

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

**“Síntese não aquosa de nanocristais de óxidos metálicos”**

**Rafael Oliveira da Silva\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo**

**\* bolsista DOW Brasil S/A**

**São Carlos - SP  
2008**

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

S586sa

Silva, Rafael Oliveira da.

Síntese não aquosa de nanocristais de óxidos metálicos /  
Rafael Oliveira da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2009.  
68 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2008.

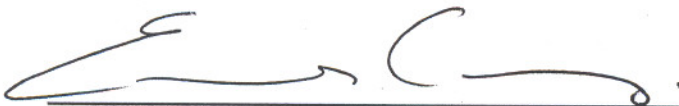
1. Colóides. 2. Óxidos metálicos. 3. Nanocristais. 4.  
Síntese não aquosa. 5. Raio - X - difração. 6. Microscopia  
eletrônica. I. Título.

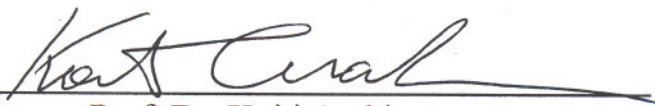
CDD: 541.3451 (20<sup>a</sup>)

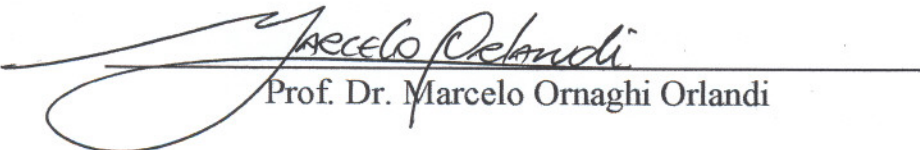
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Rafael Oliveira da Silva**, realizada em 28 de novembro de 2008:*

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Koiti Araki

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

*Dedico este trabalho a minha mãe Irene, a meu irmão Reinaldo e a minha companheira Patrícia pelos anos de incentivo e sacrifício que fizeram por mim a fim de que chegasse até aqui e por tornar minha vida um mar de felicidades. E em memória de meu Pai Walmiro Marinho da Silva. Obrigado por tudo Pai.*

## **AGRADECIMENTOS**

A minha mãe pelo imenso apoio e dedicação que sempre me deu.

A Patrícia pelos anos de companheirismo, amor, inspiração e apoio.

A todos os meus familiares pela amizade e pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Julio Zukerman-Schpector pela ajuda e compreensão durante uma difícil etapa da minha vida, e pelos anos de amizade e orientação durante a graduação, sou muito grato a você! Um Ser humano e Professor Formidáveis.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pelo convite de trabalho em um projeto desafiador e inovador e pelas discussões e incentivos no decorrer do meu trabalho, sem mencionar a confiança em mim depositada.

Aos Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pela liberdade e confiança em mim depositados e pelas suas contribuições na realização deste trabalho.

Ao amigo e Prof. Dr. Caue Ribeiro pelos anos de amizade e incentivo e pelas contribuições no decorrer do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Departamento de Química da UFSCar.

Às agências de financiamento; CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro e a DOW Brasil S/A pela bolsa de estudos concedida.

E a todos os meus amigos que direta e indiretamente contribuíram para que esse trabalho se concretizasse, incluindo os amigos do LIEC-UFSCar, DQ-UFSCar, amigos da turma química 2003 e a todos os outros amigos da Federal do CAASO e que se encontram espalhados por este mundo afora. Obrigado por vocês fazerem parte da minha vida!

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 - Aplicações e futuro mercado para nanopartículas, pontos quânticos e nanotubos, adaptado da referência 4. 2
- FIGURA 2.1 - Estrutura molecular (a) ácido oléico (b) oleilamina típicos surfactantes utilizados em sínteses de nanopartículas; (c) Esquema ilustrativo da do impedimento estérico causado pelos surfactantes. Adaptado da referência [36]. 11
- FIGURA 2.2 - Imagens de TEM de nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com crescimento controlado de 6-13 nm, retirado da referência [25]. 12
- FIGURA 2.3 - Imagens de TEM (a) nanopartículas esféricas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  utilizadas como sementes e (b) Nanopartículas cúbicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (c) nanopartículas cúbicas e (d) nanopartículas com formato de poliedro de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . (e) Imagem de TEM de nanocristais de ZnO com formato cônico. (f) Imagem de TEM de nanorods de  $\text{TiO}_2$ . (g) Imagem de TEM de multipods de MnO. (h) Imagem de TEM de nanorods de óxido de tungstênio. [retirado da referência 37] 15
- FIGURA 3.1 - Fluxograma da rota sintética e caracterização empregada para obtenção de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e ITO e ATO. 20
- FIGURA 3.2 - Fluxograma detalhando os recipientes em que são realizadas as sínteses dos óxidos metálicos e um diagrama esquemático do reator de aço utilizado durante as sínteses. 20
- FIGURA 3.3 - Autoclave confeccionada para realização das sínteses de óxidos metálicos livre de haleto metálico como precursor ( $\text{ZrO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ). 21
- FIGURA 3.4 - Garrafa de vidro utilizada para realização das sínteses de óxidos metálicos que contém haleto metálico como precursor ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2\text{:Sn}$ ). 21
- FIGURA 3.5 - Geometria da difração de raio X em uma seção de um cristal 23
- FIGURA 3.6 - Efeito do tamanho de partícula nas curvas de difração 24
- FIGURA 4.1 - Padrão de difração das nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  sintetizadas. 30
- FIGURA 4.2 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (BF-STEM) das suspensões coloidais de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  preparadas a  $25^\circ\text{C}$ ; (b) Imagem de Microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) da suspensão coloidal de  $\text{ZrO}_2$ ; (c) Imagem de um nanocristal de  $\text{ZrO}_2$  isolado mostrando a distância interplanar em destaque; (d) Distribuição de tamanho das suspensões coloidais de  $\text{ZrO}_2$  preparadas a  $25^\circ\text{C}$  a partir das imagens de TEM. 32
- FIGURA 4.3 - (a) – Suspensão coloidal de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  preparadas a  $25^\circ\text{C}$  (1% massa  $\text{ZrO}_2$  em etanol); (b) Difratoograma dos pós de  $\text{ZrO}_2$  reproduzidos sob as mesmas condições de síntese; (c) Espectro de reflectância no infravermelho da zircônio cúbica sintetizada neste trabalho. 33

- FIGURA 4.4 - (a) Padrão de difração de Raio X das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas (área hachurada mostra os picos de difração que foram utilizados para se estimar a medida do tamanho de cristalito); (b) Em detalhe os picos de difração que foram utilizados com seus respectivos valores de  $\theta$ . 38
- FIGURA 4.5 - (a) Imagem de Microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) da suspensão coloidal de SnO<sub>2</sub> preparadas a 25° C; (b) Micrografia de alta resolução com maior magnificação e no canto superior esquerdo uma representação de como seria as direções dos planos cristalográficos com as respectivas dimensões de tamanho. 39
- FIGURA 4.6 - (a) Difratoograma dos pós de SnO<sub>2</sub> reproduzidos sob as mesmas condições de síntese; (b) Suspensão coloidal de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> preparadas a 25° C (1% massa SnO<sub>2</sub> em DMF). 39
- FIGURA 4.7 - Padrão de difração de Raio X das nanopartículas de ITO sintetizadas. 44
- FIGURA 4.8 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (BF-STEM) das suspensões coloidais de nanopartículas de ITO preparadas a 25° C sem adição de TBAH; (b) Imagem de BF-STEM com a adição de TBAH. 45
- FIGURA 4.9 - Distribuição de tamanho das suspensões coloidais de ITO com adição de TBAH preparadas a 25° C a partir das imagens de HRTEM e STEM. 45
- FIGURA 4.10 - (a) Imagem de HRTEM das suspensões coloidais de nanopartículas de ITO preparadas a 25° C sem adição de surfactante; (b) Imagem de HRTEM de três NPs de ITO e em detalhe é possível observar o tamanho de uma das NPs. 45
- FIGURA 4.11 - Imagem de TEM e espectro de EDS da região analisada. A quantificação em média indica que a quantidade de Sn é de  $26 \pm 5,3\%$ . 47
- FIGURA 4.12 - (a) Difratoograma dos pós de ITO reproduzidos sob as mesmas condições de síntese; (b) Suspensão coloidal de nanopartículas de ITO preparadas a 25° C (1% massa ITO em DMF). 48
- FIGURA 4.13 - Esquema simplificado do estudo sistemático da redispersão das nanopartículas de ATO 52
- FIGURA 4.14 - (a) Procedimento experimental esquemático para estimar a quantidade necessária de oleilamina para estabilizar a suspensão coloidal de ATO, (b) Representação da estabilização das NP de ATO pelas moléculas de oleilamina; razão de 3 moléculas de oleilamina: 1 NP de ATO. 53
- FIGURA 4.15 - Padrão de difração de Raio X das nanopartículas de ATO sintetizadas. 54
- FIGURA 4.16 - (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (BF-STEM) das suspensões coloidais de nanopartículas de ATO preparadas a 25° C; (b) Imagem de Microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) da suspensão coloidal de ATO; (c) Distribuição de tamanho das suspensões coloidais de ATO preparadas a 25° C a partir das imagens de TEM. 55

- FIGURA 4.17 - Imagen de TEM e espectro de EDS da região analisada. A 56  
quantificação em média indica que a quantidade de Sb é de  $14 \pm$   
1,4%.
- FIGURA 4.18 - Difratoograma dos pós de ATO reproduzidos sob as mesmas 56  
condições de síntese.
- FIGURA 4.19 - Resultados experimentais das redispersões, sem (a) e com (b)  
oleialmina em THF, sem (c) e com oleilamina (d) em  $\text{CHCl}_3$ ; (e) 58  
NCs de ATO situado na fase líquida polar de baixa densidade.
- FIGURA 4.20 - Imagem de um dímero de ácido oléico em clorofórmio. 61



## Lista de abreviação

|              |  |
|--------------|--|
| ATO.....     | Antimony Tin Oxide (Óxido de Estanho dopado com Antimônio)   |
| BF-STEM..... | Bright Field – Scanning Transmission Electron Microscope<br>(Microscopia de Transmissão Varredura – em Campo Claro)      |
| DMF.....     | Dimetilformamida   |
| DRIFTS.....  | Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy<br>(Espectroscopia no Infravermelho com Reflectância Difusa) |
| EDS.....     | Espectroscopia por Energia Dispersiva  |
| FTIR.....    | Fourier Transform Infrared spectroscopy<br>(Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)                 |
| HRTEM.....   | High Resolution Transmission Electron Microscopy<br>(Microscopia de Transmissão de Alta Resolução)                       |
| ITO.....     | Indium Tin Oxide (Óxido de Índio dopado com Estanho)   |
| JCPDS.....   | Joint Committee for Powder Diffraction Standards<br>(Comitê para padrões de difração de pó)                              |
| LME.....     | Laboratório Microscopia Eletrônica   |
| LNLS.....    | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron   |
| NC/NCs.....  | Nanocristal/Nanocristais   |
| NP/NPs.....  | Nanopartícula/Nanopartículas   |
| OPLS-AA..... | Optimized Potential for Liquid Simulations – All Atom<br>(Potencial Otimizado para simulações líquidas - todos átomos)   |
| OPM.....     | Oxidant Peroxo Method (Método do peróxido oxidante)  |
| PPM.....     | Polimeric Precursor Method (Método do precursor Polimérico)  |
| SEM.....     | Scanning Electron Microscopy (Microscopia<br>Eletrônica de Varredura)  |
| TBAH.....    | Tetrabutylammonium Hydroxide (Hidróxido de tetrabutilamônio)   |
| TCO.....     | Transparent Conducting Oxide (Óxido Transparente Condutor)   |
| TEM.....     | Transmission Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão)   |
| THF.....     | Tetrahidrofurano   |
| XRD.....     | X-ray Diffraction (Difração de Raios-X)  |

## **RESUMO**

**SÍNTESE NÃO AQUOSA DE NANOCRISTAIS DE ÓXIDOS METÁLICOS:** As rotas sintéticas não aquosas que visam obter nanopartículas de óxidos metálicos são uma alternativa valiosa para o conhecido processo sol-gel, oferecendo vantagens como alta cristalinidade a baixas temperaturas, além de possibilitar o controle do crescimento dos cristais sem a adição de surfactantes. No presente trabalho a síntese de óxidos metálicos tais como SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) e SnO<sub>2</sub>:Sb (ATO) é apresentado por um método de síntese isento de surfactantes, e dentro de alguns sistemas reacionais utilizados como haletos metálico – álcool benzílico, alcóxidos metálico – álcool benzílico e acetilacetatos metálicos – álcool benzílico que mostram a versatilidade deste método de síntese. A caracterização dos produtos obtidos por XRD e por HRTEM confirma as características desejadas asseguradas pelo método de síntese.

## **ABSTRACT**

**NONAQUEOUS SYNTHESIS OF METAL OXIDE NANOCRYSTALS:** Nonaqueous synthesis routes to obtain metal oxide nanoparticles are a valuable alternative to the aqueous sol-gel processes, offering advantages such as high crystallinity at low temperatures and ability to control the crystal growth without the use of surfactants. In this work the synthesis of metal oxide species, such as SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) and SnO<sub>2</sub>:Sb (ATO), is presented by a surfactant-free method, within some reaction system such as metal halides – benzyl alcohol, metal alkoxides – benzyl alcohol and metal acetylacetonates – benzyl alcohol showing the versatility of this approach. The characterization of the products by XRD and HRTEM confirms the desired characteristics promised by the synthesis method.

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introdução.....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 – Nanociência e Nanotecnologia.....                               | 1         |
| 1.2 – Química do Estado Sólido e Nanoquímica.....                     | 2         |
| <b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>                                  | <b>6</b>  |
| 2.1 – Um breve panorama dos métodos de síntese de nanoestruturas..... | 6         |
| 2.2 – Métodos Sol Gel Não Aquoso.....                                 | 10        |
| 2.3 – Objetivos.....  | 16        |
| <b>3. Materiais e Métodos.....</b>                                    | <b>18</b> |
| 3.1 – Metodologia de síntese.....                                     | 22        |
| 3.2 – Caracterização das nanopartículas.....                          | 26        |
| 3.2.1 – Detalhes experimentais das caracterizações.....               | 25        |
| <b>4. Introdução.....</b>   | <b>27</b> |
| 4.1 – Síntese não aquosa de nanocristais de óxidos metálicos.....     | 27        |
| 4.1.2 – Síntese não aquosa de Nanocristais de ZrO <sub>2</sub> .....  | 27        |
| 4.1.3 – Experimental.....   | 28        |
| 4.1.4 – Síntese de nanopartículas coloidais de ZrO <sub>2</sub> ..... | 28        |
| 4.1.5 – Caracterização.....   | 29        |
| 4.1.6 – Resultados e Discussão.....                                   | 29        |
| 4.1.7 – Conclusões.....   | 33        |
| 4.2 – Síntese não aquosa de nanocristais de SnO <sub>2</sub> .....    | 34        |
| 4.2.1 – Experimental.....   | 36        |
| 4.2.2 – Síntese de nanopartículas coloidais de SnO <sub>2</sub> ..... | 36        |
| 4.2.3 – Caracterização.....   | 36        |
| 4.2.4 – Resultados e Discussão.....                                   | 37        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.5 – Conclusões.....  | 39        |
| 4.3 – Síntese não aquosa de nanocristais de óxido de índio dopado com estanho (ITO).....     | 40        |
| 4.3.1 – Experimental.....  | 42        |
| 4.3.2 – Síntese de nanopartículas coloidais de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn (ITO)..... | 42        |
| 4.3.3 – Caracterização.....  | 42        |
| 4.3.4 – Resultados e Discussão.....  | 43        |
| 4.3.5 – Conclusões.....  | 48        |
| 4.4 – Síntese não aquosa de nanocristais de óxido de estanho dopado com antimônio (ATO)..... | 49        |
| 4.4.1 – Experimental.....  | 50        |
| 4.4.2 – Síntese de nanopartículas coloidais de SnO <sub>2</sub> :Sb (ATO).....               | 50        |
| 4.4.3 – Estudo controlado da dispersão coloidal.....   | 51        |
| 4.4.4 – Cálculos realizados para se obter a razão de moléculas de oleilamina:NP.....         | 52        |
| 4.4.5 – Caracterização.....  | 53        |
| 4.4.6 – Resultados e Discussão.....  | 53        |
| 4.4.7 – Redispersão das nanopartículas.....  | 57        |
| 4.4.8 – Simulação de dinâmica molecular.....   | 58        |
| 4.4.8.1 – Metodologia computacional.....   | 59        |
| 4.4.8.2 – Resultados e Discussão.....  | 60        |
| 4.4.9 – Conclusões.....  | 61        |
| <b>5. Conclusões Gerais</b>  | <b>62</b> |
| <b>6. Referências Bibliográficas.....</b>  | <b>63</b> |
| <b>7. Publicações.....</b>   | <b>68</b> |

# Capítulo 1

## 1. Introdução

### 1.1 Nanociência e Nanotecnologia

Na última década, a palavra “nano” tem atraído a atenção, o interesse e a intensa investigação de pesquisadores do mundo inteiro. O que ela representa em termos de ciência e tecnologia, que também é denominada de nanociência e nanotecnologia, é muito mais que uma mera palavra que serve para descrever uma escala específica do comprimento. Uma vez que, mudou completamente cada aspecto da nossa maneira de pensar em ciência e tecnologia e vai certamente trazer mais surpresas em nossa vida cotidiana, bem como para o mundo num futuro próximo.<sup>1</sup> O principal motivo por este interesse reside no fato de que as propriedades destes materiais diferem substancialmente daquelas do mesmo material em escala macrométrica (i.e do tipo *bulk*) ou escala atômica, pois é geralmente a partir de materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões inferiores a 100 nm que efeitos de tamanho são evidenciados nas suas propriedades. Os responsáveis pelo surgimento de tais propriedades peculiares podem ser atribuídos a dois tipos de efeitos: (i) efeito de superfície e (ii) efeito de confinamento quântico.<sup>2, 3</sup> E por meio do controle apropriado destas propriedades presentes nos materiais nanoestruturados podem nos conduzir a uma nova ciência assim como novos dispositivos e tecnologias.<sup>4</sup>

Apesar de quase duas décadas de pesquisa básica, muita atividade em nanotecnologia ainda se encontra em um estágio inicial de desenvolvimento, no entanto, há tecnologias que já se tornaram produtos e outras que num futuro próximo serão realidade, estas possibilidades estão sumarizadas na figura 1.1.

A fim de se explorar novas propriedades físicas e fenômenos de modo a realizar promissoras aplicações das nanoestruturas e nanomateriais, a pedra fundamental da nanotecnologia é a habilidade de sintetizar e processar tais materiais e estruturas como, por exemplo, nanopartículas, quantum dots (pontos quânticos), nanofitas, nanotubos, filmes finos e materiais do tipo *bulk* feitos a partir de blocos fundamentais nanométricos.

| <b>Produtos disponíveis</b>  | <b>Aplicações próxima do mercado</b>  | <b>Aplicações para as próximas décadas</b>   |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Discos rígidos – multicamadas magnéticas nanoestruturadas</li> <li>■ Protetor Solar – Nanopartículas que absorvem Luz UV</li> <li>■ Lasers</li> <li>■ Pigmentos</li> <li>■ Revestimentos auto-limpantes</li> <li>■ Purificação de água</li> <li>■ Cosméticos</li> <li>■ Sensores</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Melhores dispositivos fotovoltaicos – células solares</li> <li>■ Tecnologia de displays eletrônicos</li> <li>■ Materiais mais resistentes e leves – indústria aeroespacial</li> <li>■ Tecnologia de diagnósticos "Lab-on-a-chip"</li> <li>■ Embalagens funcionais/inteligentes</li> <li>■ Sensores Químicos/Biológicos</li> <li>■ Armazenamento de dados</li> <li>■ Diodos Emissores de Luz</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Drug delivery – dosagem de medicamento exata</li> <li>■ revestimentos anti corrosão</li> <li>■ Sensores médicos para monitorar pacientes</li> <li>■ Implantes médicos com maior tempo de vida</li> <li>■ Nanodispositivos</li> <li>■ Computação Quântica</li> </ul> |

**FIGURA 1.1 – Aplicações e futuro mercado para nanopartículas, pontos quânticos e nanotubos, adaptado da referência 4.**

## 1.2 Química do Estado Sólido e Nanoquímica

A síntese de nanopartículas em estado coloidal com controle de tamanho, de forma e com estreita distribuição de tamanho constitui uma parte importante da química de materiais e hoje se apresenta de grande interesse tecnológico, com aplicações em diversos campos de trabalho, como catálise, eletroeletrônica e funcionalização de materiais. O desafio hoje é a obtenção de materiais funcionais. As características únicas de diversos óxidos em escala nanométrica os tornam a mais diversa classe de materiais, com propriedades que cobrem quase todos os aspectos da ciência de materiais e física do estado sólido. Alguns óxidos exibem interessantes propriedades eletrônicas e magnéticas, incluindo comportamento metálico, isolante, ferro-, ferri- ou antiferromagnético, o que os tornam constituintes vitais em aplicações tecnológicas como catálise e sensores <sup>5</sup>, conversão e armazenamento de energia <sup>6, 7</sup>, eletrocerâmicas <sup>8,9</sup> para mencionar somente algumas.

Em geral, a pesquisa da química do estado sólido tem interesse nas investigações de sínteses, estruturas e propriedades dos sólidos. A mais importante motivação é entender, prever e modelar as propriedades dos sólidos com respeito a sua composição química e suas estruturas eletrônicas e cristalinas. É claro, que a primeira etapa é a síntese do material almejado. Três categorias diferentes de síntese do estado sólido podem ser distinguidas dependendo da motivação <sup>10</sup>:

- a- Preparação de compostos conhecidos a fim de se investigar propriedades específicas
- b- Síntese de membros desconhecidos numa dada estrutura de uma família relacionada de modo a estender a relação estrutura-propriedade.
- c- Síntese de novas classes de sólidos

Dessa forma, a química do estado sólido é principalmente interessada no desenvolvimento de novos métodos de síntese, novas rotas de identificação e caracterização de materiais para descrever suas estruturas. Nos últimos anos, a principal direção da química do estado sólido está baseada na procura de novas estratégias de arquitetar materiais com propriedades controladas e desejadas.<sup>11</sup> Embora tenha havido importantes avanços na síntese de materiais do estado sólido em razão dos inúmeros novos métodos químicos, ainda estamos distantes de arquitetar materiais sólidos com estruturas e/ou propriedades específicas. Muitas das descobertas de novos sólidos ainda tem sido por acaso! Portanto, o design e a síntese racional de novos materiais permanecem como importantes objetivos. O controle da composição é frequentemente possível, mas ainda há de se lograr um meio a produzir materiais com os desejados formatos tanto na escala micro como na nanométrica. Ao mesmo tempo, a caracterização de materiais é um fator crítico a fim de servir como um guia para os demais avanços na pesquisa.

Recentemente, a química do estado sólido começou a explorar a combinação de interações covalentes e não-covalentes, isto é, ela começou a relacionar a química molecular, a química da ligação covalente, com a química supramolecular, baseada nas forças intermoleculares não-covalente (interações eletrostáticas, ligação de hidrogênio, forças de Van der Waals). A química molecular está interessada em descobrir e entender as leis que governam as estruturas, propriedades e transformações das espécies moleculares, enquanto a química supramolecular trata das estruturas e funções das entidades organizadas de alta complexidade formadas por associações de duas ou mais espécies químicas mantidas juntas por forças intermoleculares.<sup>12</sup> Estas montagens polimoleculares podem gerar arranjos supramoleculares, definidos como sendo sistemas químicos integrados funcionalmente e organizados estruturalmente e que tem por base a arquitetura supramolecular.<sup>13</sup>

Da química molecular para a supramolecular, a nanoquímica é a busca deste desenvolvimento de “baixo para cima” (bottom-up) da síntese de objetos complexos. A

meta futura da nanoquímica é construir e organizar objetos nanométricos sob condições brandas e condições de controle de um cluster de átomos ou até mesmo de um átomo por vez ao invés de manipular o *bulk*, e dessa maneira, fornecer um método reprodutível de preparar materiais que são perfeitos em tamanho e forma.<sup>14</sup> Atualmente, chamaríamos isto de auto-montagem. No presente, a nanoquímica tem interesse no desenvolvimento de novos métodos para síntese e caracterização de sistemas químicos em geral dentro da faixa de tamanho entre 1 a 100 nm. O interesse em objetos nanométricos dentro desta faixa de tamanho é devido ao surgimento de novos comportamentos eletrônicos, ópticos, magnéticos, de transporte, fotoquímicos, eletroquímicos, catalíticos e mecânicos, dependendo da composição, tamanho e forma das partículas. As propriedades físicas das nanopartículas não correspondem àquelas dos átomos livres ou moléculas (níveis de energia quantizados) que fazem parte da partícula nem àquelas do *bulk* do sólido (bandas de valência e condução contínuas em um sólido macroscópico semiconductor) com composição química idêntica.<sup>15</sup> É surpreendente que muitos dos fenômenos relevantes na escala nanométrica (efeitos de confinamento quântico e efeitos de superfície) são causadas pelo pequeno tamanho da estrutura organizada e por interações predominantemente nas suas interfaces.<sup>3, 16</sup> Quando os químicos forem capazes de controlar o tamanho e forma das partículas, mais e melhores incrementos nas propriedades dos materiais e dispositivos funcionais serão seguramente possíveis. Cada mudança na composição ou tamanho das partículas pode ocasionar diferenças nas propriedades físicas e/ou nas propriedades químicas, gerando um grande número de novos materiais. De forma interessante, é verdade que os produtos da nanoquímica apresentam novas e úteis propriedades como filmes de TiO<sub>2</sub> são utilizados para conferir propriedades auto-limpantes quando irradiados com luz solar, filmes de ITO e ATO servem de suporte para células solares ou como janelas eletrocromáticas (smart windows), assim como nanopartículas de prata apresentam propriedades bactericidas sendo incorporadas a polímeros entre outros materiais. Mas ao mesmo tempo não é imprescindível a necessidade por novos materiais de partida: novas aplicações e propriedades são meramente resultados da arquitetura da matéria e subsequentemente do arranjo dos componentes por meio de interações químicas, logo, idealmente novas propriedades podem surgir da combinação de componentes de baixo custo e inofensivos ao meio ambiente.<sup>17</sup>

No presente caso, o campo da nanoquímica inclui: (i) nanopartículas, (ii) materiais nanocristalinos, (iii) nanodispositivos.<sup>18</sup> Portanto, o aspecto mais importante



ainda é o desenvolvimento de novas estratégias de síntese de nanomateriais, em particular de rotas químicas *soft*, isto é, por meio de via úmida. Mas os químicos não somente devem ser capazes de sintetizar perfeitamente, isto é, objetos monodispersos tendo dimensões nanométricas e com forma definida, mas ele também pode posicionar apropriadamente estes objetos em arranjos organizados. Isto pode ser realizado usando-se técnicas litográficas <sup>19</sup> ou métodos de molde (processos de montagem molecular e supramolecular) <sup>20, 21</sup> ou deposição em materiais nanoporosos. <sup>22</sup>

Tudo isso reflete o desejo dos químicos, físicos e engenheiros de materiais em deliberadamente controlar, modelar, a síntese de uma estrutura no estado sólido em particular. <sup>23</sup>

## Capítulo 2

### 2. Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Um breve panorama dos métodos de síntese de nanoestruturas

Neste capítulo serão discutidos os fundamentos da rota Sol-gel não hidrolítica (não aquosa) e os resultados mais importantes publicados na literatura referente à síntese não aquosa de óxidos metálicos e, paralelamente, tal metodologia de síntese será confrontada com uma série de outras metodologias de sínteses que são utilizadas para se obter óxidos metálicos que estão bem estabelecidas na literatura. A razão pela qual tal método foi escolhido é porque este constitui em um dos mais versátil e eficaz método de síntese para obtenção de óxidos metálicos nanocristalinos com composição homogênea e alta pureza, além do protocolo de síntese ser simples envolvendo precursores dos óxidos metálicos almejados e um solvente orgânico (como o álcool benzílico ou benzilamina), e os nanocristais obtidos apresentam uma variedade de formatos e tamanho.

A literatura apresenta um grande número de artigos de revisão sobre a síntese de materiais nanoestruturados, como nitretos, semicondutores, metais e óxidos metálicos.<sup>24-28</sup> Em geral, dois tipos de metodologia de síntese são utilizados para se obter nanoestruturas desses materiais. Os métodos mencionados são denominados por abordagem “de cima pra baixo” (Top down) referente à maneira de se obter estruturas por meio da física do estado sólido e “de baixo pra cima” (Bottom-up), geralmente em razão dos métodos químico-moleculares de se obter materiais.

Na aproximação do tipo “Top-down” parte-se de um material previamente preparado, em escala micrométrica ou mesmo nanométrica, e por processos de abrasão ou moagem de alta energia, obtém-se o material nanoestruturado com dimensões reduzidas. Esta metodologia apresenta vantagens de se obter nanomateriais com alta pureza e podem ser prontamente adaptados para produção em larga escala. No entanto, pode apresentar defeitos na superfície da estrutura e tais imperfeições teriam um impacto significativo nas propriedades físicas e na química de superfície das nanoestruturas, já que a razão superfície:volume nos nanomateriais é muito grande, conforme descrito no trabalho de Melloch que utilizou-se a técnica de litografia.<sup>29</sup> Entretanto, o controle de tamanho e a síntese de nanopartículas monodispersas são dificilmente obtidos por tal método. As aproximações do tipo “Bottom-up” consistem

no caminho inverso. Esta metodologia utiliza-se de precursores moleculares ou iônicos como materiais de partida, que são submetidos a um processo de nucleação e crescimento de partícula a fim de formar o material de interesse. De maneira geral, com este tipo de aproximação menor quantidade do produto desejado é produzida. Por outro lado, o controle quanto à formação de fase, forma e tamanho de partícula são superiores às metodologias do tipo “Top-Down”.

Como o presente trabalho tem interesse na obtenção de óxidos metálicos com controle de formato e tamanho de partícula, a seguir destacam-se alguns métodos do tipo “Bottom-up”, como a co-precipitação, método dos precursores poliméricos (PPM), método do peróxido oxidante (OPM) e por fim o método sol-gel que é dividido em sol-gel hidrolítico (aquoso) e sol-gel não hidrolítico (não aquoso), e este último está subdividido em duas metodologias gerais, respectivamente denominadas de síntese não aquosa assistida por surfactantes e síntese não aquosa controlada pelo solvente (ou simplesmente sem adição de surfactantes).

A co-precipitação de cátions metálicos como carbonatos, oxalatos, dentre outros seguido de um tratamento térmico é um método comum no preparo de nanopartículas de óxidos.<sup>24</sup> Trata-se de um método relativamente simples no qual já foram preparados vários materiais por este método. Consiste basicamente em preparar uma solução contendo os cátions de interesse, na qual é adicionado um agente precipitante, ou pode-se controlar a precipitação simultânea de compostos metálicos por meio do controle do pH, temperatura do meio reacional ou pela concentração dos precursores. Em geral, o precipitado policatiônico recebe um tratamento térmico a fim de se induzir cristalização e obter o material desejado. A co-precipitação apresenta como fator positivo a obtenção de óxidos cristalinos diretamente do precipitado, no entanto, somente uma pequena quantidade de compostos pode ser obtida desta maneira. Um fator negativo é que precursores como carbonatos, oxalatos e hidróxidos necessitam de uma etapa posterior de calcinação na qual conduz invariavelmente a aglomerados ou quando submetidos a altas temperaturas pode gerar a formação de agregados. Outro fator é que muitos compostos apresentam produtos de solubilidade muito próximo entre si, conseqüentemente, a síntese de óxidos ternários se torna inviável ou evento raro.

O método dos precursores poliméricos foi proposto por PECHINI<sup>30</sup>, para a obtenção de titanatos e niobatos de metais alcalinos terrosos e de chumbo. Este

método foi desenvolvido devido à dificuldade de obtenção de óxidos mistos de metais com boa homogeneidade química.

O método baseia-se na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação de um poliálcool, geralmente etilenoglicol (EG), com um ácido carboxílico, ácido cítrico (AC) ou um agente quelante (EDTA). Os cátions metálicos são então solubilizados nesta matriz polimérica, segundo a estequiometria desejada. A idéia principal é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos promovendo uma distribuição homogênea dos mesmos ao longo do polímero formado. O termo precursores poliméricos advém da síntese de um polímero orgânico, seguida da solubilização dos cátions metálicos. A resina intermediária obtida contendo os cátions metálicos é então pirolisada e conseqüentemente grande parte da porção orgânica é removida e posteriormente o produto da pirólise é calcinado obtendo-se o material cristalino desejado, levando a uma composição selecionada dos óxidos quimicamente combinados.<sup>30</sup>

Este método, no entanto, apresenta algumas limitações, devido à solubilidade dos cátions metálicos na matriz polimérica e, também, devido à reação de condensação entre AC e EG, que pode ocorrer em qualquer carboxila do AC sendo difícil a previsão dos processos como aumento da cadeia polimérica.<sup>31</sup> E em razão de apresentar 2 estágios de tratamento térmico tal abordagem contribui para a formação de aglomerados, minimizando as chances de se obter materiais com dimensões nanométricas entre 1-10 nm e com estreita distribuição de tamanhos. Entretanto, trata-se de um método de síntese capaz de produzir uma ampla variedade de óxidos metálicos, além de constituir em um método versátil para aplicação de filmes finos.

Uma outra metodologia para a síntese de nanopartículas de  $\text{PbTiO}_3$  foi apresentada por CAMARGO e colaboradores.<sup>32, 33</sup> O método denominado de método do peróxido oxidante (OPM) se consiste na dissolução de titânio metálico numa solução de peróxido de hidrogênio e amônia a fim de se formar o peroxo complexo de titânio (peroxotitanato  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]$ ). A esta solução é adicionada uma solução de nitrato de chumbo, resultando em um precipitado amorfo cuja constituição é  $\text{Pb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Este precipitado amorfo é então tratado termicamente resultando no material cristalino nanoparticulado. A metodologia também foi aplicada com sucesso na obtenção de soluções sólidas do tipo  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ .<sup>34</sup> A vantagem deste método em relação aos demais é a não utilização de compostos orgânicos e de haletos metálicos. Além da cristalização em forno convencional, o precursor amorfo pode ser utilizado como

precursor em cristalizações em meio hidrotermal, levando à formação de suspensões coloidais do material cristalizado. Contudo, a etapa de tratamento térmico contribui para a formação de aglomerados de partículas, descartando-se tal método para a obtenção de partículas com dimensões nanométricas com uma estreita distribuição de tamanhos e com pouco controle de morfologia.

Deve-se ressaltar que todas as metodologias apresentadas até este ponto originam primeiramente um precursor amorfo, que necessita de um tratamento térmico para que se obtenha o material cristalino de interesse. Por mais que, em alguns casos, materiais nanométricos tenham sido obtidos, tratamentos em temperaturas da ordem de 300 - 700° C levam invariavelmente à formação de agregados e/ou aglomerados. Outro fator importante é que este tipo de metodologia também resulta em uma ampla distribuição de tamanho de partícula. Isto se deve a formação de núcleos em diferentes intervalos de tempo no decorrer da reação que contribui para o crescimento heterogêneo das partículas (pois é bem sabido que para se preparar nanopartículas uniformes é necessário induzir um único evento e prevenir a nucleação adicional durante o subsequente processo de crescimento).

Em geral, o processo sol-gel pode ser definido simplesmente como a conversão de uma solução de um precursor em um sólido inorgânico por meios químicos. Tal processo apresenta como vantagem a possibilidade de se obter materiais de alta pureza e composição homogênea a baixas temperaturas com simples equipamentos de laboratório, além de influenciar a morfologia da partícula durante a transformação química do precursor molecular na rede do óxido metálico.<sup>24</sup> Embora, a rota sol-gel aquosa seja bem sucedida na síntese de óxidos metálicos do tipo *bulk*,<sup>34</sup> esta apresenta importantes limitações quando se trata da preparação de nanoestruturas. A química sol-gel aquosa é particularmente complexa, devido à alta reatividade dos precursores dos óxidos metálicos e ao duplo papel que a água desempenha como ligante e solvente. Em muitos casos, os três tipos de reações (hidrólise, condensação e agregação das partículas) ocorrem quase que simultaneamente (dificultando seu controle individual), dessa forma, pequenas mudanças nas condições experimentais resultam na mudança da morfologia das partículas, comprometendo-se a reprodutibilidade da síntese. Além disso, os óxidos sintetizados são frequentemente amorfos, inviabilizando a manutenção do controle sobre o processo de cristalização durante toda a etapa adicional do tratamento térmico.

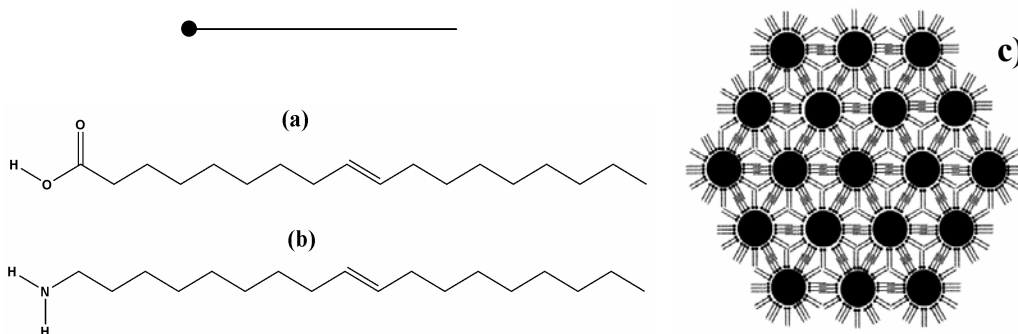
Todos estes parâmetros podem ser controlados na preparação de óxidos metálicos do tipo *bulk*, entretanto, representam um grande desafio na síntese de nanopartículas.

## 2.2 Métodos Sol Gel não aquoso

Os processos não aquosos são divididos em duas vertentes: rota assistida por surfactantes e rota controlada pelo solvente (sem adição de surfactantes).

De maneira geral, métodos de formação de nanocristais coloidais por rota não aquosa assistida por surfactantes consistem de três componentes: o solvente, precursores e surfactantes.<sup>35</sup> Normalmente este tipo de metodologia produz nanocristais dispersos em um solvente, estabilizados por uma monocamada de compostos orgânicos (surfactante) ligados na superfície dos mesmos. A presença deste surfactante previne a aglomeração, pois gera um impedimento estérico entre as superfícies de duas ou mais partículas. A denominação de método solvotermal também é empregada, tendo em vista que o tratamento térmico dos precursores ocorre em um meio solvente. No caso específico de solventes orgânicos, utiliza-se a denominação solvotermal.

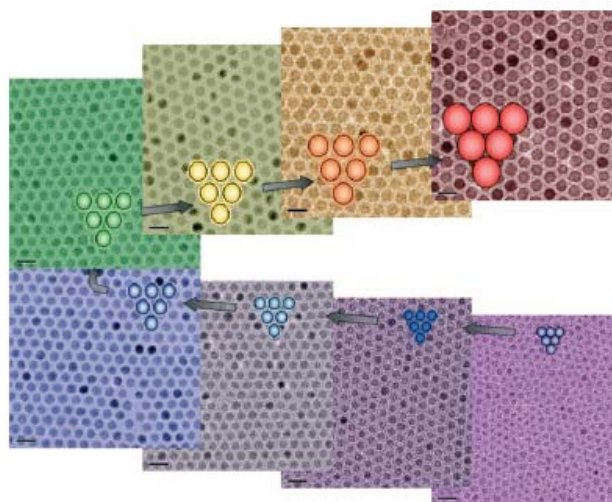
Os surfactantes são uma peça chave neste tipo de metodologia, por serem responsáveis pela não aglomeração das partículas. Em geral são moléculas anfífilas que contém um grupo polar, que se liga na superfície da partícula, e ligado a este grupo está uma cadeia carbônica responsável pelo impedimento estérico entre os nanocristais. A Figura 2.1(c) ilustra este fenômeno. Nesta figura, os círculos maiores representam nanopartículas, os círculos menores representam a parte polar do surfactante e os traços as cadeias carbônicas dos mesmos. Os surfactantes mais utilizados nesta rota de síntese são ácidos carboxílicos, aminas primárias, ácidos alquil fosfônicos, fosfinas e óxidos de fosfinas, todos contendo uma cadeia carbônica longa, em geral, entre oito e vinte átomos de carbono.<sup>36</sup>



**FIGURA 2.1 – Estrutura molecular (a) ácido oléico (b) oleilamina típicos surfactantes utilizados em sínteses de nanopartículas; (c) Esquema ilustrativo do impedimento estérico causado pelos surfactantes. Adaptado da referência [36].**

Surfactantes também podem ser utilizados no controle da morfologia de nanocristais coloidais.<sup>35</sup> Em geral isso é feito utilizando-se misturas destes agentes estabilizantes. Diferentes grupos funcionais têm diferentes afinidades com as faces do cristal, além do fato de que alguns se ligam mais fortemente que outros. Desta forma, a utilização de misturas de surfactantes pode deixar determinadas faces do núcleo de cristalização mais livres para crescerem e impedir o mesmo em outras faces, formando assim, estruturas anisotrópicas.

Outro fator relevante do método não aquoso assistido por surfactante é que estes permitem a síntese de nanomateriais com distribuição estreita de tamanho de partícula ou até mesmo de amostras monodispersas com excelente controle de tamanho, de acordo com a figura 2.2.<sup>25</sup> Isto é possível em virtude deste método permitir a separação das etapas de nucleação e crescimento das partículas. Desta forma, todos os núcleos de cristalização crescem de maneira homogênea.



**FIGURA 2.2 – Imagens de TEM de nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com crescimento controlado de 6-13 nm, retirado da referência [25].**

Esta metodologia proporciona um excelente controle de tamanho com partículas desaglomeradas em razão da estabilização estérica bem como um bom controle morfológico e alto grau de homogeneidade. No entanto, tal metodologia de síntese utiliza grande quantidade de surfactantes, e frequentemente mais de dois tipos de moléculas anfífilicas para uma única síntese, além de reduzirem o rendimento da reação, tornando inviável a produção em larga escala. Estes surfactantes adsorvidos na superfície influenciam a toxicidade das nanopartículas, diminuindo a acessibilidade da superfície das nanopartículas em aplicações catalíticas ou de sensoriamento.

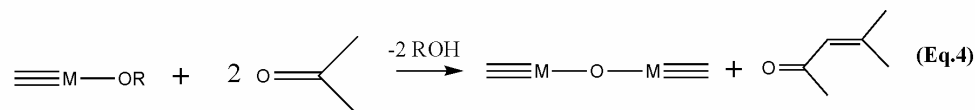
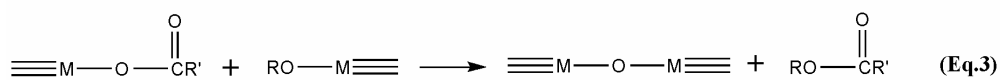
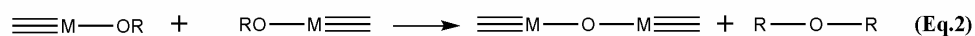
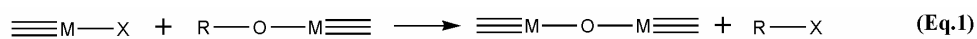
O processo sol-gel não aquoso (ou não hidrolítico) em solventes orgânicos sem a presença de água é capaz de superar algumas das principais limitações de sistemas aquosos. As vantagens estão intimamente relacionadas ao papel múltiplo dos componentes orgânicos na mistura reacional. Uma vez que atuam não somente como o agente fornecedor de oxigênio para o óxido, mas também influenciam fortemente o tamanho de partícula, a forma, as propriedades da superfície e de auto-montagem, e, em alguns casos, até mesmo a composição e a estrutura do cristal. As lentas velocidades de reação, principalmente em razão da moderada reatividade da ligação C-O, em combinação com o efeito estabilizante das espécies orgânicas, que conduzem à formação dos produtos altamente cristalinos que são frequentemente



caracterizados por morfologias e tamanhos de partícula uniformes com dimensões da ordem de apenas alguns nanômetros.<sup>37</sup>

Em geral, o precursor pode tanto ser um sal metálico inorgânico como nitratos, carbonatos ou sulfatos ou espécies do tipo organometálicos como um alcóxido metálico ou acetilacetonato metálico. Em sistemas aquosos, os alcóxidos metálicos são os precursores mais amplamente usados, e sua transformação química na rede do óxido metálico envolve reações de hidrólise e condensação.<sup>34</sup> Em processos sol-gel aquosos, o oxigênio para a formação do óxido é fornecida pelas moléculas de água. Já em sistemas não aquosos, onde intrinsecamente não há água presente, o oxigênio para a formação da nanopartícula é fornecido pelo solvente (ésteres, alcoóis, cetonas, ou aldeídos) ou pelo constituinte orgânico do próprio precursor utilizado (alcóxidos ou acetilacetonatos).

As mais frequentes etapas de condensação encontradas na formação de uma ligação do metal-oxigênio-metal estão descritas no esquema 1. A (Eq. 1) indica a condensação entre um haleto metálico com um alcóxido metálico (formados durante a reação do haleto metálico com álcool) com posterior formação de um haleto de alquila. Um bom exemplo trata-se da preparação de nanocristais de anatase de  $TiO_2$  por meio da reação entre o isopropóxido de titânio e o cloreto de titânio.<sup>38</sup> A eliminação de éter (Eq. 2) resulta na formação da ligação M-O-M por meio da condensação de dois alcóxidos metálicos com a posterior eliminação de um éter orgânico. Mecanismo este reportado na preparação de nanopartículas de óxido de háfnio.<sup>39</sup> O processo de eliminação de éster envolve a reação entre carboxilatos metálico e alcóxidos metálico (Eq. 3), como mostrado na síntese de óxido de zinco<sup>40</sup> e de óxido índio.<sup>41</sup> Ao se utilizar cetonas como solventes, o desprendimento do oxigênio a partir de compostos carbonílicos geralmente envolve condensação aldólica, onde dois compostos carbonílicos reagem entre si com subsequente eliminação de água. Neste caso as moléculas de água agem como a fonte de oxigênio para a formação do óxido metálico (Eq. 4).<sup>42, 43</sup>



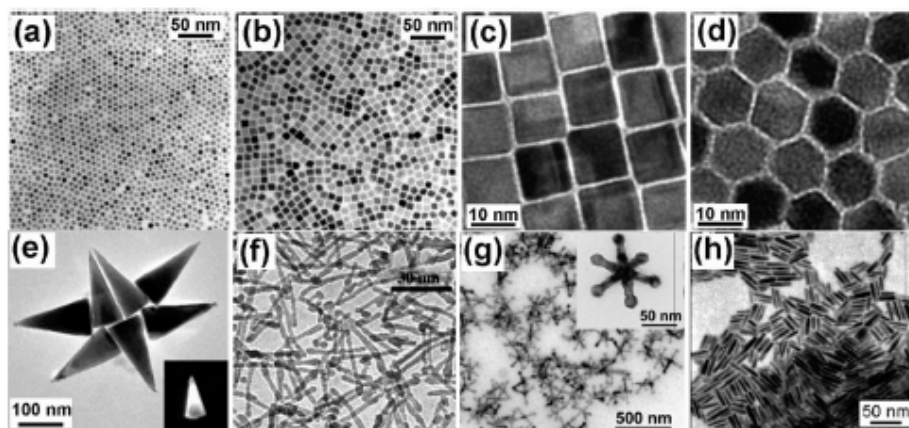
**Esquema 1 – Etapas de condensação que levam a formação da ligação M-O-M em processos Sol-gel Não aquoso [(Eq.1) eliminação de haleto de alquila, (Eq.2) eliminação de éter, (Eq.3) eliminação de éster, (Eq.4) condensação do tipo aldol.**

Em comparação com a síntese de óxidos metálicos na presença de surfactantes, a rota controlada pelo solvente é consideravelmente mais simples. A mistura reacional inicial consiste apenas em dois componentes, o precursor do óxido metálico e o solvente orgânico. O número reduzido de reagentes simplifica a caracterização da solução final da reação e a elucidação dos mecanismos da reação. A temperatura de síntese está entre 50 – 200° C, que é notavelmente mais baixo do que no método de injeção à quente (120 – 300° C). Mas a vantagem principal do método de síntese livre de surfactantes reside na pureza do produto.

A metodologia de síntese livre de surfactante tem empregado uma ampla variedade de precursores de óxidos metálicos, tais como haletos metálicos, acetatos, acetilacetatos e alcóxidos e também incluem a mistura de diferentes precursores no caso de óxidos mais complexos ou de óxidos dopados. Potenciais solventes orgânicos contendo oxigênio tais como álcoois, cetonas ou aldeídos ou até mesmo de solventes livre de oxigênio como aminas ou nitrilas com pequenas cadeias carbônicas. A escolha do solvente apropriado depende principalmente de seu papel durante o crescimento da nanopartícula e também da morfologia desejada assim como a composição e o produto final.

O solvente orgânico e/ou a espécie orgânica formada durante o decorrer da reação atuam como agentes estabilizantes, pois se ligam à superfície da partícula limitando o crescimento do cristal e influenciando a morfologia, sem o agravante de influenciar na toxicidade da superfície das nanopartículas.

Por fim, por meio desta metodologia tem-se que é possível obter bom controle de tamanho e de morfologia como pode ser atestado na figura 2.3, com a vantagem de não se utilizar surfactantes para controlar o crescimento do cristal, além de proporcionar alto grau de homogeneidade e cristalinidade, evitando-se posteriores etapas de calcinação. O presente método apresenta baixa temperatura de processamento, produzindo partículas quase-monodispersas (já que um sistema pra ser considerado monodisperso é necessário que se apresente desvio padrão igual ou inferior a 5% do valor médio das partículas) com tamanhos de poucos nanômetros e excelente reprodutibilidade da metodologia de síntese, no entanto, por meio de tal metodologia pode-se obter suspensões coloidais não estáveis e/ou dificuldade de redispersar o precipitado obtido.



**FIGURA 2.3 –** Imagens de TEM (a) nanopartículas esféricas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  utilizadas como sementes e (b) Nanopartículas cúbicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (c) nanopartículas cúbicas e (d) nanopartículas com formato de poliedro de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . (e) Imagem de TEM de nanocristais de  $\text{ZnO}$  com formato cônico. (f) Imagem de TEM de nanorods de  $\text{TiO}_2$ . (g) Imagem de TEM de multipods de  $\text{MnO}$ . (h) Imagem de TEM de nanorods de óxido de tungstênio. [retirado da referência 37]

## 2.3 Objetivos

### 2.3.1 Objetivos Gerais

Os objetivos deste trabalho estão inseridos dentro da linha de pesquisa do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar, que visa a obter novas estratégias de síntese de óxidos metálicos que possibilitem o acoplamento posterior entre NPs e polímeros a base de poliuretanas, por meio de ligações covalentes. De modo a obter materiais do tipo **compósitos moleculares** com propriedades funcionais ou com novas propriedades físicas.

### 2.3.2 Objetivos deste trabalho

O presente projeto de pesquisa teve como objetivos específicos:

- i. Síntese de Nanocristais de óxidos metálicos por meio do método não aquoso controlado pelo solvente;
- ii. Síntese de  $ZrO_2$  (óxido de zircônio),  $SnO_2$  (óxido de estanho),  $In_2O_3:Sn$  (ITO – óxido de índio dopado com estanho) e  $SnO_2:Sb$  (ATO – óxido de estanho dopado com antimônio) respectivamente;
- iii. Controle do tamanho (1-10 nm), formato e da distribuição das partículas;
- iv. Obtenção de suspensões coloidais estáveis dos óxidos metálicos sintetizados;
- v. Caracterização estrutural e morfológica por meio de difração de Raios-X e microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais obtidos.

Os objetivos podem ser sumarizados da seguinte maneira:

Síntese não aquosa controlado pelo solvente de nanocristais de óxidos metálicos ( $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ , ITO e ATO) com a presença de uma única fase cristalina e com estreita distribuição de tamanhos (1-10 nm) e com controle da morfologia.

Obtenção de suspensões coloidais estáveis dos óxidos metálicos sintetizados.

Por fim, chegar a dispersões coloidais destas nanopartículas em meios não aquosos, possibilitando que as superfícies destas nanopartículas sejam modificadas pela ação de agentes funcionais. A efetiva modificação das superfícies das nanopartículas em ambientes orgânicos (isento de água) amplia a ação da nanotecnologia para sistemas apolares, como muitos híbridos orgânicos-inorgânicos. Apesar do fato de que este trabalho como aqui exposto não contempla em seus 24 meses esta etapa de modificação de sistemas híbridos, é também uma verdade que um dos objetivos deste projeto de pesquisa em longo prazo é possibilitar que sistemas híbridos apolares possam ser estudados à luz da nanociência.

## Capítulo 3

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Metodologia de síntese

Neste trabalho, foi sintetizada uma série de nanopartículas coloidais de óxidos metálicos, por meio da metodologia proposta por NIEDERBERGER e colaboradores<sup>26,37</sup> que dispensa o uso de surfactantes durante a etapa de síntese.

A síntese iniciou-se com óxido de zircônio por ser um óxido simples e servir de modelo para generalizar e compreender a nova metodologia de síntese empregada, e por sua vez o óxido de estanho foi sintetizado em razão deste atuar como dopante no ITO e passar a ser dopado no ATO com antimônio, logo a sua síntese é necessária de modo a servir como referência, pois ao se obter o padrão de difração do óxido de estanho puro, é possível verificar se os óxidos dopados apresentarão fases adicionais como óxido de estanho, além deste material ser alvo de inúmeros estudos no grupo desde de sensor de gás, até mesmo em estudos básicos de nucleação e crescimento. A obtenção de ITO e ATO era o alvo principal do presente trabalho, pois estes óxidos exibem propriedades elétricas condutoras que pode ser utilizadas em inúmeras aplicações tecnológicas, além disso, estes óxidos metálicos apresentam uma composição mais complexa que o  $ZrO_2$  e  $SnO_2$  que contribui para a abrangência do método.

A preparação das nanopartículas mencionadas segue uma rota de síntese não aquosa baseada na dissolução de um ou mais precursor(es) do(s) óxido(s) metálico(s) desejado em solvente orgânico apropriado, seguido de tratamento solvotermal de 24 a 72 horas, sob temperatura da ordem de 100 a 230°C, com concentração dos precursores da ordem de  $10^{-3}$  molar, como mostrado no fluxograma de obtenção das nanopartículas na figura 3.1. O tempo e a temperatura estão relacionados com a reatividade dos precursores utilizados, assim para precursores reativos como no caso de haletos metálicos é suficiente tempo de até 24 horas e temperatura de 100° C, enquanto que para alcóxidos metálicos que são menos reativos em razão da “baixa” reatividade da ligação C–O em relação ao haleto metálico ( $SnCl_4$ , por exemplo), é necessário tempos da ordem de até 48 horas para se obter um material cristalino com temperaturas de até 230° C a fim de promover a condensação do precursor do óxido

metálico com o solvente. Já a concentração destes reagentes é proporcional a seção de choques que conseqüentemente determina o tamanho das partículas.

Esses parâmetros de síntese foram escolhidos baseados na literatura já citada <sup>37</sup> e dependendo do tipo de óxido sintetizado os parâmetros de síntese foram alterados de modo a se adaptar aos precursores metálicos disponíveis no laboratório. Em razão da baixa reatividade, principalmente atribuída à ligação C—O proveniente dos alcóxidos e das espécies orgânicas formadas durante as reações, a temperatura e o tempo em que são processadas às reações com alcóxidos e/ou acetilacetatos são mais elevadas ao se comparar com as reações que utilizam haletos metálicos como precursores metálicos. Já a concentração destes precursores na reação desempenha papel fundamental na obtenção destas partículas, uma vez que é possível obter tamanhos na faixa de 5-10 nm por meio do controle da concentração dos reagentes e da relação solvente:reagente(s).

Apesar da versatilidade da rota não aquosa na etapa de síntese, a principal desvantagem do método é a dificuldade de se obter nanocristais (NCs) solúveis em diferentes solventes ou lograr a redispersar as nanopartículas obtidas em diferentes solventes, logo se fez necessária uma investigação acerca da estabilização estérica das nanopartículas de ATO sintetizadas conforme será descrito na seção 4.4.7, por meio da adição de moléculas anfífilas à suspensão coloidal em diferentes solventes, com a finalidade de tornar esta suspensão em uma solução coloidal estável e transparente.

Todas as misturas reacionais realizadas neste trabalho foram feitas no interior de uma caixa seca (glovebox) com atmosfera controlada (umidade relativa abaixo de 5%) utilizando-se argônio ou nitrogênio seco de modo a evitar a hidrólise e/ou decomposição prematura dos precursores metálicos (alcóxidos e cloretos), conforme descrito nas seções experimentais a seguir e conforme figura 3.1. No entanto, as reações foram realizadas fora da caixa seca, visto que somente a mistura dos reagentes consiste numa etapa crítica para a síntese de tais óxidos.

Nas figuras 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 tem-se respectivamente o fluxograma acerca da metodologia de síntese empregada para a obtenção dos nanocristais de óxidos metálicos (figura 3.1), o fluxograma que detalha os dois tipos de recipientes utilizados durante as sínteses em função dos precursores escolhidos bem como da temperatura final (figura 3.2), autoclave utilizado para reações que utilizam alcóxidos ou acetilacetatos como precursores dos óxidos (figura 3.3) e finalmente a garrafa de

vidro utilizada para as reações que utilizam haletos metálicos como precursores dos óxidos (figura 3.4).

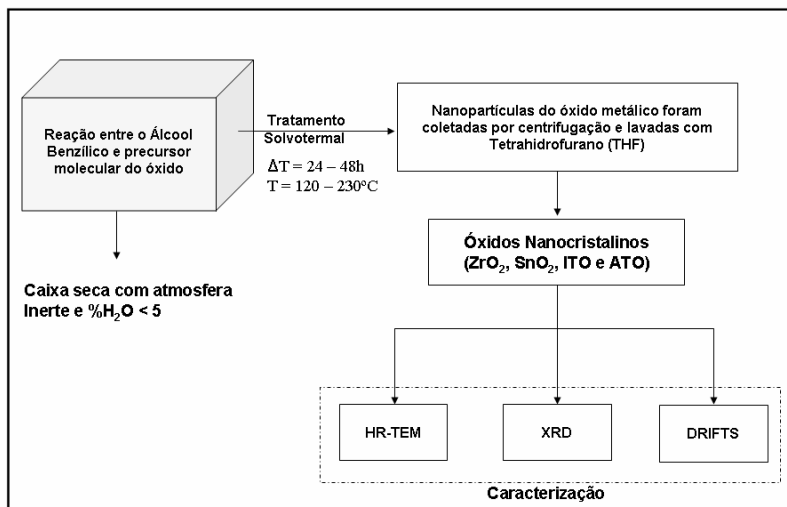


Figura 3.1 – Fluxograma da rota sintética e caracterização empregada para obtenção de  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  e ITO e ATO.

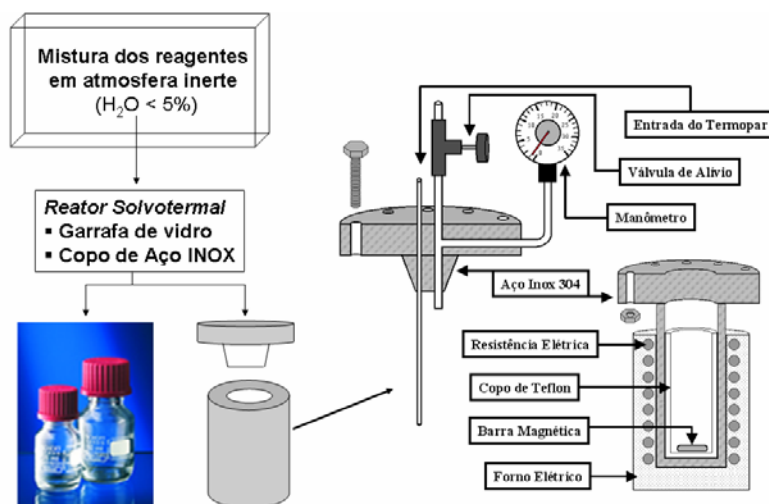
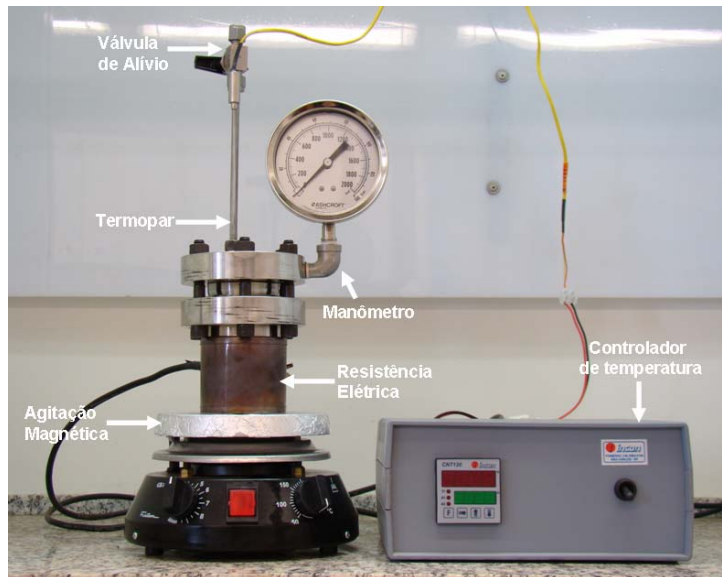
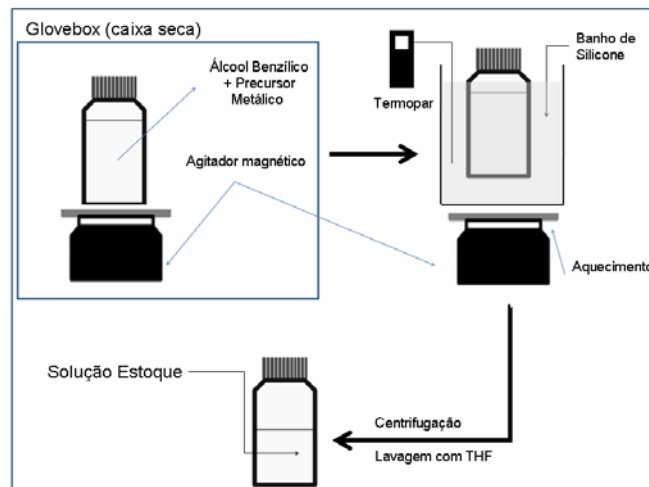


Figura 3.2 – Fluxograma detalhando os recipientes em que são realizadas as sínteses dos óxidos metálicos e um diagrama esquemático do reator de aço utilizado durante as sínteses.





**Figura 3.3 – Autoclave confeccionada para realização das sínteses de óxidos metálicos livre de haleto metálico como precursor ( $ZrO_2$  e  $In_2O_3:Sn$ ).**



**Figura 3.4 – Garrafa de vidro utilizada para realização das sínteses de óxidos metálicos que contém haleto metálico como precursor ( $SnO_2$  e  $SnO_2:Sb$ ).**

### 3.2 Caracterizações das nanopartículas

Para a realização dos estudos do presente trabalho, foi necessário o uso fundamentalmente de duas técnicas de caracterização de materiais. Uma vez que, as caracterizações foram realizadas com o propósito de se determinar se o óxido obtido é monofásico além de medir o tamanho médio, a distribuição de tamanhos de partículas e por fim da morfologia das partículas dos diversos óxidos metálicos obtidos. Primeiramente, as técnicas de microscopia eletrônica permitem medidas diretas dos tamanhos de nanopartículas. Todavia, é necessária critério e cautela acerca da representatividade da amostra realizada. Desse modo, a fim de se obter uma medida representativa do tamanho de partícula das amostras, mediram-se no mínimo 200 partículas de imagens distintas. Um histograma foi elaborado com estas medidas com na qual foi possível calcular o tamanho médio a variância e o desvio padrão da distribuição de tamanhos. O segundo método de caracterização utilizado foi a difração de raios x, técnica na qual para amostras cristalinas, podem-se verificar quais as fases presentes no sistema por meio de comparação dos difratogramas obtidos com padrões de difração mostrados no catálogo de fichas cristalográficas do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) e também permite medidas indiretas do domínio de coerência cristalográfica (tamanho de cristalito), em virtude de relacionar a largura à meia altura do pico de difração com o tamanho da partícula.

A técnica de XRD é baseada na lei de Bragg, que explicou primeiramente os efeitos da difração de raio X em termos da "reflexão" de um conjunto de planos atômicos paralelos. A Figura 3.5 mostra uma seção de um cristal, no qual seus átomos estão arranjados em um conjunto de planos paralelos A, B, C, D...normais ao plano do desenho e uma distância  $d$  entre os planos. Quando um feixe de raios X perfeitamente paralelos, monocromáticos com comprimento de onda ( $\lambda$ ) incidir sobre a face de um cristal com ângulo  $\theta_B$ , chamado de ângulo de Bragg, alguma parcela dos feixes incidentes penetrarão em milhares de camadas atômicas, e em cada plano atômico uma

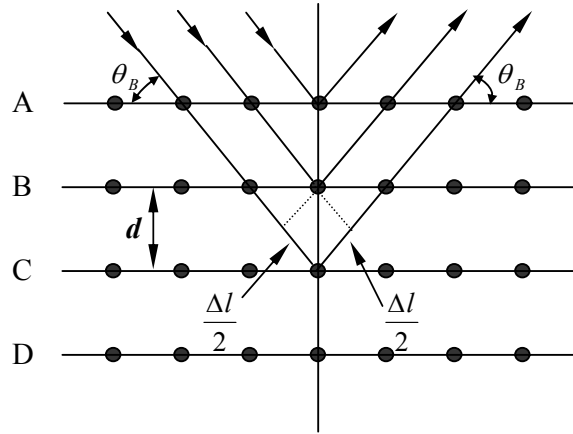


Figura – 3.5 Geometria da difração de raio X em uma seção de um cristal.

pequena fração do feixe é refletido. Estes raios X refletidos a partir de planos sucessivos resultam em uma interferência construtiva quando a diferença do trajeto  $\Delta l$  percorrido for igual a um número inteiro do comprimento de onda do raio X:

$$\Delta l = 2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (3.1)$$

Quando raios X incidentes se propagam em um ângulo de incidência levemente diferente de  $\theta_B$ , é observado que interferência destrutiva que ocorre não é completa. Considerando dois ângulos restritos,  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$ , em que a intensidade difratada deve tender a zero. Segue que a intensidade difratada em ângulos perto  $2\theta_B$ , mas não maior que  $2\theta_1$  ou menor que  $2\theta_2$ , não é zero, mas tem um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima do feixe difratado com ângulo  $2\theta_B$ . A curva da intensidade difratada em função  $2\theta$  terá a forma da Figura 3.6 (a) em contraste com a Figura 3.6 (b), que ilustra o exemplo hipotético de difração que ocorre somente no ângulo exato de Bragg.

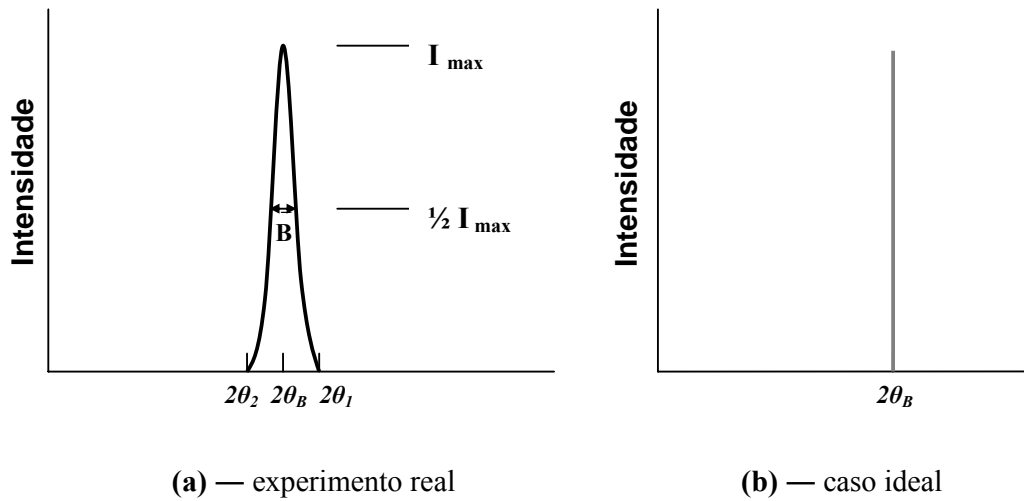


Figura – 3.6 Efeito do tamanho de partículas nas curvas de difração.

A largura a meia altura  $B$  do pico de difração da figura 3.6(a) está relacionado à espessura do cristal  $t$ . Provou-se que  $B$  aumenta enquanto  $t$  diminui. A largura  $B$  é medida, em radianos, na qual a intensidade é igual à metade da intensidade máxima. Com uma medida aproximada de  $B$ , nós podemos assumir que a diferença entre os dois ângulos extremos na qual a intensidade difratada é zero, supondo que o pico de difração apresenta formato triangular. Conseqüentemente,

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (3.2)$$

Agora é possível escrever as equações da lei de Bragg para estes dois ângulos, que estão relacionados à espessura do cristal e não entre a distância de planos adjacentes:

$$2t \sin \theta_1 = (m+1)\lambda \quad (3.3)$$

$$2t \sin \theta_2 = (m-1)\lambda \quad (3.4)$$

Pela subtração tem-se

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (3.5)$$

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (3.6)$$

No entanto,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são ambos muito próximos de  $\theta_B$ , então

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B \quad (3.7)$$

e

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (3.8)$$

Assim,

$$2t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta_B = \lambda \quad (3.9)$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.10)$$

Por meio de um tratamento mais preciso do problema resulta em

$$t = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.11)$$

Trata-se da equação de Scherrer com a constante  $K = 0,89$ . Esta equação é utilizada para se estimar o tamanho de partícula de cristais com dimensões nanométricas por meio da medida da largura a meia altura de um pico de difração isolado. No entanto, a equação de Scherrer esta limitada a situações em que somente o efeito de diminuição do tamanho de partícula contribui para o alargamento do pico de difração ( $B$ ), desde que efeitos de microdeformação ou de ruído do instrumento não contribuam para o alargamento do pico de difração.

A equação de Scherrer (equação 3.11) de maneira geral descreve uma relação entre o alargamento dos picos de difração em relação ao tamanho de cristalito:

$t$  é o tamanho médio de cristalito e  $B$  a largura à meia altura do pico de difração. O valor de  $B$  é calculado a partir da equação 3.2.

$$B = \sqrt{(B_{obs})^2 - (B_p)^2} \quad (3.12)$$

Em que  $B_{obs}$  é resultado experimental da amostra e  $B_p$  é o valor obtido na análise de um padrão externo de quartzo micro cristalino ou com padrão de silício em pó, realizada nas mesmas condições da amostra. O valor  $B_p$  está relacionado com o alargamento de picos resultantes das condições de análise e do próprio equipamento. Os valores de  $B_{obs}$  e  $B_p$  foram obtidos ajustando os picos de difração a uma função do tipo Lorentziana via métodos computacionais.

Por fim, com a finalidade de verificar a presença de grupos orgânicos adsorvidos na superfície de um determinado óxido, foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho que consiste na medição da radiação absorvida, transmitida ou

refletida por uma amostra. Todos estes processos estão relacionados com transições entre os diferentes níveis vibracionais quantizados que existem na substância a ser analisada. A espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (em inglês, DRIFTS – diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) é um método eficiente de se obter espectros diretamente de amostras pulverizadas com um mínimo de preparo de amostras. Além de poupar tempo, permite a aquisição de informações de amostras que não foram modificadas significativamente a partir de sua forma original.

### 3.2.1 Detalhes experimentais das caracterizações

As medidas de Difração de Raio X foram realizadas em um difratometro Rigaku/DMax 2500 PC utilizando-se radiação do Cu K  $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com anodo rotatório operando a 150kV e 40mA e velocidade de varredura de  $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$  e as amostras na forma de pó foram depositadas num substrato de vidro. As análises de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (STEM) foram feitas em um equipamento modelo Zeiss/SUPRA 35 operando a 27kV (LIEC-UFSCar) e as análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram realizadas em um microscópio modelo Philips/CM 200 operando a 200kV (IQ-UNESP-Ar) e em um microscópio modelo JEOL JEM-3010 operando a 300kV com resolução de  $1,7 \text{ \AA}$  (LME-LNLS). As amostras foram preparadas pela deposição de  $10\mu\text{L}$  da dispersão coloidal em questão sobre telas de cobre com filme de carbono amorfo previamente preparadas para ambos os tipos de microscopia eletrônica.

Com a finalidade de se investigar a superfície do óxido obtido foram realizadas medidas de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS), de modo que possibilite que a superfície desta nanopartícula seja modificada (funcionalizada) pela ação de agentes funcionais como silanos ou moléculas anfífilas (ácido oléico ou oleilamina, por exemplo). Para isso foi utilizado um equipamento modelo Bruker/Equinox 55 com módulo de reflectância difusa e foram realizadas 32 varreduras entre  $400$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . O preparo de amostra baseou-se na mistura de uma alíquota de  $5 \text{ mg}$  de cada amostra com  $100 \text{ mg}$  de brometo de potássio (KBr) e destas misturas pulverizadas foram obtidos os espectros.

## Capítulo 4

### 4. Introdução

#### 4.1 Síntese Não Aquosa de Nanocristais de Óxidos Metálicos

O presente trabalho consiste em empregar um novo método de síntese denominada síntese não aquosa para obter nanocristais de óxidos metálicos com tamanho e formato controlados e com estreita distribuição de tamanho de partícula. Desse modo, a primeira síntese a ser realizada foi a do  $ZrO_2$  que trata-se de um óxido simples (em razão de não apresentar coalescência orientada como no caso do  $SnO_2$ )<sup>62</sup> que foi utilizado como modelo e contribuiu para a familiarização e compreensão do método de síntese, e em seguida tem-se a síntese do  $SnO_2$  que trata-se também de um óxido simples (que quando puro este se comporta como um semiconductor) que foi utilizado como modelo para se obter óxidos binários mais complexos como o ITO ( $In_2O_3:Sn$ ) e o ATO ( $SnO_2:Sb$ ), e por fim a síntese de óxidos metálicos com maior complexidade em virtude de apresentar composição com maior número de elementos químicos distintos, e no caso do ITO e do ATO estes dois óxidos metálicos apresentam propriedades elétricas condutoras que podem ser empregados como óxidos transparente condutores. Diante das caracterizações que foram realizadas, buscou-se mostrar que os produtos obtidos eram cristalinos, com tamanhos da ordem de poucos nanômetros e com estreita distribuição de tamanhos.

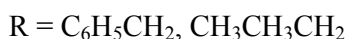
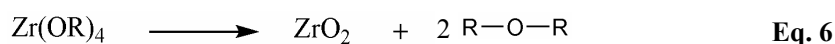
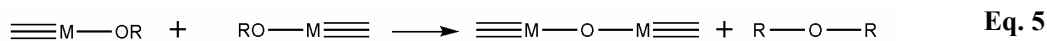
#### 4.1.2 Síntese Não Aquosa de Nanocristais de $ZrO_2$

As nanopartículas de  $ZrO_2$  seriam um bloco de construção ideal para nanocompósitos, pois oferecem diversas vantagens tais como pouca reatividade, excelente estabilidade térmica, alto índice de refração e dureza elevada. Apesar do grande esforço feito para se modificar a superfície e se obter uma dispersão de NPs de zircônia, somente poucos exemplos a respeito da preparação bem sucedida de dispersões homogêneas de NCs de  $ZrO_2$  em meio orgânico foram reportados.<sup>44-47</sup> Nanocristais não aglomerados de  $ZrO_2$  (2nm) em n-propanol foram sintetizados via sol-gel por meio do uso de n-propóxido de zircônio e acetilacetona como ligante, e ácido p-tolueno sulfônico como catalisador. JOO et al. preparou dispersões homogêneas de NCs

de ZrO<sub>2</sub> (4nm) sintetizado a partir da reação do isopropóxido de zircônio com cloreto de zircônio em óxido de trioctilfosfina (TOPO), em solvente orgânico do tipo hexano ou tolueno. Entretanto, estes levam a uma elevada fração de impurezas orgânicas, e conseqüentemente as partículas de zircônia apresentam uma cristalinidade baixa, isto é, não apresentam picos de difração definidos. Recentemente o grupo de NIEDERBERGER demonstrou que a reação entre o isopropóxido de zircônio em álcool benzílico via química sol-gel não aquosa levou a formação de partículas bem estabilizadas, NPs de ZrO<sub>2</sub> altamente cristalinas que podem ser utilizadas para fabricação de materiais do tipo nanocompósitos orgânico-inorgânico.<sup>48</sup>

No presente trabalho, foi obtido dispersões coloidais de NCs de zircônia estável e transparente.

Em virtude, da existência da reação entre duas espécies e por se tratar de uma reação de uma única etapa, o mecanismo desta reação pode ser investigado a luz da química sol-gel não aquosa segundo trabalho publicado por VIOX.<sup>49</sup>



**Esquema 2 – Mecanismo de Reação da formação da ligação Zr-O-Zr via eliminação de éter.**

### 4.1.3 Experimental

#### 4.1.4 Síntese coloidal de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>

O método de síntese empregado nesta reação consistiu em reagir n-propóxido ou n-butóxido de Zircônio (IV) com álcool benzílico em um autoclave de aço INOX com copo reacional de Teflon (figuras 3.2 e 3.3) e subseqüente tratamento solvotermal. Num procedimento de síntese típico, 12 mL (38,2 mmol) de n-propóxido de zirconio (IV) (Sigma-Aldrich, 70% em solução de 1-propanol) foi adicionado em 40 mL (386,6 mmol) de álcool benzílico (Sigma-Aldrich, 99,8% anidro) sob agitação



constante. A mistura reacional foi aquecida a 230°C por uma resistência elétrica durante 48 horas conforme pode ser observado na figura 3.3. (já que não foi possível obter NPs de ZrO<sub>2</sub> cristalinas com tempo de reação de 24 horas à 230°C, assim como não foi possível obter NCs de ZrO<sub>2</sub> com tempo de 48 horas de reação à 100 °C). Após abrir o reator um precipitado branco foi coletado por centrifugação para remover o excesso de álcool benzílico e em seguida lavado por dois repetidos ciclos de lavagem com sonicação e centrifugação com tetrahydrofurano (THF, J. T. Baker, grau ACS) (2 x 1 mL) a fim de se remover os produtos orgânicos provenientes da etapa de síntese adsorvido na superfície das partículas, e sem secar o produto obtido este foi disperso em álcool etílico (Tedia, 99,8% absoluto) produzindo um sol incolor e transparente com aproximadamente 1% em peso de sólido.

#### **4.1.5 Caracterização**

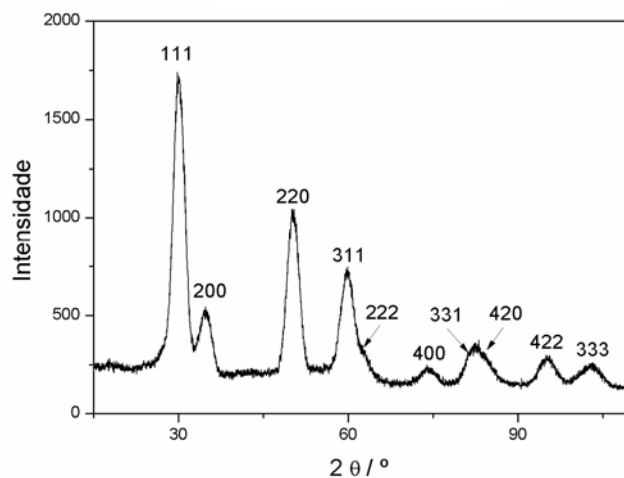
A cristalinidade assim como o tamanho de partícula e morfologia dos nanocristais de óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) obtidos, foram caracterizados por DRX, STEM e HRTEM, conforme será descrito a seguir na seção 4.1.6.

E com a finalidade de se investigar a superfície do óxido obtido foram realizadas medidas de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS).

#### **4.1.6 Resultados e Discussão**

A reação entre o n-propóxido de zircônio (IV) e o álcool benzílico preparadas a partir da rota não aquosa descrita na seção (4.1.4) resultou em uma suspensão não estável de nanopartículas com colaração branca. As nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> foram caracterizadas por difração de Raio X (XRD) obtendo-se uma única fase cristalina do tipo cúbica de acordo com a ficha JCPDS N<sup>o</sup> 49-1642 e em acordo com a figura 4.1, evitando assim uma posterior etapa de calcinação para induzir a cristalização do material o que é típico de metodologias como PPM, OPM e alguns métodos físicos. E por meio da equação de Scherrer (Eq. 3.1) pode-se estimar o domínio de coerência cristalográfica (mais conhecido como tamanho de cristalito) das nanopartículas

referente ao plano (220), obtendo-se tamanhos de partícula próximos de 3,5 nm, uma vez que o tamanho de partícula é inversamente proporcional ao alargamento dos picos de difração, segundo a equação de Scherrer (Eq. 3.11).

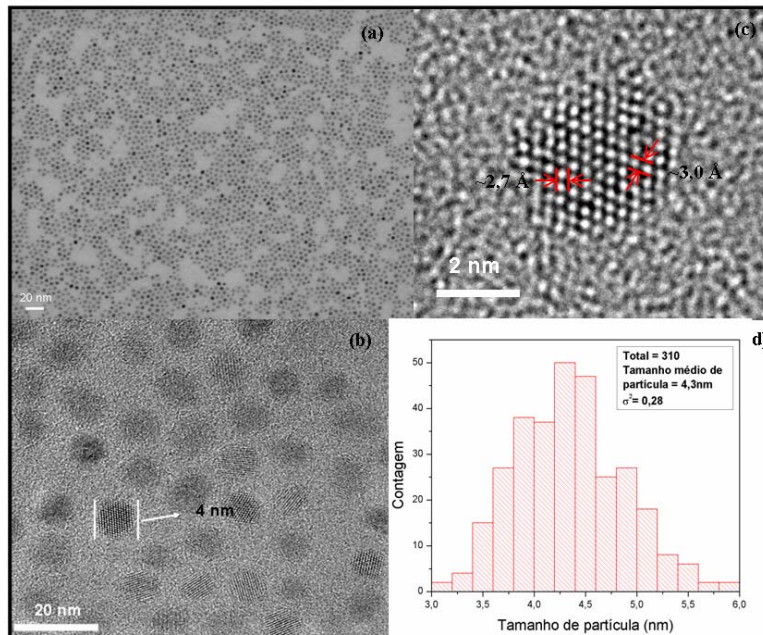


**FIGURA 4.1 – Padrão de difração das nanopartículas de  $ZrO_2$  sintetizadas.**

As características das partículas de  $ZrO_2$  foram observadas por microscopia eletrônica de varredura no modo transmissão em campo claro (BF-STEM) de modo a confirmar os dados obtidos por XRD e obter informação sobre a morfologia e distribuição de tamanhos (uma vez que foram medidos a largura a meia altura (**B**) dos picos de difração (111) e (311) da figura 4.1, obtendo-se diâmetros de partículas respectivamente de 3,8 e 2,5 nm). No entanto, deve ressaltar que estes picos não são ideais para se realizar este tipo de medida, uma vez que ambos apresentam um “pescoço” em razão de apresentarem um alargamento grande e se fundirem com picos adjacentes. O que contribui para aumento do erro na medida de largura a meia altura, e o pico representado pelo plano (220) apresenta o agravante de que o efeito do alargamento não ser observado para deslocamentos acima de  $60^\circ$ .

Os resultados obtidos por BF-STEM e HRTEM são mostrados respectivamente nas figuras 4.2(a); 4.2(b), 4.2(c) e na figura 4.2(d) tem-se o histograma obtido a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Todas as amostras submetidas à microscopia eletrônica foram preparadas a partir de suspensões coloidais (dispersão em etanol) de  $ZrO_2$  preparadas a  $25^\circ C$ . Na figura 4.2 (a) observa-se a

imagem de STEM das nanopartículas de  $ZrO_2$  e como se trata de uma imagem de baixa magnificação pode-se ter a noção da totalidade da amostra, uma vez que nesta imagem observa-se o grau de monodispersão alcançado e a predominância do formato esférico destas partículas, e por meio de imagens como a da figura 4.2(b) pode-se medir o tamanho destes nanocristais obtidos conforme pode ser observado na mesma figura, as “esferas” apresentam tamanhos próximos de 4 nm de diâmetro. Na figura 4.2(c) tem-se uma micrografia de alta resolução de uma única partícula (monocristalina) em detalhe onde é possível observar os planos cristalinos na imagem e estimar a distância interplanar que é próxima de 2,7 Å e 3,0 Å. Essas distâncias podem ser associadas à família de planos {111} e {200} da fase cúbica do óxido de zircônio, segundo a ficha JCPDS 49-1642. Já na figura 4.2(d) tem-se um histograma elaborado a partir da contagem das partículas presentes nas micrografias obtidas, no qual foram contadas um total de 310 partículas por meio de um software de imagem (ImageJ versão 1.36b). O gráfico de distribuição de tamanhos mostra uma distribuição do tipo normal com diâmetro médio de partícula de 4,3 nm e com variância de 0,3 ( $\sigma^2 = 0,3$ ) e desvio padrão de  $\sigma = 0,5$ , logo tem-se uma dispersão muito próxima de uma monodispersão, uma vez que se aceita que um material seja considerado monodisperso quando o valor do desvio padrão é igual ou inferior à 5% do valor médio do tamanho de partícula <sup>25</sup> neste caso (desvio padrão médio = 0,215).

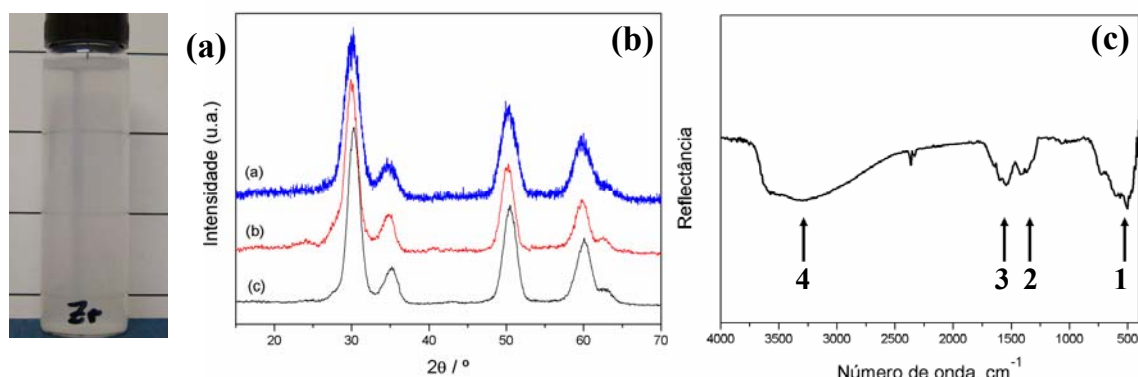


**FIGURA 4.2 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (BF-STEM) das suspensões coloidais de nanopartículas de  $ZrO_2$  preparadas a  $25^\circ C$ ; (b) Imagem de Microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) da suspensão coloidal de  $ZrO_2$ ; (c) Imagem de um nanocristal de  $ZrO_2$  isolado mostrando a distância interplanar em destaque; (d) Distribuição de tamanho das suspensões coloidais de  $ZrO_2$  preparadas a  $25^\circ C$  a partir das imagens de TEM.**

Na figura 4.3 (a) observa-se a suspensão coloidal estável e transparente obtida por meio da adição das nanopartículas de  $ZrO_2$  em etanol com até 1% de partículas de óxido de zircônio em peso, que por sua vez foram utilizadas para a preparação de todas as amostras realizadas por microscopia eletrônica.

Neste trabalho a reprodutibilidade desta recente rota de síntese do tipo sol-gel não aquosa foi investigada a fim de verificar este parâmetro para a obtenção de partículas com tamanhos entre 3-6 nm com formato de esferas, na figura 4.3 (b) tem-se a comparação de três difratogramas de óxido de zircônio sintetizados sob as mesmas condições (ver procedimento experimental, seção 4.1.4), pelos difratogramas apresentados observa-se que foi obtido os mesmos diâmetros de partículas estimado por meio da equação de Scherrer da ordem de 3,5 - 4 nm que foi mencionado na discussão anterior, assim como as análises de microscopia eletrônica de transmissão-varredura indicaram as mesmas características que foram descritas anteriormente.

E por fim, foi feito o espectro de reflectância difusa no infravermelho do pó obtido após evaporar a suspensão que continha as nanopartículas de  $ZrO_2$  e THF, e em seguida o pó obtido foi transferido para um forno de vidro onde foi seco á vácuo sob temperatura de  $80^\circ C$  durante 4 horas. No espectro observa-se que na região de  $500-850\text{ cm}^{-1}$  (região 1 indicada pela seta) pode ser atribuída a ligação (Zr-O) e duas fortes bandas na região próxima de  $1530\text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  (regiões 2 e 3 indicadas) que podem ser atribuídas a espécies orgânicas que provavelmente estão adsorvidas na superfície das partículas, e na região 4 indicada no espectro ( $2400-3500\text{ cm}^{-1}$ ) tem-se uma banda intensa e alargada sugerindo a presença de grupos hidroxilas adsorvidos na superfície das partículas, dessa maneira a síntese em questão nos proporciona óxido de zircônio com a superfície hidrofílica, segundo trabalho publicado recentemente por ZHOU.<sup>48</sup>



**FIGURA 4.3 (a) – Suspensão coloidal de nanopartículas de  $ZrO_2$  preparadas a  $25^\circ C$  (1% massa  $ZrO_2$  em etanol); (b) Difratoograma dos pós de  $ZrO_2$  reproduzidos sob as mesmas condições de síntese; (c) Espectro de reflectância no infravermelho do óxido de zircônio sintetizado neste trabalho.**

#### 4.1.7 Conclusões

A síntese utilizada mostrou-se bastante eficaz ao se obter nanopartículas com diâmetros entre 3-6 nm e com uma estreita distribuição de partículas com desvio padrão de 0,5 ( $\sigma = 0,5$  sendo que uma monodispersão neste caso é caracterizada por  $\sigma \leq 0,215$ ), além de proporcionar nanopartículas cristalinas e apresentarem uma única fase do tipo cúbica, eliminando-se uma etapa subsequente de calcinação ou tratamento térmico de modo a induzir a cristalização do óxido metálico. As análises de espectroscopia no infravermelho indicam que a superfície do óxido obtido apresenta

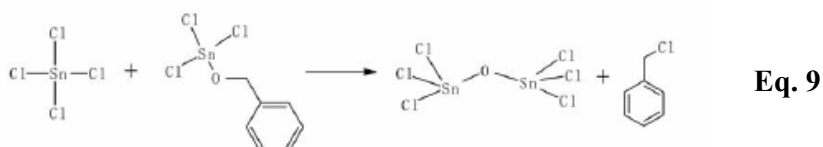
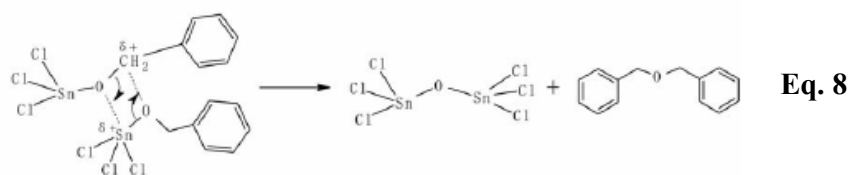
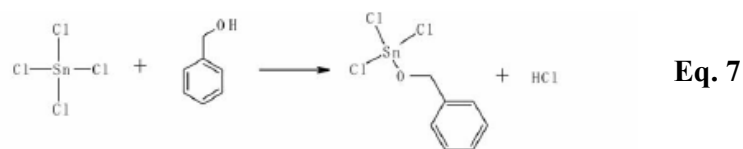
grande quantidade de grupos hidroxilas adsorvida à superfície do óxido, tornando-se passível a posterior funcionalização destas nanopartículas de maneira a se obter colóides estáveis em outros meios orgânicos e/ou solventes.

Por fim, pode-se obter um colóide estável e translúcido apenas adicionando-se o material obtido em etanol anidro.

## **4.2 Síntese Não aquosa de nanocristais de SnO<sub>2</sub>**

As propriedades únicas do óxido de estanho fazem dele um material funcional chave com aplicações em sensoriamento de gás,<sup>50, 51</sup> na catálise<sup>52, 53</sup> e células solares sensibilizadas por corantes.<sup>54</sup> A elevada área superficial das partículas torna-se um requisito fundamental para muitas destas aplicações. Conseqüentemente, uma ampla variedade de NPs de óxido de estanho com diferentes formatos e tamanhos foram reportados empregando-se rotas sol-gel,<sup>55, 56, 57, 58</sup> e técnicas do tipo evaporação térmica, ou ablação a laser.<sup>59, 60</sup> Contudo, somente por meio da síntese não aquosa é que foi possível se obter tamanho controle sobre o tamanho, morfologia e distribuição das NPs de SnO<sub>2</sub>.<sup>61</sup>

No presente trabalho, é apresentado a obtenção de NCs de óxidos de estanho por meio da síntese não aquosa, que consiste numa única etapa de reação entre somente duas espécies de reagentes: que no caso trata-se do cloreto de estanho (IV) e o álcool benzílico que atua como solvente e reagente ao mesmo tempo. Dessa maneira, esta metodologia se torna mais atrativa em virtude da simplicidade do processo e dos tipos de reagentes, o que contribui para a investigação dos mecanismos reacionais que levam à formação das NPs de óxido de estanho. Segundo BA e colaboradores o mecanismo responsável pela formação do produto é o seguinte [1]:



**Esquema 3 – Mecanismo de Reação da formação da ligação Sn-O-Sn via eliminação de éter. Segundo referência [1].**

Primeiramente, há uma troca entre o cloreto que é um ligante do  $\text{SnCl}_4$  e o álcool benzílico, resultando na formação do alcóxido de Sn e com a liberação de HCl [esquema 3 Eq.(7)]. Assim, a ligação Sn-O-Sn é formada por meio da condensação de duas moléculas de alcóxido de estanho com a posterior eliminação de éter dibenzílico [esquema 3 Eq.(8)]. Uma outra possibilidade para se formar a ligação Sn-O-Sn é por meio da reação do  $\text{SnCl}_4$  e do alcóxido de estanho, que libera cloreto de benzila [esquema 3 Eq.(9)]. O mecanismo de formação da ligação Sn-O-Sn é semelhante ao mecanismo da ligação da formação da ligação Zr-O-Zr mencionada anteriormente, no entanto, a única diferença reside na reatividade das espécies e nos produtos que são eliminados, isto é, as velocidades de reação entre o cloreto de estanho e o álcool (Eq. 7) ou entre o cloreto de estanho e o alcóxido de estanho (Eq. 9) é superior a velocidade de condensação entre o alcóxido de zircônio e o álcool ou entre os alcóxidos de zircônio (Eq. 5 e Eq. 6), e nas reações envolvendo o cloreto de estanho tem-se a eliminação de um haleto orgânico do tipo cloreto de benzila, por exemplo, (Eq. 9) e na reação envolvendo o alcóxido de zircônio tem-se a eliminação de um éter (Eq. 6).

### **4.2.1 Experimental**

#### **4.2.2 Síntese de nanopartículas coloidais de SnO<sub>2</sub>**

O método de síntese empregado nesta reação consistiu em reagir o cloreto de estanho (IV) com álcool benzílico em uma garrafa de vidro com subsequente tratamento solvotermal. Esta síntese difere um pouco da anterior (ZrO<sub>2</sub>) em razão da maior reatividade do cloreto de estanho dispensando o uso de temperaturas da ordem de 200° C, bem como menor tempo para se obter o produto desejado (SnO<sub>2</sub>), logo se faz uso de uma garrafa de vidro e não do autoclave. Num procedimento de síntese típico, 2 mL (17,08 mmol) cloreto de estanho (IV) (Sigma-Aldrich, 99,995%) foi gotejado lentamente em 40 mL (386,6 mmol) de álcool benzílico (Sigma-Aldrich, 99,8% anidro) sob agitação constante. A mistura reacional foi aquecida em óleo de silicone a 120°C durante 24 h conforme pode ser observado no esquema da (figura 3.4). Assim um precipitado branco foi coletado por centrifugação e em seguida lavado por dois repetidos ciclos de lavagem com sonicação e centrifugação com tetrahidrofurano (THF, J. T. Baker, grau ACS) (2 x 1 mL) a fim de se remover os produtos orgânicos provenientes da etapa de síntese adsorvido na superfície das partículas e imediatamente dispersado em 10 mL de tetrahidrofurano ou dimetilformamida (THF, DMF, J. T. Baker, grau ACS) produzindo um sol incolor e transparente com aproximadamente 1% em peso de sólido.

#### **4.2.3 Caracterização**

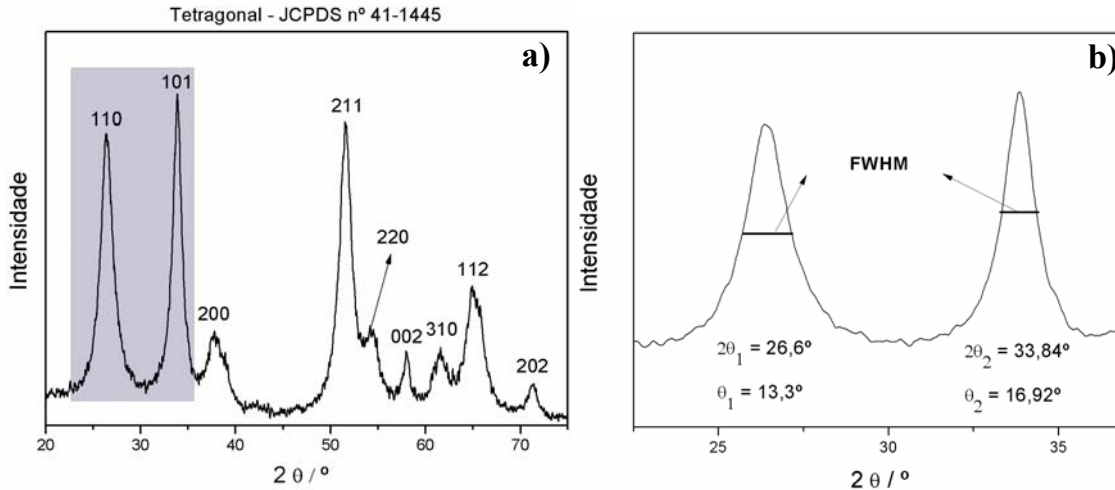
A cristalinidade assim como o tamanho de partícula e morfologia dos nanocristais de óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) obtidos, foram caracterizados respectivamente por XRD e HRTEM, conforme será descrito na seção seguinte.



#### 4.2.4 Resultados e Discussão

A reação entre o cloreto de estanho (IV) e o álcool benzílico foram preparadas segundo figura 3.4 resultando em uma suspensão turva de nanopartículas com coloração branca. No entanto, as partículas depois de lavadas e centrifugadas foram dispersas em THF ou DMF obtendo-se uma dispersão coloidal estável e transparente de 1% em massa de SnO<sub>2</sub> utilizando-se DMF como pode ser observado na figura 4.6(b).

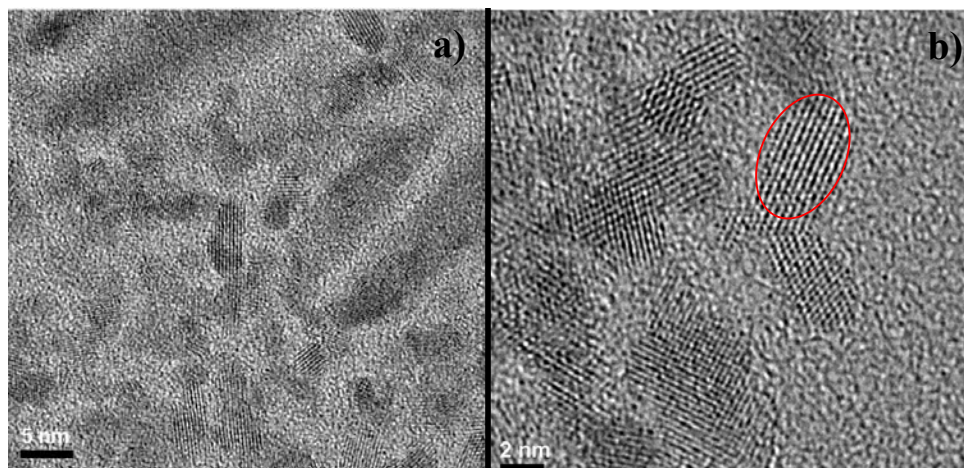
As nanopartículas de SnO<sub>2</sub> foram caracterizadas por difração de Raio X (XRD) obtendo-se uma única fase cristalina do tipo cassiterita de acordo com a ficha JCPDS N<sup>o</sup> 41-1445 conforme figura 4.4(a). Por meio da equação de Scherrer (Eq. 3.11) pode se estimar o tamanho de cristalito das nanopartículas referente ao plano (110) e (101) que estão em destaque na figura 4.4(b) obtendo-se tamanhos de partícula próximos de 5 nm e 7 nm, respectivamente. Esta estimativa fornece um indicativo acerca não só do tamanho, mas também quanto ao formato das partículas de óxido de estanho, uma vez que cada plano cresce em direções cristalográficas distintas entre si. Resultando assim, em um formato “esférico alongado”, conforme será observado pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão apresentados no decorrer desta seção. É notório o fato de que o pico de difração de maior intensidade neste caso (101) não corresponde ao 100% na ficha cristalográfica que trata-se do plano (110), isso provavelmente pode ser atribuído ao tratamento solvotermal na qual a reação foi submetida, que contribuiu para o ligeiro crescimento do plano (101) ou tal efeito pode ser oriundo de texturização da amostra durante a etapa de síntese. No entanto, a ligeira diferença entre a intensidade dos picos (110) e (101) não pode ser considerada crescimento preferencial, já que deve haver uma diferença pronunciada (na ordem de 10 a 5 vezes) nas intensidades.



**FIGURA 4.4 – (a) Padrão de difração de Raio X das nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas (área hachurada mostra os picos de difração que foram utilizados para se estimar a medida do tamanho de cristalito); (b) Em detalhe os picos de difração que foram utilizados com seus respectivos valores de  $\theta$ .**

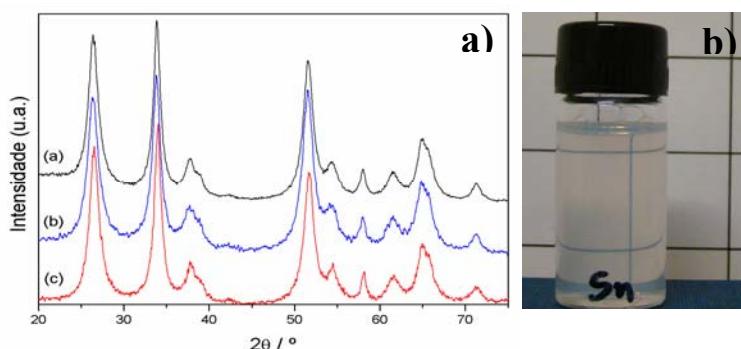
Os resultados obtidos por HRTEM são mostrados nas figuras 4.5(a) e 4.5(b). Todas as amostras submetidas à microscopia eletrônica foram preparadas a partir de suspensões coloidais (dispersão em tetrahydrofurano) de SnO<sub>2</sub> preparadas a 25° C.

Nas imagens abaixo é possível observar o formato e os tamanhos predominante das partículas de SnO<sub>2</sub> que foram obtidas pela síntese não aquosa e constatar que em sua maioria as partículas são alongadas com dimensões entre (4-10 nm) conforme pode ser previsto pelas medidas de difração de Raios-X e verificar a presença de planos cristalinos orientados por toda partícula em razão de NPs cristalinas. Indicando possível crescimento orientado similar ao observado por RIBEIRO e colaboradores<sup>62</sup> em trabalhos anteriores com o mesmo tipo de material. Entretanto, a elaboração de um histograma foi comprometida em razão das partículas apresentarem alto grau de coalescência.



**Figura 4.5 – (a) Imagem de Microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) da suspensão coloidal de SnO<sub>2</sub> preparadas a 25° C; (b) Micrografia de alta resolução com maior magnificação e no canto superior esquerdo uma representação de como seria as direções dos planos cristalográficos com as respectivas dimensões de tamanho.**

Na figura 4.6(a) tem-se uma série de difratogramas dos pós de SnO<sub>2</sub> que foram obtidos sob mesmas condições de síntese, que atestam a boa reprodutibilidade do método de síntese utilizado para a preparação das dispersões coloidais ilustrado pela figura 4.6(b) que se trata de uma suspensão com 0,1g de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> em 10g de dimetilformamida (DMF), ou simplesmente 1% massa SnO<sub>2</sub> em DMF. Nesta nota-se a estabilidade e transparência do colóide, e esta suspensão tem permanecido estável por meses (~14 meses), sem sinais de precipitação ou turbidez. Foi possível obter um colóide estável com no máximo de 5% massa de SnO<sub>2</sub> em DMF, com visível perda de transparência e após 3 semanas é possível notar uma pequena quantidade de precipitado.



**Figura 4.6 – (a) Difratograma dos pós de SnO<sub>2</sub> reproduzidos sob as mesmas condições de síntese; (b) Suspensão coloidal de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> preparadas a 25° C (1% massa SnO<sub>2</sub> em DMF).**

#### 4.2.5 Conclusões

Dessa forma, o protocolo de síntese empregado mostrou-se eficaz na obtenção de NPs de óxido de estanho com dimensões entre 3-10 nm. Além de proporcionar NPs cristalinas com a presença de uma única fase (no presente caso tetragonal) e por representar um método de síntese altamente reprodutível. E da mesma maneira como em trabalhos anteriores<sup>62</sup>, foi notada a freqüente característica inerente do material em questão. Que se trata do crescimento orientado das NPs de SnO<sub>2</sub>, uma vez que este último cresce a medida que seus planos cristalográficos entram em contato e adquirem a mesma direção.

Por fim, pode-se obter um colóide estável e transparente apenas adicionando-se o material lavado em THF a um solvente puro do tipo dimetilformamida (DMF), a título de quantificação foi possível obter um colóide relativamente estável adicionando-se 0,5g de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> em 10g de DMF (5% massa SnO<sub>2</sub> em DMF) e um colóide muito estável apenas diminuindo-se a quantidade de sólido adicionada para 0,1g de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> em 10g de DMF (1% massa SnO<sub>2</sub> em DMF).

#### 4.3 Síntese não aquosa de nanocristais de óxido de índio dopado com estanho (ITO)

Na seção anterior foi descrito a síntese de óxido de estanho que trata-se de um material que exibe propriedade semicondutora, no entanto quando adicionado ao óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) este por sua vez se torna um óxido dopado com estanho que exibe propriedade de condutividade elétrica dependendo da concentração da dopagem de estanho.<sup>76</sup>

Óxidos condutores transparentes (TCO) são importantes materiais para dispositivos optoeletrônicos em virtude da combinação da transparência óptica na região do visível com condutividade elétrica controlada. O óxido de índio dopado com estanho (ITO) é, por sua vez, o material mais amplamente utilizado na optoeletrônica.<sup>63, 64</sup> Este material oferece o melhor desempenho em termos de condutividade e transmissão, combinando boa estabilidade, reprodutibilidade e morfologia superficial uniforme.<sup>65</sup> Este é um material que apresenta diversas aplicações tecnológicas como vidros funcionais (smart windows)<sup>66, 67, 68</sup>, células solares<sup>69, 70</sup> e como sensor de gases<sup>71, 72</sup>.

Este material é na maioria das vezes produzido na forma de filmes finos depositados por várias técnicas como sputtering, laser pulsado e por spray pirólise. No entanto, tais técnicas são restritas em relação à estrutura e geometria do substrato, logo o processamento por meio de rota úmida de filmes finos de ITO tem se tornado um meio alternativo largamente empregado.<sup>64</sup> Especialmente as metodologias sol-gel combinadas com técnicas de deposição tais como spin e dip coating foram muito bem sucedidos na preparação de revestimentos de ITO.

Não obstante, em todos estes casos o problema principal constitui a natureza amorfa das camadas depositadas de ITO sendo indispensável o tratamento térmico a temperaturas entre 400-700° C, a fim de se obter filmes cristalinos.<sup>73</sup> A solução para tal problema consiste na deposição química de dispersões contendo NP cristalinas. O trabalho de AEGERTER e colaboradores<sup>74</sup> ilustra as potenciais vantagens de tal processo, que apresenta baixo custo e flexibilidade na escolha da geometria do substrato bem como da estabilidade térmica do substrato (isto é, permitindo a deposição em filmes ou substratos de plástico). Entretanto, esta metodologia assegura alta demanda nas propriedades das NP de ITO tal como alta condutividade elétrica, cristalinidade, composição homogênea e tamanhos e morfologia de partículas uniformes.<sup>74</sup> O Tamanho de partícula abaixo de 50 nm é um pré-requisito para diminuir a temperatura de sinterização e para impedir o espalhamento da luz, de modo que a visível transparência seja garantida, uma vez que os efeitos de superfície se pronunciam com tamanhos abaixo de 50 nm.

Há uma vasta quantidade de trabalhos que relatam a síntese de NP de ITO na literatura por meio de rota químicas, baseadas em co-precipitação, seguida por hidrotérmal e/ou tratamento térmico. Entretanto, com o melhor das técnicas a preparação de NP de ITO cristalinas com tamanho e formas controlados aproximadamente com 10 nm de tamanho ainda não havia sido obtido. Portanto, um trabalho recente sobre síntese de NP de óxidos metálicos forneceu forte evidência que o método não aquoso obteve êxito em se obter partículas com poucos nanômetros de tamanho.<sup>75</sup>

Aqui é apresentado o trabalho de síntese por meio de rota não aquosa de NCs de ITO com 15% em massa de estanho (Sn), onde a reação solvotermal consiste na reação entre o tert-butóxido de estanho e o acetilacetonato de índio em álcool benzílico. Assim, a metodologia é atraente por diversos motivos entre eles: (1) todos os precursores são disponíveis comercialmente; (2) trata-se de uma reação numa única

etapa; (3) as NP sintetizadas são altamente cristalinas, com estreita distribuição de tamanho e com tamanhos esféricos, sem a necessidade de se realizar tratamento térmico.

A dopagem de 15% em massa de estanho foi escolhida em razão dessa dopagem fornecer o maior valor de condutividade para este óxido metálico condutor, segundo o trabalho de BA.<sup>76</sup> A finalidade de se sintetizar um óxido dopado era adquirir “know-how” a fim de se sintetizar outros óxidos dopados ou até soluções sólidas mais complexas, como será o caso do óxido de estanho dopado com antimônio (ATO).

### **4.3.1 Experimental**

#### **4.3.2 Síntese de nanopartículas coloidais de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (ITO)**

A síntese de óxido de índio dopado com estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ) com 15% em massa de  $\text{SnO}_2$  e relação molar (In:Sn) de 6,15 consiste na adição de dois precursores moleculares metálicos, já que se almeja obter um óxido binário. Os precursores e as respectivas quantidades utilizadas nesta etapa de síntese foram 3,06 mmol (1,2618g) de acetilacetato de índio (III) (Aldrich, 99,99%) e 0,50 mmol (0,2046g) de tert-butóxido de estanho (IV) (Aldrich, 99,99%) em 40 mL (386,6 mmol) de álcool benzílico (Sigma-Aldrich, 99,8% anidro) sob agitação constante. E subsequente tratamento solvotermal em autoclave de aço INOX com copo reacional de Teflon aquecido a 200°C durante 48 h de acordo com a figura 3.3. Após abrir o reator um precipitado de coloração azul foi coletado por centrifugação e em seguida foi feita a lavagem do precipitado utilizando-se tetrahidrofurano (THF, J. T. Baker, grau ACS) com o auxílio de uma ponta ultra-sônica a fim de se eliminar o excesso de material orgânico adsorvido na superfície das partículas (como foi descrito na lavagem do  $\text{ZrO}_2$ ), e por fim o precipitado lavado e separado foi disperso em dimetilformamida (J. T. Baker, grau ACS) produzindo um sol azul e transparente com aproximadamente 1% em peso de sólido.

#### **4.3.3 Caracterização**

A cristalinidade, tamanho de partícula e morfologia dos nanocristais de óxido de índio dopado com estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ ) obtidos, foram caracterizados respectivamente por XRD, STEM e HRTEM e EDS conforme será descrito a seguir na seção 4.3.4.

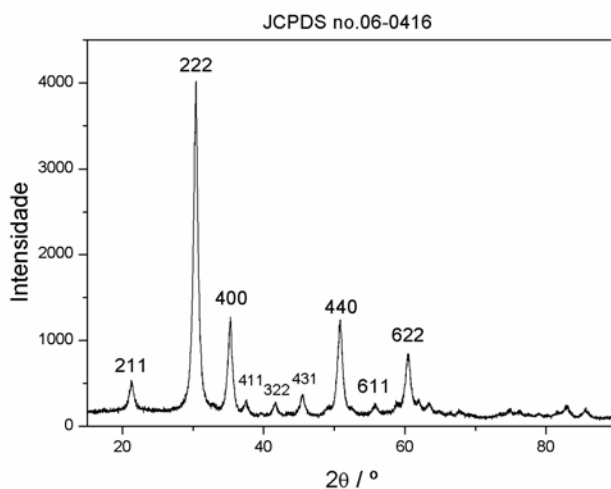
#### 4.3.4 Resultados e Discussão

Diferentemente dos precursores utilizados na síntese do óxido de estanho, a síntese de ITO se assemelha com a síntese do óxido de zircônio tanto quanto no uso dos precursores moleculares como nos parâmetros de síntese, em razão dos precursores utilizados serem um alcóxido de estanho e um acetilacetonato de índio, logo se fez necessário o uso de um autoclave para promover a reação em virtude da menor reatividade da ligação C-O presente tanto no alcóxido de estanho quanto no acetilacetonato de índio, uma vez que não é possível obter o mesmo produto nas condições do SnO<sub>2</sub> por exemplo (100° C, por 24 horas).

O produto da reação entre o acetilacetonato de índio, tert-butóxido de estanho com o álcool benzílico resultou em uma suspensão turva de nanopartículas com coloração azul-esverdeada, no entanto, as partículas depois de lavadas e centrifugadas foram dispersas em THF ou DMF obtendo-se uma dispersão coloidal estável e transparente de até 1% em massa de partículas de ITO utilizando-se DMF como pode ser observado na figura 4.11(b). Esta reação foi feita em autoclave de aço sob tratamento solvotermal (figura 3.3), já que os precursores utilizados nesta reação não são tão reativos quanto os haletos metálicos, sendo necessário fornecer maior quantidade de energia (na forma de calor) a fim de se promover a reação entre os precursores acima citados.

O produto obtido foi analisado por meio de XRD, fornecendo-se a figura 4.7, onde se constata que o produto é cristalino, há o alargamento dos picos de difração (indicam pequenos tamanhos de partícula) e a presença de uma única fase do tipo cúbica óxido de índio (segundo a ficha JCPDS N<sup>o</sup> 06-0416) sem nenhuma presença de segregação da fase do óxido de estanho (uma vez que este perfaz 15% da dopagem) e o limite mínimo de detecção de uma fase minoritária nos equipamentos modernos de difração de raio X de pó é da ordem de 3%. Por meio da equação de Scherrer (eq.3.1) foi possível estimar o diâmetro médio das partículas estando próximo de 8 nm o que mais uma vez é plausível com os resultados realizados por microscopia eletrônica de transmissão. Na síntese de ITO foi possível melhorar a dispersão das suspensões coloidais por meio da adição de uma base que apresenta boa solubilidade em meio orgânico (TBAH). Dessa forma pode se obter dispersões mais estáveis comparando com a dispersão que só utiliza um solvente orgânico como meio dispersante, já que a base introduzida tem a finalidade de atuar como um estabilizante das partículas contribuindo

para eliminar os agregados ou clusters de partículas que se formam a fim de diminuir a energia superficial. O resultado pode ser notado nas análises de STEM e HRTEM, uma vez que nota-se drástica diminuição nos aglomerados de partículas, permitindo uma melhor visualização e caracterização das mesmas por microscopia eletrônica.



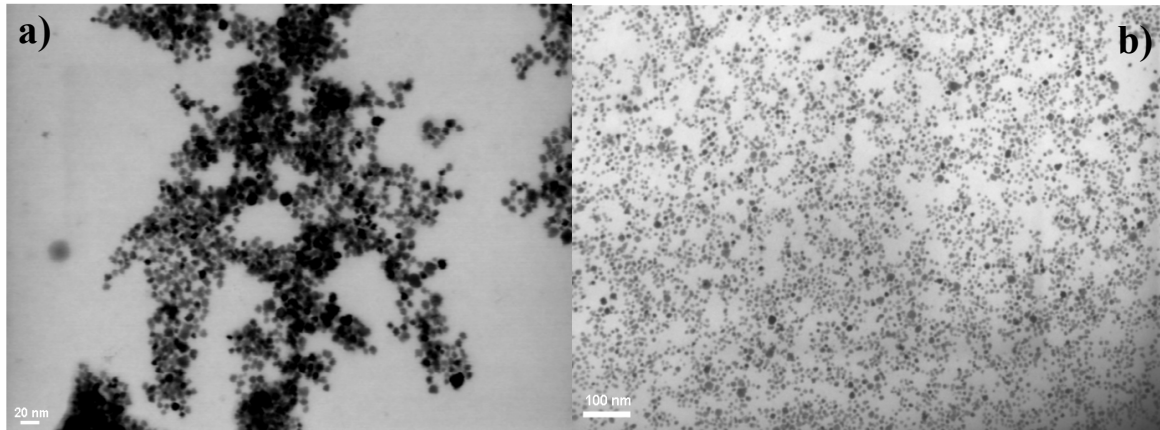
**FIGURA 4.7 – Padrão de difração de Raio X das nanopartículas de ITO sintetizadas.**

Na figura 4.8(a) e 4.8(b) tem-se uma imagem sem a adição e com a adição de TBAH respectivamente. Na figura (a) observa-se a formação de alguns aglomerados que são eliminados com a adição de TBAH; na imagem (b) observa-se menor quantidade de aglomerados, gerando uma dispersão que possibilita a contagem de tamanhos de partícula para se construir um histograma, porém em ambas as imagens de STEM há predomínio de formatos quase-esféricos entre 5-14 nm de diâmetro. Contudo, ao se comparar as figuras 4.8(a) com a 4.8(b) deve ser ressaltado que independente da aglomeração ou não das partículas, estas apresentam as mesmas dimensões de tamanho e diâmetros próximos de 9 nm. O histograma apresentado na figura 4.9, foi baseado em figuras de HRTEM e de STEM, onde foi contado um total de 250 partículas e medidas com um software de imagem já mencionado, obtendo-se diâmetro médio de partícula de 8,6 nm, cujo resultado esta bem coerente com os dados estimados a partir da equação de Scherrer (Eq. 3.11) para o difratograma da amostra de ITO obtido (~ 8 nm de diâmetro). A variância ( $\sigma^2$ ) da distribuição foi de 4 enquanto que o desvio padrão ( $\sigma$ ) foi de 2 (estando muito mais longe de uma monodispersão do

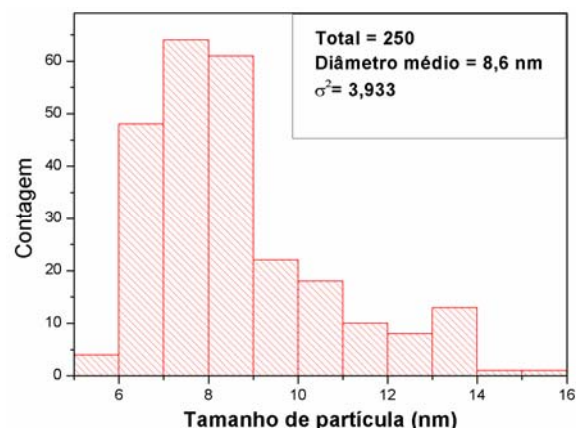


que a síntese de zircônia), uma vez que o critério adotado para uma monodispersão no caso é apresentar desvio padrão ( $\sigma$ )  $\leq 0,43$ .

**FIGURA 4.8 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (BF-STEM) das suspensões coloidais de nanopartículas de ITO preparadas a 25° C sem adição de TBAH; (b) Imagem de BF-STEM com a adição de TBAH.**



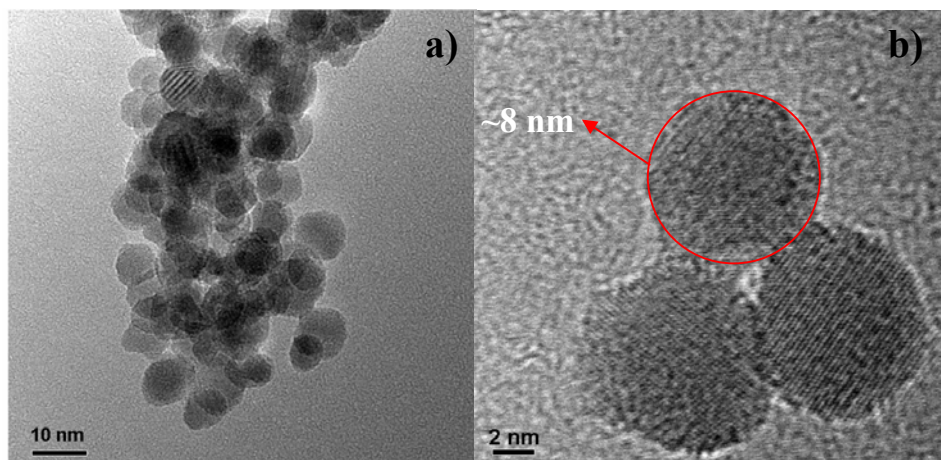
**de TBAH; (b) Imagem de BF-STEM com a adição de TBAH.**



**Figura 4.9 – Distribuição de tamanho das suspensões coloidais de ITO com adição de TBAH preparadas a 25° C a partir das imagens de HRTEM e STEM.**

Nas figuras 4.10(a) e 4.10(b) apresentadas abaixo, tem-se imagens de microscopia de alta resolução sem a adição de TBAH, nestas figuras fica mais evidente o formato quase-esférico das partículas de ITO bem como seu tamanho entre 5-14 nm, na figura 4.10(a) também é possível verificar planos cristalográficos nas partículas

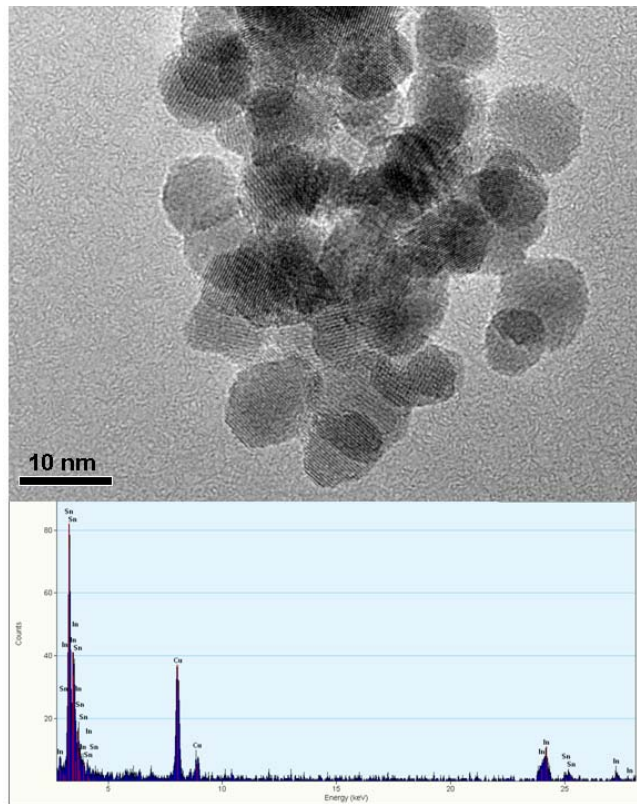
4.10(b) (fator indicativo de cristalinidade) que mais uma vez esta em concordância com as medidas de XRD efetuadas.



**FIGURA 4.10 – (a) Imagem de HRTEM das suspensões coloidais de nanopartículas de ITO preparadas a 25° C sem adição de surfactante; (b) Imagem de HRTEM de três NPs de ITO e em detalhe é possível observar o tamanho de uma das NPs.**

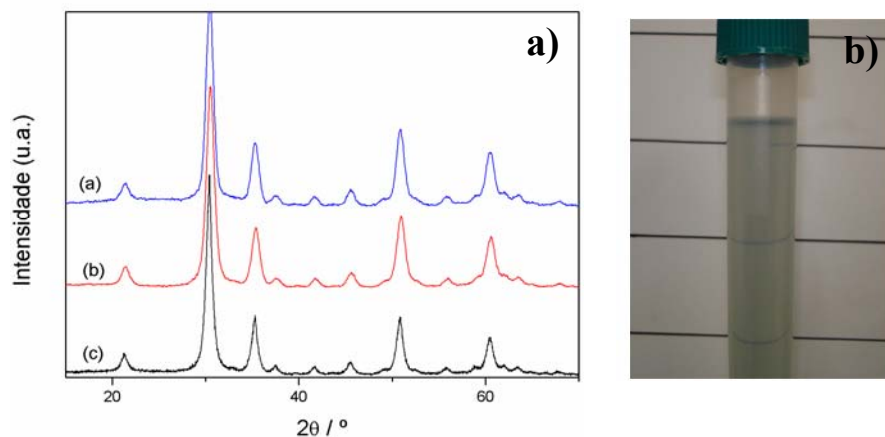
Com a finalidade de se demonstrar que não houve nenhuma segregação de fase, bem como garantir que as quantidades de índio e estanho estão de acordo com as quantidades estipuladas no método experimental para a obtenção do óxido de índio dopado com estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) com 15% em massa de  $\text{SnO}_2$ . Foram realizadas medidas de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

O espectro de EDS da amostra de ( $\text{InO}_3:\text{Sn}$ ) é mostrado na figura 4.11. E em razão da sobreposição dos picos de índio e estanho, tem-se que a medida quantitativa de EDS é complicada. No entanto, foi possível obter-se uma aproximação de  $26 \pm 5,3\%$  para a quantidade de estanho (Sn) e  $73 \pm 6,8\%$  para a quantidade de índio (In). A partir dos valores nominais que foram propostos na etapa experimental do trabalho (15% em massa ou ~15% em mol de estanho (Sn)). Além do índio, estanho e oxigênio foi identificado cobre presente na grade de carbono que suporta a amostra em análise.



**FIGURA 4.11 – Imagem de TEM e espectro de EDS da região analisada. A quantificação em média indica que a quantidade de Sn é de  $26 \pm 5,3\%$ .**

E por fim, foi realizado o estudo da reprodutibilidade da síntese das nanopartículas de ITO e verificou-se que por 3 vezes foi possível obter os mesmos padrões de difração para distintas amostras sintetizadas sob as mesmas condições reacionais segundo o procedimento descrito na seção 4.3.2 e confirmado pelos resultados da figura 4.12(a). Uma suspensão estável e transparente de coloração azulada foi obtida com 1% em massa de nanopartículas de ITO em 10 g de DMF, segundo consta na figura 4.12(b).



**Figura 4.12 – (a) Difratoograma dos pós de ITO reproduzidos sob as mesmas condições de síntese; (b) Suspensão coloidal de nanopartículas de ITO preparadas a 25° C (1% massa ITO em DMF).**

#### 4.3.5 Conclusões

A síntese mais uma vez se mostrou eficaz na obtenção de nanopartículas de um óxido metálico dopado (no presente caso,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) com diâmetros entre 5-16 nm, além de proporcionar nanopartículas cristalinas com a presença de uma única fase do tipo cúbica do óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) com distribuição de tamanho estreita e desvio padrão de 1,98 ( $\sigma = 1,98$ , considerando que uma monodispersão é caracterizada por  $\sigma \leq 0,43$  neste caso). As análises estruturais e morfológicas estão em concordância entre si, no entanto, não é possível afirmar que o a estrutura do óxido metálico em questão apresenta condutividade elétrica, a não ser que medidas de propriedades elétricas sejam realizadas, para isso, é necessária a deposição de tal óxido obtido sobre substratos de silício ou quartzo. De modo que se realizem medidas elétricas sobre os mesmos, entretanto, tal estudo de deposição esta programado para projetos futuros.

Pôde-se obter um colóide estável e transparente apenas adicionando-se o material lavado em THF a um solvente puro do tipo dimetilformamida (DMF). Obtendo-se assim, uma suspensão estável de 1% em massa de nanopartículas de ITO em DMF. Suspensão esta que pode ser facilmente manipulada e depositada controladamente sobre um substrato de silício ou quartzo de forma a se obter um filme fino nanoestruturado que dispensa uma etapa posterior de tratamento térmico com o propósito de conferir cristalinidade à resina ou colóide depositado sobre o substrato.

#### **4.4 Síntese não aquosa de nanocristais de óxido de estanho dopado com antimônio (ATO)**

A síntese de NC de ATO é baseada na química da síntese do óxido de estanho, pois são utilizados precursores do tipo cloreto de estanho e cloreto de antimônio para se obter o produto desejado, a diferença existente entre o ITO e o ATO além da composição e estrutura distintas (respectivamente cúbica para o ITO e tetragonal para o ATO), reside principalmente na capacidade de condução elétrica, já que o ITO apresenta maior capacidade de condução, porém o ATO se apresenta como uma alternativa economicamente mais viável na produção de TCOs e outros dispositivos optoeletrônicos como janelas eletrocromáticas e células solares.

NC Coloidais de óxidos metálicos são promissores para o desenvolvimento de materiais funcionais, particularmente compósitos moleculares com propriedades arquitetadas<sup>35, 77</sup>. Diversas tecnologias, tais como compósitos moleculares de óxidos transparentes condutores (TCOs), dependem da habilidade de controlar a dispersão de um material desejado em um meio líquido adequado, levando a deposição sob a forma de finas camadas uniforme.

O desenvolvimento de compósitos moleculares de TCOs pode representar um grande avanço para diversas aplicações, porque esta nova classe de materiais permite que camadas condutoras transparentes possam ser obtidas sobre substratos flexíveis. Finas camadas condutoras transparentes são componentes vitais em diversas aplicações tais como módulos fotovoltaicos, monitores planos e fotodetectores. Um dos principais inconvenientes no desenvolvimento de compósitos moleculares de TCOs é a síntese dos nanocristais do óxido semicondutor que são solúveis em solvente orgânico e que permitem subsequente funcionalização e reações de polimerização. Óxidos semicondutores, em particular óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) dopado e não dopado, tem sido amplamente estudado e são comumente utilizados em dispositivos de finas camadas condutoras transparente. Os últimos 10 anos tem sido marcado pelo notável progresso na pesquisa de síntese de NCs.<sup>25</sup> Certas reações restringem a polaridade e a química superficial dos nanocristais, controlando suas solubilidades. Logo, um dos principais problemas no desenvolvimento de NC coloidais solúveis é a sua transferência entre outros tipos de solventes. A habilidade de se transferir NPs de um solvente para outro é considerado um parâmetro chave e, apesar dos avanços alcançados nesta área,

muito trabalho ainda é necessário, especialmente em relação aos solventes orgânicos com diferentes propriedades físico-químicas. Em comparação com outros métodos químicos de se obter óxidos metálicos nanoestruturados, o processo não aquoso oferece a possibilidade de maior controle das etapas reacionais em nível molecular, tornando possível a síntese de nanomateriais com alta cristalinidade e tamanhos e morfologias de partículas bem definidas e uniformes. Os componentes orgânicos influenciam fortemente a composição, tamanho, formato e propriedades da superfície do produto inorgânico, bem com, a solubilidade do NC.

NIEDERBERGER e co-autores publicaram um trabalho muito interessante sobre a síntese de nanocristais de SnO<sub>2</sub> solúvel em THF, usando a rota não aquosa<sup>61</sup>. A síntese foi realizada em álcool benzílico sem a adição de surfactanes. Entretanto, o SnO<sub>2</sub> não dopado apresenta condutividade pobre, que pode ser incrementada com a adição de impurezas como antimônio (Sb).<sup>78, 79</sup> Um dos objetivos foi sintetizar ATO utilizando a rota não aquosa e desenvolver a metodologia para se preparar NCs de ATO solúveis em diferentes solventes orgânicos tais como clorofórmio e THF<sup>37</sup>. Estes dois solventes foram escolhidos em razão da similaridade de seus parâmetros de solubilidade ( $\delta$ ) ( $\delta = 9.3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  para o clorofórmio e  $\delta = 9.1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  para o THF, e diferentes graus de intensidade de ligações de hidrogênio. A fim de se obter um melhor entendimento dos processos de dispersão, estudos teóricos baseados em simulação de dinâmica molecular foram realizados.

A dopagem de 18% em mol de antimônio foi escolhida em virtude de uma vez alcançada, se tornaria fácil estender a metodologia para dopagens menores.

#### **4.4.1 Experimental**

##### **4.4.2 Síntese das nanopartículas de SnO<sub>2</sub>:Sb (ATO)**

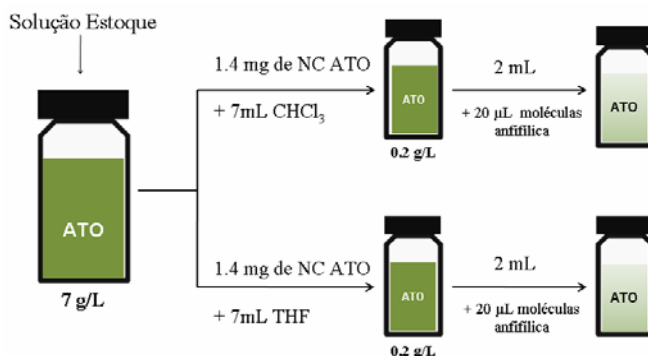
A síntese de óxido de estanho dopado com antimônio (SnO<sub>2</sub>: Sb) com 18% mol de Sb consiste na adição de dois haletos metálicos uma vez que se trata de um óxido binário. Logo a síntese se assemelha a síntese do óxido de estanho, sendo utilizados os mesmos procedimentos experimentais, sendo possível também obter um óxido dopado utilizando precursores moleculares do tipo haletos metálico. Os precursores e as respectivas quantidades utilizadas nesta etapa de síntese foram 5,47 mmol (1,4246g) de cloreto de estanho (IV) (Aldrich, 99,995%) e 1,01 mmol (0,2304g)

de cloreto de antimônio (III) (Aldrich, 99,99%) em 40 ml (386,6 mmol) de álcool benzílico (Sigma-Aldrich, 99,8% anidro) sob agitação constante dentro de uma garrafa de vidro de 40 mL de capacidade. A mistura reacional foi aquecida em óleo de silicone a 120° C durante 24 h conforme pode ser observado no esquema da figura 3.4. Assim um precipitado de coloração verde foi coletado por centrifugação e em seguida lavado por dois repetidos ciclos de lavagem com sonicação e centrifugação com tetrahidrofurano (THF, J. T. Baker, grau ACS) (2 x 1 mL) a fim de se remover os produtos orgânicos provenientes da etapa de síntese adsorvido na superfície das partículas e imediatamente disperso em tetrahidrofurano (THF, J. T. Baker, grau ACS) produzindo uma suspensão coloidal turva como pode ser observado na figura 4.17(a). Deve ressaltar que a ordem da adição dos reagentes não é relevante para a obtenção do produto final.

#### **4.4.3 Estudo controlado da dispersão coloidal**

A fim de se preparar dispersões de nanopartículas estáveis e transparentes em solventes apropriados e permitir sua subsequente transferência para outros solventes, era necessário um prévio conhecimento da solubilidade, a fim de se obter a informação sobre a afinidade do NC com solventes diferentes. Uma vez que, a solubilidade é determinada pelos grupos funcionais ligados ou adsorvidos na superfície das partículas, tal como grupos polares ou não-polares. Para obter tal informação os NCs foram misturados em um sistema bifásico composto por clorofórmio e água.

O procedimento experimental para estudar a solubilidade do nanocristal de ATO foi realizado da seguinte maneira: 1mL de solução estoque (suspensão coloidal de NC) foi dividido em dois recipientes, amostra 1 e amostra 2. 7mL de THF foi adicionado à amostra 1 e 7 mL de CHCl<sub>3</sub> foram adicionados à amostra 2. Então, 2 mL de cada recipiente foram transferidos a outros dois frascos, aos quais foram adicionados 20 µL de surfactante não iônico. Oleilamina e o ácido oléico foram escolhidos a fim compreender melhor o efeito do surfactante. A figura 4.13 dá um panorama geral do procedimento experimental.



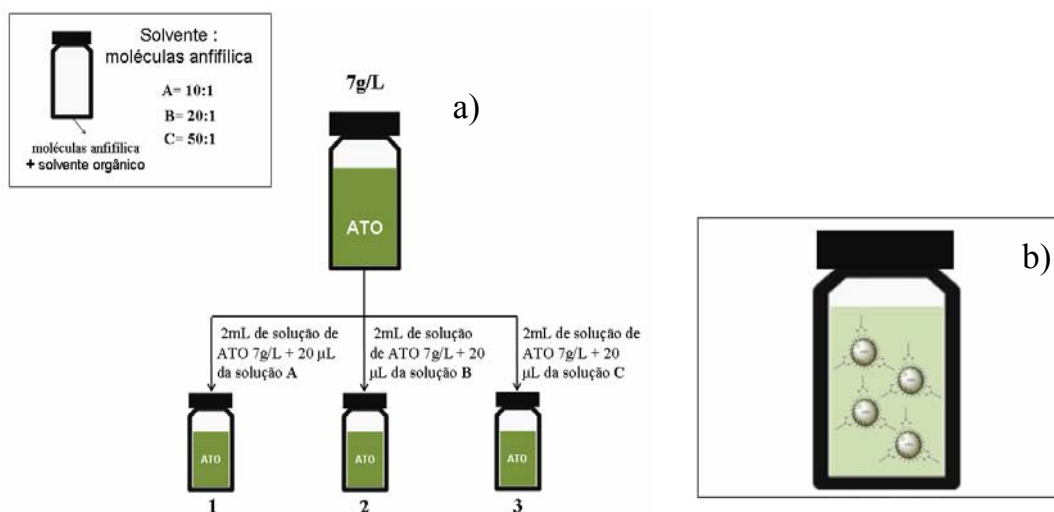
**FIGURA 4.13 – Esquema simplificado do estudo sistemático da redispersão das nanopartículas de ATO**

Um estudo sistemático foi realizado com o propósito de estimar a quantidade mínima de oleilamina que torna possível a estabilização da suspensão coloidal de ATO conforme descrito na figura 4.14. Primeiramente, uma solução contendo surfactante foi preparada usando-se THF e  $\text{CHCl}_3$  como solventes orgânicos – A razão molar solvente:surfactante escolhida foi de 10:1 (A), 20:1 (B) e 50:1 (C). Para cada solvente orgânico, foi preparado três frascos de vidro contendo 2 mL de dispersão coloidal de  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  ( $7\text{g.L}^{-1}$ ), como pode ser visto na figura abaixo (figura 4.14 (a)). Então, em cada recipiente foi adicionada a solução de oleilamina preparada.

#### 4.4.4 Cálculos realizados para se obter a razão de moléculas de oleilamina:NP

A partir do diâmetro médio de partícula obtido por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que foi de 4,2 nm, (considerando a NP esférica) a massa de uma NP calculada foi de  $2,17 \times 10^{-19}\text{g}$  (assumindo a densidade do ATO próxima da densidade do  $\text{SnO}_2$  *bulk* de  $6,993\text{ g.cm}^{-3}$ ). Logo, levando-se em consideração os resultados de termogravimetria, obteve-se  $5,69 \times 10^{-1}\text{g}$  de NP/mL de suspensão, que por sua vez corresponde a  $7,74 \times 10^{17}$  NP ou  $1,3\text{ }\mu\text{mol}$  de NP. Estas são estabilizadas por aproximadamente 1,0 mg de oleilamina ( $4\text{ }\mu\text{mol}$ ), que resulta em uma razão de aproximadamente 3 moléculas de oleilamina por NP. De acordo com a figura 4.14 (b).





**FIGURA 4.14 – (a) Procedimento experimental esquemático para estimar a quantidade necessária de oleilamina para estabilizar a suspensão coloidal de ATO, (b) Representação da estabilização das NP de ATO pelas moléculas de oleilamina; razão de 3 moléculas de oleilamina: 1 NP de ATO.**

#### 4.4.5 Caracterização

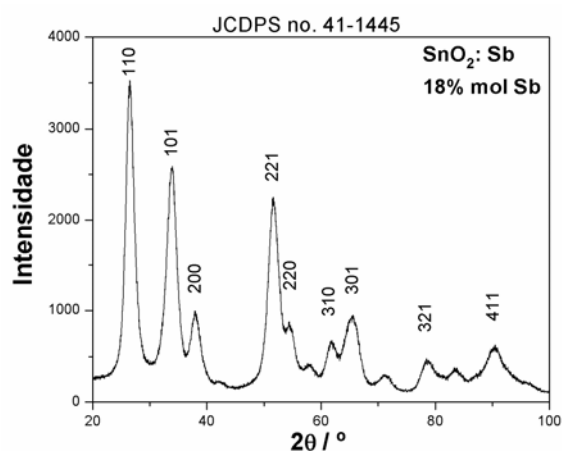
A cristalinidade assim como o tamanho de partícula e morfologia dos nanocristais de óxido de ATO obtidos, foi caracterizada respectivamente por DRX, STEM e HRTEM e EDS conforme será descrito a seguir na seção 4.4.6.

#### 4.4.6 Resultados e Discussão

No presente trabalho, foi utilizado álcool benzílico (como meio reacional) e haletos moleculares do tipo  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{SbCl}_3$  foram usados para a síntese de NC de ATO, conforme descrito na seção experimental.

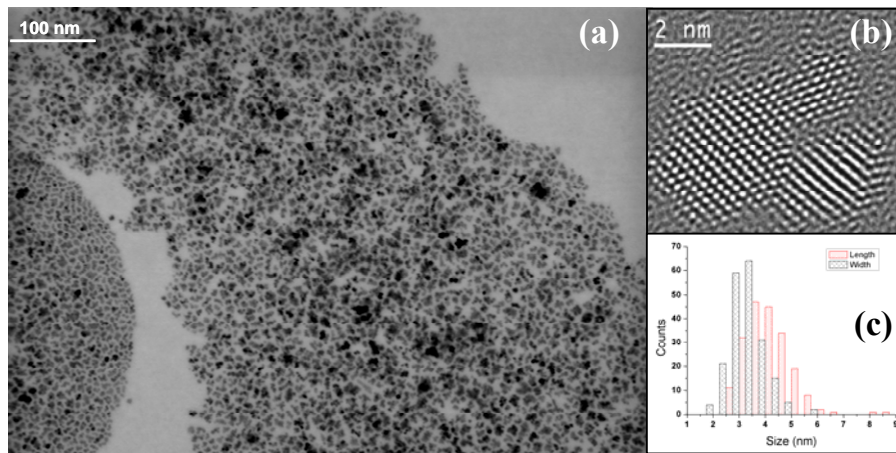
A dopagem de ~16% em mol de antimônio foi escolhida em virtude de uma vez alcançada, se tornaria fácil estender a metodologia para dopagens menores. De acordo com a figura 4.15, as nanopartículas sintetizadas são altamente cristalinas e o padrão de difração (XRD) corresponde à estrutura tetragonal (cassiterita) do  $\text{SnO}_2$  segundo a ficha JCPDS N<sup>o</sup> 41-1445. Ademais, não foram observadas outras fases no padrão de XRD. Os alargamentos dos picos indicam um pequeno tamanho de partículas,

que foram calculados a partir dos picos (110) e (101) usando-se a equação de Scherrer (Eq. 3.11), que resultou em dimensões da ordem de 5 e 4 nm respectivamente, indicando NCs quase-esféricos. Estes resultados foram confirmados por análise de BF-STEM figura 4.16(a) e análise de HRTEM figura 4.16(b). O histograma de distribuição de tamanho foi baseado nas imagens de TEM e este apresentado na figura 4.16(c). Por meio do histograma, foi possível calcular a média do tamanho de partícula próximo de 4,2 nm de comprimento e 3,2 nm de largura, obtendo valores de variância ( $\sigma^2 = 0,82$ ) e desvio padrão ( $\sigma = 0,90$ ) para as duas dimensões. Diante de tais valores, tem-se uma dispersão estreita, no entanto, segundo critério estabelecido em <sup>25</sup> não se trata de uma monodispersão.



**FIGURA 4.15 – Padrão de difração de Raio X das nanopartículas de ATO sintetizadas.**

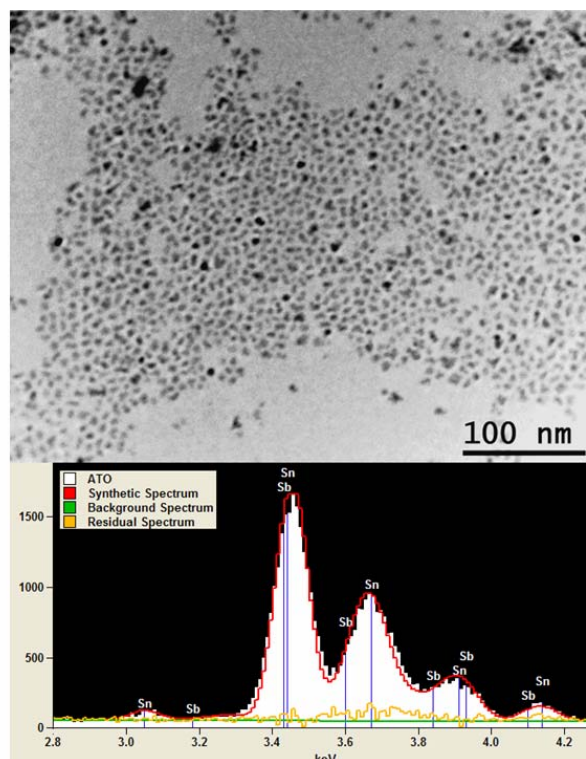
Em geral, os NCs de ATO exibem partículas facetadas na faixa de 2-6 nm, com pequenas anisotropias (figura 4.15(b)). Pela análise das imagens de HRTEM, pode se notar a agregação de nanopartículas sugerindo a ocorrência de crescimento orientado durante o processo de síntese. Sendo importante ressaltar que este tipo de mecanismo é observado na síntese de NCs de SnO<sub>2</sub> em meio aquoso ou meio não aquoso como foi previamente relatado <sup>84, 62, 85</sup> semelhante ao óxido de estanho puro descrito anteriormente. Todavia, este ponto necessita ser melhor investigado futuramente.



**FIGURA 4.16 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (BF-STEM) das suspensões coloidais de nanopartículas de ATO preparadas a 25° C; (b) Imagem de Microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) da suspensão coloidal de ATO; (c) Distribuição de tamanho das suspensões coloidais de ATO preparadas a 25° C a partir das imagens de TEM.**

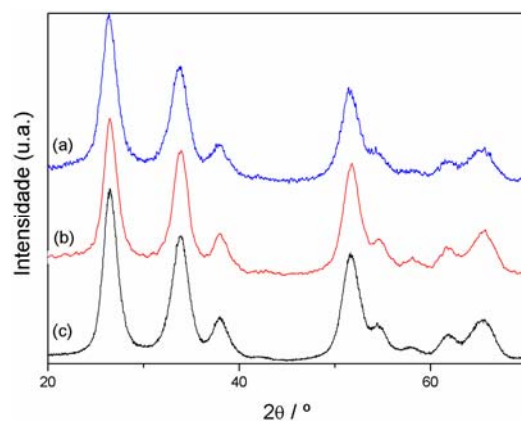
Com a finalidade de se demonstrar que não houve nenhuma segregação de fase, bem como garantir que as quantidades antimônio estão de acordo com a quantidade estipulada no procedimento experimental para a obtenção do óxido de estanho dopado com antimônio ( $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ) com ~16% em mol de Sb. Foram realizadas medidas de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

O espectro de EDS da amostra de ( $\text{InO}_3\text{:Sn}$ ) é mostrado na figura 4.17. Sendo possível determinar uma quantidade de  $14 \pm 1,4$  % para o antimônio (Sb). Além do estanho, antimônio e oxigênio foi identificado cobre (em razão da grade de carbono utilizada) .



**FIGURA 4.17** – Imagen de TEM e espectro de EDS da região analisada. A quantificação em média indica que a quantidade de Sb é de  $14 \pm 1,4\%$ .

Na figura 4.18 tem-se uma série de difratogramas dos pós de ATO que foram obtidos sob mesmas condições de síntese, que novamente atestam à boa reprodutibilidade do método de síntese utilizado para a preparação das dispersões coloidais, porém, não foi possível obter uma suspensão coloidal estável adicionando-se as partículas de ATO recém lavadas a um solvente puro, logo fez necessário um estudo prévio acerca da redispersão da nanopartículas.



**FIGURA 4.18** – Difratograma dos pós de ATO reproduzidos sob as mesmas condições de síntese.

#### 4.4.7 Redispersão das Nanopartículas

Apesar da versatilidade descrita da etapa de síntese, a metodologia não aquosa apresenta como desvantagem a dificuldade de se obter nanocristais “solúveis” em diferentes solventes. A solubilidade do NC refere-se à habilidade de um colóide de óxido metálico formar uma dispersão de fase única, isto é, uma dispersão coloidal transparente. No entanto, por meio da combinação apropriada do par solvente/surfactante pode se obter NC de ATO solúveis em diversos tipos de solventes, tais como THF e clorofórmio.

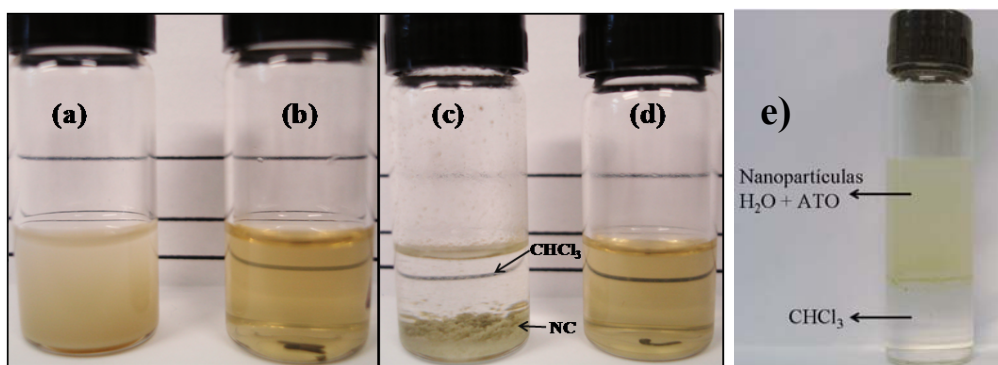
Para Iniciar o estudo de solubilidade, fez-se necessário conhecer as afinidades dos NC com alguns solventes, que são determinadas pelas características de grupos funcionais ligados a superfície, tais como grupos polares e apolares. A fim de se obter essas informações, as partículas de ATO foram misturadas em um sistema bifásico, constituído por clorofórmio/água. A mistura clorofórmio água forma um sistema bifásico bem definido, onde o líquido com alta densidade (clorofórmio) apresenta caráter apolar e o líquido de baixa densidade (água) apresenta alta polaridade. Assim, de acordo com a figura 4.19(e) os NCs de ATO têm afinidade pela fase polar. Este resultado indica a natureza polar dos grupos funcionais sobre a superfície das partículas.

Portanto, duas moléculas anfifílicas com estruturas similares e diferentes grupos funcionais (oleilamina e ácido oléico segundo figura 2.1(a) e 2.1(b) respectivamente) foram selecionados para promover a redispersão dos NCs de ATO em solventes orgânicos. Um estudo controlado da dispersão foi realizado, como descrito na figura 4.13. Tentativas de dispersão foram realizadas em clorofórmio e THF para se obter nanocristais coloidais solúveis. O uso de solventes puros resultou em dispersões turvidas ou sistemas com duas fases, até mesmo em sistemas diluídos ( $1\text{g.L}^{-1}$ ), como indicado nas figuras 4.19 (a) e 4.19 (c). Entretanto, uma suspensão esverdeada de partículas de ATO foi obtida pela adição de uma quantidade ínfima de oleilamina (20  $\mu\text{L}$ ), como mostrado nas figuras 4.19 (b) e 4.19 (d). Deve-se ressaltar que a adição de ácido oléico não resultou em uma suspensão transparente, isto é, o ácido oléico não promoveu a solubilidade do ATO em solventes orgânicos.

Logo, a combinação entre THF/oleilamina ou  $\text{CHCl}_3$ /oleilamina é muito efetiva na obtenção de NCs coloidais de ATO, até mesmo em concentrações elevadas de partículas de ATO. Os dados experimentais mostraram que a solução de NC ATO

( $7\text{g.L}^{-1}$ ) pode ser obtida. Ademais, o estudo mostrou que três moléculas de oleilamina são suficientes para promover a solubilidade das nanopartículas tanto em THF quanto em Clorofórmio (figura 4.19). Além disso, posterior centrifugação com 14000 rpm não foi suficiente para precipitar qualquer partícula do sistema coloidal. Conseqüentemente, esta metodologia permite o uso de uma única rota sintética e diferentes combinações de pares solvente/molécula anfifílica para se obter nanocristais coloidais, ao invés de, necessitar de diversas rotas de síntese para se obter NCs em diferentes solventes.

Neste contexto, a questão que naturalmente surge é: Qual o mecanismo no nível molecular que leva duas moléculas semelhantes a apresentar comportamentos tão distintos? Com o propósito de revelar os processos subjacentes, conduziu-se um conjunto de simulações de dinâmica molecular de ácido oléico e oleilamina ambos em  $\text{CHCl}_3$  e THF, utilizando o programa GROMACS<sup>82, 83</sup>.



**FIGURA 4.19 – Resultados experimentais das redispersões, sem (a) e com (b) oleilamina em THF, sem (c) e com oleilamina (d) em  $\text{CHCl}_3$ ; (e) NCs de ATO situado na fase líquida polar de baixa densidade.**

#### 4.4.8 Simulação de Dinâmica Molecular

As simulações foram executadas em um hardware do tipo QUADCORE com sistema operacional UBUNTU 7.10 usando o software GROMACS (versão 3.3.1)<sup>81, 82, 83</sup>. Contudo, deve ressaltar que a seção de simulação de dinâmica molecular, foi introduzida com a finalidade de auxiliar no entendimento dos mecanismos envolvidos

nas interações entre os surfactantes e os solventes orgânicos. E discussões pormenores acerca deste assunto não correspondem ao escopo deste trabalho.

Simulação de dinâmica molecular (MD) é uma técnica utilizada para se determinar propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas de um sistema mecânico-estatístico atômico-molecular. A técnica consiste em resolver as equações newtonianas de movimento das partículas para gerar sucessivas configurações de um sistema (ensemble) no estado termodinâmico desejado a partir de potenciais de interação entre os átomos (conhecidos como “campos de força”) quando se tratar de um sistema suficientemente grande como no presente caso com aproximadamente de 20000-50000 átomos, dependendo do sistema. O tipo de simulação de dinâmica molecular utilizado depende do número de átomos envolvidos no caso de muitos átomos ( $N_{max}=10^7$ ) utiliza-se o método clássico ou até semi-empírico, já para métodos de mecânica quântica do tipo Hartree-Fock é utilizado para sistemas com no máximo 100 átomos ( $N_{max}=100$ ) e para método do tipo DFT (Density-Functional Theory) no máximo de 1000 átomos ( $N_{max}=1000$ ).

Neste trabalho a dinâmica molecular foi utilizada com o intuito de nos fornecer argumentos plausíveis acerca de qual tipo de interação(ões) poderiam estar estabilizando as nanopartículas em solvente orgânico na presença de moléculas anfífilicas. Em razão das pequenas dimensões das partículas próximo de 4 nm de diâmetro, estas podem ser estabilizadas por forças eletrostáticas, forças de van der Waals ou até por ligação de hidrogênio, justificando-se dessa maneira a investigação por dinâmica molecular.

#### **4.4.8.1 Metodologia computacional**

Os quatro sistemas modelo iniciais compreendem 10 moléculas do surfactante distribuídas aleatoriamente dentro de uma caixa cúbica com as 3900 moléculas de solvente. As simulações foram realizadas usando o ensemble constante de NpT ( $p=1$  bar e  $T=298$  K).

Quatro sistemas modelo foram estudados por meio de simulações de dinâmica molecular, representando as soluções de dois surfactantes (ácido oléico e oleilamina) em dois solventes orgânicos (clorofórmio e tetrahidrofurano - THF). Cada sistema modelo consistiu em 10 moléculas do surfactante em 3900 moléculas de

solvente, uma composição consistente com as concentrações experimentais empregadas. Todas as moléculas foram giradas aleatoriamente e colocadas aleatoriamente em uma caixa cúbica, cujo tamanho fosse escolhido de maneira a combinar com a densidade experimental para cada solvente.

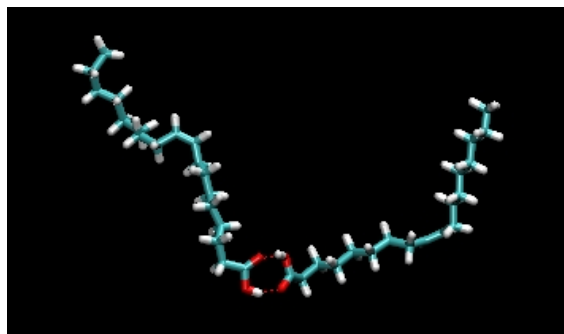
As geometrias moleculares e os parâmetros de interação foram descritos usando o campo de força OPLS-AA (em inglês, Optimized Potential for Liquid Simulations – All Atom) para o surfactante e as moléculas de THF,<sup>80</sup> visto que a molécula de clorofórmio foi descrita usando uma versão adaptada do potencial derivado por Barlette e por Freitas (onde foram incluídos parâmetros de comprimento de ligação e parâmetros de torção do ângulo)<sup>80</sup>.

#### 4.4.8.2 Resultados e Discussão

As simulações indicam que as moléculas de oleilamina estão disponíveis na solução como um monômero em ambos os solventes. Já que, poucas ligações de hidrogênio entre moléculas de oleilamina foram observadas em clorofórmio e são transitórias, com duração de no máximo 0,01 ns. Cabe ressaltar que para fins de praticidade uma ligação de hidrogênio clássica em dinâmica molecular apresenta tempo médio de duração entre 5-7 ps a 25°C, logo valores acima de 5 ps indica valores de ligações de hidrogênio estáveis, desse modo ligações com duração de alguns nano segundos indicam ligações de hidrogênio muito estáveis.

Em THF, todas moléculas de oleilamina estavam participando de ligações de hidrogênio com o solvente, contudo as moléculas de THF se alternavam muito frequentemente ( a cada 0,004 ns em média). Por outro lado, a maioria das moléculas de ácido oléico estavam presentes na forma de dímeros unidos por ligação de hidrogênio em  $\text{CHCl}_3$  de acordo com a figura 4.20 e estes dímeros permaneceram estáveis durante 0,83 ns, o que caracteriza uma escala de tempo distante das ligações de hidrogênio típicas de líquidos. Nenhum dímero deste tipo foi observado em THF e todas as moléculas de ácido oléico estavam participando de ligações de hidrogênio com as moléculas de THF, mas ao contrário da oleilamina, os pares de surfactante-solvente eram muitos estáveis (até 0,42 ns de duração). Assim, a presença ou ausência de interações específica envolvendo moléculas de surfactantes e solventes desempenham um papel fundamental na estabilidade de dispersões coloidais de NCs de ATO.





**FIGURA 4.20 – Imagem de um dímero de ácido oléico em clorofórmio.**

#### **4.4.9 Conclusões**

Demonstrou-se que foi possível obter NCs de ATO com tamanho médio de 4,2 nm a partir do histograma elaborado a partir das imagens de HRTEM com distribuição de tamanho estreita e desvio padrão de 0,90 ( $\sigma = 0,90$  sendo que neste caso para se ter uma monodispersão é necessário que  $\sigma \leq 0,21$ ), além de apresentar uma única fase do tipo cassiterita. Também foi possível redispersar NCs de óxidos metálicos sintetizado via sol-gel não aquosa por meio da apropriada combinação do solvente-surfactante. Obtendo-se assim, dispersão coloidal em THF/oleilamina e  $\text{CHCl}_3$ /oleilamina.

Embora o presente estudo esteja focado em solventes como clorofórmio e tetrahidrofurano, as conclusões gerais podem ser aplicadas a outros solventes apróticos de baixa polaridade. Deste modo, espera-se que solventes que não podem interagir por meio das ligações de hidrogênio devem sempre favorecer a formação de dímeros do ácido oléico, enquanto solventes que podem aceitar ligações de hidrogênio devem formar pares estáveis de ácido oléico-solvente. Em ambos os casos, a associação de moléculas de ácido oléico diminuiria a eficácia do surfactante para estabilizar as nanopartículas de óxidos metálicos em comparação com a oleilamina.

## 5. Conclusões Gerais

Por meio do método de síntese utilizado demonstrou-se ser possível obter uma série de óxidos metálicos do tipo  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3:Sn$  e  $SnO_2:Sb$ . Obtendo-se elevado grau de homogeneidade e cristalinidade, estreita distribuição de tamanhos e sem adição de fases adicionais, além da alta reprodutibilidade do método sintético.

Todas as partículas foram sintetizadas por meio de síntese não aquosa empregando-se álcool benzílico como solvente e n-propóxido de zircônio para obter-se partículas com diâmetro médio de 4 nm e estreita distribuição de tamanhos ( $\sigma = 0,5$ ).

O cloreto de estanho (IV) foi utilizado para se obter partículas de  $SnO_2$  com morfologia elíptica com dimensões de 7 nm e 5 nm em média no entanto o histograma destas partículas ficou comprometido em razão da coalescência existente entre as partículas de estanho dificultando a contagem destas.

JO acetilacetonato de índio (III) e tert-butóxido de estanho (IV) foram empregados para se obter NPs de  $In_2O_3:Sn$  (ITO) com diâmetros médio de 8,6 nm e estreita distribuição de tamanhos ( $\sigma = 2$ ).

O cloreto de estanho (IV) e o cloreto de antimônio foram utilizados para se obter partículas de  $SnO_2:Sb$  (ATO) com dimensões da ordem de 5 e 4 nm indicando NPs quase-esféricas e com estreita distribuição de tamanhos ( $\sigma = 0,90$ ).

Em vista dos resultados apresentados, uma das características mais notáveis das NPs obtidas por esta rota de síntese reside no fato que estas são passíveis de serem dispersas em solventes como THF,  $CHCl_3$ , DMF por exemplo, demonstrando assim seu elevado potencial de modo a desenvolver materiais compósitos por meio de reações entre soluções coloidais com determinados polímeros de interesse.

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] BA, J., 2006, Nonaqueous Syntheses of Metal Oxide Nanoparticles and Their Assembly into Mesoporous Materials, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam, Postdam, 134 p.
- [2] RODUNER, E. "Size matters: why nanomaterials are different". *Chem. Soc. Rev.*, **35** (7): 583, 2006.
- [3] ALIVISATOS, A. P. "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals". *J. Phys. Chem.*, **100** (31): 13226, 1996.
- [4] RAO, C. N. R.; MUELLER, A. & CHEETHAM, A. K. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim, Wiley - VCH, 2004. p. 718.
- [5] HAGFELDT, A. & GRATZEL, M. "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems". *Chem. Rev.*, **95** (1): 49, 1995.
- [6] CHOPRA, K. L.; PAULSON, P. D. & DUTTA, V. "Thin-film solar cells: An overview". *Prog. Photovoltaics*, **12** (2-3): 69, 2004.
- [7] WINTER, M. & BRODD, R. J. "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?" *Chem. Rev.*, **104** (10): 4245, 2004.
- [8] HENNINGS, D.; KLEE, M. & WASER, R. "Advanced Dielectrics - Bulk Ceramics and Thin-Films". *Adv. Mater.*, **3** (7-8): 334, 1991.
- [9] MOULSON, A. J. & HERBERT, J. M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2<sup>nd</sup> West Sussex, John Wiley & Sons Ltd., 2003. p. 557.
- [10] GOPALAKRISHNAN, J., 1993, Synthesis of oxide materials in C. N. R. RAO, ed., "Chemistry of Advanced Materials", A "Chemistry for the 21st Century" monograph. International Union of Pure and Applied Chemistry: Oxford, Blackwell Scientific Publications, p. 388.
- [11] RAO, C. N. R. "Novel materials, materials design and synthetic strategies: recent advances and new directions". *J. Mater. Chem.*, **9** (1): 1, 1999.
- [12] LEHN, J. M. "Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices". *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **27** (1): 89, 1988.
- [13] LEHN, J. M. "Perspectives in Supramolecular Chemistry - from Molecular Recognition Towards Molecular Information-Processing and Self-Organization". *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **29** (11): 1304, 1990.
- [14] OZIN, G. A. "Nanochemistry - Synthesis in Diminishing Dimensions". *Adv. Mater.*, **4** (10): 612, 1992.
- [15] CHAKRAVORTY, D. & GIRI, A. K., 1993, Nanomaterials, in C. N. R. RAO, ed., "Chemistry of Advanced Materials", A "Chemistry for the 21st Century" monograph. International Union of Pure and Applied Chemistry: Oxford, Blackwell Scientific Publications, p. 388.
- [16] ROCO, M. C.; WILLIAMS, R. S. & ALIVISATOS, P. *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report "Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade"*. Springer, 1999. p. 316.
- [17] ANTONIETTI, M. & GOLTNER, C. "Superstructures of functional colloids: Chemistry on the nanometer scale". *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **36** (9): 910, 1997.
- [18] SURYANARAYANA, C. & KOCH, C. C. *Non-Equilibrium Processing of Materials*. Pergamon Materials Series, 1999. p. 438.

- [19] WALLRAFF, G. M. & HINSBERG, W. D. "Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features". *Chem. Rev.*, **99** (7): 1801, 1999.
- [20] GOLTNER, C. G. & ANTONIETTI, M. "Mesoporous materials by templating of liquid crystalline phases". *Adv. Mater.*, **9** (5): 431, 1997.
- [21] HULTEEN, J. C. & MARTIN, C. R. "A general template-based method for the preparation of nanomaterials". *J. Mater. Chem.*, **7** (7): 1075, 1997.
- [22] BOWES, C. L. & OZIN, G. A. "Self-assembling frameworks: Beyond microporous oxides". *Adv. Mater.*, **8** (1): 13, 1996.
- [23] GONSALVES, K. E.; RANGARAJAN, S. P. & WANG, J., 2000, Synthesis and Processing, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, v. volume 1, Academic Press.
- [24] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L. & O'CONNOR, C. J. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles". *Chem. Rev.*, **104** (9): 3893, 2004.
- [25] PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G.; JANG, Y. & HYEON, T. "Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **46** (25): 4630, 2007.
- [26] NIEDERBERGER, M. & GARNWEITNER, G. "Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles". *Chem.-Eur. J.*, **12** (28): 7282, 2006.
- [27] ALIVISATOS, A. P. "Nanocrystals: Building blocks for modern materials design". *Endeavour*, **21** (2): 56, 1997.
- [28] O'BRIEN, S.; BRUS, L. & MURRAY, C. B. "Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: Toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis". *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (48): 12085, 2001.
- [29] DAS, B.; SUBRAMANIAM, S. & MELLOCH, M. R. "Effects of Electron-Beam-Induced Damage on Leakage Currents in Back-Gated Gaas/Algaas Devices". **8** (7): 1347, 1993.
- [30] PECHINI, M. P., 1967, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, USA.
- [31] CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Chemical synthesis of lithium niobate powders (LiNbO<sub>3</sub>) prepared from water-soluble (DL)-malic acid complexes". *Chem. Mat.*, **13** (5): 1905, 2001.
- [32] CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & MASTELARO, V. R. "Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route". *J. Solid State Chem.*, **177** (6): 1994, 2004.
- [33] CAMARGO, E. R.; FRANTTI, J. & KAKIHANA, M. "Low-temperature chemical synthesis of lead zirconate titanate (PZT) powders free from halides and organics". *J. Mater. Chem.*, **11** (7): 1875, 2001.
- [34] HENCH, L. L. & WEST, J. K. "The Sol-Gel Process". *Chem. Rev.*, **90** (1): 33, 1990.
- [35] YIN, Y. & ALIVISATOS, A. P. "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface". *Nature*, **437** (7059): 664, 2005.
- [36] XU, J.; GE, J. P. & LI, Y. D. "Solvothermal synthesis of monodisperse PbSe nanocrystals". *J. Phys. Chem. B*, **110** (6): 2497, 2006.
- [37] NIEDERBERGER, M. "Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles". *Accounts Chem. Res.*, **40** (9): 793, 2007.
- [38] TRENTLER, T. J.; DENLER, T. E.; BERTONE, J. F.; AGRAWAL, A. & COLVIN, V. L. "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions". *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (7): 1613, 1999.

- [39] PINNA, N.; GARNWEITNER, G.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M. "Non-aqueous synthesis of high-purity metal oxide nanopowders using an ether elimination process". *Adv. Mater.*, **16** (23-24): 2196, 2004.
- [40] JOO, J.; KWON, S. G.; YU, J. H. & HYEON, T. "Synthesis of ZnO nanocrystals with cone, hexagonal cone, and rod shapes via non-hydrolytic ester elimination sol-gel reactions". *Adv. Mater.*, **17** (15): 1873, 2005.
- [41] NARAYANASWAMY, A.; XU, H. F.; PRADHAN, N.; KIM, M. & PENG, X. G. "Formation of nearly monodisperse In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodots and oriented-attached nanoflowers: Hydrolysis and alcoholysis vs pyrolysis". *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (31): 10310, 2006.
- [42] GOEL, S. C.; CHIANG, M. Y.; GIBBONS, P. C. & BUHRO, W. E. *New Chemistry for the Sol-Gel Process: Acetone as a New Condensation Reagent*. Pittsburgh, Materials Research Society, 1992. p. 271.
- [43] GARNWEITNER, G.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M. "Nonaqueous synthesis of crystalline anatase nanoparticles in simple ketones and aldehydes as oxygen-supplying agents". *Chem. Commun.*, (3): 397, 2005.
- [44] HE, W.; GUO, Z. G.; PU, Y. K.; YAN, L. T. & SI, W. J. "Polymer coating on the surface of zirconia nanoparticles by inductively coupled plasma polymerization". *Appl. Phys. Lett.*, **85** (6): 896, 2004.
- [45] PAWSEY, S.; YACH, K. & REVEN, L. "Self-assembly of carboxyalkylphosphonic acids on metal oxide powders". *Langmuir*, **18** (13): 5205, 2002.
- [46] TURNER, M. R.; DUGUET, E. & LABRUGERE, C. "Characterization of silane-modified ZrO<sub>2</sub> powder surfaces". *Surf. Interface Anal.*, **25** (12): 917, 1997.
- [47] CARRIERE, D.; MOREAU, M.; BARBOUX, P.; BOILOT, J. P. & SPALLA, O. "Modification of the surface properties of porous nanometric zirconia particles by covalent grafting". *Langmuir*, **20** (8): 3449, 2004.
- [48] ZHOU, S. X.; GARNWEITNER, G.; NIEDERBERGER, M. & ANTONIETTI, M. "Dispersion behavior of zirconia nanocrystals and their surface functionalization with vinyl group-containing ligands". *Langmuir*, **23** (18): 9178, 2007.
- [49] VIOUX, A. "Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides". *Chem. Mat.*, **9** (11): 2292, 1997.
- [50] ERANNA, G.; JOSHI, B. C.; RUNTHALA, D. P. & GUPTA, R. P. "Oxide materials for development of integrated gas sensors - A comprehensive review". *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*, **29** (3-4): 111, 2004.
- [51] BARSAN, N.; STETTER, J. R.; FINDLAY, M. & GOPEL, W. "High performance gas sensing of CO: Comparative tests for semiconducting (SnO<sub>2</sub>-based) and for amperometric gas sensors". *Anal. Chem.*, **71** (13): 2512, 1999.
- [52] NICHOLAS, C. P. & MARKS, T. J. "Sulfated tin oxide nanoparticles as supports for molecule-based olefin polymerization catalysts". *Nano Lett.*, **4** (8): 1557, 2004.
- [53] ZHANG, Y.; KOLMAKOV, A.; LILACH, Y. & MOSKOVITS, M. "Electronic control of chemistry and catalysis at the surface of an individual tin oxide nanowire". *J. Phys. Chem. B*, **109** (5): 1923, 2005.
- [54] CHAPPEL, S. & ZABAN, A. "Nanoporous SnO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO<sub>2</sub> colloids". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **71** (2): 141, 2002.
- [55] PINNA, N.; NERI, G.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M. "Nonaqueous synthesis of nanocrystalline semiconducting metal oxides for gas sensing". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **43** (33): 4345, 2004.

- [56] DE MONREDON, S.; CELLOT, A.; RIBOT, F.; SANCHEZ, C.; ARMELAO, L.; GUENEAU, L. & DELATTRE, L. "Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles". *J. Mater. Chem.*, **12** (8): 2396, 2002.
- [57] WANG, Y. L.; JIANG, X. C. & XIA, Y. N. "A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO<sub>2</sub> nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions". *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (52): 16176, 2003.
- [58] CHENG, B.; RUSSELL, J. M.; SHI, W. S.; ZHANG, L. & SAMULSKI, E. T. "Large-scale, solution-phase growth of single-crystalline SnO<sub>2</sub> nanorods". *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (19): 5972, 2004.
- [59] HU, J. Q.; BANDO, Y.; LIU, Q. L. & GOLBERG, D. "Laser-ablation growth and optical properties of wide and long single-crystal SnO<sub>2</sub> ribbons". *Adv. Funct. Mater.*, **13** (6): 493, 2003.
- [60] LIU, Z. Q.; ZHANG, D. H.; HAN, S.; LI, C.; TANG, T.; JIN, W.; LIU, X. L.; LEI, B. & ZHOU, C. W. "Laser ablation synthesis and electron transport studies of tin oxide nanowires". *Adv. Mater.*, **15** (20): 1754, 2003.
- [61] BA, J. H.; POLLEUX, J.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M. "Non-aqueous synthesis of tin oxide nanocrystals and their assembly into ordered porous mesostructures". *Adv. Mater.*, **17** (20): 2509, 2005.
- [62] RIBEIRO, C.; LEE, E. J. H.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Oriented attachment mechanism in anisotropic nanocrystals: A "polymerization" approach". *ChemPhysChem*, **7** (3): 664, 2006.
- [63] GINLEY, D. S. & BRIGHT, C. "Transparent conducting oxides". *MRS Bull.*, **25** (8): 15, 2000.
- [64] MINAMI, T. "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes". *Semicond. Sci. Technol.*, **20** (4): S35, 2005.
- [65] LEWIS, B. G. & PAINE, D. C. "Applications and processing of transparent conducting oxides". *MRS Bull.*, **25** (8): 22, 2000.
- [66] GRANQVIST, C. G. & HULTAKER, A. "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications". *Thin Solid Films*, **411** (1): 1, 2002.
- [67] PICHOT, F.; FERRERE, S.; PITTS, R. J. & GREGG, B. A. "Flexible solid-state photoelectrochromic windows". *J. Electrochem. Soc.*, **146** (11): 4324, 1999.
- [68] XU, C. Y.; LIU, L.; LEGENSKI, S. E.; NING, D. & TAYA, M. "Switchable window based on electrochromic polymers". *J. Mater. Res.*, **19** (7): 2072, 2004.
- [69] KOBAYASHI, H.; ISHIDA, T.; NAKATO, Y. & TSUBOMURA, H. "Mechanism of Carrier Transport in Highly Efficient Solar-Cells Having Indium Tin Oxide Si Junctions". *J. Appl. Phys.*, **69** (3): 1736, 1991.
- [70] MARTINEZ, M. A.; HERRERO, J. & GUTIERREZ, M. T. "Optimisation of indium tin oxide thin films for photovoltaic applications". *Thin Solid Films*, **269** (1-2): 80, 1995.
- [71] VAISHNAV, V. S.; PATEL, P. D. & PATEL, N. G. "Preparation and characterization of indium tin oxide thin films for their application as gas sensors". *Thin Solid Films*, **487** (1-2): 277, 2005.
- [72] FORLEO, A.; FRANCIOSO, L.; EPIFANI, M.; CAPONE, S.; TAURINO, A. M. & SICILIANO, P. "NO<sub>2</sub>-gas-sensing properties of mixed In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films". *Thin Solid Films*, **490** (1): 68, 2005.
- [73] ALAM, M. J. & CAMERON, D. C. "Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres". *Thin Solid Films*, **420** 76, 2002.

- [74] GOEBBERT, C.; NONNINGER, R.; AEGERTER, M. A. & SCHMIDT, H. "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions". *Thin Solid Films*, **351** (1-2): 79, 1999.
- [75] NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; PINNA, N. & NERI, G. "Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications". *Prog. Solid State Chem.*, **33** (2-4): 59, 2005.
- [76] BA, J. H.; FATTAKHOVA-ROHLFING, D.; FELDHOFF, A.; BREZESINSKI, T.; DJERDJ, I.; WARK, M. & NIEDERBERGER, M. "Nonaqueous synthesis of uniform indium tin oxide nanocrystals and their electrical conductivity in dependence of the tin oxide concentration". *Chem. Mat.*, **18** (12): 2848, 2006.
- [77] VAIA, R. A. W., H. D "Framework for Nanocomposites". *Mater. Today*, **7** (11): 32, 2004.
- [78] CHOPRA, K. L.; MAJOR, S. & PANDYA, D. K. "Transparent Conductors - a Status Review". *Thin Solid Films*, **102** (1): 1, 1983.
- [79] TERRIER, C.; CHATELON, J. P. & ROGER, J. A. "Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method". *Thin Solid Films*, **295** (1-2): 95, 1997.
- [80] BARLETTE, V. E. & FREITAS, L. C. G. "Statistical thermodynamics of liquids using the Monte Carlo method. II. Liquid chloroform". *Quim. Nova*, **22** (4): 574, 1999.
- [81] BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; VANGUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A. & HAAK, J. R. "Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath". *J. Chem. Phys.*, **81** (8): 3684, 1984.
- [82] LINDAHL, E.; HESS, B. & VAN DER SPOEL, D. "GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis". *J. Mol. Model.*, **7** (8): 306, 2001.
- [83] BERENDSEN, H. J. C.; VANDERSPOEL, D. & VANDRUNEN, R. "Gromacs - a Message-Passing Parallel Molecular-Dynamics Implementation". *Comput. Phys. Commun.*, **91** (1-3): 43, 1995.
- [84] LEITE, E. R.; GIRALDI, T. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature". *Appl. Phys. Lett.*, **83** (8): 1566, 2003.
- [85] Da SILVA, R. O.; CONTI, T. G.; MOURA, A. F. D.; STROPPA, D. G.; FREITAS, L. C. G.; RIBEIRO, C.; CAMARGO, E. R.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Antimony-doped Tin Oxide Nanocrystals: Synthesis and Solubility Behavior in Organic Solvents ". *ChemPhysChem.*, **10** (5): 841-846, 2009.

## 7. Publicações

### **Antimony-doped Tin Oxide Nanocrystals: Synthesis and Solubility Behavior in Organic Solvents**

**Rafael O. da Silva**, Tiago G. Conti, André F. de Moura, Daniel G. Stroppa, Luiz C. G. Freitas, Caue Ribeiro, Emerson R. Camargo, Elson Longo and Edson R. Leite.; *ChemPhysChem*, 10, 841-846 **(2009)**.

### **Unveiling the Chemical and Morphological Features of Sb:SnO<sub>2</sub> Nanocrystals by the Combined Use of HRTEM and ab initio Surface Energy Calculations**

D.G. Stroppa; L.A. Montoro; **Rafael O. da Silva**; T.G. Conti; Leite E.R. and A.J. Ramirez. (submitted) **(2009)**

### **Colloidal Synthesis of Molecular Composite Based on Polyurethane-Nanocrystal**

#### **Block Copolymer**

Rafael Libanori, **Rafael O. da Silva**, Antonio G. Ferreira , Marcos P. Franca, Alan Schrock, Edson R. Leite, (*em preparo*)