecules around the center of mass of the NCs. (— Black) 8 NCs in chloroform; (— red) 8 NCs in hexane. The dashed line stands for the ideal gas reference state, whereas the dotted vertical lines indicate the approximate boundary between the three regions of interest.

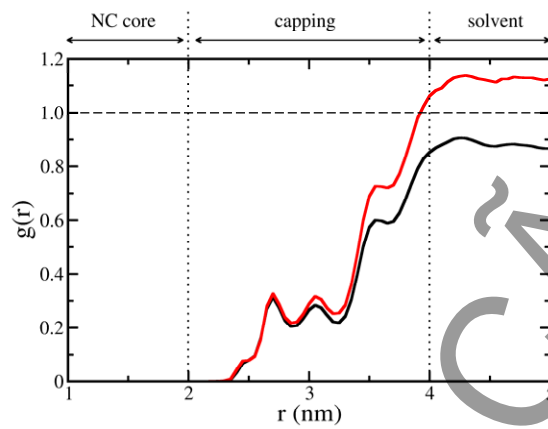


Figure 10: Radial distribution functions for chloroform molecules around the center of mass of the NCs. (— black) system containing 8 NCs; (— red) system containing 1 NC. The dashed line stands for the ideal gas reference state, whereas the dotted vertical lines indicate the approximate boundary between the three regions of interest.

EM ELABORAÇÃO

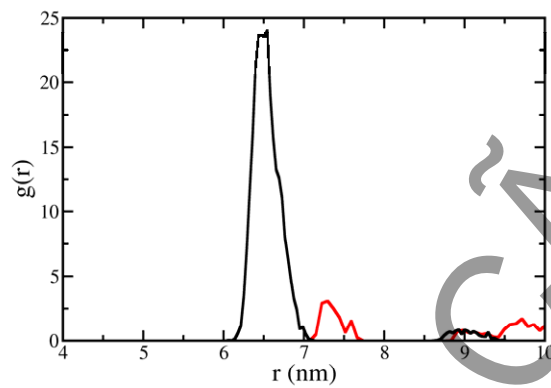


Figure 11: Radial distribution functions between the center of mass of the NCs. (— black) system containing 8 NCs in chloroform; (— red) system containing 8 NCs in hexane.

EM ELABORAÇÃO

**Support information: Nanocrystals Self-Assembled in Superlattices Directed by  
Interaction Solvent-Organic Capping**

**S1: Details about the molecular dynamic simulation model.**

In the modeled nanocrystals (NCs) each interaction site might be thought of as being one ZrO<sub>2</sub> unit, but care should be taken about this interpretation as the size of each unit cell is much smaller than that which is experimentally observed for this NC. The reason for shrinking the unit cells is that a model NC with the experimental crystal structure became excessively soft and artifacts were detected, e.g., the non-physical diffusion of one NC into another (results not shown here).

The NCs was capped with Oleic acid (OA) being the molecules were modeled as a five-site chain, the polar head being bound to a NC surface site, followed by four apolar sites attached to each other, with a 120° kink between the second and the third apolar sites, mimicking the cis defect at the ninth carbon atom of oleic acid. As compared to the NCs described in the experimental section, this model NC is smaller and the oleic acid coverage is larger.

Nonetheless, our model captures the essential features of the physical system under investigation.

Two types of model systems were considered, one comprising one NC and 9999 solvent molecules, which represents the reference, non-assembled state of the NC in each solvent, and another 8-fold larger but with the same NC/solvent ratio, allowing NCs to interact with each other. The systems containing one NC were generated by placing both the NC and the solvent molecules at random positions in a cubic box with an edge length large enough to accommodate each solvent at its experimental density. Strong repulsive interactions were avoided in the initial

configuration by setting a cutoff distance as the acceptance criterion for the insertion of solvent molecules. Further relaxation of repulsive interactions was achieved by means of an energy minimization using the steepest descent method. The resulting structures had energy gradients smaller than  $100 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$  for all sites in the model systems (Figure S.1). We performed the integration of the equations of motion using these optimized structure as the starting configurations, reaching a total integration time of 100 ns for each system. The final structures obtained after these one-NC simulations were replicated in all three directions, resulting in larger model systems with eight equally spaced NCs within a cubic box with either hexane or chloroform (Figure S.2). It should be noted that the replication procedure increased the number of solvent molecules by an 8-fold factor, so these larger systems still have the same composition as the one-NC systems. Thus, any new structural feature should be ascribed to the interaction between NCs and not to changes in composition. The equations of motion were integrated again taking these 8-NCs model systems as the starting configuration. Due to the increased complexity, it was necessary to perform a 100 ns-long relaxation run, followed by a 100 ns-long production run.

We have chosen to assemble model systems that were more concentrated than the colloidal dispersions that were employed in the experimental section, both because the smaller size reduces the computation demand and also because the more concentrated suspensions should be observed during the drying process of the solvent. Thus, our model systems are more representative of the self-assembling process taking place over the solid substrate as the solvents evaporated.

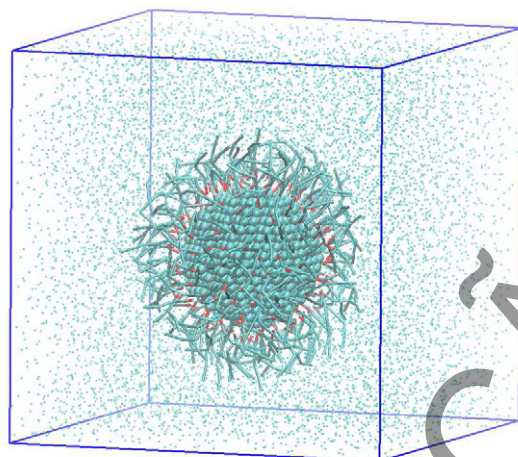


Figure S.1 – Initial structure for the system containing one NC and 9999 solvent molecules. NC sites are represented by van der Waals spheres whereas oleic acid molecules are drawn as cylinder segments for each site (the red portions are the polar headgroups).

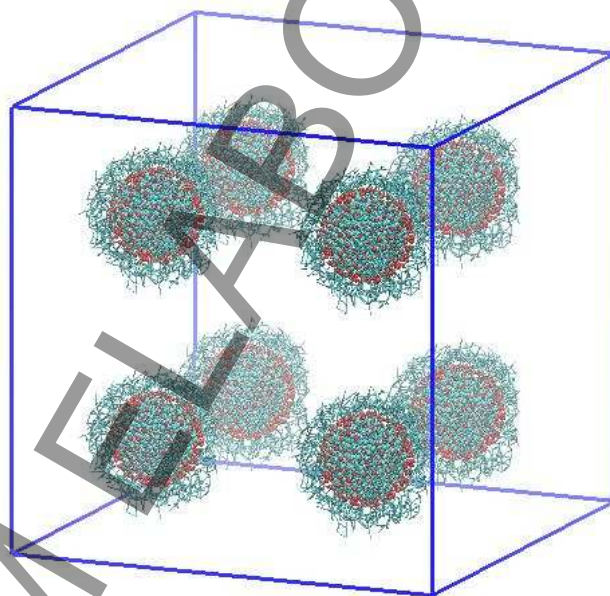


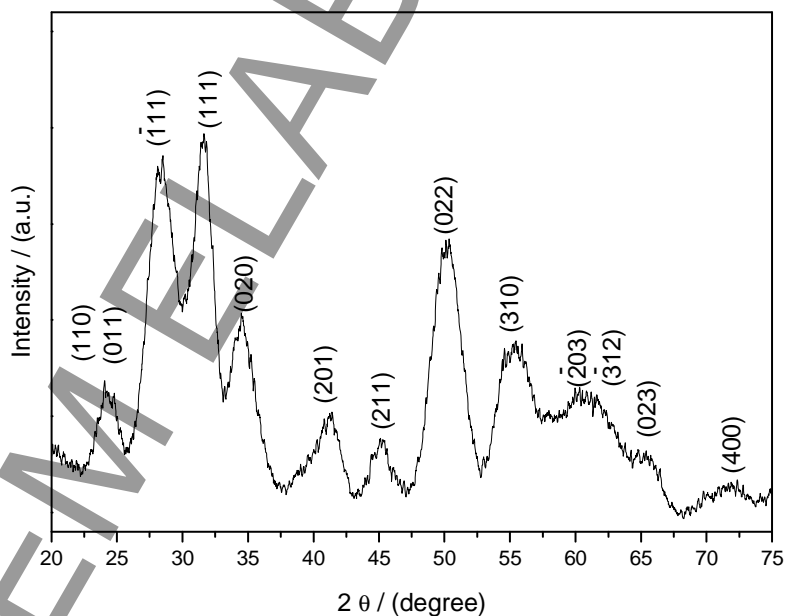
Figure S.2 – Initial structure for the system containing 8 NCs (solvent molecules are not shown for clarity).



## S2: Synthesis of ZrO<sub>2</sub> directly in oleic acid.

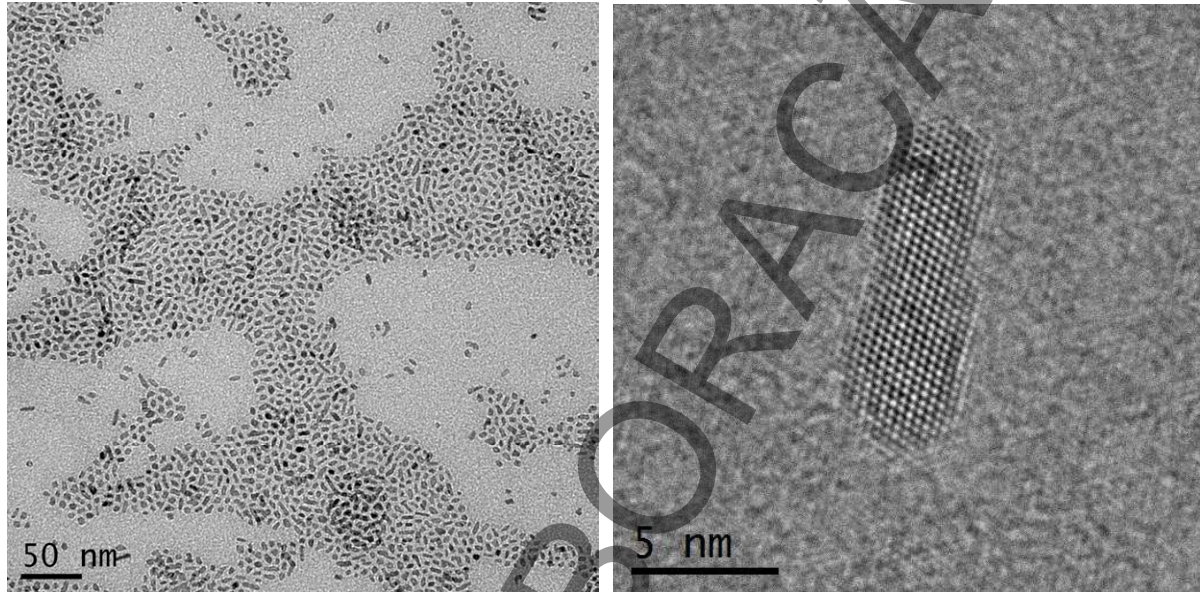
The synthesis of ZrO<sub>2</sub> also was performed directly in oleic acid using the following procedure: In a glove box under controlled atmosphere 120 mL of a solution 0.25 molar of zirconium isopropoxide was prepared in oleic acid, used as solvent, in a glass reaction vessel. The solution was homogenized using magnetic stirring bar at 50°C. The vessel was removed from a glovebox and heated to 250°C for 48h in closed stirred reactor system. After thermal treatment, the system was cooled to room temperature and the suspension was centrifuged to collect a white powder that was washed twice using acetone to remove all excess benzyl alcohol and subproducts. Then the material was analysed by XRD and TEM.

The purpose of synthesis direct in oleic acid could avoid the ligand exchange, but the crystalline phase and the morphology was not the same obtained in BA. The Figure S.3 shows the XRD data for the sample synthesized in oleic acid, where the monoclinic phase was identified.



**Figure S.3:** X-ray diffraction for the ZrO<sub>2</sub> synthesized in oleic acid.

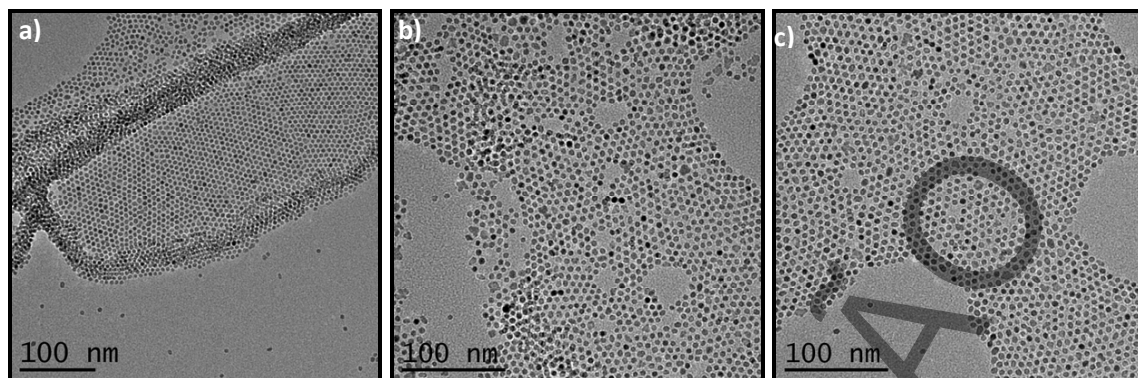
To obtain NCs arrays the morphology isotropic structures with narrow RSD is desirable. Then, the material was analysed by TEM. The Figure S.4a shows the morphology in a alonged NCs resulted from the synthesis direct in oleic acid. Figure S.4b shows a HRTEM image for details about the structures.



**Figure S.4:** TEM image for the ZrO<sub>2</sub> synthesized in OA. A) low magnification image for general visualization. B) HRTEM image of one ZrO<sub>2</sub> NC obtained in oleic acid.

### **S3: Organic solvent influence in the Self-Assembly**

Solvents with different polarities were used to obtain NCs colloidal solutions. Those solutions were used to prepare thin films under TEM grids. The solvent influence was evaluated in the assembly. The Figure S.5 shows the assembly in single layer using the colloidal solutions with different solvents.



**Figure S.5:** Solvent effect in the assemble of NCs in single layer structures. a) Chloroform; b) Toluene; c) Hexane.

EM ELABORAÇÃO