



**Márcia Carvalho
Neves**

**Síntese e caracterização de nanoestruturas
compósitas**



**Márcia Carvalho
Neves**

**Síntese e caracterização de nanoestruturas
compósitas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutoramento em Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Tito Trindade, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

**Aos meus pais,
ao Miguel e ao Afonso**

o júri
presidente

Doutor Vitor José Babau Torres
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Luis Manuel Liz-Marzán
Professor Catedrático da Universidade de Vigo

Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

Doutora Verónica Cortés de Zea Bermudez
Professora Associada da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Doutor Tito da Silva Trindade
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Considero que a elaboração de uma tese de doutoramento é um processo colectivo embora a sua redacção, responsabilidade e stress sejam predominantemente individuais. Este espaço é reservado a todas as pessoas que contribuíram para esta dissertação. A todas elas deixo aqui o meu sincero agradecimento.

O trabalho de investigação só avança com discussões críticas que ajudam a realçar os problemas, as incoerências mas também a afirmar os bons resultados e a apoiar e incentivar o trabalho realizado. Queria agradecer ao Doutor Tito Trindade por todo o apoio prestado durante estes anos de orientação e amizade.

À amiga Doutora Olinda Monteiro, que embora em Lisboa, debateu comigo alguns assuntos mais pertinentes ajudando a ultrapassar alguns obstáculos científicos. Obrigada também pela disponibilidade na realização dos ensaios preliminares de fotocatalise e sua análise.

Ao Doutor Luís Liz-Marzan e ao seu grupo quero agradecer a hospitalidade e a amizade demonstrada aquando das minhas estadias na Universidade de Vigo. Na elaboração desta dissertação houve necessidade de recorrer a técnicas específicas para as quais tive o apoio de diversas pessoas. Agradeço ao Doutor Luís Carlos e à Doutora Rute Sá Ferreira pela preciosa ajuda na caracterização óptica dos nanocompósitos híbridos de di-ureiasils e à Doutora Teresa Monteiro pela ajuda na caracterização óptica dos nanocompósitos de ZnO. O meu apreço também ao Doutor Artur Silva pela preciosa ajuda na análise e interpretação dos espectros de RMN.

O meu agradecimento a todas as pessoas que me ajudaram na caracterização dos materiais preparados: Doutora Rosário Soares (difracção de raios X), Doutor Augusto Lopes e Mestre Marta Ferro (SEM e TEM). Agradeço também à Mestre Celeste Azevedo pelo apoio nas técnicas espectroscópicas de IV, Raman e UV/vis.

Agradeço à Ângela e ao Manuel que além de partilharem comigo o mesmo laboratório partilharam as mesmas dúvidas e dificuldades na caracterização destes materiais nanoestruturados. Ao Manuel um especial agradecimento pela ajuda na preparação do nanocompósito CdSe/ZnS.

À Doutora Paula Alexandrina Marques e ao Ricardo Pinto agradeço a ajuda com os compósitos de celulose.

Os bons resultados só se conseguem com um bom ambiente de trabalho. Pelo companheirismo e entreaajuda, um grande obrigada a todos do laboratório de Inorgânica e Materiais em particular à Paula, Isabel, Ana, Carlos, Penka e Mir.

Em último, mas sempre em primeiro plano na minha vida, quero agradecer a toda a minha família pelo apoio incondicional: aos meus pais, à Ema, aos meus tios, tias, primos e avó Aida. Um agradecimento especial ao Miguel e ao Afonso que nasceu durante a escrita desta tese.

palavras-chave

Nanocompósitos, nanopartículas semicondutoras, SiO₂, TiO₂, filmes LbL, di-ureiasils, propriedades ópticas e morfológicas

resumo

Os nanocompósitos de semicondutores têm uma elevada importância tecnológica devido às suas propriedades serem condicionadas pelo tamanho que apresentam. Estes materiais poderão ter aplicações tão variadas como em fotocatalise, em fungicidas, biomedicina ou em dispositivos optoelectrónicos.

O primeiro capítulo desta tese faz uma breve contextualização do trabalho no âmbito geral da Nanotecnologia e Nanociência: principais estratégias, nanomateriais e potenciais aplicações.

Investigou-se a deposição de sulfuretos e selenetos metálicos em partículas inorgânicas recorrendo-se à decomposição de ditiocarbamatos (ou diselenocarbamatos) metálicos. No segundo capítulo é discutido, a preparação e caracterização de nanoestruturas do tipo SiO₂/ME (onde M é um metal = Zn, Cd, Bi, Pb, Ag e Au e E = S ou Se). O sistema SiO₂/ZnS é estudado detalhadamente na tentativa de se entender o mecanismo da reacção de decomposição do ditiocarbamato metálico em sulfureto metálico.

No capítulo 3 são apresentadas e caracterizadas nanoestruturas do tipo TiO₂/ME. Devido à presença do fotocatalisador TiO₂ e sua combinação com nanofases semicondutoras são descritos alguns testes fotocatalíticos preliminares para o sistema TiO₂/Ag₂S.

A técnica de preparação de filmes finos por deposição camada a camada é utilizada para a preparação de filmes nanoestruturados de CdSe, CdS e Bi₂S₃/SiO₂. No capítulo 4 são apresentados resultados referentes à síntese e caracterização destas nanoestruturas. Dá-se especial relevo à utilização desta técnica na manipulação de nanomateriais revestidos organicamente com TOPO, até aqui nunca utilizados na preparação de filmes finos por esta técnica.

No capítulo 5 são apresentados novos nanocompósitos baseados nos materiais híbridos di-ureiasils. Foram preparados pelo método sol-gel filmes de di-ureiasils, transparentes, flexíveis e fotoluminescentes, na presença de CdS, CdSe e CdSe/ZnS. É descrito um novo método químico que permite o revestimento de CdSe com ZnS, baseado na decomposição do precursor unimolecular [Zn(en)₃](S₂CNET₂)₂. Os nanocompósitos finais foram caracterizados e verificou-se que o material nanocompósito de di-ureiasils/(CdSe/ZnS) tem um rendimento quântico na emissão de 0.11 e apresenta um tempo de vida para as nanopartículas muito superior ao das partículas isoladas. Este processo é devido à transferência de energia da matriz híbrida para as nanopartículas.

keywords

Nanocomposites, semiconductor nanocrystals, SiO₂, TiO₂, LbL thin films, di-ureasils, optical and morphological properties.

abstract

Semiconductor nanocomposites present a high technological importance due to their size dependent properties. Application in photocatalysis, fungicides, biomedicine or in optoelectronic devices are expected for these materials.

In the first chapter a contextualization on the subject Nanotechnology and Nanoscience is made describing synthetic strategies, the nanomaterials and their possible applications.

The metal chalcogenides deposition on inorganic particles is investigated using a mild temperature chemical method, comprising the chemical decomposition of dithiocarbamates or diselenocarbamates complexes. Nanostructures of SiO₂/ME (M=Zn, Cd, Bi, Pb, Ag, Au and E=S or Se) are presented in chapter 2. Due to some particularities associated to the SiO₂/ZnS system, a systematic study was performed to understand the chemical mechanism of the synthesis of the ZnS nanophase by the dialkyldithiocarbamate decomposition in the presence of an amine.

In chapter 3 the nanocomposites TiO₂/ME are described. The TiO₂ (anatase) is a well known photocatalyst and with this in mind some preliminaries photocatalysis studies were performed using the nanocomposite TiO₂/Ag₂S in the decomposition of phenol under UV-vis light.

Nanostructure thin films of CdS, CdSe organically capped and Bi₂S₃/SiO₂ were used to fabricate LbL multilayers (chapter 4). In our study, hydrophobic QD's dispersed in toluene have been successfully deposited on glass and quartz substrates previously treated with PAH. This study supports the idea that other interactions rather than electrostatic attraction may constitute the driving force to fabricate stable LbL films.

In chapter 5 is described the chemical synthesis of transparent, flexible and photoluminescent di-ureasil based nanocomposites by a sol-gel method, in the presence of CdS, CdSe and ZnS coated CdSe QDs. For the latter a new and alternative process has been investigated that involves the coating of previously prepared CdSe QDs with ZnS shells derived from a ligand mixed amine-alkyldithiocarbamate Zn(II) complex. The incorporation of such CdSe/ZnS QDs into the d-U(600) di-ureasil hybrid host result in final nanocomposites with emission quantum yields up to 0.11 displaying a huge increase in the lifetime of the QDs, relatively to that of the isolated ones, induced by d-U(600)-to-CdSe/ZnS QDs energy transfer active channels.

Índice geral.....	i
Índice de figuras e tabelas.....	v
Lista de abreviaturas.....	xi
1 Introdução geral.....	1
1.1 Os nanomateriais	7
1.2 Construção de estruturas organizadas	15
1.3 Aplicações dos nanomateriais	17
1.4 Os nanocompósitos	19
1.5 Enquadramento e objectivos deste trabalho.....	22
1.6 Bibliografia.....	24
2 Síntese e propriedades de nanoestruturas compósitas de SiO₂ e fases semicondutoras.....	29
2.1 Introdução	31
2.2 Estruturas nanocompósitas de SiO ₂ /ZnS.....	38
2.2.1 Influência da cadeia carbonada do precursor.....	43
2.2.2 Influência do tipo de amina.....	46
2.2.3 Influência da temperatura.....	50
2.3 Estruturas nanocompósitas de SiO ₂ /ZnO.....	51
2.4 Estruturas nanocompósitas de SiO ₂ /CdSe.....	56
2.5 Estruturas nanocompósitas de SiO ₂ /Bi ₂ S ₃	61
2.6 Estruturas nanocompósitas de SiO ₂ /PbS.....	64
2.7 Estruturas nanocompósitas de SiO ₂ /Au ₂ S.....	67
2.8 Estruturas nanocompósitas de SiO ₂ /Ag ₂ S.....	69
2.9 Deposição de sulfuretos de metais nobres em fibras celulósicas modificadas superficialmente com SiO ₂	73
2.10 Proposta de um mecanismo químico para a formação dos sulfuretos metálicos.....	76
2.11 Conclusões.....	84
2.12 Bibliografia.....	86

3	Síntese e propriedades de nanoestruturas compósitas de TiO₂ e outras fases semicondutoras95
3.1	<i>Introdução</i>97
3.2	<i>Síntese e caracterização dos nanocompósitos de TiO₂/sulfuretos metálicos</i>103
3.3	<i>Fotodegradação do fenol na presença de nanocompósitos de TiO₂/Ag₂S</i>117
3.4	<i>Deposição de sulfuretos de metais nobres em fibras celulósicas modificadas superficialmente com TiO₂</i>120
3.5	<i>Conclusões</i>122
3.6	<i>Bibliografia</i>123
4	Preparação de filmes nanoestruturados pela técnica de LbL127
4.1	<i>Introdução</i>129
4.1.1	Filmes finos usando a técnica LbL129
4.2	<i>Filmes LbL nanoestruturados de CdSe/TOPO</i>132
4.3	<i>Filmes LbL nanoestruturados de CdS/TOPO</i>136
4.4	<i>Filmes LbL nanoestruturados de Bi₂S₃/SiO₂</i>141
4.4.1	Nanopartículas compósitas de Bi ₂ S ₃ /SiO ₂141
4.4.2	Filmes LbL nanoestruturados de Bi ₂ S ₃ /SiO ₂144
4.5	<i>Filmes LbL nanoestruturados de (Bi₂S₃/SiO₂)/(CdS/TOPO)</i>147
4.6	<i>Conclusões</i>152
4.7	<i>Bibliografia</i>153
5	Nanoestruturas compósitas de di-ureiasils contendo (QDs de) CdSe e CdS157
5.1	<i>Introdução</i>159
5.1.1	Métodos de síntese de nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico161
5.1.2	Aplicações dos nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico164
5.1.3	Nanocompósitos de di-ureiasils165
5.2	<i>Síntese e caracterização das nanopartículas</i>169
5.2.1	Nanopartículas de CdS e CdSe169
5.2.2	Nanopartículas de CdSe/ZnS173
5.3	<i>Síntese e caracterização dos nanocompósitos de di-ureiasils</i>180
5.4	<i>Conclusões</i>199
5.5	<i>Bibliografia</i>201

6	Secção experimental.....	207
6.1	<i>Reagentes químicos.....</i>	209
6.2	<i>Sínteses químicas.....</i>	211
6.2.1	Síntese dos precursores unimoleculares.....	211
	Dialquilditiocarbamatos de zinco (II).....	211
	[Zn(en) ₃](dtc) ₂ e [Zn(1,2-dap) ₃](dtc) ₂	211
	Dialquilditiocarbamatos de cádmio (II).....	211
	Dialquildiselenocarbamato de cádmio (II).....	212
	Cd[N(SeP ⁱ (C ₃ H ₇) ₂) ₂] ₂	212
	Dialquilditiocarbamatos de bismuto (III).....	212
	[Bi(S ₂ CN(CH ₃) ⁿ (C ₆ H ₁₃)) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)].....	213
	Dialquilditiocarbamatos de chumbo (II).....	213
	Dialquilditiocarbamatos de prata (I).....	214
	Dialquilditiocarbamatos de ouro (III).....	214
6.2.2	Síntese dos materiais usados como substratos.....	214
	SiO ₂	214
	TiO ₂ (anatase).....	215
	Celulose/SiO ₂	215
	Celulose/TiO ₂	215
6.2.3	Preparação dos nanocompósitos de sulfuretos metálicos e de seleneto de cádmio.....	216
6.2.4	Síntese das nanopartículas.....	216
	CdS/TOPO e CdSe/TOPO (Método I).....	216
	CdSe/OL, CdSe/ODA ou CdSe/TOPO (método II).....	216
	CdSe/ZnS (método III).....	217
	Bi ₂ S ₃ /SiO ₂	217
6.2.5	Filmes LbL.....	218
6.2.6	Preparação dos nanocompósitos de di-ureiasils.....	219
	Método A.....	219
	Método B e C.....	220
6.3	<i>Técnicas e métodos de caracterização.....</i>	220
6.3.1	Instrumentação.....	220
6.3.2	Estudo espectroscópico da decomposição do precursor [Zn(en) ₃](dtc) ₂ em solução.....	222
6.3.3	Fotodegradação do fenol na presença de nanocompósitos de TiO ₂ /Ag ₂ S.....	222
6.4	<i>Bibliografia.....</i>	223

Índice de figuras

Figura 1-1 Imagens de STM de átomos de Xe numa superfície de Ni (110) a formar a sigla IBM e o cercado quântico: círculo composto por átomos de Fe numa superfície de Cu (111).	4
Figura 1-2 Imagem de SEM de nanofios de ZnO numa superfície de Al (100) (imagem da esquerda) e nanotubos de GaN (imagem de baixo da direita) que tiveram como molde nanofios de ZnO (imagem de cima à direita) ^[4,5]	5
Figura 1-3 Previsões do mercado mundial para produtos de base nanotecnológica ^[14]	6
Figura 1-4 Fotografia da taça Lycurgus e fotografia de um vitral medieval onde em ambos os casos os tons de vermelho se devem à presença de nanopartículas de ouro dispersas no vidro.	7
Figura 1-5 Esquema dos três tipos de CNT, dependendo de como a folha de grafeno se enrola ^[15]	8
Figura 1-6 Imagens de TEM de um nanotubo de WS ₂ e de um IF de WS ₂ ^[19]	9
Figura 1-7 Densidade de estados para os metais e semicondutores: macrocristalinos, nanocristalinos e átomos isolados ^[1]	10
Figura 1-8 Representação esquemática do diagrama de bandas de um semiconductor com a diminuição do tamanho de partícula.	11
Figura 1-9 Espectros ópticos de nanocristais de CdSe de diferentes tamanhos dispersos em hexano ^[22]	12
Figura 1-10 Nanopartículas de CdSe dispersas em tolueno.	13
Figura 1-11 Imagens de TEM e espectros ópticos de nanobastonetes de Au com diferentes valores de razão de aspecto: a) 1.94, b) 2.35, c) 2.48, d) 3.08 e e) 3.21 ^[26]	14
Figura 1-12 Imagens de TEM de super-estruturas binárias obtidas por processos de auto-construção ^[28]	16
Figura 1-13 Imagens de TEM e esquema representativo do fabrico de nanopartículas compósitas de SiO ₂ /Au. Este processo de fixação das partículas de Au é efectuado recorrendo às moléculas orgânicas bifuncionais de mercaptopropiltrimetoxisilano que estabelecem a ligação entre a superfície da SiO ₂ e as nanopartículas de Au ^[14]	19
Figura 1-14 Esquema ilustrativo da técnica de LbL para a modificação superficial de nanopartículas. O processo envolve a adsorção de espécies com cargas opostas carregadas. Após a adsorção do primeiro polielectrólito (1) outras espécies de carga oposta podem ser adsorvidas de forma a obterem-se nanopartículas compósitas: polielectrólitos (2), nanopartículas (3) ou espécies de baixo peso molecular como corantes, lípidos ou precursores moleculares (4). Com esta aproximação os materiais do núcleo poderão ter diferentes composições, forma ou tamanho ^[24]	20
Figura 1-15 Fotoluminescência de nanopartículas de CdSe/ZnS com diferentes tamanhos de partícula de CdSe. A nanopartícula com o núcleo de CdSe de tamanho menor (1.7 nm) emite no azul enquanto a nanopartícula com o núcleo de CdSe maior (5 nm) emite no vermelho ^[24]	21
Figura 2-1 Esquema do procedimento para a preparação de nanopartículas de semicondutores (neste caso CdSe) utilizando a decomposição térmica de precursores unimoleculares ^[38,47]	37
Figura 2-2A) Imagem de SEM e B) espectro electrónico do nanocompósito de SiO ₂ /CdS.	39

Figura 2-3 Difractograma de raios X de pós da amostra de SiO ₂ /CdS. As colunas a tracejado indicam as reflexões de 2θ da fase hexagonal do CdS (ICDDPDF4 n° 04-001-8667).	39
Figura 2-4 Esquema da síntese do nanocompósito SiO ₂ /ZnS.	40
Figura 2-5 Imagens de SEM (A) das esferas submicrométricas de SiO ₂ e (B) do nanocompósito de SiO ₂ /ZnS.	41
Figura 2-6 Difractograma de raio X de pós do nanocompósito de SiO ₂ /ZnS. A tracejado representam-se as difracções associadas às fase de ZnS: fase cúbica <i>sphalerite</i> (ficha ICDDPDF4 n° 01-079-0043) e fase hexagonal <i>Wurtzite</i> (ficha ICDDPDF4 n° 01-080-0007).	42
Figura 2-7 Espectros de reflectância difusa das esferas submicrométricas de SiO ₂ (A) e do nanocompósito SiO ₂ /ZnS (B).	43
Figura 2-8 Estrutura molecular do composto {Zn[S ₂ CN(C ₄ H ₉) ₂] ₂ } ^[58]	44
Figura 2-9 Espectros de reflectância difusa dos compósitos de SiO ₂ /ZnS preparados com os precursores: a) [Zn(S ₂ CNEt ₂) ₂], b) [Zn(S ₂ CNMeBu) ₂] e c) [Zn(S ₂ CNBu) ₂].	45
Figura 2-10 Imagens de SEM dos nanocompósitos SiO ₂ /ZnS preparados a partir dos precursores: A-[Zn(S ₂ CNEt ₂) ₂], B-[Zn(S ₂ CNMeBu) ₂] e C-[Zn(S ₂ CNBu) ₂].	46
Figura 2-11 Espectros de reflectância difusa dos sólidos obtidos com as diferentes aminas. Para comparação inclui-se também o espectro da SiO ₂	48
Figura 2-12 Imagens de SEM das partículas de sílica obtidas quando se utilizaram as várias aminas na decomposição do precursor Zn[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₂ : A) SiO ₂ inicial B) <i>en</i> , C) <i>1,2-dap</i> , D) <i>teta</i> , E) <i>deta</i> , F) <i>1,7-dah</i> , G) <i>dea</i> , H) piridina, I) 4,4'-bipiridil.	49
Figura 2-13 Imagens de SEM dos nanocompósitos obtidos: A) sem amina (SiO ₂), B) com 0.015 mol de <i>en</i> , C) com 0.30 mol de <i>en</i> e D) utilizando a etilenodiamina como solvente.	50
Figura 2-14 A) Imagem de SEM do nanocompósito preparado em metanol. B) Difractograma de raios X de pós do nanocompósito preparado com metanol. A tracejado representam-se as difracções associadas à fase cúbica de ZnS <i>sphalerite</i> (ficha ICDDPDF4 n° 01-079-0043). O pico que aparece a 2θ de 21.7° é relativo às partículas de sílica amorfa.	51
Figura 2-15 Difractograma de raios X de pós da amostra de SiO ₂ /ZnO.	53
Figura 2-16 Imagem de TEM do compósito de SiO ₂ /ZnO.	53
Figura 2-17 Espectros de reflectância difusa dos compósitos de SiO ₂ /ZnS e SiO ₂ /ZnO.	54
Figura 2-18 Espectro de luminescência do nanocompósito de SiO ₂ /ZnO e de uma amostra de ZnO macrocristalino (T=13 K).	55
Figura 2-19 A) Espectros de reflectância difusa e B) de fotoluminescência, à temperatura ambiente, dos compósitos de SiO ₂ /CdSe recolhidos a diferentes tempos de reacção: (a) 32h, (b) 24h, (c) 10h e (d) 4h.	58
Figura 2-20 Fotografia dos nanocompósitos de SiO ₂ /CdSe recolhidos a diferentes tempos de reacção: A) 4h, B) 10h, C) 24h e D) 32h.	58
Figura 2-21 Difractograma de raios X de pós do nanocompósito de SiO ₂ /CdSe após 48h de reacção.	59

Figura 2-22 Imagens de SEM do nanocompósito de SiO ₂ /CdSe obtidos para os tempos e reacção: A) 6h (amostra de cor amarela), B) 24h (amostra de cor laranja), C) 48h (amostra de cor vermelha) e D) 72h (amostra de cor vermelho escuro).....	60
Figura 2-23 Imagens de TEM do nanocompósito de SiO ₂ /CdSe.	61
Figura 2-24 Espectro electrónico do nanocompósito SiO ₂ /Bi ₂ S ₃ e das nanofibras de Bi ₂ S ₃ preparadas por decomposição do complexo [Bi(S ₂ CNMe ⁿ Hex) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)] em etilenoglicol.....	63
Figura 2-25 Imagens de (A) SEM e (B) TEM dos nanocompósitos de SiO ₂ /Bi ₂ S ₃	64
Figura 2-26 Imagens de SEM dos nanocompósitos de SiO ₂ /PbS.	66
Figura 2-27 Imagem de A) TEM e B) difracção de electrões dos nanocompósitos de SiO ₂ /PbS.	66
Figura 2-28 Difractograma de raios X de pós dos nanocompósitos de SiO ₂ /PbS (a tracejado indicam-se as difracções de 2θ da fase cúbica de PbS – <i>galena</i> , ficha ICDDPDF4 n° 00-005-0592).....	67
Figura 2-29 Difractograma de raios X de pós dos nanocompósitos de SiO ₂ /Au ₂ S (a tracejado indicam-se as difracções de 2θ da fase de Au ₂ S- ficha ICDDPDF4 n° 04-004-4550 e de Au- ficha ICDDPDF4 n° 00-001-1172).	68
Figura 2-30 Imagens de SEM do nanocompósito SiO ₂ /AuS.	69
Figura 2-31 Imagens de SEM dos nanocompósitos SiO ₂ /Ag ₂ S.	70
Figura 2-32 Imagens de TEM do nanocompósito de SiO ₂ /Ag ₂ S preparado com 1,2-dap e após 2h de reacção.	70
Figura 2-33 Espectros ópticos dos nanocompósitos de SiO ₂ /Ag ₂ S obtidos com diferentes tempos de reacção.	71
Figura 2-34 Difractograma de raios X de pós do nanocompósito de SiO ₂ /Ag ₂ S (a tracejado indicam-se as difracções de 2θ da fase de Ag ₂ S- <i>acanthite</i> - ficha ICDDPDF4 n° 00-024-0715).	72
Figura 2-35 Imagens de SEM de: A- celulose e dos nanocompósitos: B- celulose/SiO ₂ , C- celulose/SiO ₂ /Ag ₂ S e D- celulose/SiO ₂ /Au ₂ S.	74
Figura 2-36 Espectros de reflectância difusa dos nanocompósitos de celulose/SiO ₂ com os sulfuretos de metais nobres: Ag ₂ S e Au ₂ S.....	75
Figura 2-37 Estrutura cristalina do complexo[Zn(en) ₃](dte) ₂	78
Figura 2-38 Difractograma de raios X de pós do composto [Zn(en) ₃](dte) ₂ obtido e o da estrutura publicada por Klevtsova et al ^[95]	79
Figura 2-39 Espectros de RMN de ¹ H das soluções obtidas por reacção de [Zn(en) ₃](dte) ₂ com <i>en</i> , em CD ₃ OD, para tempos de reacção: a) 0h, b) 1h, c) 2h e d) 24h (*- CD ₃ OD).....	80
Figura 2-40 Esquema do mecanismo proposto para a formação de iões sulfureto, a partir de dialquilditiocarbamatos na presença de <i>en</i>	82
Figura 2-41 Espectros de RMN de ¹³ C das soluções obtidas por reacção de [Zn(en) ₃ (S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂) ₂] com <i>en</i> , em CD ₃ OD, para tempos de reacção: a) 0h e b) 24h.....	83
Figura 3-1 Imagem representativa das célula unitária para o <i>rútilo</i> e para a <i>anátase</i>	97
Figura 3-2 Estrutura de bandas do TiO ₂	98

Figura 3-3 Estrutura electrónica do TiO ₂ e representação do processo fotocatalítico para este semiconductor [5]	99
Figura 3-4 Esquema representativo da transferência de electrões do TiO ₂ para um metal (a) e para um outro semiconductor com um hiato óptico inferior (b).	100
Figura 3-5 Esquema do processo fotocatalítico do TiO ₂ quando sensibilizado por um semiconductor que absorva na gama da radiação visível, neste caso o CdS [11,12]	101
Figura 3-6 Posição dos hiatos ópticos para alguns semicondutores sendo o electrólito a água [10,15]	102
Figura 3-7 Espectro de Raman das esferas submicrométricas de <i>anátase</i> obtidas após calcinação a 500 °C.	104
Figura 3-8 Imagens de SEM dos nanocompósitos: A) TiO ₂ /ZnS, B) TiO ₂ /CdS, C) TiO ₂ /Ag ₂ S, D) TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ , E) TiO ₂ /PbS e F) TiO ₂ /Au ₂ S.	105
Figura 3-9 Espectro óptico do nanocompósito de TiO ₂ /ZnS.	106
Figura 3-10 Imagem de TEM e análise por EDS da coroa no nanocompósito de TiO ₂ /ZnS.	107
Figura 3-11 Espectro óptico do nanocompósito de TiO ₂ /CdS.	108
Figura 3-12 Imagem de TEM e análise por EDS da fase externa do nanocompósito de TiO ₂ /CdS.	108
Figura 3-13 Imagens de TEM de nanopartículas dos nanocompósitos TiO ₂ /Bi ₂ S ₃	109
Figura 3-14 Difractograma de raios X de pós do nanocompósito TiO ₂ /PbS (a tracejado representam-se as difracções associadas à fase cúbica de PbS – <i>galena</i> , ficha ICDDPDF4 n° 00-005-0592 e da <i>anátase</i> , ficha ICDDPDF4 n° 00-021-1272).	110
Figura 3-15 Imagens de TEM de nanopartículas dos nanocompósitos TiO ₂ /PbS.	110
Figura 3-16 Imagens de TEM do nanocompósito de TiO ₂ /Ag ₂ S.	111
Figura 3-17 Difractograma de raios X de pós do nanocompósito de TiO ₂ /Ag ₂ S (a tracejado representam-se as difracções da fase de Ag ₂ S- <i>acanthite</i> - ficha ICDDPDF4 n° 00-024-0715 e da <i>anátase</i> , ficha ICDDPDF4 n° 00-021-1272).	112
Figura 3-18 Espectro óptico do nanocompósito de TiO ₂ /Ag ₂ S obtido para diferentes tempos de reacção. ..	113
Figura 3-19 Imagens de SEM do nanocompósito de TiO ₂ /Ag ₂ S obtido para diferentes tempos de reacção: A- 0h (TiO ₂), B- 4h, C- 6h e D- 8h.	114
Figura 3-20 Imagens de TEM dos nanocompósitos de A- SiO ₂ /Ag ₂ S e B- TiO ₂ /Ag ₂ S obtido para um tempo de reacção de 2h.	115
Figura 3-21 Espectros ópticos das soluções reaccionais sobrenadantes, recolhidas a diferentes tempos de reacção, durante a síntese dos nanocompósitos TiO ₂ /Ag ₂ S.	116
Figura 3-22 Espectros electrónicos de soluções aquosas de fenol (0.2 mM) contendo o nanocompósito TiO ₂ /Ag ₂ S, para diferentes tempos de irradiação com uma lâmpada de 450 W de mercúrio (pressão média): a) 0h, b) 30 min, c) 60 min, d) 75 min, e) 90 min e f) 120 min.	118
Figura 3-23 Concentração relativa de compostos fenólicos em função do tempo de reacção fotocatalizada pelo TiO ₂ (▲) e pelo nanocompósito TiO ₂ /Ag ₂ S (◆).	119
Figura 3-24 Imagens de SEM dos nanocompósitos: A) celulose, B) celulose/TiO ₂ , C) celulose/TiO ₂ /Ag ₂ S e D) celulose/TiO ₂ /Au ₂ S.	120

Figura 3-25 Espectros de reflectância difusa dos nanocompósitos de celulose/TiO ₂ /sulfuretos de metais nobres: Au ₂ S e Ag ₂ S.	121
Figura 4-1 Esquema de preparação de filmes finos por LbL ^[4]	130
Figura 4-2 Fórmulas estruturais de PE utilizados (em solução aquosa) em processos LbL.	130
Figura 4-3 Estrutura do composto Cd[N(SeP ⁱ Pr ₂) ₂] ₂ (R=Propil) ^[24]	132
Figura 4-4 Espectro óptico da solução de nanopartículas de CdSe/TOPO, em tolueno.	132
Figura 4-5 Espectros de absorção no UV/vis dos ciclos de deposição PAH/(CdSe/TOPO) (n _f =9) e traçado do gráfico da absorvância a 515 nm em função do número de ciclos de deposição.	134
Figura 4-6 Imagens de AFM do filme LbL nanoestruturado obtido após o 1º ciclo de deposição PAH/(CdSe/TOPO).	136
Figura 4-7 Espectro óptico da solução de nanopartículas de CdS/TOPO, em tolueno.	137
Figura 4-8 Espectros de absorção no UV-vis dos ciclos de deposição das nanopartículas de CdS/TOPO (n _f =5) e traçado da absorvância a 455 nm em função do número de ciclos de deposição.	138
Figura 4-9 Imagens de AFM do filme LbL nanoestruturado de CdS/TOPO.	139
Figura 4-10 Imagem de SEM do filme LbL nanoestruturado de CdS/TOPO.	140
Figura 4-11 Espectro de fotoluminescência do filme LbL nanoestruturado de CdS/TOPO.	140
Figura 4-12 Difractograma de raios X de pós das nanopartículas de Bi ₂ S ₃ (a tracejado representam-se as difracções da fase de Bi ₂ S ₃ - <i>bismuthinite</i> , ficha ICDDPDF4 n° 01-089-8963.	142
Figura 4-13 Imagem de TEM das nanofibras de Bi ₂ S ₃ /SiO ₂	143
Figura 4-14 Espectro óptico das nanopartículas de Bi ₂ S ₃ e de Bi ₂ S ₃ /SiO ₂ , em etanol.	143
Figura 4-15 Espectros de absorção no UV/vis dos ciclos de deposição das nanopartículas de Bi ₂ S ₃ /SiO ₂ (n _f =5) e traçado da absorvância a 641 nm em função do número de ciclos de deposição.	145
Figura 4-16 Imagens de AFM do filme LbL nanoestruturado de (Bi ₂ S ₃ /SiO ₂).	146
Figura 4-17 Imagem de SEM do filme LbL nanoestruturado de Bi ₂ S ₃ /SiO ₂	147
Figura 4-18 Esquema do ciclo de deposição utilizado na construção do filme LbL nanoestruturado de (Bi ₂ S ₃ /SiO ₂)/(CdS/TOPO).	148
Figura 4-19 Espectros de absorção no UV-vis das camadas de deposição das nanopartículas de (Bi ₂ S ₃ /SiO ₂) e de (CdS/TOPO) (n _f =7) e traçado da absorção a 455 e a 641 nm em função do número de camadas.	149
Figura 4-20 Espectros de fotoluminescência dos filmes de CdS/TOPO, Bi ₂ S ₃ /SiO ₂ e (Bi ₂ S ₃ /SiO ₂)/(CdS/TOPO).	150
Figura 4-21 Imagens de AFM do filme LbL nanoestruturado de (Bi ₂ S ₃ /SiO ₂)/(CdS/TOPO).	151
Figura 4-22 Imagem de SEM do filme LbL nanoestruturado de (Bi ₂ S ₃ /SiO ₂)/(CdS/TOPO).	151
Figura 5-1 Imagem de uma concha onde é visível a camada de nacre.	159
Figura 5-2 Classificação dos nanocompósitos híbridos segundo Sanches et al. ^[19]	162
Figura 5-3 Imagens das garrafas comercializadas pela marca Spiegelau e varias peças de vidro corado com um corante orgânico ^[1]	164
Figura 5-4 Esquema representativo da formação de di-ureasils. Dependendo do peso molecular do polímero orgânico (Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001) obtemos também diferentes di-	

ureiasils: U(600), U(900) e U(2000). O que varia na estrutura dos polímeros é o número de grupos (OCH ₂ CH ₂), sendo a+b=2.5 e b=8.5/15.5/40.5 ^[51]	167
Figura 5-5 Imagens de TEM: A) das nanopartículas de CdSe/OL_150d e B) das nanopartículas de CdSe/ZnSd. C) Imagem de HRTEM de uma única nanopartícula de CdSe/ZnS.....	174
Figura 5-6 Histograma da distribuição de tamanhos para as nanopartículas de (A) CdSe/OL_150d e (B) CdSe/ZnS_d.....	175
Figura 5-7 Espectro de XPS da amostra nanocristalina de CdSe/OL_150d.....	176
Figura 5-8 Espectro de XPS da amostra nanocristalina de CdSe/ZnS_d.....	176
Figura 5-9 Difractogramas de raios X de pós das amostras de A) CdSe/OL_150d e B) CdSe/ZnS_d. A tracejado representam-se as difracções associadas à fase cúbica de ZnS (ficha ICDDPDF4 n° 01-079-0043), à fase <i>hexagonal</i> de ZnS (ficha ICDDPDF n° 01-080-0007) e à fase hexagonal do CdSe (ficha ICDDPDF n° 00-008-0459).....	177
Figura 5-10 I) Espectros ópticos e II) espectros de emissão (300 K) das nanopartículas de (a) CdSe/OL/APS e (b) CdSe/ZnS/APS, registados antes do tratamento com com APS.....	178
Figura 5-11 Amostras de nanocompósitos híbridos de di-ureiasils: A) sob atmosfera de amónia e B) amostras finais: U-600A, U/(CdS/TOPO), U/(CdSe/TOPO_130), U/(CdSe/TOPO_150), U/(CdSe/TOPO_180).....	179
Figura 5-12 Espectros ópticos dos di-ureiasils dopados com nanopartículas A) U/(CdS/TOPO) e B) a) U/(CdSe/TOPO_130), U/(CdSe/TOPO_150), U/(CdSe/TOPO_180). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas dispersas em THF.....	180
Figura 5-13 Espectros ópticos dos di-ureiasils (método B) dopados com nanopartículas de CdSe/OL (método II) e preparados a várias temperaturas: a) U/(CdSe/OL_140), b) U/(CdSe/OL_180), c) U/(CdSe/OL_210) e d) U/(CdSe/OL_250). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais.....	181
Figura 5-14 Espectros ópticos dos di-ureiasils (método C) dopados com nanopartículas de CdSe sintetizadas a 180 °C e passivadas com diferentes moléculas orgânicas (método II): a) U/(CdSe/OL_180b), b) U/(CdSe/ODA_180b), c) U/(CdSe/TOPO_180b). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais.....	182
Figura 5-15 Espectros ópticos dos di-ureiasils dopados com nanopartículas de CdSe/OL sintetizadas a diferentes temperaturas: a) U/(CdSe/OL_150c), b) U/(CdSe/OL_180c), c) U/(CdSe/OL_210c) e d) U/(CdSe/OL_250c). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais.....	183
Figura 5-16 Espectros de emissão da amostra de U-600C (a 300 K), e das amostras híbridas U/(CdSe/OL_150c) (a 300 K) e U/(CdSe/OL_250c) (a 300 e a 14 K).....	184
Figura 5-17 Espectros de excitação (300 K) da amostra de U-600C, e das amostras híbridas U/(CdSe/OL_150c) e U/(CdSe/OL_250c).....	186
Figura 5-18 Espectros ópticos dos di-ureiasils (A) U/(CdSe/OL_150d) e (B) U/(CdSe/ZnS_d) . As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais.....	187

Figura 5-19 Espectros de emissão (a 300 K) das amostras U/(CdSe/OL_150d) e U/(CdSe/ZnS_d) excitadas a diferentes comprimentos de onda.	188
Figura 5-20 Espectros ópticos dos di-ureiasils U/(CdSe/OL/APS) e U/(CdSe/ZnS/APS). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais tratadas dom APS e dispersas em etanol.	190
Figura 5-21 Imagens de AFM (A) da amostra U-600A e (B) da amostra U/(CdSe/ZnS/APS).	191
Figura 5-22 Imagem de TEM da amostra nanocompósita híbrida U/(CdSe/ZnS/APS).	192
Figura 5-23 Fotografias do nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS/APS) sob luz visível e sob luz UV.	192
Figura 5-24 Estudo de fotoluminescência (300 K) da amostras U-600A: A) espectros de emissão e B) espectros de excitação.	193
Figura 5-25 Espectros de emissão (300 K) das nanocompósitos híbridos U/(CdSe/OL/APS)e U/(CdSe/ZnS/APS) excitados a diferentes comprimentos de onda.	193
Figura 5-26 Espectros de excitação (300 K) das amostras A) U/(CdSe/OL/APS)e B) U/(CdSe/ZnS/APS) monitorizados a vários comprimentos de onda. Os espectros de excitação das nanopartículas iniciais encontram-se a tracejado: A) CdSe/OL/APS ($\lambda_{exc}= 520$ nm) e B) CdSe/ZnS/APS ($\lambda_{exc}= 576$ nm). ...	195
Figura 5-27 Espectro de emissão resolvido no tempo para o nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS/APS).	196

Índice de tabelas

Tabela 1-1 Exemplos de aplicações de nanomateriais ^[36]	18
Tabela 2-1 Análise elementar dos complexos de zinco utilizados como precursores (valores teóricos dentro de parêntesis).	44
Tabela 2-2 Aminas utilizadas na decomposição do complexo [Zn(dtc) ₂] na presença de esferas submicrométricas de SiO ₂	47
Tabela 2-3 Análise elementar dos complexos de Bi (III) utilizados como precursores unimoleculares (valores teóricos dentro de parêntesis).	62
Tabela 2-4 Análise elementar dos complexos de Pb (II) utilizados como precursores unimoleculares (valores teóricos dentro de parêntesis).	65
Tabela 2-5 Análise elementar dos complexos intermediários de zinco com a <i>en</i> e a <i>1,2-dap</i> (valores teóricos dentro de parêntesis).	77
Tabela 2-6 Frequências (em cm ⁻¹) relativas à espectroscopia vibracional de infravermelho dos reagentes e dos compostos intermediários de Zn preparados (mf: muito forte, f: forte, m:médio, fr: fraco, mfr: muito fraco).	77
Tabela 4-1 Dados físicos para os semicondutores CdSe e CdS ^[27-29]	134
Tabela 5-1 Descrição das amostras preparadas de di-ureiasils (U-600) dopados com nanopartículas semicondutoras.	171

Tabela 5-2 Tamanho médio das nanopartículas de CdS e CdSe utilizadas na preparação dos nanocompósitos híbridos de di-ureiasils.....**172**

Abreviaturas

ΔE	Desvio relativamente ao valor de E_g do material macrocristalino
1,2-dap	1,2-diaminopropano
1,7-dah	1,7-diaminoheptano
AFM	Microscopia de força atómica
APS	3-Aminopropil trimetoxissilano
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CBD	Deposição em banho químico (do inglês <i>chemical bath deposition</i>)
CNT	Nanotubo de carbono (do inglês <i>carbon nanotube</i>)
dea	Dietilamina
deta	Dietilenotriamina
DRX	Difracção de raios X de pós
dte	Ião dietilditiocarbamato
E	Energia do hiato óptico
e	Carga do electrão
E_{bulk}	Energia do hiato óptico do material macrocristalino (bulk)
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (do inglês <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
E_g	Hiato óptico
en	Etilenodiamina
Et	Grupo etilo
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier
h	Constante de Planck
HDA	Hexadecilamina
HRTEM	Alta resolução em microscopia electrónica de transmissão
ⁱ Bu	Grupo <i>iso</i> -butilo
ICPTES	3-isocianatopropiltrióxissilano
IF	Fulereno inorgânico (do inglês <i>inorganic fullerene</i>)
IV	Infra-vermelho

Abreviaturas

Jeffamine- ED600	O,O'-Bis(2-aminopropil) polipropileno glicol- <i>block</i> -polietileno glicol- <i>block</i> -polipropileno glicol 500
KM	Kubelka Munk
M	Metal
Me	Grupo metilo
m_e	Massa do electrão
m_e^*	Massa efectiva do electrão
Método LB	Método de Langmuir–Blodgett
Método LbL	Método camada a camada (do inglês layer-by-layer)
m_n^*	Massa efectiva da lacuna
MPS	3-Mercaptopropil trimetoxissilano
ⁿ Bu	Grupo <i>n</i> -butilo
ⁿ Hex	Grupo <i>n</i> -hexilo
NP	Nanopartícula
NPSC	Nanopartículas semiconductoras
ODA	Octadecilamina
OL	Oleilamina
PAH	Poli-(hidrocloro de alilamina)
PDADMAC	Poli-(cloreto de dialildimetilamonio)
PE	Polieletrólito
ph	Grupo fenilo
PL	Fotoluminescência
PSS	Poli-(estirenosulfunado de sódio)
QDs	Pontos quânticos (do inglês Quantum Dots)
R	Raio da nanopartícula
RMN ¹³ C	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Carbono 13
RMN ¹ H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Protão 1
SC	Semicondutores
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
Spin coating	Revestimento por rotação
STM	Microscopia de efeito de túnel (do inglês scanning tunneling microscopy)

T	Temperatura
t	Tempo
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
TEOS	Tetraetil-ortossilicato
teta	Trietilenotetramina
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês thermogravimetric analysis)
THF	Tetrahidrofurano
TOP	Trioctilfosfina
TOPO	Óxido de trioctilfosfina
u.a.	Unidades arbitrárias
UV-vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de raios X
ϵ	Permitividade
ϵ_0	Permitividade do vazio
λ	Comprimento de onda
τ	Tamanho do cristal

1 Introdução geral

1	Introdução geral.....	1
1.1	<i>Os nanomateriais</i>	<i>7</i>
1.2	<i>Construção de estruturas organizadas.....</i>	<i>15</i>
1.3	<i>Aplicações dos nanomateriais</i>	<i>17</i>
1.4	<i>Os nanocompósitos</i>	<i>19</i>
1.5	<i>Enquadramento e objectivos deste trabalho</i>	<i>22</i>
1.6	<i>Bibliografia</i>	<i>24</i>

“We’ve got to learn how to build machines, materials, and devices with the ultimate finesse that life has always used: atom by atom, on the same nanometer scale as the machinery in living cells.”

Richard Smalley

Prémio Nobel da Química, 1995

A Nanociência e a Nanotecnologia referem-se à síntese, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados no fabrico de novos dispositivos. Os nanomateriais são caracterizados por apresentarem uma dimensão na escala nanométrica (1-100 nm) e exibirem propriedades distintas dos materiais macrocristalinos (convencionais). A importância deste tipo de tecnologia foi pela primeira vez realçada pelo físico Richard Feynman na sua palestra de 1957 intitulada “ There’s Plenty of Room at the Bottom”. Feynman antecipa que a manipulação de átomos e moléculas individuais pode ser desenvolvido, desde que se usem instrumentos específicos para esse fim. O objectivo subjacente à Nanotecnologia é a miniaturização de dispositivos no sentido de se obter um melhor desempenho. Um dos objectivos é ultrapassar a lei de Moore que diz que, usando a tecnologia comercial, o tamanho de um dispositivo microelectrónico tem diminuído de tamanho para metade, de quatro em quatro anos. De acordo com Whitesides, em 2020, o tamanho destes dispositivos estarão na escala nanométrica e poderemos guardar a informação de 1000 CDs num relógio de pulso ^[1,2]:

“... with nanodevices, ... you could put all the information needed for some major fraction of your life (the equivalent of 1000 CDs) on your wristwatch. It’s one of those ideas that shifts the notion of how a life should be led.”

George Whitesides

Professor de Química na Universidade de Harvard, 1998

São duas as principais estratégias usadas em Nanotecnologia no fabrico de nanomateriais. A aproximação de *baixo para cima* “bottom-up” em que os materiais e os dispositivos são construídos a partir do agrupamento de componentes moleculares ou atômicos; e a aproximação de cima para baixo “top-down” em que a construção destas entidades é efectuada por desbaste de materiais macroscópicos.

A Nanotecnologia é um campo interdisciplinar que envolve cientistas que trabalham na interface da química, física, biologia molecular, medicina, engenharia e ciências de materiais e nos últimos anos surgiram revistas internacionais dedicadas exclusivamente a este tópico: *Nanotechnology* (1990), *Journal of Nanoparticles Research* (1999), *Nano Letters* (2001), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2001), *Small* (2005), entre outros.

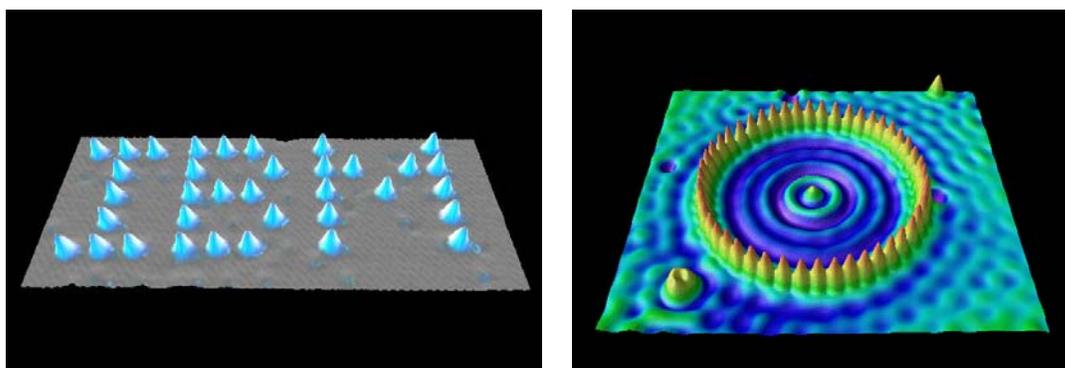


Figura 1-1 Imagens de STM de átomos de Xe numa superfície de Ni (110) a formar a sigla IBM e o cercado quântico: círculo composto por átomos de Fe numa superfície de Cu (111).

Nos últimos anos a Nanociência e Nanotecnologia têm crescido de uma forma espantosa devido às novas estratégias de síntese e às novas ferramentas de caracterização e manipulação de nanomateriais. Existem muitos exemplos que demonstram o que se alcançou nesta área. Algumas imagens, de STM já familiares são exemplos deste avanço: 35 átomos de Xe numa superfície de Ni (110) constroem a sigla IBM ^[3] e o cercado quântico (48 átomos de Fe numa superfície de Cu (111) compõem um círculo de 7.3 nm)

(Figura 1-1). Foram também descobertos novos métodos de preparação de nanopartículas, nanotubos, nanofios e dos seus agrupamentos (*assemblies*). Além dos nanotubos de carbono, foram sintetizados nanotubos e nanofios de outros materiais inorgânicos (Figura 1-2) ^[4-7], para além de super-estruturas organizadas de nanopartículas cristalinas de metais e de semicondutores ^[8-10].

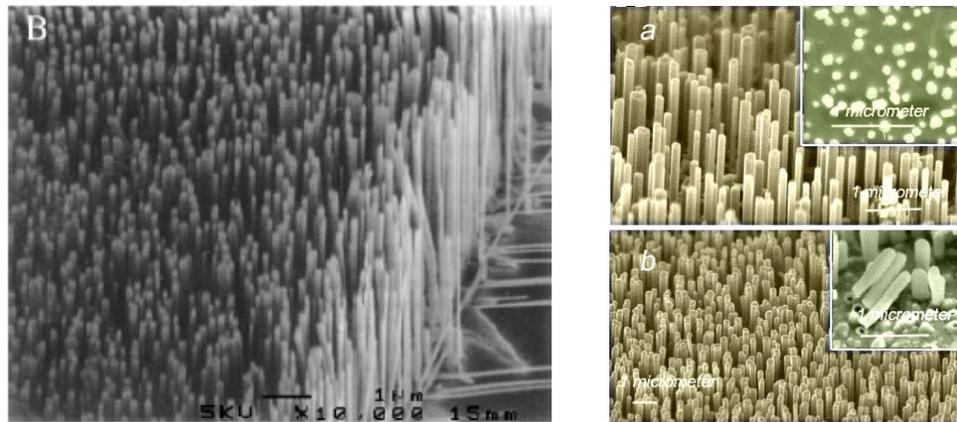


Figura 1-2 Imagem de SEM de nanofios de ZnO numa superfície de Al (100) (imagem da esquerda) e nanotubos de GaN (imagem de baixo da direita) que tiveram como molde nanofios de ZnO (imagem de cima à direita) ^[4,5].

As propriedades eléctricas, ópticas e magnéticas dependentes do tamanho dos semicondutores, dos metais e de outras nanoestruturas começam agora a ser compreendidas em detalhe. Além das técnicas de microscopias, cristalografia e espectroscopias já estabelecidas, surgem nos anos 80 instrumentos com as capacidades que Feynman havia descrito. Estes instrumentos incluem a microscopia de efeito de túnel, a microscopia de força atómica (AFM) e a microscopia de campo próximo (near-field microscopy) providenciando os olhos e os dedos necessários à caracterização e manipulação de nanoestruturas. Num plano paralelo foram desenvolvidos computadores com uma elevada capacidade, permitindo a realização de simulações sofisticadas relacionadas com o comportamento dos nanomateriais ^[11,12].

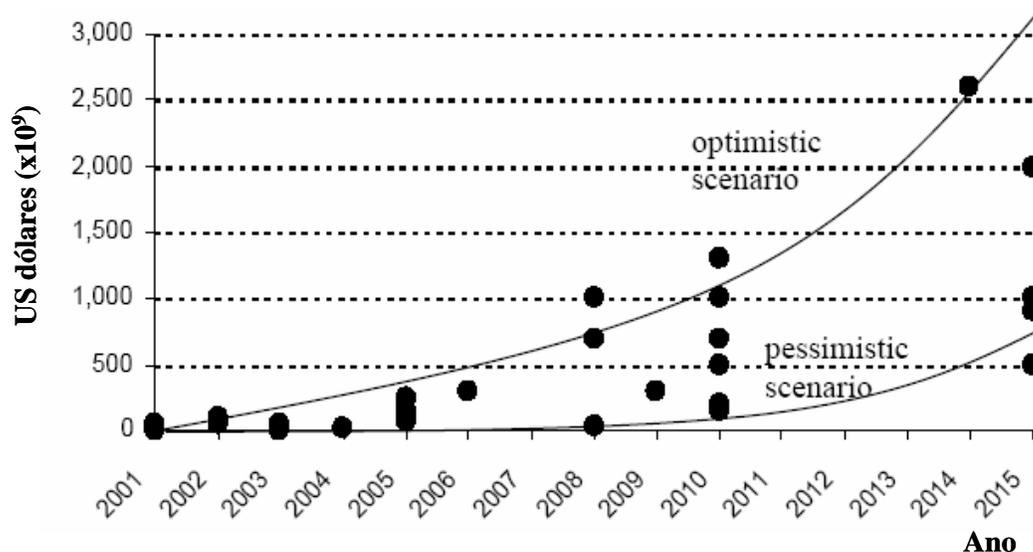


Figura 1-3 Previsões do mercado mundial para produtos de base nanotecnológica [14].

Nem tudo na Nanotecnologia é verdadeiramente novo. Várias tecnologias, como por exemplo a catálise heterogênea e a fotografia, envolvem processos que ocorrem à escala nanométrica. No entanto, a capacidade de sintetizar, organizar e “fazer à medida” materiais nanoestruturados é de origem recente. Surge uma nova química com a síntese e utilização de nanopartículas, nanofios e de outras nanoestruturas. Os objetivos básicos da ciência e tecnologia dos nanomateriais são: a síntese de nanopartículas e nanoestruturas com as propriedades desejadas; a exploração de nanodispositivos; a criação de uma nova classe de materiais de elevado desempenho; interligar a nanociência com a electrónica molecular e a biologia; e melhorar as técnicas já existentes e criar novas técnicas para a investigação das nanoestruturas.

Além da importância científica, há que considerar o impacto económico da nanotecnologia. O Deutsch Bank estimou que o mercado mundial em 2001 fosse 54×10^9 (US) e que em 2010 seria 220×10^9 (US) [13]. Deste valor foi determinado que 65% surgiria das áreas das nanopartículas e dos filmes ultrafinos. Um relatório da Comissão Europeia e da unidade “Nano S&T - Convergent Science and Technologies” prevê um crescimento do mercado para os produtos nanotecnológicos principalmente a partir de 2001 (Figura 1-3) [14].

1.1 Os nanomateriais

O Homem tem tirado partido das vantagens dos nanomateriais desde há muito tempo. Os artefactos romanos de vidro (por exemplo a famosa taça Lycurgus localizada no British Museum em Londres (Figura 1-4) contém nanopartículas metálicas que lhe conferem bonitas cores. Por outro lado, desde os tempos medievais que as nanopartículas metálicas são utilizadas para colorir vitrais e outros materiais de vidro das catedrais. O vidro de cor rubi é conseguido pela presença de nanopartículas de ouro que conferem ao vitral uma coloração vermelha característica (Figura 1-4). Na actualidade os nanomateriais têm um importante papel em muitas indústrias: partículas de negro de carbono (com aproximadamente 30 nm) tornam os pneus resistentes ao desgaste; são utilizados nanomateriais fosforescentes em ecrãs policromáticos de LCD (Liquid Crystal Display) e CRT (Cathode Ray Tube); são utilizados pós nanométricos de sílica e alumina para polir pastilhas de silício; nanopartículas de óxido de ferro criam o material magnético usado nas disquetes e nas cassetes de áudio/vídeo; são utilizadas nanopartículas de óxido de zinco ou de titânia em protectores solares para bloquearem os raios UV solares; nanopartículas de platina são cruciais no desempenho dos conversores catalíticos. Muitos outros nanomateriais como os nanotubos de carbono, fulerenos e nanopartículas de semicondutores emergiram recentemente e muitos outros estão actualmente a ser desenvolvidos.



Figura 1-4 Fotografia da taça Lycurgus e fotografia de um vitral medieval onde em ambos os casos os tons de vermelho se devem à presença de nanopartículas de ouro dispersas no vidro.

As propriedades físico-químicas das nanoestruturas são distintas tanto das dos átomos (ou moléculas) como das dos materiais macrocristalinos de composição química idêntica. Estas diferenças entre os nanomateriais, as moléculas e os materiais de fase condensada residem nas diferentes formas estruturais, nas alterações de fase, de energia, de estrutura electrónica e de reactividade química destes sistemas finitos e dos seus agrupamentos. Alguns dos assuntos mais interessantes em Nanociência estão precisamente relacionados com os efeitos de tamanho e morfologia e às respostas a excitações electrónicas e ópticas externas das nanopartículas isoladas ou organizadas em estruturas.

No caso de um nanocristal inorgânico composto por alguns milhares de átomos podemos prever que a sua reactividade química seja superior à do material macrocristalino. O número de átomos à superfície é no caso do nanocristal uma fracção significativa do número total de átomos e portanto teremos uma grande influência da superfície nas propriedades finais do nanocristal.

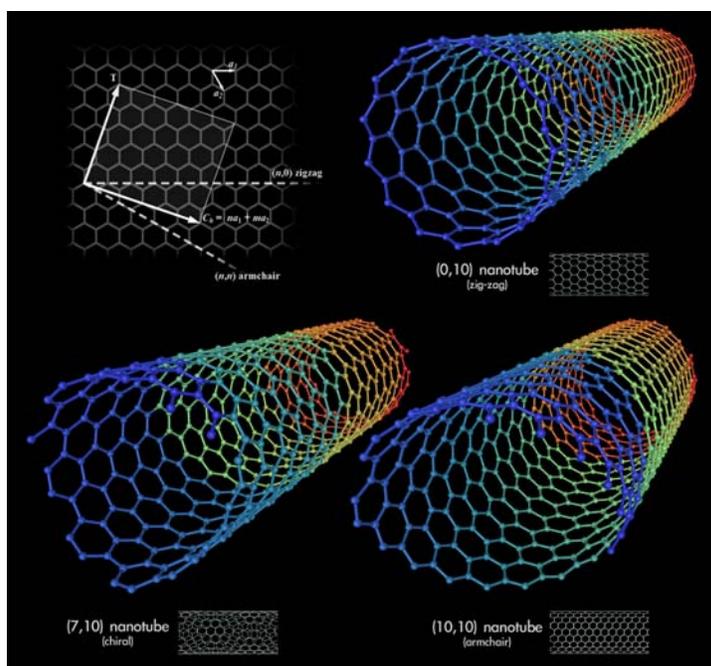


Figura 1-5 Esquema dos três tipos de CNT, dependendo de como a folha de grafeno se enrola ^[15].

Um nanotubo de carbono (CNT) pode ser visualizado como uma folha de grafite (grafeno) enrolada de modo a que os átomos de carbono de uma das extremidades estão ligados covalentemente aos átomos de carbono da outra extremidade (Figura 1-5) ^[15]. Os CNT são quimicamente estáveis pois as bandas de valência, de todos os átomos de carbono, estão cheias. São também bons condutores pois os electrões podem mover-se livremente por estas pequenas estruturas cilíndricas. Verificamos que realmente as nanoestruturas têm propriedades distintas dos materiais macrocristalinos e das dos seus componentes atômicos. Desde a descoberta dos CNT em 1991 por Iijima ^[16] que existe um grande interesse na preparação de nanotubos de natureza distinta, tendo sido já preparados nanotubos de calcogenetos metálicos: MoS₂, WS₂, MoSe₂ e NbS₂, recorrendo a vários métodos ^[17,18]. Estes materiais, que usualmente apresentam morfologia em placas, podem ser sintetizados sob a forma de nanotubos ou nanoesferas (Figura 1-6) ^[19]. Estes últimos, devido à sua semelhança com os fulerenos (derivados do C₆₀) são usualmente designados por fulerenos inorgânicos (IF).

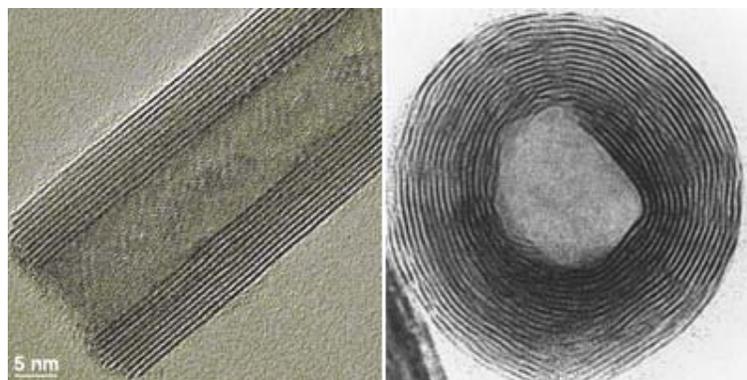


Figura 1-6 Imagens de TEM de um nanotubo de WS₂ e de um IF de WS₂ ^[19].

Outras propriedades específicas dos materiais nanocristalinos estão relacionadas com as propriedades de confinamento dos transportadores de carga (electrões e lacunas) às dimensões do nanocristal ^[20]. Este efeito de confinamento tem sido especialmente investigado em semicondutores. Na Figura 1-7 mostra-se esquematicamente a densidade

de estados electrónicos para os metais e semicondutores macrocristalinos e nanocristalinos [1,11]. Esta figura evidencia que a estrutura electrónica dos semicondutores é alterada pela variação do tamanho de partícula. Para além disso surgem também alterações significativas noutras propriedades como por exemplo a temperatura de fusão. A Figura 1-8 mostra esquematicamente como varia a estrutura electrónica de um semiconductor nanocristalino com a variação do tamanho de partícula.

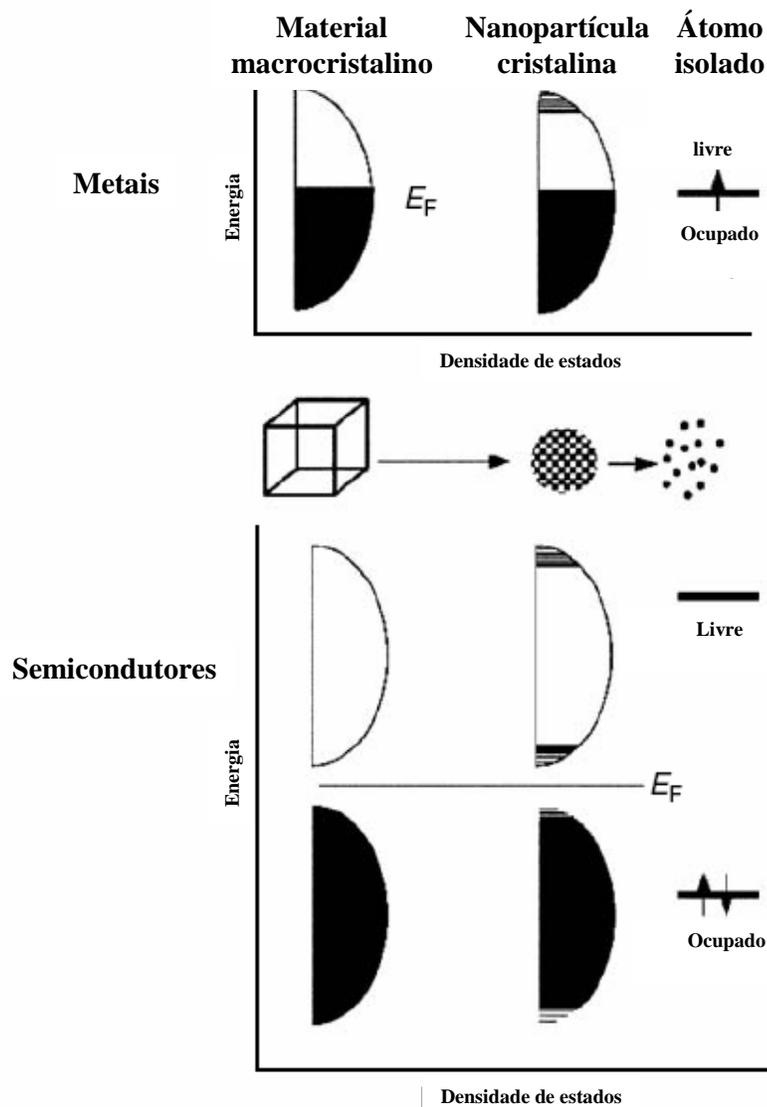


Figura 1-7 Densidade de estados para os metais e semicondutores: macrocristalinos, nanocristalinos e átomos isolados [1].

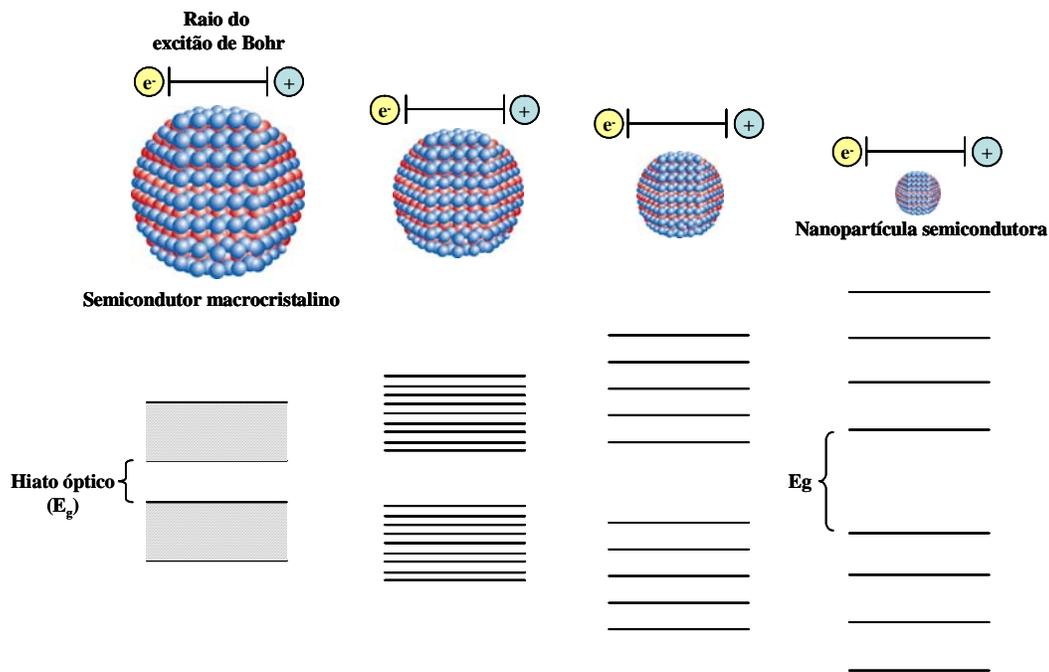


Figura 1-8 Representação esquemática do diagrama de bandas de um semiconductor com a diminuição do tamanho de partícula.

Ao contrário do que acontece num semiconductor macrocristalino, em que os níveis de energia formam uma banda, num nanocristal de pequenas dimensões, os níveis de energia são discretos. Isto acontece devido ao confinamento da função de onda do electrão às dimensões físicas da partícula ^[1]. Este fenómeno é conhecido por confinamento quântico e por essa razão estes nanocristais são frequentemente denominados por pontos quânticos (*quantum dots*) ^[21,22]. Por esta razão, um nanocristal pode ser um mau condutor enquanto o material macrocristalino é bom condutor ou um nanocristal pode ser paramagnético enquanto o mesmo material macrocristalino é ferromagnético. No caso dos semicondutores, além de haver uma separação dos níveis de energia, o hiato óptico aumenta devido a efeitos de confinamento quântico. Este aumento do hiato óptico traduz-se num deslocamento para maiores energias da banda de absorção do semiconductor (Figura 1-9).

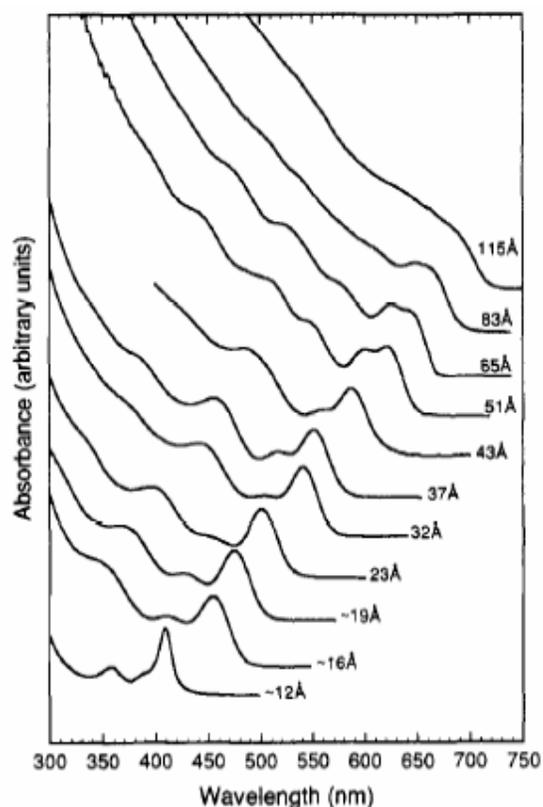


Figura 1-9 Espectros ópticos de nanocristais de CdSe de diferentes tamanhos dispersos em hexano ^[22].

No semiconductor macrocristalino o raio de Bohr do electrão livre é determinado pela extensão da função de onda do electrão, na banda de condução, e da lacuna, na banda de valência. No caso dos semicondutores II/VI este valor é da ordem dos nanómetros (por exemplo 3 nm para o CdS e 5 nm para o CdSe). À medida que o tamanho de partícula diminui, e se torna da ordem de grandeza do raio do excitão de Bohr, estas funções de onda ficam confinadas aos limites do nanocristal e a energia cinética dos transportadores de carga (electrão/lacuna) aumenta. Esta é a razão pela qual há um desvio para maiores energias da banda de absorção de um semiconductor com a diminuição do tamanho de partícula ^[23,24]. Neste caso a interação tipo Coulomb, entre os transportadores de carga que constituem o excitão, não pode ser negligenciada pois encontra-se confinado espacialmente pelas dimensões da nanopartícula.

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}$$

Equação 1-1

Considerando o modelo da partícula na caixa, Brus deduziu uma equação (Equação 1-1) que relaciona o hiato óptico do semiconductor com as dimensões da partícula nanocristalina [25]. Esta equação relaciona o desvio do hiato óptico relativamente ao do material macrocristalino (ΔE) com o raio da nanopartícula (R) tendo em consideração a massa efectiva da lacuna (m_h) e do electrão (m_e), a permitividade (ϵ), a carga elementar (e) e a constante de Planck (\hbar).

A Equação 1-1, apesar de resultar de um modelo simples, permite adquirir um conhecimento qualitativo do efeito do confinamento quântico em nanopartículas cristalinas consideradas aproximadamente esféricas. Na realidade, embora com restrições, possibilita a determinação aproximada das dimensões da nanopartícula a partir do seu espectro óptico.



Aumento do tamanho da partícula

Figura 1-10 Nanopartículas de CdSe dispersas em tolueno.

Em alguns semicondutores, como por exemplo o CdSe, a diminuição do tamanho médio de partícula e consequente aumento do hiato óptico é evidente por observação do seu espectro óptico (Figura 1-9) e também pela cor apresentada pelas amostras (Figura 1-10). Enquanto o CdSe macrocristalino apresenta uma cor acastanhada a mesma fase nanocristalina poderá apresentar uma cor que varia do castanho ao amarelo, com a diminuição do tamanho de partícula.

Como as propriedades dos nanocristais dependem do seu tamanho é essencial um bom controlo dos parâmetros reaccionais de forma à obtenção de uma distribuição de tamanhos o mais estreita possível. Quando este objectivo não é alcançado na síntese, é usual recorrer-se a métodos pós-síntese, como a ultra-centrifugação, para se obter amostras “monodispersas”.

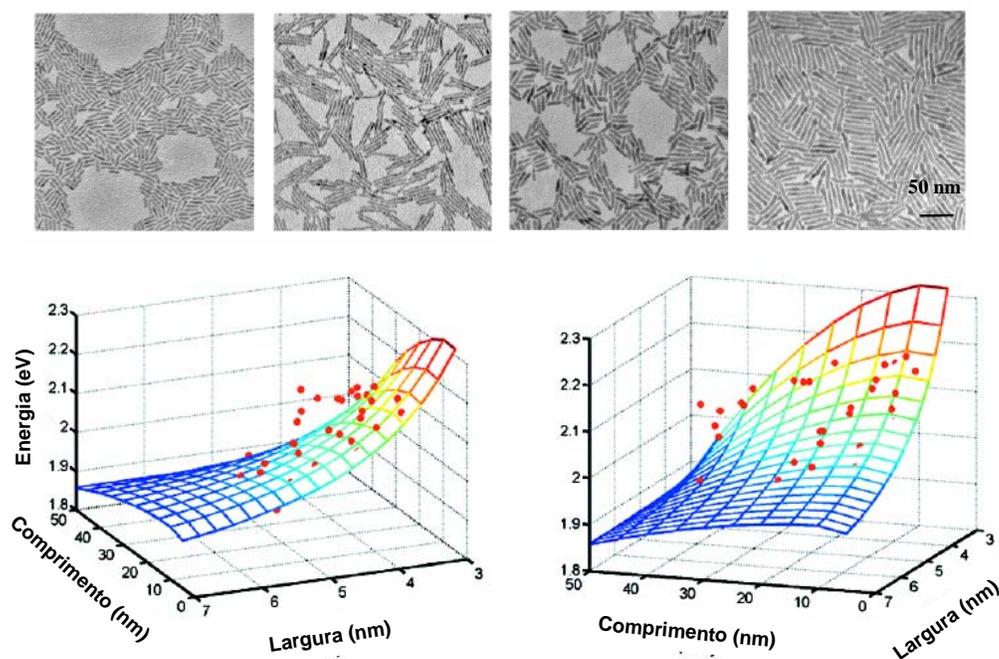


Figura 1-11 Imagens de TEM e representação da dependencia dos hiatos ópticos de nanobastonetes de CdSe com as dimensões comprimento e largura ^[26].

As nanopartículas semicondutoras, usualmente esferóides (quantum dots), podem apresentar também morfologia em bastonete (quantum rods). Para o caso de nanobastonetes de CdSe, verificou-se que o hiato óptico depende essencialmente de efeitos de confinamento lateral, mesmo que as partículas sejam muito longas (Figura 1-11)^[26].

1.2 Construção de estruturas organizadas

Muitas vezes os nanomateriais são utilizados na construção de estruturas organizadas para a obtenção de vários materiais funcionais. Neste contexto, surge o conceito de auto-montagem ou auto-construção (do inglês *self-assembly*) como uma estratégia envolvendo metodologias para que as nanopartículas se organizem em estruturas funcionais (Figura 1-12). De acordo com Stephen O'Brien as nanopartículas são como peças de Lego que se podem agrupar, dependendo da sua morfologia e tamanho, formando super-estruturas mais complexas^[27]:

"You can think of nanocrystals as building blocks like the toy Lego, in which a larger structure can be assembled by locking in the pieces according to their shape and the way they prefer to join to each other. Except all of this is on an incredibly small length scale – billionths of a meter."

Stephen O'Brien

Professor de Física aplicada no MRSEC de Columbia, 2006

Alguns dos métodos muito usados para a construção de estruturas organizadas são: a cristalização coloidal^[8-10, 28, 29], a manipulação LB (Langmuir-Blodgett)^[30-32] e a deposição LbL (layer by layer)^[33-35]. Para a construção destas nanoestruturas organizadas a partir de nanocristais, estes têm de obedecer a alguns requisitos, nomeadamente possuírem um elevado grau de monodispersidade, uma passivação superficial eficiente e terem uma estabilidade química elevada.

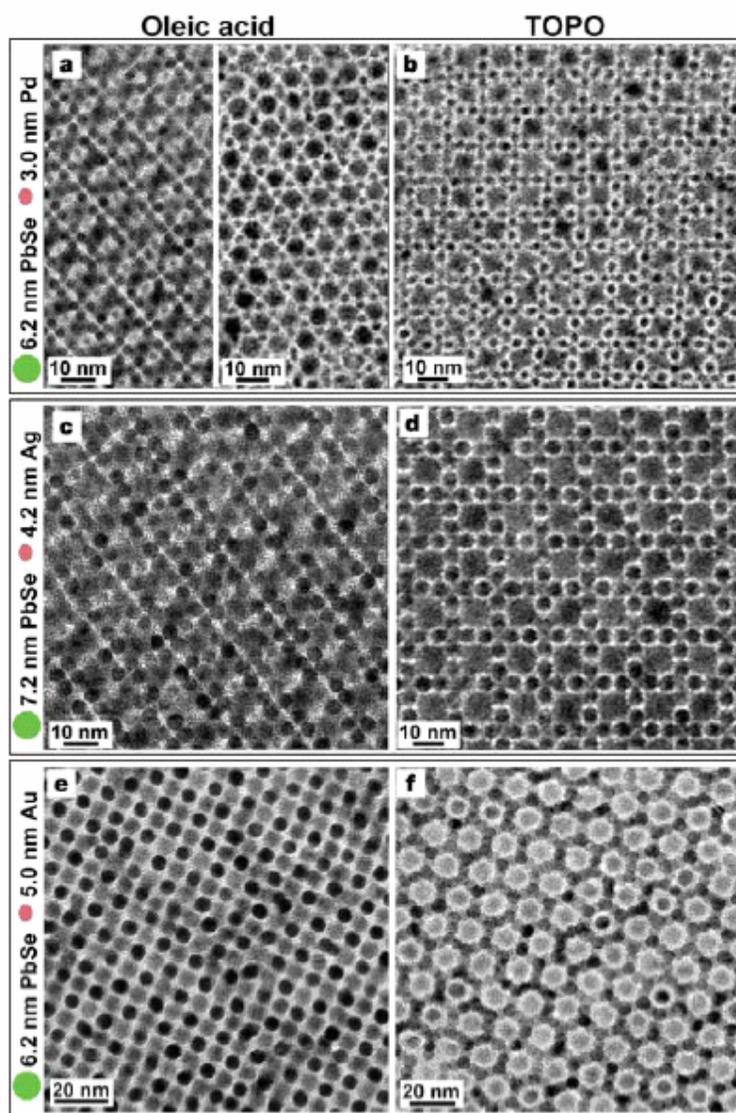


Figura 1-12 Imagens de TEM de super-estruturas binárias obtidas por processos de auto-construção [28].

Como já se referiu, surgiram novas técnicas de controlo e investigação de nanoestruturas que possibilitaram o seu manuseamento e caracterização. Além de se explorarem as técnicas convencionais, por exemplo dos microscópios electrónicos e dos métodos espectroscópicos e de difracção, surgem os microscópios de sonda que permitem, em tempo real, manipular as nanoestruturas. Foram também desenvolvidos nanomanipuladores para operarem nos microscópios electrónicos de varrimento e transmissão. Actualmente

são também utilizadas tesouras ópticas para segurar e movimentar estruturas nanométricas ^[1,24].

A construção de estruturas atómicas bem definidas pode ser conseguida pela manipulação dos átomos com uma ponteira de um microscópio de força atómica (Figura 1-1). O uso da microscopia de varrimento de sonda combinada com a microscopia electrónica de transmissão de alta resolução permite a obtenção de imagens directas da estrutura e o estudo das suas propriedades. A microscopia de varrimento por efeito de túnel e a microscopia de força atómica de condução, quando utilizadas na caracterização de nanoestruturas, permitem obter informação sobre a estrutura electrónica e as propriedades associadas a esta. A utilização do microscópio de força atómica magnético permite a obtenção de um mapa dos domínios magnéticos ^[1,11,20,23].

1.3 Aplicações dos nanomateriais

Como os nanomateriais possuem propriedades químicas, físicas e mecânicas únicas podem ser utilizados nas mais variadas aplicações: como catalisadores, conversores de energia, como ímans, como sensores, em aplicações médicas, em biomarcadores e em aparelhos electro-crómicos. A Tabela 1-1 sumaria algumas aplicações de nanomateriais ^[36].

Tabela 1-1 Exemplos de aplicações de nanomateriais [36].

Propriedades e/ou funcionalidades	Aplicações
Ópticas	<ul style="list-style-type: none">- Revestimentos anti-reflexos- Controlo do índice de refração de superfícies- Sensores ópticos para o diagnóstico de cancro- Protectores solares contendo nanopartículas inorgânicas
Magnéticas	<ul style="list-style-type: none">- Aumento das capacidades de memória- Nanopartículas magnéticas criam mais detalhe e contraste em imagens de ressonância magnética (MRI)
Térmicas	<ul style="list-style-type: none">- Melhoramento da transferência de energia solar para armazenagem- Aumento da eficiência dos refrigeradores nos transformadores
Mecânicas	<ul style="list-style-type: none">- Melhoramento da resistência ao desgaste- Novas propriedades anti-corrosão- Novos materiais estruturais, nanocompósitos que são mais resistentes e leves
Electrónicas	<ul style="list-style-type: none">- Melhor desempenho com componentes mais pequenos (por exemplo condensadores para pequenos aparelhos – telemóveis)- Ecrãs mais baratos, maiores, mais brilhantes e mais eficientes- Materiais com elevada condutividade
Energéticas	<ul style="list-style-type: none">- Baterias mais duráveis e de maior capacidade- Armazenamento de hidrogénio utilizando nanopartículas metálicas- Electrocatalisadores para células de combustível eficientes- Energias renováveis: células solares de elevado desempenho- Catalisadores para motores de combustão que melhoram a eficiência e se tornam mais económicos
Biomédicas	<ul style="list-style-type: none">- Camadas antibacterianas de prata em vestuário médico- Sensores para detecção de doenças (nanopartículas de semicondutores QDs)- Sistemas de entrega de medicamentos programáveis- Comida e bebidas interactivas que mudam de cor, sabor ou nutrientes dependendo do gosto ou saúde da pessoa
Ambientais	<ul style="list-style-type: none">- Limpeza de solos de contaminantes e poluentes- Polímeros biodegradáveis- Tratamentos de emissões industriais- Processos eficientes de filtração de água
Catalíticas	<ul style="list-style-type: none">- Actividade catalítica- Revestimentos para superfícies auto-limpeza (por exemplo o vidro Pilkington)

1.4 Os nanocompósitos

O termo nanocompósito (do inglês *nanocomposite*) surgiu na década de 80 para descrever uma nova direcção da utilização do processo sol-gel: a preparação de materiais heterogéneos. Este método que até aqui era utilizado para a preparação de materiais homogéneos começou a ser utilizado para a preparação de nanomateriais compostos por vários componentes tendo surgido várias publicações nesse sentido ^[37]. Os nanocompósitos referem-se a materiais com vários componentes em que pelo menos um deles tem dimensões nanométricas. As fases sólidas que compõem o nanocompósito poderão ser amorfas, cristalinas, semicristalinas ou uma combinação destas. Podem ser orgânicos, inorgânicos ou ambos e, essencialmente de qualquer composição. O seu comportamento macroscópico advém dos seus componentes mas também de um eventual efeito sinérgico resultante da interacção entre esses componentes.

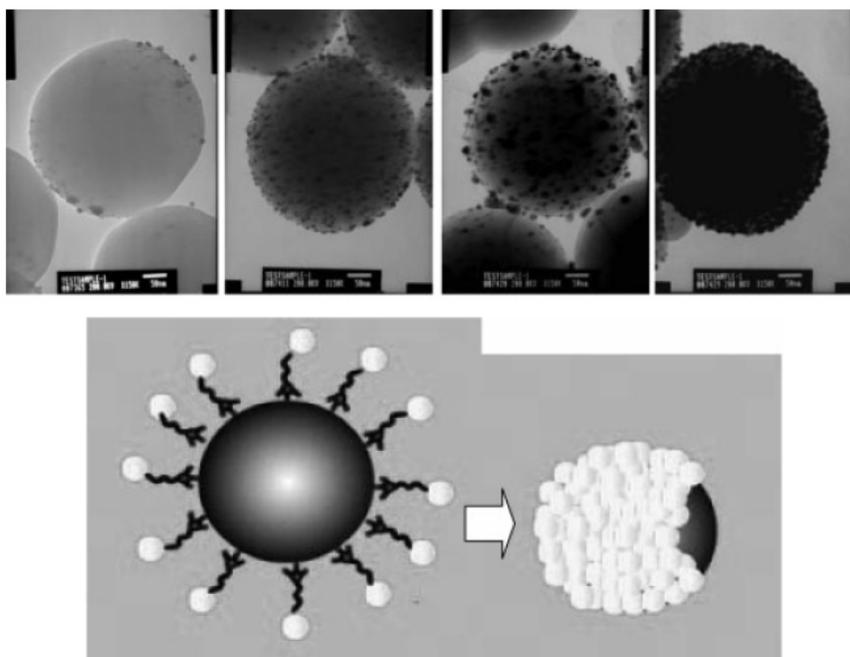


Figura 1-13 Imagens de TEM e esquema representativo do fabrico de nanopartículas compostas de SiO_2/Au . Este processo de fixação das partículas de Au é efectuado recorrendo às moléculas orgânicas bifuncionais de mercaptopropiltrimetoxisilano que estabelecem a ligação entre a superfície da SiO_2 e as nanopartículas de Au ^[14].

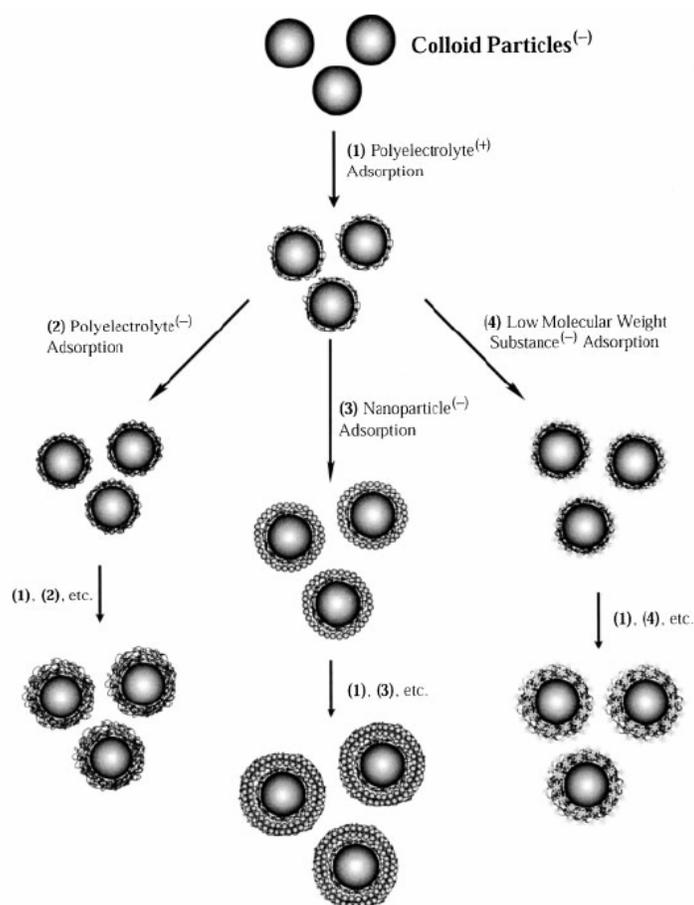


Figura 1-14 Esquema ilustrativo da técnica de LbL para a modificação superficial de nanopartículas. O processo envolve a adsorção de espécies com cargas opostas carregadas. Após a adsorção do primeiro polieletrólito (1) outras espécies de carga oposta podem ser adsorvidas de forma a obterem-se nanopartículas compósitas: polieletrólitos (2), nanopartículas (3) ou espécies de baixo peso molecular como corantes, lípidos ou precursores moleculares (4). Com esta aproximação os materiais do núcleo poderão ter diferentes composições, forma ou tamanho [24].

Os nanocompósitos formados por um núcleo e uma coroa (*núcleo/coróa*) têm sido muito investigados e apresentam um interesse especial para esta tese. Neste caso o material do núcleo serve de superfície de nucleação para a fase da coroa. São muitas as estratégias utilizadas para a formação de nanopartículas compósitas com várias coroas de forma a conferir multi-funcionalidade ao nanocompósito. O crescimento de uma coroa poderá ser realizado por processos de química coloidal. Mas processos de construção que recorrem a

moléculas orgânicas funcionais (Figura 1-13) ^[38] ou a forças electrostáticas (Figura 1-14) conseguem também que as nanopartículas de uma segunda fase se depositem num núcleo de fase distinta.

O crescimento de uma *coroa* semicondutora nanocristalina num *núcleo* de outro semicondutor é uma estratégia utilizada para a modificação superficial de nanopartículas. Na construção destes nanocompósitos o *núcleo* funciona como semente para a nucleação heterogénea da *coroa*. Nanopartículas *núcleo/coróa* deste tipo incluem sistemas em que um semicondutor com maior valor de hiato óptico (E_g) é depositado noutro de menor E_g . Os sistemas CdSe/ZnS ^[39,40], CdSe/ZnSe ^[40,41], CdSe/CdS ^[42-44], CdS/HgS ^[45] encontram-se descritos na literatura evidenciando um aumento das propriedades luminescentes do nanocompósito em relação ao material de origem (semicondutor do *núcleo*) (Figura 1-15).



Figura 1-15 Fotoluminescência de nanopartículas de CdSe/ZnS com diferentes tamanhos de partícula de CdSe. A nanopartícula com o núcleo de CdSe de tamanho menor (1.7 nm) emite no azul enquanto a nanopartícula com o núcleo de CdSe maior (5 nm) emite no vermelho ^[24].

1.5 Enquadramento e objectivos deste trabalho

Nesta tese serão apresentados novos nanocompósitos inorgânicos e orgânico/inorgânico. Devido às características distintas dos sistemas preparados, a descrição relativa ao *estado da arte* para cada um destes sistemas será efectuada no respectivo capítulo. Esta opção permite contextualizar o trabalho realizado para cada um dos sistemas compósitos.

O objectivo geral desta dissertação foi investigar a preparação e as propriedades de diversas nanoestruturas compósitas. Neste sentido foram utilizados nanomateriais que têm sido investigados no nosso laboratório mas aqui utilizados como unidades funcionais no fabrico de novos materiais.

Todos os materiais preparados foram caracterizados de forma a se compreender as propriedades dependentes do tamanho das nanofases mas também as alterações apresentadas pelo nanocompósito em relação aos seus constituintes. Foram investigados novos métodos preparativos para os nanocompósitos em estudo e também são apresentadas potenciais aplicações.

Prepararam-se os nanocompósitos inorgânicos de semicondutores nanocristalinos (ZnS, CdS, CdSe, Bi₂S₃, PbS, Ag₂S e Au₂S) tendo como materiais de suporte esferas submicrométricas de SiO₂ (capítulo 2) e TiO₂ (capítulo 3). O semiconductor nanocristalino foi obtido pela decomposição de precursores unimoleculares do tipo dialquilditiocarbamato metálicos. O sistema SiO₂/ZnS foi estudado em detalhe tendo sido proposto um mecanismo de formação do semiconductor nanocristalino a partir da decomposição do respectivo precursor unimolecular (capítulo 3). Serão apresentados alguns resultados preliminares respeitantes ao comportamento fotocatalítico do nanocompósito TiO₂/Ag₂S (capítulo 3).

Foram preparados filmes nanoestruturados de partículas semicondutoras de CdS, CdSe e Bi₂S₃/SiO₂ recorrendo à técnica de *layer by layer* (capítulo 4). Este método que emprega polielectrólitos orgânicos para a criação de um filme orgânico carregado já havia sido usado para a preparação de filmes finos de nanopartículas dispersas em meio aquoso. Neste

trabalho investigou-se o fabrico deste tipo de filmes usando nanopartículas semicondutoras passivadas organicamente e, como tal dispersas em solventes orgânicos apolares.

Inseridos na classe dos nanocompósitos orgânico/inorgânico surgem os nanocompósitos de di-ureiasils apresentados no capítulo 5. Neste trabalho estes materiais híbridos foram dopados com nanopartículas semicondutoras de CdS e CdSe. Para os nanocompósitos de CdSe foram estudados vários métodos de preparação das nanopartículas e também da própria síntese do di-ureiasil de forma a relacionar as propriedades ópticas finais do nanocompósito com a sua história química. Neste capítulo apresenta-se também um novo método de obter nanopartículas de CdSe revestidas com ZnS, utilizando como precursor unimolecular o composto $[Zn(en)_3](dte)_2$.

1.6 Bibliografia

- ¹ Rao CNR, Müller A, Cheetham AK (Eds), “The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications”, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.
- ² <http://www.technologyreview.com/Infotech/11794/?a=f>; (acedida a 19 de Outubro de 2007).
- ³ Eigler DM, Schweizer EK, “Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope”, *Nature*, **1990**, 344: 524-526.
- ⁴ Yang PD, Yan HQ, Mao S, Russo R, Johnson J, Saykally R, Morris N, Pham J, He RR, Choi HJ, “Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties”, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12: 323-331.
- ⁵ Goldberger J, He R, Zhang Y, Lee S, Yan H, Choi H-J, Yang P, “Single-crystal gallium nitride nanotubes”, *Nature*, **2003**, 422: 599-602.
- ⁶ Pan ZW, Dai ZR, Wang ZL, “Nanobelts of semiconducting oxides”, *Science*, **2001**, 291: 1947-1949.
- ⁷ Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, Yan H, “One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications”, *Adv. Mater.*, **2003**, 15: 353-389.
- ⁸ Rogach AL, Talapin DV, Shevchenko EV, Kornowski A, Haase M, Weller H, “Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures”, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12: 653-664.
- ⁹ Yu SH, Antonietti M, Colfen H, Hartmann J, “Growth and self-assembly of BaCrO₄ and BaSO₄ nanofibers toward hierarchical and repetitive superstructures by polymer-controlled mineralization reactions”, *Nano Lett.*, **2003**, 3: 379-382.
- ¹⁰ Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG “Self-organization of CdSe nanocrystallites into 3-dimensional quantum-dots superlattices”, *Science*, **1995**, 270: 1335-1338.
- ¹¹ Gogotsi Y (Ed), *Nanomaterials handbook*, **2006**, CRC Taylor & Francis, Boca Raton.
- ¹² Roco MC, Williams RS, Alivisatos P (Eds), “Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report: Vision for nanotechnology R&D in the Next Decade”, 1999.

http://www.wtec.org/loyola/nano/IWGN.Research.Directions/IWGN_rd.pdf; (acedida a 22 de Outubro de 2007).

¹³ Caruso F, Quinn JF, “Nano-laminating: a facile route to nanostructured films and coatings”, *Chemistry in Australia*, Julho **2004**: 18-20.

¹⁴ Hullmann A, “The economic development of nanotechnology - An indicators based analysis”,

ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nanoarticle_hullmann_nov2006.pdf; (acedida a 22 de Outubro de 2007).

¹⁵ http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube; (acedida em 8 de Novembro de 2007).

¹⁶ Iijima S, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, **1991**, 354: 56-58.

¹⁷ Rao CNR, Nath M, “Inorganic nanotubes”, *Dalton Trans.*, **2003**: 1-24.

¹⁸ Seifert G, Kohlher T, Tenne R, “Stability of Metal Chalcogenide Nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106: 2497-2501.

¹⁹ <http://www.isracast.com/Articles/Article.aspx?ID=28>; (acedida a 8 de Novembro de 2007).

²⁰ Schmid G (Ed.), “Nanoparticles- from theory to application”, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.

²¹ Weller H, “Quantized semiconductor nanoparticles – a novel state of matter for materials science”, *Adv. Matter.*, **1993**, 5: 88-95.

²² Murray CB, Norris DJ, Bawendi MG, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115: 8706-8715.

²³ Zang JZ, Wang Z, Liu J, Chen S, Liu G (Eds), “Self-assembled nanostructures”, **2003**, Kluwer Academic Publishers, New York.

²⁴ Caruso F, “Colloids and colloids assemblies: synthesis, modification, organization and utilization of colloidal particle”, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.

²⁵ Steigerwald M, Brus LE, “Semiconductor Crystallites: A Class of Large Molecules”, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23: 183-188.

²⁶ Li LS, Hu J, Yang W, Alivisatos AP, “Band gap variation of size- and shape-controlled colloidal CdSe quantum rods”, *Nano Letters*, **2001**, 1: 349 -351.

- ²⁷ <http://www.sciencedaily.com/releases/2006/01/060106001906.htm> (acedida em 23 de Outubro de 2007).
- ²⁸ Liz-Marzán LM, Kamat PV (Eds), “Nanoscale Materials”, **2003**, Kluwer Academic Publishers, New York.
- ²⁹ Shevchenko EV, Talapin DV, Kotov NA, O’Brien S, Murray CB, “Structural diversity in binary nanoparticle superlattices”, *Nature*, **2006**, 439: 55-59.
- ³⁰ Facci P, Erokhin V, Tronin A, Nicolini C, “Formation of Ultrathin Semiconductor Films by CdS Nanostructure Aggregation”, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98: 13323-13327.
- ³¹ Chen XY, Li JR, Jiang L, “Two-dimensional arrangement of octadecylamine-functionalized gold nanoparticles using the LB technique”, *Nanotechnology*, **2000**, 11: 108-111.
- ³² Dabbousi BO, Murray CB, Rubner MF, Bawendi MG, “Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites”, *Chem. Mater.*, **2004**, 6: 216-219.
- ³³ Kotov NA, “Ordered layered assemblies of nanoparticles”, *MRS Bull.*, **2001**, 26: 992-997.
- ³⁴ Ung T, Liz-Marzán LM, Mulvaney P, “Optical properties of thin films of Au@SiO₂ particles”, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105: 3441-3452.
- ³⁵ Mamedov AA, Kotov NA, “Free-standing layer-by-layer assembled films of magnetite nanoparticles”, *Langmuir*, **2000**, 16: 5530-5533.
- ³⁶ http://www.malvern.com/LabEng/industry/nanotechnology/nanoparticle_applications.htm (acedida em 23 de Outubro de 2007).
- ³⁷ Komarneni S, “Nanocomposites”, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2: 1219.
- ³⁸ Ajayan PM, Schadler LS, Braun PV (Eds.), “Nanocomposite science and technology”, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- ³⁹ Dabbousi BO, Rodriguez-Viejo J, Mikulec FV, Heine J R, Mattoussi H, Ober R, Jensen KF, Bawendi MG, “(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites”, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101: 9463-9475.
- ⁴⁰ Malik MA, O’Brien P, Revaprasadu N, A simple route to the synthesis of core/shell nanoparticles of chalcogenides, *Chem. Mater.*, **2002**, 14: 2004-2010.

⁴¹ Danek M, Jensen KF, Murray CB, Bawendi MG, “Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe”, *Chem. Mater.* **1996**, 8: 173-180.

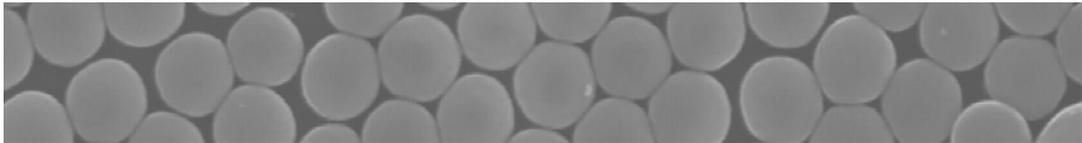
⁴² Peng X, Schlamp MC, Kadavanich AV, Alivisatos AP, “Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility”, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119: 7019-7029.

⁴³ Tian Y, Newton T, Kotov NA, Guldi DM, Fendler JH, “Coupled composite CdS-CdSe and Core-Shell types of (CdS)CdSe and (CdSe)CdS nanoparticles”, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100: 8927-8939.

⁴⁴ Banin U, Bruchez M, Alivisatos AP, Ha T, Weiss S, Chemla DS, “Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals”, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110: 1195-1201.

⁴⁵ Hässelbarth A, Eychmüller A, Eicbberger R, Giersig M, Mews A, Weller H, “Chemistry and photophysics of mixed CdS/HgS colloids”, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97: 5333-5340.

2 Síntese e propriedades de nanoestruturas compósitas de SiO₂ e fases semicondutoras



2	Síntese e propriedades de nanoestruturas compósitas de SiO₂ e fases semicondutoras.....	29
2.1	<i>Introdução</i>	<i>31</i>
2.2	<i>Estruturas nanocompósitas de SiO₂/ZnS.....</i>	<i>38</i>
2.2.1	<i>Influência da cadeia carbonada do precursor</i>	<i>43</i>
2.2.2	<i>Influência do tipo de amina.....</i>	<i>46</i>
2.2.3	<i>Influência da temperatura.....</i>	<i>50</i>
2.3	<i>Estruturas nanocompósitas de SiO₂/ZnO.....</i>	<i>51</i>
2.4	<i>Estruturas nanocompósitas de SiO₂/CdSe.....</i>	<i>56</i>
2.5	<i>Estruturas nanocompósitas de SiO₂/Bi₂S₃.....</i>	<i>61</i>
2.6	<i>Estruturas nanocompósitas de SiO₂/PbS.....</i>	<i>64</i>
2.7	<i>Estruturas nanocompósitas de SiO₂/Au₂S.....</i>	<i>67</i>
2.8	<i>Estruturas nanocompósitas de SiO₂/Ag₂S.....</i>	<i>69</i>
2.9	<i>Deposição de sulfuretos de metais nobres em fibras celulósicas modificadas superficialmente com SiO₂.....</i>	<i>73</i>
2.10	<i>Proposta de um mecanismo químico para a formação dos sulfuretos metálicos</i>	<i>76</i>
2.11	<i>Conclusões</i>	<i>84</i>
2.12	<i>Bibliografia</i>	<i>86</i>

2.1 Introdução

Este capítulo irá incidir na preparação e caracterização de nanoestruturas com morfologia *núcleo/coroa* (*core-shell*) em que o núcleo é uma partícula (de SiO₂) de dimensões sub-micrométricas. O interessante neste tipo de sistemas *núcleo/coroa* diz respeito à combinação das propriedades dos dois (ou mais) materiais envolvidos. Neste caso, o material que se encontra exteriormente, *coroa*, irá determinar as propriedades da superfície destas partículas enquanto o material mais interno, *núcleo*, encapsulado pela *coroa*, não contribui directamente para as características da superfície mas pode ser responsável por outras características do sistema (como por exemplo propriedades ópticas e magnéticas).

Devido às suas propriedades há um interesse crescente em preparar compósitos baseados em sistemas *núcleo/coroa* [1-3]. Os sistemas deste tipo podem apresentar interessantes propriedades ópticas, electrónicas ou magnéticas e envolvem geralmente metais, óxidos metálicos e semicondutores. Seguindo a nomenclatura C1/C2 em que a fase C2 está suportada na fase C1, encontram-se descritos na literatura sistemas do tipo: M/óxidos, M/NPSC, NPSC/óxidos, NPSC/NPSC, óxidos/NPSC e óxidos/M (onde M é a designação para metais e NPSC é a designação para nanopartículas semicondutoras).

Esta introdução irá focar exemplos de sistemas nanocompósitos de SiO₂. Serão apresentados sistemas nanocompósitos de sílica nomeadamente do tipo núcleo/coroa. Devido ao elevado número de nanocompósitos com este material descritos na literatura, serão focados unicamente sistemas nanocompósitos inorgânicos.

Um dos sistemas nanocompósitos mais investigados é o composto por uma fase metálica revestida por sílica amorfa: M/SiO₂. O grupo de Liz-Marzan deu especial atenção a estes sistemas investigando nanoestruturas de Au/SiO₂ [4], Ag/SiO₂ [5] e Co/SiO₂ [6]. A escolha da sílica como material de revestimento reside no facto desta ser excepcionalmente estável em solução aquosa, de ser um composto facilmente modificável superficialmente e de ser fácil o controlo da distância inter-partícula através da espessura da camada de SiO₂. A sílica além de ser um material inerte e opticamente transparente, evita que as partículas metálicas se agreguem. Demonstrou-se ser possível controlar as propriedades ópticas destes

nanocompósitos alterando a espessura da camada de SiO₂ e assim o espaçamento entre os núcleos metálicos. Os resultados ópticos observados para os nanocompósitos de Au/SiO₂ e de Ag/SiO₂ estão de acordo com a teoria de Mie ^[7]. Utilizando um método semelhante descrevem o revestimento com sílica da liga AuAg ^[8].

Os compósitos de Ag/SiO₂ foram estudados em catálise redutiva ^[9]. Foi demonstrado que estes compósitos têm um comportamento catalítico semelhante ao das partículas metálicas isoladas e que funcionam como nanoreactores em catálise redutiva, não existindo coalescência das nanopartículas durante o processo catalítico. No caso dos nanocompósitos magnéticos de Co/SiO₂, a camada de sílica a revestir o núcleo metálico, além de evitar a agregação das nanopartículas (que aqui é mais rápida devido às suas propriedades magnéticas) evita a oxidação das partículas de cobalto. Foi demonstrado que o revestimento de SiO₂ é muito eficiente pois mesmo após calcinação, para tornar a fase de SiO₂ cristalina, continuam a ter um núcleo magnético de cobalto e não de óxido de cobalto. Este material pode ter aplicações como preparação de ferro-fluídos e para materiais de gravação magnética.

Recentemente, Han et al. descreveram a preparação de biosondas utilizando nanopartículas de Au/SiO₂ ^[10]. Foram preparadas nanopartículas de ouro revestidas com sílica, sem recorrer a silanos como agentes de compatibilização, tal como tinha sido descrito por Liz-Marzan et al. ^[4-9]. Neste caso desenvolveram um método de preparar partículas monodispersas de Au/SiO₂, com uma superfície de sílica pura, recorrendo à agitação homogênea, e não à agitação magnética ou à mistura mecânica, que usualmente produz partículas de sílica individualizadas em grande número. Estas nanopartículas foram posteriormente funcionalizadas com vários compostos orgânicos (aldeídos, aminas e ácidos carboxílicos), sendo depois as partículas funcionalizadas com aldeídos conjugadas com várias biomoléculas (oligonucleótidos com um grupo terminal amina). As nanosondas obtidas poderão ser úteis para uma rápida análise calorimétrica de ADN e para a detecção de proteínas. O revestimento de sílica funcionalizada nestes materiais, para além de tornar a superfície biocompatível, é transparente permitindo assim a monitorização óptica *in-vivo* e *in-vitro* dos centros metálicos.

Devido às propriedades electrónicas que resultam da separação entre a banda de condução e a banda de valência, os semicondutores têm uma grande importância tecnológica. O interesse nestes materiais aumentou pois verificou-se que variando as dimensões de partícula é possível modificar as suas propriedades ópticas e electrónicas. Devido à existência de defeitos na superfície de nanocristais semicondutores as propriedades ópticas são atenuadas, como por exemplo ao nível da luminescência. Recorre-se assim a processos de passivação da superfície do semiconductor nanocristalino.

Um exemplo é o revestimento de NPSC com SiO₂ com o objectivo de proteger as nanopartículas da fotodegradação. Correa-Duarte et al. descrevem a preparação de NPs de CdS/SiO₂ a partir de uma solução aquosa contendo NPs de CdS estabilizadas com iões citrato. O crescimento da capa de SiO₂ é efectuado recorrendo ao processo de hidrólise/condensação do TEOS (tetraetiletoxissilano) usando como agente de compatibilização o MPS (3-mercaptopropil trimetoxissilano) ^[11]. Verificou-se que estes nanocompósitos apresentavam fluorescência laranja quando irradiada com luz UV. A superfície dos núcleos de CdS fica assim protegida da oxidação na presença de luz, de acordo com a reacção: $S^{2-} + 2O_2 + 2H_2O \rightarrow SO_2 + 4OH^-$. No entanto, se a capa de sílica fracturar, ocorre reacção à superfície do CdS havendo degradação ^[12]. Um processo semelhante foi usado por Zhou et al. para aumentar a fotoluminescência do CdSe ^[13]. Verificaram que a fotoluminescência do nanocompósito CdSe/SiO₂ era maior que a apresentada pelo nanocompósito CdSe/MPS que, por sua vez, era superior à das NPs de CdSe.

Também Ying et al. descreveram um processo de preparação de CdSe/SiO₂ (e de CdSe/ZnS/SiO₂) em que verificaram um aumento da fotoluminescência deste semiconductor ^[14]. Neste caso as partículas de CdSe, passivadas com moléculas de TOPO, encontram-se no exterior de micelas invertidas, formadas pelo surfactante Igepal CO-520 (éter poli-oxietileno nonilfenólico) mas é no interior destes micro-reactores que é crescida a camada de SiO₂. Verificaram que a citotoxicidade apresentada por estes compósitos de sílica era inferior à do semiconductor devido à não dissolução do CdSe nas condições da experiência.

A conjugação de nanopartículas inorgânicas com moléculas biológicas tem sido alvo de estudos pois poderão ter aplicações como biosensores, em diagnóstico médicos, e na libertação controlada de medicamentos. Normalmente a ligação das nanopartículas às moléculas biológicas (como por exemplo ao ADN) é efectuada através de grupos tiol. No caso de nanopartículas de ouro a bioconjugação por este processo é bastante eficaz ^[15]. No entanto na maioria dos casos, como no caso das nanopartículas de CdTe, uma ligação tiol à superfície da nanopartícula não é suficientemente forte e estável, estabelecendo-se um equilíbrio dinâmico com troca de ligandos. Neste caso é então crescida uma camada de sílica na superfície da nanopartícula ficando um grupo funcional virado para o exterior para futura bioconjugação ^[16].

Os exemplos apresentados referem-se a exemplos de nanocompósitos em que a *casca* é formada por uma fase de SiO₂. No entanto esta fase pode-se encontrar a formar o núcleo do nanocompósito. Os compósitos de NPs suportados em substratos têm sido utilizados em SERS (espectroscopia de Raman intensificada pela superfície) ^[17] e na construção de superfícies activas electroquimicamente ^[18]. A sílica é escolhida como material de suporte pois é possível sintetizar este material com tamanhos bem definidos. Devido à existência de grupos silanol (Si-OH) à superfície, a sua reactividade pode ser alterada por tratamentos térmicos e pode estabelecer ligações covalentes através destes grupos. Estes materiais têm potencial aplicação na óptica, na optoelectrónica, na catálise, na medicina, etc. Usualmente a síntese dos núcleos de SiO₂ é efectuada recorrendo ao método de Stöber ^[19], onde as nanoesferas de sílica são formadas pelo processo de hidrólise/condensação do TEOS recorrendo a um processo de catálise alcalina. No entanto para o crescimento da fase metálica são vários os processos descritos na literatura.

Gedanken et al. estudaram vários sistemas SiO₂/M, M= Ni, Ag, Au, recorrendo a métodos sonoquímicos para depositar metais na superfície das esferas submicrométricas de sílica ^[20-22]. Outras técnicas, mais complexas, foram também utilizadas para depositar NPs de prata e ouro: método das micelas invertidas não-iónicas ^[23], método sol-gel ^[24] e deposição metálica associada a um processo redox ^[25]. Neste último exemplo, o processo consistiu em depositadas iões Sn²⁺ na superfície das esferas submicrométricas de SiO₂ sendo posteriormente adicionada uma solução contendo iões Ag⁺ que são simultaneamente

reduzidos e adsorvidos na superfície da sílica, enquanto o Sn²⁺ é oxidado a Sn⁴⁺. Outro processo, de deposição de nanopartículas em esferas submicrométricas de SiO₂ é usando uma adaptação do método LbL [26]. Neste caso as partículas de SiO₂ são previamente modificadas superficialmente com um PE e só depois é que são colocadas em contacto com as NPs metálicas que ficam ligadas à superfície da sílica por forças electrostáticas. Um método bastante eficaz de proceder a este processo de revestimento é funcionalizar a superfície da SiO₂ havendo a formação de ligações covalentes entre as moléculas (por exemplo de APS e MPS) que estão a funcionalizar a superfície da SiO₂ e as nanopartículas. Halas et al. [27] descrevem que quando a superfície da sílica é funcionalizada de forma a ficar com grupos terminais hidrofílicos: NH₂ e SH, o revestimento com NPs de ouro é bastante eficiente. No entanto, se a funcionalização for efectuada de forma aos grupos terminais serem hidrofóbicos: CH₃ ou PPh₂, não ocorre revestimento.

Os semicondutores nanocristalinos apresentam propriedades (por exemplo ópticas e catalíticas) distintas dos materiais macrocristalinos. Como tal, os nanocristais semicondutores suportados em partículas inorgânicas são compósitos interessantes para várias aplicações como sejam células fotoquímicas e fotocatalise heterogénea [28,29]. Exemplo disto é a fotoredução do dióxido de carbono em ácido fórmico que ocorre na presença de NPs de CdSe mas não na presença do mesmo material macrocristalino [30]. A síntese destes nanocompósitos tem sido apresentada recorrendo a vários métodos químicos: deposição em banho químico [31,32], sonoquímica [33] e a decomposição de precursores moleculares [34].

A designação de precursor unimolecular refere-se normalmente a complexos metálicos que contém ambos os elementos que formam a fase semicondutora final, na mesma molécula. A decomposição térmica de precursores unimoleculares é um método que permite contornar alguns problemas comuns da química tradicional em fase líquida, por exemplo a manipulação de reagentes pirofóricos e dispendiosos. Assim a degradação de complexos metálicos torna-se uma alternativa para a síntese de nanoestruturas de vários semicondutores [35]. De facto, este método é uma alternativa para preparar semicondutores que não são possíveis de obter pela adição controlada de um metal a um não-metal evitando também a contaminação da rede do semicondutor com iões óxido. É também um

método eficaz de obter nanocristais de semicondutores dos grupos 13/15 que não cristalizam à temperatura ambiente pois utiliza temperaturas relativamente elevadas [36].

A síntese de nanoestruturas utilizando esta técnica de síntese recorre à decomposição do precursor em fase líquida ou sólida [37,38]. No caso de se utilizar a decomposição destes precursores em fase sólida, o semiconductor preparado fica com moléculas derivadas do próprio precursor, à superfície. Por exemplo, Lazell e O'Brien prepararam nanopartículas de CdS recorrendo à decomposição térmica, em vácuo, do precursor $[Cd\{S_2CNMe(C_{18}H_{37})\}_2]$, descrevendo a existência de moléculas de HNMe(C₁₈H₃₇) a passivar as nanopartículas [37]. Se a síntese for em fase líquida, a superfície dos nanocristais semicondutores fica revestida com moléculas do solvente. Os solventes utilizados neste tipo de decomposição térmica são de elevada temperatura de ebulição pois a temperatura é um factor muito importante na determinação do tamanho dos nanocristais. O uso de temperaturas elevadas favorece o processo de crescimento em detrimento do processo de nucleação, sendo de esperar que com o aumento da temperatura de síntese haja um aumento do tamanho médio das partículas. Por outro lado, a utilização de temperaturas muito baixas poderá ter repercussão na cristalinidade das nanopartículas de semiconductor. Outro factor importante neste processo de síntese é o tempo de reacção, pois permite controlar a distribuição de tamanhos [35].

A decomposição de precursores unimoleculares tem sido uma técnica utilizada para a síntese de semicondutores quer sob a forma de filmes [39-41] ou de nanocristais [42-44]. No entanto existe pouco trabalho publicado relativo à preparação de nanocompósitos utilizando esta técnica. O'Brien et al. descreveu a preparação de nanocompósitos do tipo NPSC/NPSC – CdSe/CdS- pela decomposição térmica de precursores unimoleculares correspondente ao *miolo* de CdSe - $[Cd\{Se_2CNMe(^nHex)\}_2]$ seguida da decomposição do precursor unimolecular do semiconductor da *casca* de CdS - $[Cd\{S_2CNMe(^nHex)\}_2]$ [45].

Os solventes usualmente utilizados neste processo de síntese são estáveis a temperaturas elevadas e têm a capacidade de funcionarem como agentes passivantes das nanopartículas. O precursor é normalmente disperso num solvente e injectado, à temperatura da reacção, num solvente de elevado ponto de ebulição. Uma conjugação normal de solventes para

obter NPSC a partir de dialquilditiocarbamatos e dialquildiselenocarbamatos metálicos envolve as moléculas de TOPO/TOP [38,42,46]. Neste caso o precursor é disperso em TOP, à temperatura ambiente, e injectado num balão contendo TOPO que se encontra à temperatura da experiência. Desta decomposição resultam partículas nanocristalinas estáveis em solventes apolares pois encontram-se passivadas à superfície com moléculas de TOPO [38,42,47] (Figura 2-1).

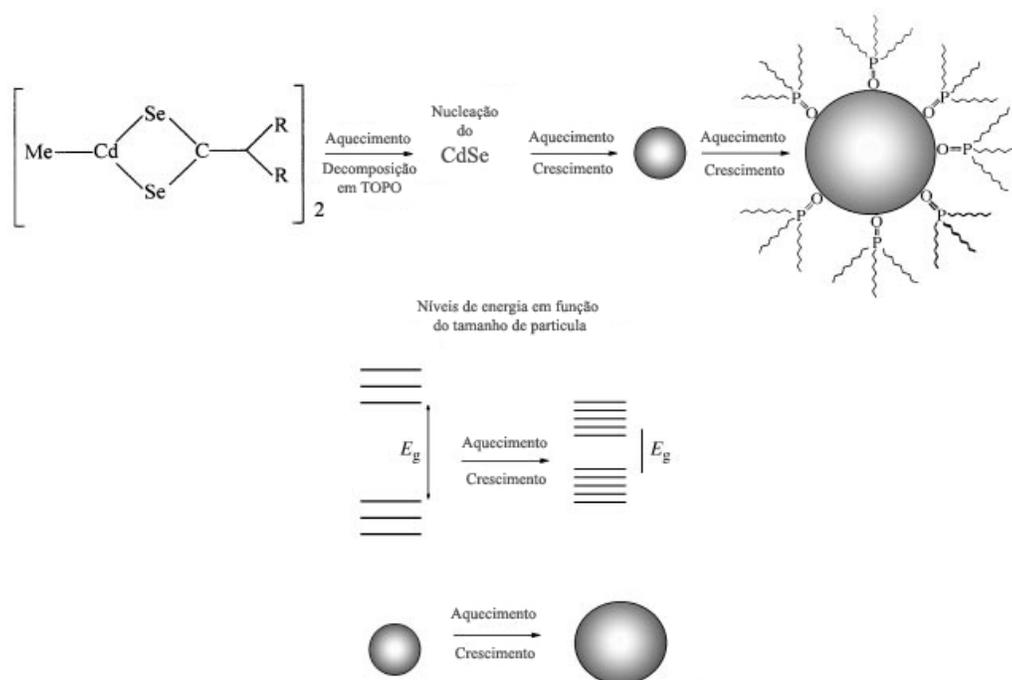


Figura 2-1 Esquema do procedimento para a preparação de nanopartículas de semicondutores (neste caso CdSe) utilizando a decomposição térmica de precursores unimoleculares [38,47].

Monteiro et al., utilizando o método da decomposição térmica de precursores unimoleculares a uma temperatura moderada, preparou nanocompósitos de SiO₂/CdS e SiO₂/ZnS. A formação do semicondutor nanocristalino resultou da decomposição do respectivo dialquilditiocarbamato metálico na presença da etilenodiamina à temperatura de refluxo da mistura em propanona (aproximadamente 56 °C) [34,48]. A vantagem deste método de deposição em banho químico em relação à decomposição em solventes de

elevado ponto de ebulição é a temperatura relativamente baixa que é usada, permitindo que a fase semicondutora se forme preferencialmente à superfície da SiO₂ amorfa.

Neste trabalho, utilizou-se uma metodologia semelhante para investigar a formação dos sistemas SiO₂/CdSe, SiO₂/Bi₂S₃, SiO₂/PbS, SiO₂/Ag₂S e SiO₂/Au₂S₃. Para termo de comparação estudaram-se também os sistemas SiO₂/ZnS e SiO₂/CdS, tendo o primeiro servido de base para um estudo exaustivo e sistemático das condições envolvidas para a síntese destes nanocompósitos. O material escolhido para substrato na deposição das nanopartículas semicondutoras foram esferas submicrométricas de SiO₂. A escolha da sílica baseou-se no facto de ser um material amorfo de baixo custo, amplamente utilizado em diversos contextos, e de não interferir com as propriedades ópticas finais do semiconductor (mais oneroso) no nanocompósito. As partículas de sílica foram preparadas pelo método de Stöber - processo de hidrólise e condensação controlada do TEOS ^[19].

2.2 Estruturas nanocompósitas de SiO₂/ZnS

A obtenção de nanoestruturas compósitas de SiO₂/NPSC pelo método descrito foi iniciada com a preparação dos nanocompósitos de SiO₂/CdS. Apesar de este sistema ter sido estudado previamente ^[34], optou-se pelo seu estudo para termo de comparação com os novos nanocompósitos apresentados neste capítulo. Este nanocompósito foi preparado utilizando a decomposição do complexo precursor [Cd(S₂CNEt₂)₂]. Observou-se que para tempos de reacção pequenos, o hiato óptico do CdS se encontra desviado para maiores energias em relação ao E_g do semiconductor macrocristalino e que com o aumento do tempo de reacção se aproximava do hiato óptico do CdS macrocristalino. Estes resultados indicam que a fase de CdS que se forma na superfície da sílica apresenta confinamento quântico. A fase externa do nanocompósito é formada por ilhas de CdS nanocristalino que ao final de 8h acabam por recobrir toda a superfície das esferas submicrométricas de sílica (Figura 2-2A). Para este tempo de reacção o valor do E_g ainda se encontrava afastado do E_g típico do CdS macrocristalino (Figura 2-2B). A análise do difractograma de pós (Figura 2-3A) mostra a presença da fase cristalina hexagonal do CdS. A banda larga a menores

ângulos 2θ é devida à sílica amorfa e será comum aos difractogramas apresentados para todos os nanocompósitos de SiO₂.

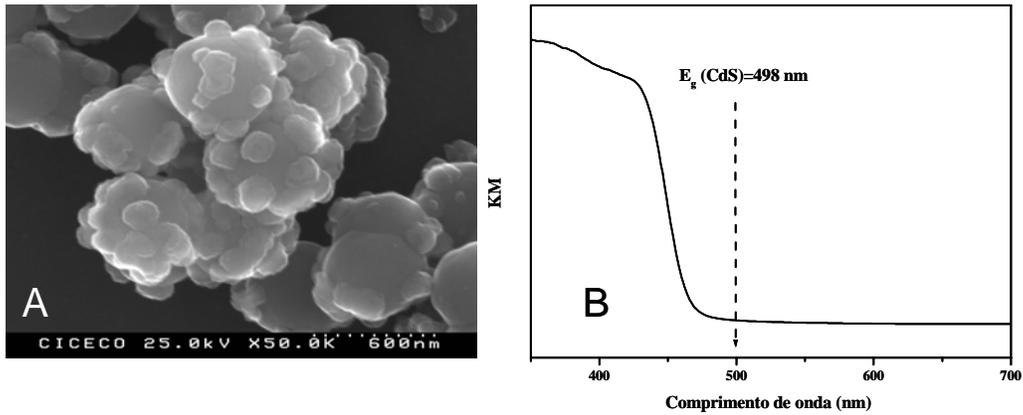


Figura 2-2A) Imagem de SEM e B) espectro electrónico do nanocompósito de SiO₂/CdS.

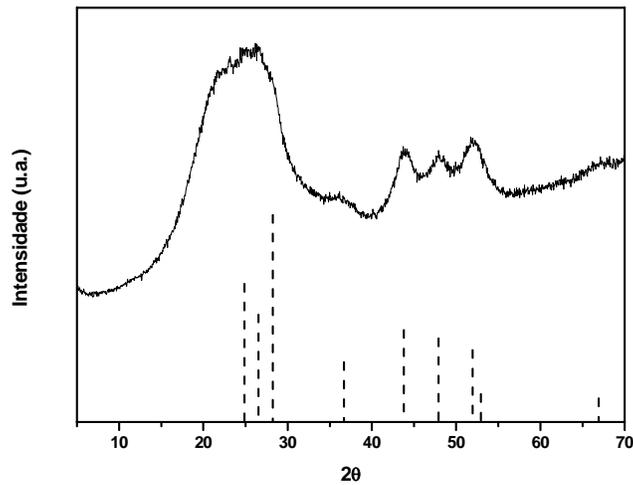


Figura 2-3 Difractograma de raios X de pós da amostra de SiO₂/CdS. As colunas a tracejado indicam as difracções 2θ da fase hexagonal do CdS (ICDDPDF4 n° 04-001-8667).

O sulfureto de zinco é um material semicondutor, de cor branca, e que pode apresentar duas estruturas cristalinas típicas: a cúbica (*spharellite*) e a hexagonal (*wurtzite*), a que corresponde um hiato óptico de 3.54 eV e 3.91 eV (a 300 K) respectivamente [49]. O sulfureto de zinco, especialmente quando dopado com manganês, é um material interessante devido às suas propriedades fotoluminescentes [50] e electroluminescentes [51] que o tornam atraente para aplicações em ecrãs [52], sensores e lasers [50,53] podendo também ter aplicações em fotocatalise [54,55]. Neste trabalho o semicondutor ZnS foi utilizado na forma de pós.

Embora os ditiocarbamatos e os diselenocarbamatos metálicos tenham sido utilizados para preparar sulfuretos e selenetos metálicos, utilizando a decomposição térmica em solventes de elevada temperatura de ebulição e com poder de coordenação, esse não é o método que iremos utilizar para preparar as estruturas compósitas de SiO₂/ZnS. Estas partículas foram preparadas recorrendo à decomposição de ditiocarbamatos de zinco, na presença de partículas esféricas de SiO₂, a temperaturas moderadas. Utilizando este método obtêm-se partículas do nanocompósito com morfologia uniforme em que a SiO₂ actuou como substrato. Como já se referiu, estes nanocompósitos foram anteriormente investigados por Monteiro et al. [48], no entanto o mecanismo de deposição presente neste processo não era conhecido. Para além disso, o conhecimento da influência dos vários parâmetros experimentais nas propriedades do material final, também era desconhecida.

Os nanocompósitos de SiO₂/ZnS, resultaram da decomposição do dietilditiocarbamato de zinco e deposição nas partículas submicrométricas de sílica, em acetona, na presença de etilenodiamina e à temperatura de refluxo. A importância de cada um dos factores e se estes poderiam ser ajustados de forma a alterar as propriedades do nanocompósito final foi aqui estudada (Figura 2-4).

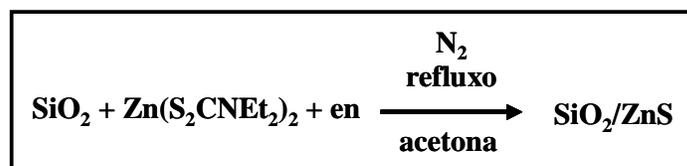


Figura 2-4 Esquema da síntese do nanocompósito SiO₂/ZnS.

Na preparação dos nanocompósitos de SiO₂/ZnS foram utilizados complexos do tipo [Zn(S₂CNRR')₂] (R= Me, Et, Bu e R'= Et, Bu)). Estes complexos precursores foram preparados de acordo com procedimento experimental descrito na literatura [42,56,57]. Exemplificando para o caso do complexo Zn[S₂CN(C₂H₅)₂]₂, este precursor foi dissolvido em acetona, na presença das partículas de SiO₂ (Figura 2-5A), tendo sido adicionado a etilendiamina à mistura. Observa-se de imediato a formação de um sólido branco. Após alguns minutos há a dissolução deste sólido voltando a solução a apresentar-se límpida com as esferas de SiO₂ em suspensão. A solução é colocada em refluxo (aproximadamente 56°C) verificando-se o aparecimento gradual de uma coloração amarela da suspensão. Esta coloração é atribuída à formação da fase do semiconductor sob as esferas de sílica. Nestas condições, em que o solvente é a acetona, verificou-se que o tempo óptimo, para o processo de deposição de nanopartículas de ZnS em esferas submicrométricas de SiO₂ é de 7h (Figura 2-5B).

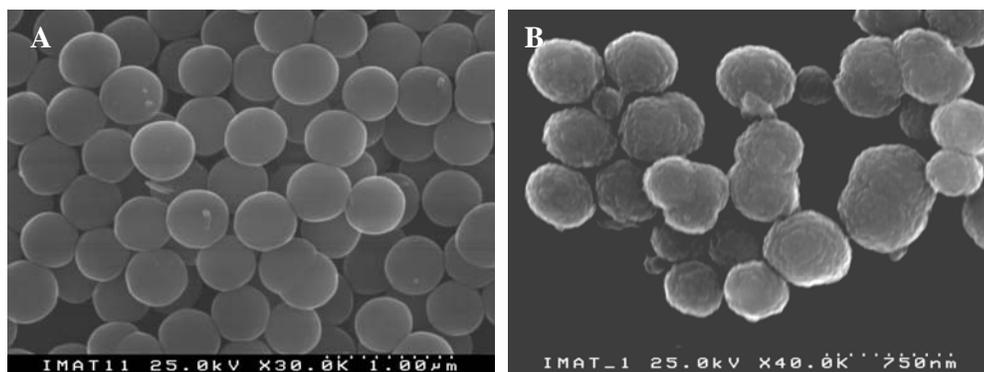


Figura 2-5 Imagens de SEM (A) das esferas submicrométricas de SiO₂ e (B) do nanocompósito de SiO₂/ZnS.

A presença de Zn e S foi verificada por EDS tendo sido identificada por DRX a fase cúbica do ZnS como sendo a fase cristalina que está a revestir as partículas de SiO₂ (Figura 2-6). O difractograma apresenta picos largos para valores de 2θ de 28°, 48° e 57° que indicam a presença de nanopartículas de ZnS cúbico (ICDDPDF4, ficha nº 01-079-0043) como fase predominante para este tempo de reacção (7h). A existência da fase hexagonal do ZnS, como fase cristalina predominante, (ICDDPDF4, ficha nº 01-080-0007) é excluída devido

à inexistência da difracção a 2θ de 40.0° e 52.4°. O pico largo que se observa a 22.4° é devido à presença da SiO₂ amorfa.

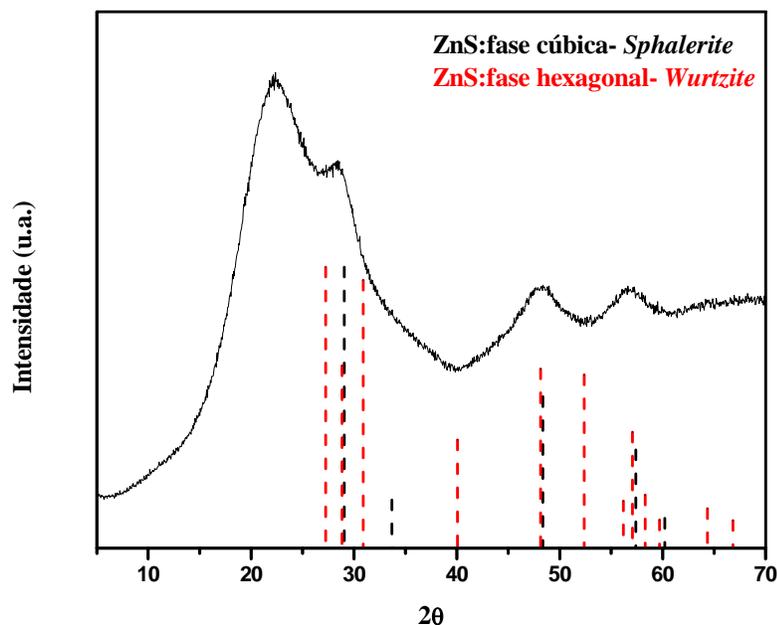


Figura 2-6 Difractograma de raio X de pós do nanocompósito de SiO₂/ZnS. A tracejado representam-se as difracções associadas às fase de ZnS: fase cúbica *sphalerite* (ficha ICDDPDF4 n° 01-079-0043) e fase hexagonal *wurtzite* (ficha ICDDPDF4 n° 01-080-0007).

Por análise dos espectros ópticos do compósito de SiO₂/ZnS verifica-se um desvio da banda de absorção para menores comprimentos de onda relativamente ao hiato óptico do semicondutor ZnS (fase cúbica) macrocristalino (3.91 eV). Este facto indica que as partículas de ZnS apresentam dimensões inferiores ao raio do excitão do material semicondutor macrocristalino ($E_g(\text{bulk}) = 317 \text{ nm}$) e, por isso, surgem efeitos de confinamento quântico.

De forma a entender melhor este processo de deposição de fases nanocristalinas de ZnS em SiO₂ foram estudados vários parâmetros: a influência da cadeia carbonada do precursor, a

influência do tipo de amina no processo de deposição, a natureza do solvente e consequente temperatura e tempo de reacção.

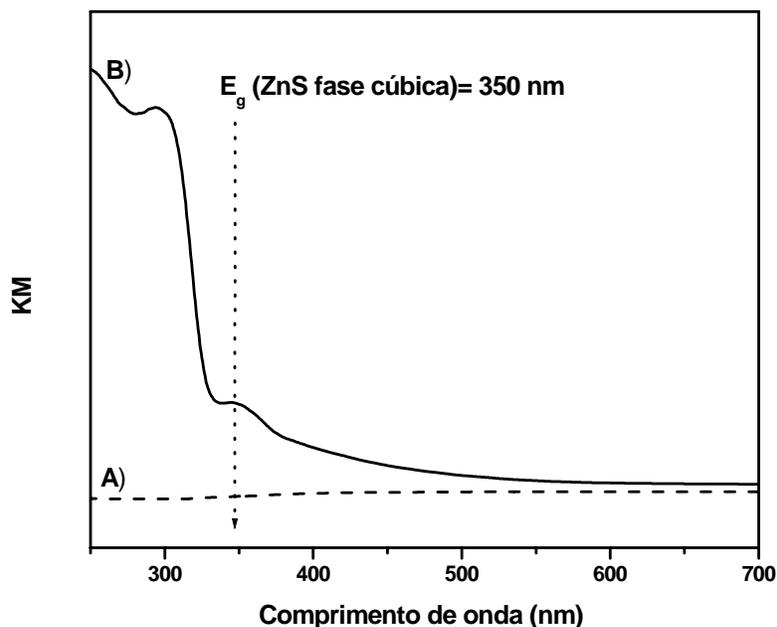


Figura 2-7 Espectros de reflectância difusa das esferas submicrométricas de SiO₂ (A) e do nanocomposito SiO₂/ZnS (B).

2.2.1 Influência da cadeia carbonada do precursor

Os compostos [Zn(S₂CNEt₂)₂], [Zn(S₂CNMeBu)₂] e [Zn(S₂CNBu₂)₂] foram testados como precursores unimoleculares para a deposição de ZnS sobre partículas submicrométricas de sílica. A composição química destes precursores foi verificada por análise elementar que confirmou a fórmula molecular apresentada, tal como indicada na Tabela 2-1. Alguns valores de análise elementar encontram-se desviados dos calculados. Este facto poderá estar relacionado com o grau de pureza da amostra que não foi sujeita a processos de recristalização.

Tabela 2-1 Análise elementar dos complexos de zinco utilizados como precursores (valores teóricos dentro de parêntesis).

Composto	Análise elementar (%)			
	C	N	H	S
[Zn(S ₂ CNEt ₂) ₂]	32.62 (33.86)	7.3 (7.41)	5.51 (5.57)	37.35 (35.44)
[Zn(S ₂ CNMeBu) ₂]	32.02 (36.96)	5.97 (7.83)	5.67 (6.2)	32.85 (32.88)
[Zn(S ₂ CNBU ₂) ₂]	39.92 (45.60)	4.75 (5.90)	7.38 (7.65)	26.57 (27.05)

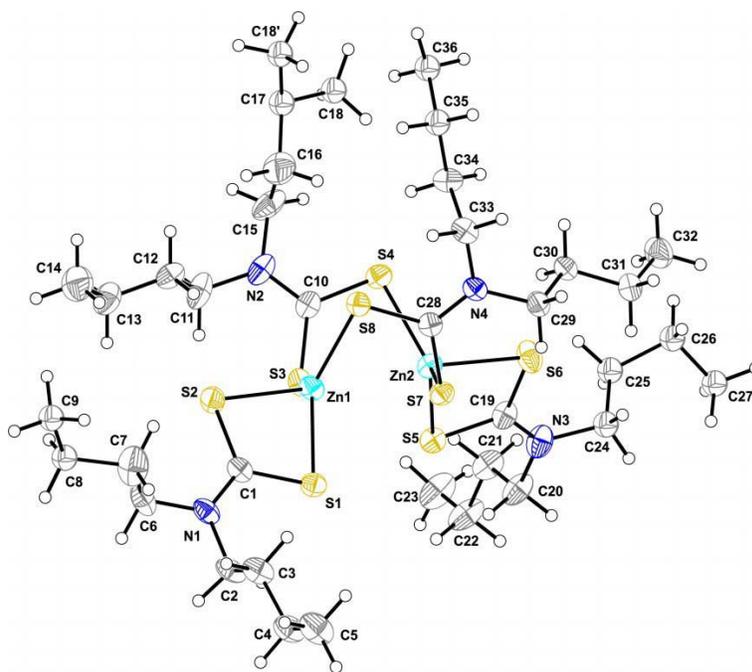


Figura 2-8 Estrutura molecular do composto $\{Zn[S_2CN(C_4H_9)_2]_2\}_2$ ^[58].

O composto [Zn(S₂CNBU₂)₂], foi estudado de forma a ser resolvida a sua estrutura cristalina ^[58]. Verificou-se que analogamente ao composto [Zn(S₂CNEt₂)₂], este composto

é dinuclear tal como mostra a Figura 2-8. Este complexo tem dois centros metálicos de Zn²⁺, apresentando dois ambientes de coordenação tetraédricos quase idênticos e formando um complexo dinuclear com duas ligações aos ligandos syn-N,N-dibutilditiocarbamatos. Dois outros ligandos ditiocarbamatos estão ligados aos centros Zn²⁺ através de ligações syn,syn-quelato por intermédio dos átomos doadores de S. Para os outros complexos não foi possível obter cristais mas admite-se que as estruturas cristalinas sejam similares às dos complexos [Zn(S₂CNEt₂)₂]^[59] e [Zn(S₂CNBu₂)₂]^[58].

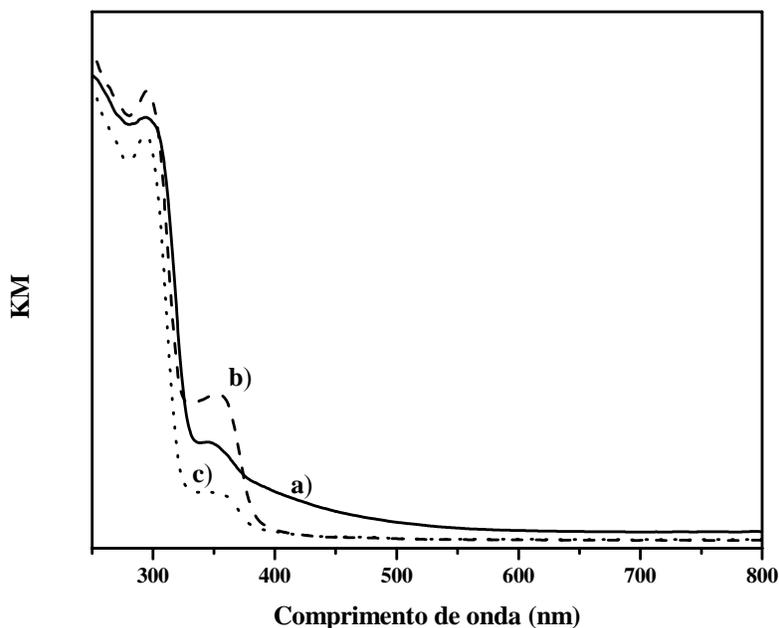


Figura 2-9 Espectros de reflectância difusa dos compósitos de SiO₂/ZnS preparados com os precursores: a) [Zn(S₂CNEt₂)₂], b) [Zn(S₂CNMeBu₂)₂] e c) [Zn(S₂CNBu₂)₂].

Embora a cadeia carbonada dos precursores seja diferente, a sua decomposição, nas condições descritas anteriormente, resultou na formação de nanocompósitos com propriedades ópticas (Figura 2-9) e morfológicas (Figura 2-10) idênticas. Verificou-se que não existiam alterações significativas no nanocompósito final que pudessem ser atribuídas ao precursor utilizado. A banda larga que se encontra a maiores comprimentos de onda, no

espectro de reflectância difusa, é atribuída à SiO₂, sendo mais ou menos intensa consoante a sua percentagem de recobrimento.

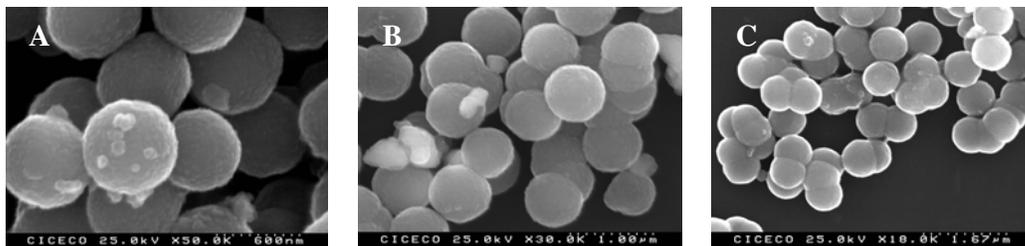


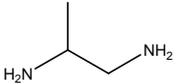
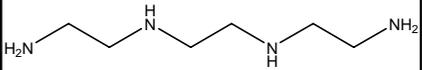
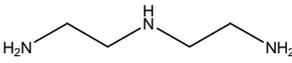
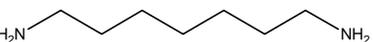
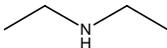
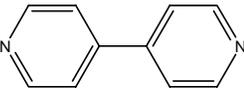
Figura 2-10 Imagens de SEM dos nanocompósitos SiO₂/ZnS preparados a partir dos precursores: A-[Zn(S₂CNEt₂)₂], B-[Zn(S₂CNMeBu)₂] e C-[Zn(S₂CNBu₂)₂].

2.2.2 Influência do tipo de amina

No processo de deposição do semicondutor nanocristalino ZnS, na presença de partículas submicrométricas de SiO₂, verificou-se ser importante a presença da etilenodiamina, sem a qual não ocorre decomposição do dialquilditiocarbamato metálico. Efectuaram-se estudos de forma a avaliar a importância da amina na deposição do semicondutor em SiO₂. A Tabela 2-2 resume o efeito da amina utilizada na formação do nanocompósito final.

Realizaram-se vários ensaios em que se tentou estudar a influência do número de grupos amina no precursor, o tipo de grupo amino (primário ou secundário) e a quantidade de amina necessária para haver um revestimento homogéneo das esferas submicrométricas de sílica com ZnS. Os ensaios foram efectuados nas condições descritas anteriormente, colocando a mesma quantidade de amina (em termos molares), e mantendo constantes as outras variáveis (proporções dos reagentes, solvente, e tempo de reacção).

Tabela 2-2 Aminas utilizadas na decomposição do complexo [Zn(dtc)₂] na presença de esferas submicrométricas de SiO₂.

Amina	Fórmula estrutural da amina	Observações
Etilenodiamina (en)		Formação do compósito SiO ₂ /ZnS
1,2-diaminopropano (1,2-dap)		Formação do compósito SiO ₂ /ZnS
Trietilenotetramina (teta)		Formação do compósito SiO ₂ /ZnS
dietilenotriamina (deta)		Formação do compósito SiO ₂ /ZnS
1,7-diaminoheptano (1,7-dah)		Formação do compósito SiO ₂ /ZnS
Dietilamina (dea)		Não houve formação do compósito SiO ₂ /ZnS
Piridina		Não houve formação do compósito SiO ₂ /ZnS
4,4'-bipiridil		Não houve formação do compósito SiO ₂ /ZnS

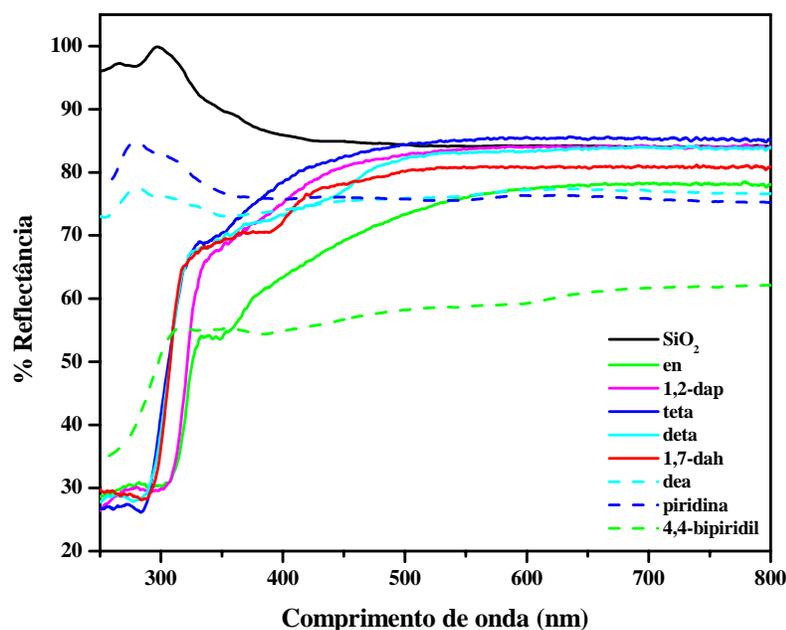


Figura 2-11 Espectros de reflectância difusa dos sólidos obtidos com as diferentes aminas. Para comparação inclui-se também o espectro da SiO₂.

Os sólidos obtidos foram caracterizados opticamente (Figura 2-11) e morfologicamente (Figura 2-12), tendo-se verificado que só havia formação do compósito SiO₂/ZnS quando se utilizava uma diamina alifática no processo de síntese. Estes resultados são comprovados pela ausência de ZnS nas amostras preparadas com a *dea* e com as aminas aromáticas piridina e 4,4'-bipiridil. Os sólidos obtidos com as diaminas alifáticas apresentam uma fase de ZnS a revestir as esferas submicrométricas de sílica. Estes resultados apontam para um mecanismo de decomposição do dialquilditiocarbamato, e consequente deposição do sulfureto metálico, que envolve dois grupos amino.

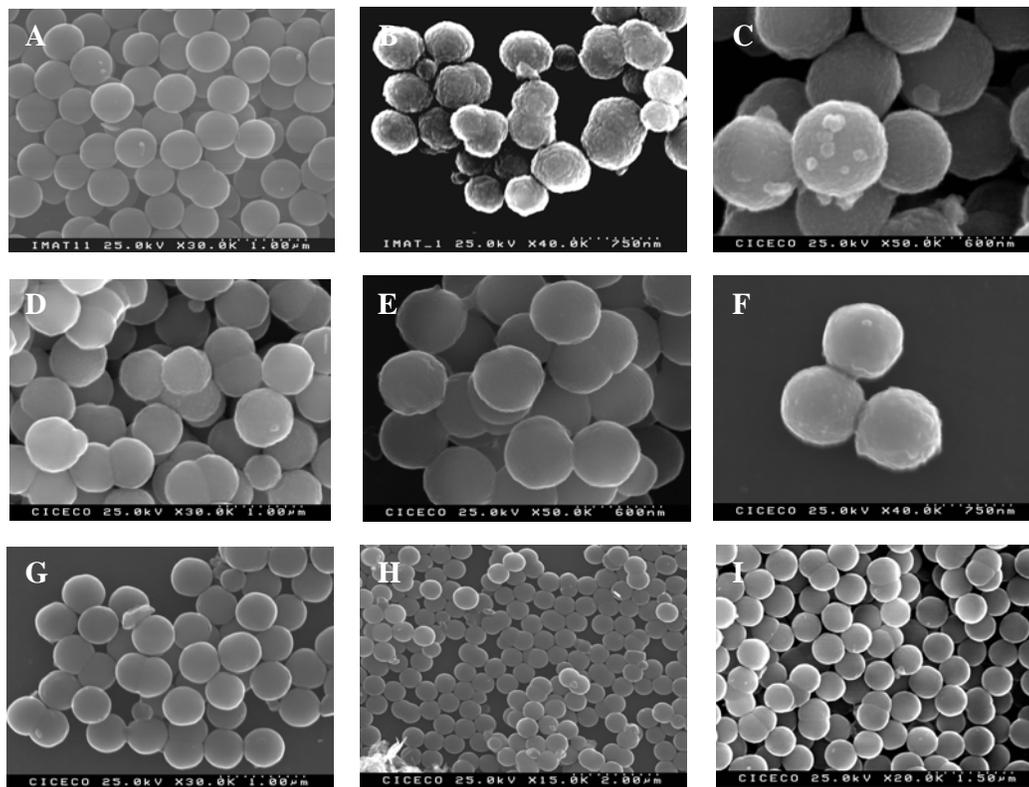


Figura 2-12 Imagens de SEM das partículas de sílica obtidas quando se utilizaram as várias aminas na decomposição do precursor $Zn[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$: A) SiO₂ inicial B) *en*, C) *1,2-dap*, D) *tetra*, E) *deta*, F) *1,7-dah*, G) *dea*, H) piridina, I) *4,4'*-bipiridil.

Estudou-se também a influência da quantidade relativa de amina em relação à quantidade do precursor. Verificou-se que um aumento da quantidade de etilenodiamina, para a mesma quantidade de precursor, aumentava aparentemente a velocidade de decomposição do precursor metálico. Havia então a formação de nanocompósitos com uma maior quantidade de ZnS, para o mesmo tempo de reação (Figura 2-13). Quando se utilizou uma quantidade de amina dez vezes superior obtiveram-se nanocompósitos com uma elevada quantidade de ZnS. Este material, e devido à elevada espessura da coroa, por vezes quebrava ficando visível o núcleo de sílica (Figura 2-13C). No caso da etilenodiamina ser utilizada como solvente, em vez de acetona, observou-se a formação de partículas de maiores dimensões na superfície das esferas submicrométricas de sílica. Estas partículas foram identificadas por difracção de raios X de pós como sendo a fase $Zn(en)_3SO_4$

(ICDDPDF4, ficha nº 00-025-1670). A formação desta fase parece sugerir que após a formação do ZnS, a amina em excesso terá deslocado o equilíbrio no sentido da formação do complexo [Zn(en)₃]²⁺ que depositou na superfície da SiO₂ sob a forma de [Zn(en)₃]SO₄.

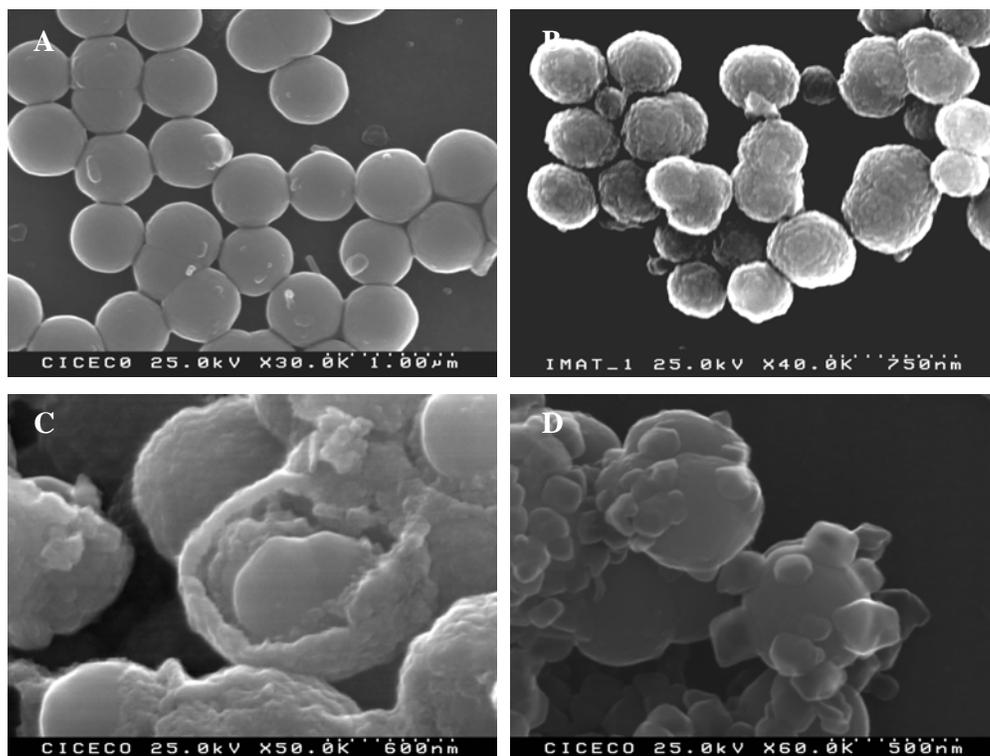


Figura 2-13 Imagens de SEM dos nanocompósitos obtidos: **A)** sem amina (SiO₂), **B)** com 0.015 mol de *en*, **C)** com 0.30 mol de *en* e **D)** utilizando a etilenodiamina como solvente.

2.2.3 *Influência da temperatura*

O efeito da temperatura de reação nas características do nanocompósito final também foi estudado. Foram preparados nanocompósitos, baseados no procedimento já descrito, em que o solvente acetona foi substituído pelo metanol. A temperatura de síntese foi de aproximadamente 64°C (temperatura de ebulição do metanol à pressão atmosférica). Os nanocompósitos obtidos não apresentaram alterações morfológicas significativas em

relação aos obtidos com a propanona (Figura 2-14A). Também a fase obtida do semiconductor observou-se ser a *sphalerite* (Figura 2-14B).

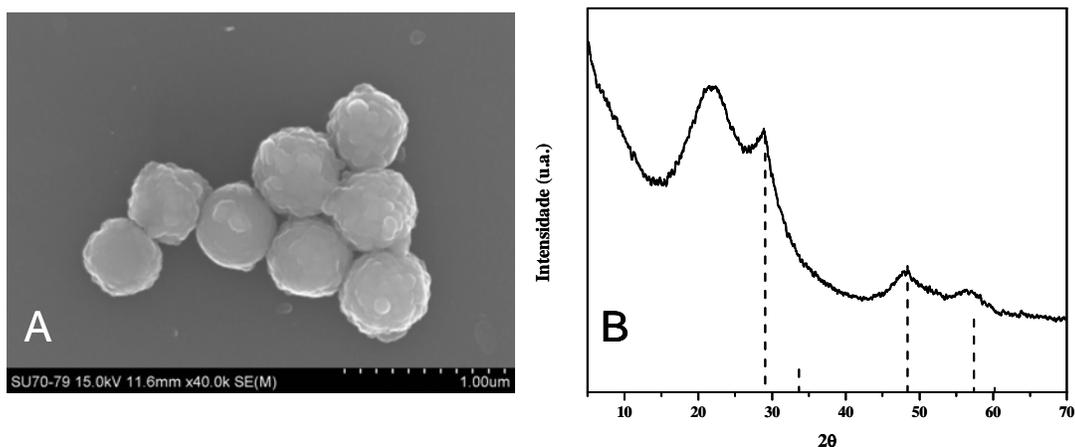


Figura 2-14 A) Imagem de SEM do nanocompósito preparado em metanol. B) Difractograma de raios X de pós do nanocompósito preparado com metanol. A tracejado representam-se as difracções associadas à fase cúbica de ZnS *sphalerite* (ficha ICDDPDF4 nº 01-079-0043). O pico que aparece a 2θ de 21.7° é relativo às partículas de sílica amorfa.

2.3 Estruturas nanocompósitas de SiO₂/ZnO

O óxido de zinco é um semiconductor com hiato óptico de 3.37 eV à temperatura ambiente. Devido à elevada energia de ligação do excitão livre (60 meV ^[60]), o ZnO tem excitões estáveis à temperatura ambiente. Esta é a razão pela qual o ZnO é um óptimo semiconductor para aplicações em dispositivos optoelectrónicos que actuem na região do azul e do ultravioleta.

As nanoestruturas de SiO₂/ZnS aqui apresentadas foram utilizadas como materiais precursores na obtenção de ZnO suportado em esferas submicrométricas de sílica recorrendo a um simples processo de calcinação ^[61]. Este trabalho procurou demonstrar

que as estruturas nanocompósitas do tipo SiO₂/ZnS, ou estruturas análogas, podem ser utilizadas como materiais precursores de óxidos metálicos depositados em SiO₂.

De facto, embora existam na literatura inúmeras referências à síntese de partículas de ZnO [62-64], a preparação de ZnO suportado em partículas de sílica tem sido pouco explorada. Xia et al. descrevem a preparação de compósitos de SiO₂/ZnO em que, dependendo das condições experimentais, o ZnO reveste a sílica na forma de filme ou sob a forma de partículas individualizadas [65]. Este método envolve a precipitação controlada, na presença das esferas submicrométricas de SiO₂, por adição do sal Zn(CH₃CO₂)₂ à trietanolamina, a 90°C. Trata-se de um processo moroso e que exige o controlo apertado das condições da reacção.

As estruturas compósitas de SiO₂/ZnO foram preparadas por calcinação da amostra nanocompósita de SiO₂/ZnS num forno tubular, sob corrente de ar, a 400°C durante 8h. Estes nanocompósitos foram caracterizados por difracção de raios X (Figura 2-15) sendo evidente a presença da fase hexagonal de ZnO – *wurtzite*. O tamanho das nanopartículas de ZnO foi determinado como sendo de 39.2 nm, usando o pico de difracção (002) e recorrendo à equação de Scherrer (Equação 2-1).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Equação 2-1

Nesta equação τ refere-se ao tamanho do cristal, K é um factor de morfologia que neste caso foi considerado 0.9, λ é o comprimento de onda da radiação (Cu=0.154 nm), β é a largura à meia altura (em radianos) do pico da difracção considerada. Neste caso, usando o pico de difracção (002), localizado a $2\theta = 34.4^\circ$, β tem o valor de 0.0037 rad, obtendo-se um valor para τ de 39.2 nm.

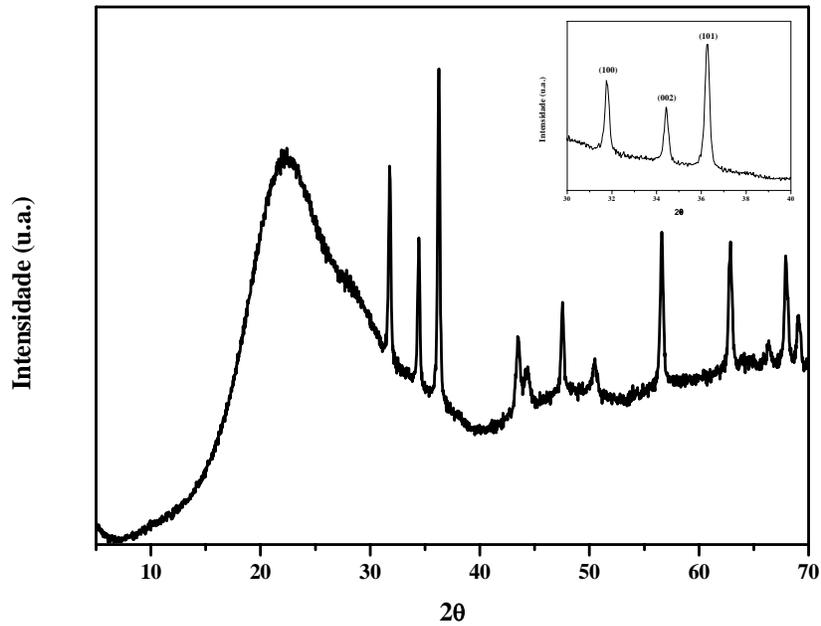


Figura 2-15 Difractograma de raios X de pós da amostra de SiO₂/ZnO.

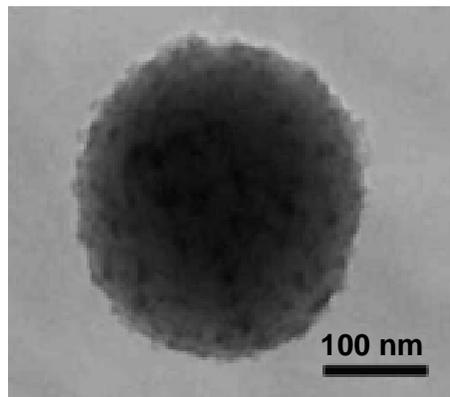


Figura 2-16 Imagem de TEM do composto de SiO₂/ZnO.

Verifica-se que as partículas de ZnO se encontram sob a forma de ilhas na superfície das esferas submicrométricas de sílica (Figura 2-16) apresentando dimensões

consideravelmente superiores às partículas de ZnS precursoras. Estas partículas de ZnO apresentam dimensões que ultrapassam as dimensões para as quais se espera haver efeitos de confinamento quântico para o ZnO. Isto indica que a oxidação das partículas de ZnS é acompanhada por um processo de sinterização devido à temperatura elevada usada no processo. Por TEM não são observadas partículas segregadas o que indica que não houve separação das partículas de ZnO da superfície da sílica.

Observando os espectros electrónicos dos compósitos de SiO₂/ZnS e SiO₂/ZnO (Figura 2-17) verificamos que as amostras nanocompósitas de SiO₂/ZnS apresentam duas bandas de absorção: a 317 nm e a 368 nm. A aresta de absorção a 317 nm está associada, como já referimos, a efeitos de confinamento quântico do semiconductor ZnS, pois encontra-se a menores comprimentos de onda relativamente à aresta da banda de absorção típica do ZnS macrocristalino (350 nm).

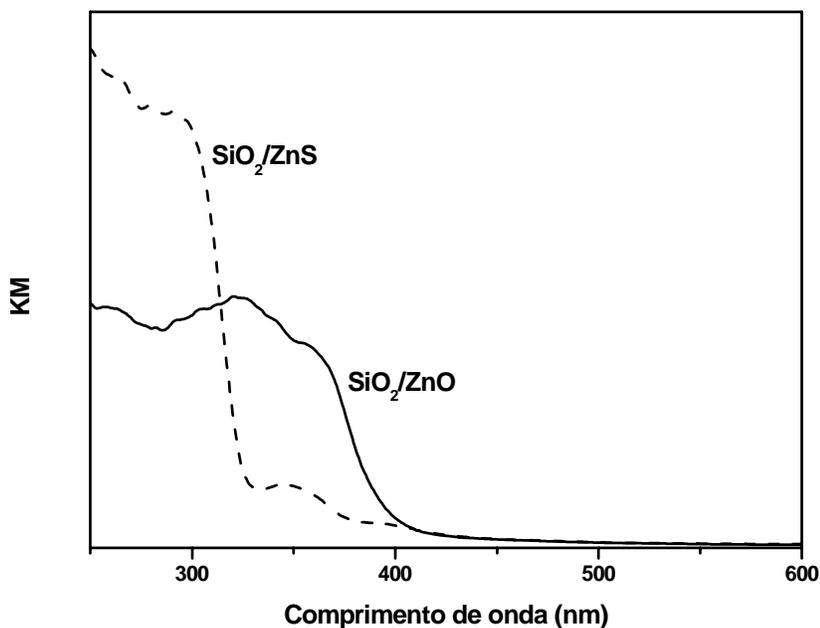


Figura 2-17 Espectros de reflectância difusa dos compósitos de SiO₂/ZnS e SiO₂/ZnO.

Após calcinação da amostra de SiO₂/ZnS, aparecem no espectro de absorção dois ombros de absorção: a 335 nm e a 385 nm. Enquanto a banda de absorção a menores comprimentos de onda pode ser atribuída a vestígios de ZnS ou a uma fase que resulta da reacção da SiO₂ com o ZnS, a banda a 385 nm deve estar relacionada com a presença de ZnO. Como a energia do hiato óptico do ZnO macrocristalino é 3.4 eV (365 nm), o valor de absorção do ZnO na amostra de SiO₂/ZnO encontra-se desviado para maiores comprimentos de onda. No entanto se existirem defeitos de absorção na amostra, é normal aparecerem bandas de absorção dentro do hiato óptico. Pelo que a banda de absorção a 385 nm, observada na amostra de SiO₂/ZnO, pode ser atribuída a defeitos que originam níveis de energia abaixo da banda de condução. A banda de absorção a 368 nm, observada na amostra de SiO₂/ZnS, poderá ser atribuída à presença de uma pequena quantidade de ZnO, resultante da oxidação da fase de ZnS quando exposto ao ar.

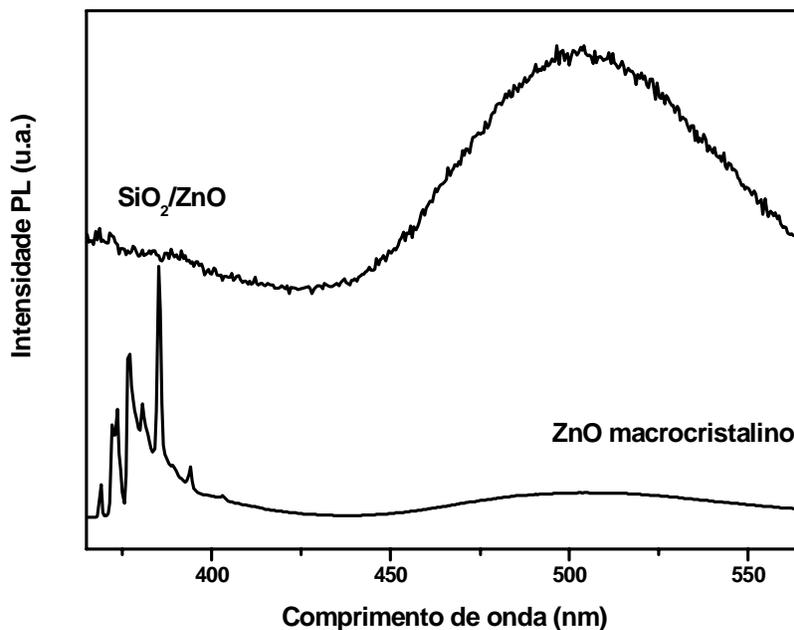


Figura 2-18 Espectro de luminescência do nanocompósito de SiO₂/ZnO e de uma amostra de ZnO macrocristalino (T=13 K).

A presença de uma fase de ZnO à superfície da sílica foi também confirmada por medidas de luminescência, Figura 2-18. A emissão do ZnO macrocristalino, a baixa temperatura, é essencialmente devido a transições excitónicas na região do E_g e surge também uma banda não estruturada na zona espectral do visível (laranja ou verde). Embora na literatura não haja um consenso no que respeita à origem dos defeitos que originam estas banda, ela poderá ser atribuída a defeitos que poderão ser lacunas de oxigénio, de zinco, ou outros [66,67].

O espectro de emissão da amostra de SiO₂/ZnO é dominado por uma banda na zona espectral do verde, que tem um pico a 496 nm. Esta banda, idêntica à banda de emissão do ZnO macrocristalino confirma a presença de ZnO no nanocompósito. O pequeno desvio energético da banda de absorção do nanocompósito SiO₂/ZnO poderá estar associada a estes defeitos.

2.4 Estruturas nanocompósitas de SiO₂/CdSe

Como já foi referido, os nanocristais semicondutores suportados em substratos inorgânicos são materiais interessantes para várias aplicações, nomeadamente em células fotoelectroquímicas e em fotocatalise heterogénea [28,68]. Exemplo disto é a foto-redução do dióxido de carbono na presença de nanocristais de CdSe, originando ácido fórmico [30].

Estes sistemas são também interessantes em estudos fundamentais, por exemplo possibilitam o estudo de crescimento de cristalites em superfícies sólidas. Os exemplos de nanocompósitos já apresentados (SiO₂/ZnS e SiO₂/CdS) parecem indicar um processo de crescimento gradual das nanopartículas, à superfície das esferas submicrométricas à medida que decorre o tempo de reacção. Como o CdSe é um semicondutor com um maior raio do excitão (E_g(bulk) = 1.73 eV), que os anteriores, será mais fácil identificar efeitos de confinamento quântico devido à presença de nanopartículas de CdSe com diferentes tamanhos. Estes efeitos serão assim mais evidentes em medições ópticas que os apresentados pelos sistemas já estudados. Decidiu-se por isso investigar o método de síntese descrito anteriormente na deposição de CdSe nanocristalino em partículas de SiO₂.

Para o efeito utilizou-se o precursor [Cd(Se₂CNEt₂)₂] que se encontra descrito na literatura [69]. Este complexo de cádmio (II) foi caracterizado por análise elementar como tendo a seguinte composição: C 19.27%, N 4.28% e H 3.40% (valores teóricos: C 20.15%, N 4.70% e H 3.38%).

A deposição, nas esferas submicrométricas de SiO₂, do semicondutor nanocristalino CdSe foi estudada em função do tempo de reacção. Foram registados os espectros de reflectância difusa e os espectros de luminescência dos nanocompósitos obtidos após 4 h, 10 h, 24 h e 32 h de reacção. Verificou-se que todas as amostras nanocompósitas apresentam um desvio do hiato óptico para maiores energias, relativamente ao hiato óptico do semicondutor macrocristalino (1.73 eV, à temperatura ambiente) (Figura 2-19A). Este resultado evidencia a existência de nanopartículas de CdSe com efeitos de confinamento quântico à superfície das esferas submicrométricas de sílica. Podemos também observar que à medida que o tempo de reacção aumenta, os hiatos ópticos das amostras nanocompósitas deslocam-se para menores energias, sem nunca atingirem o valor 1.73 eV. Esta observação confirma o crescimento das nanopartículas de CdSe com o aumento do tempo de reacção.

Estes efeitos de confinamento quântico, presentes nas nanopartículas de CdSe, são também evidentes por observação dos espectros de fotoluminescência, registados à temperatura ambiente (Figura 2-19B). Observa-se, que com o aumento do tempo de reacção há um desvio do máximo da banda de emissão para menores energias variando de 2.37 eV a 2.10 eV (valores registados para as amostras nanocompósitas recolhidas após 4 h e 32 h de reacção). Verifica-se também, que para o mesmo nanocompósito, o máximo da banda de absorção, no espectro de PL, se encontra desviado para menores energias relativamente ao início da aresta de absorção observada no espectro de reflectância difusa correspondente. Por exemplo, a amostra recolhida após 32 h apresenta um máximo de absorção a 3.1 eV no espectro de PL sendo o início da aresta de absorção, no espectro de reflectância difusa, a aproximadamente 2.2 eV.

Para o semicondutor nanocristalino CdSe é possível verificar alterações de tamanho por observação da cor do material. Neste caso, foi também possível observar a variação de cor dos nanocompósitos de SiO₂/CdSe com o tempo de reacção. Inicialmente a amostra

nanocompósita apresenta uma coloração amarela, passando a laranja, vermelha e finalmente, para tempos longos, verifica-se que é vermelha escura (Figura 2-20). Este resultado é consistente com a existência de cristalites de CdSe à superfície da sílica que crescem, aumentando de dimensões, com o tempo de reação.

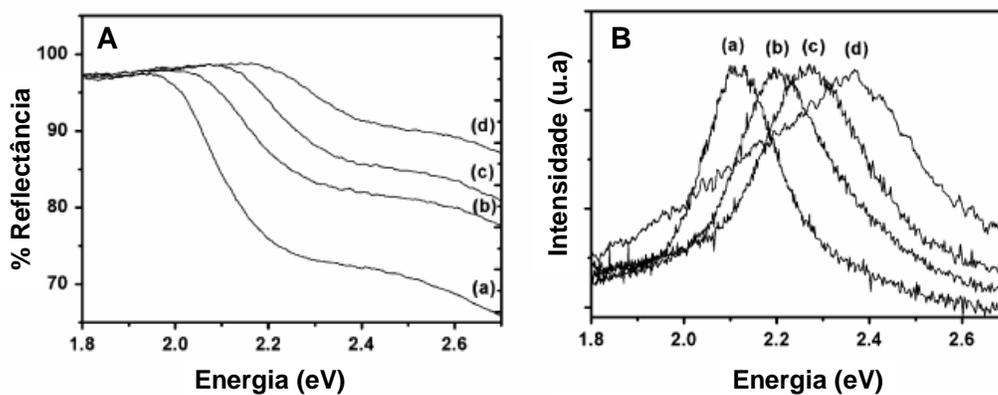


Figura 2-19 A) Espectros de reflectância difusa e B) de fotoluminescência, à temperatura ambiente, dos compósitos de SiO₂/CdSe recolhidos a diferentes tempos de reação: (a) 32h, (b) 24h, (c) 10h e (d) 4h.

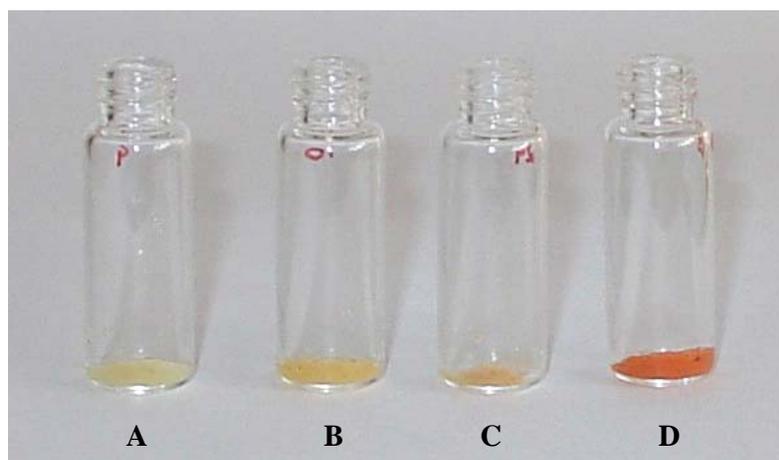


Figura 2-20 Fotografia dos nanocompósitos de SiO₂/CdSe recolhidos a diferentes tempos de reação: A) 4h, B) 10h, C) 24h e D) 32h.

Observando a Figura 2-19A verifica-se que com o aumento do tempo de reacção há uma diminuição da percentagem de reflectância do nanocompósito. Este facto aponta para um processo de recobrimento gradual da superfície das esferas submicrométricas de sílica com CdSe. Pode-se então admitir que inicialmente existem cristalites de CdSe na superfície da sílica que com o tempo de reacção vão crescendo, aumentando de tamanho e recobrando a superfície das esferas submicrométricas de sílica. Este processo está de acordo com os espectros ópticos apresentados na Figura 2-19A.

Por difracção de raios X de pós identificou-se a fase hexagonal do CdSe (ficha ICDDPDF4 n° 00-008-0459) na superfície da SiO₂. O difractograma de raios X de pós do nanocompósito de SiO₂/CdSe, após 48h de reacção, (Figura 2-21), apresenta picos alargados a 2θ de 43°, 46° e 50° consistentes com a fase hexagonal do CdSe. As reflexões características da fase hexagonal de CdSe: (100), (002) e (101) que aparecem a menores ângulos de difracção estão camuflados pelo pico largo, a 2θ de 23°, que é devido à presença da sílica amorfa.

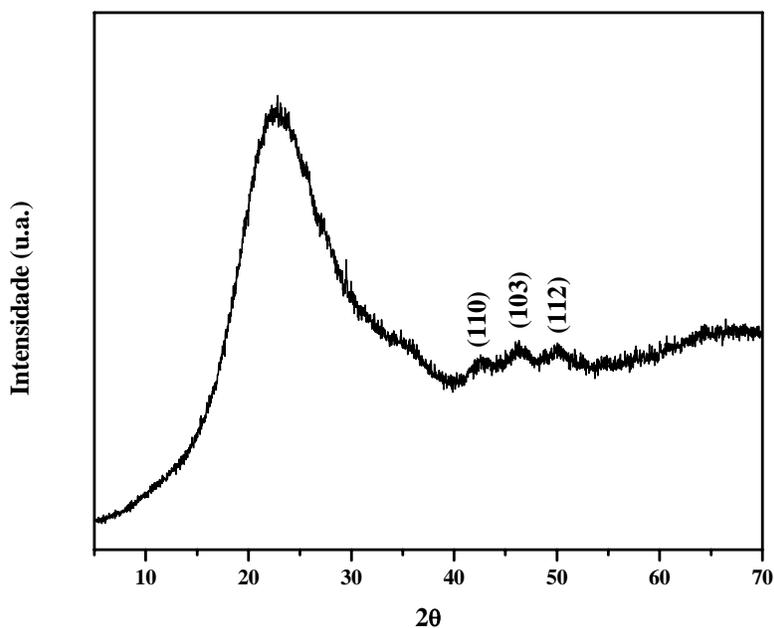


Figura 2-21 Difractograma de raios X de pós do nanocompósito de SiO₂/CdSe após 48h de reacção.

O CdSe hexagonal, como fase cristalina presente nos nanocompósitos de SiO₂/CdSe, foi também confirmado por difracção de electrões. Os padrões de difracção para esta amostra são típicos da fase hexagonal de CdSe, consistentes com a presença de uma fase nanocristalina.

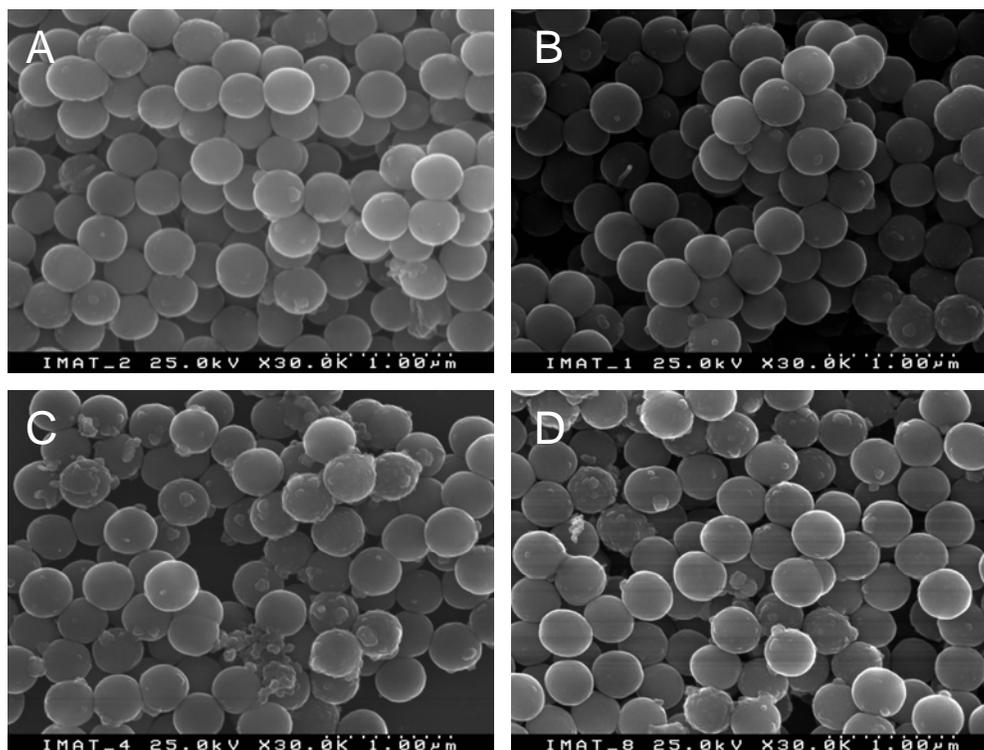


Figura 2-22 Imagens de SEM do nanocompósito de SiO₂/CdSe obtidos para os tempos e reacção: **A)** 6h (amostra de cor amarela), **B)** 24h (amostra de cor laranja), **C)** 48h (amostra de cor vermelha) e **D)** 72h (amostra de cor vermelho escuro).

As imagens de microscopia electrónica de varrimento (Figura 2-22) indicam que o CdSe cresce sob a forma de ilhas na superfície das esferas submicrométricas de SiO₂. Tendo a análise por EDS realizada na superfície do nanocompósito mostrado picos para o Cd para o Se e também para o Si do substrato. É visível que à medida que o tempo de reacção aumenta há um aumento do número de ilhas de CdSe. Estas ilhas apresentam dimensões entre 40 nm a 100 nm sendo por isso superiores ao raio do excitação de Bohr para o CdSe

macrocristalino (aproximadamente 5 nm). Como estas amostras compósitas apresentam confinamento quântico (Figura 2-19), podemos concluir que as ilhas observadas serão compostas por pequenas nanopartículas que terão dimensões desta ordem de grandeza. Com o aumento do tempo de reacção estas nanopartículas tendem a aumentar de tamanho, originando ilhas de maiores dimensões. Por análise das imagens de TEM (Figura 2-23) verificamos que na realidade as ilhas de CdSe são constituídas por pequenas nanopartículas deste semiconductor. Devido à formação de agregados de nanopartículas, em ilhas, é difícil saber exactamente quais as dimensões das cristalites. No entanto estas terão de ter dimensões inferiores a 10 nm. Analisando cuidadosamente a Figura 2-23 podemos observar a existência de franjas de difracção em concordância com a existência de nanopartículas cristalinas a compor as ilhas de CdSe.

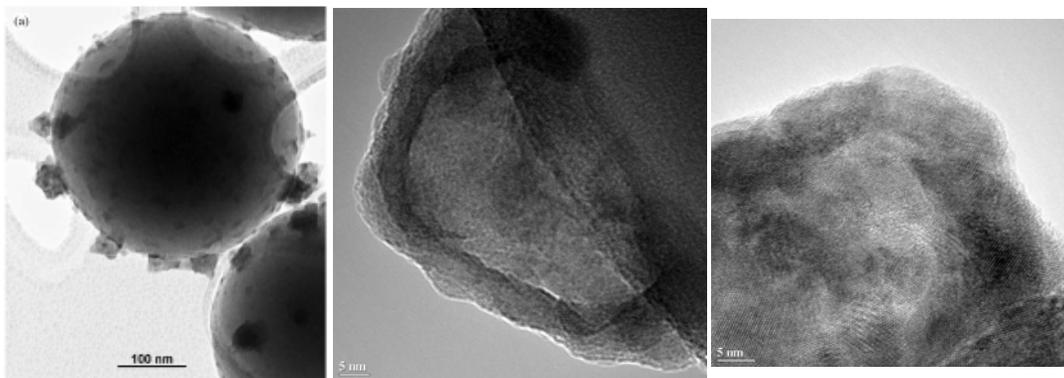


Figura 2-23 Imagens de TEM do nanocompósito de SiO₂/CdSe.

2.5 Estruturas nanocompósitas de SiO₂/Bi₂S₃

Nos sub-capítulos seguintes serão apresentados nanocompósitos de SiO₂ com diversos semicondutores: Bi₂S₃, PbS, Au₂S e Ag₂S. Estes materiais foram escolhidos no sentido de demonstrar a viabilidade do método de síntese aplicado, a outros semicondutores para além dos II/VI. Pelo facto de apresentarem propriedades muito distintas, faz-se uma breve introdução às características respectivas. Embora os semicondutores anteriormente referidos tenham propriedades muito distintas há um grande interesse em preparar

nanocompósitos em que estes materiais nanocristalinos apresentem as suas potencialidades tecnológicas. Assim, foram preparados nanocompósitos compostos por um *núcleo* de SiO₂ que está revestida pelos semicondutores apresentados.

O sulfureto de bismuto (III) é um semicondutor de cor cinza acastanhado que tem uma estrutura cristalina bastante complexa. Este material possui propriedades ópticas e eléctricas interessantes que podem ser controladas a partir da sua síntese química, podendo ser utilizado em optoelectrónica e em aparelhos de conversão de energia solar, quando preparado sob a forma de filmes finos ^[70]. A utilização em dispositivos de conversão de energia solar deve-se ao facto deste semicondutor apresentar um hiato óptico (1.25-1.7 eV) próximo do valor ideal para conversão de energia solar (1.3±0.3 eV) ^[71,72]. As propriedades eléctricas e estruturais destes filmes dependem do método de síntese utilizado e dos reagentes de partida ^[43,44,73].

Tabela 2-3 Análise elementar dos complexos de Bi (III) utilizados como precursores unimoleculares (valores teóricos dentro de parêntesis).

Composto	Análise elementar (%)			
	C	N	H	S
[Bi(S ₂ CNEt ₂) ₃]	26.82 (27.56)	6.29 (6.43)	4.13 (4.59)	31.65 (29.40)
[Bi(S ₂ CN ⁿ Bu ₂) ₃]	38.29 (39.46)	4.95 (5.12)	5.91 (6.58)	24.44 (23.39)
[Bi(S ₂ CNMe ⁿ Hex) ₃]	35.66 (36.97)	5.20 (5.39)	5.51 (6.16)	24.45 (24.65)
[Bi(S ₂ CNMe ⁿ Bu) ₃]	30.21 (31.08)	5.91 (6.04)	4.76 (5.18)	29.50 (27.63)

Os nanocompósitos de sulfureto de bismuto foram preparados recorrendo a vários dialquilditiocarbamatos de bismuto, com diferentes cadeias carbonadas. No entanto, não se verificaram alterações das propriedades ópticas e morfológicas significativas nos

nanocompósitos finais, que pudessem ser atribuídos aos diferentes precursores. Os compostos usados como precursores foram: [Bi(S₂CNEt₂)₃], [Bi(S₂CNⁿBu₂)₃], [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃], [Bi(S₂CNMeⁿBu)₃], que foram preparados pelos métodos descritos na literatura [74]. A composição destes complexos metálicos foi verificada por análise elementar (Tabela 2-3).

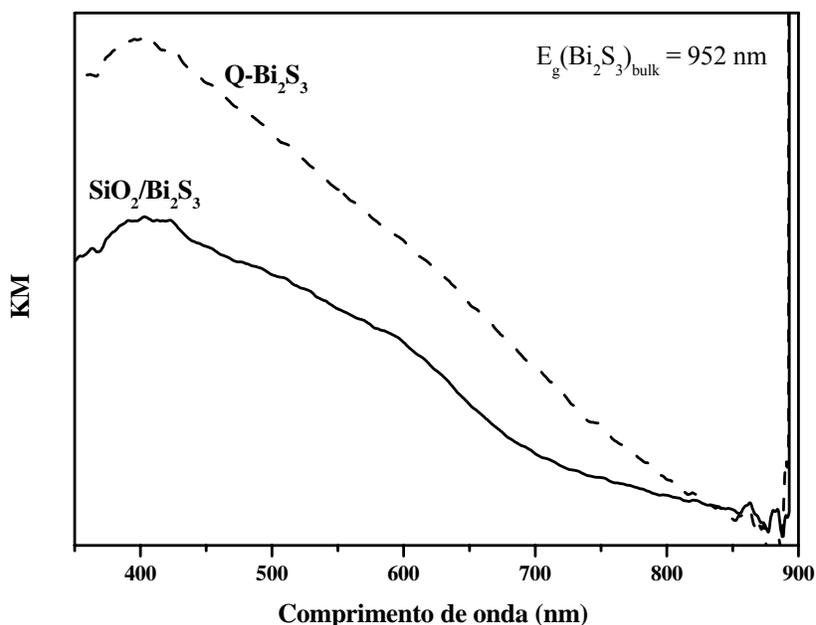


Figura 2-24 Espectro electrónico do nanocompósito SiO₂/Bi₂S₃ e das nanofibras de Bi₂S₃ preparadas por decomposição do complexo [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃(C₁₂H₈N₂)] em etilenoglicol.

As propriedades ópticas apresentadas por estes nanocompósitos de Bi₂S₃ são semelhantes às das nanofibras obtidas por decomposição de precursores do tipo [Bi(S₂CNMeⁿHex)₃(C₁₂H₈N₂)] em solventes de elevado ponto de ebulição, nomeadamente o etilenoglicol (Figura 2-24) [44]. Também a morfologia fibrilar observada, (Figura 2-25), é semelhante à dos nanomateriais de Bi₂S₃ obtidos por decomposição de precursores unimoleculares em etilenoglicol indicando um crescimento mais acentuado segundo o eixo dos *c* da célula unitária.

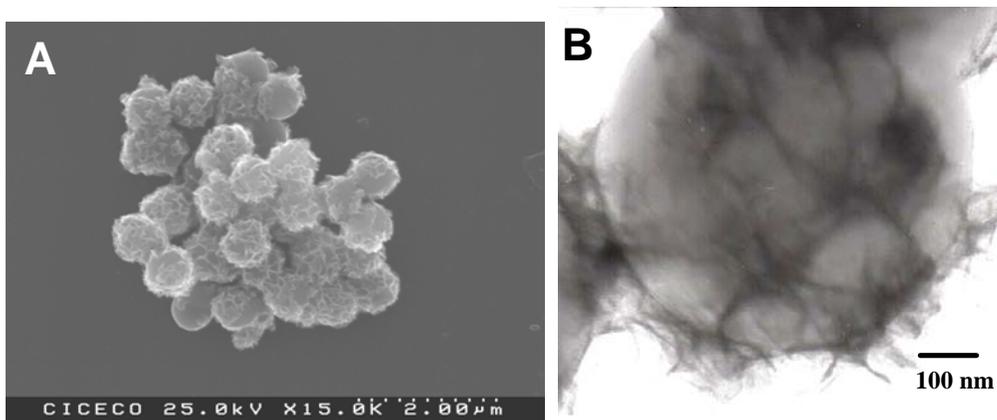


Figura 2-25 Imagens de (A) SEM e (B) TEM dos nanocompósitos de SiO₂/Bi₂S₃.

Embora por análise de EDS se possam observar os sinais correspondentes ao S, Bi e ao Si (do substrato), por difracção de raios X de pós não foi possível identificar a fase cristalina do sulfureto de bismuto, *bismuthinite*. Este facto deve-se a estarmos perante um material de baixa cristalinidade, talvez relacionado com a temperatura relativamente baixa da síntese (aproximadamente 56 °C). No entanto, e devido às semelhanças com o sistema obtido pela decomposição de precursores unimoleculares em solventes de elevado ponto de ebulição, o material que deverá estar a revestir as esferas submicrométricas de sílica será a *bismuthinite*, tal como sugerido pelo espectro óptico e análise por EDS.

2.6 Estruturas nanocompósitas de SiO₂/PbS

Nos últimos anos tem havido interesse na síntese de nanopartículas de PbS devido às suas propriedades físicas singulares. Estas partículas têm sido preparadas a partir de soluções coloidais [75] ou embebidas em sólidos transparentes como vidro, zeólitos ou polímeros [76-80]. O sulfureto de chumbo macrocristalino apresenta uma estrutura cúbica (galena) com um estreito hiato óptico directo (0.41 eV). Esta banda encontra-se bem separada das outras de forma que alterações de tamanho influenciam predominantemente os extremos das bandas de condução e de valência. A elevada constante dielétrica (17.3), a estreita banda proibida e a pequena massa efectiva do electrão ($< 0.1 m_e$) [81] originam um excitação com

um elevado raio de Bohr (18 nm) e uma energia de ligação relativamente fraca. Estas propriedades transformam o PbS num bom material para estudos de confinamento quântico.

Tabela 2-4 Análise elementar dos complexos de Pb (II) utilizados como precursores unimoleculares (valores teóricos dentro de parêntesis).

Composto	Análise elementar (%)			
	C	N	H	S
[Pb(S ₂ CNEt ₂) ₂]	23.11 (23.84)	5.16 (5.56)	4.06 (4.00)	28.33 (25.46)
[Pb(S ₂ CNMe ⁿ Bu) ₂]	26.40 (27.1)	4.94 (5.27)	4.52 (4.55)	25.08 (24.11)
[Pb(S ₂ CN ⁿ Bu) ₂]	34.33 (35.1)	4.23 (4.55)	5.84 (5.89)	22.18 (20.82)

Os nanocompósitos de SiO₂/PbS também foram preparados utilizando diferentes precursores: [Pb(S₂CNEt₂)₂], [Pb(S₂CNMeⁿBu)₂] e [Pb(S₂CNⁿBu)₂]₂] (Tabela 2-4) preparados por métodos adaptados da literatura [74]. Podemos constatar que alguns valores obtidos por análise elementar se encontram desviados dos valores teóricos. Tal facto deverá estar relacionado com a pureza dos compostos, visto não terem sido recristalizados.

Os nanocompósitos que resultaram da utilização destes complexos apresentam propriedades morfológicas e estruturais idênticas. Verificou-se que a fase cúbica de PbS se depositava e revestia as partículas de SiO₂ sendo visíveis estruturas cúbicas de PbS na superfície das esferas submicrométricas de sílica (Figura 2-26 e Figura 2-28). Neste caso, e devido à elevada cristalinidade do material, não houve dúvida na identificação da fase que revestia as partículas de sílica. A presença da fase cúbica do sulfureto de chumbo, *galena*, é evidente na análise do difractograma deste nanocompósito (Figura 2-29). Note-se também que ao contrário de situações anteriores, os picos são afilados o que confirma também tratar-se de um material nanocristalino com dimensões de partícula maior.

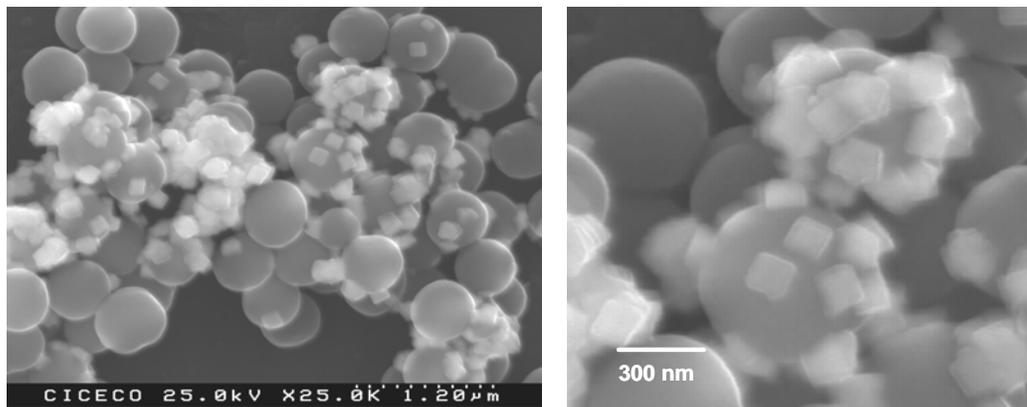


Figura 2-26 Imagens de SEM dos nanocompósitos de SiO₂/PbS.

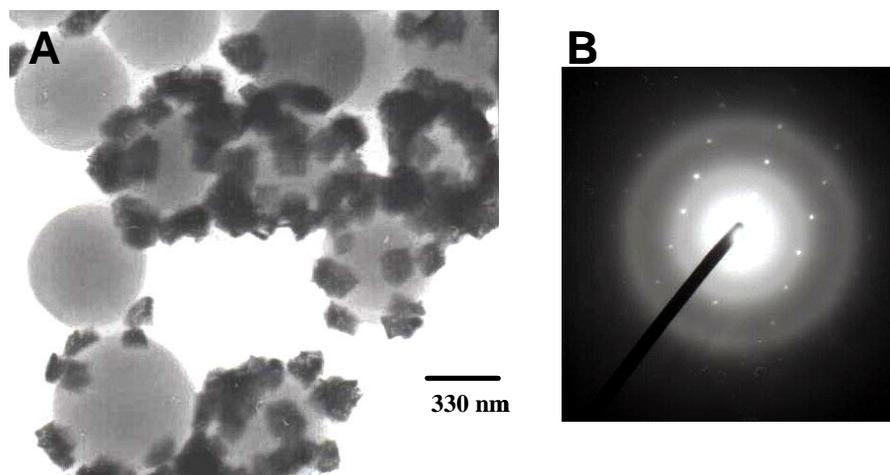


Figura 2-27 Imagem de A) TEM e B) difração de electrões dos nanocompósitos de SiO₂/PbS.

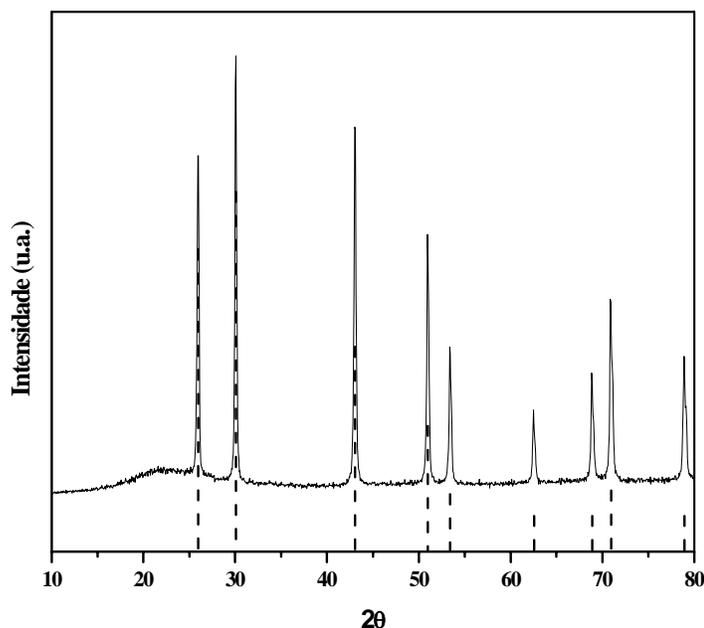


Figura 2-28 Difractograma de raios X de pós dos nanocompósitos de SiO₂/PbS (a tracejado indicam-se as difracções de 2θ da fase cúbica de PbS – *galena*, ficha ICDDPDF4 n° 00-005-0592).

2.7 Estruturas nanocompósitas de SiO₂/Au₂S

Embora a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro tenha sido muito investigada o mesmo não se verifica para o sulfureto de ouro. Foram publicados alguns trabalhos respeitantes à síntese de partículas de sulfureto de ouro (I) (de 40 nm de diâmetro) revestidas com ouro (I) (de 4 nm de espessura) [82]. No entanto a síntese e caracterização de nanopartículas de Au₂S está aquém de ser um sistema bem estudado. O Au₂S é um semicondutor do *tipo p* com um hiato óptico indirecto (1.4 eV) [83] que segundo cálculos *ab initio* possui uma ligação Au-S com carácter predominantemente covalente (e não iónico) [84].

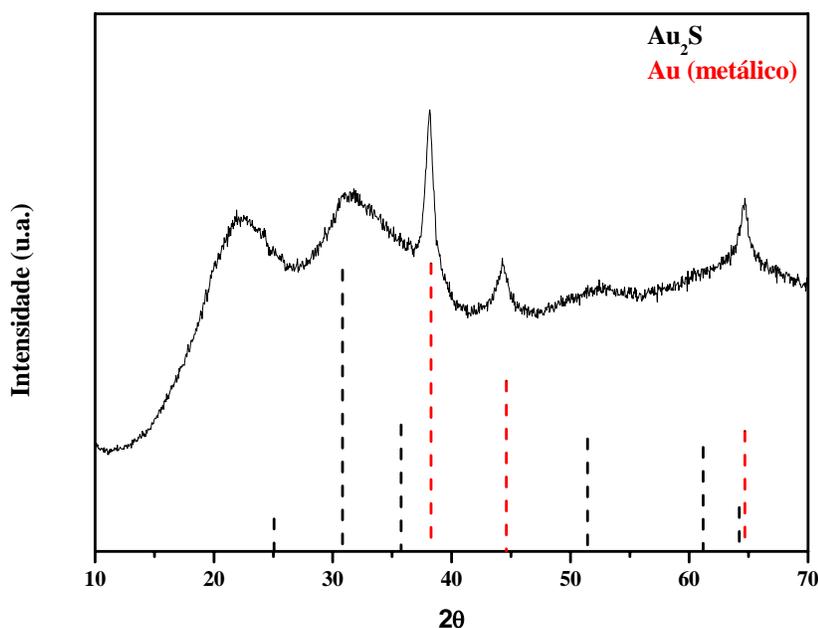


Figura 2-29 Difractograma de raios X de pós dos nanocompósitos de SiO₂/Au₂S (a tracejado indicam-se as difracções de 2θ da fase de Au₂S- ficha ICDDPDF4 nº 04-004-4550 e de Au- ficha ICDDPDF4 nº 00-001-1172).

Os nanocompósitos de SiO₂/Au₂S foram preparados pela decomposição do complexo [Au(S₂CNEt₂)₃], com etilenodiamina, na presença das esferas submicrométricas de sílica. Este complexo foi preparados como os restantes precursores unimoleculares já referidos e a sua composição confirmada por análise elementar como tendo a seguinte composição: C 26.44%, N 6.61%, H 4.88% e S 30.06% (valores teóricos: C 28.07, N 6.56%, H 4.71% e S 29.98%). Podemos constatar que o valor obtido na análise de C se encontra desviado do valor teórico. Tal facto deverá estar relacionado com a pureza do composto, visto não ter sido recristalizado.

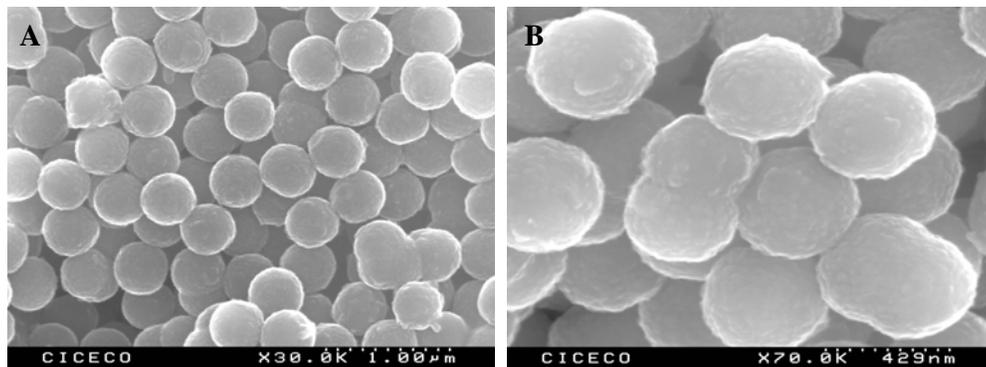


Figura 2-30 Imagens de SEM do nanocompósito SiO₂/Au₂S.

A morfologia e a estrutura dos nanocompósitos finais foram investigadas por microscopia electrónica e difracção de raios X respectivamente. Verificou-se que no caso do nanocompósito de sulfureto de ouro, além da fase de Au₂S está presente uma fase identificada como Au metálico (Figura 2-29). Este é o único nanocompósito preparado até ao momento em que a decomposição do precursor respectivo forma uma fase metálica em simultâneo com a fase de sulfureto metálico. Este compósito apresenta uma morfologia semelhante à do nanocompósito com ZnS, pois há um revestimento uniforme da superfície da sílica (Figura 2-30).

2.8 Estruturas nanocompósitas de SiO₂/Ag₂S

A prata e seus compostos, têm sido usados como agentes antimicrobianos em aplicações hospitalares ou pessoais. Neste contexto foram estudados sistemas contendo nanopartículas, nomeadamente de Ag⁺ [85,86]. Embora as espécies contendo Ag⁺ também possam ser utilizadas neste tipo de aplicações, pouca investigação tem sido efectuada nestes compostos, principalmente em relação ao Ag₂S. O sulfureto de prata é um semiconductor de hiato óptico directo e estreito (1.0 eV), que tem tido aplicações em dispositivos ópticos e electrónicos, como por exemplo em células fotovoltaicas e fotocondutores, em detectores de IV e em supercondutores iónicos [87-89].

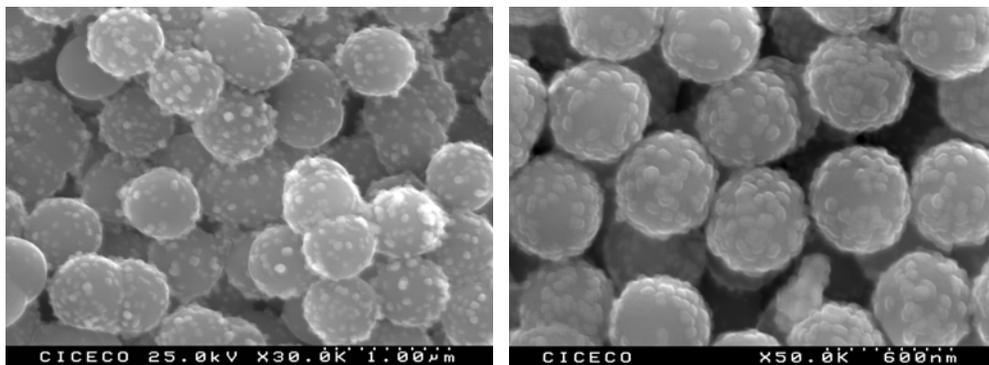


Figura 2-31 Imagens de SEM dos nanocompósitos SiO₂/Ag₂S.

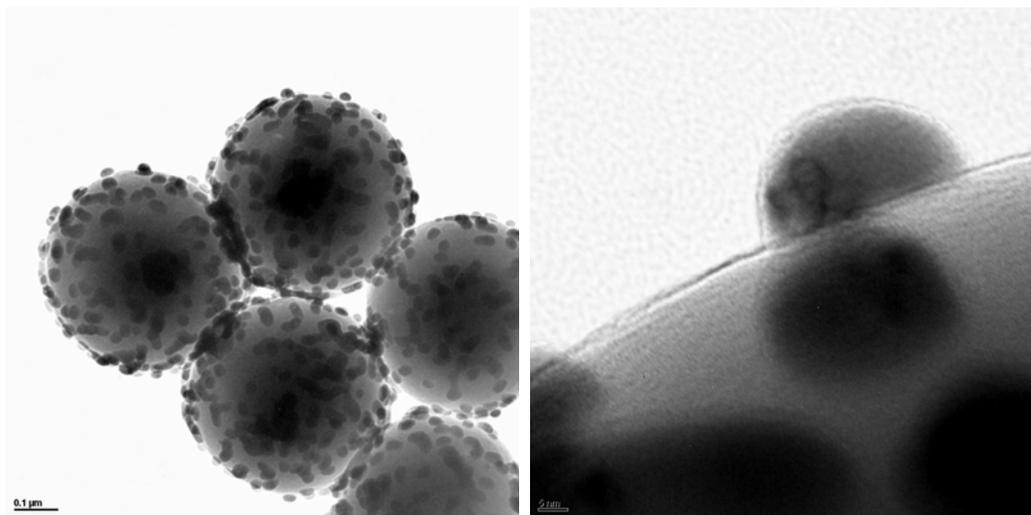


Figura 2-32 Imagens de TEM do nanocompósito de SiO₂/Ag₂S preparado com 1,2-dap e após 2h de reacção.

Os nanocompósitos de SiO₂/Ag₂S foram preparados a partir da decomposição do precursor unimolecular Ag(S₂CN(C₂H₅)₂), com etilenodiamina, na presença das esferas submicrométricas de sílica. Este complexo foi preparado pelo método já referido, e utilizado para preparar os dietilditiocarbamatos metálicos já mencionados, tendo sido confirmada a sua composição por análise elementar como sendo: C 21.48%, N 5.69%, H 3.94% e S 26.13% (valores teóricos (C 23.45%, N 5.47%, H 3.94% e S 24.04%). Alguns

valores obtidos de análise elementar encontram-se desviados dos respectivos valores teóricos. Uma explicação para este facto é talvez a existência de impurezas pois o composto não foi recristalizado.

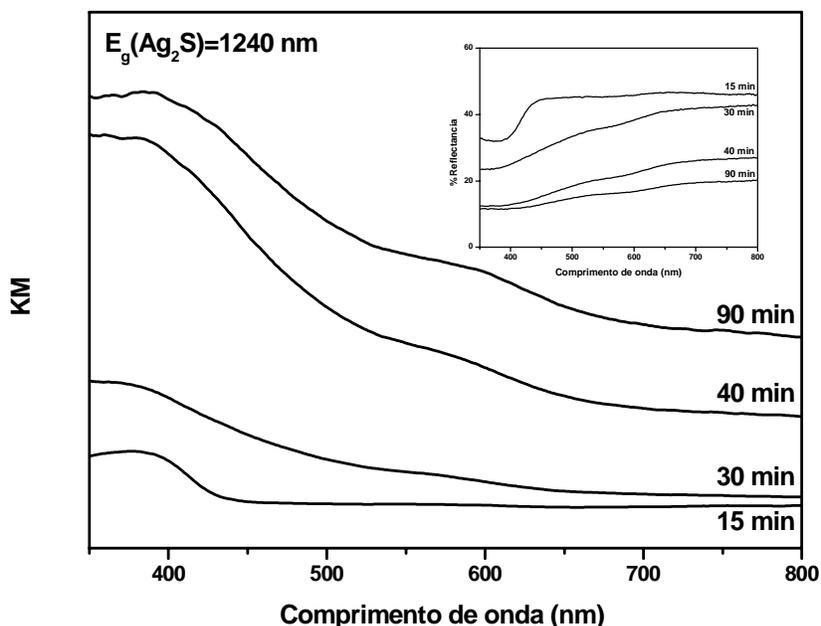


Figura 2-33 Espectros ópticos dos nanocompósitos de SiO₂/Ag₂S obtidos com diferentes tempos de reacção.

Estes nanocompósitos apresentam uma morfologia em que a fase do semiconductor aparece sob a forma de ilhas à superfície das esferas submicrométricas de sílica (Figura 2-31). Nas imagens de alta resolução de microscopia electrónica de transmissão (HRTEM) podemos observar uma ilha de Ag₂S na superfície da sílica (Figura 2-32). Como já referimos, para o caso do CdSe, esta ilha, de aproximadamente 40 nm, deverá ser um agregado de nanopartículas de Ag₂S. Analisando os espectros electrónicos dos sólidos, obtidos com a *I,2-dap*, observamos que a decomposição do dietilditiocarbamato de prata (I) e deposição do Ag₂S na superfície das partículas de sílica é um processo relativamente rápido, sendo visível com o tempo, um aumento do recobrimento da mesma (diminuição da % de reflectância) e o deslocamento do hiato óptico para maiores comprimentos de onda (Figura

2-33). No entanto nunca atinge o hiato óptico típico do Ag₂S macrocristalino – 1.0 eV. Estes resultados indicam a presença de nanopartículas de Ag₂S que deveriam ter dimensões inferiores a 40 nm.

A fase identificada para o sulfureto de prata foi a *acanthite*, sendo visível no difractograma as difracções de 2θ correspondentes a esta fase (Figura 2-34). A banda observada a baixos ângulos 2θ é devida à sílica amorfa.

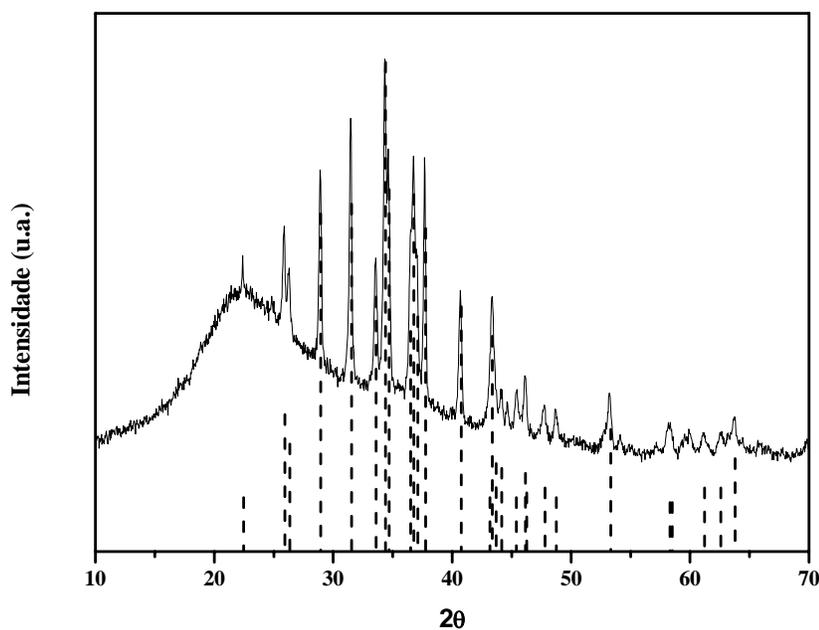


Figura 2-34 Difractograma de raios X de pós do nanocompósito de SiO₂/Ag₂S (a tracejado indicam-se as difracções de 2θ da fase de Ag₂S- *acanthite*- ficha ICDDPDF4 nº 00-024-0715).

2.9 Deposição de sulfuretos de metais nobres em fibras celulósicas modificadas superficialmente com SiO₂

A celulose é o polímero natural mais abundante, constituindo assim um material importante não só para produção de papel, mas também para a produção de nanocompósitos de elevada qualidade tecnológica. A preparação de materiais celulósicos híbridos, contendo uma fase inorgânica nanocristalina, constitui uma estratégia para a produção de novos materiais que tiram partido das propriedades que advêm da natureza polimérica da celulose e também das características dos sistemas inorgânicos, como sejam as suas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas.

Recentemente, demonstrou-se a possibilidade de produção de novos materiais compósitos com a formação e o crescimento de nanopartículas inorgânicas na superfície de fibras celulósicas ^[90]. Recorrendo a um processo controlado, de deposição química em solução (CBD) ^[91] foi possível depositar partículas inorgânicas do pigmento BiVO₄ na superfície das fibras de celulose.

Os materiais híbridos de celulose/SiO₂ podem apresentar interessantes propriedades pois a sílica que reveste as fibras de celulose pode funcionar como suporte para variadas aplicações. Estes novos materiais podem apresentar propriedades atractivas como retardadoras de chama, podendo também ser melhorada a estabilidade dimensional das fibras de celulose. Recorrendo à hidrólise e condensação do precursor TEOS, na presença de fibras celulósicas, é possível preparar nanocompósitos de celulose/SiO₂ morfologicamente uniformes.

O método apresentado anteriormente para a formação e deposição de sulfuretos metálicos utiliza condições de síntese amenas. Este método envolve a decomposição de precursores unimoleculares a temperaturas relativamente baixas (56 °C) para a formação das fases semicondutoras nanocristalinas. Tendo como material de suporte os compósitos de celulose/SiO₂ verificou-se a aplicabilidade deste método a substratos de diferente composição e morfologia testando-se a possibilidade da decomposição dos precursores de metais nobres para a síntese dos nanocompósitos celulose/SiO₂/Ag₂S e celulose/SiO₂/Au₂S.

Os compósitos de celulose/SiO₂ foram preparados recorrendo ao método de Stöber na presença das fibras de celulose [92]. Procedeu-se à hidrólise e condensação do TEOS na presença das fibras de celulose, com o sistema em agitação. Obtiveram-se compósitos homogeneamente revestidos com sílica, onde são visíveis esferas submicrométricas de sílica à superfície das fibras de celulose (Figura 2-35B). Tipicamente a quantidade de SiO₂ no nanocompósito foi de 25% em massa (valor determinado por TGA). As partículas de sílica deverão estar firmemente ligadas à celulose pois o nanocompósito, para além de ser preparado sob agitação, foi sujeito a vários processos de lavagem.

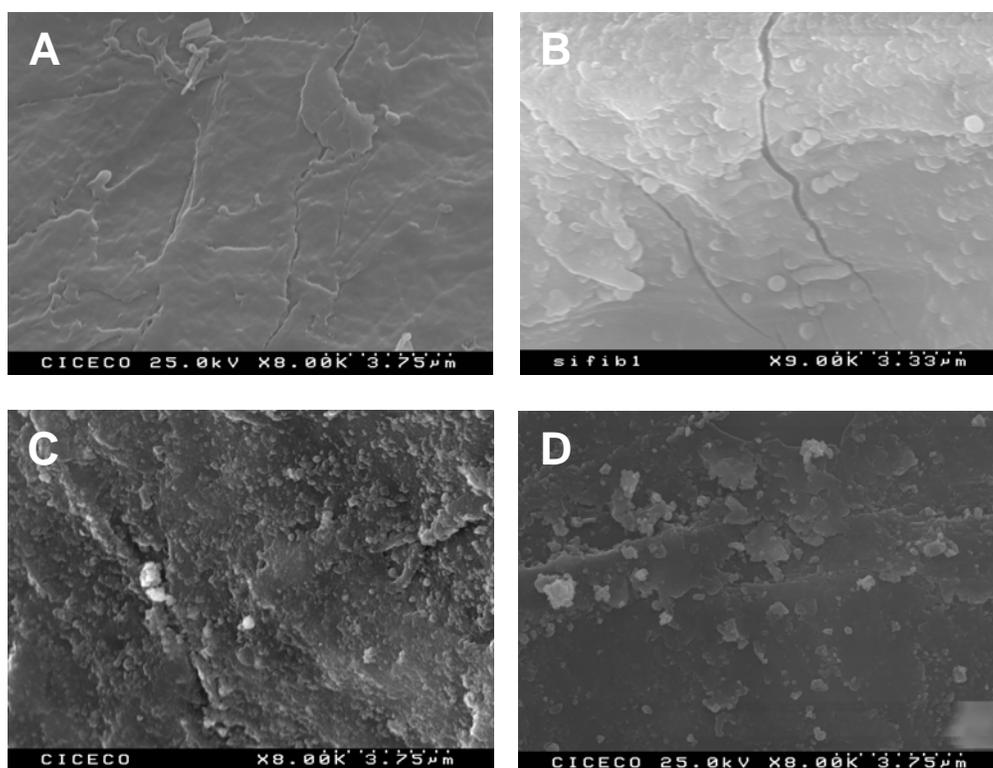


Figura 2-35 Imagens de SEM de: **A-** celulose e dos nanocompósitos: **B-** celulose/SiO₂, **C-** celulose/SiO₂/Ag₂S e **D-** celulose/SiO₂/Au₂S.

Recorreu-se posteriormente à decomposição dos precursores unimoleculares dietilditiocarbamato de prata (I) e de ouro (III) na presença de etilenodiamina. Obtiveram-se nanocompósitos acastanhados que indicam a presença de Ag₂S e de Au₂S. Por SEM

verificou-se a presença destas fases na superfície dos compósitos celulose/SiO₂. Os nanocompósitos de sulfuretos de metais nobres são bastante homogêneo, deixando de ser visível as esferas submicrométricas de SiO₂ na superfície da celulose. É pois, possível observar um revestimento quase contínuo da fase semicondutora (Figura 2-35C e D).

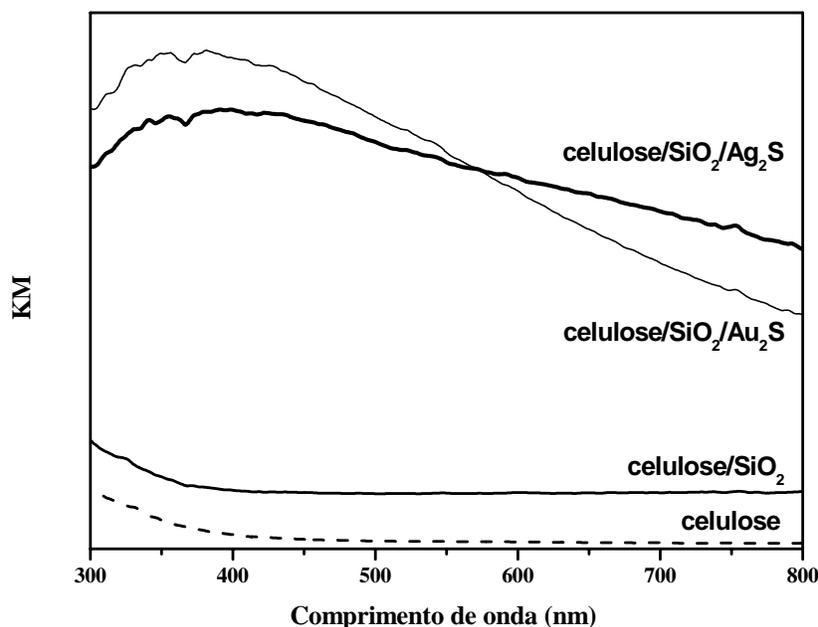


Figura 2-36 Espectros de reflectância difusa dos nanocompósitos de celulose/SiO₂ com os sulfuretos de metais nobres: Ag₂S e Au₂S.

O revestimento com uma fase semicondutora é evidente na análise dos espectros ópticos das amostras nanocompósitas. Verifica-se um decréscimo da percentagem de reflectância que indica que o material está revestido com uma fase que absorve na zona do visível (Figura 2-36). Como estas amostras foram obtidas para tempos longos de reacção não são evidentes por análise destes espectros, a presença de uma fase semicondutora nanocristalina. No entanto, não poderemos afirmar, com certeza, que as fases semicondutoras não apresentam dimensões nanométricas, pois a gama espectral registada não engloba os valores dos hiatos ópticos destes semicondutores (E_g (Ag₂S) = 1240 nm e

E_g (Au₂S) = 954 nm). Para podermos concluir sobre as dimensões das partículas semicondutoras deveríamos ter registado o espectro electrónico das amostras nanocompósitas até, pelo menos, ao seu hiato óptico.

2.10 Proposta de um mecanismo químico para a formação dos sulfuretos metálicos

São quase inexistentes os estudos realizados com o intuito de esclarecer os mecanismos de formação de sólidos a partir de precursores unimoleculares ^[93]. Tal como já se referiu aquando da síntese do nanocompósito SiO₂/ZnS, ocorre a formação de um sólido branco quando se adiciona a *en* à solução de acetona contendo o precursor Zn[S₂CN(C₂H₅)₂]₂, (Zn(dtc)₂). Este sólido foi isolado e caracterizado. Recorrendo à espectroscopia de RMN, e utilizando este complexo precursor, tentámos compreender e sugerir um mecanismo químico para a formação dos sulfuretos metálicos.

O estudo em questão foi efectuado tendo por base o precursor Zn(dtc)₂ e a formação de um intermediário de Zn (II), mas o processo será, em princípio, semelhante para todos os outros dialquilditiocarbamatos metálicos. No entanto, embora para os outros catiões metálicos se verifique, nalguns casos, a formação deste intermediário, por serem muito reactivos não foi possível isolá-los.

A hipótese de formação de um complexo intermediário contendo ligandos ditiocarbamato e amina já havia sido proposto por Monteiro ^[94] e descrito estruturalmente por Gromilov et al. ^[95], como tendo a fórmula molecular {[Zn(*en*)₃] (S₂CN(C₂H₅)₂)₂}. No entanto, não foi adiantado um mecanismo possível para a formação de ZnS a partir da decomposição deste precursor. No presente trabalho, e por adição do Zn(dtc)₂ a uma solução de *en* e a outra de *1,2-dap* foram obtidos os complexos: {[Zn(*en*)₃] (S₂CN(C₂H₅)₂)₂} e {[Zn(*1,2-dap*)₃] (S₂CN(C₂H₅)₂)₂}. Após terem sido isolados estes compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de infravermelho e difracção de raios X.

Tabela 2-5 Análise elementar dos complexos intermediários de zinco com a *en* e a *1,2-dap* (valores teóricos dentro de parêntesis).

Composto	Análise elementar (%)			
	C	N	H	S
[Zn(<i>en</i>) ₃](d ₂ c) ₂	35.11 (35.44)	20.65 (20.66)	8.08 (8.18)	22.77 (23.65)
[Zn(<i>1,2-dap</i>) ₃](d ₂ c) ₂	39.03 (39.10)	19.07 (19.18)	8.90 (8.63)	21.61 (21.95)

A análise elementar destes sólidos (Tabela 2-5) encontra-se concordante com a fórmula proposta para cada um deles. Cada íon de Zn²⁺ encontra-se coordenado a três ligandos amina (*en* ou *1,2-dap*) originando as estruturas iônicas [Zn(*en*)₃]²⁺ ou [Zn(*1,2-dap*)₃]²⁺ que têm como contra-íons dois ligandos do tipo dietilditiocarbamato (d₂c). Quanto à análise dos espectros de infravermelho destes compostos (Tabela 2-6) apresentam as bandas características tanto do grupo ditiocarbamato como do grupo amino, embora com alguns desvios relativamente aos compostos iniciais.

Tabela 2-6 Freqüências (em cm⁻¹) relativas à espectroscopia vibracional de infravermelho dos reagentes e dos compostos intermediários de Zn preparados (mf: muito forte, f: forte, m: médio, fr: fraco, mfr: muito fraco).

[Zn(<i>en</i>) ₃](d ₂ c) ₂	[Zn(<i>1,2-dap</i>) ₃](d ₂ c) ₂	Zn(d ₂ c) ₂	<i>en</i> / <i>1,2-dap</i>
1000 (mf)	1000 (mf)	1000 (mf)	
1487 (f)	1487 (f)	1487 (m)	
1572 (f)	1574 (f)		1600 (mf)
3293 (m)	3250 (m)		3300 (mf)

A identificação por difracção de raios X dos compostos [Zn(en)₃](dte)₂ e [Zn(1,2-dap)₃](dte)₂ não foi imediata, pois na base de dados não se encontrava nenhuma fase a que correspondessem as difracções 2θ registadas para estes complexos. No entanto, já havia sido publicado por Klevtsova et al ^[96] a estrutura do complexo [Zn(NH₂C₂H₄NH₂)₃](S₂CN(C₂H₅)₂)₂ (Figura 2-37) da qual se simulou o difractograma de raios X de pós a partir dos parâmetros de célula unitária publicados.

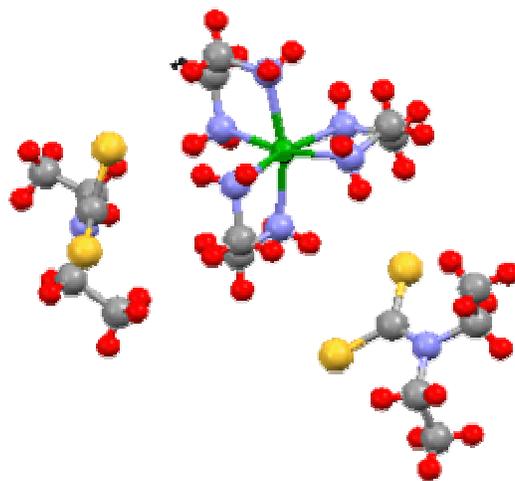


Figura 2-37 Estrutura cristalina do complexo [Zn(en)₃](dte)₂.

Como podemos verificar, Figura 2-38, o difractograma obtido experimentalmente é coincidente com o simulado a partir dos parâmetros da célula unitária publicados para o complexo [Zn(en)₃](dte)₂. Então trata-se da mesma fase cristalina e o complexo intermediário isolado tem a fórmula: [Zn(en)₃](dte)₂. Para o complexo intermediário formado com a 1,2-dap não foi possível identificar a fase cristalina por raios X de pós. No entanto todos os outros resultados apontam para a estrutura [Zn(1,2-dap)₃](dte)₂.

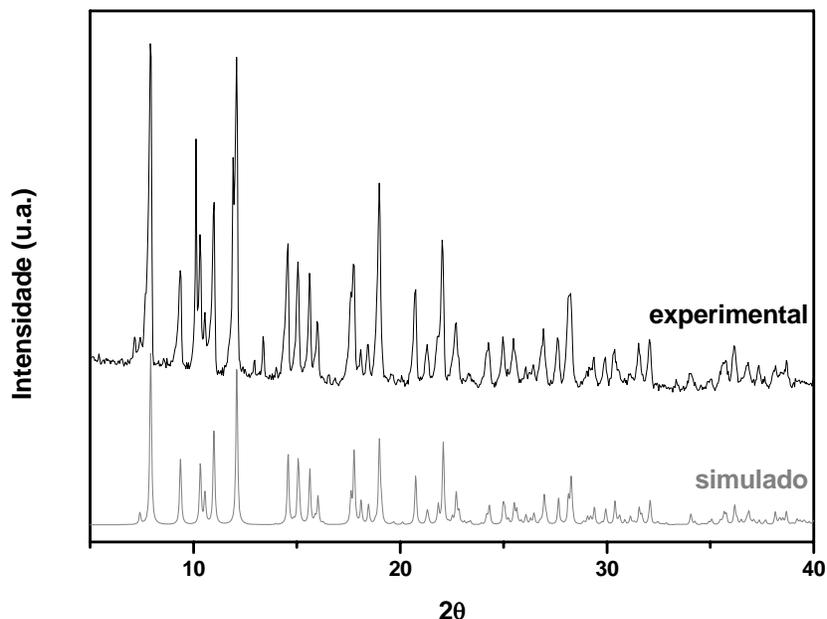


Figura 2-38 Difractograma de raios X de pós do composto $[Zn(en)_3](dte)_2$ obtido e o da estrutura publicada por Klevtsova et al ^[95].

O processo de revestimento de substratos, utilizando a decomposição de precursores unimoleculares na presença de uma diamina, e empregando o método descrito, deverá envolver dois importantes passos. Primeiro a nucleação à superfície do substrato de pequenos *clusters* de sulfureto metálico seguida por um crescimento destas partículas. A hipótese proposta requer um passo químico onde são gerados em solução aniões sulfureto (S^{2-}) que irão reagir com as espécies de Zn(II) em solução. Verificou-se que a decomposição térmica do intermediário $[Zn(en)_3](dte)_2$ em acetona na ausência da *en* não ocorria mas quando a *en* estava presente havia formação de ZnS. É então legítimo pensar-se que a *en*, ou genericamente as diaminas, têm um duplo papel na formação dos sulfuretos metálicos por este processo: reagente para a formação de um complexo intermediário e também deverá ter um papel activo no processo de decomposição deste intermediário. Para confirmar a explicação anterior, a decomposição térmica do intermediário $[Zn(en)_3](dte)_2$ na presença da *en*, foi monitorizada por espectroscopia de RMN, em CD₃OD. De forma a

obter espectros de RMN sem contaminações a experiência foi efectuada na ausência de substrato.

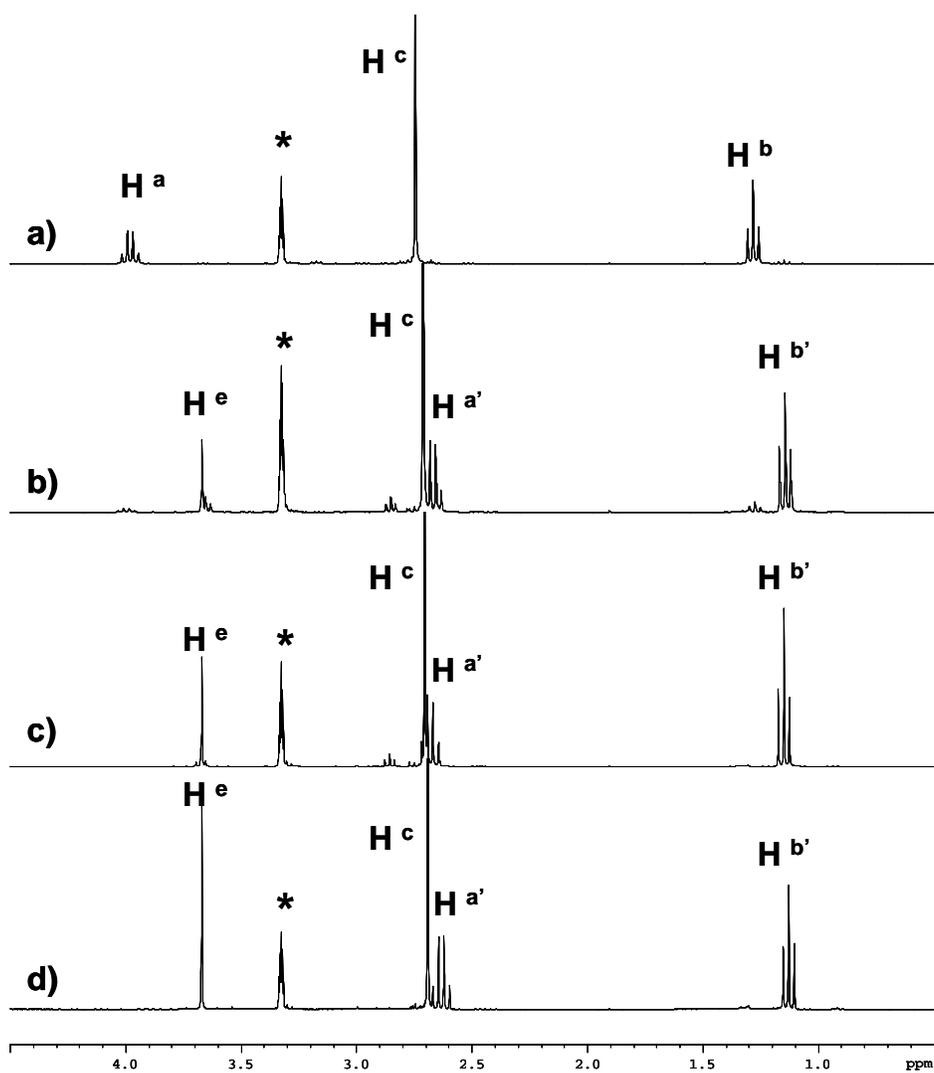


Figura 2-39 Espectros de RMN de ¹H das soluções obtidas por reacção de [Zn(en)₃](dtc)₂ com en, em CD₃OD, para tempos de reacção: a) 0h, b) 1h, c) 2h e d) 24h (*- CD₃OD).

O espectro de RMN ¹H da solução inicial (Figura 2-39) mostra os picos esperados para o composto [Zn(en)₃](dte)₂: um singuleto a δ 2.80 ppm atribuído aos prótons H^c da etilenodiamina, um tripleto a δ 1.30 ppm e um quarteto a δ 3.90 ppm atribuídos aos prótons metileno H^b e metilo H^a do anião dietilditiocarbamato. Os prótons H^d da *en* não são observados devido à troca rápida com o solvente CD₃OD. Com o decorrer da reacção observa-se uma diminuição das intensidades relativas dos sinais associados ao anião dietilditiocarbamato e após 1 hora de reacção, estes deixam de ser visíveis. Este facto deverá estar associado a uma total decomposição do composto [Zn(en)₃](dte)₂. Simultaneamente aparecem vários picos novos que para tempos pequenos de reacção devem corresponder a uma mistura complexa de espécies químicas. Analisando o espectro obtido para 24h, é visível um singuleto bastante intenso a δ 2.80 ppm que foi previamente atribuído à *en* que se encontra em excesso na solução. Observa-se também um tripleto a δ 1.15 ppm que provavelmente é devido a prótons metilo (CH₃) de um grupo etilo (H^{b'}). Este sinal encontra-se desviado do sinal original do anião dietilditiocarbamato (H^b a δ 1.30 ppm). É observado um sinal a δ 2.65 ppm atribuído aos prótons metileno (H^{a'}) que também se encontram desviados dos sinais correspondentes aos prótons metileno no anião dietilditiocarbamato (H^a a δ 3.90 ppm). Está também patente um singuleto a δ 3.67 ppm (H^c) que em termos de intensidade é aproximadamente 2/3 do pico a δ 1.15 ppm. Os prótons destes dois grupos metileno são equivalentes devido ao efeito prototrópico do 4,5-di-hidroimidazol (Figura 2-40).

Considerando estes resultados de RMN ¹H e sabendo que deverá haver libertação de iões S²⁻ formulou-se um mecanismo possível para a decomposição do composto [Zn(en)₃](dte)₂ na presença de *en* em excesso (Figura 2-40). Os prótons encontram-se identificados para ser mais fácil identificá-los com as respectivas atribuições nos espectros de RMN ¹H.

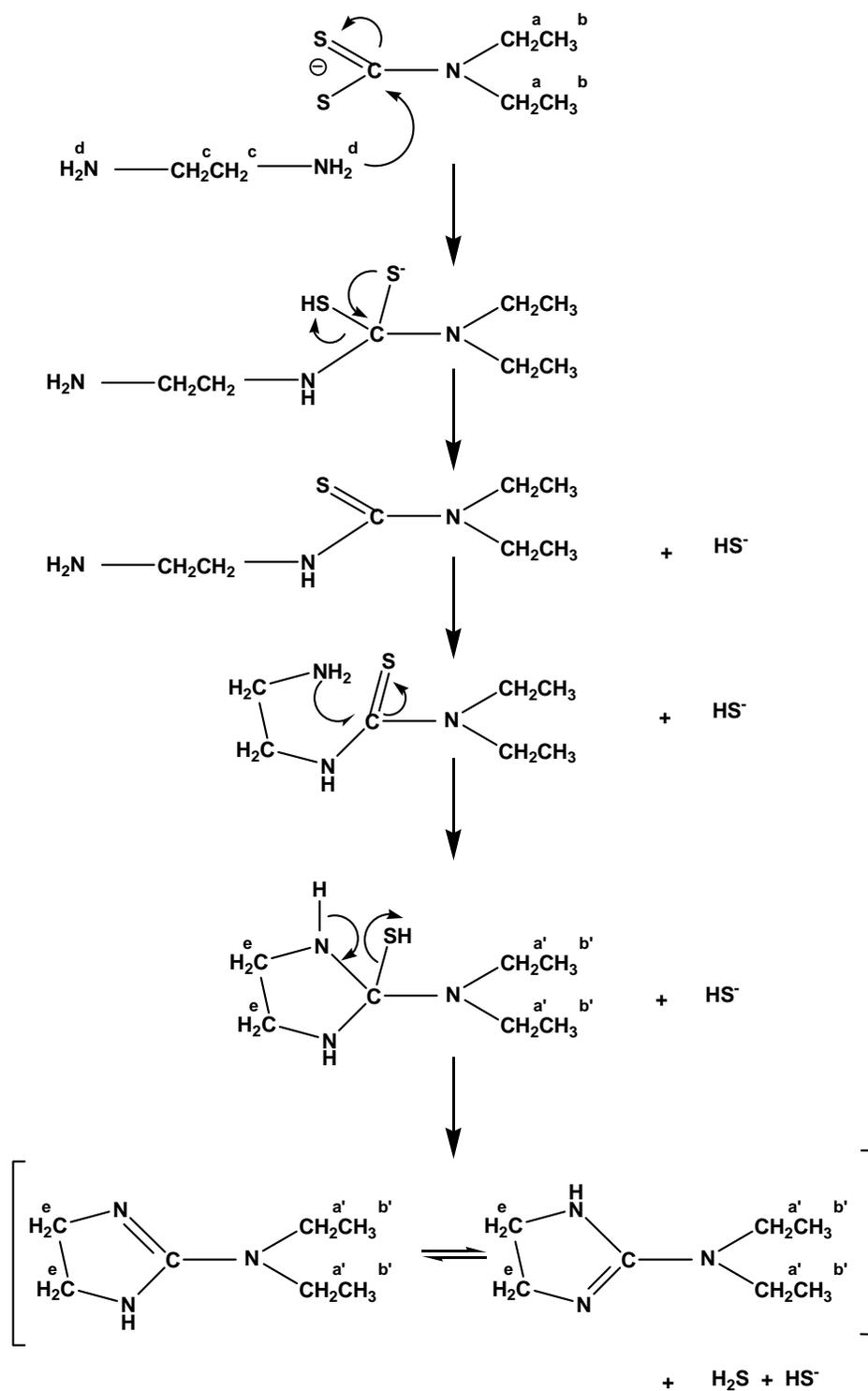


Figura 2-40 Esquema do mecanismo proposto para a formação de íons sulfureto, a partir de dialquilditiocarbamatos na presença de *en*.

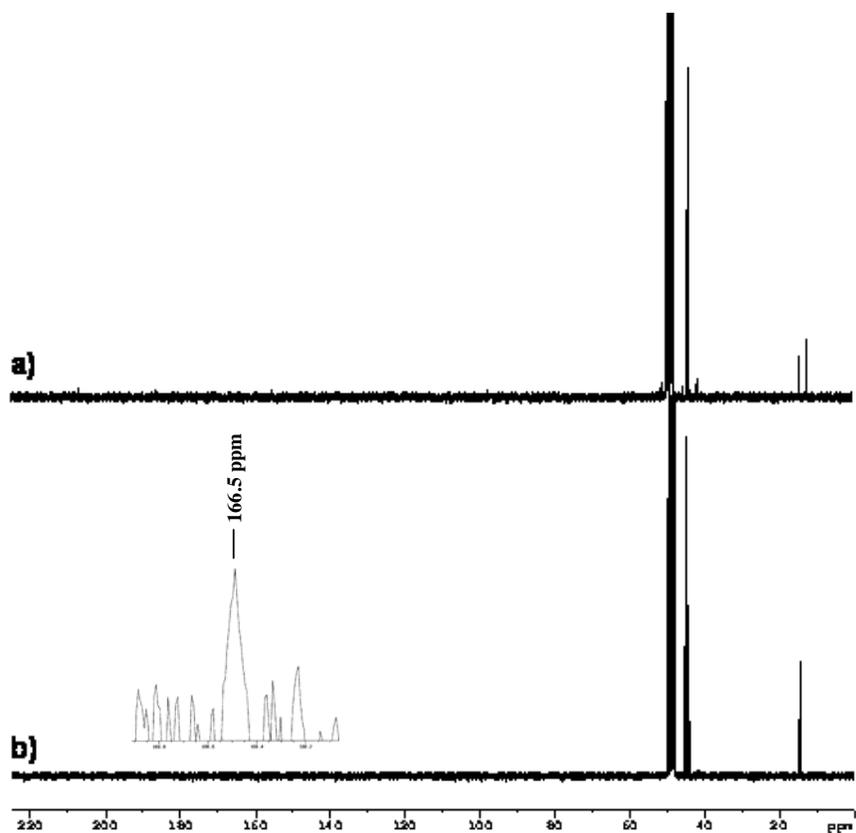


Figura 2-41 Espectros de RMN de ¹³C das soluções obtidas por reacção de [Zn(en)₃(S₂CN(C₂H₅)₂)₂] com *en*, em CD₃OD, para tempos de reacção: a) 0h e b) 24h.

É proposto que o ião dietilditiocarbamato reage na presença da *en* originando num passo final o composto cíclico 2-(*N,N*-dietilamino)-4,5-(di-hidro)-1*H*-imidazol e sulfureto de hidrogénio. Este rapidamente ioniza-se originando o sulfureto metálico de acordo com a Equação 2-2.



Equação 2-2

O mecanismo proposto foi confirmado pelos resultados obtidos por espectroscopia de RMN ¹³C para as soluções reacionais recolhidas às 0h e às 24h (Figura 2-41). Considerando o mecanismo proposto deveriam ser visíveis quatro sinais originários do 2-(*N,N*-dietilamino)-4,5-(di-hidro)-1*H*-imidazol e um da etilenodiamina adicionada em excesso. Na realidade são observados picos a δ 14.7, 44.5, 45.0, 45.7 e 166.5 ppm. O pico largo a δ 166.5 ppm é um sinal de baixa intensidade devido ao já referido efeito prototrópico observado nos derivados de imidazol ^[97]. No espectro obtido a 24h deixa de ser visível o sinal atribuído ao carbono do CS₂, a δ 205.9 ppm, o que é coerente com o mecanismo químico apresentado.

O método apresentado descreve um processo de crescimento onde os iões dialquiditiocarbamatos são a fonte de iões sulfureto. Estes iões são gerados *in situ* de uma forma controlada. Se o mecanismo proposto estiver correcto podem-se obter nanopartículas de morfologia controlada e bem definida, por ajuste dos parâmetros reacionais, de forma a haver uma libertação controlada de catiões (Equação 2-2) e uma controlada formação de iões sulfureto (Figura 2-40). Surge a possibilidade de controlar o crescimento de nanopartículas de sulfureto metálico através da escolha da amina utilizada neste processo.

2.11 Conclusões

Verificou-se ser possível preparar nanoestruturas do tipo SiO₂/sulfureto (ou seleneto) metálico através da decomposição de precursores unimoleculares do tipo dialquiditiocarbamato e dialquidiselenocarbamato metálicos, e recorrendo a temperaturas moderadas.

Os sistemas nanocompósitos preparados apresentaram morfologias distintas dependentes do semiconductor: nos casos dos nanocompósitos de ZnS e Au₂S ocorreu um revestimento uniforme das esferas submicrométricas de SiO₂, no caso dos nanocompósitos de CdS, CdSe, Ag₂S a fase nanocristalina formou ilhas na superfície das partículas de SiO₂, no caso do nanocompósito de Bi₂S₃ a morfologia é tipo fibrilar e no caso do nanocompósito de PbS

são evidentes estruturas cúbicas depositadas nas esferas de SiO₂. Foi possível observar, nos espectros ópticos, um desvio da banda de absorção característica de cada semicondutor para maiores energias. Este comportamento é atribuído a efeitos de confinamento quântico devido à presença das fases nanocristalinas semicondutoras na superfície das esferas submicrométricas de SiO₂.

A partir da decomposição dos precursores unimoleculares de metais nobres, e recorrendo ao método descrito, foi possível a obtenção de nanoestruturas do tipo celulose/SiO₂/M₂S (M=Ag, Au). Embora se tenham obtido nanoestruturas homogéneas, não foi possível avaliar a presença de uma fase semicondutora com dimensões nanométricas à superfície dos compósitos celulose/SiO₂. Este resultado demonstra a versatilidade do método aqui investigado sugerindo que poderão ser preparados outros nanocompósitos, utilizando esta estratégia de síntese.

Foi proposto um mecanismo para a formação da fase nanocristalina do sulfureto metálico recorrendo à caracterização microscópica das fases sólidas e à análise das soluções reaccionais por espectroscopia de RMN. O mecanismo proposto sugere que o crescimento da fase do sulfureto metálico ocorre a partir da libertação controlada de aniões S²⁻ do precursor para a solução.

Este estudo demonstrou a possibilidade de se prepararem nanocompósitos à base de SiO₂ com morfologia controlada. Estes materiais poderão vir a ser estudados em diferentes contextos. Por exemplo, os nanomateriais de prata são reconhecidos pelas suas propriedades anti-fúngicas. Este trabalho serviu como ponto de partida para a investigação da actividade anti-fúngica dos nanocompósitos de SiO₂/Ag₂S, tendo sido tema de uma tese de mestrado ^[98].

2.12 Bibliografia

- ¹ Ishida H, Campbell S, Blackwell J, “General approach to nanocomposite preparation”, *Chem. Mater.*, **2000**, 12: 1260-1267.
- ² Mulvaney P, Liz-Marzan LM, Giersig M, Ung T, “Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters”, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10: 1259-1270.
- ³ Beecroft LL, Ober CK, “Nanocomposite Materials for Optical Applications”, *Chem. Mater.*, **1997**, 9: 1302-1317.
- ⁴ Liz-Marzan LM, Giersig M, Mulvaney P, “Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles”, *Langmuir*, **1996**, 12: 4329-4335.
- ⁵ Ung T, Liz-Marzan LM, Mulvaney P, “Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions”, *Langmuir*, **1998**, 14: 3740-3748.
- ⁶ Kobayashi Y, Horie M, Konno M, Rodríguez-González, Liz-Marzan LM, “Preparation and properties of silica-coated cobalt nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107: 7312-7326.
- ⁷ Mie G, “Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen”, *Ann. Phys.*, **1908**, 330: 337-445.
- ⁸ Rodríguez-González B, Sánchez-Iglesias, Giersig M, Liz-Marzan LM, “AuAg bimetallic nanoparticles: formation, silica-coating and selective etching”, *Faraday Discuss.*, **2004**, 125: 133-144.
- ⁹ Ung T, Liz-Marzan LM, Mulvaney P, “Redox catalysis using Ag@SiO₂ colloids”, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103: 6770-6773.
- ¹⁰ Liu S, Han M, “Synthesis, functionalization and bioconjugation of monodisperse silica-coated gold nanoparticles: robust bioprobes”, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15: 961-967.
- ¹¹ Correa-Duarte MA, Giersig M, Liz-Marzán LM, “Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by silica coating procedure”, *Chem. Phys. Letters*, **1998**, 286: 497-501.

- ¹² Correa-Duarte MA, Kobayashi Y, Caruso RA, Liz-Marzán LM, “Photodegradation of SiO₂- coated CdS nanoparticles within silica gels”, *J. Nanosci. and Nanotech.*, **2001**, 1: 95-99.
- ¹³ Zlou X, Kobayashi Y, Romanyuk V, Ochuchi N, Takeda M, Tsunekawa S, Kasuya A, “Preparation of silica encapsulated CdSe quantum dots in aqueous solution with the improved optical properties”, *Applied Surf. Sci.*, **2005**, 242: 281-286.
- ¹⁴ Tamil Selvan S, Tan TT, Ying JY, “Robust, non-cytotoxic, silica-coated CdSe quantum dots with efficient photoluminescence”, *Adv. Mater.*, **2005**, 17: 1620-1625.
- ¹⁵ Schroedter A, Weller H, “Ligand design and bioconjugation of colloidal gold nanoparticles”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41: 3218-3221.
- ¹⁶ Schroedter A, Weller H, Eritja R, Ford WE, Wessels JM, “Biofunctionalization of silica-coated CdTe and gold nanocrystals”, **2002**, *Nano Lett.*, 2: 1363-1367.
- ¹⁷ Freeman RG, Grabar KC, Allison KJ, Bright RM, Davis JA, Guthrie AP, Hommer MB, Jackson MA, Smith PC, Walter DG, Natan MJ, “Self-assembled metal colloid monolayers—an approach to SERS substrates”, *Science*, **1995**, 267: 1629-1632.
- ¹⁸ Doron A, Katz A, Willner I, “Organization of Au colloids as monolayer films onto ITO glass surfaces: application of the metal colloid films as base interfaces to construct redox-active monolayers”, *Langmuir*, **1995**, 11: 1313-1317.
- ¹⁹ Stöber W, Fink A, Bohn E, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range”, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26: 62.
- ²⁰ Ramesh S, Kolytyn Y, Prozorov R, Gedanken A, “Sonochemical deposition and characterization of nanophasic amorphous nickel on silica microspheres”, *Chem. Mater.*, **1997**, 9: 546-551.
- ²¹ Pol VG, Srivastava DN, Palchik O, Palchik V, Slifkin MA, Weiss AM, Gedanken A, “Sonochemical deposition of silver nanoparticles on silica spheres”, *Langmuir*, **2002**, 18: 3352-3357.
- ²² Pol VG, Gedanken A, Calderon-Moreno J, “Deposition of gold nanoparticles on silica spheres: a sonochemical approach”, *Chem. Mater.*, **2003**, 15: 1111-1118.
- ²³ Zhang ZB, Cheng HM, Ma JM, Wang YP, Gai XZ, “Synthesis of silver-coated silica nanoparticles in nonionic reverse micelles”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, 20: 439-440.
-

- ²⁴ Shibata S, Aoki K, Yano T, Yamane M, “Preparation of silica microspheres containing Ag nanoparticles”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1998**, 11: 279.
- ²⁵ Kobayashi Y, Salgueirino-Maceira V, Liz-Marzán LM, “Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating”, *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 1630-1633.
- ²⁶ Salgueirino-Maceira V, Correa-Duarte MA, “Cobalt and silica based core-shell structured nanospheres”, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16: 3593–3597.
- ²⁷ Westcott, SL, Oldenburg SJ, Randall Lee T, Halas NJ, “Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces”, *Langmuir*, **1998**, 14: 5396-5401.
- ²⁸ Weller H, “Quantized semiconductor particles – a novel state of matter for materials science”, *Adv. Mater.*, **1993**, 5: 88-95.
- ²⁹ Ozin GA, Arsenault AC (Eds), “Nanotechnology: a chemical approach to nanomaterials”, **2005**, RCS publishing, Cambridge.
- ³⁰ Nedeljković JM, Nenadović MT, Micić OI, Nozik AJ, “Enhanced photoredox chemistry in quantized semiconductor colloids”, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90: 12-13.
- ³¹ Velikov KP, van Blaaderen A, “Synthesis and characterization of monodisperse core-shell colloidal spheres of zinc sulfide and silica”, *Langmuir*, **2001**, 17: 4779-4786.
- ³² Xia H-L, Tang F-Q, “Surface synthesis of zinc oxide nanoparticles on silica spheres: preparation and characterization”, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107: 9175-9178.
- ³³ Arul Dhas N, Zaban A, Gedanken A, “Surface synthesis of zinc sulphide nanoparticles on silica microspheres: sonochemical preparation, characterization, and optical properties”, *Chem. Mater.*, **1999**, 11: 806-813.
- ³⁴ Monteiro OC, Esteves ACC, Trindade T, “The synthesis of SiO₂@CdS nanocomposites using single-molecular precursors”, *Chem. Mater.*, **2002**, 14: 2900-2904.
- ³⁵ Murray CB, Noms DJ, Bawendi MG, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites”, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115: 8706-8715.
- ³⁶ Steigerwald M, Brus LE, “Semiconductor crystallites: A class of large molecules”, *Ace. Chem. Res.*, **1990**, 23: 183-188.
-

- ³⁷ Lazell M, O'Brien P, "A novel single source precursor route to self capping CdS quantum dots", *Chem. Commun.*, **1999**: 2041–2042.
- ³⁸ Trindade T, O'Brien P, "A single source approach to the synthesis of CdSe nanocrystallites", *Adv. Mater.*, **1996**, 8: 161-163.
- ³⁹ O'Brien P, Nomura R, "Single-molecule precursor chemistry for the deposition of chalcogenide(S or Se)-containing compound semiconductors by MOCVD and related methods", *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5: 1761-1773.
- ⁴⁰ Bochmann M, "Metal chalcogenide materials: Chalcogenolato complexes as single-source precursors", *Chem. Vap. Dep.*, **1996**, 2: 85.
- ⁴¹ Monteiro OC, Trindade T, Park J-H, O'Brien P, "The use of Bismuth(III) dithiocarbamate complexes as precursors for the low-pressure MOCVD of Bi₂S₃", *Chem. Vap. Deposition*, **2000**, 6: 230-232.
- ⁴² Trindade T, O'Brien P, Zhang X, "Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach", *Chem. Mater.*, **1997**, 9: 523-530.
- ⁴³ Monteiro OC, Trindade T, "Preparation of Bi₂S₃ nanofibers using a single-source method", *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**, 19: 859– 861.
- ⁴⁴ Monteiro OC, Nogueira HIS, Trindade T, Motevalli M, "Use of Dialkyldithiocarbamate complexes of bismuth(III) for the preparation of nano- and micro-sized Bi₂S₃ particles and the X-ray crystal structures of [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)₃}₃] and [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)₃}(C₁₂H₈N₂)]", *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 2103-2111.
- ⁴⁵ Revaprasadu N, Azad Malik M, O'Brien P, Wakefield G, "A simple route to synthesise nanodimensional CdSe–CdS core–shell structures from single molecule precursors", *Chem. Commun.*, **1999**: 1573–1574.
- ⁴⁶ Trindade T, O'Brien P, Zang X, Motevalli M, "Synthesis of PbS nanocrystallites using a novel single molecule precursors approach: X-ray single-crystal structure of Pb(S₂CNEtPr¹)₂", *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7: 1011–1016.
- ⁴⁷ Green M, O'Brien P, "Recent advances in the preparation of semiconductors as isolated nanometric particles: new routes to quantum dots", *Chem. Commun.*, **1999**: 2235–2241.
- ⁴⁸ Monteiro, OC, Neves MC, Trindade T, "Zinc sulfide nanocoating of silica submicron spheres using a single-source method", *J. Nanosci. Nanotech.*, **2004**, 4: 146-150.

- ⁴⁹ Sooklal K, Cullum BS, Angel SM, Murphy CJ, “Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized Mn²⁺”, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100: 4551–4555.
- ⁵⁰ Falcony C, Garcia M, Ortiz A, Alonso JC, “Luminescent properties of ZnS:Mn films deposited by spray pyrolysis”, *J. Appl. Phys.*, **1992**, 72: 1525–1527.
- ⁵¹ Tang W, Cameron DC, “Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing”, *Thin Solid Films*, **1996**, 280: 221–226.
- ⁵² Bredol M, Merikhi J, “ZnS precipitation:morphology control”, *J. Mater. Sci.*, **1998**, 33: 471–476.
- ⁵³ Prevenslik TV, “Acoustoluminescence and sonoluminescence”, *J. Lumin.*, **2000**, 87: 1210–1212.
- ⁵⁴ Wada Y, Yin H, Kitamura T, Yanagida S, “Photo reductive dechlorination of chlorinated benzene derivatives catalyzed by ZnS nanocrystallites”, *Chem. Commun.*, **1998**, 24: 2683–2684.
- ⁵⁵ Fujiwara H, Hosokawa H, Murakoshi K, Wada Y, Yanagida S, “Surface characteristics of ZnS nanocrystallites relating to their photocatalysis for CO₂ reduction”, *Langmuir*, **1998**, 14: 5154–5159.
- ⁵⁶ Trindade T, “The synthesis of metal chalcogenide nanocrystallites using single molecular precursors”, Tese de doutoramento, Universidade de Londres, **1996**.
- ⁵⁷ Motevalli M, O'Brien P, Walsh JR, Watson IM, “Synthesis, characterization and x-ray crystal structures of asymmetric bis(dialkyldithiocarbamates) of zinc: Potential precursors for ZnS deposition”, *Polyhedron*, **1996**, 15: 2801-2808.
- ⁵⁸ Paz FAA, Neves MC, Trindade T, Klinowski J, “The first dinuclear zinc(II) dithiocarbamate complex with butyl substituent groups”, *Acta Cryst.*, **2003**, E59: m1067-m1069.
- ⁵⁹ Bonamico M, Mazzone G, Vaciago A, Zambonelli L, “Structural studies of metal dithiocarbamates. 3. Crystal and molecular structure of zinc diethyldithiocarbamate”, *Acta Cryst.*, **1965**, 19: 898-909.
- ⁶⁰ Thomas DG, “The exciton spectrum of zinc oxide”, *J. Phys. Chem. Solids*, **1960**, 15: 86-96.

- ⁶¹ Neves MC, Trindade T, Peres M, Wang J, Soares MJ, Neves A, Monteiro T, “Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles”, *Mat.Sci.Eng.C*, **2005**, 25: 654-657.
- ⁶² Zhang WH, Shi JL, Wang LZ, Yan DS, “Preparation and characterization of ZnO clusters inside mesoporous silica”, *Chem. Mater.*, **2000**, 12: 1408-1413.
- ⁶³ Kumar RV, Diamant Y, Gedanken A, “Sonochemical Synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates”, *Chem. Mater.*, **2000**, 12: 2301-2305.
- ⁶⁴ Vayssieres L, “On the design of advanced metal oxide nanomaterials”, *Int. J. Nanotechnol.*, **2004**, 1: 1-41.
- ⁶⁵ Xia H L, Tang FQ, “Surface synthesis of zinc oxide nanoparticles on silica spheres: preparation and characterization”, *J. Phys. Chem.B*, **2003**, 107: 9175-1978.
- ⁶⁶ Leiter F, Alves H, Pfisterer D, Romanov NG, Hofmann DM, MeyerBK “Oxygen vacancies in ZnO”, *Physica B*, **2003**, 340–342: 201–204
- ⁶⁷ Zhang SB, Wei SH, Zunger A, “Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO”, *Phys. Rev. B*, **2001**, 63: 75205.
- ⁶⁸ Anpo M, Yamashita H, “Photocatalytic reductions- photocatalytic reduction of carbon dioxide with water and hydrogenation of unsaturated hydrocarbons with water”, in: Schiavello M (Ed), “Heterogenous photocatalysis”, **1997**, Wiley, Inglaterra.
- ⁶⁹ Hursthouse MB, Malik MA, Motevalli M, O'Brien P, “The crystal and molecular structure of N,N-diethyldiselenocarbamatocadmium(II): Cadmium and zinc diethyldiselenocarbamates as precursors for selenides”, *Polyhedron*, **1992**, 11: 45-48.
- ⁷⁰ Mane RS, Sankapal BR, Lokhande CD, “Photoelectrochemical cells based on chemically deposited nanocrystalline Bi₂S₃ thin films”, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 60: 196-203.
- ⁷¹ Heller A, “Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells”, *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14: 154-162.
- ⁷² Nair PK, Nair MTS, García, VM., Arenas OL, Castillo A, Peña Y, Ayala IT, Gomezdaza O, Sánchez A, Campos J, Hu H, Suárez R, Rincón ME, “Semiconductor thin films by

chemical bath deposition for solar energy related applications”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, 52: 313-344.

⁷³ Rincón ME, Campos J, Suárez R, “A comparison of the various thermal treatments of chemically deposited bismuth sulfide thin films and the effect on the structural and electrical properties”, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1999**, 60: 385–392.

⁷⁴ Nomura R, Kanaya K, Matsuda H, “Preparation of bismuth sulfide thin films by solution pyrolysis of bismuth dithiocarbamate complexes”, *J. Chem. Soc. Japan*, **1989**, 62: 939-941.

⁷⁵ Chakraborty I, Moulik SP, “PbS nanoparticles formed in the compartments of water/AOT/n-heptane microemulsion”, *J. Nanoparticle Research*, **2005**, 7: 237–247

⁷⁶ Rachkovskaya GE, Zakharevich GB, Yumashev KV, Malyarevich AM, Gaponenko MS, “Glasses with Lead Sulfide Nanoparticles for Laser Technologies”, *Glass and Ceramics*, **2004**, 61: 331-333.

⁷⁷ Flores-Acosta M, Sotelo-Lerma M, Arizpe-Chávez H, Castellón-Barraza FF, Ramírez-Bon R, “Excitonic absorption of spherical PbS nanoparticles in zeolite A”, *Solid State Comm.*, **2003**, 128: 407–411.

⁷⁸ Suresh Babua K, Vijayanb C, Devanathan R, “Strong quantum confinement effects in polymer-based PbS nanostructures prepared by ion-exchange method”, *Mater. Lett.*, **2004**, 58: 1223–1226.

⁷⁹ Lu X, Zhao Y, Wang C, “Fabrication of PbS nanoparticles in polymer-fiber matrices by electrospinning”, *Adv. Mater.*, **2005**, 17: 2485–2488.

⁸⁰ Kuljanin J, Čomor MI, Djoković V, Nedeljković JM, “Synthesis and characterization of nanocomposite of polyvinyl alcohol and lead sulfide nanoparticles”, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 95: 67-71.

⁸¹ Walton AK, Moss T S, Ellis B, “Determination of the electron effective mass in the lead salts by the infra-red Faraday effect”, *Proc. Phys. Soc.*, **1962**, 79: 1065-1068.

⁸² Averitt RD, Sarkar D, Halas NJ, “Plasmon resonance shifts of Au-Coated Au₂S nanoshells: insight into multicomponent nanoparticle growth”, *Phys. Rev. Letters*, **1997**, 78: 4217-4220.

⁸³ Morris T, Copeland H, Szulczewski G, “Synthesis and characterization of gold sulfide nanoparticles”, *Langmuir*, **2002**, 18: 535-539.

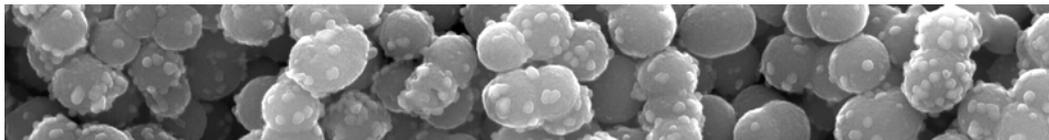
- ⁸⁴ Bagatur'yants AA, Safonov A, Stoll H, Werner HJ, “Ab initio relativistic pseudopotential study of small silver and gold sulfide clusters (M₂S)_n, n=1 and 2”, *J.Chem. Phys.*, **1998**, *109*: 3096-3107.
- ⁸⁵ Jaime C. Grunlan JC, Choi JK, Lin A, “Antimicrobial behavior of polyelectrolyte multilayer films containing cetrimide and silver”, *Biomacromolecules*, **2005**, *6*: 1149-1153.
- ⁸⁶ Shahi SK, Patra M, “Microbially synthesized bioactive nanoparticle and their formulation active against human pathogenic fungi”, *Rev. Adv. Mater. Sci*, **2003**, *5*: 501-509.
- ⁸⁷ Lim WP, Zhang Z, Low HY, Chin WS, “Preparation of Ag₂S nanocrystals of predictable shape and size”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*: 5685-5689.
- ⁸⁸ Sun YP, Riggs JE, Rollins HW, Guduru R, “Strong Optical Limiting of Silver-Containing Nanocrystalline Particles in Stable Suspensions”, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*: 77-82.
- ⁸⁹ Hull S, Keen DA, Sivia DS, Madden PA, Wilson M, “The high-temperature superionic behaviour of Ag₂S”, *J. Phys. Condens. Matter.*, **2002**, *14*: L9-L17.
- ⁹⁰ Barata MAB, Neves MC, Pascoal Neto C, Trindade T, “Growth of BiVO₄ particles in cellulosic fibres by in situ reaction”, *Dyes and Pigments*, **2005**, *65*: 125-127.
- ⁹¹ Neves MC, Trindade T, Chemical bath deposition of BiVO₄, *Thin Solid Film*, **2002**, *406*: 93-97.
- ⁹² Pinto RJB, Marques PAAP, Barros Timmons AM, Trindade T, Neto CP, “Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly”, *Comp. Sci. Techn.* in press.
- ⁹³ Chunggaze M, McAleese J, O'Brien P, Otway DJ, “Deposition of thin films of CdSe or ZnSe by MOCVD using simple air stable precursors”, *Chem. Commun.*, **1998**: 833.
- ⁹⁴ Monteiro O, “Síntese e propriedades de nanoestruturas de semicondutores”, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2003**.
- ⁹⁵ Glinskaya LA, Zemskova SM, KlevtsovaRF, Larionov SV, Gromilov SA, “The preparation, structures and thermal properties of [MEN₃][Cd(S₂CNEt₂)₃]₂ [M = zinc(II), cadmium(II)] complexes”, *Polyhedron*, **1992**, *11*: 2951-2956.

⁹⁶ Glinskaya LA, Zemskova SM, Klevtsova RF, “Crystal structures of tris(ethylenediamino)zinc(II) and tris(ethylenediamino)nickel(II) diethyldithiocarbamates”, *J. Struct. Chem.*, **1998**, 39: 290-295.

⁹⁷ Mäki J, Sjöholm R, Kronberg L, “Bi-imidazole nucleosides obtained by ring opening of etheno and substituted etheno derivatives of adenosine”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **2000**: 4445–4450.

⁹⁸ Fateixa SI, “Nanoestruturas de Ag₂S: síntese e propriedades antifúngicas”, Tese de mestrado, Universidade de Aveiro 2007.

3 Síntese e propriedades de nanoestruturas compósitas de TiO₂ e outras fases semicondutoras



3	Síntese e propriedades de nanoestruturas compósitas de TiO₂ e outras fases semicondutoras	95
3.1	<i>Introdução</i>	97
3.2	<i>Síntese e caracterização dos nanocompósitos de TiO₂/sulfuretos metálicos</i>	103
3.3	<i>Fotodegradação do fenol na presença de nanocompósitos de TiO₂/Ag₂S</i>	117
3.4	<i>Deposição de sulfuretos de metais nobres em fibras celulósicas modificadas superficialmente com TiO₂</i>	120
3.5	<i>Conclusões</i>	122
3.6	<i>Bibliografia</i>	123

3.1 Introdução

O dióxido de titânio – titânia (TiO₂), é um pigmento inorgânico, quimicamente inerte, termicamente estável, que possui alto poder de reflectância e opacidade. Este óxido apresenta três fases cristalinas: o *rútilo*, a *anátase* (Figura 3-1) e a *brookite*. Este material encontra inúmeras aplicações nomeadamente em sensores e em electrocatálise. Devido ao seu brilho e ao seu elevado índice de refração ($n = 2.49$ para a *anátase* e $n = 2.9$ para o *rútilo*) este material é usado como pigmento branco, sob a forma de pós, conferindo elevada opacidade a tintas.

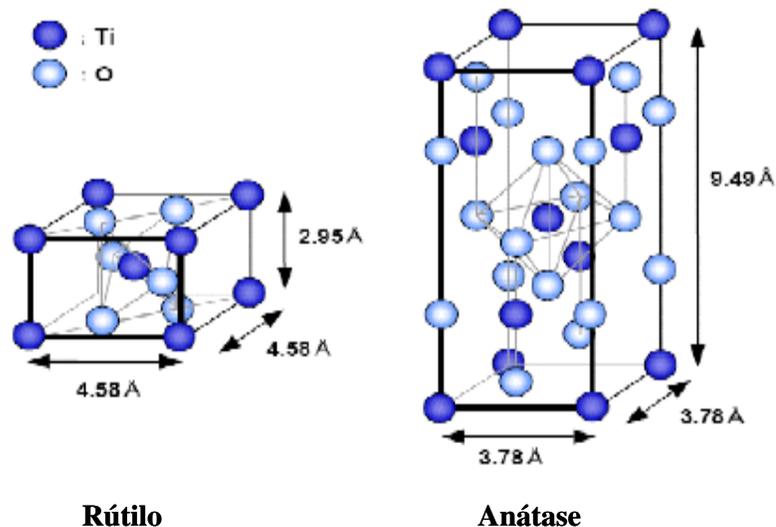


Figura 3-1 Imagem representativa das células unitárias para o *rútilo* e para a *anátase*.

O dióxido de titânio é um fotocatalisador eficiente quando irradiado com luz ultravioleta. Este óxido é um semicondutor com hiato óptico de 3.2 eV e 3 eV para a *anátase* e para o *rútilo* respectivamente. Uma das razões que faz do TiO₂ um excelente fotocatalisador é a sua estabilidade quando fotoexcitado, ao contrário de outros semicondutores, onde ocorre uma rápida recombinação electrão/lacuna.

Existem três factores importantes que condicionam o comportamento fotocatalítico de um semicondutor: a energia do hiato óptico, o nível de energia mais baixa da banda de

condução e o nível de energia mais elevada da banda de valência. Em reacções fotocatalíticas a energia do hiato óptico determina o comprimento de onda da radiação mais eficiente para o processo fotocatalítico e a posição do nível de maior energia da banda de valência condiciona o poder de decomposição oxidativa do fotocatalisador (Figura 3-2).

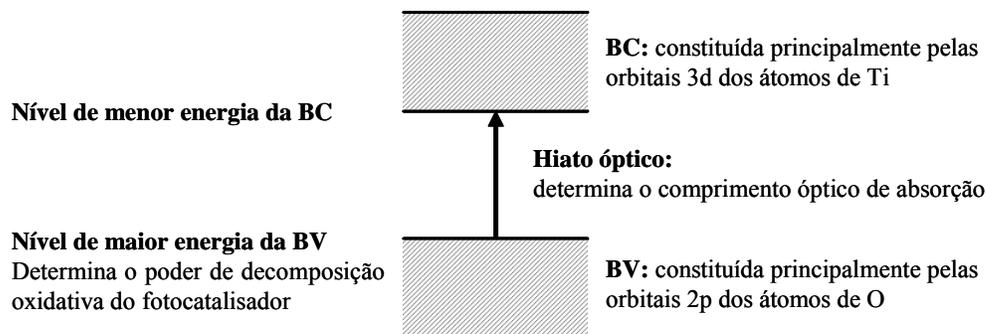


Figura 3-2 Estrutura de bandas do TiO₂.

Tanto o *rútilo* como a *anátase* absorvem radiação da gama dos ultra-violeta, no entanto o *rútilo* pode absorver radiação um pouco mais próxima da zona do visível. Seria então de esperar que o *rútilo* tivesse um desempenho fotocatalítico superior ao da *anátase*. No entanto, e devido à posição da banda de condução da *anátase*, relativamente à do *rútilo*, esta fase apresenta um maior poder redutor (e não só oxidante como acontece com o *rútilo*) apresentando no conjunto um melhor comportamento fotocatalítico. Nas duas fases de TiO₂ a banda de valência encontra-se a baixas energias e as lacunas apresentam um poder oxidante razoável mas a banda de condução localiza-se próximo do potencial redox do hidrogénio o que faz com que o poder redutor destes materiais seja baixo. No entanto a banda de condução para a *anátase* está localizada mais próxima da posição negativa que no caso do *rútilo*, conferindo à *anátase* um poder mais redutor ^[1,2].

A radiação que chega do sol e a emitida pelas lâmpadas normais tem uma componente na gama do ultra-violeta, no entanto é uma pequena percentagem desta radiação (4% da radiação solar encontra-se na região dos UV) ^[3,4]. O desenvolvimento de fotocatalisadores

que utilizem radiação visível é uma maneira de rentabilizar esta energia em processos catalíticos. No entanto, neste momento ainda nenhum outro material superou o TiO₂ como fotocatalisador. A principal razão para esta ocorrência reside no facto de que os semicondutores com menores hiatos ópticos que o TiO₂ se degradam quando irradiados e na presença de água.

Um processo de fotocatalise promovida por um óxido metálico semiconductor, como o TiO₂ (Figura 3-3) ^[5], é iniciado pela absorção de um fotão com energia igual ou superior ao hiato óptico do semiconductor (3.2 eV para a *anátese*), produzindo um par electrão/lacuna (e⁻/h⁺). Seguidamente, as partículas de TiO₂ actuam como dadoras ou aceitadores de electrões, dependendo das moléculas nas suas vizinhanças. No entanto, a separação de carga fotoinduzida, nas partículas de TiO₂, tem um tempo de vida pequeno devido à recombinação de cargas. Portanto, é importante prevenir a recombinação electrão/lacuna deste semiconductor para aumentar o seu desempenho fotocatalítico.

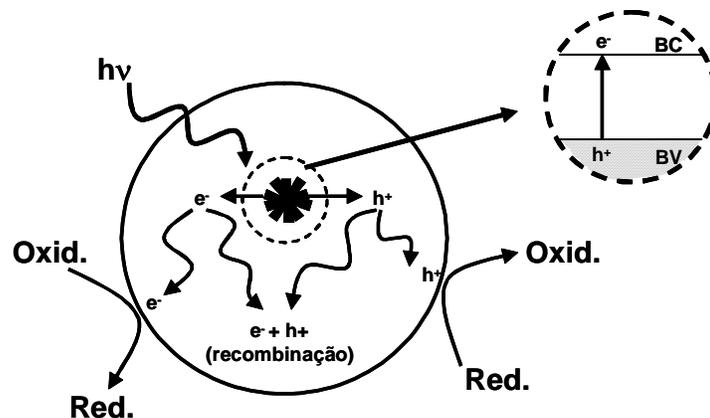


Figura 3-3 Estrutura electrónica do TiO₂ e representação do processo fotocatalítico para este semiconductor ^[5].

Uma das técnicas usadas para diminuir a probabilidade de recombinação de cargas é retirar as cargas fotogeradas através de espécies que as absorvam. Assim o aumento da separação de cargas no TiO₂ pode ser conseguido por incorporação na superfície deste semiconductor

de um metal ou de outro semicondutor com uma banda de condução localizada a energias inferiores à do TiO₂ (Figura 3-4b). Neste último caso, os electrões fotogerados migram para a BC do segundo semicondutor (localizada a menores energias) onde ficam acumulados. Como as lacunas se movem em sentido oposto aos electrões ficam presas no interior do TiO₂. Por este processo consegue-se aumentar a separação de cargas reduzindo a possibilidade de recombinação.

No caso em que se utiliza um metal (Figura 3-4a), (como por exemplo o ouro ou a prata) acoplado ao TiO₂, e como existe uma grande diferença entre o potencial da BC do semicondutor e o potencial do nível de Fermi do metal, há migração de electrões para o metal e deslocamento do pseudo nível de Fermi para energias mais próximas da banda de condução do TiO₂ [6,7].

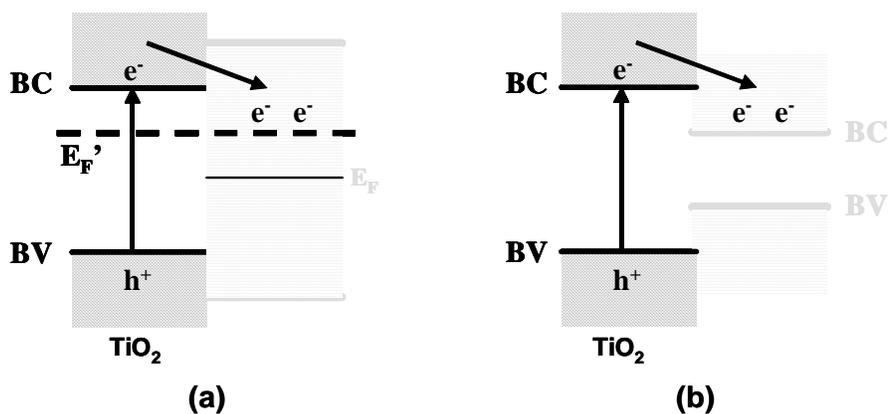


Figura 3-4 Esquema representativo da transferência de electrões do TiO₂ para um metal (a) e para um outro semicondutor com um hiato óptico inferior (b).

Os métodos referidos descrevem tentativas de melhorar o comportamento fotocatalítico do TiO₂ quando submetido a radiação na zona dos UV. Como já referimos, esta radiação é uma pequena percentagem da radiação solar, e existe todo o interesse em utilizar o máximo possível desta radiação, nomeadamente a radiação na região do visível, em processos

fotocatalíticos [8,9]. Um dos métodos utilizados para atingir este objectivo é sensibilizar o TiO₂ com um semiconductor de maior hiato óptico que o TiO₂. Este semiconductor deverá ter também a banda de condução mais energética que o TiO₂. Um sistema que obedeça a estes requisitos consegue sensibilizar o TiO₂, sendo possível a utilização de radiação visível em processos fotocatalíticos [10]. Neste caso, o segundo semiconductor absorve radiação visível passando um electrão da banda de valência para a de condução. Este electrão passa depois para a banda de condução do TiO₂ sendo possível o processo catalítico à superfície deste semiconductor (Figura 3-5) [11,12]. A sensibilização do TiO₂ com um segundo material teve um grande impacto quando na década de 80 Grätzel et al utilizaram um corante para sensibilizar o dióxido de titânio [13,14].

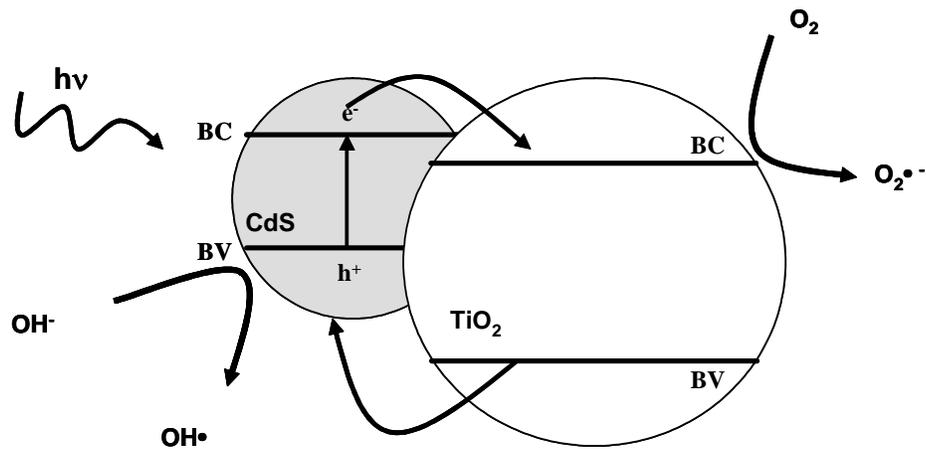


Figura 3-5 Esquema do processo fotocatalítico do TiO₂ quando sensibilizado por um semiconductor que absorva na gama da radiação visível, neste caso o CdS [11,12].

O CdS por apresentar um hiato óptico de 2.4 eV e uma localização ideal dos extremos da banda de condução e da banda de valência, é considerado um bom semiconductor para sensibilizar o TiO₂ (Figura 3-6) [10,15]. No entanto, devido à sua instabilidade química e à rápida recombinação electrão/lacuna, quando isolado tem um comportamento fotocatalítico fraco [3,11,16]. Estudos demonstraram que os nanocompósitos de TiO₂/CdS podem funcionar como fotocatalisadores, quando sujeitos a radiação visível de comprimento de onda

inferior a 495 nm, e degradar poluentes como o fenol e derivados (clorofenóis), o azul de metileno, o ácido 4-hidroxobenzóico, a benzamida e o indol [4,11,16-20].

Foi verificado que a eficiência do par TiO₂/CdS como fotocatalisador depende da quantidade de CdS. Por exemplo, no caso da fotodegradação do ácido 4-(2-hidroxi-1-naftilazo) benzenossulfonato de sódio (orange acid II) sob luz visível a melhor actividade catalítica é apresentada para percentagens de CdS entre 5% e 10% [18].

Para além do CdS outros semicondutores foram já utilizados para sensibilizar o TiO₂ nomeadamente o ZnO, ZnS, PbS, Bi₂S₃, Ag₂S, CdSe e PbSe [10,19, 21-25].

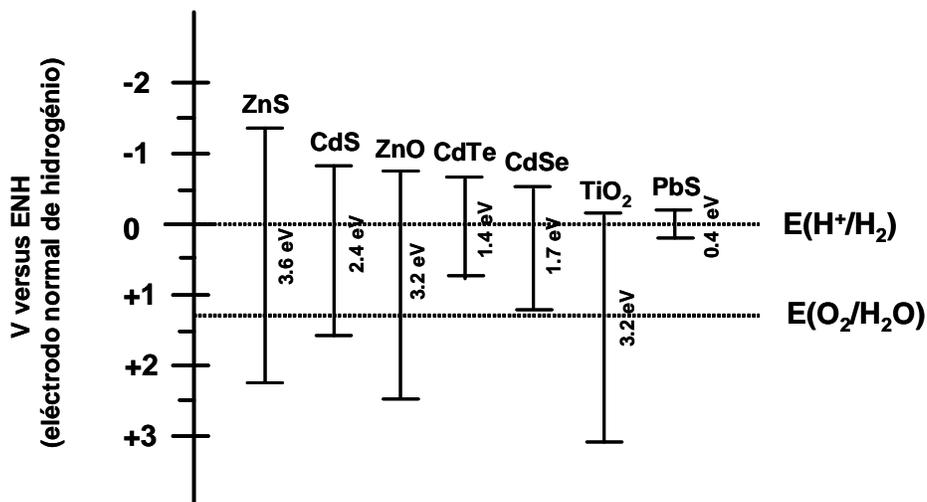


Figura 3-6 Posição dos hiatos ópticos para alguns semicondutores sendo o electrólito a água [10,15].

No capítulo anterior demonstrámos a possibilidade de modificar superficialmente esferas submicrométricas de sílica, a partir da decomposição de precursores unimoleculares. Devido às propriedades interessantes fotocatalíticas apresentadas pelos materiais compósitos de TiO₂/SC, em que os semicondutores poderão ser: CdS, Ag₂S, PbS, Bi₂S₃ investigou-se a possibilidade de síntese de nanocompósitos de TiO₂, utilizando o método descrito no capítulo anterior. Devido às potenciais aplicações catalíticas destes materiais nanocompósitos escolheu-se a fase cristalina do TiO₂ *anátese* como material de suporte.

Vários autores descrevem a preparação destes nanocompósitos, recorrendo a métodos coloidais [10,11-17,20,21]. No entanto, poucos são os que apresentam a possibilidade de produção de elevadas quantidades do nanocompósito, controlando simultaneamente as suas propriedades morfológicas. O método aqui descrito ao ser empregue na preparação de sistemas acoplados de semicondutores do tipo TiO₂/NPSC permite o *scale-up* da síntese de nanocompósitos de TiO₂, de morfologia bem definida, com potenciais aplicações catalíticas.

Prepararam-se sistemas nanocompósitos de TiO₂ com sulfuretos metálicos, nomeadamente ZnS, CdS, Bi₂S₃, PbS, Ag₂S e Au₂S em que foram estudadas as suas propriedades ópticas, morfológicas e estruturais. Efectuou-se um estudo preliminar da degradação do fenol utilizando como fotocatalisador o nanocompósito de TiO₂/Ag₂S para se inferir da viabilidade fotocatalítica destes sistemas.

3.2 Síntese e caracterização dos nanocompósitos de TiO₂/sulfuretos metálicos

O método utilizado para preparar as esferas submicrométricas de *anátase* foi o descrito por Maret et al [26] onde a obtenção de partículas amorfas de TiO₂ é conseguida pela hidrólise controlada do tetraetóxido de titânio (IV) (Ti(OC₂H₅)₄), em etanol. O tamanho das partículas de TiO₂ é controlado pela variação da força iónica do meio reaccional, conseguida pela adição de soluções de sais diferentes ou com diferentes concentrações. No presente trabalho é adicionado, ao meio reaccional, uma solução de HCl de concentração 0.1 mol/dm³ que conduz à obtenção de esferas que variaram de tamanho médio entre 1 μm e aproximadamente 200 nm. Após calcinação a 500 °C destas esferas de titânia amorfa, obtiveram-se partículas cuja fase cristalina foi comprovada por espectroscopia de Raman (Figura 3-7) e por difracção de raios X de pós como sendo a *anátase*. O espectro de Raman coincide com o descrito na literatura [27].

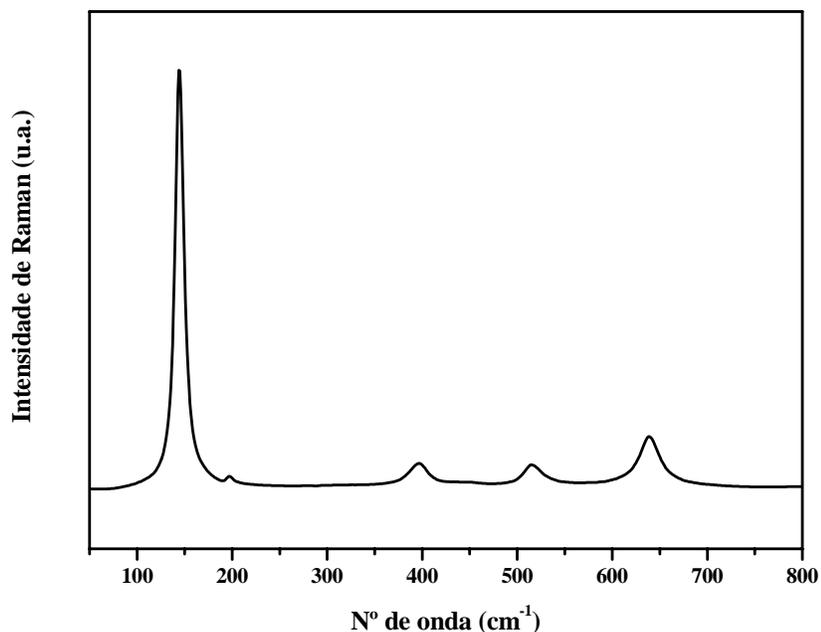


Figura 3-7 Espectro de Raman das esferas submicrométricas de *anátese* obtidas após calcinação a 500 °C.

Utilizando estas partículas como substratos, investigou-se a decomposição dos dietilditiocarbamatos metálicos na presença da *en* ou da *1,2-dap* em acetona, como foi descrito no capítulo anterior. Neste sentido foram estudados os seguintes nanocompósitos: TiO₂/ZnS, TiO₂/CdS, TiO₂/Bi₂S₃, TiO₂/PbS, TiO₂/Ag₂S e TiO₂/Au₂S.

Foram observadas distintas morfologias por SEM, dependendo do sulfureto metálico depositado no TiO₂. No entanto, as morfologias observadas para os nanocompósitos do mesmo sulfureto metálico, suportado em sílica e na *anátese*, são semelhantes com exceção para o nanocompósito de Ag₂S. Como podemos observar, Figura 3-8, enquanto a fase de ZnS e Au₂S recobre uniformemente as esferas de TiO₂, a fase de CdS e Ag₂S cresce formando ilhas e a de Bi₂S₃ cresce formando fibras à superfície do TiO₂.

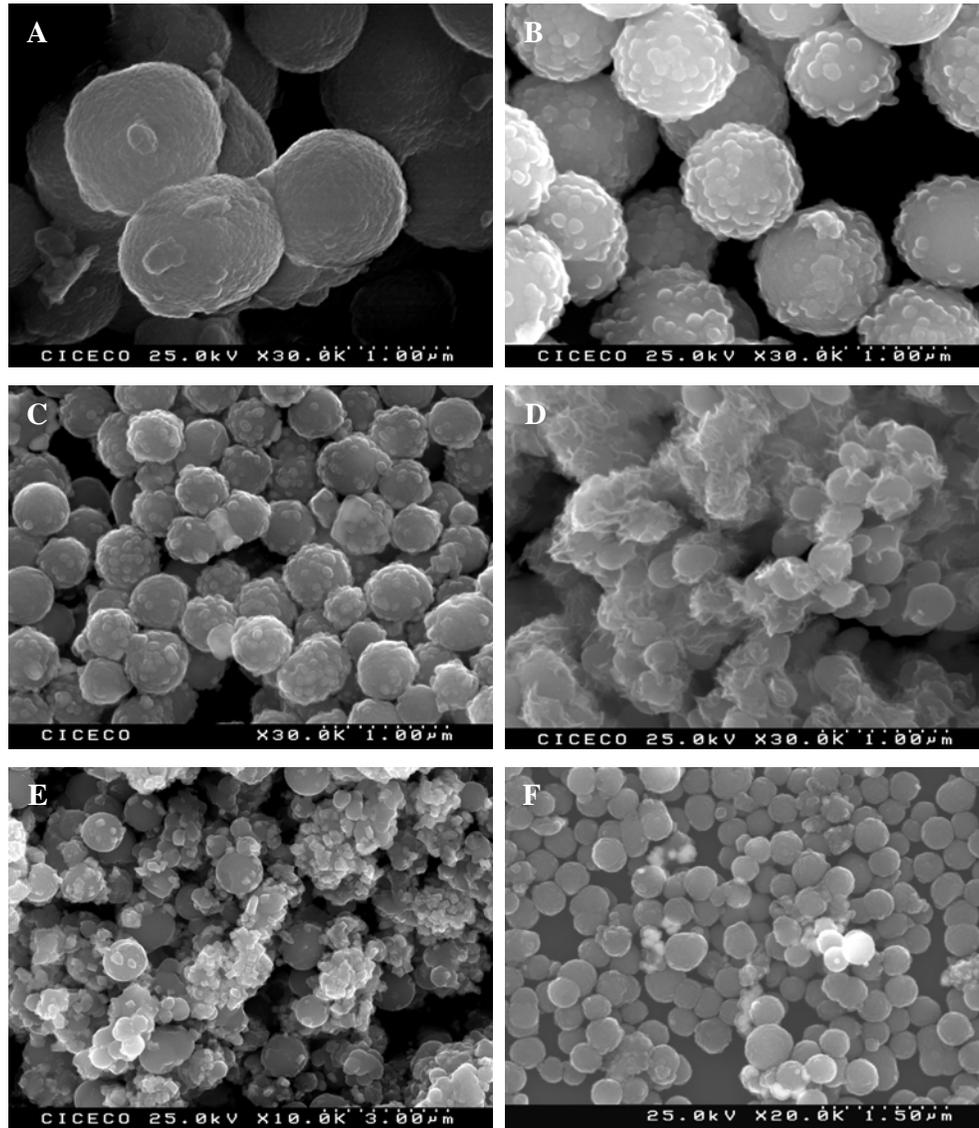


Figura 3-8 Imagens de SEM dos nanocompósitos: **A)** TiO_2/ZnS , **B)** TiO_2/CdS , **C)** $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$, **D)** $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$, **E)** TiO_2/PbS e **F)** $\text{TiO}_2/\text{Au}_2\text{S}$.

Verificou-se que a caracterização estrutural destes nanocompósitos foi mais difícil comparativamente aos nanocompósitos de SiO₂. Esta ocorrência deve-se ao facto da fase interior - TiO₂ - ser cristalina contribuindo assim para o difractograma da amostra. No caso da SiO₂ este problema não surgiu pois a única fase cristalina era a do semiconductor.

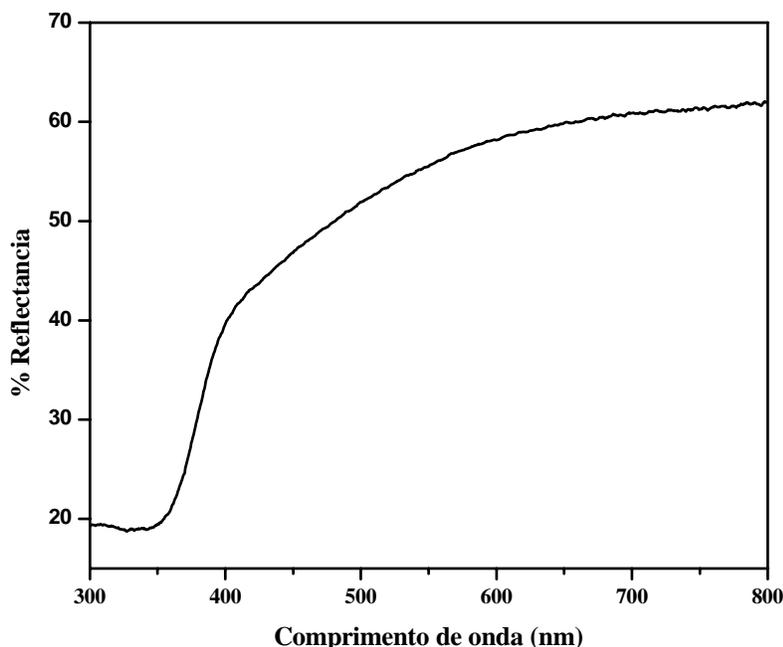


Figura 3-9 Espectro óptico do nanocompósito de TiO₂/ZnS.

No difractograma de raios X de pós do nanocompósito de TiO₂/ZnS não é evidente a fase que está presente a revestir o TiO₂. Tendo em atenção a morfologia, o espectro óptico e o método de síntese (semelhantes ao dos nanocompósito com SiO₂) (Figura 3-9), é provável que a fase obtida seja a mesma que a observada nos nanocompósitos de SiO₂. A fase cristalina presente nestes nanocompósitos, por ser também a mais estável à temperatura ambiente, é a *sphalerite* e não a fase hexagonal de ZnS, a *wurtzite*. A presença de uma fase de ZnS é coerente com a análise por EDS que apresenta uma proporção de Zn/S de 1:1 (Figura 3-10). Embora a análise por EDS tenha sido feita à fase mais externa do

nanocompósito, é ainda visível o sinal do Ti. Esta evidência deve-se ao facto da análise de energia dispersiva de raios X não ser uma técnica pontual mas abranger uma determinada área que inclui o material de suporte (TiO₂). O sinal do Cu deve-se às grelhas de TEM utilizadas para suportar as amostras.

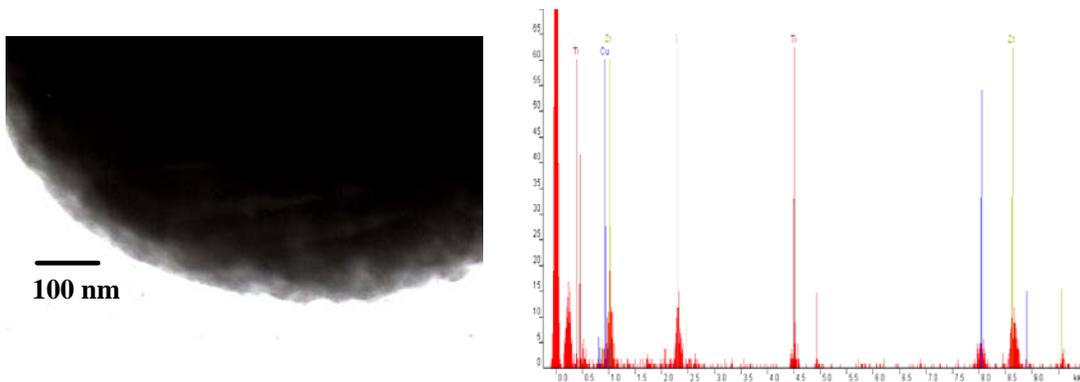


Figura 3-10 Imagem de TEM e análise por EDS da coroa no nanocompósito de TiO₂/ZnS.

A análise estrutural do nanocompósito de TiO₂/CdS é igualmente difícil. No entanto, como o processo de síntese deste nanocompósito é semelhante ao da preparação do nanocompósito de SiO₂/CdS, a hipótese mais possível é a presença da fase hexagonal de CdS. A presença de nanopartículas de CdS é também confirmada por espectroscopia electrónica observando-se um desvio para maiores energias do hiato óptico relativamente ao hiato óptico do CdS macrocristalino (Figura 3-11).

Analisando a imagem de TEM, deste nanocompósito, verificamos a presença de uma camada externa de aproximadamente 100 nm a que a análise por EDS atribui uma estequiometria de 1:1 em Cd/S (Figura 3-12). Estes resultados reforçam a hipótese de que a decomposição do dietilditiocarbamato de cádmio (II) na presença da *anátase*, utilizando o método descrito, forma uma fase de CdS à superfície das esferas submicrométricas de TiO₂.

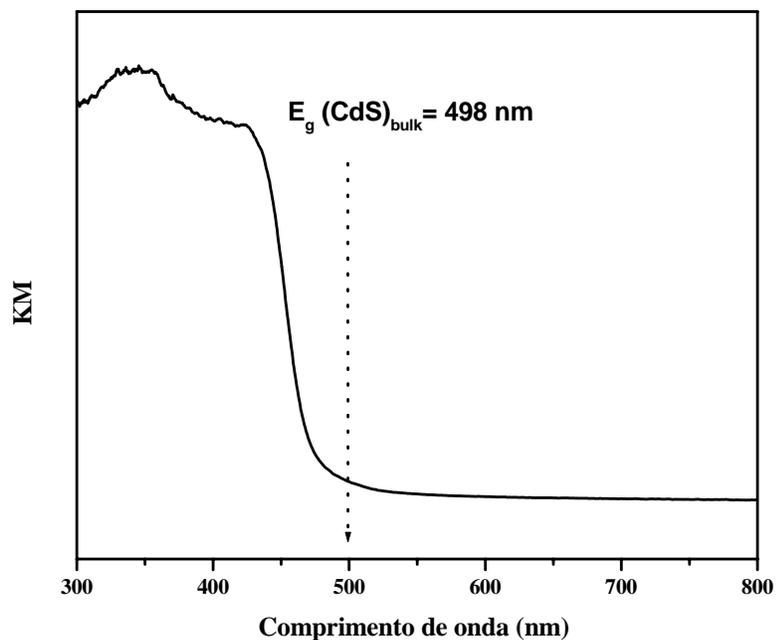


Figura 3-11 Espectro óptico do nanocompósito de TiO₂/CdS.

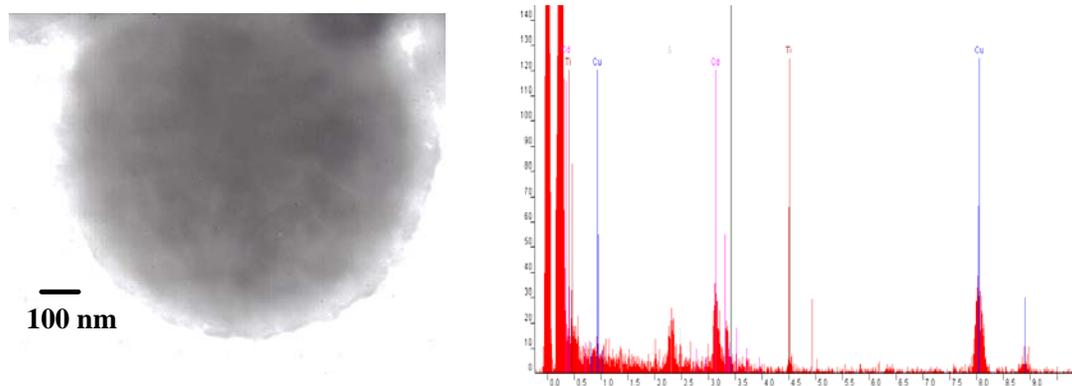


Figura 3-12 Imagem de TEM e análise por EDS da fase externa do nanocompósito de TiO₂/CdS.

O método atrás descrito foi também utilizado para preparar os nanocompósitos TiO₂/Bi₂S₃, TiO₂/PbS e TiO₂/Au₂S, a partir dos precursores unimoleculares: Bi[S₂CN(C₂H₅)₂]₃, Pb[S₂CN(C₂H₅)₂]₂ e Au[S₂CN(C₂H₅)₂]₃ respectivamente. Similarmente ao caso dos

nanocompósitos de TiO₂/ZnS e TiO₂/CdS, e devido à baixa cristalinidade apresentada pela fase depositada não foi possível identificar irrefutavelmente a fase presente nos nanocompósitos de Bi₂S₃ e Au₂S relativa a estes semicondutores. No entanto, e como referimos para os casos anteriores, não existem evidências que sugiram uma alteração da fase cristalina relativamente à obtida nos nanocompósitos de SiO₂.

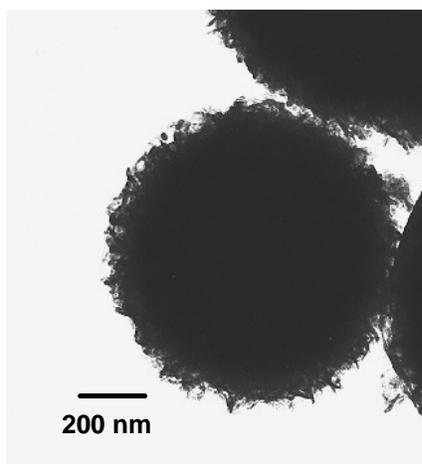


Figura 3-13 Imagens de TEM de nanopartículas dos nanocompósitos TiO₂/Bi₂S₃.

A morfologia apresentada por estes nanocompósitos é semelhante à observada nos nanocompósitos dos respectivos semicondutores em sílica. Os nanocompósitos de Bi₂S₃ apresentam uma morfologia fibrilar (Figura 3-8D, Figura 3-13) que poderá resultar de um crescimento preferencial segundo o eixo dos *c* da célula unitária do Bi₂S₃. Este comportamento já tinha sido verificado para o nanocompósito SiO₂/Bi₂S₃ e também está evidente nas partículas obtidas por decomposição de dialquilditiocarbamatos de bismuto (III) em solventes de elevado ponto de ebulição [28]. O nanocompósito de TiO₂/Au₂S apresenta um revestimento uniforme também semelhante ao apresentado pelo nanocompósito deste semicondutor em sílica.

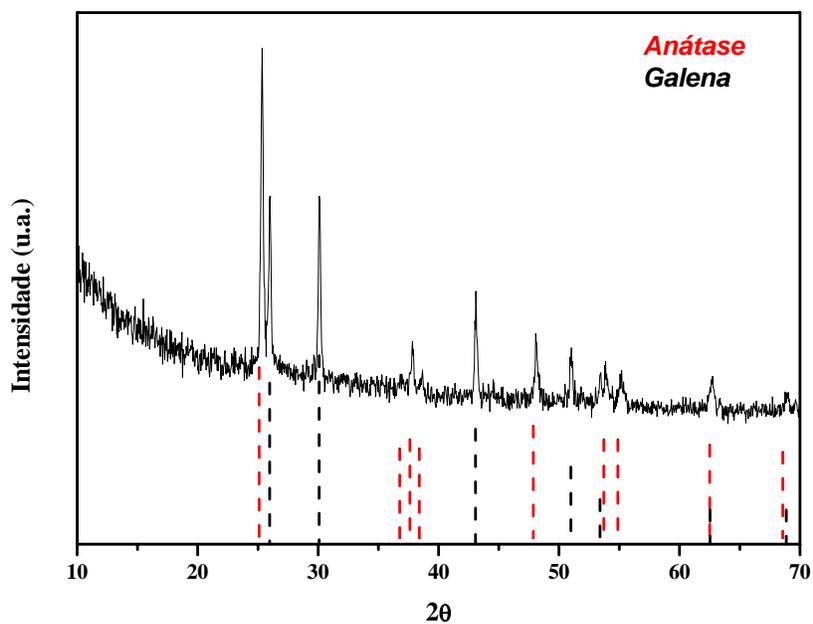


Figura 3-14 Difractograma de raios X de pós do nanocompósito TiO₂/PbS (a tracejado representam-se as difracções associadas à fase cúbica de PbS – *galena*, ficha ICDDPDF4 nº 00-005-0592 e da *anátase*, ficha ICDDPDF4 nº 00-021-1272).

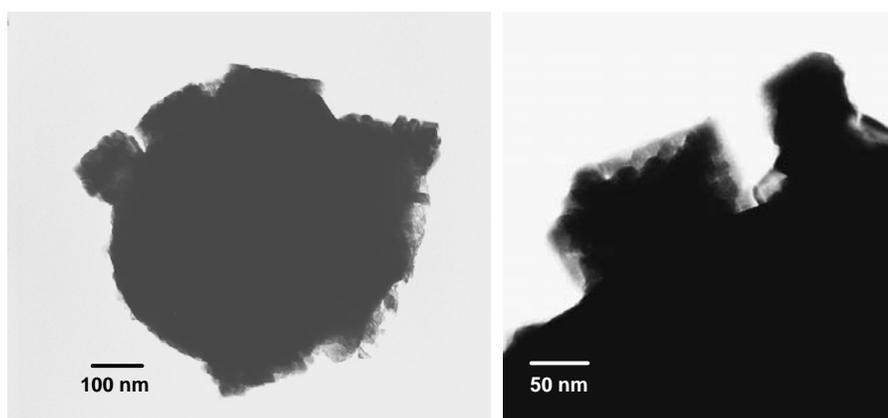


Figura 3-15 Imagens de TEM de nanopartículas dos nanocompósitos TiO₂/PbS.

A análise do difractograma de raios X de pós do nanocompósito TiO₂/PbS mostra a presença da fase *anátase* para o TiO₂ e a fase *galena* para o PbS (Figura 3-14). Neste caso, e devido à elevada cristalinidade do PbS, o problema de caracterização estrutural verificada para os casos anteriores não se verifica. As difracções de 2θ a 26, 30.1, 43.1, 51, 53.8, 62.6 e 69.1 são atribuídas à fase cúbica do PbS (*galena*) enquanto as difracções de 2θ a 25.3, 37, 37.9, 48.1, 53.1, 55.2 e 62.7 são devido à fase α-TiO₂ (*anátase*).

A presença de partículas à superfície das esferas submicrométricas de TiO₂ com morfologia em cubos é confirmada pela análise das imagens de SEM e TEM (Figura 3-8E, Figura 3-15). Verificou-se que a fase cúbica de PbS se depositava e revestia as partículas de TiO₂ sendo visíveis estruturas cúbicas de PbS na superfície das esferas submicrométricas de TiO₂.

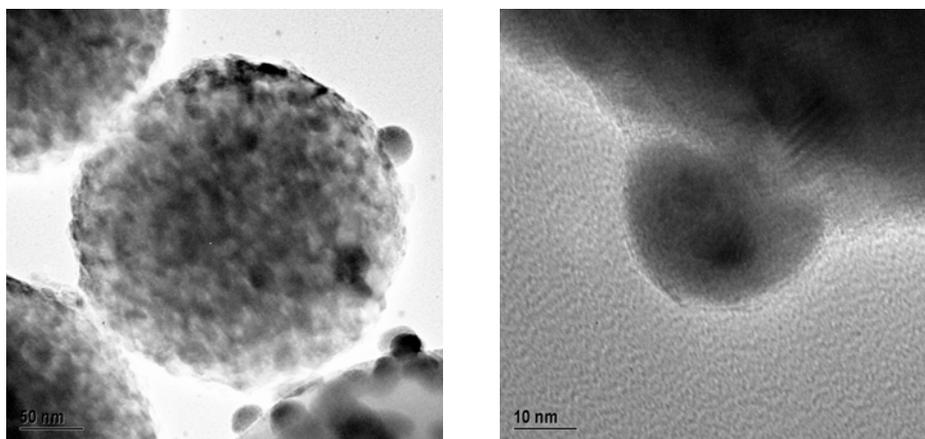


Figura 3-16 Imagens de TEM do nanocompósito de TiO₂/Ag₂S.

Recorrendo à decomposição do dietilditiocarbamato de prata, Ag(S₂CNET₂), na presença da etilenodiamina e de esferas submicrométricas de *anátase* a temperaturas moderadas (processo descrito para a preparação destes nanocompósitos) foram obtidos os nanocompósitos de TiO₂/Ag₂S. Estes nanocompósitos, à semelhança dos obtidos em SiO₂, apresentam uma morfologia em que a fase externa (Ag₂S) está presente sob a forma de ilhas (Figura 3-8, Figura 3-16). No entanto, para o caso dos nanocompósitos de SiO₂, a

fase Ag₂S está presente sob a forma de pequenas ilhas dispersas aleatoriamente enquanto para o caso dos nanocompósitos de TiO₂ é observado um número pequeno de ilhas de Ag₂S dispersas à superfície do TiO₂.

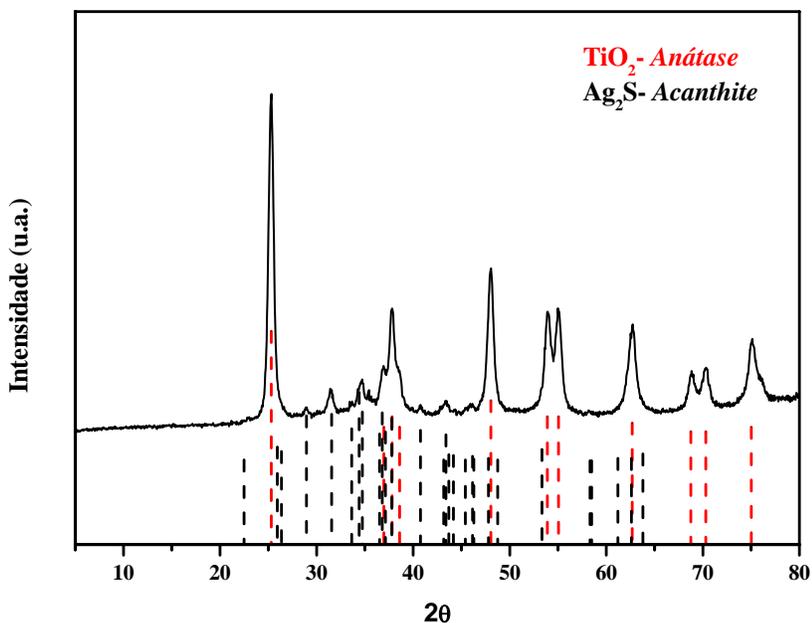


Figura 3-17 Difractograma de raios X de pós do nanocompósito de TiO₂/Ag₂S (a tracejado representam-se as difracções da fase de Ag₂S- *acanthite*- ficha ICDDPDF4 n° 00-024-0715 e da *anátase*, ficha ICDDPDF4 n° 00-021-1272).

Como a cristalinidade do Ag₂S é maior, do que nos casos anteriores, foi possível identificar a fase semicondutora presente no nanocompósito final. Por análise do difractograma de raios X de pós identificou-se a fase *acanthite* associada à *anátase* (Figura 3-17). No XRD da amostra observam-se os padrões de difracção associados à *anátase* e também difracções a ângulos 2θ de 28.9, 31.5, 34.7 e 43.7, atribuídos à fase *acanthite*. De facto não são visíveis difracções a ângulos 2θ de 28.1 e 40.2 que estariam associados à *argenthite*. Assim a fase de Ag₂S que deverá revestir as esferas submicrométricas de TiO₂ e de SiO₂ será a mesma, a *acanthite*. Este resultado parece confirmar que as fases semicondutoras de ZnS,

CdS , Bi_2S_3 , Au_2S e Ag_2S presentes nos nanocompósitos de SiO_2 e TiO_2 serão as mesmas, tal como já tinha sido referido.

O espectro de reflectância no visível (Figura 3-18) deste nanocompósito mostra um desvio para o vermelho da aresta da banda de absorção, com o aumento do tempo de reacção. Esta evidência está de acordo com um processo de crescimento de uma fase semicondutora nanocristalina. Pois à medida que a nanopartícula cresce a banda proibida do semiconductor diminui de tamanho (diminuição do hiato óptico). Também se observa um decréscimo da reflectância, na região do visível, com o aumento do tempo de reacção, que confirma o crescimento da fase nanocristalina do semiconductor deixando menos área superficial de TiO_2 para reflectir.

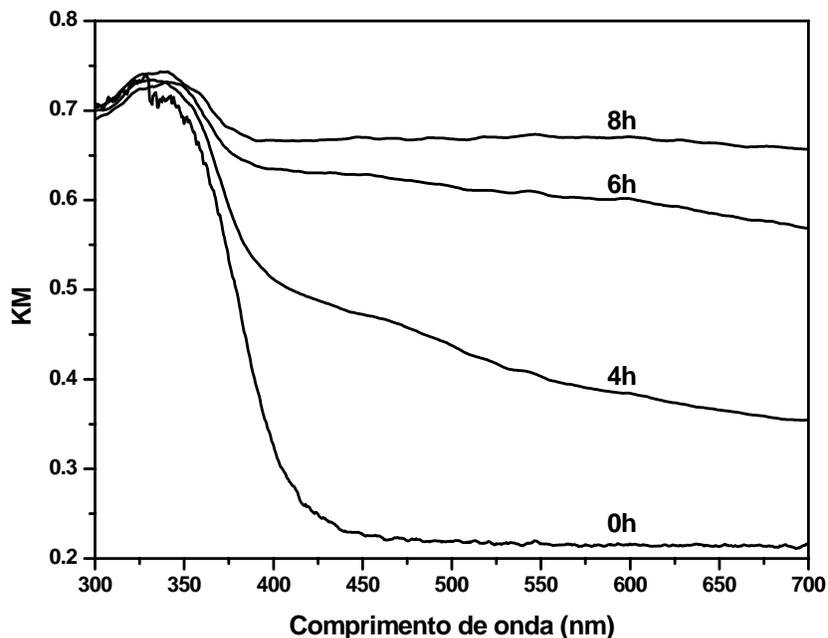


Figura 3-18 Espectro óptico do nanocompósito de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ obtido para diferentes tempos de reacção.

Por observação das imagens de SEM dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$, para diferentes tempos de reacção, verifica-se que a fase do semiconductor nanocristalino Ag_2S começa por formar ilhas à superfície das esferas submicrométricas de TiO_2 que crescem com o tempo

de reacção (Figura 3-19). Comparando a imagem de TEM dos nanocompósitos de Ag_2S suportado em TiO_2 e em SiO_2 (Figura 3-20), verificamos algumas diferenças, nomeadamente no número e tamanho das ilhas de Ag_2S . Enquanto no nanocompósito de SiO_2 existem nanopartículas discretas de Ag_2S , no nanocompósito de TiO_2 é evidente um número reduzido e disperso de ilhas de Ag_2S . Estes resultados parecem indicar que o TiO_2 proporciona uma superfície cristalina, que deverá promover a nucleação selectiva do Ag_2S . No entanto, para ambos os nanocompósitos e para as amostras finais, os nanocompósitos apresentam uma morfologia em que são evidentes ilhas de Ag_2S . Estas ilhas que se encontram em ambos os casos ligados à superfície dos substratos tendem a aumentar de tamanho com o tempo.

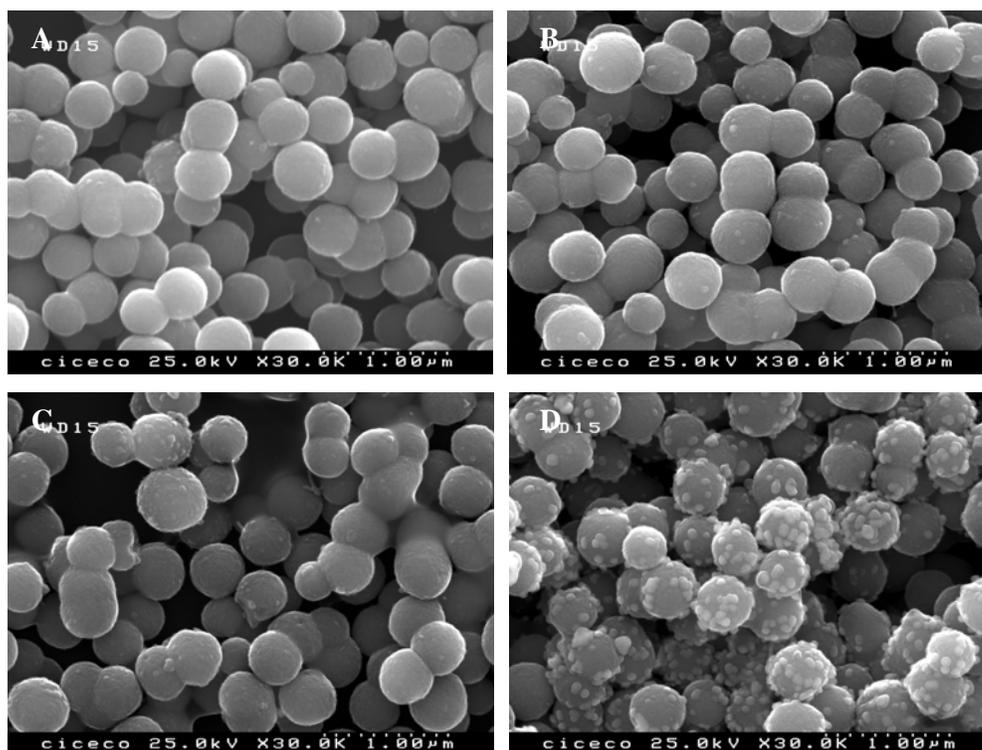


Figura 3-19 Imagens de SEM do nanocompósito de $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ obtido para diferentes tempos de reacção: A- 0h (TiO_2), B- 4h, C- 6h e D- 8h.

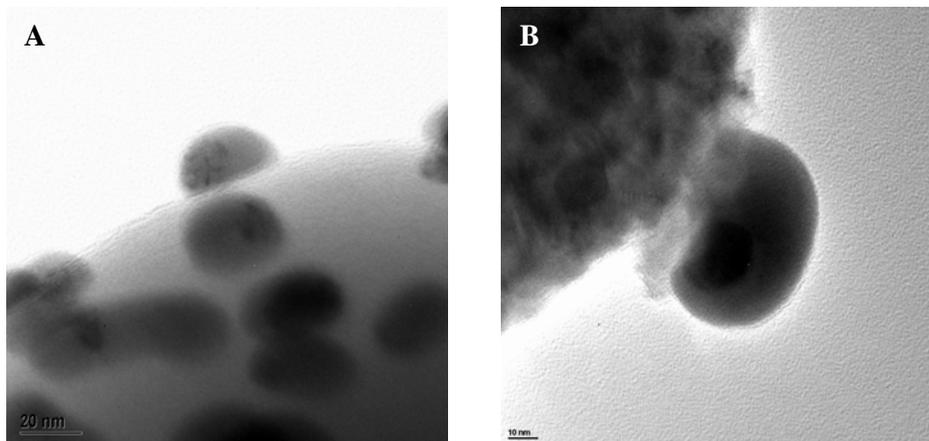


Figura 3-20 Imagens de TEM dos nanocompósitos de **A-** SiO₂/Ag₂S e **B-** TiO₂/Ag₂S obtido para um tempo de reacção de 2h.

A morfologia observada para estes nanocompósitos, parece indicar, que a decomposição do dialquilditiocarbamato metálico no respectivo sulfureto metálico é uma reacção mediada pela superfície, ocorrendo inicialmente a nucleação de sulfureto metálico à superfície do substrato. As nanopartículas de sulfureto metálico irão então crescer por um processo controlado de libertação de iões vindos da decomposição do precursor unimolecular. Esta hipótese está de acordo tanto com as propriedades morfológicas das amostras (SEM e TEM) como também com os resultados ópticos obtidos, em que se verifica um desvio do hiato óptico do semiconductor para menores energias, com o aumento do tempo de reacção.

A outra explicação possível para o processo de nucleação e crescimento, da fase semicondutora suportada em SiO₂ e TiO₂, consiste em assumir que há um processo de nucleação homogénea em solução seguido da sua adsorção à superfície dos substratos. No entanto, não são visíveis, por SEM e TEM, partículas de semiconductor segregadas, nem mesmo para tempos de reacção pequenos. No entanto estas partículas de Ag₂S poderiam estar em solução mas devido às suas reduzidas dimensões não serem visíveis por técnicas microscópicas. Se assim fosse, seria de esperar a observação das características ópticas do Ag₂S nanodisperso em solução. Isto é, haveria um aumento da banda de absorção que se estenderia até à região espectral do vermelho com o aumento do tempo de reacção.

Analisando os espectros ópticos das soluções reaccionais sobrenadantes (Figura 3-21) verifica-se a existência de uma única banda a 300 nm. Esta banda localizada na região ultra-violeta do espectro e que aumenta com o tempo de reacção, deverá estar relacionado com a formação de espécies moleculares não identificadas, que surgem da decomposição do precursor unimolecular. Finalmente, verificou-se que quando se realizava este tipo de decomposições na ausência de substratos a fase semicondutora crescia nas paredes do vaso reaccional, ficando fortemente agarrada ao vidro, evidenciando um processo de nucleação superficial.

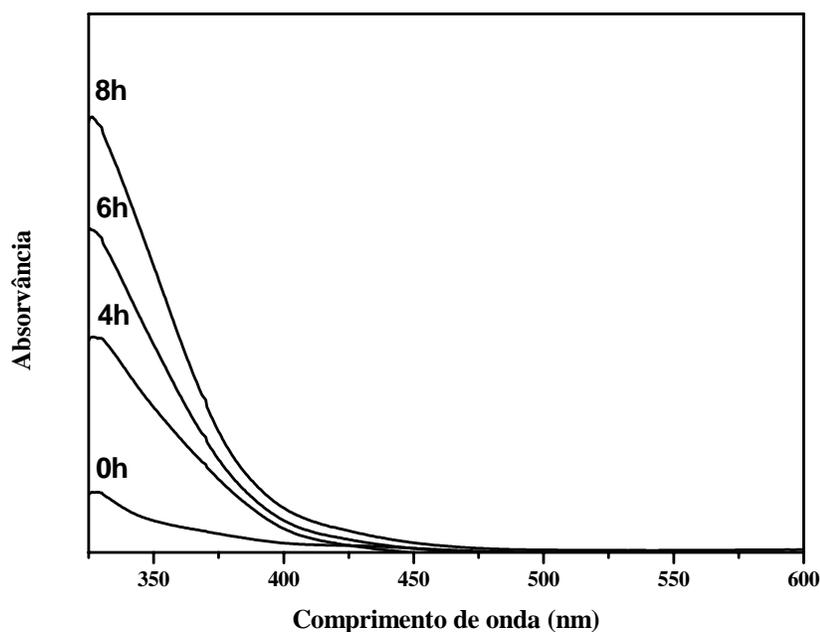


Figura 3-21 Espectros ópticos das soluções reaccionais sobrenadantes, recolhidas a diferentes tempos de reacção, durante a síntese dos nanocompósitos TiO₂/Ag₂S.

Propõe-se, que neste processo de decomposição de precursores moleculares em sulfuretos metálicos, ocorre previamente um processo de nucleação à superfície dos substratos (TiO₂ ou SiO₂) seguido de um processo de crescimento por coalescência das partículas primárias em *nano-ilhas*. Assim, o crescimento do sulfureto metálico na superfície dos substratos é

influenciado pela entalpia de rede do sólido mas a adsorção de espécies precursoras à superfície trava o crescimento destas partículas. Observa-se, então, para o caso do semicondutor Ag₂S, nanocompósitos com morfologias ligeiramente distintas consoante o substrato e a sua cristalinidade. As reacções que possivelmente estão envolvidas na formação do sulfureto metálico foram discutidas no capítulo anterior.

3.3 Fotodegradação do fenol na presença de nanocompósitos de TiO₂/Ag₂S

O TiO₂ tem sido muito investigado como fotocatalisador em processos de decomposição de poluentes orgânicos ^[29]. Mais especificamente as nanopartículas de TiO₂, devido a uma diminuição da probabilidade de recombinação electrão/lacuna e de uma maior razão área superficial/volume, oferecem vantagens em relação ao TiO₂ macrocristalino ^[30]. De facto, a fotodegradação de poluentes orgânicos adsorvidos à superfície será mais eficiente, pois existe um maior número de transportadores de carga disponíveis. Um factor crítico a ter em atenção em processos fotocatalíticos envolvendo semicondutores, é o valor do hiato óptico do catalisador, que para a *anátase* é 3.2 eV. Como a *anátase* absorve unicamente uma pequena porção do espectro solar torna-se mais eficiente quando combinada com sensibilizadores de luz no visível.

Os nanocompósitos descritos anteriormente apresentam características morfológicas e estruturais que os tornam interessantes para estudos fotocatalíticos. Realizaram-se ensaios fotocatalíticos preliminares para reconhecer o potencial catalítico dos sistemas nanocompósitos preparados. Não houve intenção de se investigar o mecanismo envolvido no processo de decomposição do fenol mas sim avaliar a eficiência fotocatalítica do nanocompósito TiO₂/Ag₂S em relação à do TiO₂.

Este estudo exploratório envolveu a degradação do fenol na presença dos nanocompósitos de TiO₂/Ag₂S sob radiação de luz na gama do ultravioleta/visível. O fenol é um poluente bastante tóxico que está presente nos resíduos associados à indústria petrolífera, têxtil, de tintas, de aço etc. Como soluções deste composto apresentam uma banda de absorção bem

definida a 270 nm a sua decomposição pode ser monitorizada por espectroscopia electrónica [31].

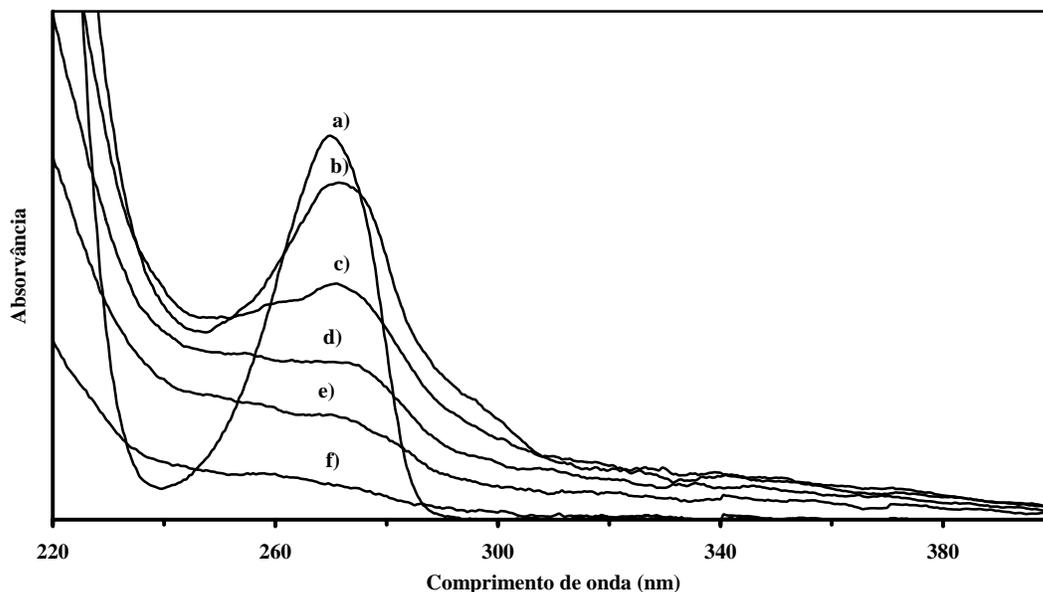


Figura 3-22 Espectros electrónicos de soluções aquosas de fenol (0.2 mM) contendo o nanocompósito TiO₂/Ag₂S, para diferentes tempos de irradiação com uma lâmpada de 450 W de mercúrio (pressão média): a) 0h, b) 30 min, c) 60 min, d) 75 min, e) 90 min e f) 120 min.

Observou-se uma diminuição da banda característica do fenol para as soluções sujeitas a irradiação de luz, que se encontram em contacto com o nanocompósito TiO₂/Ag₂S (Figura 3-22). Para podermos comparar o poder fotocatalítico deste nanocompósito realizou-se um ensaio semelhante em que o catalisador foi o TiO₂. Verificou-se que embora o fenol também fosse degradado, a actividade fotocatalítica do nanocompósito foi superior à do TiO₂ (Figura 3-23). Como a lâmpada utilizada para irradiar as amostras emite também na região do visível, este resultado poderá indicar uma maior actividade fotocatalítica do nanocompósito devido à presença de nanocristais de Ag₂S que absorvem fortemente na região espectral do visível. Em estudos fotocatalíticos deste tipo é importante controlar parâmetros como o pH da solução reaccional e a percentagem de revestimento do TiO₂. Como neste estudo exploratório só estávamos interessados em avaliar a possibilidade de

utilização destes nanocompósitos como fotocatalizadores, estes parâmetros não foram verificados.

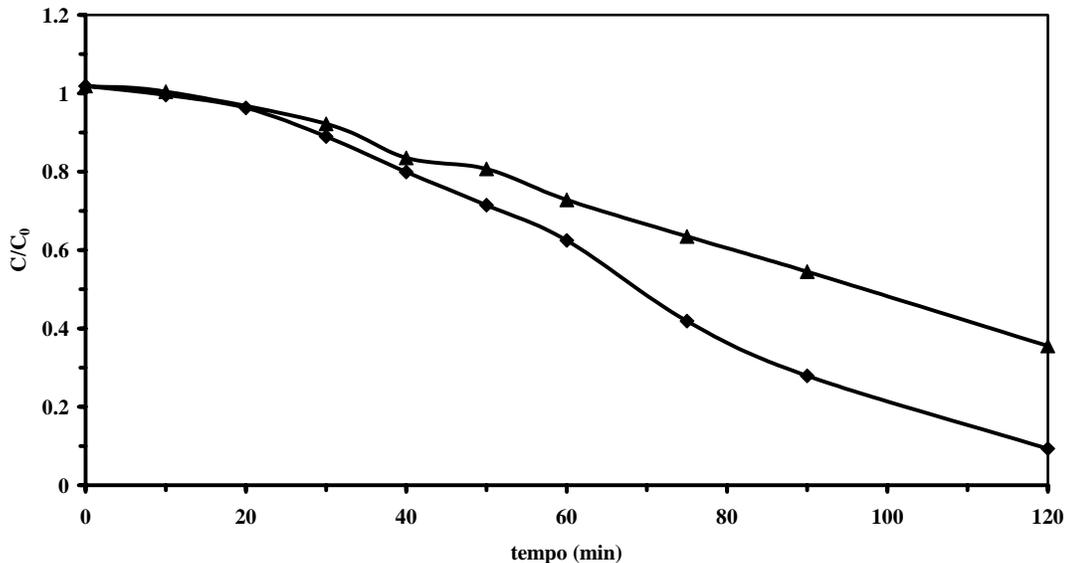


Figura 3-23 Concentração relativa de compostos fenólicos em função do tempo de reacção fotocatalizada pelo TiO_2 (▲) e pelo nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{S}$ (◆).

Apesar de preliminares, estes resultados sugerem que nanocompósitos formados por dois semicondutores acoplados, TiO_2/MS , preparados a partir da decomposição de precursores unimoleculares, têm aplicação potencial em processos fotocatalíticos. No entanto, terão de ser efectuados estudos mais específicos e controlados para averiguar quais as melhores condições de forma a otimizar o comportamento fotocatalítico destes materiais. O método utilizado na sua preparação é bastante promissor pois parâmetros como a fase depositada, o substrato e as respectivas quantidades e morfologias poderão ser controladas obtendo-se assim uma diversidade de catalisadores nanocompósitos.

3.4 Deposição de sulfuretos de metais nobres em fibras celulósicas modificadas superficialmente com TiO₂

O dióxido de titânio é um material muito interessante tecnologicamente, apresentando propriedades fotocatalíticas como já foi referido. Expandindo o método exposto, à preparação de nanocompósitos de celulose modificada superficialmente com TiO₂ foi investigada a preparação dos nanocompósitos celulose/TiO₂/Ag₂S e celulose/TiO₂/Au₂S.

O método utilizado para a preparação do nanocompósito de celulose/TiO₂ baseou-se no método descrito na literatura [32]. Este nanocompósito é mais homogêneo que o de SiO₂ não sendo visíveis as partículas de TiO₂ na superfície da celulose como no compósito de SiO₂. No entanto os nanocompósitos de sulfuretos de metais nobres obtidos apresentam uma morfologia semelhante aos preparados em celulose/SiO₂ (Figura 3-24)

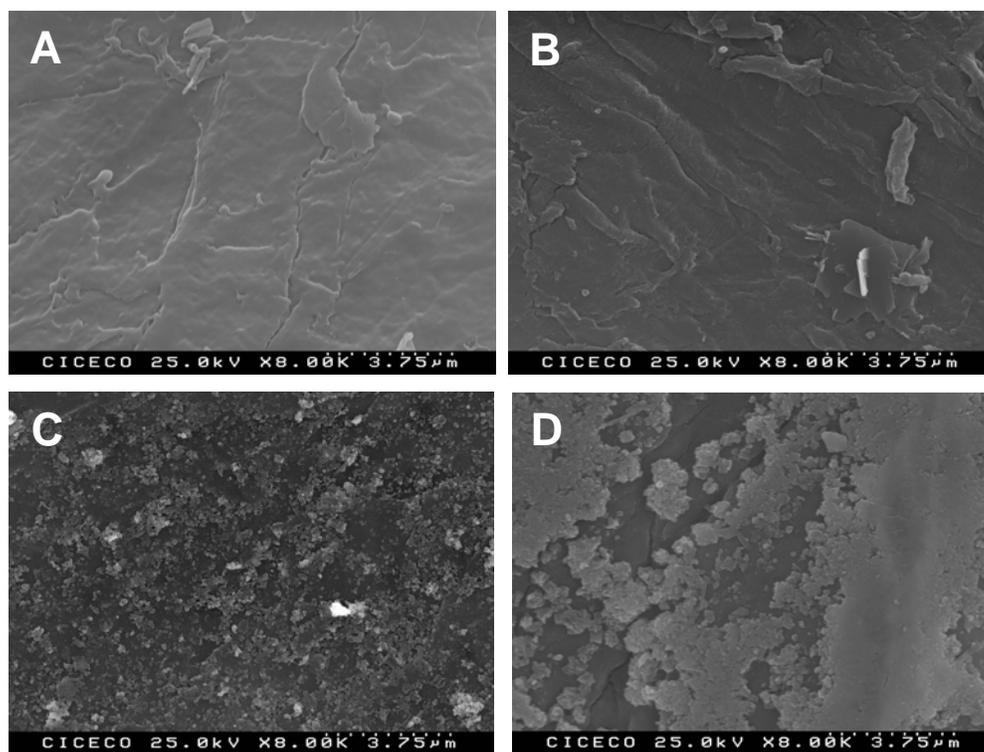


Figura 3-24 Imagens de SEM dos nanocompósitos: A) celulose, B) celulose/TiO₂, C) celulose/TiO₂/Ag₂S e D) celulose/TiO₂/Au₂S.

O revestimento com uma fase semicondutora é evidente na análise dos espectros ópticos das amostras nanocompósitas (Figura 3-25). Verifica-se um decréscimo da percentagem de reflectância que indica que o material está revestido com uma fase que absorve na zona do visível. Como estas amostras foram obtidas para tempos longos de reacção não são evidentes por análise destes espectros, a presença de uma fase semicondutora nanocristalina. No entanto, não poderemos afirmar, com certeza, que as fases semicondutoras não apresentam dimensões nanométricas, pois a gama espectral registada não engloba os valores dos hiatos ópticos destes semicondutores ($E_g(\text{Ag}_2\text{S}) = 1240 \text{ nm}$ e $E_g(\text{Au}_2\text{S}) = 954 \text{ nm}$). Para podermos concluir sobre as dimensões das partículas semicondutoras deveríamos ter registado o espectro electrónico das amostras compósitas até, pelo menos, ao seu hiato óptico.

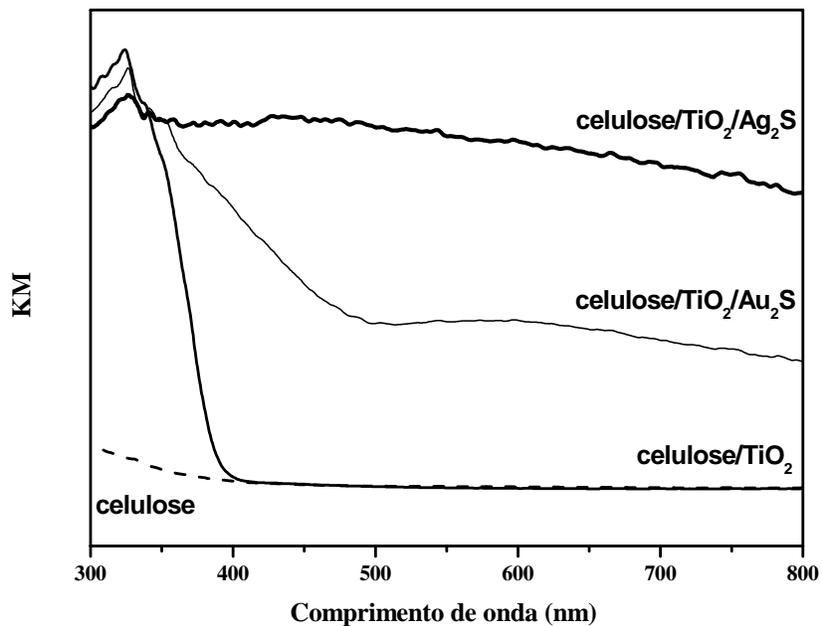


Figura 3-25 Espectros de reflectância difusa dos nanocompósitos de celulose/TiO₂/sulfuretos de metais nobres: Au₂S e Ag₂S.

3.5 Conclusões

Verificou-se que o método, utilizado para a preparação de nanocompósitos de SiO₂ (descrito no capítulo 2), pode ser adaptado à preparação de nanocompósitos de TiO₂/sulfuretos metálicos. Os nanocompósitos finais de SiO₂ e TiO₂ apresentam morfologias semelhantes. No entanto, os nanocompósitos de Ag₂S, para o mesmo tempo de reacção, apresentam morfologias distintas consoante o substrato utilizado. Este facto poderá estar relacionado com a cristalinidade do substrato, sendo que a SiO₂ é um material amorfo e o TiO₂ foi utilizado como fase cristalina *anátese*. Supõe-se que o TiO₂ poderá promover a nucleação selectiva de nanofases de Ag₂S em determinadas superfícies cristalográficas.

Os nanocompósito aqui descritos apresentam potencial para virem a ser investigados em fotocatalise. Efectivamente, foi realizado um ensaio exploratório em que se verificou que oss nanocompósitos de TiO₂/Ag₂S têm propriedades fotocatalíticas. Assim, apurou-se que a degradação do fenol sob radiação ultravioleta/visível na presença do nanocompósito TiO₂/Ag₂S, foi mais eficiente que na presença do TiO₂. Embora o mecanismo de degradação envolvido não tenha sido alvo de estudo, o método descrito pode ser utilizado na preparação de sistemas de interesse para outras foto-aplicações, podendo ser preparados inúmeros nanocompósitos variando a morfologia e composição química do substrato e da fase depositada.

No futuro, estes nanocompósitos de TiO₂ deverão ser investigados mais detalhadamente, no que se refere à sua potencial actividade fotocatalítica. Por exemplo, seria interessante implementar estudos de fotocatalise, variando parâmetros experimentais como por exemplo: pH, temperatura, e características morfológicas do nanocompósito.

3.6 Bibliografia

- ¹ Anemiya S, “Titanium-oxide photocatalyst”, *Three Bond Techical News*, **2004**, 62: 1-8.
- ² Mills A, Davies RH, Worsley D, “Water purification by semiconductor photocatalysis”, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**: 417-425.
- ³ Srinivasan SS, Wade J, Stejanakos EK, “Visible lighth photocatalysis via CdS/TiO₂ nanocomposite materials”, *J. Nanomaterials*, **2006**: 1-7.
- ⁴ Wu L, Yu JC, Fu X, “Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO₂ nanocrystals under visible light irradiation”, *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 244: 25-32.
- ⁵ Linsebigler AL, Lu G, Yates Jr JT, “Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results”, *Chem. Rev.*, **1995**, 95: 735-758.
- ⁶ Kamat PV, “Photoinduced transformations in semiconductor-metal nanocomposite assemblies”, *Puré Appl. Chem.*, **2002**, 74: 1693-1706.
- ⁷ Kamat PV, Flumiani M, Dawson A, “Metal-metal and metal-semiconductor composite nanoclusters”, *Colloids Surf. A*, **2002**, 202: 269-279.
- ⁸ Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y, “Visible-Light photocatalysis Nitrogen-Doped Titanium Oxides”, *Science*, **2001**, 293: 269-271.
- ⁹ Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW, “Environmental applications of semiconductors photocatalysis”, *Chem. Rev.*, **1995**, 95: 69-96.
- ¹⁰ Vogel R, Hoyer P, Weller H, “Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide- bandgap semiconductors”, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98: 3183-3188.
- ¹¹ Gopidas KR, Bohorquez M, Kamat PV, “Photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors. Charge-transfer processes in colloidal CdS-TiO, and CdS-AgI systems”, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94: 6435-6440.
- ¹² Robert D, “Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications”, *Catal. Today*, **2007**, 122: 20-26.

- ¹³ Vlachopoulos N, Liska P, Augustynski J, Gratzel M, “Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110: 1216-1220.
- ¹⁴ Grätzel M, “Molecular photovoltaics that mimic photosynthesis”, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73: 459–467.
- ¹⁵ Palmisano L, Sclafani A, “*Heterogenous Photocatalysis*”, in “Thermodynamics and Kinetics for Heterogeneous Photocatalytic Processes”, Schiavello M (Ed.), **1997**, Wiley, Chichester.
- ¹⁶ Kang MG, Han H-E, Kim K-J, “Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO₂”, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1999**, 125: 119-125.
- ¹⁷ Wang J, Liu Z, Zheng Q, He Z, Cai R, “Preparation of photosensitized nanocrystalline TiO₂ hydrosol by nanosized CdS at low temperature”, *Nanotechnology*, **2006**, 17: 4561-4566.
- ¹⁸ Bessekhoud Y, Chaoui N, Trzpit M, Ghazzal N, Robert D, Weber JV, “UV-vis versus visible degradation of Acid Orange II in a coupled CdS/TiO₂ semiconductors suspension”, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**, 183: 218-224.
- ¹⁹ Bessekhoud Y, Robert D, Weber JV, “Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant”, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, 163: 569-580.
- ²⁰ Kumar A, Jain AK, “Photophysics and photochemistry of colloidal CdS-TiO₂ coupled semiconductors – photocatalytic oxidation of indole”, *J. Mol. Catal. A*, **2001**, 165: 265-273.
- ²¹ Sun Y, Hao E, Zhang X, Yang B, gao M, Shen J, “Monolayer of TiO₂/PbS coupled semiconductor nanoparticles”, *Chem. Commun.*, **1996**: 2381-2382.
- ²² Lee JH, Jung KY, Park SB, “Modification of titania particles by ultrasonic spray pyrolysis of colloid”, *J. Mater Sci.*, **1999**, 34: 4089-4093.
- ²³ Somasundaram S, Chenthamarakshan CR, Tacconi NR, MingY, Rajeshwar K, “Photoassisted deposition of chalcogenide semiconductors on the titanium dioxide surface: mechanistic and other aspects”, *Chem. Mater.*, **2004**, 16: 3846-3852.
-

- ²⁴ Ho W, Yu JC, “Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ nanoparticles”, *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 247: 268-274.
- ²⁵ Lo SC, Lin CF, Wu CH, Hsieh PH, “Capability of coupled CdSe/TiO₂ for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol”, *J. of Hazard. Mater.*, **2004**, B114: 183–190.
- ²⁶ Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G, “Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO₂ particles”, *Chem. Mater*, **2004**, 16: 6-11.
- ²⁷ Zhang WF, He YL, Zhang MS, Yin Z, Chen Q, “Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals”, *J. Phys.D: Appl. Phys.*, **2000**, 33: 912-916.
- ²⁸ Monteiro OC, Nogueira HIS, Trindade T, Motevalli M, “Use of Dialkyldithiocarbamate complexes of bismuth (III) for the preparation of nano- and micro-sized Bi₂S₃ particles and the X-ray crystal structures of [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)₃}] and [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)₃}(C₁₂H₈N₂)]”, *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 2103-2111.
- ²⁹ Fujishima A, Rao TN, Tryk DA, “Titanium dioxide photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol.C*, **2000**, 1: 1–21.
- ³⁰ Beydoun D, Amal R, Low G, McEvoy S, “Role of nanoparticles in photocatalysis”, *J. Nanopart. Res.*, **1999**, 1: 439–458.
- ³¹ Roig B, Gonzalez C, Thomas O, “Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy”, *Spectrochim. Acta Part A*, **2003**, 59: 303-307.
- ³² Marques PAAP, Trindade T, Pascoal Neto C, “Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method”, *Comp Sci Tech*, **2006**, 66: 1038-1044.

4 Preparação de filmes nanoestruturados pela técnica de LbL



4	Preparação de filmes nanoestruturados pela técnica de LbL	127
4.1	<i>Introdução</i>	<i>129</i>
4.1.1	Filmes finos usando a técnica LbL	129
4.2	<i>Filmes LbL nanoestruturados de CdSe/TOPO.....</i>	<i>132</i>
4.3	<i>Filmes LbL nanoestruturados de CdS/TOPO</i>	<i>136</i>
4.4	<i>Filmes LbL nanoestruturados de Bi₂S₃/SiO₂.....</i>	<i>141</i>
4.4.1	Nanopartículas compósitas de Bi ₂ S ₃ /SiO ₂	141
4.4.2	Filmes LbL nanoestruturados de Bi ₂ S ₃ /SiO ₂	144
4.5	<i>Filmes LbL nanoestruturados de (Bi₂S₃/SiO₂)/(CdS/TOPO).....</i>	<i>147</i>
4.6	<i>Conclusões</i>	<i>152</i>
4.7	<i>Bibliografia</i>	<i>153</i>

4.1 Introdução

4.1.1 Filmes finos usando a técnica LbL

Nos últimos 50 anos têm sido usados vários métodos para a formação de filmes finos, incluindo o método de Langmuir–Blodgett (LB) e o método de *spin coating*. Na década de 90 surgiu uma estratégia alternativa para a construção de filmes finos: o método *layer-by-layer*, LbL^[1,2]. Esta técnica de fabrico de filmes consiste na adsorção sequencial de materiais de carga oposta, que se encontram em solução, em suportes cuja natureza pode ser muito diversa. Este suporte normalmente é de vidro, ou quartzo, mas poderá ser usado outro substrato plano como por exemplo óxido de estanho-índio (ITO) e o ouro^[3], dependendo das aplicações que se pretendem. O processo inicia-se com a adsorção de um polímero carregado – polielectrólito (PE), de carga contrária ao suporte, alterando assim a carga da superfície. Posteriormente, é criada uma nova camada pela deposição de um polielectrólito de carga contrária à do primeiro. Este processo é repetido até se ter atingido a espessura de filme desejada (Figura 4-1)^[4]. Este método permite controlar a espessura, composição e estrutura de filmes multicamada tornando-se assim, um método eficaz para preparar filmes finos com propriedades específicas à nano escala^[5,6]. Sendo um método de fácil utilização é também amigo do ambiente pois utiliza, normalmente, soluções aquosas, enquanto outros métodos de preparação de filmes finos utilizam solventes orgânicos.

Após a construção do suporte polimérico com espessura e composição desejada, poderão ser utilizadas unidades de construção diversas que irão conferir as propriedades desejadas aos filmes finos. Exemplos de PE normalmente utilizados são: o PDADMAC (Poly(diallyldimethylammonium chloride)), o PAH (poly(allylamine hydrochloride)) e o PSS (sodium poly (styrene sulfonate)), em que os dois primeiros são PE catiónicos e o último é um PE aniónico (Figura 4-2).

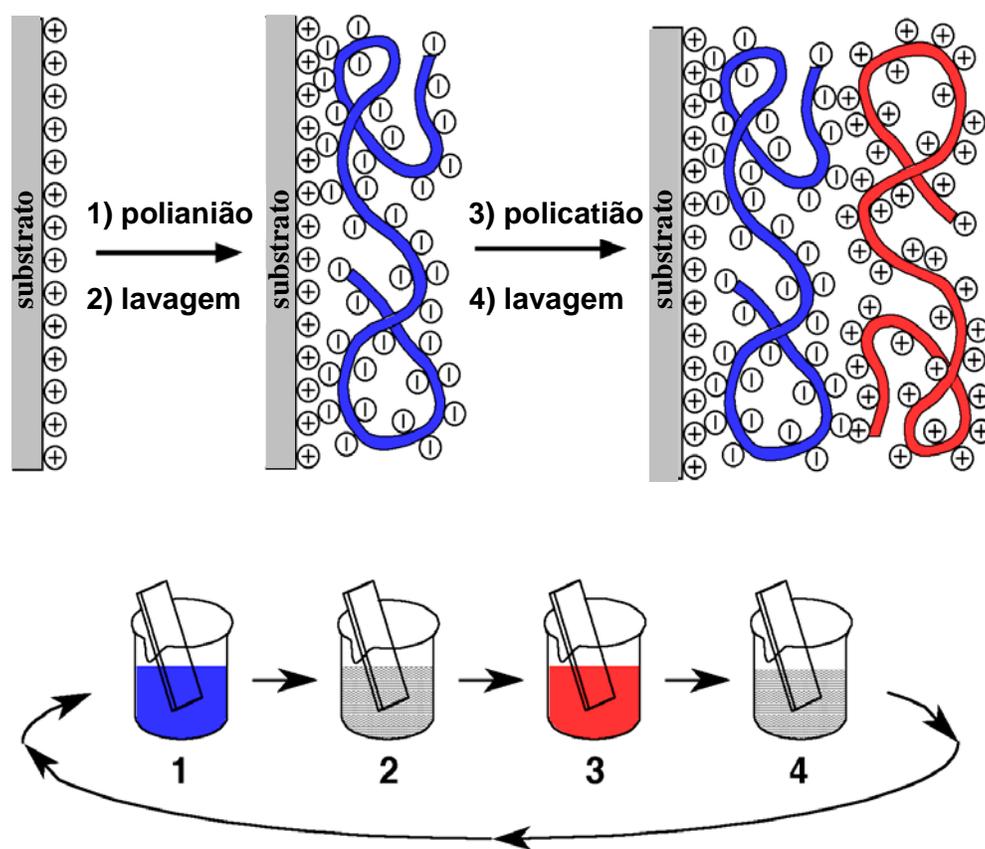


Figura 4-1 Esquema de preparação de filmes finos por LbL ^[4].

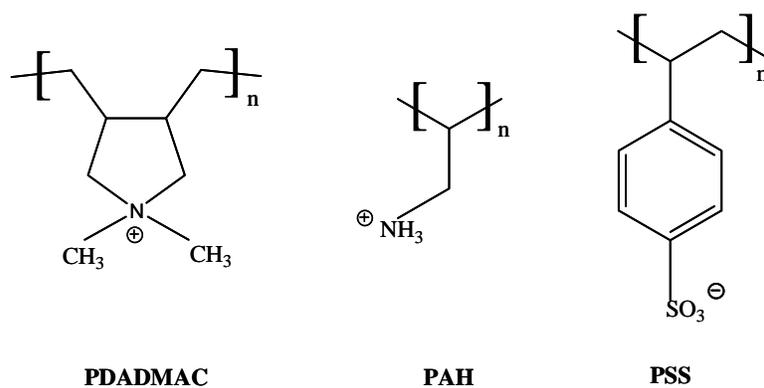


Figura 4-2 Fórmulas estruturais de PE utilizados (em solução aquosa) em processos LbL.

A estabilidade das multicamadas deve-se, essencialmente, a forças electrostáticas entre os PE depositados. No entanto, investigação recente demonstrou que estes filmes podem também ser construídos com base em forças não electrostáticas, como as ligações de hidrogénio e ligações metal-ligando. ^[7-9] Este facto é bastante importante pois permite estender esta técnica de deposição a sistemas neutros de elevada funcionalidade ^[7-9]. Contudo, a maioria dos trabalhos publicados envolve a deposição de filmes finos, utilizando como unidades de construção espécies carregadas. Este método tem sido utilizado para preparar filmes em que as unidades de construção são polioxometalatos ^[10-13] e nanopartículas ^[14-20]. As partículas usadas não são necessariamente esféricas podendo também esta técnica empregar estruturas lamelares como por exemplo argilas ^[21,22] e nanoplaquetas ^[23].

A pesquisa bibliográfica efectuada demonstrou que não existia na literatura trabalhos referentes à utilização do método LbL para a preparação de filmes finos de nanopartículas passivadas organicamente. Pelo que, o trabalho apresentado seguidamente foi pioneiro na utilização de nanopartículas passivadas organicamente na construção de filmes finos.

Neste capítulo descreve-se a investigação realizada no sentido de se verificar a viabilidade da técnica LbL para a manipulação de nanopartículas com características hidrofóbicas. Para isso recorreu-se a nanopartículas de CdS e CdSe passivadas com TOPO (CdS/TOPO e CdSe/TOPO) para se testar a possibilidade de construção de filmes nanoestruturados de espécies hidrofóbicas pela técnica de LbL. Também será avaliada a possibilidade de construção de filmes mistos, isto é, filmes compostos por camadas de espécies hidrofóbicas alternadas com camadas de espécies hidrofílicas. Para tal, testou-se a possibilidade de construção de filmes utilizando a deposição alternada de nanopartículas hidrofílicas de Bi₂S₃/SiO₂ e de nanopartículas hidrofóbicas de CdS/TOPO. Como referência, foi também investigada a preparação de filmes de Bi₂S₃/SiO₂, por esta técnica.

A decomposição de precursores unimoleculares em solventes de elevado ponto de ebulição, foi o método utilizado para preparar as nanopartículas semicondutoras usadas na preparação dos filmes finos apresentados neste capítulo. Estas nanopartículas encontram-se passivadas superficialmente com moléculas de solvente que, neste caso, foi o TOPO,

permitindo a sua dispersão em solventes orgânicos, tais como tolueno, THF e piridina.

4.2 Filmes LbL nanoestruturados de CdSe/TOPO

Numa primeira fase, sintetizaram-se as nanopartículas de CdSe utilizando a decomposição do precursor unimolecular $\text{Cd}[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2]_2$ (Figura 4-3), em TOPO, de acordo com o descrito por O'Brien et al. ^[24].

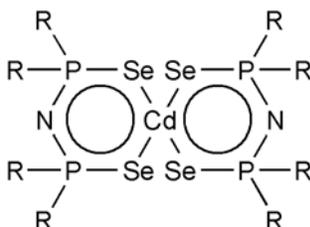


Figura 4-3 Estrutura do composto $\text{Cd}[\text{N}(\text{SeP}^i\text{Pr}_2)_2]$ (R=Propil) ^[24].

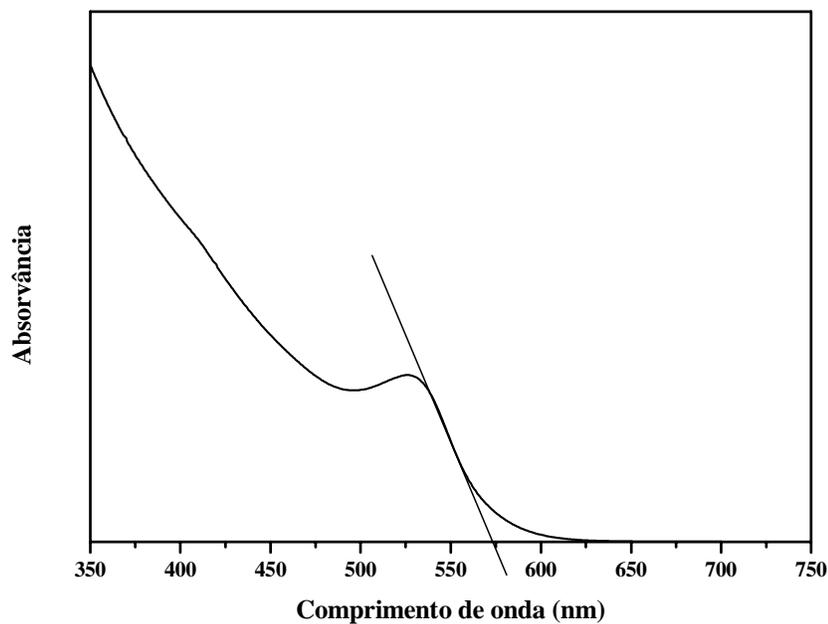


Figura 4-4 Espectro óptico da solução de nanopartículas de CdSe/TOPO, em tolueno.

O aumento efectivo do hiato óptico de um semiconductor (E_g) com a diminuição do tamanho de partícula é um dos aspectos mais estudados em partículas nanocristalinas semicondutoras. Este aumento, verificado para as nanopartículas, é devido a um efeito de confinamento quântico tridimensional do par electrão/lacuna, devido às dimensões da partícula nanocristalina. Neste caso a atracção eléctrica, do tipo Coulomb, entre o par de transportadores de carga que constituem o excitão, não pode ser negligenciada pois encontra-se confinado espacialmente pelas dimensões da nanopartícula ^[25,26].

Após a síntese, a presença de QD's de CdSe foi confirmada pelo desvio para menores comprimentos de onda do limite superior de absorção relativamente ao valor teórico do CdSe macrocristalino (720 nm) (Figura 4-4). O cálculo do tamanho médio das nanopartículas de CdSe foi efectuado a partir do *onset* da banda de absorção e da aproximação de Brus (Equação 4-1) ^[27].

$$E \cong E_{bulk} - \frac{h^2}{8r^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)r} - \frac{0.496e^4\pi^2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 h^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]^{-1}$$

Equação 4-1

Nesta equação para a determinação do tamanho (raio) de partícula (R) a partir da energia do hiato óptico apresentado pela amostra das nanopartículas do semiconductor, E (em J), teremos de considerar o hiato óptico do semiconductor macrocristalino E_{bulk} (em J) a massa efectiva do electrão e da lacuna (m_e^* e m_h^*) para o semiconductor em questão assim como a sua constante dieléctrica ϵ (Tabela 4-1). Existem ainda algumas constantes a ter em consideração: ϵ_0 (permitividade do vazio = 8.85×10^{-12} F/m), h (constante de Planck = 6.6×10^{-34} Js), e (carga do electrão = 1.6×10^{-19} C) e m_e (massa do electrão = 9.1×10^{-31} kg).

Tabela 4-1 Dados físicos para os semicondutores CdSe e CdS [27-29].

	E^{bulk} (eV)	m_e^*	m_h^*	ϵ
CdSe	1.73	0.13 m_e [28]	0.45 m_e [28]	10.2 [29]
CdS	2.42	0.19 m_e [27]	0.80 m_e [27]	5.7 [27]

Assim para a amostra de CdSe, que apresenta um *onset* da banda de absorção a 575 nm (Figura 4-4), o hiato óptico será de 2.16 eV. Aplicando a Equação 4-1 estimou-se um tamanho médio das nanopartículas de CdSe como sendo 5.3 m.

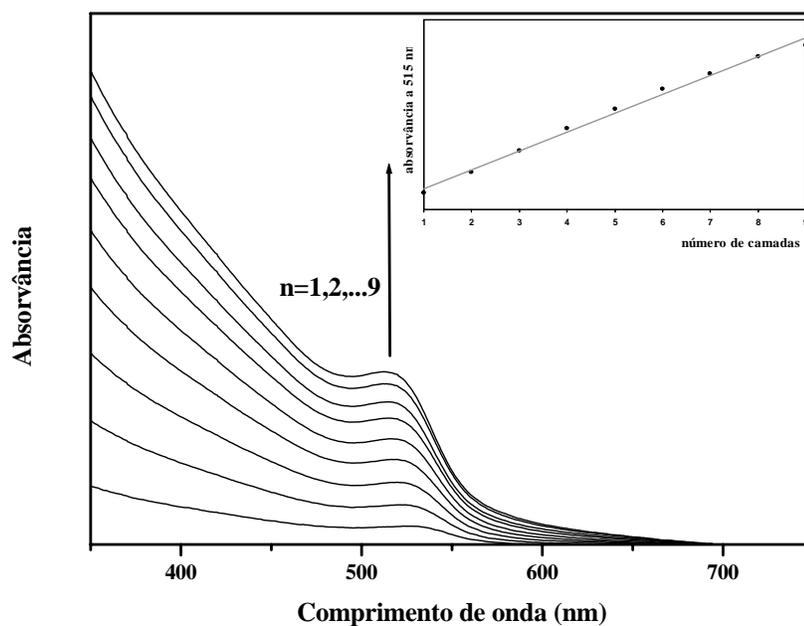


Figura 4-5 Espectros de absorção no UV/vis dos ciclos de deposição PAH/(CdSe/TOPO) ($n_f=9$) e traçado do gráfico da absorvância a 515 nm em função do número de ciclos de deposição.

Os filmes finos de nanopartículas de CdSe/TOPO foram preparados utilizando como PE o PAH. Fizeram-se então deposições alternadas na solução de PAH e na de CdSe/TOPO, cada deposição com a duração de 5 minutos. Um conjunto de deposições na solução PAH e consequente deposição na solução de CdSe/TOPO é considerado um ciclo. Foi preparado, então, um filme num substrato de vidro plano (lamela de vidro previamente lavada) em que se efectuaram 9 ciclos PAH/(CdSe/TOPO).

A espectroscopia de UV/vis foi utilizada para monitorizar o processo de deposição, sendo de facto, uma das técnicas mais eficazes para o acompanhamento do processo de crescimento dos filmes LbL. A Figura 4-5 apresenta os espectros de absorção das multi-camadas de PAH/(CdSe/TOPO), num substrato de vidro. Por observação da primeira curva de absorção (Figura 4-5) verificamos que as nanopartículas deverão estar fortemente agarradas ao substrato de vidro tratado previamente com o PE PAH. Isto porque é observado o perfil de absorção característico destas nanopartículas (Figura 4-4). À medida que o número de ciclos de deposição aumenta, a absorvância devido à presença das nanopartículas de CdSe também aumenta, indicando que as nanopartículas vão sendo gradualmente adsorvidas na superfície formada por um filme de PAH. De facto verifica-se que o aumento da absorvância a 515 nm (correspondente ao pico excitónico das nanopartículas de CdSe, Figura 4-4) cresce de uma forma quase linear, à medida que o número de ciclos de deposição aumenta (Figura 4-5). Este facto sugere uma transferência de massa aproximadamente constante da solução para o substrato aquando da deposição de cada camada.

O perfil da curva de absorção correspondente aos filmes (Figura 4-5) é idêntica ao apresentada pelas nanopartículas inicialmente dispersas em tolueno (Figura 4-4). Não existe portanto outra contribuição para a absorção do filme que não seja devido à presença das nanopartículas de CdSe. Há ainda a indicação que as nanopartículas de CdSe, no filme LbL final, mantêm a sua integridade individual pois encontram-se passivadas com moléculas de TOPO.

As imagens de AFM de um filme obtido após deposição de uma camada de PAH/(CdSe/TOPO) (Figura 4-6) mostra nanoestruturas com aproximadamente 10-15 nm

de diâmetro. Como as nanopartículas originais têm aproximadamente 5.3 nm de diâmetro, as nanoestruturas observadas por AFM devem ser compostas por agregados de CdSe estabilizados com moléculas de PAH. Estes resultados sugerem que há formação de agregados de CdSe.

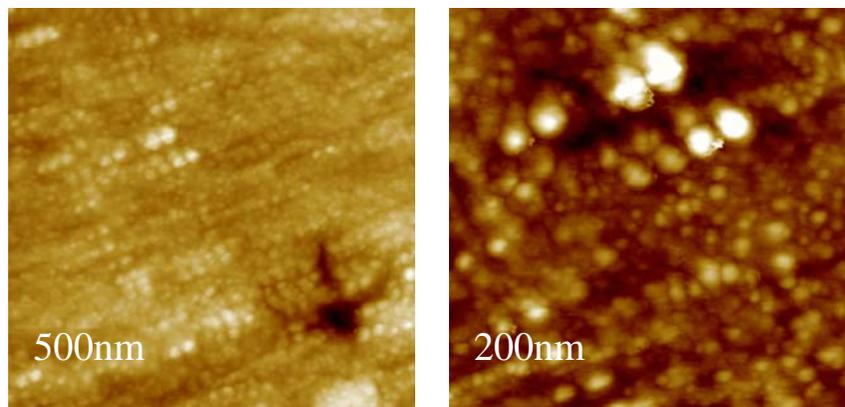


Figura 4-6 Imagens de AFM do filme LbL nanoestruturado obtido após o 1º ciclo de deposição PAH/(CdSe/TOPO).

4.3 Filmes LbL nanoestruturados de CdS/TOPO

Foi realizado um estudo análogo tendo como objecto de estudo nanopartículas de CdS/TOPO. Neste caso as nanopartículas foram preparadas recorrendo ao procedimento descrito por Trindade et al. ^[30], a partir da decomposição do precursor unimolecular $\text{Cd}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ em TOPO. As nanopartículas de CdS/TOPO foram dispersas em tolueno e o seu espectro electrónico foi registado (Figura 4-7).

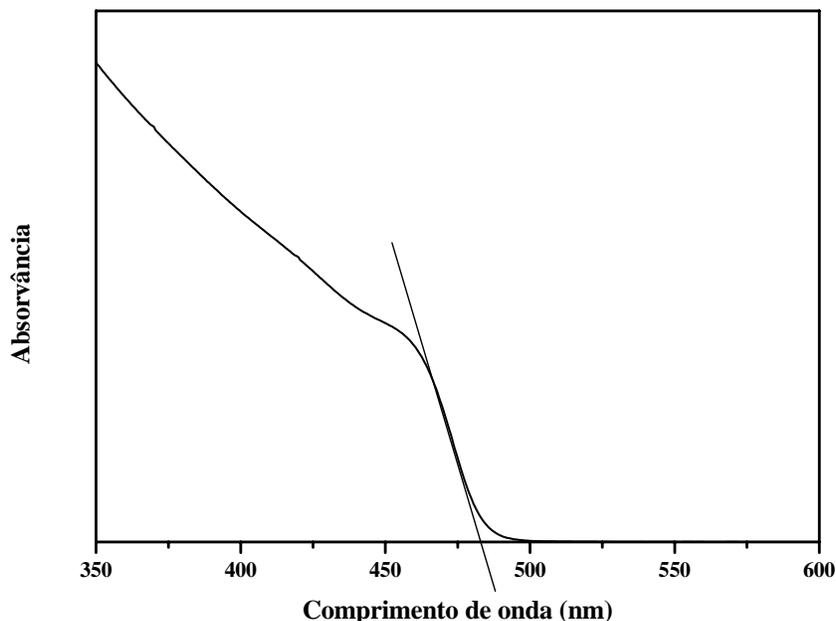


Figura 4-7 Espectro óptico da solução de nanopartículas de CdS/TOPO, em tolueno.

A presença de nanopartículas de CdS é confirmada por espectroscopia electrónica sendo visível um desvio do hiato óptico para maiores energias relativamente ao hiato óptico do semiconductor CdS macrocristalino (2.42 eV) (Figura 4-7). Este desvio deve-se a efeitos de confinamento quântico tal como discutido anteriormente para o caso do CdSe. Recorrendo à equação de Brus (Equação 4-1) e aos dados da Tabela 4-1 para o CdS, foi estimado o tamanho médio de partícula para as nanopartículas de CdS/TOPO como sendo 5.8 nm.

Após a construção de alguns filmes de CdS/TOPO pelo método LbL, em que se testaram vários PE, o filme que apresentou melhores resultados foi o construído utilizando a sequência de PE: PDADMAC/PSS/PDADMAC. Cada ciclo de deposição é composto por quatro deposições, de 10 minutos cada uma: a 1ª no PE aniónico PDADMAC, a 2ª no PE catiónico PSS, a 3ª novamente no PE PDADMAC e finalmente nas nanopartículas de CdS/TOPO. Foi então construído um filme de nanopartículas de CdS/TOPO, composto por 5 ciclos de deposição PE/(CdS/TOPO), num substrato plano de quartzo.

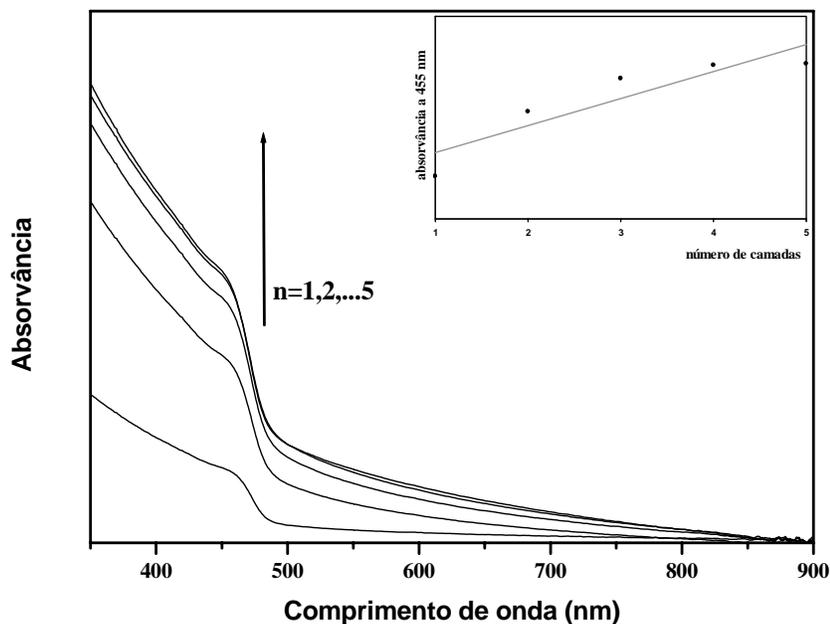


Figura 4-8 Espectros de absorção no UV-vis dos ciclos de deposição das nanopartículas de CdS/TOPO ($n_f=5$) e traçado da absorvância a 455 nm em função do número de ciclos de deposição.

O perfil da curva de absorção correspondente aos filmes (Figura 4-8) é idêntica à apresentada pelas nanopartículas inicialmente dispersas em tolueno (Figura 4-7). Não existe portanto outra contribuição para a absorção do filme além das nanopartículas de CdS. Há ainda a indicação de que à medida que o número de deposições aumenta, a absorvância devido à presença das nanopartículas de CdS também aumenta, indicando que as nanopartículas vão sendo gradualmente adsorvidas na superfície formada por um filme de PDADMAC/PSS/PDADMAC. Verifica-se que o aumento da absorvância a 455 nm (correspondente ao pico excitónico das nanopartículas de CdS/TOPO) cresce à medida que o número de ciclos de deposição aumenta (Figura 4-8). No entanto, há um decréscimo do aumento do valor da absorvância, a 455 nm, registada para os dois últimos ciclos de deposição. Esta observação sugere uma diminuição da transferência de nanopartículas de CdS/TOPO da solução para o substrato. Este facto pode ser justificado pelo elevado número de camadas já depositadas. Efectivamente, quando finalizamos o último ciclo de

deposições temos um filme com 20 camadas. Este número poderá estar relacionado com o valor máximo de deposições permitido para a manutenção de um filme coeso.

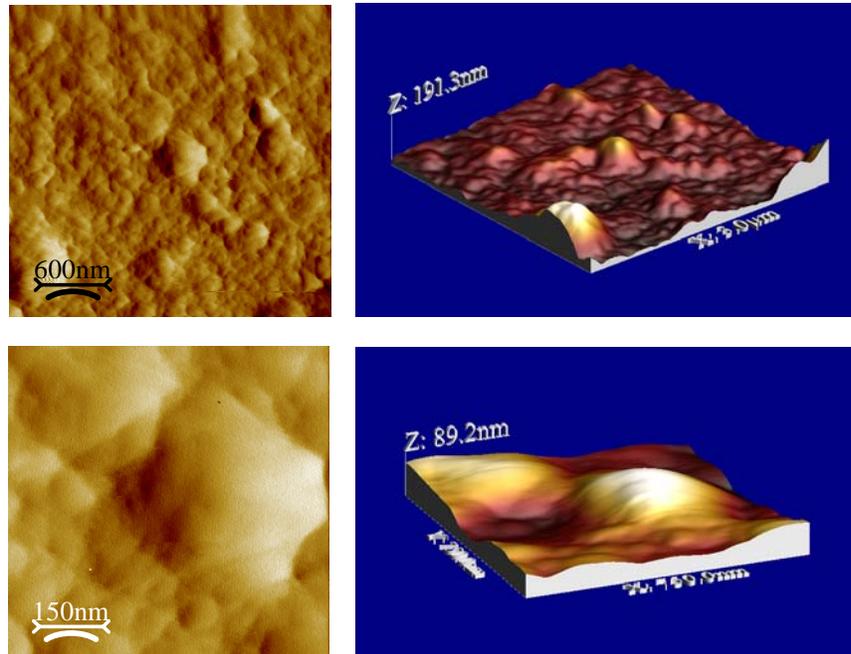


Figura 4-9 Imagens de AFM do filme LbL nanoestruturado de CdS/TOPO.

As imagens de AFM deste filme (Figura 4-9), mostram um filme relativamente uniforme e nanoestruturado. No entanto as nanoestruturas presentes apresentam dimensões superiores às das nanopartículas originais de CdS. Esta observação confirma a hipótese de que as nanopartículas se encontram agregadas, apresentando-se assim depositadas no substrato sob a forma de nanoestruturas PE/nanopartículas. A existência destes agregados é confirmada por SEM (Figura 4-10) verificando-se a presença de nanoestruturas de elevadas dimensões (100-300 nm). Faz-se notar que apesar das nanopartículas de CdS se apresentarem sob a forma de agregados, aparentemente mantém a sua individualidade tal como sugerido pela Figura 4-8. Este facto foi confirmado pela análise do espectro de fotoluminescência de um filme típico de CdS/TOPO (Figura 4-11).

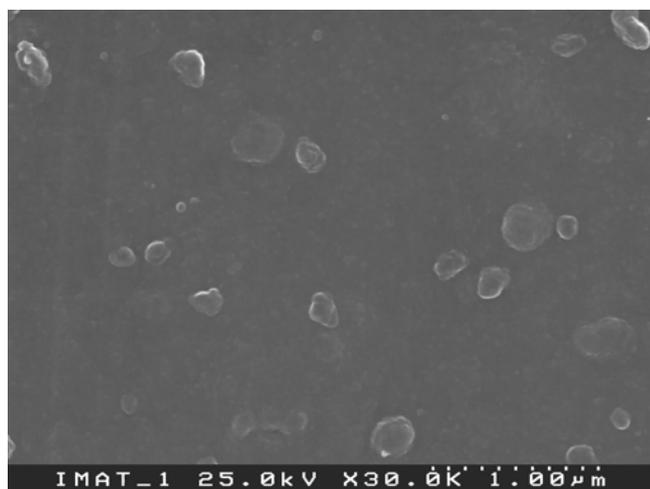


Figura 4-10 Imagem de SEM do filme LbL nanoestruturado de CdS/TOPO.

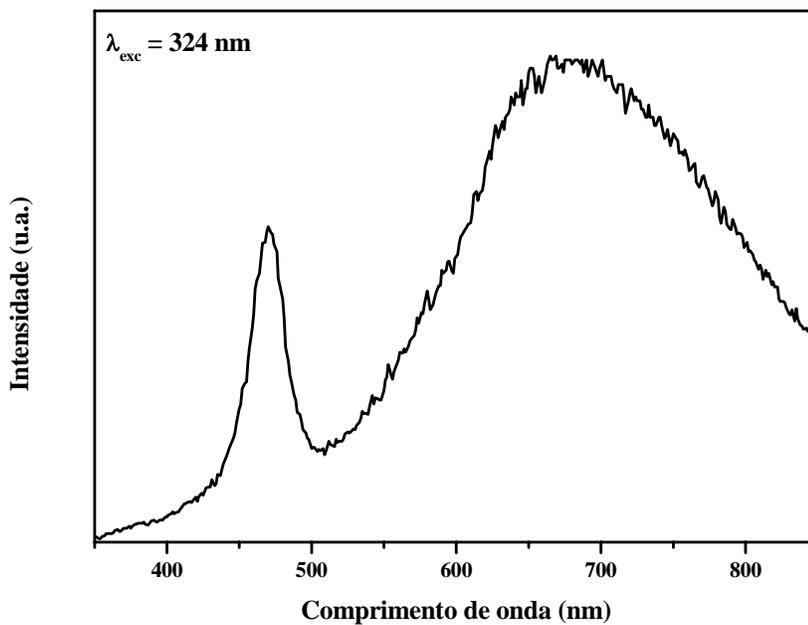


Figura 4-11 Espectro de fotoluminescência do filme LbL nanoestruturado de CdS/TOPO.

Observando o espectro de fotoluminescência do filme de CdS/TOPO (Figura 4-11) é visível um pico a 470 nm, correspondente à emissão (quase) excitónica, que se encontra próximo do hiato óptico das nanopartículas originais de CdS/TOPO (Figura 4-7). Este comportamento está associado à presença de nanopartículas semicondutoras II/VI com uma distribuição uniforme de tamanhos e passivadas superficialmente. É também visível uma banda a 675 nm que usualmente está associada a defeitos.

Estes resultados conjuntamente com os que foram obtidos para os filmes nanoestruturados de CdSe/TOPO mostram que a técnica de LbL pode ser utilizada na preparação de filmes nanoestruturados de espécies hidrofóbicas. Estes estudos vêm confirmar a hipótese já apresentada por outros autores^[31] que referem a possibilidade de formação de filmes LbL na ausência de interações electrostáticas. Para os casos investigados, da preparação de filmes nanoestruturados de CdSe/TOPO e CdS/TOPO, os resultados sugerem que as interacções de van der Waals desempenham um papel importante na deposição LbL.

4.4 Filmes LbL nanoestruturados de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$

Recentemente o nosso grupo de investigação desenvolveu trabalho referente à preparação do nanocompósito $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Utilizando a técnica de LbL investigou-se a possibilidade de construção de filmes nanoestruturados utilizando como unidades de construção as nanopartículas compósitas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Neste caso, as unidades de construção são espécies hidrofílicas, e não hidrofóbicas como as nanopartículas de CdSe/TOPO e CdS/TOPO utilizadas anteriormente na preparação de filmes LbL.

4.4.1 Nanopartículas compósitas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$

As nanopartículas de sulfureto de bismuto (III) foram preparadas usando o método descrito por Monteiro et. al.^[32]. Neste caso utilizou-se a decomposição do precursor $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ em etilenoglicol (1,2-dihydroxietano), para a síntese, das nanopartículas de Bi_2S_3 .

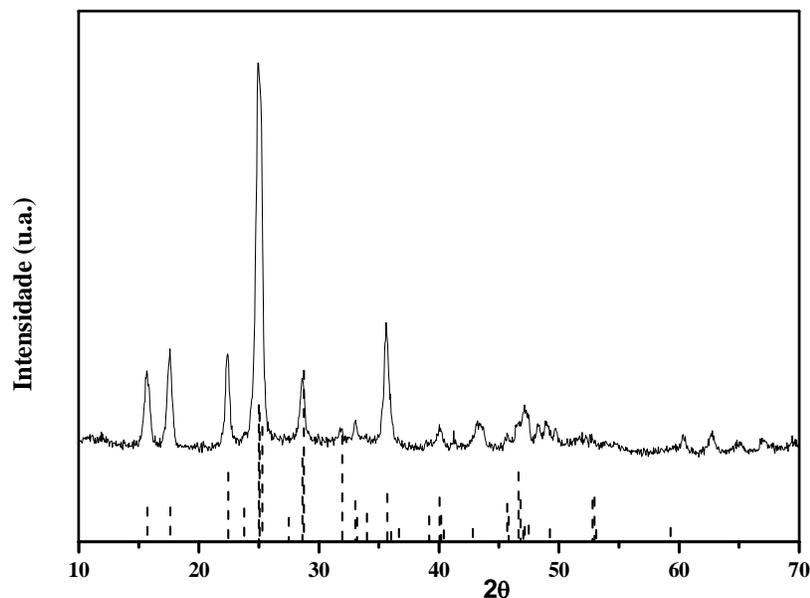


Figura 4-12 Difractograma de raios X de pós das nanopartículas de Bi_2S_3 (a tracejado representam-se as difracções da fase de Bi_2S_3 - *bismuthinite*, ficha ICDDPDF4 n° 01-089-8963).

As nanofibras de Bi_2S_3 foram caracterizadas por difracção de raios X de pós, confirmando-se a presença da fase *bismuthinite*. As propriedades morfológicas das nanopartículas de Bi_2S_3 foram analisadas por TEM. Tal como esperado, as nanopartículas de Bi_2S_3 apresentam uma morfologia tipo fibra ^[32] e tal é devido a um crescimento preferencial das partículas segundo o eixo *c* da célula unitária.

O método que se utilizou para revestir as nanofibras de Bi_2S_3 consistiu em alcalinizar com amónia uma suspensão de nanopartículas de Bi_2S_3 em etanol, seguida de adição de TEOS ^[33]. Esta reacção foi realizada sob ultra-sons e num banho de gelo. Após 2h de reacção obtemos as nanofibras de Bi_2S_3 revestidas com SiO_2 e também partículas livres de sílica dispersas na amostra. Para eliminar a SiO_2 esférica centrifugou-se várias vezes a amostra até se verificar por TEM que a sílica livre já não estava presente (Figura 4-13).

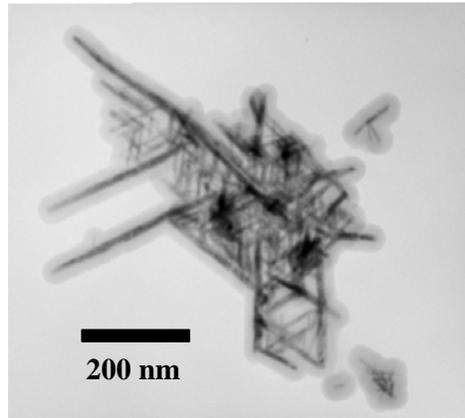


Figura 4-13 Imagem de TEM das nanofibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$.

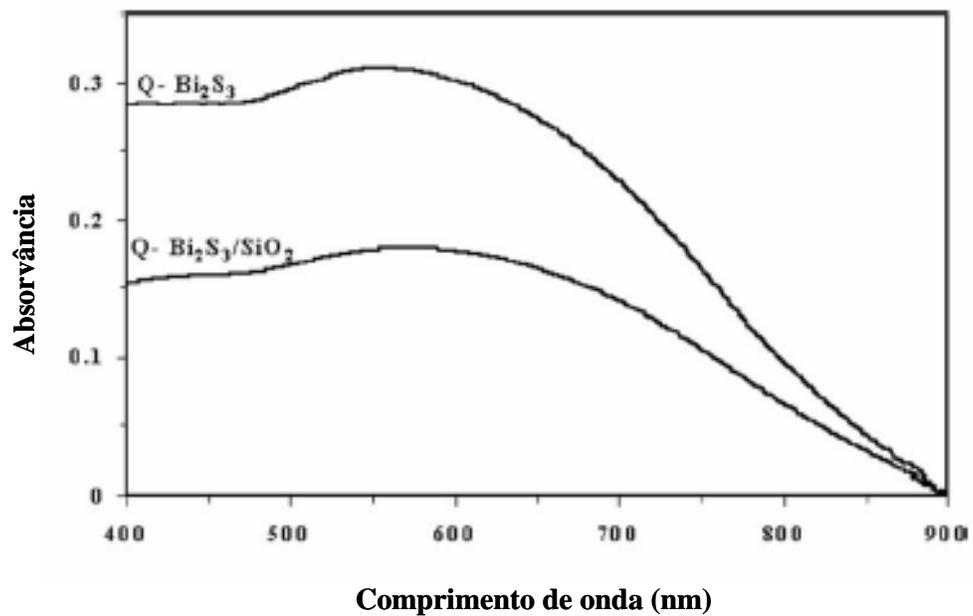


Figura 4-14 Espectro óptico das nanopartículas de Bi_2S_3 e de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, em etanol.

O espectro óptico das suspensões contendo nanopartículas de Bi_2S_3 e $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ são idênticos e apresentam o mesmo hiato óptico (Figura 4-14). Isto demonstra que o revestimento das nanopartículas de Bi_2S_3 com sílica não alterou significativamente as

propriedades ópticas das nanofibras de Bi_2S_3 . Estas partículas, dispersas em etanol, foram utilizadas para a preparação de filmes finos utilizando o método LbL.

4.4.2 Filmes LbL nanoestruturados de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$

Utilizando as nanopartículas compósitas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ descritas anteriormente, fabricaram-se vários filmes, em que se procurou estudar a influência dos PE na sua estabilidade. Constatou-se que o que apresentava uma constante transferência de nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$, da solução para o substrato, utilizava a sequência de PE PDADMAC/PSS/PDADMAC como suporte orgânico. Cada ciclo de deposição é composto por quatro deposições, de 10 minutos cada uma: a 1ª no PE aniônico PDADMAC, a 2ª no PE catiónico PSS, a 3ª novamente no PE PDADMAC e finalmente na solução de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Após 5 ciclos de deposição PE/($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$) obteve-se o filme final de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ depositado num substrato de quartzo plano.

A deposição das camadas e formação do filme final foi monitorizada por espectroscopia electrónica tendo sido registado o espectro óptico após cada ciclo (PDADMAC/PSS/PDADMAC)/($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$). A Figura 4-15 indica que ocorre um aumento da absorvância com o número de ciclos de deposição. Este aumento apresenta uma tendência linear para o comprimento de onda de 641 nm (Figura 4-15). A este comprimento de onda a absorvância é devida às nanofibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ e este comportamento evidencia que ocorreu uma transferência de massa constante durante o processo de deposição da solução para o substrato.

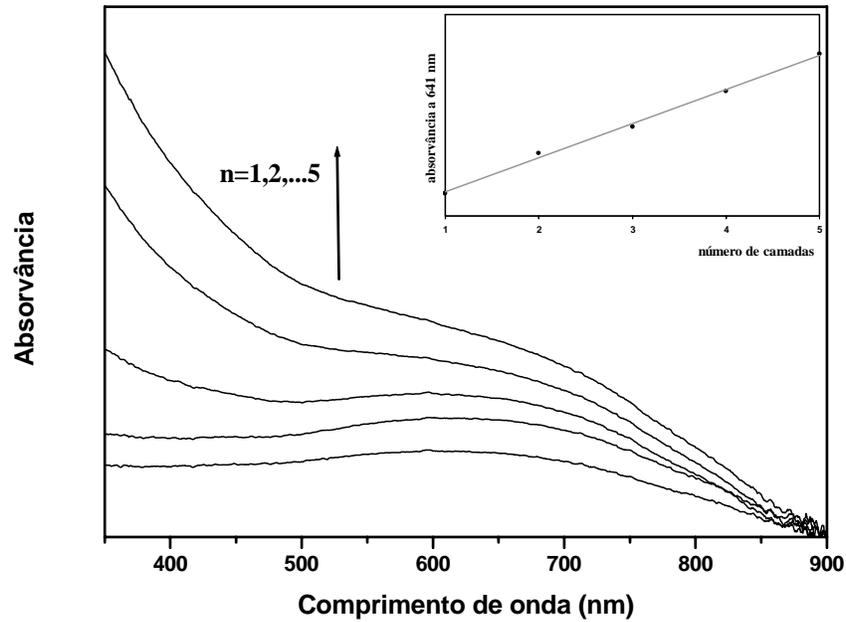


Figura 4-15 Espectros de absorção no UV/vis dos ciclos de deposição das nanopartículas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ ($n=5$) e traçado da absorvância a 641 nm em função do número de ciclos de deposição.

A análise morfológica dos filmes de $(\text{PDADMAC}/\text{PSS}/\text{PDADMAC})/(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)$ foi efectuada recorrendo às técnicas microscópicas AFM (Figura 4-16) e SEM. Nas imagens obtidas são visíveis a presença de nanofibras. No entanto as dimensões das fibras não correspondem às dimensões das fibras originais (Figura 4-13). Para a estrutura da imagem de AFM foi determinada a sua dimensão obtendo-se os valores 1500/430 nm para as dimensões comprimento/largura. Observando a imagem de TEM (Figura 4-13) concluímos que a estrutura visível não poderá corresponder unicamente à nanofibra de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Estas nanofibras deverão estar revestidas por PE de forma a apresentarem as dimensões apresentada. As imagens de SEM (Figura 4-17) também sugerem esta hipótese sendo visíveis estruturas fibrilares que apresentam dimensões superiores às nanofibras $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ originais.

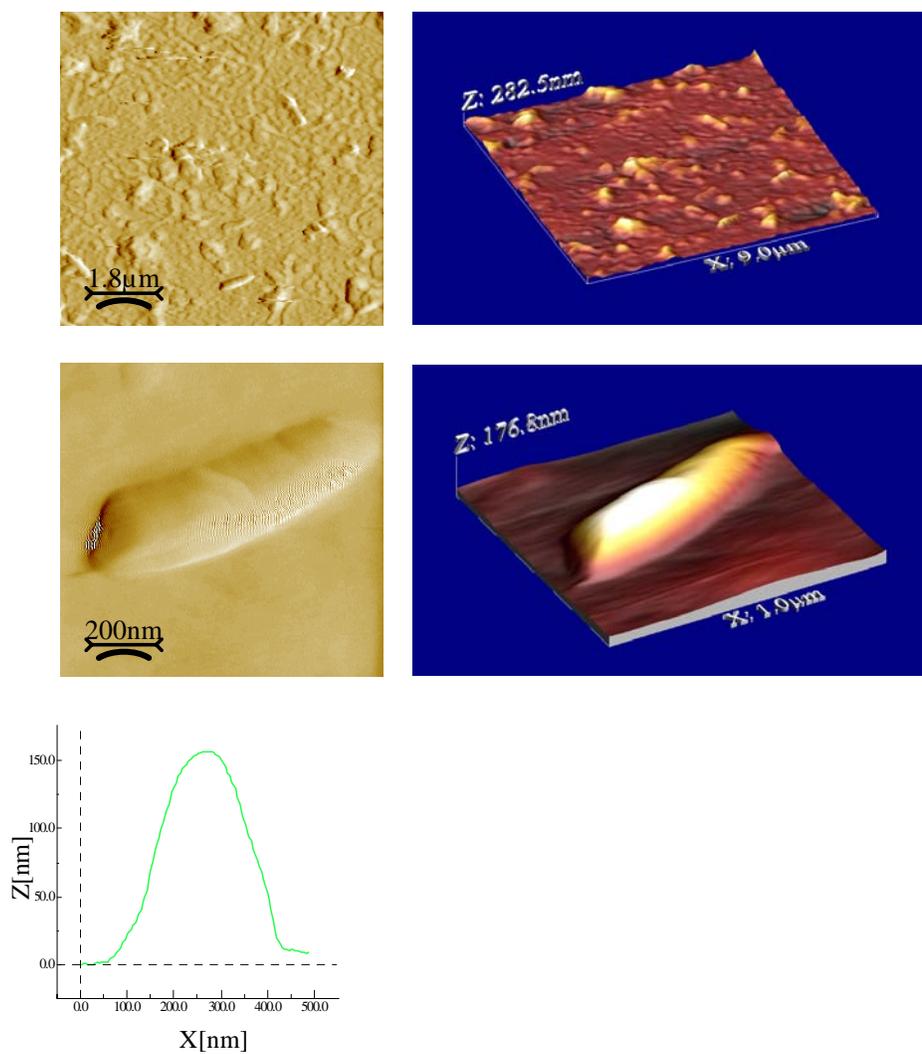


Figura 4-16 Imagens de AFM do filme LbL nanoestruturado de $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)$.

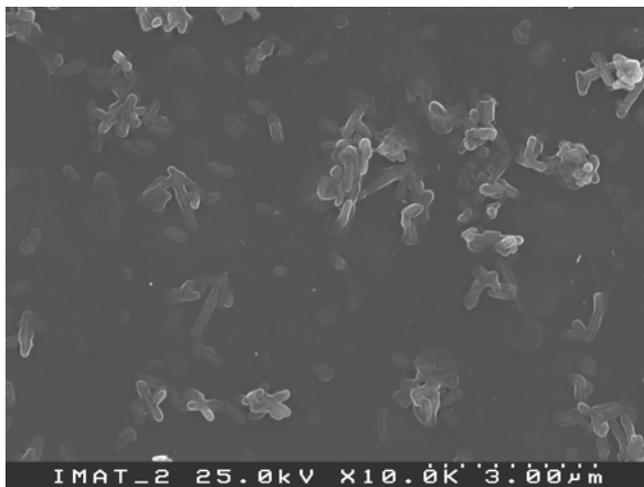


Figura 4-17 Imagem de SEM do filme LbL nanoestruturado de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$.

4.5 Filmes LbL nanoestruturados de $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)/(\text{CdS}/\text{TOPO})$

Nos sub-capítulos anteriores foi descrita a preparação de filmes LbL nanoestruturados que utilizavam como unidades de construção espécies hidrofóbicas (CdSe/TOPO e CdS/TOPO) e espécies nanocompósitas hidrofílicas ($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$). Tendo como unidades de construção estas mesmas espécies investigou-se a possibilidade de formação de filmes LbL mistos. Ou seja, filmes formados por espécies hidrofóbicas e espécies nanocompósitas hidrofílicas.

Utilizando as nanopartículas de CdS/TOPO e as nanofibras compósitas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ estudou-se a possibilidade de construção de um filme LbL nanoestruturado por deposição de camadas alternadas destas espécies. Para a estruturação deste filme misto, utilizou-se a sequência de PE PDADMAC/PSS/PDADMAC como suporte orgânico da deposição das nanopartículas. A primeira fase nanocrystalina que foi depositada foi a de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Após nova deposição da sequência de PE PDADMAC/PSS/PDADMAC foi depositado uma camada de nanopartículas de CdS/TOPO . O procedimento anteriormente descrito corresponde a um ciclo de deposição e encontra-se esquematizado na Figura 4-18. O filme final de $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)/(\text{CdS}/\text{TOPO})$ foi obtido após 3,5 ciclos, pois o quarto ciclo foi

interrompido após a deposição das nanofibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$. Em termos de camadas de nanopartículas teremos um filme composto por 4 camadas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ e 3 camadas de CdS/TOPO .

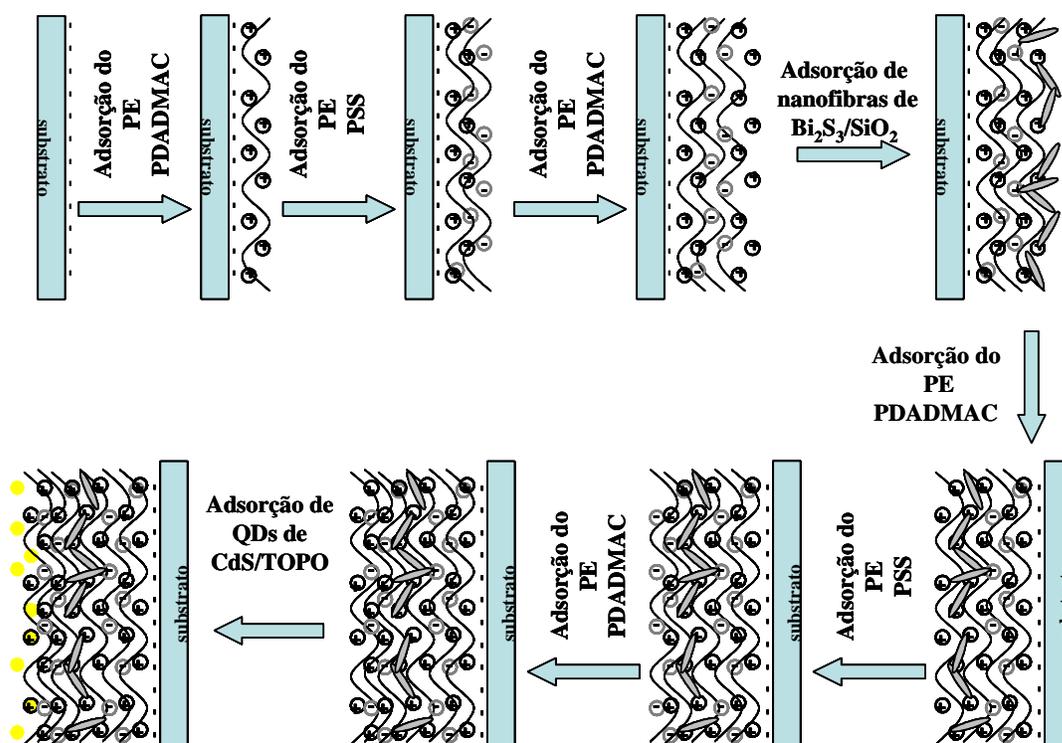


Figura 4-18 Esquema do ciclo de deposição utilizado na construção do filme LbL nanoestruturado de $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)/(\text{CdS}/\text{TOPO})$.

Após a deposição das nanofibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ ou das nanopartículas de CdS/TOPO foi registrado o espectro de absorvância do filme nanoestruturado (Figura 4-19). Verificou-se que após a deposição das nanofibras ou das nanopartículas há um aumento da absorvância. Considerando que o aumento da absorvância a 641 nm é essencialmente devido às nanofibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ e a 455 nm é devido às nanopartículas de CdS/TOPO verificamos que existe um aumento linear de absorvância para estes comprimentos de onda, quando as respectivas espécies são depositadas (Figura 4-19).

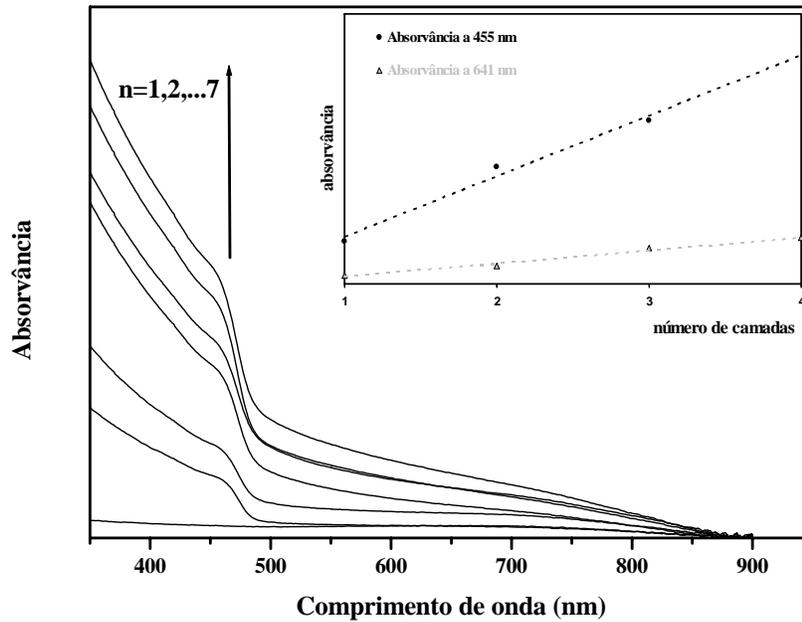


Figura 4-19 Espectros de absorção no UV-vis das camadas de deposição das nanopartículas de $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)$ e de (CdS/TOPO) ($n_f=7$) e traçado da absorção a 455 e a 641 nm em função do número de camadas.

A análise do espectro de fotoluminescência (Figura 4-20) do filme $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)/(\text{CdS}/\text{TOPO})$ confirma a presença de confinamento quântico associado às nanopartículas de CdS/TOPO , pela observação de um pico a 470 nm associado às nanopartículas de semicondutores passivadas superficialmente. É também evidente uma banda, a menores comprimentos de onda, observada também no espectro de fotoluminescência do filme de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ confirmando a presença de nanofibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$.

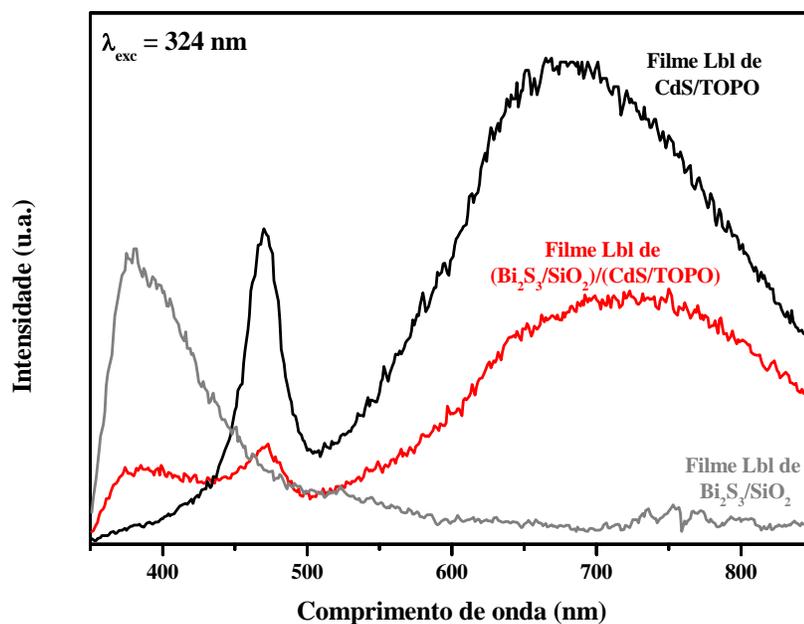


Figura 4-20 Espectros de fotoluminescência dos filmes de CdS/TOPO, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ e $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)/(\text{CdS}/\text{TOPO})$.

Por análise das imagens de AFM (Figura 4-21) não foi possível reconhecer as morfologias associadas às nanoestruturas que compõem este filme. No entanto, por SEM (Figura 4-22) são visíveis estruturas com morfologia em fibra, associadas às nanofibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ e partículas com morfologia esferóide, atribuídas à presença de nanopartículas de CdS/TOPO. As morfologias presentes neste filme misto são semelhantes às morfologias observadas nos filmes LbL nanoestruturados de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ e CdS/TOPO.

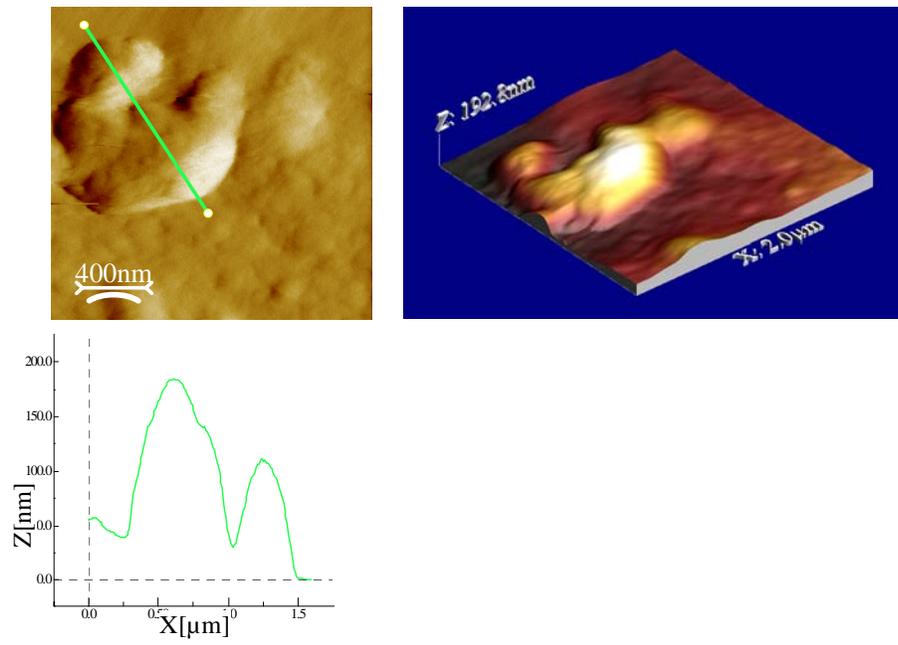


Figura 4-21 Imagens de AFM do filme LbL nanoestruturado de $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)/(\text{CdS}/\text{TOPO})$.

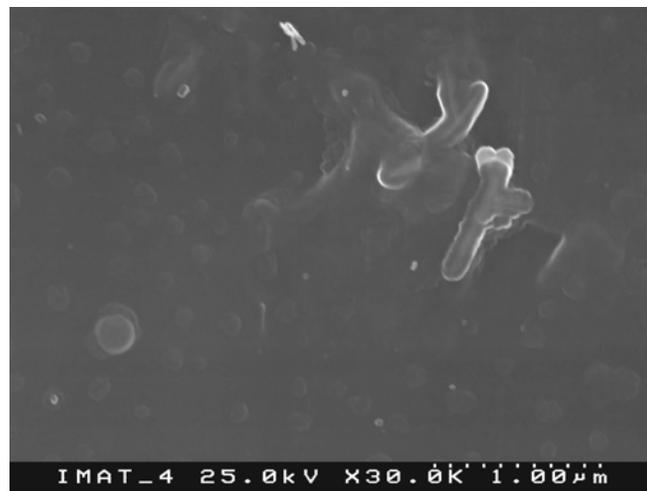


Figura 4-22 Imagem de SEM do filme LbL nanoestruturado de $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2)/(\text{CdS}/\text{TOPO})$.

4.6 Conclusões

Foi demonstrado ser possível preparar filmes nanoestruturados pelo método LbL utilizando nanocristais de semicondutores com características hidrofóbicas. Para tal, foram preparados filmes finos (em vidro e em quartzo) utilizando nanopartículas revestidas com TOPO como unidades de construção. Este estudo demonstrou que para a formação de filmes LbL as interações de van der Waals parecem ter um papel fundamental na estabilidade dos filmes.

Recorrendo ao método LbL foi possível preparar filmes nanoestruturados de CdSe/TOPO e CdS/TOPO, filmes de nanofibras de Bi₂S₃/SiO₂ e filmes mistos de nanopartículas de CdS/TOPO e nanofibras de Bi₂S₃/SiO₂. Em todos eles, foi mantida a integridade química das nanopartículas, sendo observados os efeitos de confinamento quântico característicos de nanomateriais de CdSe/TOPO e CdS/TOPO. Morfologicamente os filmes apresentam-se sob a forma de pequenos agregados de nanocristais possivelmente revestidos com PE.

4.7 Bibliografia

- ¹ Fendler JH, “Self-assembled nanostructured materials”, *Chem. Mater.*, **1996**, 8: 1616-1624.
- ² Decher G, Hong JD, “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: 2. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces”, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, **1991**, 95: 1430-1434
- Decher G, Hong JD, Schmitt J, “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: 3. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces”, *Thin Solid Films*, **1992**, 210: 831-835.
- ³ Cassagneau T, Mallouk TE, Fendler JH, “Layer-by-layer assembly of thin film Zener diodes from conducting polymers and CdSe”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120: 7848-7859.
- ⁴ Decher G, Schlenoff JB (Eds), “Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials”, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- ⁵ Decher G, “Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites”, *Science*, **1997**, 277: 1232-1237.
- ⁶ Caruso F. (ed.), “Colloids and Colloid Assemblies”, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- ⁷ Stockton WB, Rubner MF, “Molecular-level processing of conjugated polymers: 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions”, *Macromolecules* **1997**, 30: 2717-2725.
- ⁸ Yang S, Zhang Y, Guan Y, Tan S, Xu J, Cheng S, Zhang X, “Water uptake behavior of hydrogen-bonded PVPON-PAA LBL film”, *Soft Matter*, **2006**, 2:699-704
- ⁹ Schoeler B, Sharpe S, Hatton TA, Caruso F, “Polyelectrolyte multilayer films of different charge density copolymers with synergistic nonelectrostatic interactions prepared by layer-by-layer technique”, *Langmuir*, **2004**, 20: 2730-2738.
- ¹⁰ Sousa FL, Ferreira ACAS, Ferreira RAS, Cavaleiro AMV, Carlos LD, Nogueira HIS, Rocha J, Trindade T, “Lanthanopolyoxotungstoborates: Synthesis, characterization, and layer-by-layer assembly of europium photoluminescent nanostructured films”, *J. Nanosc. Nanotech.*, **2004**, 4: 214-220.

- ¹¹ Liu S, Tang Z, Wang Z, Peng Z, Wang E, Dong S, “Oriented polyoxometalate–polycation multilayers on a carbon substrate”, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10: 2727–2733.
- ¹² Liu S, Kurth DG, Bredenkötter B, Volkmer D, “The Structure of Self-Assembled Multilayers with Polyoxometalate Nanoclusters”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124: 12279-12287.
- ¹³ Xu L, Zhang H, Wang E, Wu A, Li Z, “Preparation, characterization and luminescence properties of ultrathin films containing polyoxometalates”, *Mater. Lett.*, **2002**, 54: 452-457.
- ¹⁴ Malikova N, Pastoriza-Santos I, Schierhorn M, Kotov NA, Liz-Marzan LM, “Layer-by-layer assembly mixed spherical and planar gold nanoparticles: control of interparticle interactions”, *Langmuir*, **2002**, 18: 3694-3697.
- ¹⁵ Tang Z, Wang Y, Kotov NA, “Semiconductor nanoparticles on solid substrates: film structure, intermolecular interactions, and polyelectrolyte effects”, *Langmuir*, **2002**, 18: 7035-7040.
- ¹⁶ Hu K, Brus M, Bard AJ, “Characterization and surface charge measurements of self-assembled CdS nanoparticles films”, *Chem. Mater.*, **1998**, 10: 1160-1165.
- ¹⁷ Salgueiriño- Maceira V, Caruso F, Liz-Marzan LM, “Coated Colloids with tailored optical properties”, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107: 10990-10994.
- ¹⁸ Pastoriza-Santos I, Koktysh DS, Mamedov AA, Giersig M, Kotov NA, Liz-Marzan LM, “One-pot synthesis of Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles and their layer-by layer assembly”, *Langmuir*, **2000**, 16: 2731-2735.
- ¹⁹ Ung T, Liz-Marzan LM, Mulvaney P, “Optical properties of thin films of Au@SiO₂ particles”, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105: 3441-3452.
- ²⁰ Mamedov A, Kotov NA, “Free-standing layer-by-layer assembled films of magnetite nanoparticles”, *Langmuir*, **2000**, 16:5530-5533.
- ²¹ Kleinfeld ER, Ferguson GS, “Stepwise formation of multilayered nanostructural films from macromolecular precursors”, *Science*, **1994**, 265: 370-373.
- ²² Mamedov A, Ostrander J, Aliev F, Kotov NA, “Stratified assemblies of magnetite nanoparticles and montmorillonite prepared by layer-by-layer assembly”, *Langmuir*, **2000**, 16: 3941-3949.
- ²³ Sasaki T, Ebina Y, Tanaka T, Harada M, Watanabe M, Decher G, “Layer-by-layer

assembly of titania nanosheet/polycation composite films”, *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 4661-4667.

²⁴ Crouch DJ, O'Brien P, Malik MA, Skabara PJ, Wright SP, “A one-step synthesis of cadmium selenide quantum dots from a novel single source precursor”, *Chem. Comm.*, **2003**: 1454-1455.

²⁵ Weller H, “Quantized semiconductor nanoparticles – a novel state of matter for materials science”, *Adv. Matter.*, **1993**, 5: 88-95.

²⁶ Murray CB, Norris DJ, Bawendi MG, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115: 8706-8715.

²⁷ Brus LE, “Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites – the size dependence of the lowest excited electronic state”, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80: 4403-4409

²⁸ http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/kap_2/backbone/r2_3_1.html; (acedida em 5 de Dezembro de 2007).

²⁹ <http://www.semiconductors.co.uk/propiivi5410.htm#CdS,CdSe,CdTe>; (acedida em 5 de Dezembro de 2007).

³⁰ Trindade T, O'Brien P, Zhang X, “Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach”, *Chem. Mater.*, **1997**, 9: 523-530.

³¹ Hao E, Lian T, “Layer-by-Layer assembly of CdSe nanoparticles based on hydrogen bonding”, *Langmuir*, **2000**, 16: 7879-7881.

³² Monteiro OC, Nogueira HIS, Trindade T, Motevalli M, “Use of dialkyldithiocarbamate complexes of bismuth(III) for the preparation of nano- and micro-sized Bi₂S₃ particles and the X-ray crystal structures of [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)₃}] and [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)₃(C₁₂H₈N₂)}]”, *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 2103-2111.

³³ Neves MC, Liz-Marzan LM, Trindade T, “Synthesis and assembly of SiO₂-coated Bi₂S₃ nanofibers”, *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 264: 391-395.

5 Nanoestruturas compósitas de di-ureiasils contendo (QDs de) CdSe e CdS



5	Nanoestruturas compósitas de di-ureiasils contendo (QDs de) CdSe e CdS	157
5.1	<i>Introdução</i>	159
5.1.1	Métodos de síntese de nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico	161
5.1.2	Aplicações dos nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico	164
5.1.3	Nanocompósitos de di-ureiasils	165
5.2	<i>Síntese e caracterização das nanopartículas</i>	169
5.2.1	Nanopartículas de CdS e CdSe	169
5.2.2	Nanopartículas de CdSe/ZnS	173
5.3	<i>Síntese e caracterização dos nanocompósitos de di-ureiasils</i>	178
5.4	<i>Conclusões</i>	197
5.5	<i>Bibliografia</i>	199

5.1 Introdução

Os nanocompósitos do tipo orgânico/inorgânico (materiais híbridos constituídos por uma matriz polimérica e cargas inorgânicas) têm sido bastante investigados. A possibilidade de combinar propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos num único material compósito é um desafio antigo que encetou com o início da Era Industrial. Os exemplos mais conhecidos de compósitos orgânico/inorgânico derivam das tintas e da indústria de polímeros onde pigmentos inorgânicos são dispersos em componentes orgânicos (solventes, surfactantes, polímeros), para se obter ou melhorar as propriedades ópticas ou mecânicas. No entanto, o conceito de nanocompósito *híbrido orgânico/inorgânico*, surgiu com o nascimento de processos de química inorgânica suaves (*chimie douce*) onde a utilização de condições de síntese amenas permitem o design químico de nanomateriais híbridos orgânico/inorgânico. De facto, as características do processo sol-gel (uso de precursores organo-metálicos, solventes orgânicos, temperaturas de síntese baixas, controlo do estado coloidal) permitem uma mistura à escala nanométrica de componentes orgânicos e inorgânicos segundo uma qualquer proporção (virtualmente) originando nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânicos ^[1-3].



Figura 5-1 Imagem de uma concha onde é visível a camada de nacre.

Embora o termo *nanocompósito* seja relativamente recente, a Natureza sempre fabricou materiais deste tipo. Na Natureza encontram-se em organismos vivos vários biomateriais

de elevado desempenho, que servem de inspiração para nanocompósitos híbridos criados em laboratório ^[4]. Exemplos de nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico são o nacre (camada nacrada de algumas conchas) (Figura 5-1) e os ossos. As plantas formam nanocompósitos ao acumularem quantidades significativas de componentes inorgânicos (Si, Ca, Al) ao nível celular, para resolverem as necessidades biofísicas e mecânicas associadas à sua sobrevivência. No mundo animal as propriedades mecânicas dos ossos, dos dentes e das conchas são conseguidas através da sinergia existente entre os componentes que constituem estes materiais compósitos. Os ossos são materiais híbridos de hidroxiapatite (componente inorgânico) com fibrilos de colagénio (polímero orgânico). Enquanto a hidroxiapatite confere resistência mecânica, o colagénio fornece elasticidade e flexibilidade. No entanto, uma análise morfológica ao osso revela uma organização estrutural a várias escalas de tamanhos que confere a este biocompósito uma dureza e resistência mecânica dificilmente conseguida em laboratório ^[5,6]. Actualmente os químicos de materiais usam estratégias, para a construção de materiais funcionais, que derivam dos processos naturais ^[7-9].

O que torna um nanocompósito especialmente interessante é a presença de pelo menos uma fase de dimensões nanométricas. A esta escala os fenómenos associados às interacções atómicas e moleculares influenciam fortemente as propriedades macroscópicas do material final. As propriedades singulares do nanocompósito advêm em grande medida das interacções na interface das suas fases. Os nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico resultam de uma mistura, ao nível quase molecular, de cargas inorgânicas nanocristalinas numa matriz orgânica, sendo verificado no final um efeito sinérgico destas duas fases. Por exemplo, estes materiais apresentam flexibilidade estrutural, facilidade de processamento, fotocondutividade e luminescência que está associada à fase orgânica e, por outro lado, elevada mobilidade de carga, variação do hiato óptico, propriedades magnéticas e dieléctricas e estabilidade térmica e mecânica associadas à fase inorgânica ^[10]. Além destas características apresentam propriedades que resultam da combinação sinérgica entre as duas fases. Por exemplo, o nanocompósito de nylon-11, $[-NHCO(CH_2)_{10}-]_n$, com nanoclusters de BiI_3 apresenta fotocondutividade de raio X, enquanto nenhum dos seus constituintes isolados apresenta esta propriedade ^[11].

Devido ao grande interesse nestes novos materiais foi desenvolvida uma variedade de processos de síntese, dos quais alguns são os baseados em processos coloidais. É possível através desta aproximação controlar o tamanho, a morfologia, a composição e também as propriedades da superfície dos nano-objectos, obtendo-se materiais híbridos com diversas arquitecturas: monólitos, filmes finos, fibras, pós ou partículas ^[12].

5.1.1 Métodos de síntese de nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico

Encontram-se descritos vários métodos para síntese de nanomateriais híbridos ^[13-18]. Dependendo dos critérios utilizados surgem diferentes classificações para os métodos de síntese.

A catalogação de nanomateriais híbridos orgânico/inorgânico pode ser feita tendo em conta as interacções químicas que se estabelecem entre a fase orgânica e a fase inorgânica. Assim existem os híbridos de *classe I*, caracterizados por apresentarem ligações relativamente fracas entre os seus componentes (ligações por pontes de hidrogénio ou de van der Waals e interacções electrostáticas) e os de *classe II*, que apresentam ligações fortes entre os seus componentes (ligações covalentes ou iónicas) ^[1,19].

Sanches et al., além de reconhecerem a classificação anterior para os nanocompósitos híbridos, ainda dividem cada uma das classes citadas tendo em consideração o tipo de combinação dos componentes. Para a *classe I* considera os sub-grupos: a) corantes orgânicos dispersos em matrizes sol-gel; b) monómeros orgânicos dispersos em matrizes sol-gel; c) partículas inorgânicas dispersas em polímeros; d) polímeros com partículas inorgânicas sintetizadas *in situ*; e) formação simultânea de redes orgânicas e inorgânicas interpenetrantes; f) obtenção de estruturas orgânico/inorgânica organizadas de híbridos de classe I. Já para a classe II considera: g) os híbridos obtidos a partir de alcóxidos de silício modificados organicamente; h) os híbridos baseados em redes de óxidos de metais de transição (TMO); i) híbridos baseados em estruturas tipo molde; j) e as estruturas orgânico/inorgânica organizadas de híbridos de classe II (Figura 5-2) ^[19].

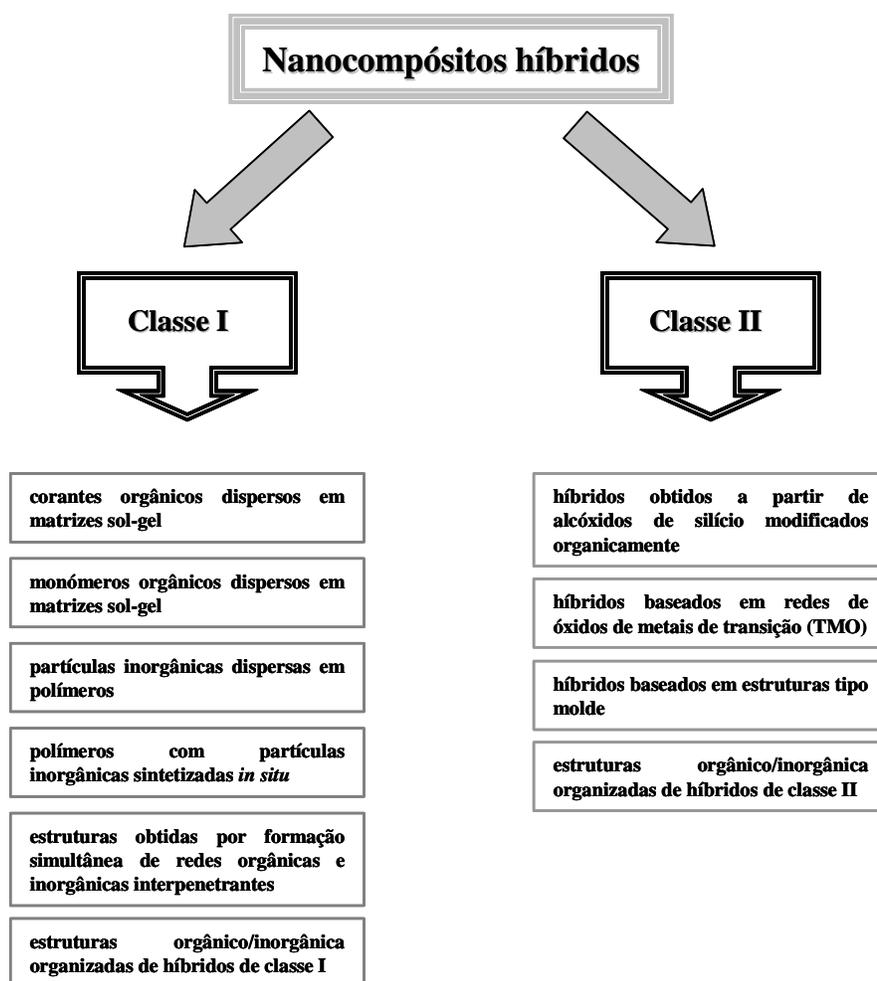


Figura 5-2 Classificação dos nanocompósitos híbridos segundo Sanches et al. [19].

Uma abordagem simplista permite classificar os nanomateriais híbridos orgânico/inorgânico em três categorias. Os que resultam de uma mistura simples da fase inorgânica com a fase orgânica; aqueles em que a carga inorgânica é produzida *in situ*; e aqueles em que a matriz polimérica é sintetizada *in situ*. A primeira estratégia tem sido muito usada, para a preparação de nanocompósitos, principalmente a nível industrial. No entanto, a tendência é cada vez maior em produzir nanocompósitos em que pelo menos uma das fases é produzida *in situ*, em que se procura homogeneidade e elevada interação entre as duas fases. Com esta estratégia são produzidos nanocompósitos híbridos de composição e microestrutura mais controlada.

O método de obtenção de nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânicos recorrendo à síntese das cargas inorgânicas *in situ*, na presença da matriz polimérica, tem sido muito investigada na preparação de novos materiais. Esta estratégia engloba processos convencionais de preparação dos materiais inorgânicos em que o mais usado é o método sol-gel. Este método recorre a precursores do tipo $RM(OR')$, onde M é geralmente o Si ou o Ti. Após hidrólise dos grupos OR' , que ocorre na presença do polímero, há polimerização dos compostos inorgânicos havendo a formação de um gel que engloba o polímero ^[20,21]. O TEOS é um dos alcóxidos mais utilizados como precursor neste tipo de síntese de nanocompósitos híbridos. No entanto outros alcóxidos do tipo $R'Si(OC_2H_5)_3$, são também utilizados pois o grupo R' , como não hidrolisa, pode ser utilizado para funcionalização química posterior. A utilização de temperaturas baixas (não degrada o polímero), o controlo do tamanho e morfologia das partículas são algumas das vantagens apresentadas por este método.

A preparação de nanocompósitos híbridos seguindo a estratégia da síntese de cargas inorgânicas *in situ*, tem sido usada para preparar compósitos com diversas características mecânicas: quebradiços ou resistentes, duros ou flexíveis dependendo da estrutura química dos componentes orgânicos e da sua proporção em relação às cargas inorgânicas. Os polímeros usados podem ser elastómeros, polímeros vítreos e polímeros semicristalinos. Refira-se a título de exemplo, o trabalho de Chen et al. com poli-(imidaz) ^[22] e o de Chang et al. com poli-(vinilimidazol) ^[23] na preparação de nanocompósitos de sílica. Este método foi igualmente utilizado por Chu et al. para preparar nanocompósitos de Au/poli-(metil metacrilato) ^[24]. Neste caso a síntese das nanopartículas de Au foi efectuada a partir da redução de $HAuCl_4$ com $NaBH_4$.

Um método que permite um elevado controlo das propriedades finais do nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico é o da polimerização na presença das nanopartículas inorgânicas. Este método tem sido usado para a síntese de nanocompósitos de sílica, utilizando vários tipos de polimerização: polimerização em dispersão ^[25-27], polimerização em emulsão ^[28-30]. Por exemplo, utilizando a polimerização em emulsão Choi et al. ^[31] prepararam nanocompósitos de montmorilonite/poli-(metil metacrilato) e Avella et al. ^[32] descrevem a síntese de nanocompósitos híbridos de $CaCO_3$ /poli-(metil metacrilato).

Esteves et al. prepararam nanocompósitos de CdS e CdSe utilizando a estratégia da polimerização *in situ* [33,34]. Embora as técnicas de polimerização sejam distintas, para os dois casos, verificou-se a formação de nanocompósitos homogêneos onde se manteve a integridade das nanopartículas semicondutoras. Outros autores exploraram as propriedades ópticas dos semicondutores nanocristalinos CdS, CdSe, CdTe e ZnS para prepararem nanocompósitos híbridos de poliestireno [35-37].

5.1.2 Aplicações dos nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico

Os novos materiais resultantes de uma interacção à escala nanométrica de componentes orgânicos e inorgânicos, abriram as portas a uma nova área de investigação em ciência dos materiais devido à sua multifuncionalidade. Estes materiais encontram aplicações em áreas tão diversas como na opto-electrónica, catálise, revestimentos de protecção, sensores, e medicina [38-40], sendo utilizados na indústria automóvel [41], em dispositivos retardadores de chama [42], em protectores solares, em aplicações dentárias, em microelectrónica, em baterias e painéis solares [38], mas destacam-se as que surgem devido às suas propriedades ópticas [2,43-45].



Figura 5-3 Imagens das garrafas comercializadas pela marca Spiegelau e varias peças de vidro corado com um corante orgânico [1].

Além das características ópticas e electrónicas apresentadas por estes compósitos, as suas características mecânicas dependem também da composição do nanocompósito, nomeadamente da quantidade relativa da fase inorgânica e matriz orgânica ^[10].

Existem materiais híbridos que já estão a ser comercializados. Os ecrãs de TV da marca Toshiba são cobertos com um compósito híbrido de corantes de índigo dispersos numa matriz de sílica/zircónio e material de vidro dopado organicamente é comercializado pela marca Spiegelau. Outro exemplo da utilização de processos sol-gel para a preparação de materiais nanocompósitos orgânico/inorgânico está a ser usada pelos fabricantes de garrafas de vidro. Estes novos materiais apresentam propriedades mecânicas melhoradas e cores mais apelativas. Além disso, estas garrafas pigmentadas com corantes orgânicos, são mais facilmente recicladas pois não têm na sua composição metais de transição (que são difíceis de remover após re-fusão). Estão a ser comercializadas pela empresa Orelis-Rhodia nanomembranas feitas com nanocompósitos baseados em nanopartículas de precursores de zircónia. Estas membranas operam mesmo em regimes mais extremos como seja em meios alcalinos a 400°C ^[1].

Os estudos ópticos realizados em nanocompósitos híbridos têm vários objectivos: estudar isoladamente as nanopartículas no ambiente sol-gel, estudar a transferência de energia das nanopartículas na matriz sólida, usar nanopartículas luminescentes como sondas no processo sol-gel e desenvolver novos materiais com propriedades ópticas específicas baseadas nas propriedades cromáticas dos seus componentes ^[1,2]. Por exemplo, já foram preparados materiais híbridos com excelente eficiência laser e boa fotoestabilidade ^[46], rápida resposta fotocromática ^[47], respostas elevadas e estáveis de óptica não-linear de segunda-ordem ^[48] ou que podem ser usados como sensores de pH ^[49] e díodos electroluminescentes ^[50].

5.1.3 Nanocompósitos de di-ureiasils

Os derivados de silicatos de ureia são referidos usualmente por di-ureiasils (ou di-uretanosils) ^[51]. Estes compostos formam uma classe de materiais híbridos cujas

propriedades, em termos de homogeneidade, são importantes para as suas características ópticas. Por exemplo, como material de suporte transparente, em dispositivos luminescentes, e integrados em dispositivos ópticos ^[52-56]. No di-ureasil, o polímero orgânico (com peso molecular variável) está covalentemente ligado às entidades inorgânicas (domínios siliciosos nanométricos), através de ligações ureia formadas durante o processo sol-gel. Este processo ocorre normalmente à temperatura ambiente ^[51]. A organização destes materiais é baseada numa estrutura bifásica, induzida pela separação local entre as regiões orgânicas e os domínios inorgânicos siliciosos de dimensões nanométricas.

Estes materiais híbridos sintéticos têm algumas semelhanças com biomateriais em termos de estrutura, embora essa semelhança não ocorra em relação à sua funcionalidade. Neste caso os componentes orgânicos, que fornecem flexibilidade, são agraçados quimicamente a domínios vítreos de sílica para conferirem resistência mecânica a estes materiais híbridos, homogêneos à escala nanométrica. As quantidades relativas dos componentes orgânicos e inorgânicos poderão ser variadas durante o processo de síntese de forma a obterem-se materiais híbridos com as propriedades desejadas.

Os híbridos preparados pela via sol-gel contêm unidades -OCH₂CH₂- ligadas covalentemente a uma rede inorgânica siliciosa por meio de pontes de ureia. O segmento oxietilénico está presente na amida funcional, comercialmente designada como Jeffamine ED-X® (Fluka Chemie AG, onde X varia consoante o peso molecular). A ligação entre o precursor alkóxido e as cadeias poliméricas, via grupos ureia, é formada pela reacção dos grupos terminais da diamina com o grupo isocianato do precursor utilizado (3-isocianatopropiltrióxissilano, (ICPTES) como se representa na

Figura 5-4.

A introdução de unidades fotoactivas nestas estruturas híbridas de di-ureiasils, é uma área de investigação em expansão. Por exemplo, a incorporação de lantanídeos, quer sob a forma de metais ou sais, em di-ureiasils é uma área de pesquisa na qual se tenta compreender o comportamento fotoluminescente destes materiais compósitos híbridos [45, 57-59]. Outros trabalhos incluem a síntese de di-ureiasils flexíveis e com propriedades ópticas variáveis através da introdução de nanopartículas de Au e de Ag/SiO₂ [60,61]. Para além da incorporação de partículas que conferem propriedades ópticas a estas matrizes siliciosas, também foram sintetizadas *in situ* partículas magnéticas de *ferrihydrate* (5Fe₂O₃·9H₂O) [62]. Mais recentemente foram encapsulados corantes orgânicos nestes materiais para serem aplicados em processos de purificação de água [63] e através da incorporação de KCF₃SO₃ nestes compostos híbridos foi possível obter um material electrocromático e construir uma “janela inteligente” [64].

No que respeita à incorporação de nanopartículas semicondutoras em di-ureiasils flexíveis conhece-se apenas um trabalho publicado [65,66]. Neste caso, Boev et al. descrevem a preparação de nanocompósitos híbridos de CdS/di-ureiasils utilizando como precursores para a matriz siliciosa o ICPTES e a Jeffamine ED-600. Os autores apresentam duas estratégias distintas para a preparação destes materiais flexíveis. No primeiro caso utiliza a técnica das micelas invertidas para a formação das nanopartículas de CdS e só depois as incorpora na matriz polimérica orgânica/inorgânica e numa segunda abordagem sintetiza as nanopartículas *in situ*. No entanto, ficaram por esclarecer em detalhe fenómenos respeitantes à transferência de energia entre as nanopartículas semicondutoras e a matriz de di-ureiasil e ao comportamento luminescente destes materiais. Por outro lado, a síntese de materiais análogos contendo CdSe nanocristalino não se encontra publicado. Este aspecto é importante pois o CdSe nanocristalino apresenta propriedades ópticas devido a efeitos de dimensão muito marcantes.

5.2 Síntese e caracterização das nanopartículas

5.2.1 *Nanopartículas de CdS e CdSe*

Muitos são os métodos publicados que referem a preparação destes semicondutores nanocristalinos. Na preparação de nanopartículas devem ter-se em consideração factores de natureza estrutural e morfológica mas também a natureza química da superfície. Estes factores conferem as propriedades finais da fase nanocristalina. Um sistema nanocristalino deverá ser constituído por partículas cristalinas monodispersas, com uma composição química homogénea a nível molecular, e com uma superfície uniformemente passivada. Embora possam ser utilizados métodos físicos para a preparação destes sistemas os métodos químicos permitem um melhor controlo das propriedades finais das nanopartículas ^[67-70]. De acordo com Trindade et al. ^[68], podemos dividir os métodos de preparação de nanopartículas semicondutoras em três classes: precipitação controlada, crescimento de clusters e síntese a partir de precursores moleculares.

Este último método consiste na decomposição de precursores moleculares em solventes coordenantes a temperaturas relativamente elevadas, promovendo a cristalinidade e a passivação da superfície das nanopartículas. O TOPO é usado como solvente na preparação de vários semicondutores nanocristalinos de elevada qualidade. Este solvente pode ser utilizado na preparação de partículas nanocristalinas em que são injectados os dois precursores independentemente na solução de TOPO quente. Este método foi apresentado por Bawendi ^[71] ao preparar nanopartículas de CdSe passivadas com TOPO, CdSe/TOPO, a partir da injeção dos precursores TOPSe e Cd(CH₃)₂ numa solução de TOPO quente. O Cd(CH₃)₂ é um composto tóxico, pirofórico, dispendioso e instável à temperatura ambiente. Peng e Peng ^[72], verificaram que substituindo este composto por CdO obtinham nanocristais de elevada qualidade, sem haver necessidade de temperaturas tão elevadas como as usadas com o precursor Cd(CH₃)₂. Sendo uma estratégia mais ecológica, obtiveram amostras de CdTe, CdSe e CdS, monodispersas.

No entanto a preparação de nanopartículas semicondutoras cristalinas poderá ser efectuado pelo denominado método dos precursores unimoleculares desenvolvido por Trindade ^[73,74]. Este método elimina a necessidade de duas fontes químicas – metal e não-metal, pois o

precursor contém na sua composição os dois elementos químicos que vão originar o semiconductor. Permite assim, a preparação de vários semicondutores nanocristalinos evitando a utilização de compostos tóxicos e altamente pirofóricos, como por exemplo a utilização de H_2S na preparação de sulfuretos metálicos.

Nestes métodos a temperatura de decomposição do precursor influencia o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas. Assim, o uso de temperaturas elevadas favorece o processo de crescimento relativamente ao de nucleação havendo a formação de partículas com um maior tamanho médio. A utilização de temperaturas mais baixas embora favoreça o processo de nucleação e a obtenção de nanopartículas de tamanho médio mais reduzido, pode comprometer a cristalinidade das nanopartículas. Outro factor a ter em atenção na utilização destes métodos na síntese de nanopartículas semiconductoras é o tempo de reacção. Este factor é crucial na obtenção de sistemas homogéneos do ponto de vista da distribuição do tamanho das nanopartículas ^[71].

Os semicondutores nanocristalinos escolhidos para a preparação dos nanocompósitos híbridos de di-ureiasils foram o CdS e o CdSe (Tabela 5-1). Para o CdS recorreu-se à decomposição térmica do precursor $Cd(S_2CN(C_2H_5)_2)$ em TOPO/TOP tal como descrito na literatura ^[74]. As nanopartículas de CdSe foram preparadas usando duas estratégias distintas: a decomposição do precursor unimolecular $Cd[NSeP^i(C_3H_7)_2]_2$, em TOPO/TOP ^[75] (método I) e a síntese a temperatura elevada usando a reacção do TOPSe e estearato de Cd^{2+} em diversos solventes (método II), tal como descrito por Peng e Peng ^[72]. Os solventes utilizados foram a oleilamina (OL), a octadecilamina (ODA) e o TOPO. Enquanto as nanopartículas preparadas pelo método I se encontram passivadas com moléculas de TOPO, as nanopartículas de CdSe preparadas a partir do método de Peng (método II) encontram-se passivadas com moléculas do respectivo solvente (OL, ODA ou TOPO). A Tabela 5-1 resume a informação referente à preparação das nanopartículas semiconductoras cristalinas: método de síntese, temperatura de injeção e os solventes utilizados.

Tabela 5-1 Descrição das amostras preparadas de di-ureiasils (U-600) dopados com nanopartículas semicondutoras.

Amostra	Solventes	T _{injeção} (°C)	Método de síntese das NPSC	Método de síntese do di-ureiasil
U-600A				
U/(CdS/TOPO_200)	TOPO/TOP	200	I	A
U/(CdSe/TOPO_130)	TOPO/TOP	130	I	A
U/(CdSe/TOPO_150)	TOPO/TOP	150	I	A
U/(CdSe/TOPO_180)	TOPO/TOP	180	I	A
U-600B	--	--	--	B
U/(CdSe/OL_140)	OL/TOP	140	II	B
U/(CdSe/OL_180)	OL/TOP	180	II	B
U/(CdSe/OL_210)	OL/TOP	210	II	B
U/(CdSe/OL_250)	OL/TOP	250	II	B
U/(CdSe/OL_180b)	OL/TOP	180	II	C
U/(CdSe/ODA_180b)	ODA/TOP	180	II	C
U/(CdSe/TOPO_180b)	TOPO/TOP	180	II	C
U-600C	--	--	--	C
U/(CdSe/OL_150c)	OL/TOP	150	II	C
U/(CdSe/OL_180c)	OL/TOP	180	II	C
U/(CdSe/OL_210c)	OL/TOP	210	II	C
U/(CdSe/OL_250c)	OL/TOP	250	II	C
U/(CdSe/OL_150d)	OL/TOP	150	II	C
U/(CdSe/ZnS_d)	OL/TOP	100	III	C
U/(CdSe/OL/APS)	OL/TOP	150	II	A
U/(CdSe/ZnS/APS)	OL/TOP	100	III	A

As nanopartículas de CdS e de CdSe, preparadas pelo método I, já foram anteriormente caracterizadas no capítulo 4. Resumidamente, tratam-se de nanopartículas semicondutoras

passivadas superficialmente por moléculas de TOPO em que o tamanho de partícula depende da temperatura de síntese. O tamanho destas nanopartículas pode ser estimado por análise do limite superior de absorção e da expressão de Brus (equação 4.1). Na Tabela 5-2 estão indicados os tamanhos médios aproximados das nanopartículas utilizadas para a preparação dos nanocompósitos híbridos de di-ureiasils, tal como estimados pela equação 4.1.

Tabela 5-2 Tamanho médio das nanopartículas de CdS e CdSe utilizadas na preparação dos nanocompósitos híbridos de di-ureiasils.

Nanopartículas	λ_{onset} das NPSC dispersas em THF (nm)	Diâmetro de partícula (nm)
CdS/TOPO_200	475	5.2
CdSe/TOPO_130	483	3.9
CdSe/TOPO_150	615	6.4
CdSe/TOPO_180	565	5.1
CdSe/OL_140	500	4.1
CdSe/OL_180	575	5.3
CdSe/OL_210	605	6.1
CdSe/OL_250	655	8.1
CdSe/OL_180b	575	5.3
CdSe/ODA_180b	590	5.7
CdSe/TOPO_180b	612	6.3
CdSe/OL_150c	510	4.2
CdSe/OL_180c	582	5.5
CdSe/OL_210c	610	6.2
CdSe/OL_250c	660	8.4
CdSe/OL_150d^a	520	4.4
CdSe/OL/APS^{a*}	530	4.5

^a Fracções diferentes da mesma amostra.

* O espectro óptico desta amostra foi registado antes da passivação superficial das nanopartículas com APS.

5.2.2 Nanopartículas de CdSe/ZnS

Devido a uma elevada razão área/volume, a superfície das nanopartículas semicondutoras é de extrema importância. As propriedades ópticas e electrónicas apresentadas por estas partículas são condicionadas pelos defeitos existentes na sua superfície. Esta é a razão pela qual a alteração superficial destas partículas tem sido vastamente investigada. A passivação pode ser conseguida por revestimento das nanopartículas com moléculas orgânicas (como descrevemos anteriormente) ou materiais inorgânicos. Uma maneira eficiente de aumentar as propriedades luminescentes das nanopartículas semicondutoras é a de crescer na superfície destas uma segunda fase nanocristalina de um semiconductor com um hiato óptico mais elevado ^[72,76-78].

Na literatura encontram-se descritos vários métodos para a síntese destas nanoestruturas *núcleo/coroa* de semicondutores II/VI. A título de exemplo, Hoener et al. usou microemulsões de AOT para sintetizar nanopartículas de CdSe e seguidamente crescer uma camada de ZnSe nanocristalino ^[79]. Utilizando também esta técnica, outros autores prepararam nanoestruturas *núcleo/coroa* de CdS/Ag₂S ^[80], CdS/CdSe e CdSe/CdS ^[81,82].

Para o caso das nanopartículas de CdSe é usual o seu revestimento com uma camada de ZnS ^[76-78]. Este tipo de revestimento, na presença de nanopartículas de CdSe passivadas organicamente, pode ser conseguido recorrendo a diversas técnicas. A estratégia mais usual consiste em fazer reagir compostos organometálicos de Zn²⁺ com uma fonte de enxofre ^[83-85]. Pode-se também recorrer à decomposição térmica de dialquilditiocarbamatos de zinco (II) ^[86] ou a métodos sonoquímicos ^[87] para obter camadas de ZnS a revestir as nanopartículas de CdSe.

Neste trabalho começou-se por investigar um método alternativo para o revestimento das nanopartículas de CdSe com ZnS. Recorrendo a um método adaptado do processo apresentado nos capítulos 2 e 3, para depositar sulfuretos metálicos em partículas de SiO₂ e TiO₂ investigou-se a possibilidade de formação de uma monocamada de ZnS sobre as nanopartículas de CdSe. Após se ter isolado o complexo precursor [Zn(en)₃](dte)₂ efectuou-se a decomposição térmica (T=100 °C) deste complexo em OL, na presença das nanopartículas de CdSe previamente sintetizadas (método III). Esta abordagem para além

de evitar a utilização de compostos pirofóricos (como por exemplo o $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) a elevadas temperaturas, permite também uma diminuição da temperatura de reacção em relação à que seria necessária utilizar se o precursor utilizado fosse um dialquilditiocarbamato de zinco (II) ^[86]. Por outro lado, está demonstrado que as alquilaminas têm o efeito de melhorar as propriedades luminescentes das nanopartículas semicondutoras passivadas organicamente ^[84]. Com o método utilizado recorreremos à decomposição do anião alquilditiocarbamato na presença da etilenodiamina esperando assim aumentar o rendimento quântico luminescente do nanocompósito final.

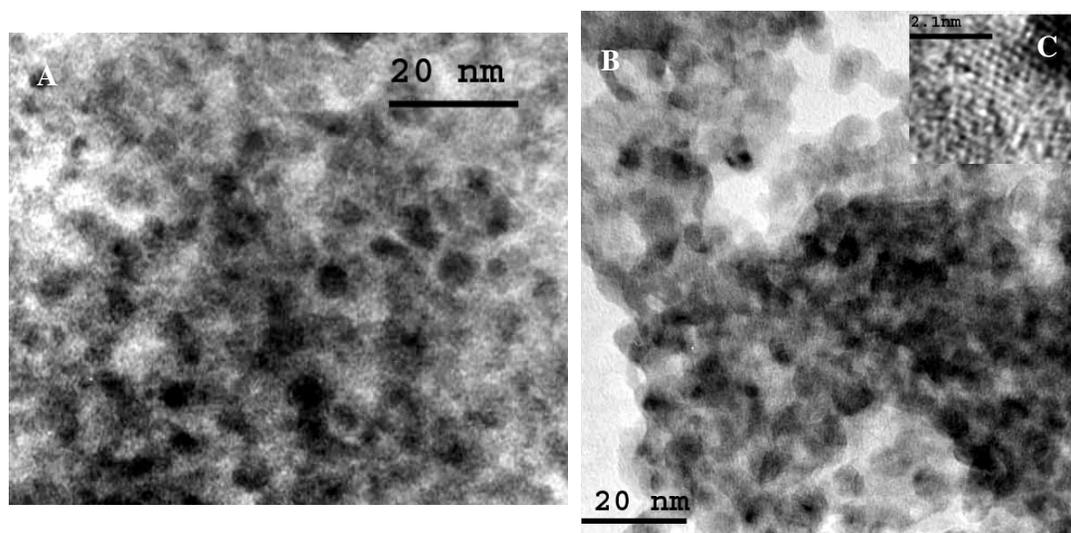


Figura 5-5 Imagens de TEM: **A)** das nanopartículas de CdSe/OL_150d e **B)** das nanopartículas de CdSe/ZnSd. **C)** Imagem de HRTEM de uma única nanopartícula de CdSe/ZnS.

Utilizando como amostra inicial as nanopartículas de CdSe/OL_150d, prepararam-se as nanopartículas de CdSe/ZnS_d, utilizando o método descrito. A amostra inicial de nanopartículas de CdSe e as de CdSe/ZnS foram caracterizadas por TEM (Figura 5-5). Através da equação de Brus e do limite máximo de absorção desta amostra foi estimado um diâmetro médio de partícula de 4.4 nm. Por análise da imagem de TEM construiu-se o histograma da distribuição de tamanhos (Figura 5-6), tendo sido obtido um tamanho médio de entre 4-5 nm. Após o recobrimento com ZnS a análise das imagens de TEM indica que

as nanopartículas de CdSe/ZnS terão um tamanho médio entre 5-6 nm. Estas partículas são bastante cristalinas, como se pode confirmar pela imagem HRTEM (Figura 5-5C).

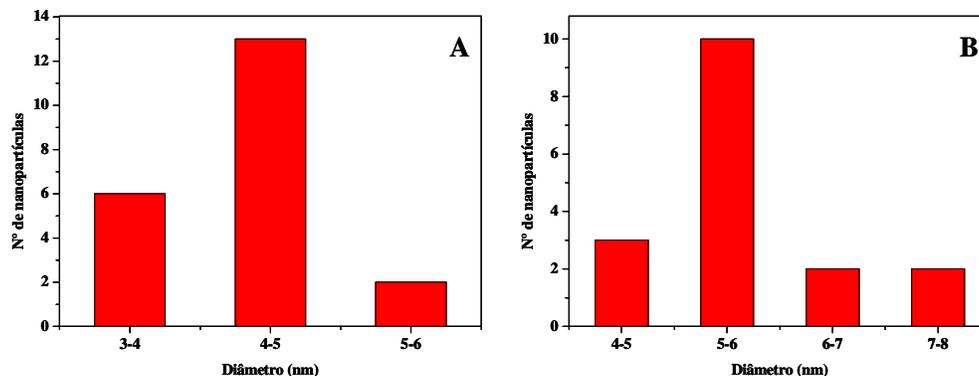


Figura 5-6 Histograma da distribuição de tamanhos para as nanopartículas de (A) CdSe/OL_150d e (B) CdSe/ZnS_d.

De forma a confirmar a presença de uma *coroa* de ZnS, à superfície das nanopartículas de CdSe, a amostra de CdSe/ZnS foi analisada por XPS. Os resultados mostram que enquanto para a amostra de CdSe só são visíveis os sinais Se(3d) e Cd(3d) (Figura 5-7), no caso da amostra de CdSe/ZnS aparecem, além desses, os sinais Zn(2p3) e S(2P) (Figura 5-8), confirmando assim a presença da fase de ZnS. Através dos resultados de XPS parece também ser evidente que a amostra de CdSe/ZnS é mais resistente à oxidação que a amostra inicial de CdSe, quando expostas ao ar durante um período de 48h. Esta conclusão está relacionada com a observação no espectro de XPS na zona das transições Se(3d), da amostra de CdSe, de um pico bastante intenso a maiores energias. Este pico está associado à formação de uma fase de SeO₂ [76].

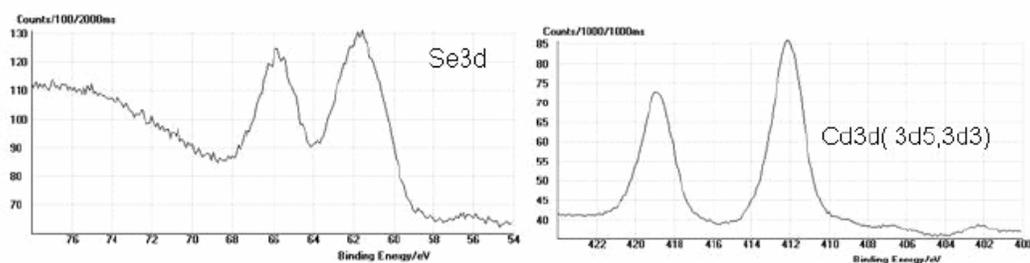


Figura 5-7 Espectro de XPS da amostra nanocristalina de CdSe/OL_150d.

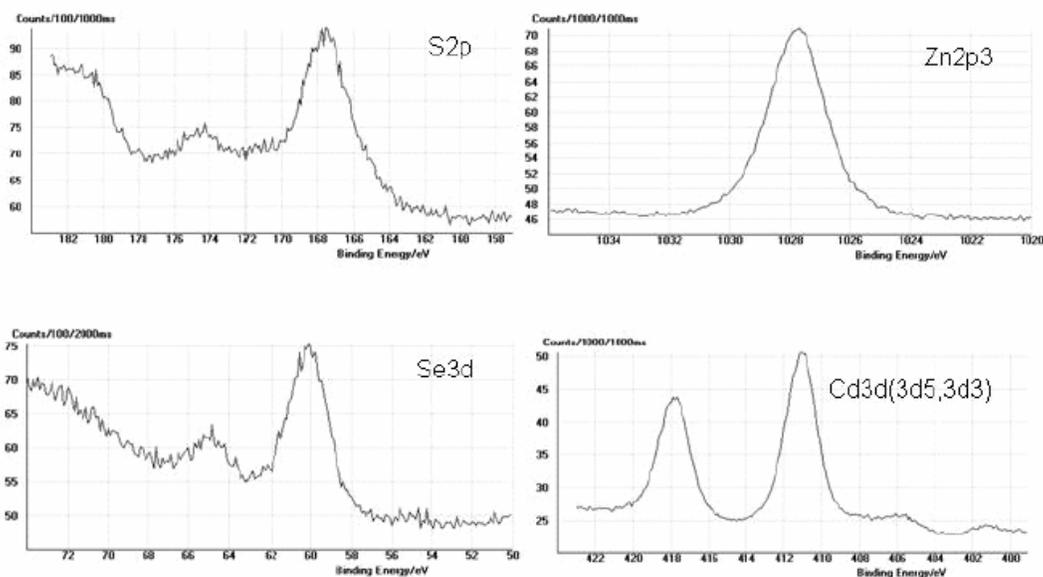


Figura 5-8 Espectro de XPS da amostra nanocristalina de CdSe/ZnS_d.

As amostras de nanopartículas de CdSe e de CdSe/ZnS foram também caracterizadas por DRX (Figura 5-9) tendo sido confirmada a presença da fase *wurtzite* para a amostra CdSe/OL_150d. Em relação à amostra de CdSe/ZnS_d o difractograma mostra picos largos associados a uma fase nanocristalina de CdSe. No entanto, estes picos de difracção encontram-se ligeiramente desviados para maiores ângulos 2θ em relação aos picos observados na amostra das nanopartículas de CdSe originais. Este facto é evidente para a difracção, na amostra de CdSe, a $2\theta \approx 25^\circ$. O desvio verificado para maiores ângulos 2θ na amostra de CdSe/ZnS deverá ser devido a uma junção (convolução) das reflexões (001),

(002) e (101) da fase cristalina hexagonal do CdSe. Este desvio é provavelmente devido ao crescimento da fase de ZnS como já havia sido descrito em estudos de raios X realizados em amostras de CdSe revestidas com uma monocamada de ZnS ^[76].

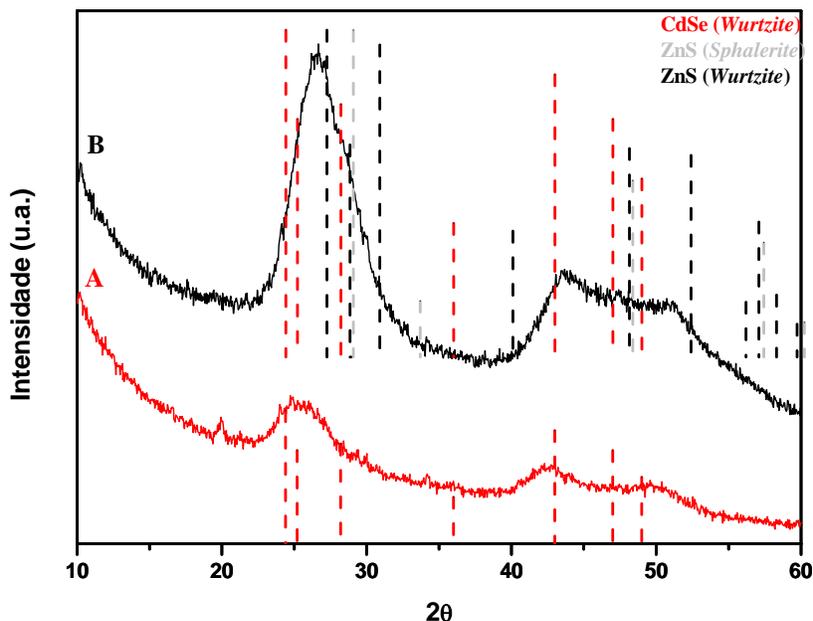


Figura 5-9 Difractogramas de raios X de pós das amostras de A) CdSe/OL_150d e B) CdSe/ZnS_d. A tracejado representam-se as difracções associadas à fase cúbica de ZnS (ficha ICDDPDF4 n° 01-079-0043), à fase hexagonal de ZnS (ficha ICDDPDF n° 01-080-0007) e à fase hexagonal do CdSe (ficha ICDDPDF n° 00-008-0459).

Estas amostras foram também caracterizadas opticamente (Figura 5-10I). É evidente um desvio para maiores comprimentos de onda do limite superior de absorção da amostra de CdSe/ZnS em relação à amostra inicial de CdSe (de 520 nm para 580 nm). Este desvio para o vermelho tem sido observado após a utilização de métodos de revestimento e pode ser associado: i) a uma fuga parcial de excitações para o ZnS ^[77]; ii) ao relaxamento do confinamento quântico devido ao crescimento de uma coroa ^[86]; ou iii) à existência de uma mistura de fases na interface *núcleo/corona* ^[87].

Os espectros de luminescência das amostras de CdSe/OL/APS e CdSe/ZnS/APS foram também registados (Figura 5-10II), antes da passivação das nanopartículas com APS. Verifica-se que para cada uma das amostras o máximo da banda de emissão se encontra deslocado para maiores energias relativamente à aresta de absorção verificada no respectivo espectro óptico.

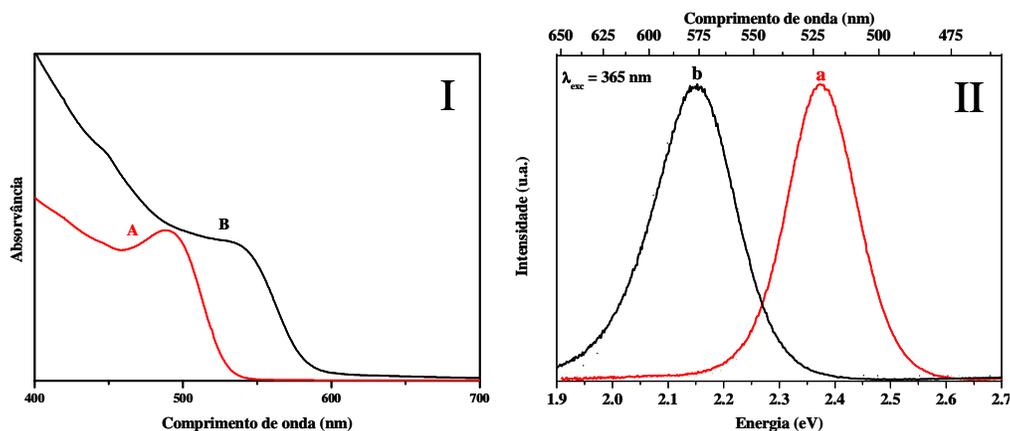


Figura 5-10 I) Espectros ópticos e II) espectros de emissão (300 K) das nanopartículas de (a) CdSe/OL/APS e (b) CdSe/ZnS/APS, registados antes do tratamento com com APS.

5.3 Síntese e caracterização dos nanocompósitos de di-ureiasils

O método utilizado na preparação dos nanocompósitos híbridos de di-ureiasils sofreu alterações à medida que foram preparadas e estudadas as amostras nanocompósitas. No entanto a estratégia geral foi mantida constante. Os híbridos dopados com nanopartículas semicondutoras foram preparados *in situ*, usando adaptações ao método descrito anteriormente na preparação de di-ureiasils dopados com lantanídeos ^[58]. Inicialmente é sintetizado o precursor sol-gel pela reacção do composto Jeffamine ED-600 com o ICPTES, em condições alcalinas. A este precursor, e antes do processo de gelificação, são adicionadas as nanopartículas semicondutoras. Após o processo de gelificação são obtidos filmes homogéneos, transparentes e flexíveis de nanocompósitos híbridos de di-ureiasils (U-600) dopados com nanopartículas.

Inicialmente, para a preparação dos di-ureiasils, seguiu-se a abordagem de Boev et al. [60] onde a relação Jeffamine/ICPTES é de 1:2 e as nanopartículas são introduzidas, após tratamento com APS, numa solução de etanol (método A). No método B, também descrito por Boev et al. [66], é adicionado um pequeno excesso de ICPTES e TEOS antes da introdução das nanopartículas semicondutoras em THF. Assim, a proporção estequiométrica Jeffamine/ICPTES/TEOS é de 1:2:1.2. A terceira abordagem consiste no método anterior com ligeiras alterações, neste caso não é adicionado TEOS (método C). Em todos os métodos apresentados para obter condições alcalinas, após a preparação dos géis finais e já dentro dos moldes de *teflon*, estes foram colocados num recipiente sob atmosfera de amónia (Figura 5-11). Após o processo de gelificação (2 a 3 dias) os nanocompósitos híbridos foram retirados dos moldes de *teflon* e caracterizados. Todos estes processos, para a obtenção de di-ureiasils, foram realizados à temperatura ambiente.

As primeiras amostras nanocompósitas de di-ureiasils foram preparadas com nanopartículas semicondutoras sintetizadas pelo método dos precursores unimoleculares (método I) [74,75]. Tanto as partículas de CdS/TOPO como as de CdSe/TOPO apresentam efeitos de confinamento quântico. No entanto, este efeito é mais evidente nas partículas de CdSe pois é visível um desvio do hiato óptico para menores energias com o aumento da temperatura de síntese e conseqüente aumento de tamanho médio.

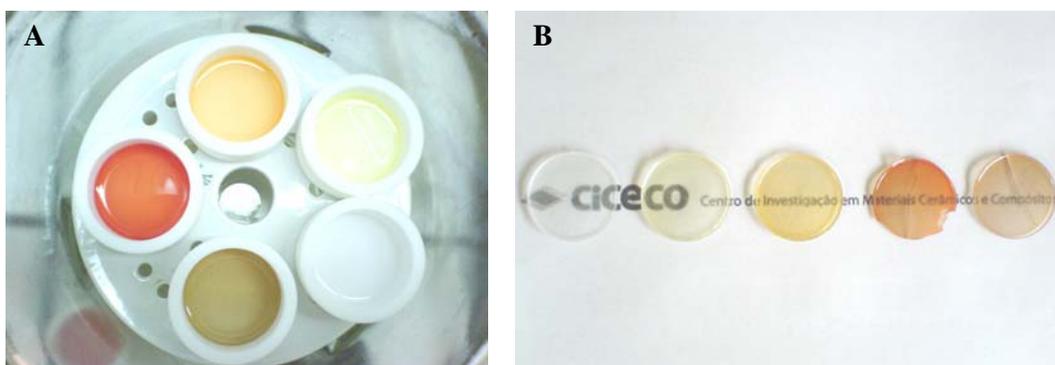


Figura 5-11 Amostras de nanocompósitos híbridos de di-ureiasils: **A)** sob atmosfera de amónia e **B)** amostras finais: U-600A, U/(CdS/TOPO), U/(CdSe/TOPO_130), U/(CdSe/TOPO_150), U/(CdSe/TOPO_180).

Embora se tenham obtido nanocompósitos transparentes (Figura 5-11B) e com as cores associadas às nanopartículas semicondutoras (Figura 5-12), estas amostras não apresentavam luminescência à temperatura ambiente. De facto, já havia sido demonstrado por vários autores que as nanopartículas de CdS e de CdSe preparadas pelo método dos precursores unimoleculares em TOPO/TOP apresentam baixa luminescência à temperatura ambiente.

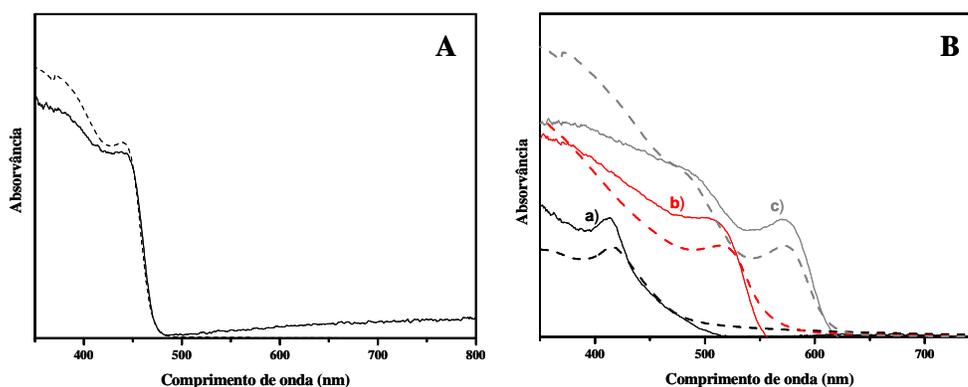


Figura 5-12 Espectros ópticos dos di-ureiasils dopados com nanopartículas **A)** U/(CdS/TOPO) e **B)** a) U/(CdSe/TOPO_130), U/(CdSe/TOPO_150), U/(CdSe/TOPO_180). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas dispersas em THF.

Posteriormente foram preparados nanocompósitos de di-ureiasils (método B) dopados com nanopartículas de CdSe, que haviam sido preparadas pelo método de Peng (método II), em OL/TOP a várias temperaturas. Estas nanopartículas passivadas por moléculas de OL apresentam diferentes tamanhos consoante a temperatura a que foram sintetizadas (Tabela 5-2), evidenciando comportamentos de confinamento quântico. Verifica-se, que à medida que a temperatura de síntese das nanopartículas de CdSe aumenta, há um desvio do hiato óptico para menores energia, o que corresponde a um aumento do tamanho médio de partícula (Figura 5-13). O hiato óptico apresentado por estas nanopartículas é sempre superiores ao hiato óptico do CdSe macrocristalino (E_g (bulk) = 1.73 eV).

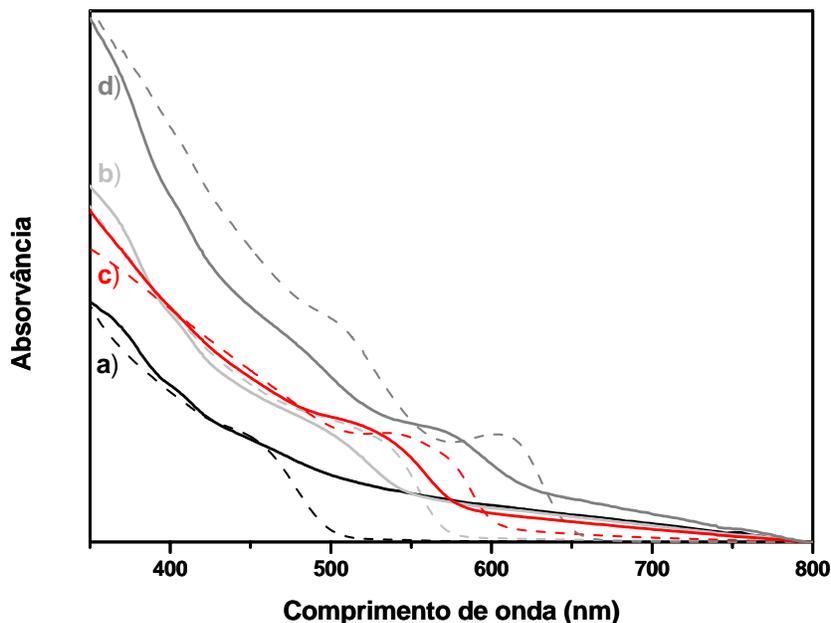


Figura 5-13 Espectros ópticos dos di-ureiasils (método B) dopados com nanopartículas de CdSe/OL (método II) e preparados a várias temperaturas: a) U/(CdSe/OL_140), b) U/(CdSe/OL_180), c) U/(CdSe/OL_210) e d) U/(CdSe/OL_250). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais.

Os nanocompósitos híbridos, preparados com as nanopartículas de CdSe/OL a diferentes temperaturas, apresentavam-se transparentes e homogêneos. No entanto, por observação da Figura 5-13, podemos verificar que o traçado da curva de absorção dos nanocompósitos híbridos não é coincidente com a curva de absorção das soluções das nanopartículas originais. É visível nas amostras de U-600 dopadas com CdSe um desvio para maiores energias do limite superior de absorção em relação às amostras das nanopartículas iniciais. Estes resultados parecem indicar um desgaste superficial das nanopartículas de CdSe/OL quando são introduzidas na rede do di-ureiasil, indicando que a OL não deverá proteger a superfície das nanopartículas de uma forma eficaz. Estes materiais híbridos não apresentam luminescência à temperatura ambiente.

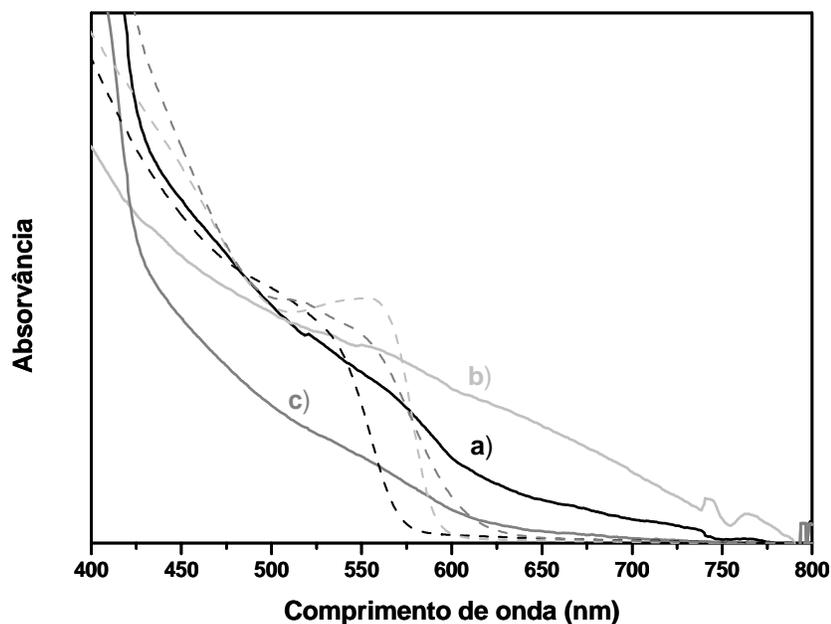


Figura 5-14 Espectros ópticos dos di-ureiasils (método C) dopados com nanopartículas de CdSe sintetizadas a 180 °C e passivadas com diferentes moléculas orgânicas (método II): a) U/(CdSe/OL_180b), b) U/(CdSe/ODA_180b), c) U/(CdSe/TOPO_180b). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais.

Na tentativa de encontrar um solvente passivante que protegesse as nanopartículas semicondutoras de CdSe de sofrerem o desgaste verificado nas amostras anteriores, aquando da sua incorporação na matriz híbrida, foram preparadas nanopartículas semicondutoras de CdSe em solventes distintos. Foram sintetizadas, à temperatura de 180 °C, nanopartículas de CdSe passivadas com moléculas dos solventes OL, ODA e TOPO. Como as amostras anteriores não apresentavam luminescência, à temperatura ambiente, foi utilizado o método C na preparação dos nanocompósitos híbridos de U-600 com nanopartículas de CdSe. Como com este método não há adição de TEOS em excesso, espera-se melhorar a luminescência das amostras híbridas.

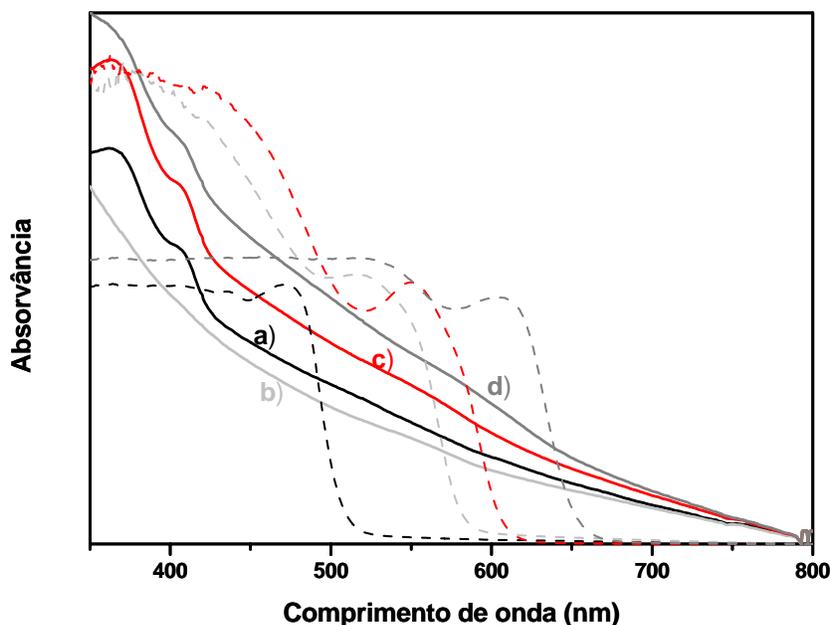


Figura 5-15 Espectros ópticos dos di-ureiasils dopados com nanopartículas de CdSe/OL sintetizadas a diferentes temperaturas: a) U/(CdSe/OL_150c), b) U/(CdSe/OL_180c), c) U/(CdSe/OL_210c) e d) U/(CdSe/OL_250c). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais.

Após observação dos espectros ópticos das nanopartículas de CdSe e dos respectivos U-600 dopados (Figura 5-14) e atendendo ao aspecto final do nanocompósito pensou-se que a molécula passivante que conferia melhores propriedades ao material compósito seria a OL. A partir deste ponto todas as amostras nanocompósitas de U-600 foram preparadas com nanopartículas de CdSe passivadas com OL. Recorrendo ao método C para a preparação de di-ureiasils foram então preparadas novas amostras contendo nanopartículas de CdSe/OL e preparadas a várias temperaturas: 150, 180, 210 e 250 °C. Os espectros ópticos destas amostras híbridas e das nanopartículas respectivas encontram-se na Figura 5-15.

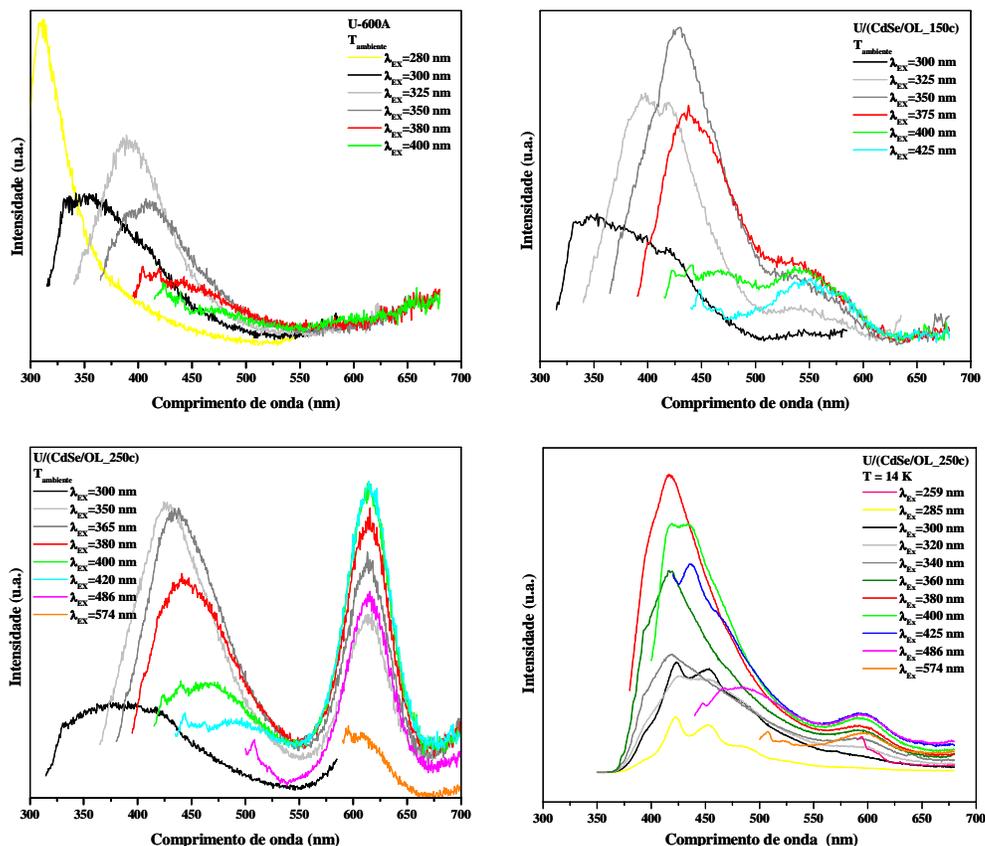


Figura 5-16 Espectros de emissão da amostra de U-600C (a 300 K), e das amostras híbridas U/(CdSe/OL_150c) (a 300 K) e U/(CdSe/OL_250c) (a 300 e a 14 K).

A Figura 5-16 mostra os espectros de emissão de luminescência para as amostras de U-600 dopados com nanopartículas de CdSe/OL e preparadas a 150 e a 250 °C. Também está representado o espectro de emissão do híbrido U-600 puro preparado pelo método C. Para comprimentos de onda de excitação entre 325-425 nm os espectros dos nanocompósitos híbridos de CdSe são formados essencialmente por uma banda larga (cuja posição do pico se desloca para o vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação), sobreposta a uma componente menos intensa cujo pico é a 550 nm para a amostra contendo as nanopartículas de CdSe mais pequenas e 615 nm para o híbrido contendo as nanopartículas maiores de CdSe que não varia com o comprimento de onda de excitação. A componente mais intensa é atribuída a uma recombinação electrão/lacuna que ocorre

dentro das ligações ureia e nos nanodomínios siliciosos que existem na matriz U-600 já verificada por outros autores ^[52-56] e visível no espectro de emissão do híbrido U-600 puro (U-600C).

A partir dos espectros de emissão podemos também verificar que a energia de emissão do híbrido dopado com as nanopartículas de CdSe se encontra desviada para menores energias comparativamente com o U-600 puro. Por exemplo, quando a amostra de U-600 é excitada com energia de comprimento de onda de 350 nm apresenta um pico de emissão a 410 nm. Quando as amostras de U-600 dopadas com nanopartículas de CdSe são excitadas com energia do mesmo comprimento de onda a matriz de U-600 emite a 430 nm. Esta evidência reforça o facto de existirem interacções entre a matriz híbrida e as nanopartículas semicondutoras.

A Figura 5-17 regista os espectros de excitação registados de acordo com a emissão da amostra U-600 e das amostras U/(CdSe/OL_150c) e U/(CdSe/OL_250c). Para monitorizar comprimentos de onda inseridos na emissão intrínseca do híbrido, as amostras foram excitadas a comprimentos de onda abaixo de 500 nm. Os espectros apresentam uma banda larga entre 280 e 480 nm cuja posição do máximo de intensidade se desloca para o vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação. Também é visível um ombro a aproximadamente 380 nm. Como já havia sido demonstrado por outros autores, para di-ureiasils semelhantes, estas duas componentes são atribuídas à excitação preferencial de derivados de ureia e derivados de silício, respectivamente ^[52,54]. A monitorização selectiva do espectro de excitação das nanopartículas só é possível no caso das nanopartículas de CdSe de tamanhos superior (amostra preparada a 250 °C). No caso das nanopartículas de menores dimensões existe uma sobreposição das características de emissão da matriz híbrida com a emissão das nanopartículas de CdSe. Como mostra a Figura 5-17, o espectro de excitação da amostra U/(CdSe/OL_250c) monitorizado para comprimentos de onda perto dos da banda de emissão das nanopartículas de CdSe iniciais (a um comprimento de onda de 616 nm) torna-se largo devido à contribuição da absorção das nanopartículas de CdSe. O comportamento óptico apresentado por estas amostras indica uma transferência de energia entre a matriz de di-ureiasil e as nanopartículas.

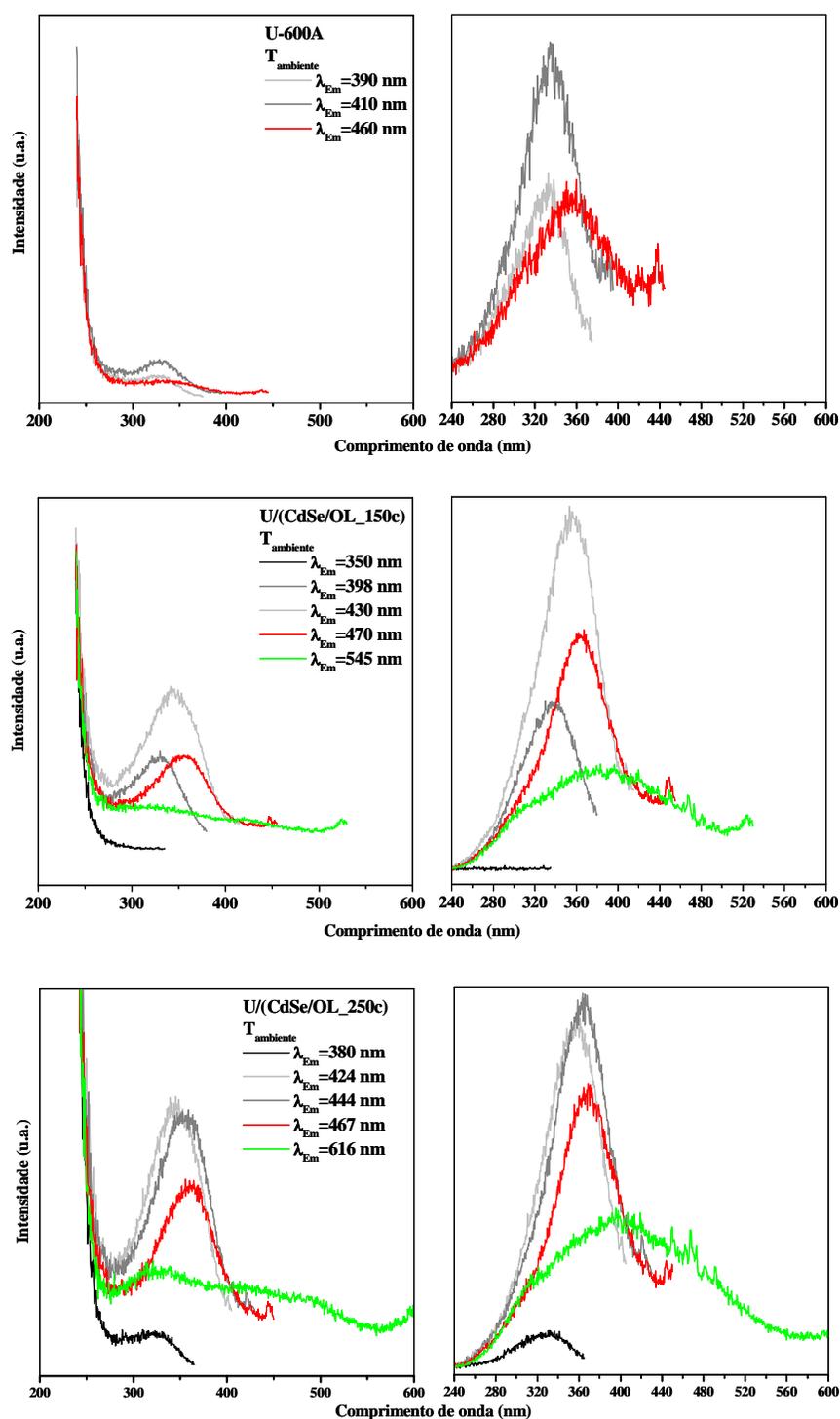


Figura 5-17 Espectros de excitação (300 K) da amostra de U-600C, e das amostras híbridas U/(CdSe/OL_150c) e U/(CdSe/OL_250c).

Apesar da homogeneidade óptica apresentada pelos nanocompósitos U-600/CdSe, os estudos apresentados indicam uma baixa emissão fotoluminescente, à temperatura ambiente (Figura 5-16 e Figura 5-17). Este facto deve-se às propriedades intrínsecas das nanopartículas de CdSe. De facto, foi demonstrado por vários autores que as nanopartículas de CdSe apresentam elevada fotoluminescência quando superficialmente passivadas com um semiconductor de elevado hiato óptico (i.e. ZnS) ^[76,78]. Como também se verificou um desgaste das nanopartículas aquando da sua introdução no híbrido, o seu revestimento com uma fase de ZnS poderá apresentar também um efeito protector da superfície das nanopartículas de CdSe durante o processo de síntese do nanocompósito de di-ureiasil.

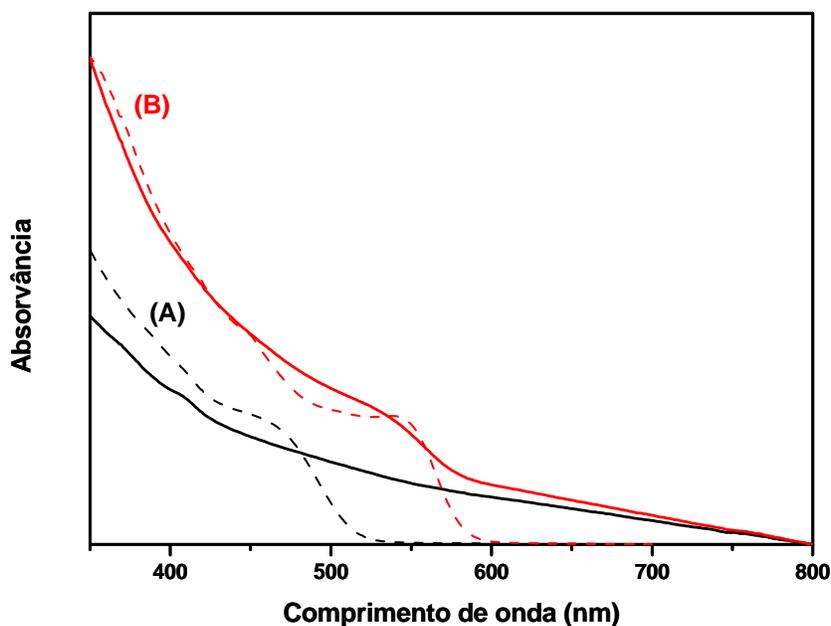


Figura 5-18 Espectros ópticos dos di-ureiasils (A) U/(CdSe/OL_150d) e (B) U/(CdSe/ZnS_d) . As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais.

Usando as nanopartículas de CdSe/OL_150 e CdSe/ZnS e utilizando o método C de preparação de di-ureiasils, sintetizaram-se os materiais híbridos U/(CdSe/OL_150d) e

U/(CdSe/ZnS_d). A Figura 5-18 mostra os espectros ópticos dos nanocompósitos híbridos de di-ureiasils preparados e das nanopartículas iniciais. Verificamos que o perfil da curva de absorção do di-ureiasil preparado com as nanopartículas de CdSe/ZnS é semelhante ao perfil de absorção das nanopartículas originais, sobretudo quando comparado com o di-ureiasil preparado com as nanopartículas de CdSe, em relação à solução original das nanopartículas de CdSe. Este resultado indica que a camada de ZnS que recobre as nanopartículas de CdSe tem também uma acção protectora relativamente a desgaste que ocorre durante o processo de formação do nanocompósito híbrido. A cauda observada nas curvas de absorção dos nanocompósitos de U-600 e que se estendem para a região do vermelho é devida à dispersão de luz por parte da matriz híbrida de di-ureiasil.

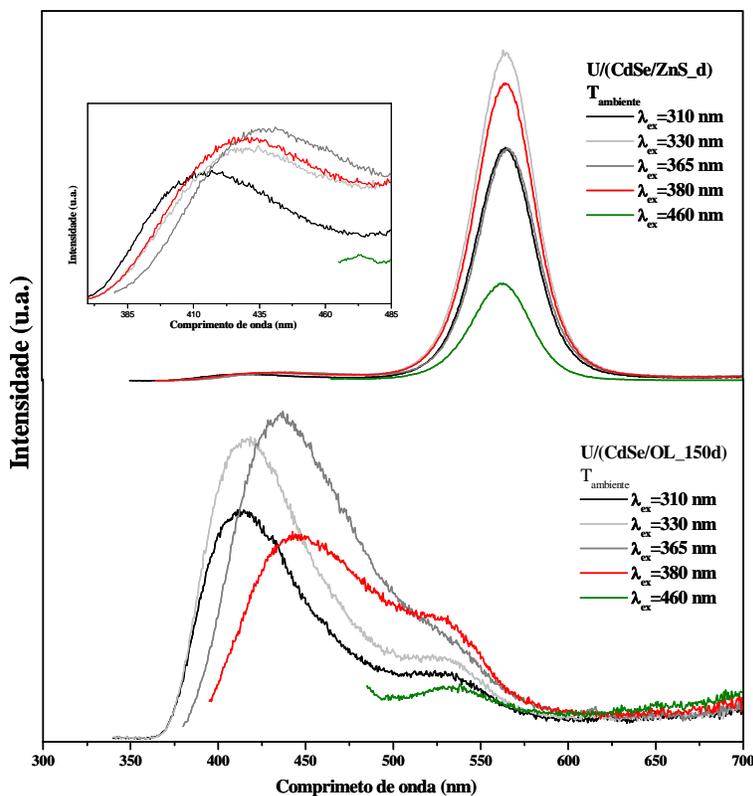


Figura 5-19 Espectros de emissão (a 300 K) das amostras U/(CdSe/OL_150d) e U/(CdSe/ZnS_d) excitadas a diferentes comprimentos de onda.

A Figura 5-19 mostra os espectros de emissão para as amostras U/(CdSe/OL_150d) e U/(CdSe/ZnS_d). As características ópticas da amostra de U-600 dopada com nanopartículas de CdSe são semelhantes às previamente apresentadas para a amostra U/(CdSe/OL_150c). Para comprimentos de onda de excitação entre 310-460 nm o espectro do nanocompósito híbrido de CdSe é formado essencialmente por uma banda larga (cuja posição do pico se desloca para menores energias com o aumento do comprimento de onda de excitação), sobreposta a uma componente menos intensa, cujo pico é a 530 nm (que é independente do comprimento de onda de excitação). A componente mais intensa é atribuída a uma recombinação electrão/lacuna que ocorre dentro das ligações ureia e nos nanodomínios siliciosos que existem na matriz U-600, como já foi referido para as amostras U/(CdSe/OL_150c) e U/(CdSe/OL_250c).

O espectro de emissão do nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS_d) é semelhante ao apresentado pelo nanocompósito híbrido U/(CdSe/OL_150d). No entanto, as intensidades relativas da emissão do U-600 vs emissão das nanopartículas são distintas. No caso dos nanocompósitos híbridos U/(CdSe/ZnS_d) a intensidade relativa da emissão da matriz é bastante mais pequena que a emissão associada às nanopartículas. No caso do nanocompósito híbrido U/(CdSe/OL_150d) a relação é a oposta: a intensidade relativa da emissão da matriz é maior que a originária das nanopartículas de CdSe. Esta evidência pode estar relacionada com uma transferência de energia da matriz para as nanopartículas. Para este facto podem ser consideradas várias explicações: i) como as partículas de CdSe estão revestidas com ZnS há uma passivação dos defeitos da superfície havendo um aumento da luminescência excitónica do CdSe^[76,78]; ii) podemos também considerar que como as nanopartículas de CdSe/ZnS emitem a uma energia inferior, em relação às de CdSe, e estão a ser favorecidos os processos de transferência de energia nas primeiras. De facto a energia de emissão das nanopartículas de CdSe/ZnS é inferior à do di-ureiasil e a energia de emissão das nanopartículas de CdSe é sobreposta à do híbrido, favorecendo a existência de processos de transferência de energia em sentido contrário.

De todos os materiais híbridos de U-600 dopados com nanopartículas semicondutoras apresentados, os que exibiam um menor desgaste das nanopartículas durante o processo de formação do di-ureiasil foram os que utilizaram nanopartículas tratadas com o silano APS.

Como as amostras anteriores já apresentavam boas características ópticas foram preparadas amostras de nanocompósitos híbridos semelhantes às anteriores (U/(CdSe/OL_150d) e U/(CdSe/ZnS_d)) mas em que as nanopartículas utilizadas foram tratadas com APS antes de serem introduzidas na matriz híbrida siliciosa (método A). Prepararam-se, assim, as amostras (U/(CdSe/OL/APS) e U/(CdSe/ZnS/APS)) com as nanopartículas de CdSe/OL_150d e CdSe/ZnS_d tratadas com APS.

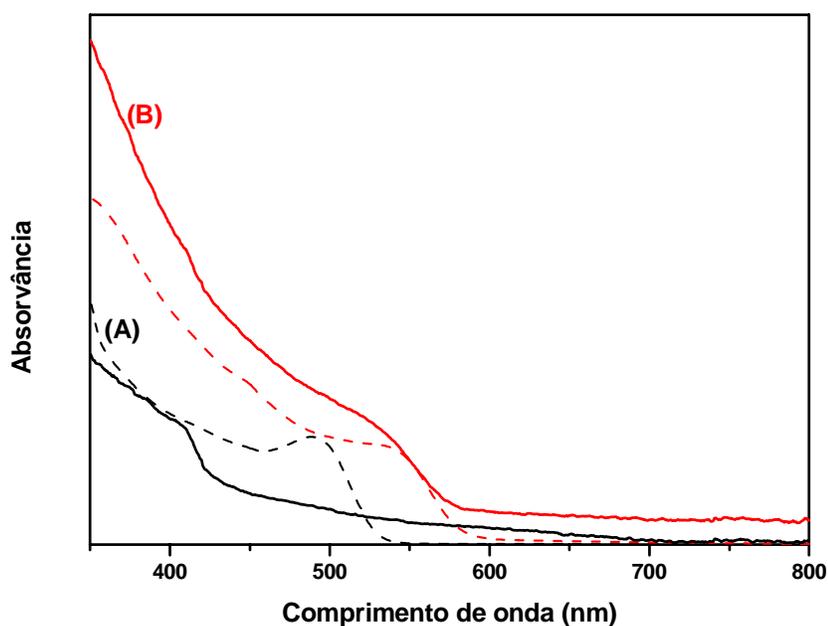


Figura 5-20 Espectros ópticos dos di-ureiasils A) U/(CdSe/OL/APS) e B) U/(CdSe/ZnS/APS). As curvas a tracejado correspondem aos espectros ópticos das nanopartículas iniciais tratadas com APS e dispersas em etanol.

De forma semelhante ao observado para as amostras anteriores, verificamos que o comportamento óptico da amostra híbrida U/(CdSe/ZnS/APS) é mais parecido com o comportamento óptico das nanopartículas originais que o nanocompósito híbrido U/(CdSe/OL/APS) em relação às nanopartículas CdSe/OL/APS originais (Figura 5-20).

Podemos afirmar que a camada de ZnS à superfície das nanopartículas de CdSe conferem alguma robustez a estas partículas durante o processo de formação do híbrido.

A imagem de AFM (Figura 5-21) do nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS/APS) apresenta um material homogêneo contendo nanoestruturas quase perfeitas, com cerca de 7 nm de diâmetro. Este tipo de morfologia é devido à presença das nanopartículas pois na amostra de U-600A não são visíveis estas nanoestruturas. Considerando que as nanopartículas de CdSe/ZnS iniciais teriam um diâmetro de 4.5 nm (valor estimado por TEM (Figura 5-6)) estas nanoestruturas serão nanopartículas de CdSe/ZnS agregadas pela matriz di-ureiasil. Uma análise cuidada da imagem de TEM (Figura 5-22) do nanocompósito híbrido de U/(CdSe/ZnS/APS) mostra que as nanopartículas se encontram distanciadas umas das outras e bem dispersas na matriz de di-ureiasil.

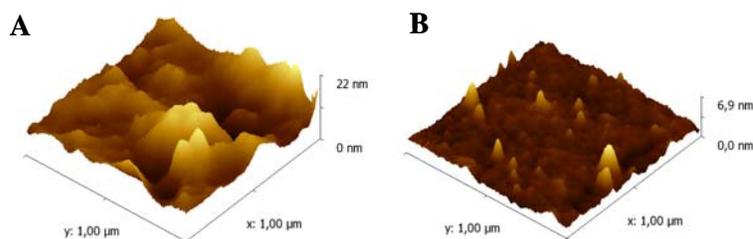


Figura 5-21 Imagens de AFM (A) da amostra U-600A e (B) da amostra U/(CdSe/ZnS/APS).

O nanocompósito híbrido de U/(CdSe/ZnS/APS) além de ser um material transparente e flexível, como todos os di-ureiasils nanocompósitos preparados, apresenta uma elevada luminescência à temperatura ambiente, quando comparado com os outros nanocompósitos híbridos apresentados (Figura 5-23). A falta de conhecimento em relação aos fenômenos de superfície que interrelacionam a matriz di-ureiasil e as nanopartículas levou a que fossem feitos estudos de fotoluminescência detalhados.

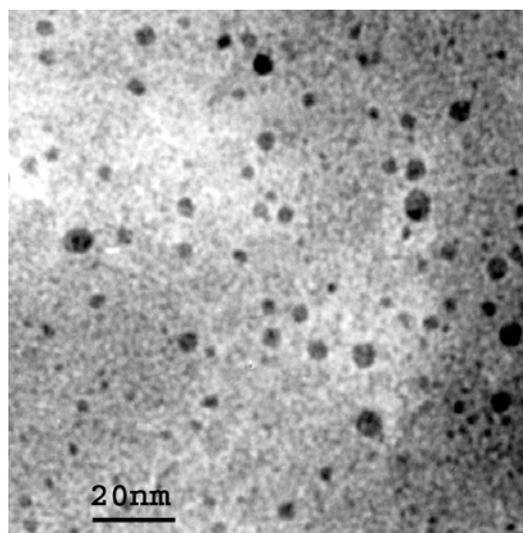


Figura 5-22 Imagem de TEM da amostra nanocompósita híbrida U/(CdSe/ZnS/APS).



Figura 5-23 Fotografias do nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS/APS) sob luz visível e sob luz UV.

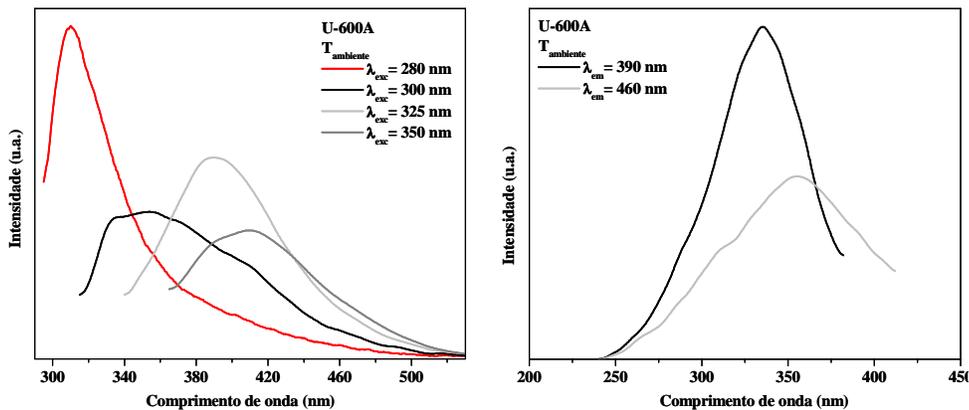


Figura 5-24 Estudo de fotoluminescência (300 K) da amostra U-600A: A) espectros de emissão e B) espectros de excitação.

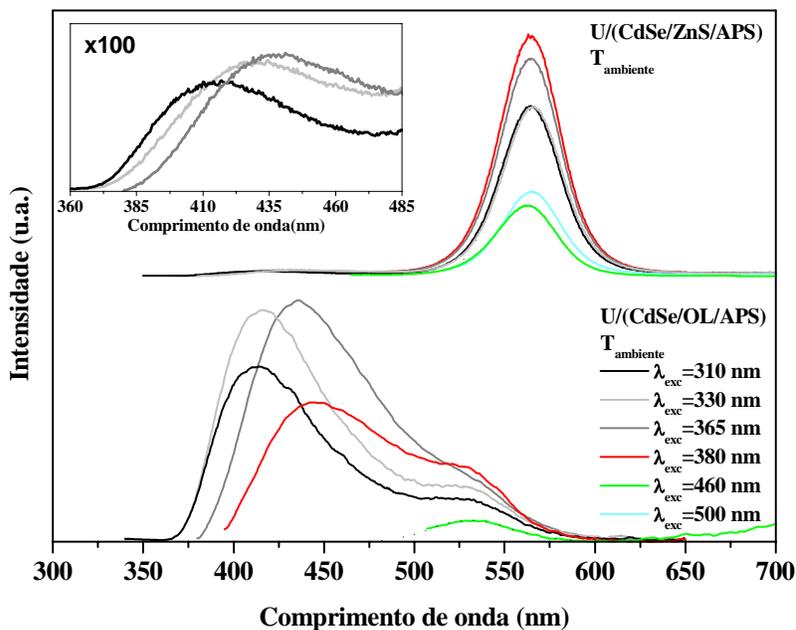


Figura 5-25 Espectros de emissão (300 K) dos nanocompósitos híbridos U/(CdSe/OL/APS) e U/(CdSe/ZnS/APS) excitados a diferentes comprimentos de onda.

A Figura 5-24 mostra o comportamento fotoluminescente da amostra híbrida de U-600A. Podemos verificar que os espectros de emissão são compostos unicamente por uma banda larga que se desloca para a região do vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação. Os espectros de excitação, monitorizados para comprimentos de onda inferiores a 500 nm, são compostos por uma banda larga, cujo máximo se desloca para a região do vermelho com o aumento do comprimento de onda, e por um ombro a aproximadamente 380 nm. Este comportamento foi atribuído à excitação preferencial das emissões dos derivados de ureia e de silício respectivamente [52,54].

Para comprimentos de onda de excitação entre 310-420 nm, os espectros de emissão do U/(CdSe/OL/APS) (Figura 5-25) são formados por uma banda larga (cujo pico se desvia para a região do vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação) sobreposta a uma componente de intensidade inferior com um pico, invariável, a 520 nm. Aumentando o comprimento de onda de excitação para valores superiores a 420 nm, o espectro mostra essencialmente esta última componente que é atribuída à emissão das nanopartículas de CdSe (Figura 5-10). A componente mais intensa é atribuída a uma recombinação electrão/lacuna que ocorre dentro da matriz siliciosa (nas ligações de ureia e nos nanodomínios siliciosos)

Os espectros de emissão do nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS/APS) são semelhantes no traçado aos descritos para os nanocompósitos de U/(CdSe/OL/APS). No entanto, as intensidades relativas da emissão da matriz e das nanopartículas encontram-se invertidas. No caso deste nanocompósito a emissão da matriz só é perceptível após ampliações do gráfico pois é relativamente mais pequena que a emissão das nanopartículas de CdSe/ZnS. Este comportamento, como já referimos para o nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS_d), será devido a uma transferência de energia da matriz para as nanopartículas. Uma das razões apontadas para este efeito deve-se a que a energia de emissão das nanopartículas de CdSe/ZnS é inferior à do U-600 enquanto a energia de emissão das nanopartículas de CdSe se encontra sobreposta à do híbrido favorecendo os processos de transferência inversos (das nanopartículas para o híbrido).

A partir dos espectros de emissão podemos também verificar que a energia de emissão do híbrido dopado com as nanopartículas se encontra desviada para a região do vermelho comparativamente com o di-ureasil puro – U-600A (Figura 5-24, Figura 5-25). Esta evidência reforça o facto de existirem interações entre a matriz híbrida e as nanopartículas semicondutoras.

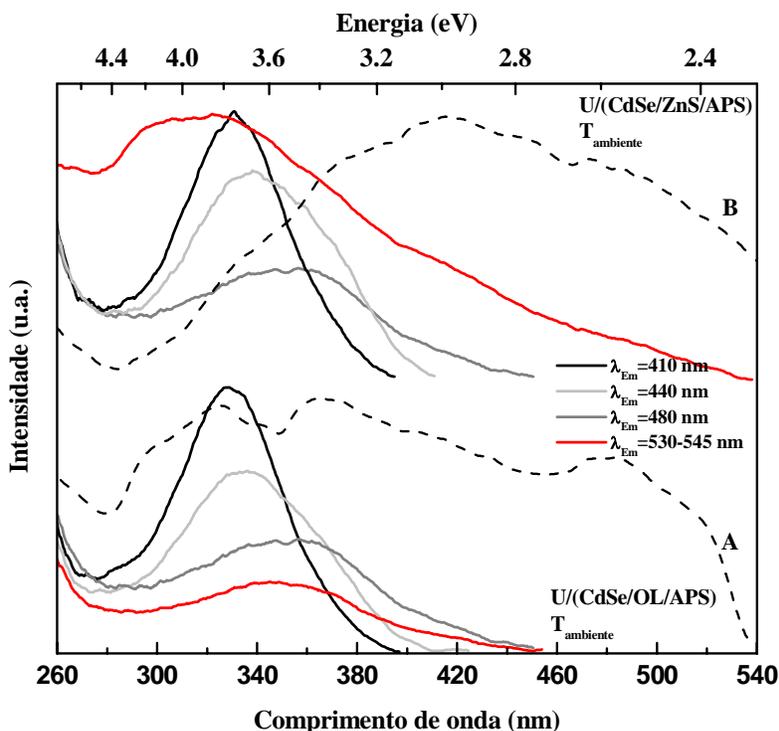


Figura 5-26 Espectros de excitação (300 K) das amostras A) U/(CdSe/OL/APS) e B) U/(CdSe/ZnS/APS) monitorizados a vários comprimentos de onda. Os espectros de excitação das nanopartículas iniciais encontram-se a tracejado: A) CdSe/OL/APS ($\lambda_{exc}=520$ nm) e B) CdSe/ZnS/APS ($\lambda_{exc}=576$ nm).

Na Figura 5-26 estão representados os espectros de excitação monitorizados para os comprimentos de onda de emissão dos nanocompósitos híbridos. Monitorizaram-se os comprimentos de onda relacionados com a emissão intrínseca da matriz (inferiores a 500 nm) e verificou-se um perfil idêntico ao observado para a matriz U-600A (Figura 5-24). No entanto, a excitação ocorre a comprimentos de onda superiores aos registados

para a matriz di-ureiasil pura, confirmando a interação matriz/nanopartícula. Como a emissão das nanopartículas de CdSe se sobrepõe à da matriz de di-ureiasil, só podemos monitorizar os espectros de excitação para os híbridos dopados com nanopartículas de CdSe/ZnS. O espectro de excitação monitorizado para valores próximos dos comprimentos de onda de emissão das nanopartículas de CdSe/ZnS apresenta um alargamento da banda devido à contribuição da absorção das nanopartículas.

Verificamos que os espectros de excitação das nanopartículas, em solução, são distintos dos do U-600 dopado com as respectivas nanopartículas. Este facto indica que em ambas as amostras de U-600 dopadas os estados excitados da matriz deverão transferir energia para as nanopartículas.

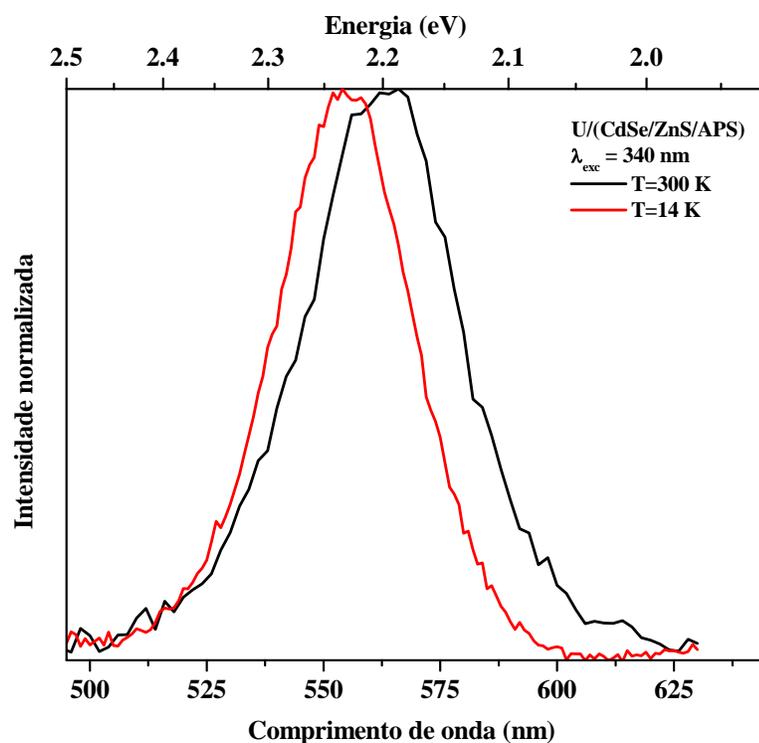


Figura 5-27 Espectro de emissão resolvido no tempo para o nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS/APS).

Embora os resultados apresentados apontem para uma transferência de energia da matriz di-ureiasil para as nanopartículas os espectros de emissão resolvidos no tempo são conclusivos. De facto, a Figura 5-27 mostra a típica emissão do CdSe nanocristalino, não sendo observada qualquer emissão vinda da matriz híbrida. Isto indica que o processo de recombinação que ocorre na matriz de U-600A se encontra numa escala de tempo não detectada pelo equipamento usado (10^{-5} s). Como os tempos de vida das emissões dos derivados de ureia e de silício, conhecidos para a matriz de di-ureiasilo, são 10^{-5} - 10^{-6} ms (300 K) e 3.6 e 160 ms respectivamente (14 K), a emissão da matriz embora pudesse não ser visível a 300 K teria de o ser a 14 K. Há então indicações que os canais não radiativos associados aos centros de emissão da matriz híbrida, e ausentes na matriz pura, estão presentes na matriz dopada com nanopartículas de CdSe/ZnS. Esta evidencia experimental está de acordo com um processo de transferência de energia entre os níveis de emissão do híbrido e os níveis de emissão das nanopartículas.

Foram efectuados estudos mais complexos nestas amostras nanocompósitas híbridas. Verificou-se que quando excitadas a 380 nm, o nanocompósito híbrido U/(CdSe/OL/APS) apresentava um rendimento quântico de emissão de 0.02 enquanto o nanocompósito híbrido U/(CdSe/ZnS/APS) apresentava um valor de 0.11. Como seria de esperar o revestimento das nanopartículas de CdSe com uma monocamada de ZnS aumentou o seu rendimento quântico de emissão. Esta é mais uma evidência de que efectivamente existe uma monocamada de ZnS a passivar a superfície das nanopartículas de CdSe. Este valor máximo do rendimento quântico de emissão foi atingido quando a amostra foi excitada *via* di-ureiasil. Quando a amostra foi excitada através das nanopartículas (500 nm) obteve-se um rendimento quântico de emissão de 0.09. Mais uma vez se comprova a existência de processos de transferência de energia da matriz híbrida para as nanopartículas.

5.4 Conclusões

Utilizou-se um processo sol-gel na preparação de nanocompósitos híbridos de di-ureiasil, U-600, contendo nanocristais de CdS, CdSe e CdSe/ZnS. Neste contexto, desenvolveu-se um processo alternativo para revestir nanocristais com ZnS. Neste caso em particular foi

investigado o revestimento de nanopartículas de CdSe com camadas de ZnS a partir da decomposição térmica do complexo unimolecular $[Zn(en)_3](dtc)_2$.

Os estudos de fotoluminescência realizados em nanocompósitos U-600 dopados com nanopartículas de CdSe/ZnS tratadas com APS e com as nanopartículas originais de CdSe, também tratadas com APS, indicam existir transferência de energia da matriz de di-ureiasil para as nanopartículas semicondutoras. A incorporação de nanopartículas de CdSe/ZnS na matriz de di-ureiasil resulta num nanocompósito com um valor de rendimento quântico de 0.11 e que representa um aumento do tempo de vida da emissão das nanopartículas em 3 a 6 ordens de grandeza superior à das nanopartículas de CdSe/ZnS isoladas. Este processo é induzido pela transferência de energia dos canais activos da matriz U-600 para as nanopartículas de CdSe/ZnS. Este conhecimento pode ser aplicado na preparação de novos nanomateriais funcionais que sejam construídos usando a metodologia sol-gel e em que as propriedades fotoluminescentes sejam estabelecidas pelo tamanho e composição das nanopartículas. Por exemplo, uma aplicação prática muito interessante para estes materiais é o fabrico de sensores químicos com fibra óptica.

5.5 Bibliografia

- ¹ Sanchez C, Soler-Illia GJAA, Ribot F, Lalot T, Mayer CR, Cabuil V, “Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks”, *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 3061-3083.
- ² Sanchez C, Lebeau B, Chaput F, Boilot JP, “Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites”, *Adv. Mater.* **2003**, 15: 1969-1994;
- ³ Sanchez C, Julián B, Belleville P, Popall M, “Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites”, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15: 3559-3592.
- ⁴ Ozin GA, Arsenault AC, “Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials”, **2005**, RSC, Cambridge.
- ⁵ Hay J, Shaw S, “Into the labyrinth”, *Chem. in Britain*, **2001**: 34-37.
- ⁶ Dagani R, “Putting the «nano» into composites”, *Chem. and Eng. News*, **1999**: 25-37.
- ⁷ Portney MG, Singh K, Chaudhary S, Destito G, Schneemann A, Manchester M, Ozkan M, “Organic and inorganic nanoparticles hybrids”, *Langmuir*, **2005**, 21: 2098-2103.
- ⁸ Kumar R, Tyagi R, Parmar VS, Samuelson LA, Kumar J, Shoemann A, Westmoreland PR, Watterson AC, “Biocatalytic synthesis of highly flame retardant inorganic-organic hybrid polymers”, *Adv. Mater.*, **2004**, 16: 1515-1520.
- ⁹ Kikuchi M, Ikoma T, Itoh S, Matsumoto H, Koyama Y, Takakuda K, Shinomiya K, Tanaka J, “Biomimetic synthesis of bone-like nanocomposites using the self-organization mechanism of hydroxyapatite and collagen”, *Comp. Sci. Technol.*, **2004**, 64: 819-825.
- ¹⁰ Mitzi DB, “Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid material”, *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 3283-3298.
- ¹¹ Herron N, Thorn DL, “Nanoparticles: uses and relationships to molecular cluster compounds”, *Adv. Mater.*, **1998**, 10: 1173-1184.
- ¹² Bourgeat-Lami E, “Organic-inorganic nanostructured colloids”, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2002**, 2: 1-23.
- ¹³ Kickelbick G, “Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale”, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28: 83-114.

- ¹⁴ Ishida H, Campbell S, Blackwell J, “General approach to nanocomposite preparation”, *Chem. Mater.*, **2000**, 12: 1260-1267.
- ¹⁵ Sanchez C, Soler-Illia GJAA, Ribot F, Grosso D, “Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces”, *C.R. Chimie*, **2003**, 6: 1131-1151.
- ¹⁶ Shenhar R, Norsten TB, Rotello VM, “Polymer-mediated nanoparticle assembly: structural control and applications”, *Adv. Mater.*, **2005**, 17: 657-669.
- ¹⁷ Corriu RJP, Mehdi A, Reyé C, “Molecular chemistry and nanoscience: on the way to interactive materials”, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15: 4285-4294.
- ¹⁸ Rajeshwar K, Tacconi NR, Chenthamarakshan CR, “Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance”, *Chem. Mater*, **2001**, 13: 2765-2782.
- ¹⁹ Judeinstein P, Sanchez, C, “Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary”, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6: 511-525.
- ²⁰ Bourgeat-Lami E, Lang J, “Silica-polystyrene composite particles”, *Macrom. Symp.*, **2000**, 151: 377-385.
- ²¹ Bourgeat-Lami E, Herrera NN, Putaux JL, Perro A, Reculosa S, Ravaine S, Duguet E, “Designing organic/inorganic colloids by heterophase polymerization”, *Macrom. Symp.*, **2007**, 248:213-226.
- ²² Chen Y, Iroh JO, “Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid composites”, *Chem. Mater.*, **1999**, 11: 1218-1222.
- ²³ Chang TC, Wang YT, Hong YS, Chen HB, Yang JC, “Organic-inorganic hybrid materials 7: characterization and degradation of polyvinylimidazole-silica hybrids”, *Polym. Degrad. Stabil.*, **2000**, 69: 317-322.
- ²⁴ Liu FK, Hsieh SY, Ko FH, Chu TC, “Synthesis of gold/poly(methyl methacrylate) hybrid nanocomposites”, *Colloids Surf. A*, **2003**, 231: 31-38.
- ²⁵ Sondi I, Fedynyshyn TH, Sinta R, Matijevic E, “Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tert-butyl acrylate monomer”, *Langmuir*, **2000**, 16: 9031-9034.
- ²⁶ Barthet C, Hickey AJ, Cairns DB, Armes SP, “Synthesis of novel polymer-silica colloidal nanocomposites via free-radical polymerization of vinyl monomers”, *Adv. Mater.*, **1999**, 11: 408-410.

- ²⁷ Bourgeat-Lami E, Lang J, “Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 2. Effect of silica size and concentration on the morphology of silica–polystyrene composite particles”, *J Coll. Int. Sci.*, **1999**, 210: 281-289.
- ²⁸ Bourgeat-Lami E, Lang J, “Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene”, *J Coll. Int. Sci.*, **1998**, 197: 293–308.
- ²⁹ Luna-Xavier JL, Guyot A, Bourgeat-Lami E, “Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator”, *J Coll. Int. Sci.*, **2002**, 250: 82-92.
- ³⁰ Reculosa S, Legrand CP, Ravaine S, Mingotaud C, Duguet E, Bourgeat-lami E, “Synthesis of raspberrylike silica/polystyrene materials”, *Chem. Mater.*, **2002**, 14: 2354-2359.
- ³¹ Choi YS, Choi MH, Wang KH, Kim SO, Kim YK, Chung IJ, “Synthesis of exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposites via soap-free emulsion polymerization”, *Macromol.*, **2001**, 34: 8978-8985.
- ³² Avella M, Errico ME, Martuscelli E, “Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process”, *Langmuir*, **2001**, 1: 213-217.
- ³³ Peres M, Costa LC, Neves A, Soares MJ, Monteiro T, Esteves AC, Barros-Timmons A, Trindade T, Kholkin A, Alves E, “A green-emitting CdSe/poly(butyl acrylate) nanocomposite”, *Nanotechnology*, **2005**, 16: 1969-1973.
- ³⁴ Esteves ACC, Bombalski L, Trindade T, Matyjaszewski K, Barros-Timmons A, “Polymer grafting from CdS quantum dots via AGET ATRP in miniemulsion”, *Small*, **2007**, 7: 1230-1236.
- ³⁵ Li Y, Liu ECY, Pickett N, Skabara PJ, Cummins SS, Ryley S, Sutherland AJ, O’Brien P, “Synthesis and characterization of CdS quantum dots in polystyrene microbeads”, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15: 1238–1243.
- ³⁶ Jouma N, Lansalot M, Théretz A, Elaissari A, “Synthesis of quantum dot-tagged submicrometer polystyrene particles by miniemulsion polymerization”, *Langmuir*, **2006**, 22: 1810-1816.

- ³⁷ Tekin E, Smith PJ, Hoepfener S, van der Berg AMJ, Susha AS, Rogach AL, Feldman J, Schubert U, “Inkjet printing of luminescent CdTe nanocrystal-polymer composites”, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17: 23-28.
- ³⁸ Sanchez C, Julián B, Belleville P, Popall M, “Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites”, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15: 3559-3592.
- ³⁹ Eckert H, Ward M, “Nanostructured and functional materials” (número especial), *Chem. Mater.*, **2001**, 13: todos os artigos.
- ⁴⁰ Loy DA, “Hybrid organic-inorganic materials” (número especial), *MRS Bull.*, **2001**, 26: todos os artigos.
- ⁴¹ Garcés J, Moll DJ, Bicerano J, Fibiger R, McLeod MG, “Polymeric nanocomposites for automotive applications”, *Adv. Mater.*, **2000**, 12: 1835-1839.
- ⁴² Hsiue GH, Liu YL, Liao HH, “Flame-retardant epoxy resins: an approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites”, *J. Polym. Sci., A*, **2001**, 39: 986-996.
- ⁴³ Coronado E, Palomares E, “Hybride molecular materials for optoelectronic devices”, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15: 3593-3597.
- ⁴⁴ Sanchez C, Lebeau B, “Design and properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites for photonics”, *MRS Bull.*, **2001**: 377-387.
- ⁴⁵ Carlos LD, Messaddeq Y, Brito HF, Sá Ferreira R, Zea Bermudez V, Ribeiro SJL, “Full-color phosphors from Europium(III)-based organosilicates”, *Adv. Mater.*, **2000**, 12: 594-598.
- ⁴⁶ Faloss M, Canva M, Georges P, Brun A, Chaput F, Boilot J-P, “Toward millions of laser pulses with pyrromethene- and perylene-doped xerogels”, *Appl. Opt.*, **1997**, 36: 6760-6763.
- ⁴⁷ Schaudel B, Guermeur C, Sanchez C, Nakatani K, and Delaire J, “Spirooxazine- and spiropyran-doped hybrid organic-inorganic matrices with very fast photochromic responses”, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7: 61-65
- ⁴⁸ Lebeau B, Sanchez C, Brasselet S, Zyss J, “Design, characterization, and processing of hybrid organic-inorganic coatings with very high second-order optical nonlinearities”, *Chem. Mater.* **1997**, 9: 1012-1020.

- ⁴⁹ Rottman C, Grader G, DeHazan Y, Melchior S, Avnir D, “Surfactant-induced modification of dopants reactivity in sol-gel matrixes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121: 8533-8543.
- ⁵⁰ Dantas de Morais T, Chaput F, Boilot JP, Lahlil K, Darracq B, Lévy Y, “Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes”, *Adv. Mater.* **1999**, 11: 107-112.
- ⁵¹ Zea Bermudez V, Carlos LD, Alcácer L, “Sol-Gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra”, *Chem. Mater.* **1999**, 11: 569-580.
- ⁵² Carlos LC, Sá Ferreira RA, Zea Bermudez V, Ribeiro SJL, “Full-color phosphors from amine-functionalized crosslinked hybrids lacking metal activator ions”, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11: 111-115.
- ⁵³ Stathatos E, Lianos P, Lavrencic Stangar U, Orel B, “Study of laser action of Coumarine-153 incorporated in sol-gel made silica/poly(propylene oxide) nanocomposite gels”, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 345: 381-385.
- ⁵⁴ Carlos LD, Sá Ferreira RA, Pereira RN, Assunção M, Zea Bermudez V, “White-light emission of amine-functionalized organic/inorganic hybrids: Emitting centers and recombination mechanisms”, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108: 14924-14932.
- ⁵⁵ Molina C, Moreira PJ, Gonçalves RR, Sá Ferreira RA, Messaddeq Y, Ribeiro SJL, Soppera O, Leite AP, Marques PVS, Zea Bermudez V, Carlos LD, “Planar and UV written channel optical waveguides prepared with siloxane–poly(oxyethylene)–zirconia organic–inorganic hybrids. Structure and optical properties”, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15: 3937-3945.
- ⁵⁶ Oliveira DC, Messaddeq Y, Dahmouche K, Ribeiro SJL, Gonçalves RR, Vesperini A, Gindre D, Nunzi JM, “Distributed feedback multipeak laser emission in Rhodamine 6G doped organic-inorganic hybrids”, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2006**, 40: 359-363.
- ⁵⁷ Carlos LD, Sá Ferreira RA, Zea Bermudez V, Molina C, Bueno LA, Ribeiro SJL, “White light emission of Eu³⁺-based hybrid xerogels”, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60: 10042-10053.

- ⁵⁸ Zea Bermudez V, Sá Ferreira RA, Carlos LD, Molina C, Dahmouche K, Ribeiro SJL, “Coordination of Eu³⁺ ions in siliceous nanohybrids containing short polyether chains and bridging urea cross-links”, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105: 3378-3386.
- ⁵⁹ Carlos LD, Sá Ferreira RA, Rainho JP, Zea Bermudez V, “Fine-tuning of chromaticity of the emission color of organic-inorganic hybrids co-doped with Eu^{III}, Tb^{III}, and Tm^{III}”, *Adv. Func. Mater.*, **2002**, 12: 819-823.
- ⁶⁰ Boev VI, Perez-Juste J, Pastoriza-Santos I, Silva CJR, Gomes MDJM, Liz-Márzan LM, “Flexible ureasil hybrids with tailored optical properties through doping with metal nanoparticles”, *Langmuir*, **2004**, 20: 10268-10272.
- ⁶¹ Boev VI, Sá Ferreira RA, Nobre SS, Silva CJR, Gomes MJM, Liz-Marzán LM, Carlos LD, “Photoluminescence of di-ureasil hybrids doped with silica coated Ag nanoparticles”, *Mater. Sci. Forum*, **2006**, 514-516: 113-117.
- ⁶² Silva NJO, Rodríguez-González B, Millan A, Zea Bermudez V, Amaral VS, Palácio F, Liz-Marzán LM, Carlos LD, “Structural and magnetic studies in ferrihydrite nanoparticles formed within organic-inorganic hybrid matrices”, *J. Appl. Phys.*, **2006**, 100, 054301 (1-6).
- ⁶³ Bekiar V, Lianos P, “Ureasil gels as a highly efficient adsorbent for water purification”, *Chem. Mater.*, **2006**, 18: 4142-4146.
- ⁶⁴ Nunes SC, Zea Bermudez V, Silva MM, Smith MJ, Ostrovskii D, Sá Ferreira RA, Carlos LD, Rocha J, Gonçalves A, Fortunato E, “Sol-gel-derived potassium-based di-ureasils for «smart windows»”, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17: 4239-4248.
- ⁶⁵ Boev VI, Silva CJR, Hungerford G, Gomes MDJM, “Synthesis and characterization of a sol-gel derived ureasilicate hybrid organic-inorganic matrix containing CdS colloidal particles”, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2004**, 31: 131-135.
- ⁶⁶ Boev VI, Soloviev A, Silva CJR, Gomes MDJM, “Incorporation of CdS nanoparticles from colloidal solution into optically clear ureasilicate matrix with preservation of quantum size effect”, *Solid State Sciences*, **2006**, 8: 50-58.
- ⁶⁷ Trindade T, O’Brien P, Pickett NL, “Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties and perspectives”, *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 3843-3858.
- ⁶⁸ Esteves ACC, Trindade T, “Synthetic studies on II/VI semiconductor quantum dots”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6: 347-353.

- ⁶⁹ Liz-Marzan, Kamat PV (Ed.), “Nanoscale materials”, **2003**, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- ⁷⁰ Eychmuller A, “Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals”, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104: 6514-6528.
- ⁷¹ Murray CB, Norris DJ, Bawendi MG, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115: 8706:8715.
- ⁷² Peng ZA, Peng X, “Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123: 183-184.
- ⁷³ Trindade T, O'Brien P, “A single source approach to the synthesis of CdSe nanocrystallites”, *Adv. Mater.*, **1996**, 8: 161-163.
- ⁷⁴ Trindade T, O'Brien P, Zhang XM, “Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach”, *Chem. Mater.*, **1997**, 9: 523-530.
- ⁷⁵ Crouch DJ, O'Brien P, Malik MA, Skabara PJ, Wright SP, “A one-step synthesis of cadmium selenide quantum dots from a novel single source precursor”, *Chem. Commun.*, **2003**, 12: 1454-1455.
- ⁷⁶ Dabbousi BO, Rodriguez-Viejo J, Mikulec FV, Heine J R, Mattoussi H, Ober R, Jensen KF, Bawendi MG, “(CdSe)ZnS Core-Shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites”, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101: 9463-9475.
- ⁷⁷ Empedocles S, Bawendi M, “Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites”, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32: 389-396.
- ⁷⁸ Nirmal M, Brus L, “Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals”, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32: 407-414.
- ⁷⁹ Hoener CF, Allan KA, Bard AJ, Campion A, Fox MA, Mallouk TE, Webber SE, White JM, “Demonstration of a shell-core structure in layered CdSe-ZnSe small particles by X-ray photoelectron and Auger spectroscopies”, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96: 3812-3811.
- ⁸⁰ Han MY, Huang W, Chew CH, Gan LM, Zhang XJ, Ji W, “Large nonlinear absorption in coated Ag₂S/CdS nanoparticles by inverse microemulsion”, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102: 1884-1887.
-

- ⁸¹ Tian Y, Newton T, Kotov NA, Guldi DM, Fendler JH, “Coupled composite CdS-CdSe and Core-Shell types of (CdS)CdSe and (CdSe)CdS nanoparticles”, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100: 8927-8939.
- ⁸² Hao E, Sun H, Zhou Z, Liu J, Yang B, Shen J, “Synthesis and optical properties of CdSe and CdSe/CdS nanoparticles”, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3096-3102.
- ⁸³ Danek M, Jensen KF, Murray CB, Bawendi MG, “Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe”, *Chem. Mater.*, **1996**, 8: 173-180.
- ⁸⁴ Talapin DV, Rogach AL, Kornowski A, Haase M, Weller H, “Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture”, *Nano Lett.*, **2001**, 1:207-211.
- ⁸⁵ Rodriguez-Viejo J, Jensen KF, Mattoussi H, Michel J, Dabbousi BO, Bawendi MG, “Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dot composites”, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70 :2132-2134.
- ⁸⁶ Malik MA, O’Brien P, Revaprasadu N, “A simple route to the synthesis of core/shell nanoparticles of chalcogenides”, *Chem. Mater.*, **2002**, 14: 2004-2010.
- ⁸⁷ Murcia MJ, Shaw DL, Woodruff H, Naumann CA, Young BA, Long EC, “Facile sonochemical synthesis of highly luminescent ZnS-shelled CdSe quantum dots”, *Chem. Mater.*, **2006**, 18: 2219-2225.

6 Secção experimental

6	Secção experimental	207
6.1	<i>Reagentes químicos.....</i>	209
6.2	<i>Sínteses químicas</i>	211
6.2.1	Síntese dos precursores unimoleculares	211
	Dialquilditiocarbamatos de zinco (II).....	211
	[Zn(en) ₃] (dte) ₂ e [Zn(1,2-dap) ₃] (dte) ₂	211
	Dialquilditiocarbamatos de cádmio (II).....	211
	Dialquildiselenocarbamato de cádmio (II).....	212
	Cd[N(SeP ⁱ (C ₃ H ₇) ₂) ₂] ₂	212
	Dialquilditiocarbamatos de bismuto (III).....	212
	[Bi(S ₂ CN(CH ₃) ⁿ (C ₆ H ₁₃)) ₃ (C ₁₂ H ₈ N ₂)]	213
	Dialquilditiocarbamatos de chumbo (II)	213
	Dialquilditiocarbamatos de prata (I).....	214
	Dialquilditiocarbamatos de ouro (III).....	214
6.2.2	Síntese dos materiais usados como substratos.....	214
	SiO ₂	214
	TiO ₂ (anatase)	215
	Celulose/SiO ₂	215
	Celulose/TiO ₂	215
6.2.3	Preparação dos nanocompósitos de sulfuretos metálicos e de seleneto de cádmio.....	216
6.2.4	Síntese das nanopartículas	216
	CdS/TOPO e CdSe/TOPO (Método I)	216
	CdSe/OL, CdSe/ODA ou CdSe/TOPO (método II).....	216
	CdSe/ZnS (método III)	217
	Bi ₂ S ₃ /SiO ₂	217
6.2.5	Filmes LbL	218
6.2.6	Preparação dos nanocompósitos de di-ureiasils	219
	Método A	219
	Método B e C	220
6.3	<i>Técnicas e métodos de caracterização</i>	220
6.3.1	Instrumentação	220
6.3.2	Estudo espectroscópico da decomposição do precursor [Zn(en) ₃](dte) ₂ em solução	222
6.3.3	Fotodegradação do fenol na presença de nanocompósitos de TiO ₂ /Ag ₂ S	222
6.4	<i>Bibliografia</i>	223

6.1 Reagentes químicos

Os produtos comerciais utilizados no decorrer deste trabalho foram adquiridos a várias empresas e foram utilizados como recebidos.

Solventes

Clorofórmio	Lab-Scan, 99.5 %
Diclorometano	Fluka, > 99.9 %
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Carlos Elba, p.a.
Etanol	Riedel-deHaën, p.a.
Etilenoglicol	Aldrich, > 99 %
Isopropanol	Lab-Scan, 99.7 %
Metanol	Fluka, > 99.5 %.
Metanol d ₄ (CD ₃ OD com 0.03 % TMS)	Aldrich, 99.8 % D
Propanona	Riedel-deHaën, p.a.
Solução peróxido de hidrogénio	Riedel-deHaën, 30 %
Tetrahidrofurano (THF)	Riedel-deHaën, >99.9 %
Tolueno	Panreac, p.a.

Reagentes

1,10-fenantrolina	Aldrich, 99 %
1,2-diaminopropano (1,2-dap)	Aldrich, 99 %
1,7-diaminoheptano (1,7-dah)	Aldrich, 98 %
3-aminopropiltrimetoxissilano (APS)	Fluka, >97 %
3-isocianatopropiltrióxissilano (ICPTES)	Aldrich, 95 %
4,4'-bipiridil	Fluka, > 99 %
Carbonato de cádmio (II)	Baker's Analyzed, p.a.
Carbonato de chumbo (II)	Fluka, 80 %
Cloreto de cádmio (II)	Merck, p.a.
Cloreto de potássio	Panreac, p.a.
Cloreto de sódio	Merck, p.a.
Dibutilamina	Aldrich, 98 %

Dietilamina (dea)	Merck, p.a.
Dietilditiocarbamato de sódio tri-hidratado	Aldrich, p.a.
Dietilenotriamino (deta)	Aldrich, 99 %
Dissulfureto de carbono	Panreac, p.a.
Etilenodiamina (en)	Aldrich, 99 %
Hidrogenotetracloro de ouro (III) hidratado	Aldrich, 99.9 %
N-Butilmetilamina	Aldrich, 96 %
N-Hexilmetilamina	Aldrich, 96 %
Nitrato de bismuto (III)	Aldrich, > 98 %
Nitrato de prata (I)	Aldrich, 99.999%
Nitrato de zinco (II) hexahidratado	Panreac, 98 %
O ₃ O'-Bis(2-aminopropil) polipropileno glicol- <i>block</i> - polietileno glicol- <i>block</i> -polipropileno glicol 500 (Jeffamine ED-600)	Fluka
Oleilamina (OL)	Fluka, > 70 %
Óxido de bismuto (III)	Aldrich, <10 µm, 99.9%
Óxido de trioctilfosfina (TOPO)	Fluka, > 97%
Piridina	Aldrich, p.a.
Poli (4-estireno sulfunato de sódio) (PSS)	Aldrich, p.a.
Poli (cloreto de alilamónio) (PAH)	Aldrich, p.a.
Poli (cloreto de alildimetilamónio) (PDADMAC)	Aldrich, 20 % m/m
Selénio	Aldrich, 100 mesh, 99.5%
Solução de amoníaco	Riedel-deHaën, 25 %
Tetraetoxissilano (TEOS)	Aldrich, 98 %
Tetraetóxido de titânio (IV)	Aldrich, p.a.
Oxissulfato de titânio (IV) (em solução diluída de H ₂ SO ₄)	Aldrich, 99.9%
Trietilenotetramina (teta)	Fluka, > 97 %
Triocetilfosfina (TOP)	Aldrich, > 90%

6.2 Sínteses químicas

6.2.1 Síntese dos precursores unimoleculares

Dialquilditiocarbamatos de zinco (II)

O complexo $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ foi preparado seguindo uma adaptação ao procedimento descrito na literatura para o composto $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ ^[1]. Neste caso fez-se reagir quantidades estequiométricas dos compostos $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Assim a uma solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 mol/dm³, foi adicionada uma solução de $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,2 mol/dm³. O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água e deixado a secar no excicador.

Os complexos, $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNRR}')_2]$, foram preparados seguindo o procedimento descrito na bibliografia ^[2,3]. A uma dispersão de 10 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, em etanol (50 ml), foram adicionadas 20 mmol da amina secundária (n-butilmetilamina ou dibutilamina) e 13,5 mmol de CS_2 . A mistura foi mantida sob agitação durante aproximadamente 2 horas. O sólido branco obtido foi isolado por filtração e lavado com etanol e depois guardado num excicador.

$[\text{Zn}(\text{en})_3] (\text{dte})_2$ e $[\text{Zn}(1,2\text{-dap})_3] (\text{dte})_2$

A uma solução de 0,5 mmol de $\text{Zn}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$, em acetona (30 ml), foi adicionada 0,15 mol da amina etilenodiamina ou 1,2-diaminopropano. Em ambos os casos há formação instantânea de um sólido branco que é isolado por filtração sob vácuo e lavado com acetona. Estes sólidos foram secos num excicador sob vácuo.

Dialquilditiocarbamatos de cádmio (II)

Os compostos de cádmio (II) aqui utilizados são muito tóxicos pelo que o seu manuseamento deve ser efectuado em condições rigorosas de segurança, nomeadamente em termos de protecção pessoal e eliminação de resíduos.

O complexo $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ foi preparado seguindo o procedimento descrito na literatura ^[1]. A uma solução de CdCl_2 , 0,1 mol/dm³, foi adicionada uma solução de

$\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.2 mol/dm^3 . O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água e deixado a secar no excicador.

Dialquildiselenocarbamato de cádmio (II)

O precursor $\text{Cd}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_2$ foi preparado seguindo o procedimento descrito na literatura [4]. A uma dispersão de 10 mmol de CdCl_2 em etanol (50 ml) foram adicionadas 20 mmol da amina secundária e 13.5 mmol de CSe_2 . A mistura foi mantida sob agitação durante aproximadamente 2 horas. O sólido branco obtido foi isolado por filtração e lavado com etanol e depois guardado num excicador. Devido à toxicidade e dificuldade de preparação do composto CSe_2 o precursor $\text{Cd}(\text{Se}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ foi preparado no laboratório do Professor Paul O'Brien.

$\text{Cd}[\text{N}(\text{SeP}^i(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2]_2$

A síntese do precursor $\text{Cd}[\text{N}(\text{SeP}^i(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2]_2$ seguiram-se as indicações publicadas por Woollins et al [5] tendo o composto $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2$ sido fornecido pelo grupo do Professor Paul O'Brien.

A uma solução do composto $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2$ (0.23 mmol), em CH_2Cl_2 , foram adicionadas 0.12 mmol de CdCO_3 . Esta mistura foi mantida em refluxo sob atmosfera de N_2 , durante 3 horas. Após este tempo a reacção foi dada como terminada e o seu volume reduzido a 1 ml (no rotavapor). A esta solução viscosa e incolor foi adicionado metanol obtendo-se um precipitado de cor amarelada que foi filtrado e guardado num excicador.

Dialquilditiocarbamatos de bismuto (III)

O complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ foi preparado seguindo uma adaptação do procedimento descrito na literatura [1]. A uma solução de $\text{Bi}(\text{NO})_3$, 0.3 mol/dm^3 , foi adicionada uma solução de $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.1 mol/dm^3 . O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água e deixado a secar no excicador.

A preparação dos complexos $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNRR}')_3]$ foi realizada seguindo uma adaptação do procedimento proposto na bibliografia [6]. A uma suspensão de Bi_2O_3 (6 mmol) em 20 ml de metanol, foram adicionadas com agitação, 50 mmol de CS_2 e 40 mmol da amina

secundária (n-butilmetilamina, dibutilamina ou n-hexilmetilamina). A mistura resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 19-48 horas. O precipitado amarelo resultante foi recristalizado a quente com clorofórmio e metanol, na proporção 3:1. Os precursores foram isolados por filtração e lavados com metanol. Depois de secos foram guardados num exsiccador.

[Bi(S₂CN(CH₃)ⁿ(C₆H₁₃))₃(C₁₂H₈N₂)]

A preparação deste complexo foi realizada seguindo uma adaptação do procedimento proposto na bibliografia ^[7]. A uma suspensão de Bi₂O₃ (6 mmol) em 20 ml de metanol, foram adicionadas, com agitação, 50 mmol de CS₂ e 40 mmol da amina, HN(CH₃)(C₆H₁₃). A mistura resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. O precipitado amarelo resultante, [Bi(S₂CN(CH₃)ⁿ(C₆H₁₃))₃], foi lavado com metanol e seco num exsiccador.

A uma solução de acetona (30 ml) com 0.5 mmol de [Bi(S₂CN(CH₃)ⁿ(C₆H₁₃))₃] foi adicionada uma solução em acetona (20 ml) contendo 1 mmol de 1,10-fenantrolina (C₁₂H₈N₂). Deixou-se em agitação à temperatura ambiente durante 3 horas. O sólido amarelo foi lavado com acetona e recristalizado a quente com acetona. Ocorreu formação de um sólido amarelo, {[Bi(S₂CN(CH₃)ⁿ(C₆H₁₃))₃](C₁₂H₈N₂)}, que depositou sob a forma de placas e que foi mantido num exsiccador.

Dialquilditiocarbamatos de chumbo (II)

Os compostos de chumbo (II) aqui utilizados são muito tóxicos pelo que o seu manuseamento deve ser efectuado em condições rigorosas de segurança, nomeadamente em termos de protecção pessoal e eliminação de resíduos.

O complexo [Pb(S₂CNEt₂)₂] foi preparado seguindo uma adaptação ao procedimento descrito na literatura ^[1]. Neste caso são feitas reagir quantidades estequiométricas dos compostos Na[S₂CN(CH₂CH₃)₂].3H₂O e Pb(OH)₂. Assim a uma solução de Pb(OH)₂, 0,1 mol/dm³, foi adicionada uma solução de Na[S₂CN(CH₂CH₃)₂].3H₂O, 0.2 mol/dm³. O precipitado foi recolhidos por filtração, lavado com água e deixado a secar no exsiccador.

Os complexos, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNRR}')_2]$, foram preparados seguindo o procedimento descrito na bibliografia [3,2]. A uma dispersão de 10 mmol de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ em etanol (50 ml) foram adicionadas 20 mmol da amina secundária (n-butilmetilamina ou dibutilamina) e 13.5 mmol de CS_2 . A mistura foi mantida sob agitação durante aproximadamente 2 horas. O sólido branco obtido foi isolado por filtração e lavado com etanol e depois guardado num exsiccador.

Dialquilditiocarbamatos de prata (I)

O complexo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ foi preparado seguindo uma adaptação do procedimento descrito na literatura [1]. A uma solução de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$, $0,1 \text{ mol/dm}^3$, foi adicionada uma solução de $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0,1 \text{ mol/dm}^3$. O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água e deixado a secar no exsiccador.

Dialquilditiocarbamatos de ouro (III)

O complexo $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ foi preparado seguindo uma adaptação do procedimento descrito na literatura [1]. A uma solução de AuHCl_4 , $0,1 \text{ mol/dm}^3$, foi adicionada uma solução de $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0,3 \text{ mol/dm}^3$. O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água e deixado a secar no exsiccador.

6.2.2 Síntese dos materiais usados como substratos

SiO₂

As partículas de SiO_2 foram obtidas utilizando uma adaptação do método descrito por Stöber [8]. 3.12 ml de TEOS (tetra-etil-ortossilicato, $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$) foram adicionados a 20 ml de etanol, contendo 0.24 g de água destilada. A mistura foi mantida em repouso durante 30 minutos. Após esse período foram adicionados 4 ml de DMSO e 8 ml de NH_4OH (25 %) deixando-se a solução em repouso mais 30 minutos. Findo este tempo as partículas de SiO_2 foram filtradas e lavadas abundantemente com água destilada e etanol. Estas partículas foram conservadas num exsiccador e imediatamente antes de serem

utilizadas procedeu-se à sua activação. As partículas de SiO₂ foram então tratadas termicamente a 700 °C durante 4 h e posteriormente usadas.

TiO₂ (anatase)

As partículas de anátase foram obtidas de acordo com o método descrito por Maret ^[9]. A 100 ml de etanol foi adicionado sob agitação 0.4 ml de uma solução de KCl (0.1 mol/dm³) e Ti(OC₂H₅)₄ (1.7 ml) Após 8h de reacção o sólido foi recolhido por filtração com membrana de millipore (0.25 µm) e lavado várias vezes com etanol. Para acautelar-mos que não restava nenhum precursor, Ti(OC₂H₅)₄, por reagir, lavou-se o sólido com água desionizada convertendo quantidades residuais de precursor em TiO₂. A fase cristalina *anatase* é obtida por calcinação deste sólido a 500 °C durante 4h.

Celulose/SiO₂

Na síntese do nanocompósito de celulose/SiO₂ procedeu-se à hidrólise e condensação do TEOS em presença de fibras de celulose, de acordo com o descrito na literatura ^[10]. Fibras de celulose (0.5 g) foram adicionadas a uma solução de etanol (42.5 ml), água (4.5 ml) e NH₄OH (25%, 0.75 ml) sob agitação moderada. Seguidamente adicionou-se TEOS (2.25 ml) sendo a consistência final em celulose de 1% (100x g/ml). Esta mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 24 h. As fibras nanocompósitas foram isoladas por filtração e lavadas com água destilada e posteriormente secas a 50 °C.

Celulose/TiO₂

A síntese do nanocompósito de celulose/TiO₂ baseou-se num método descrito na literatura ^[11]. Dissolveu-se o precursor de Ti(IV), TiOSO₄ xH₂SO₄ xH₂O (0.8 g), numa solução de H₂SO₄ (0.25 M). Esta solução foi colocada num banho termostatizado (T = 70 °C) e adicionaram-se as fibras de celulose (1.4 g) sendo a consistência em fibras de 1% (100x g/ml). A mistura foi mantida a 70 °C sob agitação durante 3.5 h. As fibras nanocompósitas foram colhidas por filtração e lavadas com água destilada. Foram posteriormente secas a 50 °C durante 24 h.

6.2.3 *Preparação dos nanocompósitos de sulfuretos metálicos e de seleneto de cádmio*

A uma solução, em acetona (47.5 ml), contendo 0.25 mmol do precursor dialquilditiocarbamato metálico, $M[S_2CNRR']_n$ (onde n é o estado de oxidação do metal) ou do $Cd[Se_2CNEt_2]_2$, e 0.25 g do substrato (SiO_2 , TiO_2 , celulose/ SiO_2 ou celulose/ TiO_2) foi adicionada, sob agitação magnética, 0.030 mol da amina. As suspensões foram refluxadas com agitação e sob corrente de N_2 . Após terminada a reacção deixou-se arrefecer e os sólidos obtidos foram isolados por centrifugação ou filtração (no caso dos nanocompósitos de celulose) e lavados várias vezes com acetona. Foram posteriormente secos e guardados num excicador. Devido à baixa estabilidade coloidal apresentada pelos nanocompósitos obtidos, a sua caracterização óptica foi efectuada por reflectância difusa dos pós.

6.2.4 *Síntese das nanopartículas*

CdS/TOPO e CdSe/TOPO (Método I)

A síntese das nanopartículas de CdSe e de CdS foi efectuada recorrendo ao método dos precursores unimoleculares em TOPO/TOPO de acordo com o descrito na literatura ^[1,12].

0.1 mmol dos precursores $Cd[S_2CN(C_2H_5)_2]_2$ ou $Cd[N(SeP^i(C_3H_7)_2)_2]_2$ foram dispersas em 5 ml de TOP (que se encontra e se mantém sob N_2). Estas soluções foram injectadas em TOPO (10 g, 26 mmol) que se encontrava à temperatura da reacção. A reacção foi mantida em agitação e sob N_2 durante 1 hora. Deixou-se arrefecer e as nanopartículas foram lavadas com metanol e dispersas em tolueno.

CdSe/OL, CdSe/ODA ou CdSe/TOPO (método II)

As nanopartículas de CdSe passivadas com diversos solventes e preparadas pelo método II, basearam-se num procedimento descrito na literatura ^[13]. 2 ml de TOPSe (1M), que se encontravam sob N_2 , foram injectados numa solução de oleilamina (OL), octadecilamina (ODA) ou TOPO (8 g) contendo estearato de cádmio (II) (0.2 mmol), que se encontravam à temperatura da reacção e sob N_2 . A reacção foi mantida em agitação, à temperatura da reacção, e sob N_2 durante 30 minutos e deixou-se arrefecer. As nanopartículas de CdSe

passivadas com OL, ODA ou TOPO foram lavadas com isopropanol e metanol e dispersas em THF.

CdSe/ZnS (método III)

A quantidade de precursor $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{dte})_2$ necessário para a formação de uma monocamada de ZnS sob o *núcleo* de CdSe foi estimada tendo em consideração o tamanho médio das nanopartículas de CdSe (estimado por espectroscopia de UV/vis e pela equação de Brus), ao volume total do nanocompósito considerando que se mantém esférico e aos parâmetros de rede dos semicondutores macrocristalinos CdSe e ZnS. Assim, a obtenção de nanopartículas de CdSe/ZnS foi conseguida injectando uma solução em TOP (2 ml) contendo $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{dte})_2$ (0.3 mmol) na solução das nanopartículas de CdSe em OL. A reacção ocorreu a 100 °C, sob N_2 e durante 30 minutos. As nanopartículas de CdSe/ZnS passivadas com OL foram lavadas com isopropanol e metanol e dispersas em THF.

$\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$

As nanofibras de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{SiO}_2$ foram preparadas de acordo com os métodos descritos por Monteiro et al.^[7] e Neves et al.^[14].

O composto $\{[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)^n(\text{C}_6\text{H}_{13}))_3](\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\}$ (0.2 g) foi disperso em 50 ml de etilenoglicol e colocado a reagir à temperatura de ebulição deste solvente, 198°C, sob N_2 e durante 2 horas. Após este tempo deixou-se a solução arrefecer e centrifugou-se. Obteve-se um pó cinza acastanhado que se lavou com etanol e que foi caracterizado por difracção de raio X de pós como sendo Bi_2S_3 .

Preparou-se 50 ml de uma solução $0.194 \text{ nmoldm}^{-3}$ de nanofibras de Bi_2S_3 em EtOH. Colocou-se esta solução num banho de gelo e introduziu-se nesta solução uma ponta de ultrasom. A solução esteve sujeita a ultra-sons (a 23%) durante 10 minutos para que a amostra estivesse homogénea e com as partículas de Bi_2S_3 desagregadas. Após este período adicionaram-se 3 ml de NH_4OH (29%) e 0.1 ml de TEOS. Esta solução ficou a reagir sob ultra-sons durante 2 horas. Após este tempo, a amostra foi centrifugada e lavada com etanol várias vezes, para se retirar a sílica segregada.

6.2.5 Filmes LbL

As seguintes soluções de PE foram utilizadas para preparar os filmes LbL: solução aquosa de PSS (poli-estirenosulfonado de sódio, 10^{-2} M contendo 0,5 M NaCl), solução aquosa de PDADMAC (poli (cloreto de dialildimetilamonio), 10^{-2} M contendo 0,5 M NaCl) e uma solução aquosa de PAH (poli (hidroclorato de alilamina), 10^{-2} M contendo 0.5 M de NaCl). As lamelas de vidro e de quartzo foram previamente lavadas. Para o efeito colocaram-se em metanol em ebulição, durante 30 minutos e seguidamente numa solução de H_2O_2 com algumas gotas de NH_3 em ebulição, durante 30 minutos.

Filme LbL de CdSe/TOPO

O fabrico dos filmes LbL de CdSe/TOPO seguiu o procedimento experimental que irá ser descrito. O substrato de vidro é imerso durante 5 minutos na solução de PAH, de forma a fabricar um filme orgânico de suporte. Após este tempo é lavado por imersão em água destilada e seco sob corrente de azoto. Seguidamente, o substrato contendo o filme de PE é imerso na solução de nanopartículas de CdSe/TOPO (em tolueno) durante 5 minutos. Após esse tempo é lavado por imersão em tolueno e seco sob corrente de N_2 . O espectro óptico do filme é registado. O processo até aqui descrito forma um ciclo e é repetido até se obter o número de ciclos desejado. Todos os processos de adsorção foram realizados à temperatura ambiente assim como o registo dos espectros ópticos.

Filme de CdS/TOPO e filme de Bi_2S_3/SiO_2

O fabrico dos filmes CdS/TOPO seguiu o procedimento experimental que irá ser descrito. O substrato de vidro é imerso durante 10 minutos alternadamente nas soluções de PDADMAC, PSS e PDADMAC, de forma a fabricar um filme orgânico de suporte de PE, que é lavado por imersão em água destilada e seco sob corrente de azoto. Seguidamente, o substrato contendo o filme de PE é imerso na solução de nanopartículas de CdS/TOPO (em tolueno) ou na solução aquosa de nanofibras de Bi_2S_3/SiO_2 durante 10 minutos. O filme é lavado por imersão no respectivo solvente (tolueno ou água) e seco sob corrente de N_2 . O espectro óptico do filme é registado. O processo até aqui descrito forma um ciclo e é repetido até se obter o número de ciclos desejado. Todos os processos de adsorção foram realizados à temperatura ambiente assim como o registo dos espectros ópticos.

Filme de nanopartículas de CdS /nanofibras de Bi₂S₃/SiO₂

O fabrico dos filmes LbL seguiu o procedimento experimental que irá ser descrito. O substrato de vidro é imerso durante 10 minutos alternadamente nas soluções de PDADMAC, PSS e PDADMAC, de forma a fabricar um filme orgânico de suporte de PE, que é lavado por imersão em água destilada e seco sob corrente de azoto. Seguidamente, o substrato contendo o filme de polielectrólitos é imerso na solução aquosa de nanofibras de Bi₂S₃/SiO₂ durante 10 minutos. O filme é lavado por imersão em água e seco sob corrente de N₂. O espectro óptico do filme é registado. Volta-se a formar um filme de polielectrólitos PDADMAC/PSS/PDADMAC e a lavar por imersão em água. O substrato é imerso na solução de nanopartículas de CdS/TOPO (em tolueno) durante 10 minutos. É lavado por imersão em tolueno e seco sob corrente de N₂. O espectro óptico é registado. O processo até aqui descrito forma um ciclo e é repetido até se obter o número de ciclos desejado. Todos os processos de adsorção foram realizados à temperatura ambiente assim como o registo dos espectros ópticos.

6.2.6 Preparação dos nanocompósitos de di-ureiasils

Como já referimos os métodos utilizados para a preparação dos di-ureiasils, embora com algumas diferenças, assentam num mesmo procedimento: a formação de um gel de di-ureiasils e posterior incorporação das nanopartículas.

Método A

Para a utilização deste método foi necessário fazer previamente o tratamento das nanopartículas com APS. As nanopartículas foram dispersas em 5 ml de THF e tratadas com 200 µl de APS durante 3h. Após este tempo, os precipitados formados foram isolados por centrifugação e dispersos em etanol, obtendo-se soluções opticamente limpas. Estas soluções etanólicas são as que serão usadas na preparação dos nanocompósitos híbridos.

Quantidades estequiométricas (1:2) de Jeffamine ED-600 (535 µl, 0.936 mmol) e ICPTES (465 µl, 1.87 mmol) foram colocados em agitação num balão sob N₂ durante 10 minutos. Após este período foram adicionadas as nanopartículas, pré-tratadas com APS, numa solução de etanol (800 µl). Esta mistura foi transferida para moldes de *teflon* que foram

mantidos sob atmosfera de amónia durante 2 dias. Após este período os filmes flexíveis e transparentes foram facilmente retiradas dos moldes. A quantidade de nanopartículas semicondutoras presentes no nanocompósito foi determinada por ICP (em relação ao conteúdo em Cd), para as amostras U/(CdSe/OL/APS) e U/(CdSe/ZnS/APS), como sendo 0.01% (m/m) e 0.02% (m/m).

Método B e C

Estes métodos basearam-se no anterior com ligeiras alterações. No caso do método B, quantidades estequiométricas (1:2) de Jeffamine ED-600 (535 μ l, 0.936 mmol) e ICPTES (465 μ l, 1.87 mmol) foram colocados em agitação num balão sob N₂ durante 10 minutos. Após este período foi adicionado um pequeno excesso de ICPTES (100 μ l, 0.404 mmol) e TEOS (250 μ l, 1.12 mmol) estabelecendo a relação estequiométrica Jeffamine/ICPTES/TEOS de 1:2:(1.2). Seguidamente são adicionadas as nanopartículas, numa solução de THF (800 μ l). Esta mistura é transferida para moldes de *teflon* e são mantidos sob atmosfera de amónia durante 2 dias. Após este período os filmes flexíveis e transparentes são facilmente retirados dos moldes. O método C é idêntico ao método B mas não é adicionado o alcóxido TEOS, sendo a relação estequiométrica Jeffamine/ICPTES de 1:2.

6.3 Técnicas e métodos de caracterização

6.3.1 Instrumentação

Análise elementar – A análise elementar de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre foi efectuada num Elemental Analyser Leco CHNS-932, nos laboratórios da Universidade de Aveiro.

Espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) – Os espectros de infravermelho foram registados num espectrofotómetro Matson 700 FTIR usando pastilhas de KBr. Os espectros de Raman foram registados usando um espectrofotómetro FT-Raman Bruker RFS 100S.

Espectroscopia de RMN – Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registados num espectrómetro Bruker Advance 300.

Espectroscopia de UV/vis- Os espectros de absorção de UV/vis, das amostras líquidas ou sólidas (reflectância difusa) foram registados usando um espectrofotómetro Jasco V-560 UV/VIS (190-900 nm), usando cuvetes de quartzo e o respectivo solvente como referência. Os espectros de reflectância difusa foram recolhidos usando o mesmo equipamento e MgO como referência.

Espectroscopia de fotoluminescência – Para a análise dos filmes LbL nanoestruturados utilizou-se um Sistema dispersivo SPEX 1704 com uma distância focal de 1m e rede de difracção 1220 linhas/mm, acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu. O sinal foi analisado através de um DM1B.

Para a análise das amostras híbridas de di-ureasils utilizou-se um espectrómetro de excitação dupla Fluorolog-3 Model FL3 – 2T e um espectrómetro de emissão única TRIAX 320 acoplado a um fotomultiplicador R928P. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xenon de 450 W. Os espectros de PL foram registados entre 14 K e a temperatura ambiente.

Difracção de raio X de pós (DRX)- As difracções de raio X de pós foram realizadas usando um difractómetro Philips X'Pert operando com radiação Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda=1.54178\text{\AA}$) a 40kV/50mA. As amostras sólidas foram depositadas num substrato de Si antes de analisadas.

Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) – A microscopia electrónica de varrimento (SEM) e a análise por EDS, dos sólidos, foram realizadas usando um microscópio FEG–SEM Hitachi S4100 operando a 25 kV. A preparação das amostras consistiu em depositar as amostras em substratos de vidro que posteriormente foram colados com cola de carbono a um suporte de alumínio. Dependendo de se pretender ou não a análise por EDS as amostras foram previamente revestidas com carbono (usando um evaporador de carbono).

Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) – A microscopia electrónica de transmissão (TEM) e a análise por EDS, das nanopartículas, foram realizadas num microscópio Hitachi H-9000 operando a 300 kV ou num microscópio JEOL 200CX operando a 300 kV (para as amostras de SiO₂/Ag₂S e TiO₂/Ag₂S). A preparação das amostras consistiu em colocar uma alíquota da amostra sobre uma grelha de cobre revestida com filme de carbono amorfo, deixando o solvente evaporar antes da análise.

Análise de AFM – Foi utilizado um MultiMode Scanning Probe Microscopy, com um controlador NanoScopeIIIa, no modo de contacto (tapping mode).

6.3.2 Estudo espectroscópico da decomposição do precursor [Zn(en)₃](dtc)₂ em solução

Foi preparada uma solução, em CD₃OD (15 ml), contendo 0.157 mmol do precursor [Zn(en)₃](dtc)₂ e 0.24 mmol de etilenodiamina. Esta solução foi deixada a reagir com agitação magnética e sob corrente de N₂. Aos tempos de reacção definidos retiraram-se porções da solução que após centrifugação (para retirar as partículas de ZnS em suspensão) foram analisadas por espectroscopia de RMN.

6.3.3 Fotodegradação do fenol na presença de nanocompósitos de TiO₂/Ag₂S

Devido ao equipamento necessário à realização deste trabalho ele foi concretizado em colaboração da Doutora Olinda Monteiro na faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

A fotodegradação do fenol foi efectuada num fotoreactor refrigerado da Ace Glass Incorporated. A fonte de radiação foi uma lâmpada de mercúrio (de pressão média) de 450 W (Hanovia), em que 40-48% da radiação incide na região espectral do ultravioleta.

Foram preparadas suspensões dos nanocompósitos em 100 ml de fenol (0.2 mM). Antes de se iniciar a irradiação das soluções, as suspensões foram sonicadas durante 10 minutos e agitadas magneticamente durante 20 minutos, em condições de ausência de luz. As suspensões foram então expostas à radiação e foram colectadas alíquotas para tempos de reacção distintos. As amostras recolhidas foram centrifugadas e as soluções sobrenadantes analisadas por espectroscopia electrónica.

6.4 Bibliografia

- ¹ Trindade T, O'Brien P, Zhang X, "Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach", *Chem. Mater.*, **1997**, 9: 523-530.
- ² Trindade T, "The synthesis of metal chalcogenide nanocrystallites using single molecular precursors", Tese de doutoramento, Universidade de Londres, **1996**.
- ³ Motevalli M, O'Brien P, Walsh JR, Watson IM, "Synthesis, characterization and x-ray crystal structures of asymmetric bis(dialkyldithiocarbamates) of zinc: Potential precursors for ZnS deposition", *Polyhedron*, **1996**, 15: 2801-2808.
- ⁴ Hursthouse MB, Malik MA, Motevalli M, O'Brien P, "The crystal and molecular structure of N,N-diethyldiselenocarbamatocadmium(II): Cadmium and zinc diethyldiselenocarbamates as precursors for selenides", *Polyhedron*, **1992**, 11: 45-48.
- ⁵ Cupertino D, Birdsall DJ, Slawin AMZ, Woollins JD, "The preparation and coordination chemistry of ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E}'){}^i\text{Pr}_2$ (E, E'=Se; E=Se, E'=S; E=S, E'=O; E,E'=O)", *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 290: 1-7.
- ⁶ Nomura R, Kanaya K, Matsuda H, "Preparation of bismuth sulfide thin films by solution pyrolysis of bismuth dithiocarbamate complexes", *J. Chem. Soc. Japan*, **1989**, 62: 939-941.
- ⁷ Monteiro OC, Nogueira HIS, Trindade T, Motevalli M, "Use of dialkyldithiocarbamate complexes of bismuth(III) for the preparation of nano- and micro-sized Bi_2S_3 particles and the X-ray crystal structures of $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3]$ and $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13})\}_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ ", *Chem. Mater.*, **2001**, 13: 2103-2111.
- ⁸ Stöber W, Fink A, Bohn E, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range", *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26: 62.
- ⁹ Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G, "Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO_2 particles", *Chem. Mater.*, **2004**, 16: 6-11.
- ¹⁰ Pinto RJB, Marques PAAP, Barros Timmons AM, Trindade T, Neto CP, "Novel SiO_2 /cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly", *Comp. Sci. Techn.*, in press.

¹¹ Marques PAAP, Trindade T, Pascoal Neto C, “Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method”, *Comp Sci Tech*, **2006**, 66: 1038-1044.

¹² Crouch DJ, O’Brien P, Malik MA, Skabara PJ, Wright SP, “A one-step synthesis of cadmium selenide quantum dots from a novel single source precursor”, *Chem. Commun.*, **2003**, 12: 1454-1455.

¹³ Peng ZA, Peng X, “Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123: 183-184.

¹⁴ Neves MC, Liz-Marzan LM, Trindade T, “Synthesis and assembly of SiO₂-coated Bi₂S₃ nanofibers”, *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 264: 391-395.