



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de química fundamental
Programa de pós-graduação em química

Leonardo Tadeu Boaes Mendonça

***ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO: UMA NOVA
ROTA BOTTOM UP DE SÍNTESE PARA PREPARAÇÃO DE
MATERIAIS***

Recife

2018

LEONARDO TADEU BOAES MENDONÇA

***ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO: UMA NOVA
ROTA BOTTOM UP DE SÍNTESE PARA PREPARAÇÃO DE
MATERIAIS***

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção de título Doutor em Química.

Área de concentração: Química inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB4-1790

M539a Mendonça, Leonardo Tadeu Boaes
Ablação a laser em meio líquido: uma nova rota bottom up de síntese para preparação de materiais / Leonardo Tadeu Boaes Mendonça. – 2017.
135 f. : fig., tab.

Orientador : Walter Mendes de Azevedo
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental. Recife, 2017.

1. Química Inorgânica. 2. Ablação a laser. 3. Pontos quânticos. I. Azevedo, Walter Mendes de (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-38

LEONARDO TADEU BOAES MENDONÇA

ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO: UMA NOVA ROTA BOTTOM UP DE SÍNTESE PARA PREPARAÇÃO DE MATERIAIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção de título Doutor em Química.

Aprovado em: 26/ 01 / 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Walter Mendes de Azevedo (Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Giovannia Araújo de Lima Pereira
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Marcelo Navarro
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Yeda Medeiros Bastos de Almeida
Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Beate Saegesser Santos
Centro de Ciências Farmacêuticas
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Ao professor Walter pela orientação, apoio e confiança.

Ao Departamento de Química Fundamental, pela oportunidade de fazer parte do Programa de Pós-graduação em Química.

Aos amigos de laboratório: Aluízio, Ana Cláudia, Eliete, Sérgio, Stterferson, Aldebarã e Ohanna pelas conversas e ajuda.

Aos amigos de corredor que sempre dão apoio com conversas divertidas.

A minha família pelo apoio incondicional, em especial minha esposa Grici, e meu filho, que me dão força para sempre seguir em frente.

Aos meus pais que mesmo longe não deixaram de me incentivar nessa caminhada.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Aos professores que colaboraram para minha formação durante estes quatro anos de doutorado.

Ao CETENE, DF-UFPE e UFRPE-CENAPESQ pelas medidas realizadas e que contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

À CAPES pela bolsa concedida e financiamento para apresentação de trabalhos em congressos.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê” (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Neste trabalho foi demonstrado o potencial da técnica de ablação à laser em meio líquido para síntese de diferentes materiais utilizando soluções contendo precursores (rotas *bottom up*) e um alvo de forma simples e rápida. Primeiramente, pontos quânticos de CdS, (ZnCd)S e Ag₂S/CdS foram obtidos pela ablação de um alvo de cádmio metálico em uma solução de tiosulfato de sódio, que serviu como fonte de enxofre, e 3-mercaptopropan-1,2-diol (tioglicerol) como estabilizante. As amostras de CdS apresentaram luminescência na região do amarelo indicando emissão por defeitos e partículas com 2,7 nm de tamanho confirmado pelas medidas de absorção no UV-visível, MET e DRX. Da mesma forma as amostras de ZnCdS e Ag₂S/CdS foram sintetizadas sendo que neste caso quantidades específicas de uma solução aquosa de nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂) 0,1 mol.L⁻¹ e AgNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ foram adicionados na reação, respectivamente. As amostras de ZnCdS apresentaram emissão na região do azul indicando que houve inserção de íons Zn²⁺ na rede dos nanocristais de CdS. As emissões das nanopartículas de Ag₂S/CdS indicam um *red shift* característico para a região do vermelho devido a interação das espécies de prata com o CdS. Na segunda parte do trabalho foi realizada a síntese de partículas de V₂O₅ em água (adicionando ou não peróxido de hidrogênio, H₂O₂) e, em seguida, polimerização/intercalação de polianilina no óxido obtendo assim um compósito PANI/V₂O₅. Os resultados de absorção no UV-visível e IF-TF confirmam a obtenção da polianilina na forma condutora pela presença dos sinais característicos dos polarons. Os resultados de DRX confirmam que houve a intercalação do polímero nas lamelas do óxido indicado pelo deslocamento do plano (001) de 2θ igual a 7,4° para 6,9°. Os resultados de MEV indicam morfologias diferentes para amostras de PANI/V₂O₅ de acordo com a presença ou não de H₂O₂ na síntese do V₂O₅. Para a síntese apenas em água temos morfologias do compósito PANI/V₂O₅ em forma de “folhas” apresentando vários micros de comprimento, na presença de peróxido de hidrogênio a morfologia apresenta forma fibrilar. Na terceira parte deste trabalho foi realizada a síntese do BiVO₄ por duas rotas: uma onde foi feita a ablação do Bi₂O₃ em uma solução de metavanadato de amônio e em outra onde foi feita a ablação de um alvo de vanádio metálico em uma solução de nitrato de bismuto. No primeiro caso (a) um alvo de Bi₂O₃ foi ablado em uma solução de NH₄VO₃ e HNO₃ enquanto o segundo (b) um alvo de vanádio metálico foi submetido a ablação em uma solução de Bi(NO₃)₃ e H₂O₂. Na rota (a) obteve-se uma mistura de fases

do BiVO_4 com a tetragonal do tipo zircônia predominando, indicado pelos resultados de raios-x e que após tratamento térmico foram convertidas na monoclinica Scheelita. As partículas apresentaram morfologias quase esféricas com cerca de 5 micrometros de tamanho. Na rota (b) as amostras apresentaram fase exclusivamente tetragonal juntamente com uma matriz amorfa e tamanho de partículas da ordem de centenas de micrometros.

Palavras-chaves: Ablação a laser. Pontos quânticos. V_2O_5 . Polianilina. BiVO_4

ABSTRACT

In this work, was demonstrated the potential of the laser ablation technique in liquid environment for the synthesis of different materials using solutions containing precursors (bottom-up routes) and a target in a simple and fast way. First, CdS, ZnCdS and Ag₂S/CdS quantum dots were obtained by hitting a cadmium target with pulsed laser in a sodium thiosulfate solution, which served as sulfide source, and 3-mercapto-1,2-propanediol (thioglycerol) as ligand. The CdS samples showed luminescence emission in the yellow region indicating defects emission and 2.7 nm particles size, approximately, confirmed by UV-visible absorption, TEM, and XRD. Likewise, the samples of ZnCdS and Ag₂S/CdS were synthesized with specific amounts of an aqueous solution of zinc nitrate (Zn(NO₃)₂) 0.1 mol.L⁻¹ and 0.1 mol.L⁻¹ AgNO₃ added to the reaction, respectively. The ZnCdS particles exhibited emission in the blue region indicating that Zn²⁺ ions were inserted in CdS nanocrystals framework. The emissions of the Ag₂S/CdS nanoparticles were shifted to longer wavelengths leading to emissions in the red region. In the second part of the work, was synthesized V₂O₅ particles in water (with or no addition of hydrogen peroxide, H₂O₂) and made polymerization/intercalation of polyaniline in the interlayer spacing of the oxide thus obtaining a PANI/V₂O₅ nanocomposite. The UV-Vis absorption and FT-IR confirmed that polyaniline is in the conductive form because presence of signals of polarons band. The XRD confirm that polymer is suited in interlay of the vanadium oxide lamellae characterized by displacement of the plane (001) from 2θ equal 7.4° to 6.9° in composite. SEM results indicate different morphologies for PANI/V₂O₅ samples according to the presence or no of H₂O₂ in V₂O₅ synthesis. For the synthesis only in water we have morphologies in the form of "leaves" showing a hundred microns length, on the other hand in the presence of hydrogen peroxide the morphology show fibrillar shape. In the third part of this work, the synthesis of the BiVO₄ was carried out by laser ablation of Bi₂O₃ powder dispersed in ammonium metavanadate solution and in another route through laser ablation of metal vanadium targets in bismuth nitrate solution. In the first case (a) a Bi₂O₃ target was ablated in a solution of NH₄VO₃ and HNO₃ while the second (b) a metal vanadium target was irradiated by laser in the presence of Bi(NO₃)₃ and H₂O₂ solution. In route (a) a mixture of phases of the BiVO₄ with the zircônia-tetragonal type predominating was confirmed by the results of x-rays and after heat treatment was converted in the monoclinic-scheelite. The particles had almost spherical type

morphologies about 5 microns in size. In route (b) the samples presented exclusively tetragonal phase together with an amorphous matrix and presented particle size in the order of hundreds of micrometres.

Keywords: Laser ablation. Quantum dots. V_2O_5 . Polyaniline. $BiVO_4$

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Esquema de formação do plasma no líquido durante a ablação e (b) interações provocadas durante a ablação (Fonte: Modificado de Azevedo <i>et al.</i> [8])	17
Figura 2 - Representação esquemática da câmara de deposição a laser pulsado e as etapas até a deposição no substrato(Fonte: autor próprio).....	19
Figura 3 - Representação esquemática do processo de ablação na superfície do alvo (Fonte: autor próprio).	20
Figura 4 - Produtos formados pela ablação de alvos de Fe, Ag e Au em vários solventes (Fonte: [15]).....	22
Figura 5 - Bandas de energia para (A) semiconductor macroscópico e (B) pontos quânticos e (C) níveis de energia de moléculas (Fonte: autor próprio)	23
Figura 6 - Ilustração da densidade de estados para um material bulk (3D), em confinamento em uma (2D), duas (1D) e três dimensões(0D) (Fonte: [5]).	25
Figura 7 - Variação da emissão e do <i>band gap</i> dos pontos quânticos de CdS em função do tamanho (Fonte: autor próprio).....	28
Figura 8 - Supressão das emissões por defeitos pela formação de uma casca de ZnS na superfície de CdS (Fonte: autor próprio).....	29
Figura 9 - (a) Espécies de vanádio em função da concentração de íons vanádio +5 e pH do sistema e (b) disposição lamelar do V ₂ O ₅ (Fonte: [39])	31
Figura 10 - Estrutura cristalina ortorrômbica do V ₂ O ₅ em destaque (Fonte: [42]).	31
Figura 11 - Coordenação do íon vanádio e reações via oxidação e oxalação (Fonte: [39])	32
Figura 12 - Principais polímeros condutores (Fonte: Modificado de [47]).....	33
Figura 13 - Representação dos mecanismos de condução de acordo com a dopagem e desdopagem dos polímeros condutores (Fonte: [47]).....	34
Figura 14 - Mecanismo de polimerização da polianilina (Fonte: [53]).....	36
Figura 15 - Forma desprotonada da polianilina (base esmeraldina, forma isolante) e sua protonação com HCl (sal esmeraldina, forma condutora) (Fonte: autor próprio).....	37
Figura 16 - (a) estrutura do tipo scheelita tetragonal e (b) estrutura do tipo tetragonal zircônia (Fonte: [66]).....	40
Figura 17 - Fase tetragonal-scheelita (ts-BiVO ₄) sem distorção e monoclínica-scheelita (ms-BiVO ₄) com distorção na rede (esferas violeta: Bi (+3), esferas vermelhas: O (-2)) (Fonte: [68]).....	40
Figura 18 - (a) Equipamento utilizado para a síntese e (b) esquema do processo de ablação a laser em meio líquido.....	46
Figura 19 - (a) Montagem experimental para a medida de fotoluminescência, (b) Espectrofotometro para medida de absorção no UV-visível	47
Figura 20 - (a) Espectros de absorção e (b) Plot de Tauc para as amostras sintetizadas	48
Figura 21 - Tamanho de partícula calculado pelos métodos teórico de Brus [21] e empírico de Yu [81]	50
Figura 22 - (a) Fotoluminescencia das amostras de CdS e (b) Foto das amostras sob luz visível e UV ($\lambda=365\text{nm}$)	51

Figura 23 - Relação entre largura a meia altura (FWHM, <i>Full width at half maximum</i>), intensidade máxima de luminescência e concentração tiosulfato utilizado na síntese do CdS	52
Figura 24 - Mecanismo proposto para a formação dos pontos quânticos de CdS através da hidrólise de tiosulfato	54
Figura 25 - Relação entre tamanho óptico, <i>band gap</i> e concentração de tiosulfato utilizado	55
Figura 26 - (a) Espectro de transmitância no infravermelho em janela de seleneto de zinco para amostras de CdS com concentrações de 5 e 15 mmol.L ⁻¹ de tiosulfato de sódio e (b) espectro fornecido pelo fabricante do tioglicerol (Sigma-Aldrich).....	56
Figura 27 - (a) Padrão de difração de raios-X e (b) Gráfico de Williason-Hall	57
Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e a distribuição de tamanho partículas.....	58
Figura 29 - Imagem de alta resolução de uma nanopartícula de CdS e a distância interplanar em destaque obtida por microscopia eletrônica de transmissão	59
Figura 30 - (a) Espectros de absorção no UV-visível e (b) emissão das amostras de CdS e Cd(OH) ₂ indicando um aumento de 60% pela formação da camada de hidróxido de cádmio	59
Figura 31 - Gráficos absorção e fotoluminescência das amostras de CdS dopas com íons Zn ⁺² ((a), (b) e (c)) e (d) foto das amostras sob lampada UV (365 nm).....	61
Figura 32 - (a) Relação entre a máxima intensidade de luminescência e largura a meia altura com porcentagem de íon adicionado e (b) comparação entre os espectros de absorbância das amostras dopadas e a desdopada	62
Figura 33 - Relação entre tamanho óptico e <i>band gap</i> com a quantidade de ions Zn ⁺² adicionados	63
Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de CdS dopadas com íons Zn ⁺²	63
Figura 35 - (a) Espectro de absorção das soluções após a adição de solução de nitrato de prata e (b) fotos das soluções sob luz visível e ultravioleta (365nm).....	64
Figura 36 - (a) Espectro de absorção das amostras dopadas com íons Ag ⁺ e (b) gráfico de Tauc	65
Figura 37 - <i>Band gap</i> e tamanho óptico em função da concentração de íons Ag ⁺	66
Figura 38 - (a) Espectro de emissão e (b) foto das amostras dopadas sob lâmpada UV (365 nm) (da esquerda para a direita: 0,01%, 0,03% e 0,05%)	67
Figura 39 - ((a) e (b)) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra com concentração de Ag ⁺ igual a 0,01% e (c) distribuição de tamanho	68
Figura 40 - Obtenção das nanopartículas de V ₂ O ₅ apenas em água e em presença de H ₂ O ₂	72
Figura 41 - Evolução temporal do espectro de absorção da suspensão de V ₂ O ₅ (a e c) em água e (b e d) em presença de H ₂ O ₂	75
Figura 42 - Imagens obtidas por microscopia de transmissão das amostras de V ₂ O ₅ sintetizadas em água (a) e (b) e em presença de H ₂ O ₂ (c) e (d) secas a temperatura ambiente	78
Figura 43 - Imagens obtidas das amostras de V ₂ O ₅ sintetizadas em água (a) e (b) e em presença de H ₂ O ₂ (c) e (d) secas a temperatura ambiente	79

Figura 44 - Espectros de absorvância das amostras de (a) $V_2O_5/PANI$ e (b) $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$	80
Figura 45 - Espectro de infravermelho das amostras de (a) $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ e (b) $V_2O_5/PANI$	82
Figura 46 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras de $V_2O_5/PANI$: (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV	83
Figura 47 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras de $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$: amostras I (a), II (b), III (c) e (d) IV.....	84
Figura 48 - Difratoograma dos compósitos e das partículas de V_2O_5 depositadas sobre lâmina de vidro	85
Figura 49 - Espectro Raman das amostras de V_2O_5 e compósitos formados com polianilina realizadas com comprimento de onda de 532 nm.....	87
Figura 50 - Voltametria cíclica das amostras compósito em comparação com a polianilina pura ($100mV.s^{-1}$).....	90
Figura 51 - Voltamogramas sobrepostos das amostras compósito em comparação à polianilina (taxa de varredura: $100 mV.s^{-1}$).....	91
Figura 52 - Voltamograma em diferentes velocidades de varredura (a) a (d) $V_2O_5/PANI$ e (e) a (h) $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$	93
Figura 53 - Corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para as amostras (a) $V_2O_5/PANI$ e (b) $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$	94
Figura 54 - (a) Síntese do $BiVO_4$ por ablação de Bi_2O_3 disperso em solução de NH_4VO_3 e (b) ablando um alvo metálico de vanádio em solução de nitrato de bismuto com H_2O_2	99
Figura 55 - (a) Computador para coleta de dados e (b) <i>set up</i> para medidas de espalhamento Raman	100
Figura 56 - Coloração das amostras com o tempo de ablação. Da esquerda para a direita 10, 20, 30 e 40 minutos.....	102
Figura 57 - Padrões de difração de raios-X das amostras de $BiVO_4$ em função do tempo de ablação	103
Figura 58 - Infravermelho das amostras em função do tempo de ablação e comparação com o Bi_2O_3 e NH_4VO_3 puros	104
Figura 59 - Micrografias das amostras de $BiVO_4$ obtidas por ablação em um intervalo de tempo de 40 minutos.....	105
Figura 60 - Espectro Raman das amostras em tempos diferentes de ablação e comparação com o espectro do Bi_2O_3 , NH_4VO_3 e amostra obtida apenas em agitação. 106	
Figura 61 - Comparação dos espectros antes (a e b) e depois do tratamento térmico a $500^\circ C$ por duas horas (c e d)	108
Figura 62 - Padrão de difração de raios-X após tratamento térmico das amostras obtidas com diferentes concentrações de metavanadato de amônio e ácido nítrico	109
Figura 63 - Espectro de absorção das amostras com diferentes concentrações de ácido nítrico e metavanadato de amônio (a) e (b) e os respectivos gráficos de Tauc (c) e (d)	111
Figura 64 - Espectro de emissão das amostras de $BiVO_4$ utilizando um laser com comprimento de onda de 405nm como fonte de excitação	112

Figura 65 - Espectro Raman das amostras obtidas pela rota (b) em diferentes tempos 10 e 15 minutos e diferentes concentrações 0,1 e 0,01 mol.L ⁻¹ de solução de Bi(NO ₃) ₃	113
Figura 66 - Difratoograma de raios-X das amostras sintetizadas pela rota (b)	114
Figura 67 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra BV/15/0,01	115
Figura 68 - (a) Padrão de difração de raios-X das amostras e (b) os respectivos espectros Raman após tratamento térmico	116
Figura 69 - Espectro de absorção das amostras após tratamento térmico a 500°C por duas horas.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de síntese dos pontos quânticos de CdS	45
Tabela 2 - Parâmetros de síntese dos pontos quânticos dopados	45
Tabela 3 - Valores obtidos e calculados pelos métodos de Yu e Tauc.....	50
Tabela 4 - Condições de síntese do V ₂ O ₅	71
Tabela 5 - Volume das suspensões de V ₂ O ₅ e solução de nitrato de anilina utilizadas no presente estudo.....	73
Tabela 6 - Concentrações estimadas por ICP	76
Tabela 7 - Proporção em volume das suspensões de V ₂ O ₅ e solução de nitrato de anilina	77
Tabela 8 - Modos vibracionais observados por espectroscopia Raman característicos do óxido de vanádio	87
Tabela 9 - Modos vibracionais nos espectros Raman observados para os compósitos..	88
Tabela 10 - Condições de síntese do BiVO ₄	100
Tabela 11 - Condições de síntese das amostras.....	107
Tabela 12 - Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer (nm).....	109

LISTA DE SÍMBOLOS

J	Joule
cm ²	Centímetro quadrado
nm	Nanômetro
THF	Tetrahidrofurano
eV	elétron-Volt
h	Constante de Planck
E _g	Energia do <i>band gap</i>
ε ₀	Permissividade absoluta no vácuo
ε _r	Permissividade relativa no meio
R	Raio da partícula
Φ	Rendimento quântico de emissão
MEV	Microscopia eletrônico de varredura
MET	Microscopia eletrônico de varredura
x	Eixo x
y	Eixo y
Nd:YAG	Granada de ítrio e alumínio dopado com Neodímio (<i>Neodimium-doped yttrium and aluminium garnet</i>)
μM	Micro molar
π	Ligação pí
σ	Ligação sigma
s	Spin
PIC	Polímeros intrinsecamente condutores
θ	Ângulo de Bragg
DRX	Difração de raios x

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Ablação a laser	18
2.2	Influência do meio no processo de ablação	21
2.3	Aspectos gerais sobre pontos quânticos	23
2.4	Pontos quânticos de CdS	27
2.4.1	Pontos quânticos de CdS dopados	29
2.5	Pentóxido de vanádio	30
2.6	Polímeros condutores	33
2.6.1	Polianilina	35
2.6.2	Compósitos a base de polianilina	38
2.7	Vanadato de bismuto (BiVO₄)	39
2.7.1	Métodos de síntese de vanadato de bismuto, BiVO ₄	41
3	OBJETIVOS	43
3.1	Objetivo principal	43
3.2	Objetivos específicos	43
4	SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS POR UMA VIA BOTTOM-UP UTILIZANDO A ABLAÇÃO A LASER EM LÍQUIDO...44	
4.1	Procedimento experimental	44
4.1.1	Equipamentos e Reagentes	44
4.1.2	Síntese de pontos quânticos de CdS, ZnCdS e AgCdS	44
4.1.3	Caracterização	46
4.2	Resultados e discussão	48
4.2.1	Caracterização dos pontos quânticos de CdS	48
4.2.2	Caracterização de pontos quânticos de CdS dopados com Ag ⁺ e Zn ²⁺	60
4.3	Conclusão	69
4.4	Perspectivas	70
5	OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE V₂O₅ E COMPÓSITO PANI/V₂O₅	71
5.1	Procedimento experimental	71
5.1.1	Equipamentos e reagentes	71
5.1.2	Síntese de nanopartículas de V ₂ O ₅	71
5.1.3	Preparação da solução de nitrato de anilínio	72

5.1.4	Preparação do nanocompósito V ₂ O ₅ / PANI.....	72
5.1.4	Caracterização	73
5.2	Resultados e discussão.....	75
5.3	Conclusão	95
5.4	Perspectivas.....	97
6	SÍNTESE DO SEMICONDUTOR BIVO₄ POR ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO.....	98
6.1	Procedimento experimental.....	98
6.1.1	Equipamentos e reagentes	98
6.1.2	Síntese do semicondutor BiVO ₄	98
6.1.3	Caracterização	100
6.2	Resultados e discussão.....	102
6.3	Conclusão	119
6.4	Perspectivas.....	120
	REFERENCIAS.....	121
	APÊNDICIE A – TRABALHOS PUBLICADOS.....	135

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia há tempos desponta como uma ferramenta promissora para o desenvolvimento de materiais com propriedades ainda pouco exploradas. Como exemplo podemos citar na área de biomedicina o uso de nanopartículas metálicas como agentes antitumorais [1,2], como marcadores luminescentes para a elucidação de mecanismos celulares [3] e revestimentos microbicidas para prevenir a proliferação de microrganismos patogênicos [4]. Por outro lado, na eletrônica, dispositivos LED com intensidade cada vez maiores têm sido desenvolvidos utilizando nanopartículas semicondutoras tais como CdS, ZnS, CdSe e CdTe que exibem fotoluminescência em diversos comprimentos de onda dependendo do seu tamanho [5]. Ao mesmo tempo em que se buscam novos materiais, pesquisas também têm sido desenvolvidas com o intuito de diminuir custos e tempo de síntese, melhorar suas propriedades e permitir maior controle das propriedades desejadas. Diante da grande busca por novos materiais, várias técnicas experimentais foram desenvolvidas/aperfeiçoadas tais como: ultrassom, solvotermal, eletroquímica e ablação a laser para a obtenção de nano/microestruturas com características específicas, baixo consumo de reagentes e energia. Dentre estas técnicas a ablação a laser mostra-se bastante promissora em parte devido ao fato da utilização de luz coerente de alta intensidade como fonte de excitação que pode variar desde a região do infravermelho ao ultravioleta. O princípio da ablação consiste da interação de um pulso intenso de luz com a superfície do material cujo resultado consiste na evaporação da superfície do alvo, formando uma pluma de íons, aglomerados, átomos e elétrons que se expandem em um determinado meio (líquido, gasoso ou vácuo). Essas espécies altamente reativas se reestruturam de tal modo a formar materiais com características semelhantes do alvo ou reage com o meio para formar estruturas mais complexas. Inicialmente a utilização da ablação laser em meio líquido tinha como objetivo obter nanopartículas a partir de um material *bulk* em vários solventes, rota denominada de “*top-down*” que basicamente consiste na diminuição do tamanho do material macroscópico. Entretanto as partículas geradas geralmente não apresentavam homogeneidade de tamanho e tinham pouca estabilidade. Para contornar este problema, rotas que utilizam reagentes dispersos em solução durante a ablação a laser estão sendo cada vez mais estudadas. Neste tipo de rota os precursores são ativados durante a ablação para reagirem com as espécies ejetadas do alvo além de estarem submetidas às condições de alta pressão e temperatura devido ao processo de ablação (Figura 1 (a) e (b)) [6–8]. Além disso, o próprio solvente interage

com o laser gerando espécies intermediárias que podem reagir com o alvo ou ainda o produto formado pode também interagir com o pulso levando a uma subsequente reação ou sua fragmentação.

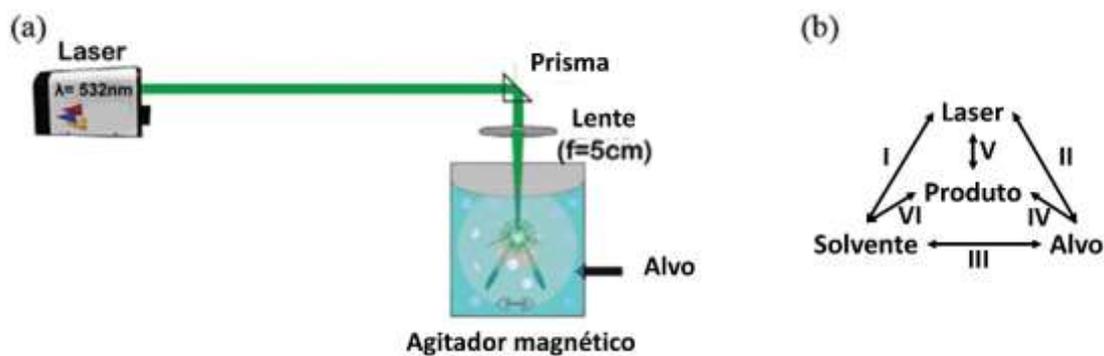


Figura 1 - (a) Esquema de formação do plasma no líquido durante a ablação e (b) interações provocadas durante a ablação (Fonte: Modificado de Azevedo *et al.* [8])

Diante desta nova perspectiva sobre a técnica, este trabalho tem como objetivo estudar a técnica de ablação a laser em meio líquido, e utilizar rota alternativa para a preparação de materiais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Ablação a laser

O fenômeno ablação a laser consiste em arrancar material da superfície de um alvo pela ação de um pulso laser de alta energia. Inicialmente este princípio foi utilizado para a deposição de materiais em substratos específicos em uma câmara de alto vácuo (*PLD, Pulsed Laser deposition*). Neste processo, o alvo e o substrato são posicionados de tal modo que um fique de frente para o outro e o pulso do laser incide a um ângulo de aproximadamente 45° em relação ao alvo (Figura 2) [9]. Desta forma tem-se a formação de uma pluma constituída pelo material ejetado do alvo que se propaga em direção ao substrato formando o filme, sendo que neste caso ocorre apenas transferência de material. A técnica de PLD oferece várias vantagens sobre outras técnicas de deposição como por exemplo filmes com baixa rugosidade, capacidade de depositar em substratos flexíveis e obtenção de filmes com alta pureza. Normalmente utilizam-se laser de gases nobres (KrF, XeCl, XeF entre outros) denominados de *excimers* (abreviação para dímeros excitados, *excited dimers*) com comprimento de onda na região do ultravioleta pois permite a formação de uma pluma composta principalmente por espécies de baixo peso molar (atômicas e diatômicas) promovendo um crescimento de filme bastante homogêneo. Além disso, esta técnica permite o crescimento de filmes poliméricos através da ablação de um alvo constituído por um solvente de baixa pressão de vapor que serve como matriz e o polímero como a fase a ser depositado [10] diferentemente de outras técnicas cujo princípio de operação levaria a degradação do polímero.

Na década de 80, foi descoberta a possibilidade de obtenção de compostos por meio da ablação, com características incomuns através do trabalho pioneiro de Patil e colaboradores. Neste trabalho foi feito a irradiação de um feixe laser sobre uma superfície de um alvo de ferro metálico imerso em água [11] onde observou-se a formação de óxido de ferro (FeO) metaestável. Desde então o número de trabalhos utilizando a ablação a laser como uma maneira de sintetizar materiais funcionais em meio líquido tem crescido consideravelmente. Materiais de difícil obtenção como nitretos [12], carbetos [13] e silicetos [14] foram obtidos por ablação a laser em meio líquido por uma via *bottom-up* demonstrando a versatilidade da técnica. No entanto, poucos trabalhos têm sido

desenvolvidos com relação a formação de compostos mais complexos *in situ* durante o processo de ablação.

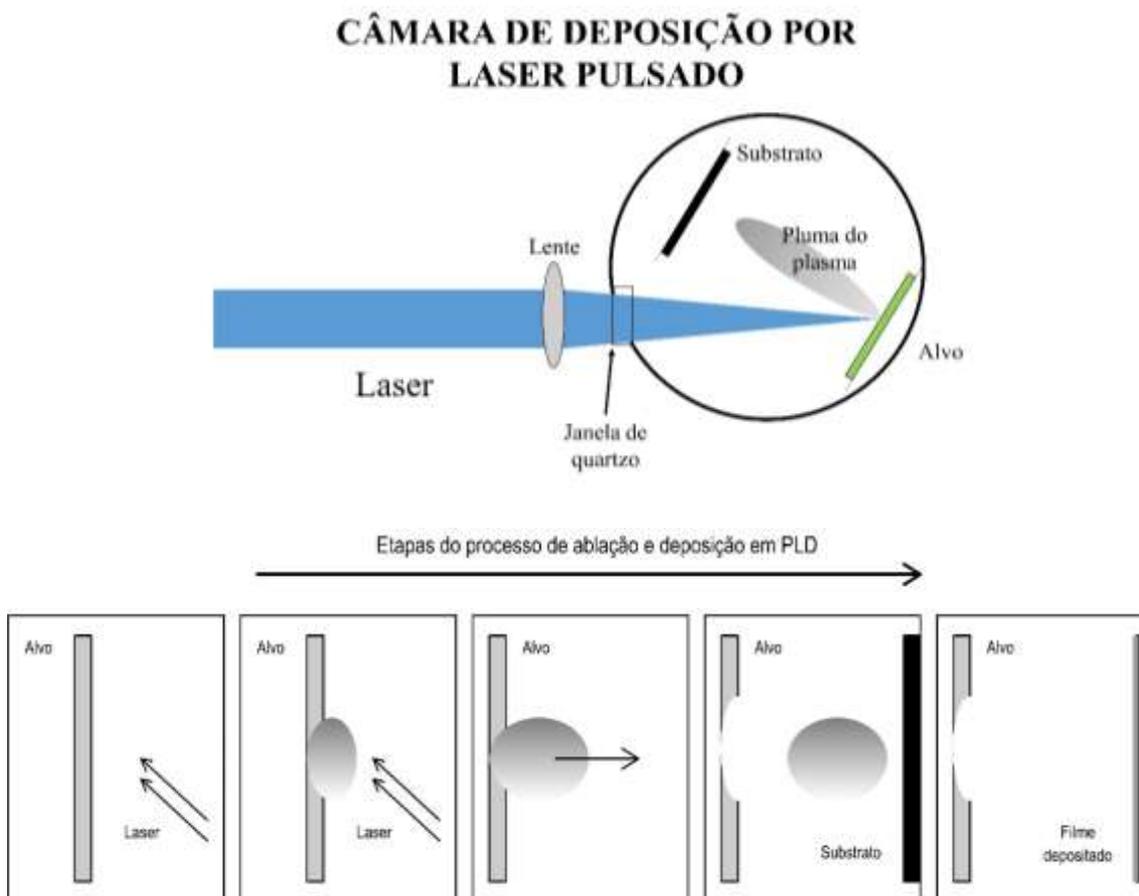


Figura 2 - Representação esquemática da câmara de deposição a laser pulsado e as etapas até a deposição no substrato (Fonte: autor próprio)

A principal diferença entre a ablação a laser a vácuo e em meio líquido está no confinamento da pluma de plasma formada. Enquanto que em ambiente sob baixa pressão não há impedimento para expansão da pluma, em ambiente líquido a pluma é altamente confinada, o que altera a dinâmica de formação de espécies na pluma, além de levar a dissipação de energia na forma de bolhas de cavitação no meio (Figura 3). O plasma formado durante a ablação em meio líquido é composto por espécies constituintes do alvo e também das espécies constituintes do ambiente líquido utilizado, que poderá interagir entre si podendo levar a um novo produto. Nestas condições de confinamento causadas em meio líquido a temperatura pode atingir valores na faixa de 2000-3000 K e pressões na ordem de GPa [15], ou seja, condições extremas que são impossíveis de se alcançar com técnicas de síntese convencionais. Além disso, observa-se durante o processo de ablação a geração de bolhas de cavitação que se propagam pelo volume do líquido,

colapsando e levando a um maior número de colisões entre o material ejetado e as espécies presentes no líquido além de promover a criação de espécies radiculares no meio devido à quantidade de energia liberada.

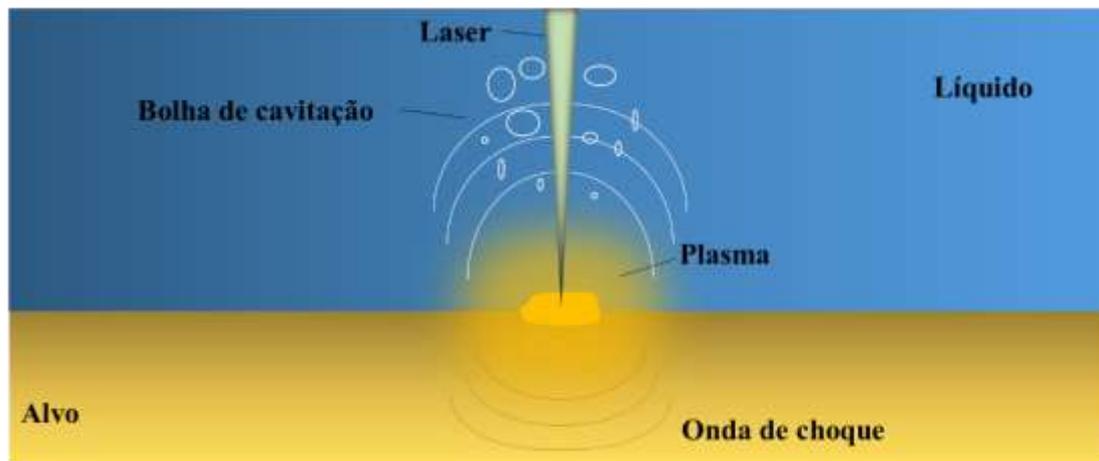


Figura 3 - Representação esquemática do processo de ablação na superfície do alvo em meio líquido (Fonte: autor próprio)

Mais especificamente, a dinâmica do processo de ablação depende do comprimento de onda utilizado, fluência (energia por unidade de área, J/cm^2), duração do pulso, intervalo entre pulso e potência. Todos esses parâmetros influenciam consideravelmente as propriedades dos materiais. Como exemplo, lasers com duração de pulso na escala de nanossegundos basicamente destaca material do alvo por aquecimento através de mecanismos de ablação térmica (vaporização, fusão e ejeção de material fundido) que são favorecidos em detrimento dos mecanismos de fotoionização. No entanto, mesmo tendo mecanismos que propiciem a ejeção e formação de partículas maiores, a utilização de laser de nanossegundo produz partículas menores que lasers em regime de femto e picossegundo, que são governados por mecanismos de ablação fotoionizantes [16]. Isso é justificado pelo efeito de blindagem causada pela pluma do plasma que interage com o pulso que ainda está incidindo no alvo. Assim, ocorre uma maior vaporização da pluma diminuindo o tamanho do material constituinte, diferentemente do que ocorrem em lasers de pulsos ultracurtos onde a ejeção do material acontece muito tempo depois da incidência do pulso, sem a ocorrência de interação da pluma com o laser.

Comprimentos de onda diferentes também são responsáveis pela obtenção de materiais com estruturas distintas. Nichols e colaboradores mostraram que a utilização de lasers com comprimento de onda no infravermelho (1064 nm) e ultravioleta (355 nm)

levam a resultados opostos para um alvo de platina imerso em água [17,18]. Analisando a superfície logo após a ablação observou-se crateras formadas quando irradiadas com laser no infravermelho, enquanto que superfícies com erosões homogêneas foram geradas com a utilização de laser com comprimento de onda no ultravioleta. Estas observações foram interpretadas de acordo com a capacidade dos alvos absorverem radiação com comprimento de ondas mais curtos e assim diminuírem o efeito de ablação térmica do alvo gerando partículas menores e mais íons. Essa maior capacidade de absorção tende a gerar espécies mais reativas na pluma que por sua vez podem gerar subprodutos no processo.

A energia do pulso basicamente tem influência na formação de um maior número de espécies removidas do alvo. Observa-se experimentalmente que a quantidade de partículas geradas aumenta quase linearmente com o aumento da energia de pulso, basicamente sem alterar estruturalmente a espécie que sofre ablação, além de promover um deslocamento no tamanho médio na distribuição para partículas maiores devido à maior concentração de espécies no meio, que por sua vez pode levar à uma maior taxa de crescimento [19].

2.2 Influência do meio no processo de ablação

Além dos parâmetros inerentes ao processo de ablação, como comprimento de onda, largura e energia de pulso, há também a influência que o meio exerce no material ejetado durante a ablação. Sejam as modificações estruturais ou químicas, o meio é de extrema importância para conseguir formar nanomateriais com as propriedades desejadas. Por exemplo, a obtenção de nanopartículas metálicas de estruturas e morfologias diversificadas dependem fortemente do meio. Na Figura 4 é possível observar a influência que vários solventes têm nas nanopartículas metálicas formadas. Nela pode-se observar que dependendo do solvente formam-se estruturas híbridas por uma única etapa (*single step*) com propriedades distintas das fases isoladas. Por exemplo, tem-se a formação de carbetos quando se utiliza um solvente rico em carbono, no caso tolueno, e ferro como material alvo. Já quando se utiliza o THF (tetrahydrofurano) como solvente e o ferro metálico como alvo ocorre a formação majoritária de estruturas do tipo caroço-casca (*core-shell*) formada por ferro metálico (caroço) e óxido de ferro, Fe_3O_4 , (casca).

← ΔV →	Solvente →							
		H ₂ O	Etanol	Acetonitrila	DMF	THF	DMSO	Tolueno
Au								
		<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au</i>	<i>Metal Au/ Graphite</i>
Ag								
		<i>Metal Ag/ Oxide AgO</i>	<i>Metal Ag</i>	<i>Metal Ag</i>	<i>Metal Ag</i>	<i>Metal Ag/ Carbon</i>	<i>Metal Ag/ Carbon</i>	<i>Metal Ag/ Graphite</i>
Fe								
		<i>Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe(OOH)₂</i>	<i>Fe₃O₄, FeC₃</i>	<i>Fe₃O₄, Carbon</i>	<i>Fe₃O₄, Carbon</i>	<i>Metal Fe/ Fe₃O₄</i>	<i>Metal Fe/ Carbon</i>	<i>Fe-Carbide/ Graphite</i>

Figura 4 - Produtos formados pela ablação de alvos de Fe, Ag e Au em vários solventes (Fonte: [15])

Não só o solvente, mas o soluto inserido no meio reacional leva à formação de estruturas com características peculiares. A mistura de etanol e água pode levar ao aumento da viscosidade do meio alterando a dinâmica das bolhas de cavitação formadas e favorecendo, por exemplo, o desenvolvimento de estruturas ocas onde as bolhas funcionam como “*template*”. Isso é justificado pelo maior tempo de vida das bolhas de cavitação em um sistema com maior viscosidade permitindo uma aglomeração do material ejetado na sua periferia.

Outro exemplo consiste na adição de íons, como cloreto (Cl⁻) e hidroxila (OH⁻), que formam ligações com os átomos terminais das nanopartículas, principalmente metálicas, melhorando sua estabilidade em água [20]. Isso ocorre devido ao aumento na concentração de cargas no meio que criam um revestimento eletrostático impedindo a aglomeração por um longo tempo além de levar à diminuição no tamanho das nanopartículas pois limitam a taxa de crescimento.

2.3 Aspectos gerais sobre pontos quânticos

Materiais nanoestruturados têm sido largamente aplicados nas mais variadas áreas desde a biomedicina com a utilização de semicondutores nanocristalinos luminescentes como marcadores celulares até dispositivos optoeletrônicos (LED, diodos emissores de luz e lasers) com alta eficiência de emissão. Os nanocristais semicondutores se destacam devido à suas propriedades ópticas que diferem do respectivo material em escala macroscópica, tais como alta eficiência de emissão e por apresentarem uma maior fotoestabilidade do que compostos orgânicos luminescentes usados na área biomédica.

Quantum dots ou pontos quânticos são materiais semicondutores, que em escala nanométrica tem suas propriedades elétricas e ópticas drasticamente modificadas. A principal evidência do efeito sofrido por estas pequenas partículas é o aumento na energia do *band gap* característico do material para regiões de comprimento de onda mais baixo (Figura 5). Como exemplo o CdS, sulfeto de cádmio, pode ter seu *band gap* ajustado entre 2,4 a 4,0 eV de acordo com seu tamanho, conseqüentemente isto faz com que o CdS emita luz em diferentes regiões do espectro visível. Estas alterações começam a ser percebidas quando o seu tamanho fica próximo ou abaixo do raio de Bohr característico, e para alguns materiais essas dimensões podem estar abaixo de 10 nm. Além do aumento no valor do *band gap*, os níveis de energia das bandas de condução e de valência dos nanocristais semicondutores tendem a ficar discretos, mas com configuração eletrônica situada entre as moléculas e o bulk.

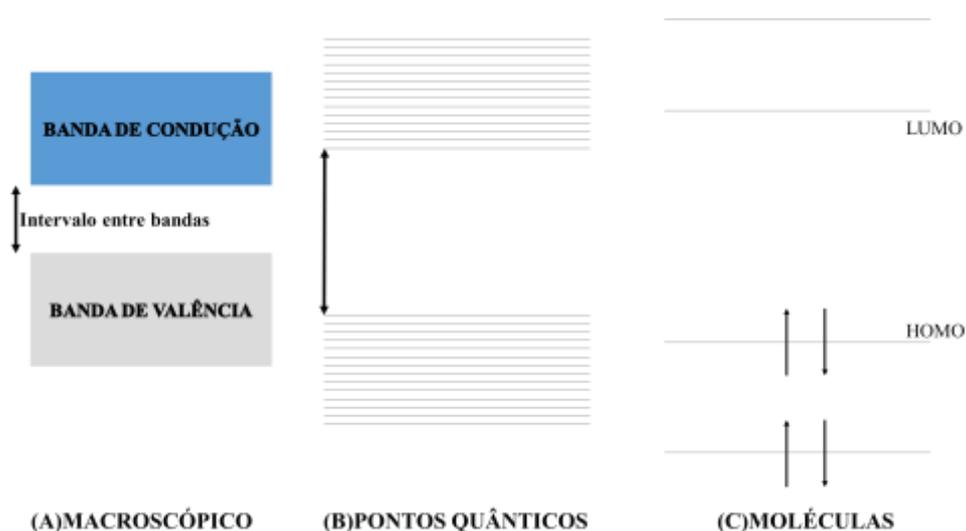


Figura 5 - Bandas de energia para (A) semicondutor macroscópico e (B) semicondutores nanocristalinos e (C) níveis de energia de moléculas (Fonte: autor próprio)

Este fenômeno é conhecido comumente como confinamento quântico podendo acontecer em uma das 3 dimensões, como mostrado na Figura 6 e pode ser explicado considerando os elétrons confinados em um poço potencial de paredes infinitas, semelhante ao modelo de partícula na caixa [21]. A medida que o tamanho da caixa diminui ocorre uma maior separação dos níveis de energia disponíveis a serem ocupados, ou a densidade de estados de um sistema (DOS, *Density of states*), o qual pode ser entendido como o número de níveis de energia por unidade de volume por unidade de energia. Para o semicondutor macroscópico os portadores de carga possuem mobilidade nas três dimensões do material sem sofrer impedimento em qualquer direção, desta forma eles são considerados como partículas 3D. Quando o material possui uma limitação imposta em apenas uma dimensão então os portadores de carga terão mobilidade nas outras duas dimensões disponíveis e serão denominados de sistemas 2D. Exemplos deste tipo são os filmes finos de materiais semicondutores cujo os portadores de cargas são confinados na superfície. Por sua vez, se o material apresentar confinamento em duas dimensões, então os portadores de carga terão apenas uma dimensão para se moverem e serão denominados de sistemas 1D; o principal representante deste grupo são os nanotubos de carbono. Para materiais que possuem limitação nas três dimensões, os portadores de carga serão confinados em um volume muito pequeno levando a formação de éxcitons (par elétron-buraco confinados e atraídos por força coulômbica) entre a banda de condução e valência; estas partículas são denominadas de 0D, ou pontos quânticos. Nos sistemas 0D, durante a relaxação para o estado fundamental ocorre emissão de radiação, denominada de emissão excitônica, que pode ir do ultravioleta, passando pela região do visível até a região do infravermelho dependendo do tipo de material, do seu tamanho na estrutura cristalina do material que interferem na eficiência de emissão de luz e comprimento de onda de emissão.

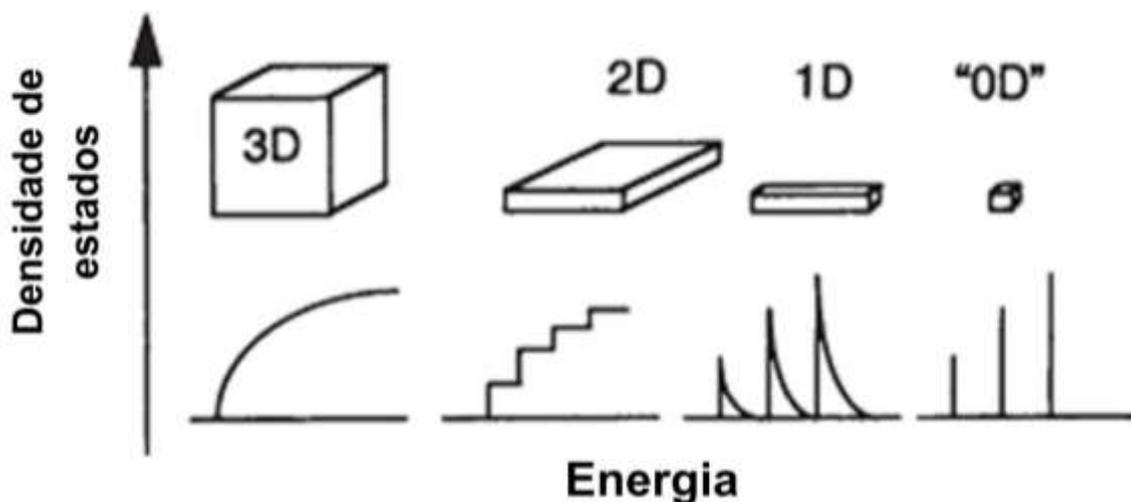


Figura 6 - Ilustração da densidade de estados para um material bulk (3D), em confinamento em uma (2D), duas (1D) e três dimensões (0D) (Fonte: [5])

Usando os fundamentos da mecânica quântica e resolução da equação de Schrödinger, Brus [21] encontrou a relação para estimar o *band gap* do semiconductor em função do seu tamanho. Esta aproximação ficou conhecida como aproximação da massa efetiva (EMA) e é composto por três termos: a energia do *band gap* do semiconductor macroscópico no vácuo (E_{bulk}), a contribuição positiva devido ao efeito de confinamento e proporcional a $1/R^2$ e uma contribuição negativa devido à atração coulombica e proporcional a $1/R$ entre o par elétron-buraco como mostrado na Equação 1.

$$E_g = E_{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

E_g é o valor do *band gap* do nanocristal;

E_{bulk} é o valor do *band gap* do semiconductor macrocristalino;

\hbar é a constante de Planck;

R é o raio da partícula;

m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e buraco, respectivamente;

ϵ_r é a permissividade relativa do meio;

ϵ_0 é a permissividade absoluta no vácuo;

e é a carga elementar do elétron.

Essa aproximação tem suas limitações pois nanocristais extremamente pequenos possuem elétrons e buracos com massas consideravelmente diferentes e começam a desviar dos valores utilizados para partículas em confinamento moderado e fraco e este desvio é mais acentuadamente observado em partículas menores que 4 nm.

Nanopartículas semicondutoras 0D são mais reconhecidas pelos representantes da família II-VI onde estão inseridos os calcogenetos de cádmio CdX (X=S, Se e Te), por exemplo, e são materiais que apresentam alto rendimento quântico de emissão (Φ) (rendimento quântico é razão entre fótons absorvidos e fótons emitidos por um determinado material) em quase toda a região do visível. Além destes, os dos grupos IV-VI (PbSe) e III-V (GaAs, InP) também são bastante estudados e aplicados em diversas áreas tecnológicas principalmente em dispositivos tais como lasers e células solares. O primeiro grupo é mais comumente sintetizado na forma de colóides que são bastante estáveis em meio aquoso ou orgânico. O segundo e o terceiro grupo são obtidos por meios físicos como fotolitografia, epitaxia de feixe molecular (MBE, *molecular beam epitaxy*) e por deposição de camada atômica (ALD, *atomic layer deposition*).

No caso de pontos quânticos semicondutores II-VI as rotas sintéticas para sua obtenção com tamanho controlado e alta eficiência quântica de emissão são feitos com a utilização de precursores organometálicos (trimetil cádmio $\text{Cd}(\text{CH}_3)_3$, seleneto e telureto de fosfina ou sulfeto de bistrimetilsilil como fontes de calcogenetos) e solventes altamente coordenantes e com elevado ponto de ebulição (mistura de trioctilfosfina e óxido de trioctilfosfina, TOP/TOPO) que propiciam uma distribuição de tamanhos finais de nanocristais bastante estreita, condição desejável para ajustar controladamente as banda de absorção e emissão dos pontos quânticos. Esta rota, conhecida como injeção a quente (*Hot-injection*), consiste em adicionar rapidamente os precursores metálicos e de calcogenetos no solvente coordenante a temperaturas relativamente altas (150-250 °C) de tal maneira que forme o maior número de núcleos de mesmo tamanho crítico, consumindo todos os precursores e favorecendo o crescimento da maneira mais homogênea possível. De acordo com o tempo de aquecimento na etapa de crescimento das nanopartículas é possível obter tamanhos diferentes resultando em emissões em diferentes regiões do

espectro eletromagnético [22]. Assim tempos prolongados de crescimento a altas temperaturas formarão partículas com maior diâmetro e emissões em regiões de baixa energia ou comprimento de onda mais alto.

Apesar de ser uma rota bem estabelecida as nanopartículas geradas são inviáveis para aplicação biomédica devido à incompatibilidade ao meio fisiológico. Como alternativa, a troca de estabilizantes é comumente feita para permitir a compatibilidade em meio aquoso e assim facilitar a aplicação como marcadores luminescentes para a observação de atividades celulares, por exemplo [23].

Rotas de síntese em meio aquoso já são bem estabelecidas e permitem a utilização de reagentes menos tóxicos e pirofóricos comumente utilizados em rotas orgânicas. A síntese em meio aquoso utiliza ligantes e surfactantes solúveis em água que funcionalizam a superfície dos nanocristais promovendo estabilidade, evitando aglomeração e precipitação. Entre os ligantes, os mais utilizados são os derivados de mercaptanos, R-SH, onde R podem ser cadeias carboxiladas ou hidroxiladas que desprotonadas fornecem uma carga elétrica superficial líquida responsável pela alta estabilidade em água [24,25]. Além destes, ligantes aminados também são utilizados e geralmente promovem um aumento na fotoluminescência dos pontos quânticos produzidos.

Apesar das rotas em meio aquoso serem vantajosas por utilizar precursores menos tóxicos, os nanocristais produzidos apresentam rendimento quântico de emissão mais baixos que os produzidos em meio orgânico. Isto é consequência da temperatura utilizada durante a síntese não ser elevada o suficiente para permitir uma cristalização adequada dos nanocristais, diferentemente do que ocorre nas sínteses em meio orgânico onde se utiliza solventes de alto ponto de ebulição, sendo assim, vários estudos têm sido desenvolvidos para superar esta dificuldade.

2.4 Pontos quânticos de CdS

Sulfeto de cádmio é um semicondutor do tipo-n muito utilizado como fotodetector, em células fotovoltaicas, em fotocatalise e diodos emissores de luz (LED), principalmente na forma de filme fino [26]. Possui um *band gap* direto de aproximadamente 2,4 eV cuja banda de absorção encontra-se na faixa do visível (515 nm) em escala macroscópica, possui um raio de bohr relativamente pequeno ($R_b = 3,0$ nm) e pode se organizar em duas

estruturas cristalinas: a blenda de zinco (cúbica) e wurtzita (hexagonal). O efeito de confinamento quântico leva ao aparecimento de emissões no violeta, azul e no verde originados por recombinação do par elétron-buraco (Figura 7), acima do raio de Bohr as emissões são unicamente por defeitos. Em comparação aos teluretos e selenetos possui alta estabilidade foto oxidativa, pois telúrio e selênio na forma aniônica são elementos volumosos com um maior caráter metálico e tendem a se oxidar com mais facilidade. Outra característica importante do CdS macroscópico é a presença de defeitos intrínsecos de natureza variada, como: *twinning*, *stack fault* (falhas de empilhamento), defeitos do tipo vacâncias de sulfeto e cádmio intersticial e contornos de grão que afetam fortemente suas propriedades ópticas [26,27] e são mais pronunciados quando sintetizados em meio aquoso. No entanto, em escala nanométrica os defeitos mais importantes são os superficiais devido a maior razão área/volume dos nanocristais e são originados devido a adsorção de diversas espécies através das ligações terminais.

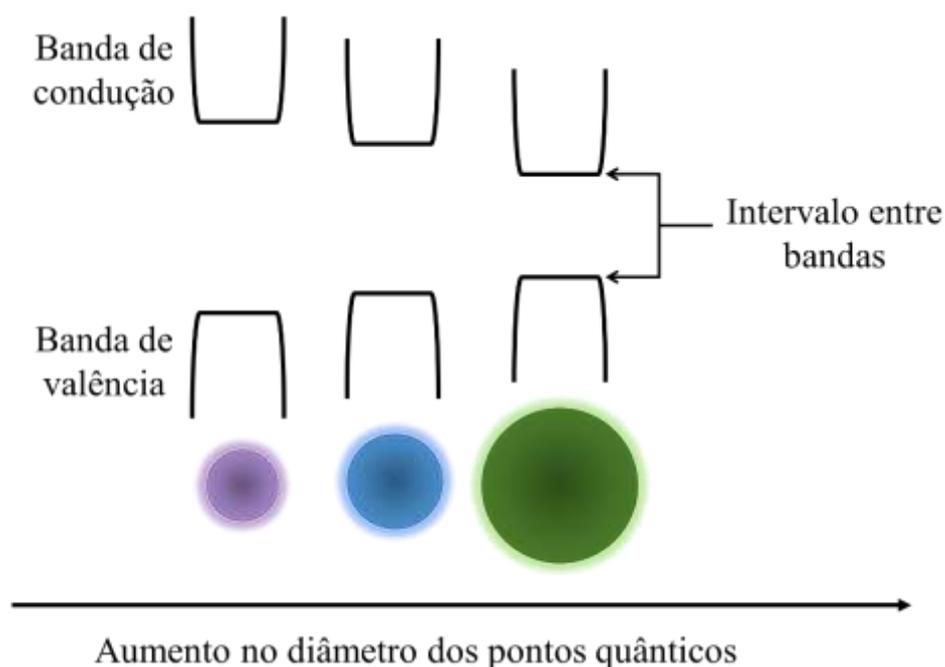


Figura 7 - Variação da emissão e do *band gap* dos pontos quânticos de CdS em função do tamanho (Fonte: autor próprio)

Observando a literatura, notou-se que existem várias maneiras para a obtenção de nanopartículas de CdS: redução fotoquímica de tiosulfato em água [28], síntese solvotérmica utilizando etilenoglicol como solvente [29], microemulsão assistida por ultrassom [30,31], precipitação seletiva com auxílio de surfactantes [32] e ablação a laser de um alvo de CdS [33] são apenas alguns dos métodos utilizados. No entanto, algumas

destas rotas são realizadas em meio orgânico, dificultando sua aplicação e sendo necessário a troca de estabilizante. E em outras rotas os nanocristais produzidos apresentam heterogeneidade no tamanho e na morfologia que prejudicam suas propriedades óticas.

2.4.1 Pontos quânticos de CdS dopados

Em alguns casos a dopagem dos nanocristais de CdS são realizadas para intensificar ou modificar suas propriedades óticas e elétricas, tais como aumento na intensidade e deslocamento no comprimento de onda de emissão. Entre os elementos mais utilizados para a dopagem estão o zinco (Zn) [34], cobre (Cu) [35], manganês (Mn) [36] e prata (Ag) [37]. Estes elementos ou se incorporam na rede do CdS, por possuírem mesmo tamanho e carga similar, formando um composto bimetálico sem causar distorção na estrutura cristalina inserindo níveis de energia de maneira controlada (processo de dopagem) ou na forma de uma estrutura do tipo caroço/casca (*core/shell*) cujo revestimento inorgânico da superfície do nanocristal impede que elétrons relaxem para os níveis gerados por defeitos, aumentando assim o número de recombinações radiativas diretas (Figura 8) e diminuindo as perdas na forma de decaimento não radiativo.

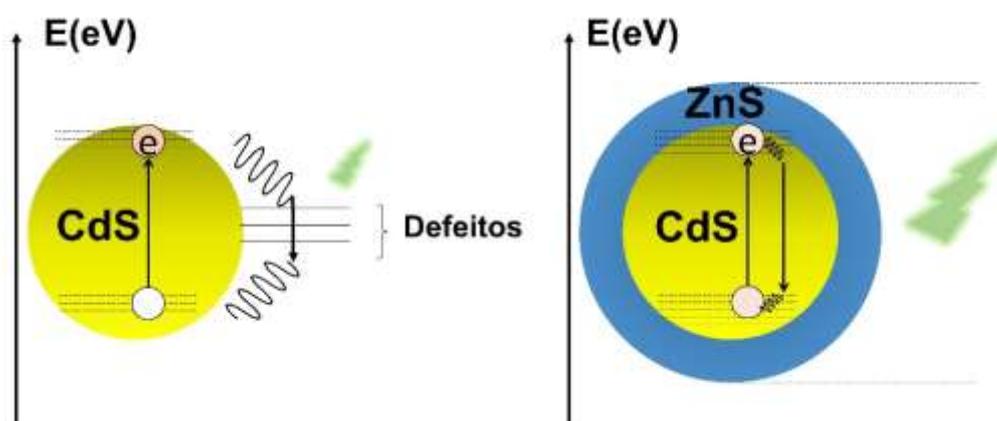


Figura 8 - Supressão das emissões por defeitos pela formação de uma casca de ZnS na superfície de CdS. (Fonte: autor próprio)

Dependendo da configuração energética do metal inserido na rede cristalina pode haver um deslocamento para comprimentos de onda de mais alta ou mais baixa energia. Por exemplo, prata e cobre, tendem a causar um deslocamento batocrômico (para regiões de mais baixa energia) quando são inseridos na rede do CdS, pois estes inserem níveis de energia entre a banda de condução e valência do sulfeto de cádmio. Além disso, pode

ocorrer o aparecimento de vários níveis de emissão devido às configurações da camada externa dos metais de transição levando a várias transições. Este último efeito é melhor exemplificado quando se adiciona íons manganês na rede do CdS devido à disponibilidade de níveis de energia dos seus orbitais d (transição ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$) na região entre bandas [38] que também dependem dos sítios de coordenação ocupados provocando o desdobramento do espectro de emissão em várias regiões do espectro visível. Por exemplo, quando o íon manganês (Mn^{2+}) ocupa sítios catiônicos tetraédricos não distorcidos ocorre caracteristicamente emissão na região do amarelo. No entanto, se o íon ocupa sítios octaédricos ou tetraédricos distorcidos observa-se emissão na região do vermelho. Por outro lado, a adição de íons zinco na rede do CdS causa um deslocamento hipsocrômico (para regiões de mais alta energia), pois possui níveis de energia mais altos que o *band gap* do CdS promovendo diminuição considerável no número de decaimentos não radioativos.

2.5 Pentóxido de vanádio

Compostos à base de vanádio possuem grande aplicabilidade principalmente na área de catálise devido à natureza química do íon vanádio que exhibe estados de oxidação que vão de +2 até +5 e grande variabilidade nas geometrias de coordenação com os átomos de oxigênio e moléculas vizinhas sendo assim um poderoso agente oxidante. Essa variabilidade depende principalmente da concentração de espécies de vanádio e do pH do meio como pode ser visto na Figura 9 (a) [39]. Nela pode-se observar que em condições muito alcalinas (acima de 13) tem-se exclusivamente a espécie ortovanadato (VO_4^{3-}) e em condições ácidas as principais espécies presentes são V_2O_5 , $V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$ e VO_2^+ dependendo da concentração do V (V) sendo que em baixas concentrações e pH abaixo de três há predominância da espécie VO_2^+ . Para pH's entre 3,6 e 5,9 com concentrações acima de 10^{-4} mol.L⁻¹, aproximadamente, o principal composto presente é a $V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$. Outra característica interessante é que a maioria dos óxidos de vanádio possui organização estrutural lamelar (cadeias de pirâmides de base quadrada compartilhando arestas) permitindo a intercalação de um grande número de moléculas hospedeiras e íons. Esta propriedade é explorada para o acúmulo de carga em baterias eletrolíticas e como sítios de reações oxidativas.

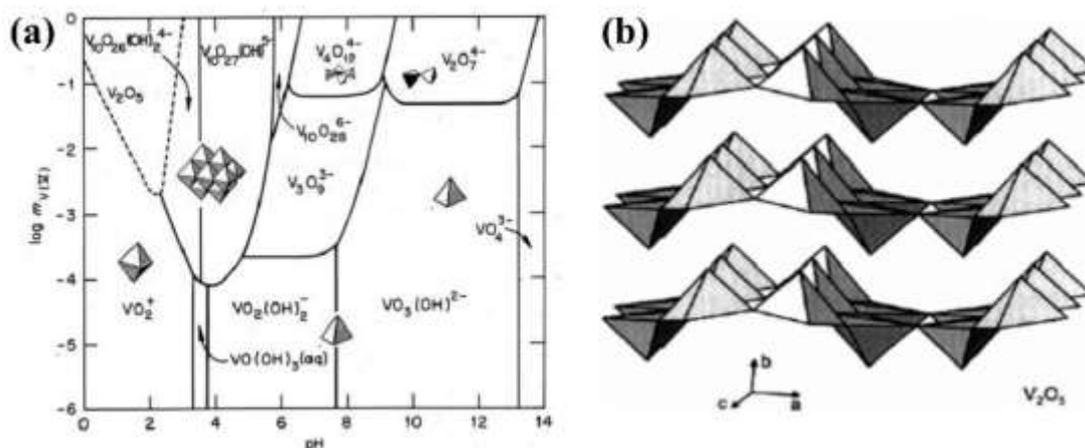


Figura 9 - (a) Espécies de vanádio em função da concentração de íons vanádio +5 e pH do sistema e (b) disposição lamelar do V_2O_5 (Fonte: [39])

Dentre os compostos de vanádio o V_2O_5 destaca-se devido ao alto estado de oxidação do metal (+5) e principalmente na forma de xerogel ser lamelar com sítios oxidativos permitindo a intercalação de uma grande quantidade de substâncias. Sua principal utilização é na oxidação catalítica industrial de SO_2 a SO_3 no processo de obtenção do ácido sulfúrico tornando o processo economicamente rentável devido à regeneração do V_2O_5 ao seu estado de oxidação original (V^{5+}) [40]. Sua estrutura cristalina é ortorrômbica (em alguns casos podendo ser monoclinica) (Figura 10) e pertence ao grupo espacial $Pmmn$, exibe comportamento termocrômico (mudança de cor com variações de temperatura) relacionado diretamente ao ordenamento da sua estrutura cristalina[41].

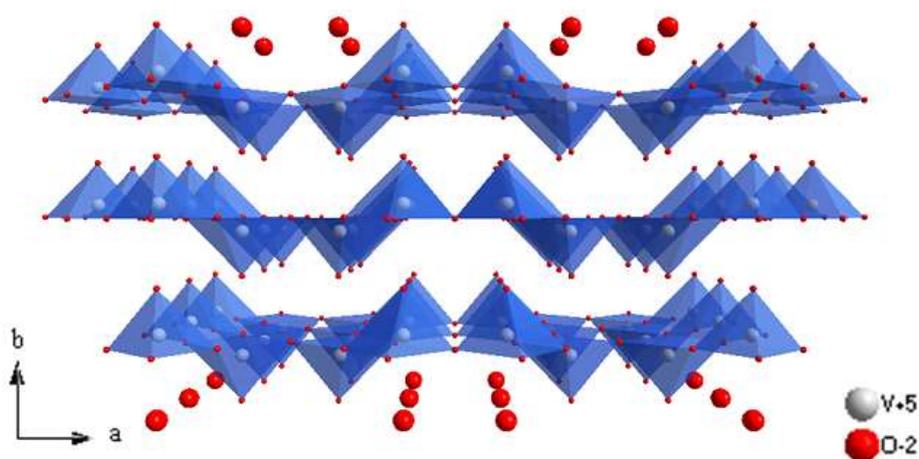


Figura 10 - Estrutura cristalina ortorrômbica do V_2O_5 em destaque (Fonte: [42]).

Sabe-se que a formação da estrutura lamelar do V_2O_5 surge devido às reações de condensação entre os grupos hidro e hidroxio coordenados ao vanádio, estes grupos

reagem entre si através de interações via olação e oxalação entre os grupos OH^- e as moléculas de água quando a concentração de íons vanádio (V) no meio é elevada. Estas reações acontecem em orientações específicas (plano xy) e levam à formação de cadeias de pirâmides quadradas (VO_5) que compartilham arestas (Figura 11). Desta forma desenvolve-se uma estrutura plana empilhada cujo espaço interplanar é preenchido por moléculas de água.

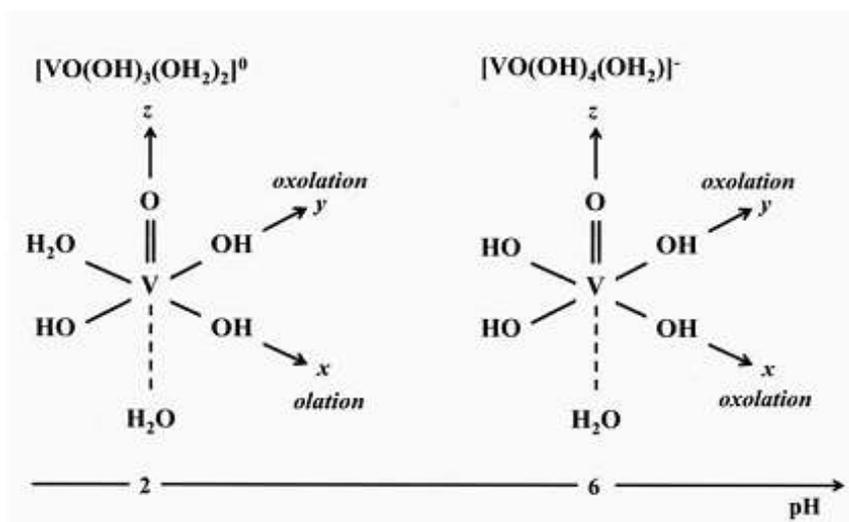


Figura 11 - Coordenação do íon vanádio e reações via olação e oxalação (Fonte: [39])

A principal rota para obtenção do V_2O_5 é baseada na decomposição térmica do precursor de metavanadato de amônio ou sódio. Além deste, a utilização de alcóxidos de vanádio e a reação entre a peróxido de hidrogênio e V_2O_5 em pó também tem se mostrado rotas convenientes para obtenção do xerogel com propriedades distintas do óxido macroscópico. Em cada uma das rotas observa-se a formação do ácido vanadínico e posterior condensação e polimerização para a formação da rede. Mas recentemente, a obtenção de pentóxido de vanádio foi obtida por ablação a laser em meio líquido pela irradiação de um alvo metálico de vanádio em água [43] utilizando um laser de Nd:YAG com comprimento de onda de 1064 nm. As partículas formadas mostraram-se altamente estáveis em água por um longo período de tempo (até 01 ano) sem a utilização de estabilizante ou surfactantes demonstrando a eficiência da técnica para produzir nanopartículas de V_2O_5 de maneira rápida e limpa e em meio aquoso.

O V_2O_5 é o composto mais utilizado para a fabricação de dispositivos tais como sensores de gás para a detecção de amônia e aminas [44,45] e baterias de íon lítio [41] além disso foi também estudado como agente microbicida [46]. Recentemente, um sensor óptico à base de nanopartículas de V_2O_5 foi obtido e demonstrou resposta para a detecção de cisteína apresentando limite de detecção na faixa de 10^{-6} mol.L⁻¹ [43].

2.6 Polímeros condutores

Polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) destacam-se de outros materiais poliméricos por apresentarem condutividades elétricas em alguns casos próximas a de metais como o cobre. A principal característica destes polímeros é a de apresentarem conjugações em suas cadeias, ou seja, ligações insaturadas ou ligações pi (π) alternadas com as ligações sigma (σ). Entretanto para que alcancem condutividades elevadas é necessário a dopagem das cadeias e isso é alcançado pela inserção de defeitos com a remoção ou adição de elétrons na cadeia polimérica por agentes oxidantes. Os polímeros condutores mais comuns e largamente estudados são os politiofenos, polianilina, polipirrol e o PEDOT (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)) (Figura 12).

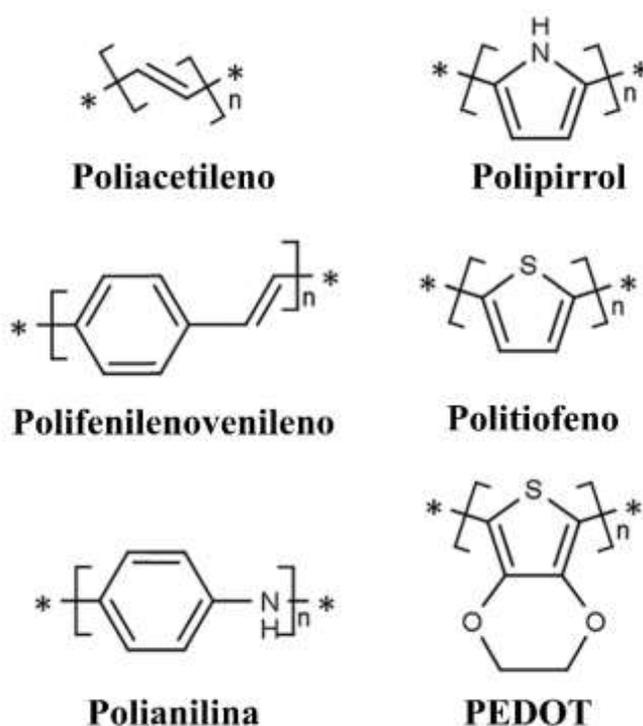


Figura 12 - Principais polímeros condutores (Fonte: Modificado de [47])

O grande interesse por esse tipo de material surgiu depois dos estudos desenvolvidos primeiramente por Hideki Shirakawa e depois em conjunto com Alan Heeger e Alan MacDiarmid [48]. Estes foram os pioneiros nos processos de síntese dos polímeros condutores e suas aplicações. Os primeiros resultados foram obtidos por Shirakawa quando observou que o poliacetileno $(CH_x)_n$ após ser sintetizado com um excesso de oxidante se depositou nas paredes do recipiente e apresentava um aspecto visual com brilho metálico (em vez de um pó preto) e que, portanto, poderia ser um indicativo da mudança de suas propriedades eletrônicas. Diante desta observação, estudos em conjunto foram desenvolvidos com MacDiarmid e Heeger que também estudavam a condutividade de materiais não metálicos. Com posteriores contribuições, os três autores conseguiram sintetizar o poliacetileno com um acréscimo em sete ordens de magnitude da condutividade causada pela dopagem com iodo. Diante do grande impacto causado pelo trabalho dos três pesquisadores sobre a condutividade do poliacetileno, foram premiados com o Nobel de química no ano 2000.

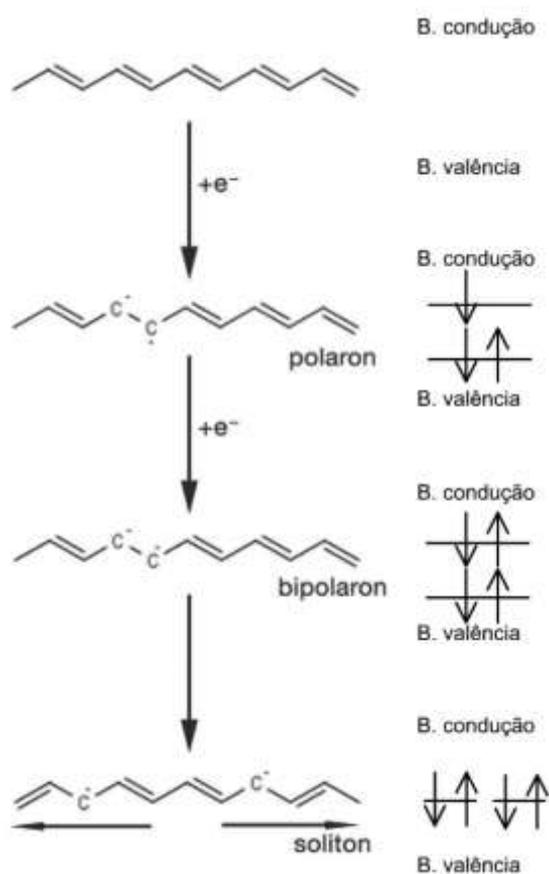


Figura 13 - Representação dos mecanismos de condução de acordo com a dopagem e desdopagem dos polímeros condutores (Fonte: [47])

Basicamente pode-se distinguir três tipos gerais de portadores de carga em polímeros condutores: sólitons, polarons e bipolarons (Figura 13). Os solitons são portadores de carga com spin nulo ($s=0$) e que apresentam níveis de energia degenerados. Para polarons e bipolarons os níveis de energia são degenerados onde o spin pode ser $s=1/2$ (polarons) ou $s=0$ (bipolarons). Para polímeros lineares, como o *trans*-poliacetileno, as cargas formadas podem ser dos três tipos, pois este polímero pode adquirir configurações isoenergéticas com níveis degenerados. Já para polímeros aromáticos (como polipirrol e polianilina) o processo de dopagem sempre é acompanhado por uma distorção na cadeia fazendo com que os níveis de energia gerados sejam não-degenerados, assim os portadores de carga se limitam aos polarons e bipolarons.

O mecanismo de polimerização dos PIC's ocorre quando agentes oxidantes reagem com os monômeros gerando radicais. Estes se acoplam com outros radicais gerando dímeros de tal forma que a reação vai se propagando até a formação de cadeias de maior peso molecular. Os oxidantes mais comumente usados são o persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o cloreto férrico (FeCl_3) , mas também utiliza-se outros tipos de oxidantes tais como V_2O_5 , MnO_2 e Cr_2O_3 . Além da reação por oxidação química, pode-se promover a polimerização eletroquimicamente com a utilização de uma célula cujo eletrodo de trabalho serve de sítio para a oxidação do monômero e deposição do polímero, por ultrassom e radiações ionizantes tais como raio x e ultravioleta que geram radicais oxidantes que iniciam a polimerização [49,50].

2.6.1 Polianilina

Embora a polianilina tenha sido descoberta a mais de 150 anos [51], o estudo de suas propriedades elétricas só foram ganhar destaque na década de 80 com os trabalhos de MacDiarmid sobre a sua forma condutora [52]. Sua aplicação em revestimentos anticorrosivo e eletrostático, dispositivos de armazenamento de cargas, sensores e dispositivos eletrocromicos aumentou intensamente nas últimas décadas com o advento dos conhecimentos sobre seu processamento. A sua polimerização ocorre por meio do acoplamento do monômero *para*-substituído, onde o nitrogênio funciona como nucleófilo que sofre o ataque do agente oxidante (Figura 14). Este cátion-radical pode se combinar com outro cátion radical para formar espécies diméricas: *para*-aminofenilamina, N,N-difenilhidrazina e benzidina que por sua vez sofrem oxidação e acoplamentos sucessivos

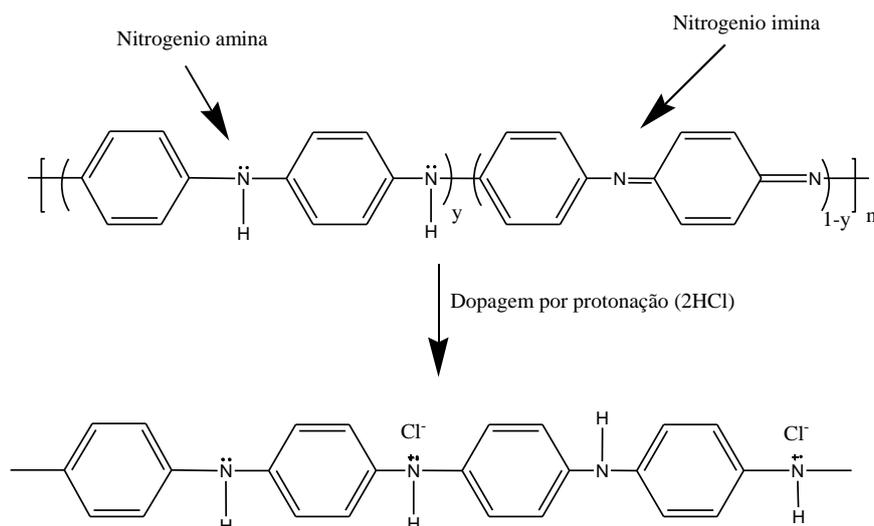


Figura 15 - Forma desprotonada da polianilina (base esmeraldina, forma isolante) e sua protonação com HCl (sal esmeraldina, forma condutora) (Fonte: autor próprio)

A condutividade da polianilina pode ser explicada pela formação de polarons e bipolarons, majoritariamente por polarons que possuem menor energia conformacional devido a separação de cargas na cadeia polimérica.

Geralmente a síntese da polianilina é feita com a utilização de agentes oxidantes fortes tais como persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) [54], cloreto férrico (FeCl₃) [55], dicromato de amônio ((NH₄)₂Cr₂O₇) [56], dióxido de manganês (MnO₂), ácido cloroáurico (HAuCl₄) e sais de cério. Tais agentes possuem elevado potencial de oxidação e promovem prontamente a polimerização dos íons anilinium. A síntese química da polianilina tem a vantagem de produzir polímeros com grandes tamanhos de cadeia e na forma de pó, diferentemente da síntese eletroquímica, onde a polianilina é obtida na forma de filme depositada em substratos condutores específicos (platina, ouro, ITO e carbono vítreo, são alguns exemplos) pela passagem de corrente em meio ácido e normalmente produzem cadeias de baixo peso molecular que por sua vez possuem uma condutividade menor. A utilização de ultrassom, raios x e radiação ultravioleta também promovem a formação da polianilina com alto rendimento e boas propriedades elétricas.

2.6.2 Compósitos a base de polianilina

Compósitos são materiais compostos formados por pelo menos duas fases de propriedades distintas com interface bem definida ou não e que unidas apresentam diferentes propriedades em relação às fases individuais ou melhora de uma propriedade de uma das fases. Os grupos mais comuns de compósitos são os formados por fases metálicas e poliméricas, cerâmicas e poliméricas e metálicas e cerâmicas. Entre os compósitos formados por polímeros condutores os mais estudados são os desenvolvidos com polianilina devido a sua alta condutividade, estabilidade química e facilidade na polimerização. Por exemplo, a utilização de uma matriz polimérica feita de PVA permitiu que a polianilina obtivesse maior flexibilidade mecânica e fosse mais fácil de processar, sem perder suas características químicas e ópticas sendo estudada como um compósito com grandes perspectivas como membranas ativas e material de gravação [57]. Outro exemplo é a produção de compósitos de polianilina com materiais carbonáceos (grafeno, nanotubos e fulerenos) que vem apresentando resultados satisfatórios, onde a incorporação de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCN) tem demonstrado melhorar o desempenho eletroquímico da polianilina, aumentando a condutividade em quatro ordens de magnitude e aumentando a resistência a oxidação ambiente [58]. Da mesma forma a obtenção de compósitos polianilina/nanopartículas metálicas também demonstram propriedades interessantes devido a combinação das cadeias orgânicas com partículas metálicas, aumentando a condutividade da polianilina. Neste caso nanopartículas de ouro (Au) foram reduzidas pelos monômeros anilina durante a polimerização, levando à formação *in situ* do nanocompósito Au/PANI com morfologias e tamanhos bem definidos [59], assim como estruturas esféricas e alongadas à medida que prosseguia a reação. Assim como nanocompósitos com nanopartículas de ouro outros metais tais como prata (Ag) sintetizados por ultrassom em misturas de solvente [60], cobre (Cu) que proporcionou uma maior área superficial devido a formação diferenciada de estruturas supramoleculares [61], níquel (Ni) [62] na forma de eletrodos para evolução de hidrogênio e platina [63] com atividade catalítica para a hidrogenação de desalogenação de compostos orgânicos.

Compósitos à base de óxidos metálicos e polianilina também são explorados e estudados. O nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ sintetizado por ultrassom [64] levou a um aumento em uma ordem de magnitude na condutividade do Fe_2O_3 e alto campo magnético

remanescente. Os nanocompósitos à base de V_2O_5 e polianilina apresentam propriedades muito interessantes devido à possibilidade de utilizar este tipo de material como dispositivo de armazenamento de carga em baterias de íons lítio [65]. A condutividade da polianilina e a característica lamelar do pentóxido de vanádio faz com que funcionem como um bom condutor e acumulador de cargas, respectivamente. Além disso, as cadeias funcionam como contatos, evitando o isolamento elétrico das partículas e melhorando o processo de carga e descarga do dispositivo.

2.7 Vanadato de bismuto ($BiVO_4$)

Vanadato de bismuto é um composto de coloração amarelada muito utilizado como pigmento em substituição ao sulfeto de cádmio e chumbo presente na maioria das tintas comerciais. Este composto é um semicondutor do tipo n e possui basicamente três estruturas cristalinas que dependem da temperatura do tratamento térmico, são elas: monoclinica ($I2/b$, $a=5.1935 \text{ \AA}$, $b= 5.0898 \text{ \AA}$, $c= 11.6972 \text{ \AA}$, $\beta= 90.3871^\circ$) e tetragonal ($I4_1/a$, $a=b=5,1470\text{\AA}$, $c=11,7216\text{\AA}$) do tipo scheelita e do tipo zircônia[66]. Dentre estas fases a que mais se destaca é a fase monoclinica do tipo scheelita (Figura 16(a)) que possui uma energia de *band gap* de, aproximadamente, 2,4 eV e uma distorção estrutural que ocasiona uma alta atividade fotocatalítica, absorvendo e aproveitando a parte visível da radiação solar. A fase tetragonal do tipo Scheelita também possui um valor de *band gap* situado na região do visível, mas não possui a mesma eficiência catalítica da fase monoclinica devido à ausência da distorção. Esta característica da fase monoclinica tem sido bastante explorada na fotodecomposição da água para geração de eletricidade e decomposição de corantes orgânicos utilizando luz visível. A fase tetragonal do tipo zircônia possui um *band gap* de aproximadamente 2,9 eV e possui a mais baixa eficiência fotocatalítica entre as três fases, pois não possui a distorção requerida para uma eficiente separação dos portadores de carga (elétron-buraco) e a energia de *band gap* situa-se na região do ultravioleta. Esta é a fase mais facilmente obtida pois é a termodinamicamente estável a temperatura ambiente e a obtenção da fase tetragonal Scheelita precisa ser realizada através de tratamento térmico em temperaturas na faixa 200-300°C e entre 500-600° para a fase monoclinica Scheelita [67].

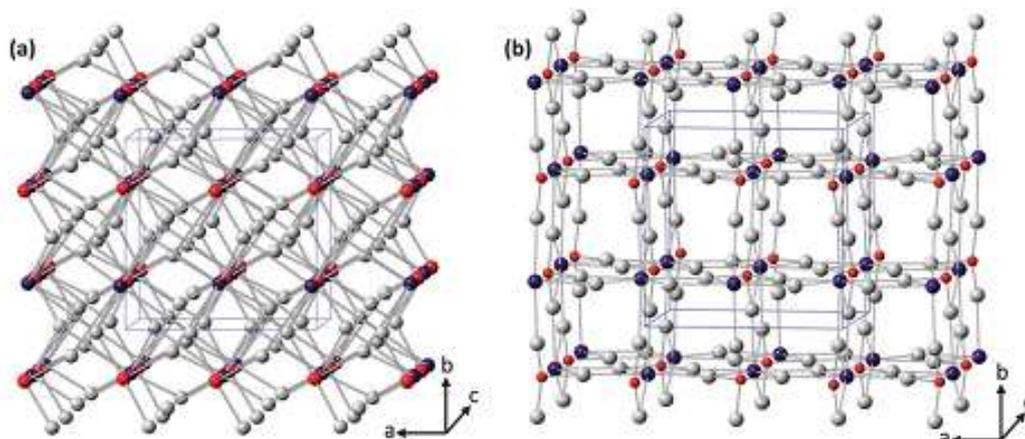


Figura 16 - (a) estrutura do tipo scheelita tetragonal e (b) estrutura do tipo tetragonal zircônia (Fonte: [66])

Estruturalmente as fases monoclinica e tetragonal do tipo scheelita são bastante similares com exceção da pequena distorção presente na fase monoclinica, causada pelas diferenças nos comprimentos das ligações Bi-O que por sua vez criam regiões polarizadas, aumentando o tempo de separação do par elétron-buraco gerados durante a absorção de fótons (Figura 17). Este é um fator crucial para o seu desempenho catalítico, a taxa de recombinação elétron-buraco é alta e o aumento no tempo de vida dos portadores de carga separados garante uma maior eficiência fotocatalítica.

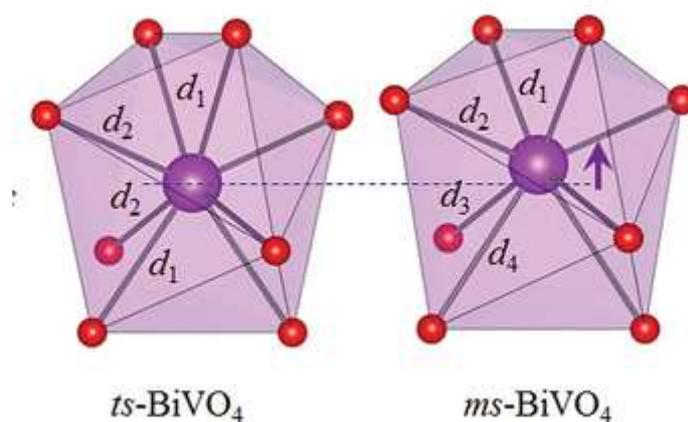


Figura 17 - Fase tetragonal-scheelita ($ts\text{-BiVO}_4$) sem distorção e monoclinica-scheelita ($ms\text{-BiVO}_4$) com distorção na rede (esferas violeta: Bi (+3), esferas vermelhas: O (-2)) (Fonte: [68])

Ainda há muita discussão sobre a eficiência da fotoresposta das fases do BiVO_4 , mas sabe-se que a formação de heteroestrutura do tipo (t-z) BiVO_4 e (m-s) BiVO_4 também possibilitam uma atividade fotocatalítica relativamente intensa [69], no entanto sempre

inferior a fase monoclinica. A área superficial do BiVO_4 é relativamente baixa ($\sim 5\text{m}^2/\text{g}$), com a fase tetragonal apresentando uma área superficial ligeiramente maior que a fase monoclinica, portanto este é um parâmetro que tem pouca influência na eficiência de fotodecomposição do vanadato de bismuto. Orientações preferenciais de crescimento das partículas demonstram uma propriedade fotocatalítica favorável em relação à outras direções. Recentemente Guancheng *et al.* sintetizaram nanoplaquetas de BiVO_4 com crescimento orientado nas direções (010) e (100) deixando as faces com direções (001) expostas o que ocasionou uma alta taxa de fotodegradação do corante rodamina B (30 minutos para completa fotodecomposição) e grande produção de O_2 pela fotodecomposição da água em presença de AgNO_3 como aceptor de elétrons [70].

2.7.1 Métodos de síntese de vanadato de bismuto, BiVO_4

Várias metodologias têm sido propostas para a síntese de vanadato de bismuto na forma monoclinica buscando basicamente morfologias que reforcem sua atividade fotocatalítica. Sínteses hidrotérmicas resultam em morfologias alongadas como bastões ou agulhas até octaedros bem definidos e o produto obtido apresentou bom comportamento na degradação de corantes. Síntese com a utilização de ultrassom rendeu estruturas aglomeradas e alongadas (“*spindles*”) ocas com a área superficial de $4,77\text{m}^2$ [71]. Além do controle na morfologia, a dopagem é outro parâmetro estudado durante a síntese do BiVO_4 , principalmente com terras raras e metais de transição que aumentam o tempo de vida dos portadores de carga. Alguns trabalhos em que houve a inserção de íons terras raras relatam altas eficiências catalíticas além de uma transformação de fase e diminuição do tamanho de partículas [72,73]. Os autores afirmam que a performance do material dopado está associada ao menor tamanho e a formação da heteroestrutura monoclinica-tetragonal que facilitam o transporte e difusão dos carreadores de cargas.

O método de síntese mais comum do vanadato de bismuto consiste na mistura de quantidades estequiométricas de átomos de vanádio/bismuto de soluções de nitrato de bismuto e metavanadato de amônio, reagentes facilmente disponíveis e baratos. Ao misturá-los rapidamente ocorre a precipitação do vanadato com coloração amarela característica. Geralmente o pó resultante é tratado termicamente para induzir à formação da fase monoclinica scheelita e melhorar a cristalinidade do material que propiciam melhores performances fotocatalíticas, sua principal aplicação. O pH também é um fator

chave para a formação deste composto, o estudo pioneiro de Tokunaga *et al.*,[67] mostrou que em condições extremamente ácida e longos tempos de reação, através da simples reação em solução a condição ambiente, levam a formação da fase monoclinica scheelita com partículas grandes e sem morfologia definida e que o tipo de base utilizada para controlar o pH, pode resultar na formação de BiVO_4 com propriedades distintas. Esta observação foi explicada pelo processo de dissolução/cristalização periódico que favorece a formação da fase monoclinica scheelita. Além disso, observou-se a conversão das fases tetragonal-scheelita em monoclinica scheelita com a extensão da reação. Por outro lado, o aumento do pH (~11) do meio induziu a formação majoritária da fase tetragonal do tipo zircônia.

Outros métodos de síntese tais como solvo/hidrotermal assistido ou não por micro-ondas são bastante utilizados para acelerar a reação ou induzir a formação de partículas com morfologias mais bem definidas melhorando suas propriedades. Pingmuang *et al.*,[74] realizou um estudo variando pH, tempo e temperatura nas condições de síntese do BiVO_4 por uma rota hidrotermal assistido por micro-ondas a baixas potências de irradiação (<300W). Além das condições de síntese serem menos bruscas, o trabalho demonstrou a capacidade de se obter várias morfologias bem definidas que mostraram boa capacidade para degradação de rodamina B.

Utilizando um método solvotermal Yehezkeli *et al.*,[75] obtiveram nanopartículas de BiVO_4 utilizando oleato de sódio como surfactante, cujo tamanho ficaram em torno de 4 nm e morfologia na forma de esferas e bastões a medida que o tempo de reação fosse prolongado. No entanto, essas partículas apresentaram banda de absorção na região do ultravioleta provavelmente devido ao efeito de confinamento quântico sofrido nessas dimensões. Apesar da alta área superficial atingida as partículas apresentaram uma atividade fotocatalítica discreta em relação às amostras de BiVO_4 obtidas em escala micrométrica em outros trabalhos. Os resultados demonstraram que a área superficial tem pouca influência na atividade fotocatalítica, logo este parâmetro não deve ser isoladamente levado em consideração.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo principal

Sintetizar materiais micro e nanoestruturados através da ablação a laser em meio líquido, utilizando reagentes precursores (método *bottom-up*), e investigar suas propriedades.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e investigar as propriedades ópticas de pontos quânticos de CdS em meio aquoso utilizando cádmio metálico assim como suas amostras dopadas com zinco (Zn^{2+}) e prata (Ag^+)
- Obter nanopartículas de pentóxido de vanádio (V_2O_5) ablando um alvo de vanádio metálico em água e, posteriormente, formação do compósito com polianilina pela polimerização *in situ* na região interlamelar do óxido.
- Síntese de semiconductor composto vanadato de bismuto ($BiVO_4$) pela ablação de Bi_2O_3 em uma solução de NH_4VO_3 e pela ablação de vanádio metálico em uma solução fonte de íons bismuto.

4 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdS POR UMA VIA *BOTTOM-UP* UTILIZANDO A ABLAÇÃO A LASER EM LÍQUIDO

4.1 Procedimento experimental

4.1.1 Equipamentos e Reagentes

- Placa metálica de cádmio (Cd), pureza 99%, sigma-aldrich
- Tiosulfato de sódio pentahidratado, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 1-mono-tioglicerol, 97% de pureza, sigma-aldrich
- Hidróxido de sódio, 99% de pureza, marca dinâmica
- Sulfato de cádmio hidratado, 98% de pureza, marca VETEC
- Nitrato de Zinco hexahidratado, marca Vetec, 98% de pureza.
- Nitrato de Prata, marca Dinâmica, 99,8% de pureza
- Laser Nd:YAG Marca Spectra Physics modelo GS - 1077
- Espectrofotômetro modelo UV-vis chem 2000 Ocean Optics.
- Laser de nitrogênio pulsado Spectra Physics com comprimento de onda e 337 nm modelo VSL 337 ND.

4.1.2 Síntese de pontos quânticos de CdS, ZnCdS e AgCdS

A síntese dos pontos quânticos foi feita pela ablação de um alvo metálico de cádmio em um intervalo de tempo de 5 minutos. Previamente, a placa metálica foi tratada com uma mistura de ácido nítrico : água ($1\text{HNO}_3:1\text{H}_2\text{O}$) para a remoção da camada de óxido e em seguida foi lavada com água em abundância e sonicada em acetona por 5 min. A fonte de enxofre utilizada foi uma solução aquosa de tiosulfato de sódio pentahidratado. As concentrações de tiosulfato utilizadas foram: 5, 7, 9, 12 e 15 mmol.L^{-1} . A quantidade adicionada de estabilizante tioglicerol foi de 0,4 mL em um volume de 10 mL de solução e o pH resultante igual a 6.

Tabela 1 - Parâmetros de síntese dos pontos quânticos de CdS

Amostra	Concentração de tiosulfato (mmol.L⁻¹)	Tempo de ablação (min)
CdS 5	5	5
CdS 7	7	
CdS 9	9	
CdS 12	12	
CdS 15	15	

O processo de passivação foi realizado de acordo com metodologia proposta por Spanhel *et al.* [32], e utilizada por outros autores [76], modificada com relação ao sal utilizado. O pH da suspensão da amostra CdS 5 foi elevado a 10 com a adição de NaOH, em seguida, foi adicionado 5 mmols de sulfato de cádmio. Deixou-se em agitação por duas horas e, ao término, a amostra foi armazenada para posterior análise.

As amostras dopadas foram obtidas através da adição de quantidades específicas de soluções de Zn(NO₃)₂.6H₂O e AgNO₃ à solução aquosa de tiosulfato de sódio pentahidratado antes da ablação. A concentração escolhida foi de 5 mmol.L⁻¹, pois nesta concentração obteve-se os nanocristais com maior intensidade de luminescência. Nas amostras dopadas com zinco foi adicionado 0,1, 0,3 e 0,5 mL de solução de nitrato de zinco 0,01 mol.L⁻¹. Nas amostras dopadas com prata foi adicionado 0,3, 0,5 e 0,7 mL de solução de nitrato de prata 0,01 mol.L⁻¹.

Tabela 2 - Parâmetros de síntese dos pontos quânticos dopados

Amostra	Concentração de tiosulfato (mmol.L⁻¹)	Quantidade de Ag⁺ (µmol) adicionada	Quantidade de Zn²⁺ (µmol) adicionada	Tempo de ablação (min)
AgCdS	5	3	-	5
AgCdS		5	-	
AgCdS		7	-	
ZnCdS		-	1	
ZnCdS		-	3	
ZnCdS		-	5	

A montagem experimental para a síntese dos pontos quânticos é mostrada na Figura 18 onde o alvo metálico foi irradiado com o segundo harmônico de um laser Nd:YAG (532nm) com duração de pulso de 10 ns e fluência de 0,5 J/cm² utilizando uma lente de 10 cm de distância focal por um período de tempo de 5 minutos (Figura 18 (a) e (b)).

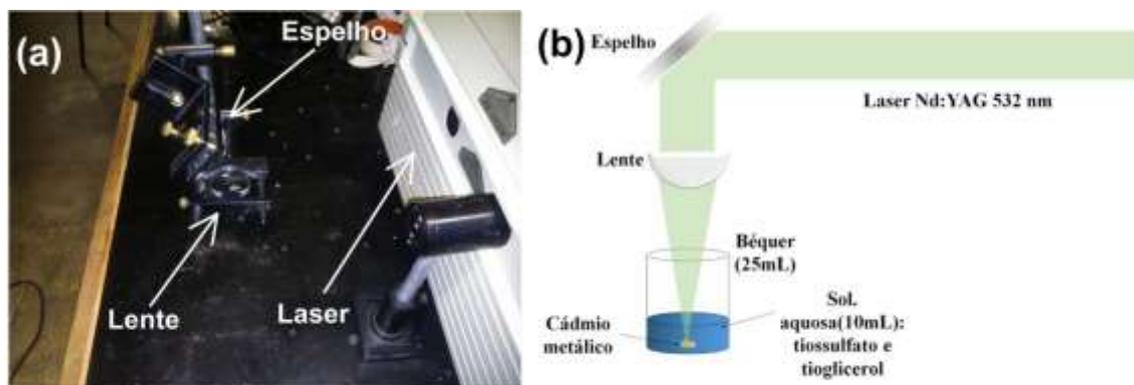


Figura 18 - (a) Equipamento utilizado para a síntese e (b) esquema do processo de ablação a laser em meio líquido

4.1.3 Caracterização

As caracterizações ópticas foram realizadas através das técnicas de absorção no UV-visível e Fotoluminescência (FL). Para as medidas de absorção no UV-visível foi utilizada uma cubeta de quartzo (duas faces polidas) com caminho óptico de 10 mm e um espectrômetro configurado para absorção modelo Chem2000 da Ocean Optics como mostra a Figura 19 (b).

Para as medidas de fotoluminescência foi utilizado a montagem experimental mostrado na Figura 19 (a) que consiste em um laser de nitrogênio (N₂) (Spectra Physics, modelo VSL 337ND) que emite luz de comprimento de onda 337 nm com energia por pulso de 400 μJ como fonte de excitação e um porta-amostra que permite a introdução de uma cubeta de quartzo com 10 mm de caminho óptico de quatro faces polidas acoplada a uma fibra óptica que conecta o porta amostra ao espectrômetro modelo QE65000 da Ocean Optics.

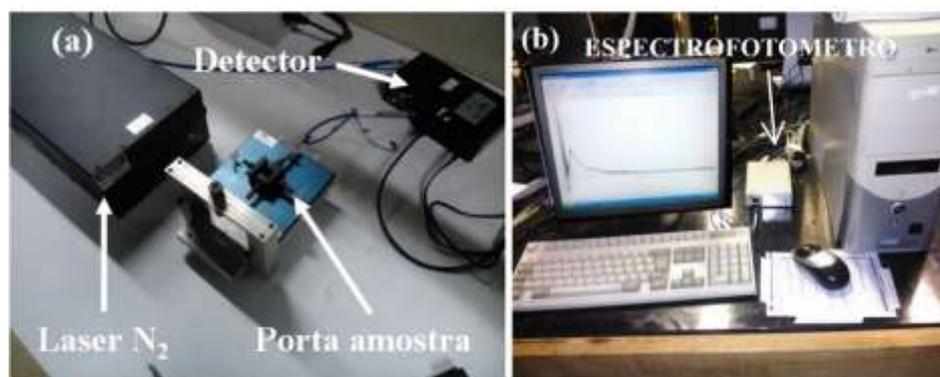


Figura 19 - (a) Montagem experimental para a medida de fotoluminescência, (b) Espectrofotometro para medida de absorção no UV-visível.

As medidas de rendimento quântico absoluto foram realizadas no espectrofluorímetro Fluorlog Horiba Jobin Yvon FL3-22 com a utilização de uma esfera de integração moelo F-3018 feita de PTFE (Teflon®) usando o MgO (VETEC, 95%) como referência para gerar o arquivo de correção e aquisição dos espectros de reflectancia e emissão.

Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro modelo D8 Advance da Bruker com passo de $0,03^\circ$, tempo de aquisição de 3 segundos e faixa de varredura (2θ) de 20 a 70° ($\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5706 \text{ \AA}$). As amostras foram preparadas a partir da evaporação da água até 10% do volume da suspensão e precipitação com acetona. O precipitado foi lavado, solubilizado e precipitado por três vezes para remoção de impurezas. Em seguida, a suspensão foi depositada em substrato de vidro e deixado secar para a formação de um filme para a realização da análise.

As microscopias foram obtidas usando um microscópio eletrônica de transmissão (MET) modelo Tecnai com voltagem de aceleração de 200kV. Para as análises utilizou-se grades de cobre com 150 mesh de malha e revestidos com filme de carbono ultrafino. Foram depositadas uma gota das amostras sobre as grades de cobre e deixadas evaporar por 24 horas antes da análise.

As análises de infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro BRUKER modelo IFS-66 com transformada de Fourier da central analítica. As amostras foram analisadas em solução aquosa no modo refletância atenuada na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} .

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Caracterização dos pontos quânticos de CdS

As amostras logo após a ablação apresentaram um aspecto turvo marrom que com o tempo (aproximadamente 10 minutos) foi dando lugar a uma solução com aspecto transparente indicando que as partículas estavam sendo formadas e estabilizadas pelo ligante e que todo o material ejetado do alvo foi consumido. O espectro de absorção (Figura 20 (a)) mostra a banda de absorção característica das nanopartículas de CdS em regime de confinamento centrada em 370 nm, bem abaixo da banda de absorção característica do bulk que fica em 512 nm [77,78] demonstrando que o *band gap* das nanopartículas sofrem um efeito hipsocrômico. Além disso, a banda apresenta-se larga (~30 nm) indicando uma larga distribuição no tamanho de partículas. Da análise do gráfico de Tauc (Figura 20 (b)) é possível observar que o valor do *band gap* dos nanocristais sintetizados encontram-se em torno de 3,1 eV confirmando o deslocamento hipsocrômico sofrido pelas nanopartículas de CdS.

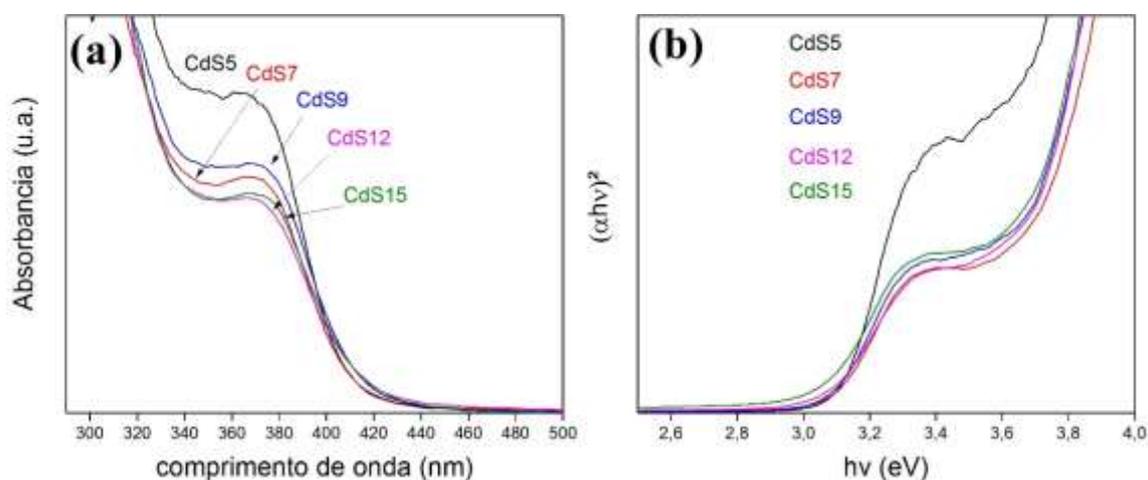


Figura 20 - (a) Espectros de absorção e (b) Gráfico de Tauc para as amostras sintetizadas

O gráfico de Tauc é uma boa maneira de se estimar o *band gap* de semicondutores amorfos ou em regime de escala nanométrica e pode ser facilmente determinado com o uso do espectro de absorção no UV-visível e fazendo uso da seguinte relação [79]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, A é uma constante, $h\nu$ é a energia do fóton absorvido, E_g é a energia do *band gap* do material, α é o coeficiente de absortividade molar e n é um fator que leva em conta o tipo de transição eletrônica do semiconductor: 1/2 para transições proibidas diretas e 2 para transições proibidas indiretas [79].

Outras informações valiosas para a caracterização dos pontos quânticos que podem ser obtidas pelo espectro de absorção no UV-visível são sua concentração e tamanho médio de partículas. Para cálculo do tamanho podemos utilizar as equações de Brus [80] e o método de Yu [81] e onde ambos dependem do valor do *band gap* obtido pelo método de Tauc. O método é uma equação empírica para a determinação da concentração e tamanho de nanocristais de CdS, CdSe e CdTe. A Equação 3 nada mais é que uma função polinomial relacionando o tamanho em função do comprimento de onda de absorção da primeira transição excitônica dos nanocristais ajustados a partir de dados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão:

$$D = (-6,6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda + (13,29) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde: λ é o comprimento de onda da primeira transição excitônica e D é o diâmetro das nanopartículas. Além desta equação, Yu também estabeleceu uma relação entre o coeficiente de extinção (ϵ) e o tamanho das nanopartículas levando assim ao cálculo da concentração utilizando a lei de Lambert-Beer:

$$\epsilon = 5500\Delta E(D)^{2,5} \quad \text{Eq. 4}$$

$$A = A_m(\text{HWHM})_{UV}/K \quad \text{Eq. 5}$$

Onde, ΔE é a energia do *band gap* correspondente à primeira absorção excitônica, D é o tamanho de partícula, HWHM é meia largura a meia altura do espectro de absorção da primeira transição excitônica, K é uma constante cujo valor é 11 para o nanocristais de CdS, A_m é absorbância experimental e A é absorbância corrigida. A Tabela 3 resume os parâmetros calculados para as amostras sintetizadas utilizadas nos cálculos do tamanho de partículas pelo método de Yu.

Tabela 3 - Valores obtidos e calculados pelos métodos de Yu e Tauc

Amostra	concentração de partículas ($\times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)	Band gap (eV)	Metade da largura a meia altura media (nm)	coeficiente de extinção ($\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
CdS5	2,1	3,07	28,8	146586
CdS7	1,2	3,10	26,1	157113
CdS9	1,9	3,05	27,7	153462
CdS12	1,4	3,02	28,5	160427
CdS15	1,6	2,93	36,6	151451

A Figura 21 mostra o cálculo de tamanho pelos dois métodos e mostra as diferenças significativas entre eles. Observa-se que o método de Brus superestima o tamanho das nanopartículas e isto já é conhecido por relatos na literatura para partículas menores do que 4 nm.

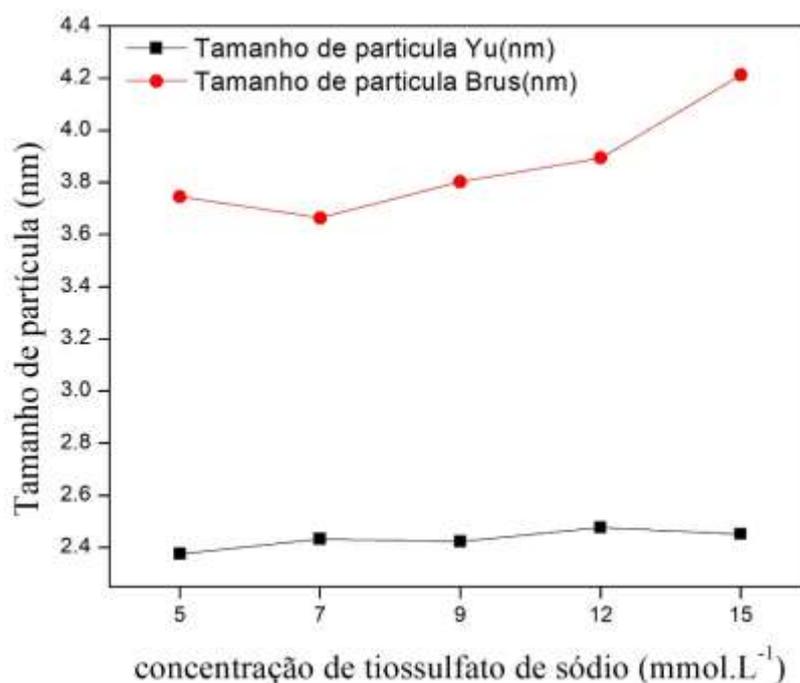


Figura 21 - Tamanho de partícula calculado pelos métodos teórico de Brus[21] e empírico de Yu [81]

O tamanho estimado pela equação de Brus fica na faixa de 3,6 a 4,2 nm e o tamanho aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de tiosulfato utilizado. Fazendo uso da equação de Yu as amostras apresentaram tamanho na faixa de 2,5 nm e o incremento no tamanho é menos pronunciado que o incremento pela equação de Brus.

A Figura 22 mostra o espectro de emissão das amostras obtidas quando excitadas com laser na região do ultravioleta pode-se observar emissão na região do amarelo no espectro visível. Esta emissão característica pode ser atribuída aos defeitos presentes nos nanocristais causados por átomos de cádmio intersticiais como confirmado pelo trabalho de Morales *et al.* [82]. Resultado semelhante é observado para amostras sintetizadas pela rota coloidal por Unni [78]. No entanto, diferentemente deste trabalho, aqui observa-se somente emissão por *trap states* (emissões por defeitos) e não há aparente emissão excitônica, o qual deveria aparecer em torno de 430 nm, pelos nanocristais devido à ausência de outras emissões em comprimentos de onda mais baixo. Além disso, a intensidade de emissão diminui e um *red-shift* (deslocamento para comprimento de ondas maiores) é observado de 598 para 609 nm com o aumento da concentração de tiosulfato. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito do excesso de sulfeto no meio, pois ação catalisadora do tioglicerol é mais acentuada a altas concentrações de tiosulfato de sódio, desta forma altas concentrações de sulfetos induzem a diminuição de defeitos de cádmio intersticial [77,83] e assim diminuindo a probabilidade de decaimento dos elétrons para estes níveis defeituosos.

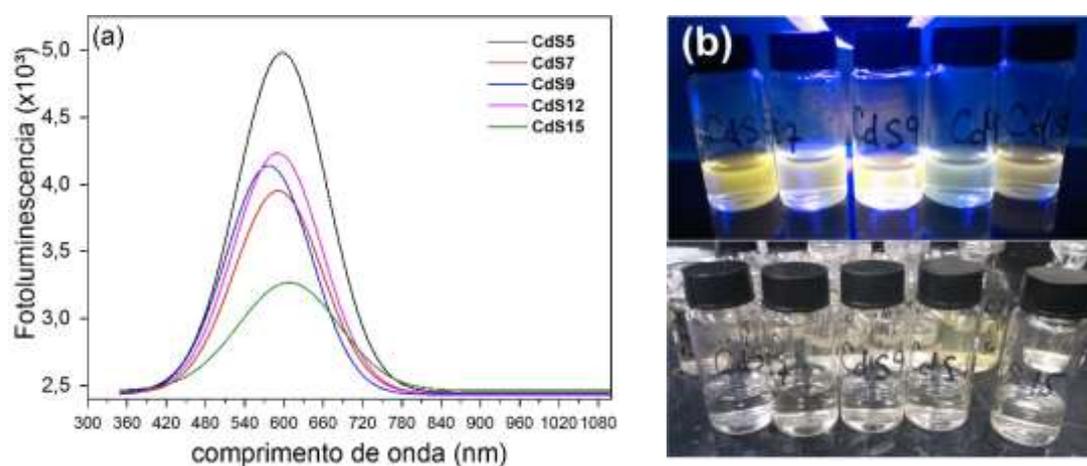


Figura 22 - (a) Fotoluminescencia das amostras de CdS e (b) Foto das amostras sob luz visível e UV ($\lambda=365\text{nm}$)

Outro fator que pode explicar o *red shift* das amostras é o tamanho das partículas geradas, pois em um meio mais concentrado de precursor ocorre um maior crescimento de partículas devido à grande disponibilidade de precursores em ser consumido pelos núcleos formados. Todas estas características influenciaram no valor do rendimento quântico que ficou em 3,2%, para a amostra CdS5, que está em concordância com os valores da literatura, mas considerado baixo em relação a outros calcogenetos do mesmo grupo de semicondutor.

Outro ponto a destacar é que a diferença entre a banda de absorção e o pico de emissão estão separados em torno de 160 nm o que indica um deslocamento de Stokes (decaimento não radiativo) relativamente grande que reforça as explicações anteriores sobre os defeitos presentes nos nanocristais. Este fenômeno acontece quando o decaimento dos elétrons excitados acontece por vias não recombinantes entre os níveis de energia dos defeitos, desta forma grandes valores no deslocamento Stokes indicam grandes perdas de energia não-radiativas.

A Figura 23 mostra a variação da largura a meia altura do perfil de fotoluminescência das amostras. Este é um bom indicativo para avaliar a distribuição de tamanho dos nanocristais, no entanto por se tratar de mecanismos estritamente promovidos por defeitos este pode indicar uma maior presença destes defeitos no meio. Em meio orgânico é possível obter uma largura a meia altura abaixo de 50 nm devido à alta capacidade de coordenação do solvente que possibilita etapas de nucleação e crescimento bem definidas e mais homogêneas das nanopartículas. Por outro lado, em meio aquoso é muito difícil obter larguras a meia altura abaixo de 100 nm para nanopartículas de CdS. O gráfico abaixo indica larguras a meia altura de emissão muito largas à medida em que se aumenta a concentração de precursor de enxofre. Além disso, observa-se uma diminuição na intensidade de emissão indicando uma possível mudança no tipo de defeito na estrutura do CdS.

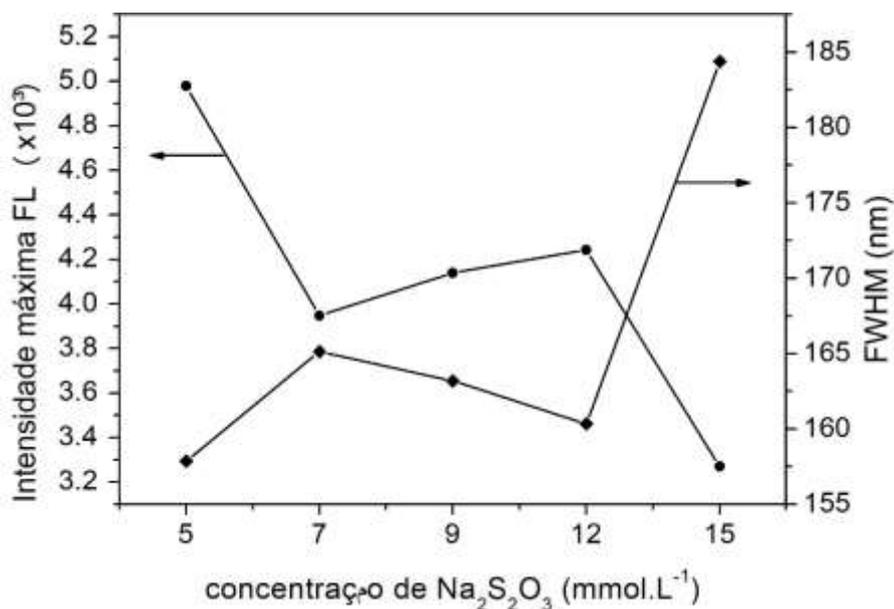


Figura 23 - Relação entre largura à meia altura do espectro de emissão (FWHM, *Full width at half maximum*), intensidade máxima de luminescência e concentração tiosulfato utilizado na síntese do CdS

Segundo Morales *et al.* [82] à medida em que se aumenta a quantidade de sulfeto disponível no meio reacional das nanopartículas de CdS, os níveis formados pelo par $I_{Cd-V_{Cd}}$ (cádmio intersticial e vacância de cádmio), responsáveis pela emissão característica no amarelo, começam a desaparecer dando lugar às várias emissões entre níveis aceptores devidos à impurezas residuais. Nota-se que populações com largura espectral muito grande possuem uma baixa intensidade de fotoluminescência. Ou seja, nanocristais com alta concentração de defeitos de diversas origens tendem a ter baixa eficiência de emissão pois não possuem um conjunto de partículas emissoras ajustados para emitir no mesmo comprimento de onda, ou em uma estreita faixa espectral. Logo, controle nos parâmetros da metodologia de síntese e na funcionalização das partículas são pontos essenciais para se obter alta eficiência na luminescência.

O mecanismo proposto para explicar a formação das nanopartículas de CdS através da ablação pode ser descrita pelas reações na Figura 24. Sabe-se da literatura que íons cádmio (Cd^{2+}) possuem alta reatividade com íons sulfetos seguindo a teoria de ácido/bases moles e duros de Pearson. O cádmio por se tratar de um ácido mole tem alta afinidade com as respectivas bases duras (S^{2-}). Desta forma o que ocorre num primeiro momento é complexação das espécies de cádmio (ejetadas durante a ablação) com o grupo tiol de duas moléculas de tioglicerol levando a desprotonação do mesmo, aumentando a concentração de íons H^+ no meio que levam à hidrólise do tiosulfato e formação do enxofre coloidal no meio. Estas etapas são corroboradas por vários relatos na literatura [84–86] confirmando a formação do CdS sem elevar o pH do meio.

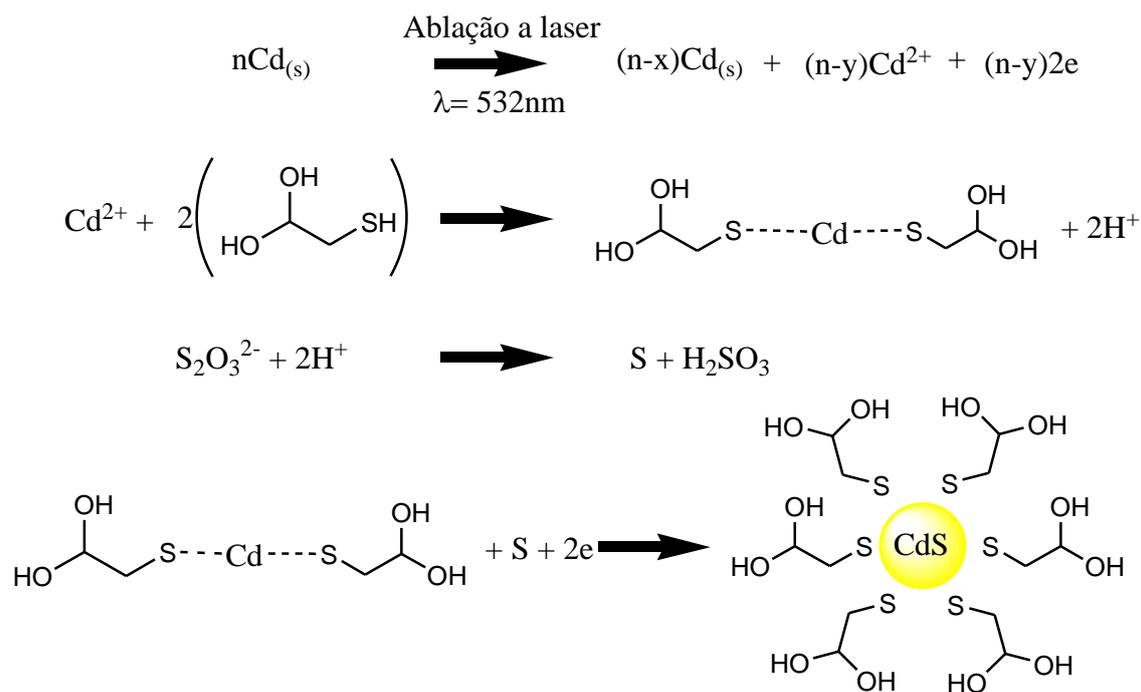


Figura 24 - Mecanismo proposto para a formação dos pontos quânticos de CdS através da hidrólise de tiosulfato

Os prótons gerados nesse processo hidrolisam o tiosulfato levando à formação de enxofre coloidal e ácido sulforoso (H_2SO_3) [28]. Com a ablação do alvo de cádmio metálico pode ocorrer a formação de clusters metálicos ($\text{Cd}_{(s)}$) assim como íons (Cd^{2+}) e elétrons (e) solvatados que reduzem o enxofre coloidal a sulfeto. Os íons metálicos reagem imediatamente com o sulfeto levando a formação dos pontos quânticos de CdS funcionalizados pelas moléculas de tioglicerol. As nanopartículas metálicas são consumidos em menor velocidade que os íons cádmio, no entanto, devido à grande tendência de reação com íons sulfeto, ele é completamente consumido [87].

A Figura 25 mostra os valores do *band gap* para as amostras e sua variação com a concentração de tiosulfato utilizada. Podemos observar que a variação nos valores do *band gap* é brusca a partir da amostra de CdS sintetizada com 7 mmol.L^{-1} de concentração de tiosulfato onde seu valor diminui até atingir o menor valor para a amostra CdS 15. Da mesma forma acontece para o tamanho óptico o qual aumenta intensamente a partir da amostra CdS 7 cujo tamanho está na faixa de 3,68 nm.

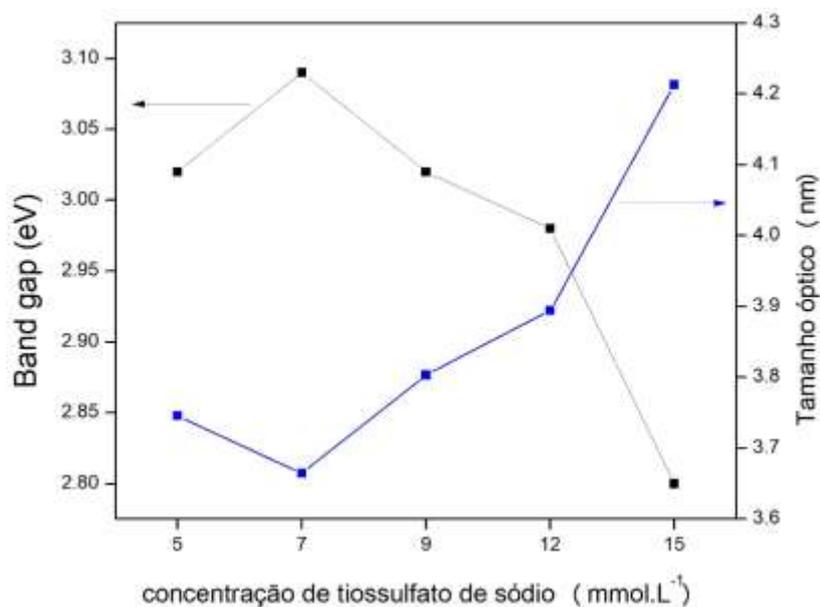


Figura 25 - Relação entre tamanho óptico, *band gap* e concentração de tiosulfato utilizado

As amostras de CdS com concentrações de 5 e 7 mmol.L⁻¹ apresentam os maiores valores de *band gap* demonstrando que em baixas concentrações de fonte de enxofre ocorre um maior efeito de confinamento quântico e partículas menores enquanto que em altas concentrações torna-se mais difícil obter nanopartículas na forma de pontos quânticos devido à grande disponibilidade de fonte de sulfeto, causando um aumento descontrolado no tamanho.

O espectro de infravermelho é um bom indicativo para obter informação sobre a eficiência da estabilização das nanopartículas pelo tioglicerol. A ausência do modo vibracional do tipo estiramento do grupo -S-H em 2555 cm⁻¹ no espectro indica que este se encontra desprotonado, em comparação com o espectro de infravermelho do estabilizante (Figura 26 (b)), e possivelmente ligado à superfície das partículas [88,89] (Figura 26(a)), devido a faixa limitada entre 600 e 4000 cm⁻¹ não é possível observar o modo vibracional relacionado a ligação Cd-S.

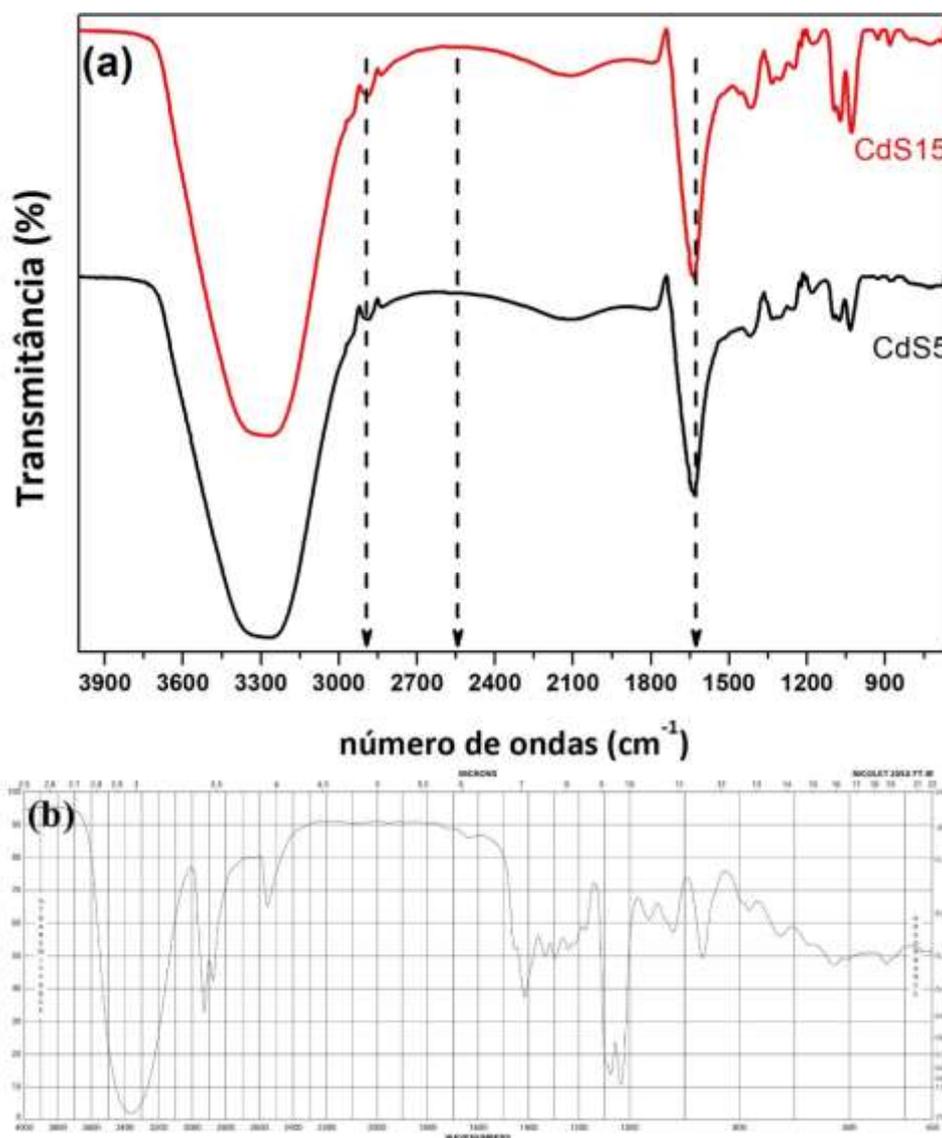


Figura 26 - (a) Espectro de transmitância no infravermelho em janela de seleneto de zinco para amostras de CdS com concentrações de 5 e 15 mmol.L⁻¹ de tiossulfato de sódio e (b) Espectro fornecido pelo fabricante do tioglicerol (Sigma-Aldrich)

Outro indicativo da passivação superficial é a presença discreta do modo vibracional $\text{-CH}_2\text{-S}$ em torno de 2800 cm^{-1} o que demonstra que o movimento vibracional encontra-se restringido devido a uma interação forte com a superfície das nanopartículas. Na região de $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ observa-se a banda característica do modo vibracional do grupamento -OH que pode corresponder tanto ao tioglicerol quanto a água do meio já que a análise foi realizada em meio aquoso no modo refletância. O sinal em torno de 1077 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} correspondem, respectivamente, ao modo -C-C- da cadeia do tioglicerol e -OH . Ambos os espectros demonstram que as amostras sintetizadas com

maior e menor concentração de tiosulfato encontram-se passivadas superficialmente pelo estabilizante.

O padrão de difração de raios-X do CdS (Figura 27(a)) foi obtido através da análise em substrato de vidro no qual foi formado uma camada espessa do material. A amostra foi concentrada, precipitada e lavada três vezes para a retirada dos íons sulfito presentes devido à decomposição do tiosulfato. O padrão de difração resultante coincide com o padrão da estrutura blenda de zinco do CdS com picos característicos centrados em (2θ) $26,49^\circ$, $44,62^\circ$ e $51,65^\circ$ de acordo com o arquivo JCPDS N° 10-454. O pico relacionado ao plano (111) é bastante largo indicando a formação de partículas muito pequenas. Este alargamento pode indicar também a presença de uma grande concentração de defeitos característico para nanopartículas de CdS. Sabendo-se da característica defeituosa dos nanocristais de CdS utilizou-se a metodologia de Willianson-Hall para determinar o tamanho de cristalito. Este método leva em conta os defeitos presentes na estrutura e que influenciam no alargamento dos picos do padrão de difração. Esta informação é negligenciada pela aproximação de Scherrer que considera apenas o efeito do tamanho no alargamento dos picos.

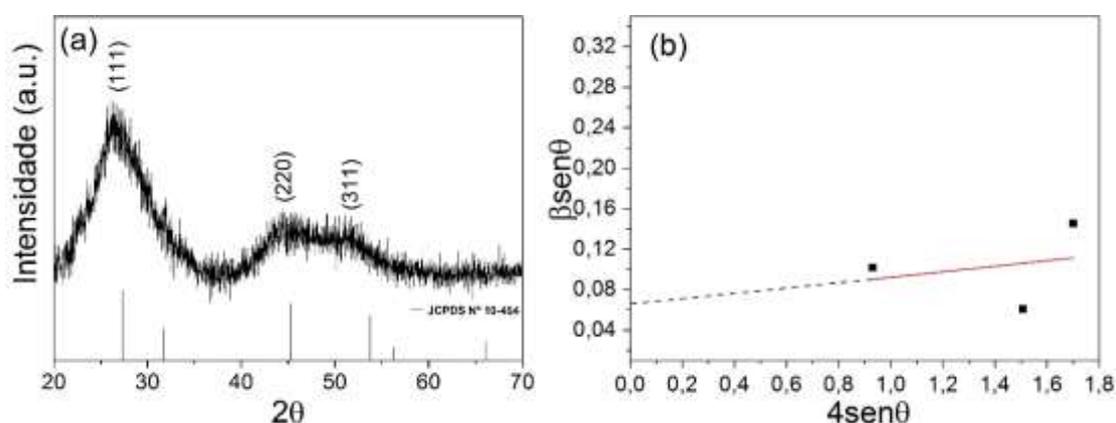


Figura 27 - (a) Padrão de difração de raios-X e (b) Gráfico de Willianson-Hall

Pela análise do gráfico de Willianson Hall o tamanho médio do cristalito estimado ficou em torno de 2,7 nm valor próximo ao tamanho obtido através das medidas de absorção no UV-visível e com a utilização da equação de Yu. O padrão de difração obtido também não indica a presença de fases oxidadas das nanopartículas, assim como fases de óxidos e hidróxidos de cádmio [87], demonstrando a capacidade de se obter uma fase pura apesar das condições de alta pressão e temperatura imposta pelo processo de ablação. Singh e colaboradores [87] estudaram a formação de óxidos e hidróxidos de cádmio, além de cádmio metálico que não reagiu, por ablação a laser em água destilada e concluíram

que estas são as fases majoritariamente presentes. Neste trabalho, no entanto, eles utilizaram o harmônico fundamental de um laser de Nd:YAG (1064nm) que tende a levar a formação de um número maior de clusters metálicos em relação a espécies iônicas.

O difratograma da Figura 27 não indica qualquer presença de cádmio metálico e isto pode ser justificado pelo comprimento de onda utilizado. Lasers de Nd:YAG com comprimentos de onda mais baixo (maior energia) tendem a arrancar menos clusters e produzir mais espécies ionizadas altamente reativas. Sendo assim temos a formação quase que completa de CdS quando o alvo de cádmio é irradiado durante o intervalo de tempo de 5 minutos.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 28) mostram que as partículas estão relativamente dispersas, possuem morfologia quase esféricas e seu tamanho está em torno de $2,73 \pm 0,5656$ nm em boa concordância com os valores obtidos pelo método de Williansson-Hall através do padrão de difração de raio x e os cálculos utilizados pela equação de Yu demonstrando que estas são metodologias que apresentam resultados bem próximos aos valores reais do tamanho de partículas de CdS.

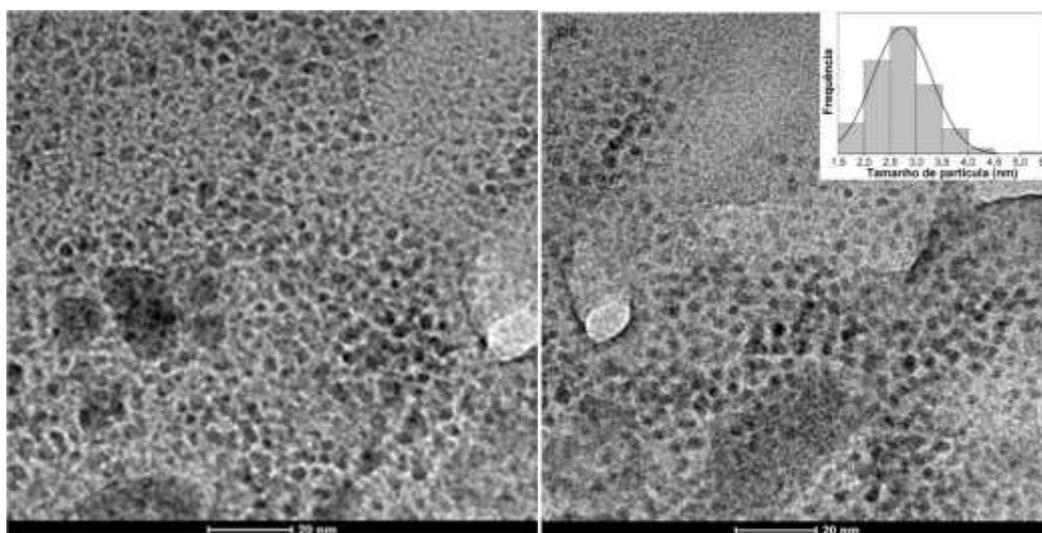


Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e a distribuição de tamanho partículas

A imagem de alta resolução da amostra de CdS sintetizada com concentração de 5 mmol.L^{-1} na Figura 29 mostra os planos (111) difratando cuja distância interplanar medida é de 0,334 nm, em concordância com o pico na posição 26,5 no difratograma confirmando a estrutura cristalina cúbica do tipo blenda de zinco.

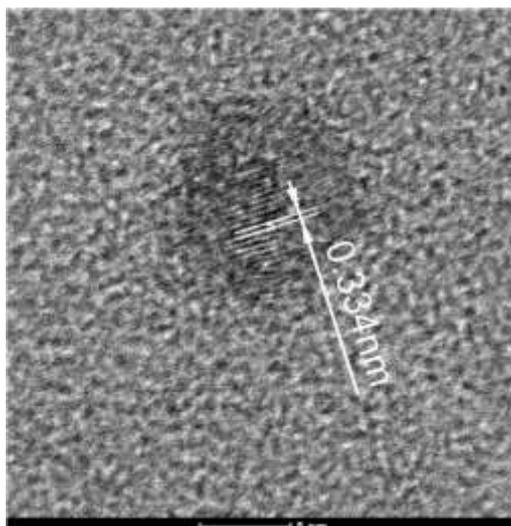


Figura 29 - Imagem de alta resolução de uma nanopartícula de CdS e a distância interplanar em destaque obtida por microscopia eletrônica de transmissão

Com o intuito de melhorar a qualidade dos nanocristais sintetizados foi utilizado um processo de passivação superficial com $\text{Cd}(\text{OH})_2$ para eliminar parte dos defeitos presentes e aumentar a emissão. O espectro de absorção (Figura 30 (a)) mostra que o processo de passivação pode ter ocorrido devido ao maior efeito de espalhamento das partículas passivadas [90] alargando o espectro para comprimento de onda maior que 420 nm, mas sem deslocar o máximo de absorção.

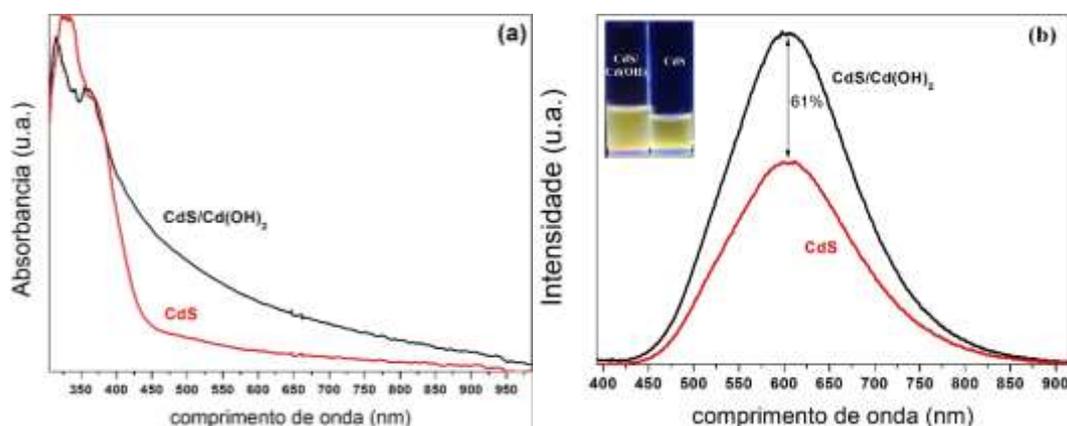


Figura 30 - (a) Espectros de absorção no UV-visível e (b) Emissão das amostras de CdS e $\text{Cd}(\text{OH})_2$ indicando um aumento de 60% na intensidade de emissão pela formação da camada de hidróxido de cádmio

A Figura 30 (b) mostra o perfil de emissão resultante após a passivação, observa-se que a emissão aumentou cerca de 60 %, sem alterar a posição do máximo de emissão indicando que os defeitos continuam presentes. Sabe-se que a formação de uma casca na superfície das nanopartículas de CdS melhoram consideravelmente o rendimento de

fluorescência devido a diminuição das recombinações não radiativas. No entanto, ainda assim a natureza da emissão não é alterada pois a posição do máximo de emissão não muda, indicando que a passivação deve ser realizada de maneira mais precisa, talvez utilizando o perclorato de cádmio [76] com fonte de íons metálicos e não o sulfato de cádmio. Resultados na literatura demonstram que ao passivar a superfície das partículas de CdS observa-se um deslocamento no máximo de emissão para regiões de mais alta energia além de uma diminuição considerável deslocamento de Stoke.

4.2.2 Caracterização de pontos quânticos de CdS dopados com Ag^+ e Zn^{2+}

Com o intuito de se ajustar a distribuição no tamanho dos nanocristais produzidos e melhorar as propriedades ópticas foram introduzidos elementos dopantes através da adição quantidades específicas de soluções de sais metálicos na solução precursora antes da ablação. Escolheu-se o zinco, pois há referências na literatura sobre o seu efeito na diminuição da largura a meia altura e aumento de intensidade do espectro de emissão. Observou-se logo após a ablação que a suspensão teve o mesmo comportamento das partículas de CdS, com coloração marrom e turvo no início e depois adquirindo um aspecto transparente indicando, aparentemente, a formação das nanopartículas de sulfeto de cádmio. Sob luz UV (365 nm) observou-se que a emissão da suspensão foi alterada, não mais sendo amarela adquirindo emissão na região do azul (~450 nm), ver Figura 31 (d). Os espectros da Figura 31 mostram claramente a redução do FWHM com a adição de 0,4%, 0,5% e 0,7% em peso de íons zinco. Além disso seu espectro de fotoluminescência desloca-se para região de comprimentos de onda de mais alta energia (*blue-shift*) indicando a substituição dos átomos de cádmio intersticial pelo zinco na rede do CdS alterando a emissão[91].

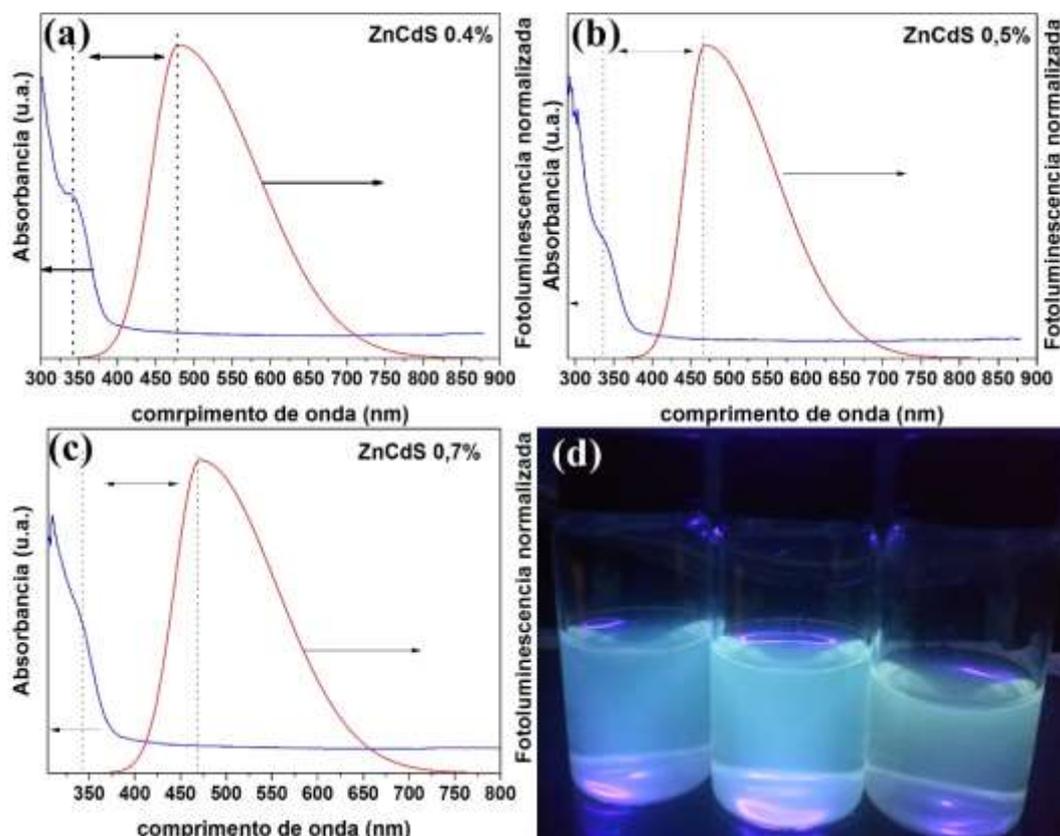


Figura 31 - Gráficos absorção e fotoluminescência das amostras de CdS dopadas com íons Zn^{2+} ((a), (b) e (c)) e (d) foto das amostras sob lampada UV (365 nm)

O deslocamento de Stokes diminuiu consideravelmente de 160 nm para 110 nm aproximadamente reforçando que a adição de zinco diminuiu as perdas de energia por relaxação vibracional. Ainda assim, é interessante observar que o formato do espectro de luminescência é assimétrico, com uma largura maior para regiões de baixa energia e mais alto comprimento de onda, indicando, ainda, a presença de defeitos que podem estar interferindo na emissão na região do azul dos pontos quânticos como centros de recombinação.

Apesar de causar um deslocamento da emissão para comprimentos de onda mais baixo, a intensidade de fotoluminescência é menor para as amostras dopadas com íons zinco e é confirmado pela comparação nos valores de rendimento quântico das amostras: 3,2 % para a amostra de CdS e 1,29 % para a amostra de ZnCdS. A Figura 32 (a) mostra a relação entre a largura a meia altura, intensidade máxima de fotoluminescência entre as amostras dopadas e pura. O espectro de absorção sofre uma leve alteração em relação a amostra de CdS sem dopagem. A Figura 32 (b) mostra que a banda de absorção se desloca

de 370 para 340 nm indicando que as partículas estão sendo modificadas pela adição de íons zinco na rede cristalina [78,92].

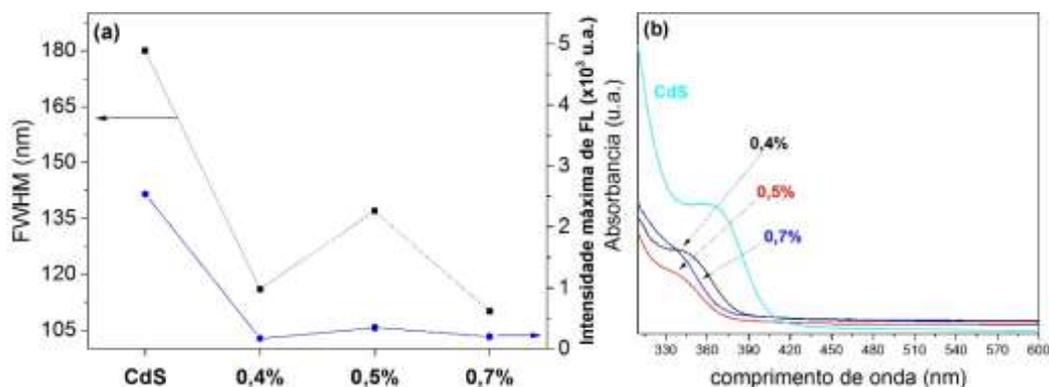


Figura 32 - (a) Relação entre a máxima intensidade de luminescência e largura a meia altura com porcentagem de íon adicionado e (b) comparação entre os espectros de absorvância das amostras dopadas e a desdopada

Pela análise da Figura 32 (a) percebe-se que com a diminuição da intensidade de fotoluminescência ocorre também uma diminuição de aproximadamente 30% na largura à meia altura das amostras indicando partículas com tamanho mais homogêneo. A diminuição da luminescência das partículas de ZnCdS podem ser explicadas pela recombinação por parte das vacâncias de sulfeto presentes nas amostras dopadas. Esta afirmação pode ser confirmada pela assimetria do espectro de fotoluminescência que indica ainda a presença dos defeitos para comprimentos de onda mais longo que podem servir como centros de recombinação dos elétrons excitados. Sendo assim o que ocorre na estrutura ternária é ocupação pelos íons zinco das vacâncias intersticiais de cádmio presente na estrutura causando estes deslocamentos no espectro de emissão e absorção.

A Figura 33 mostra que o *band gap* das amostras dopadas apresentam um leve aumento com a adição de íons zinco em relação às amostras de CdS puras e este comportamento pode ser explicado também pelo aumento do caráter de ZnS nas amostras dopadas.

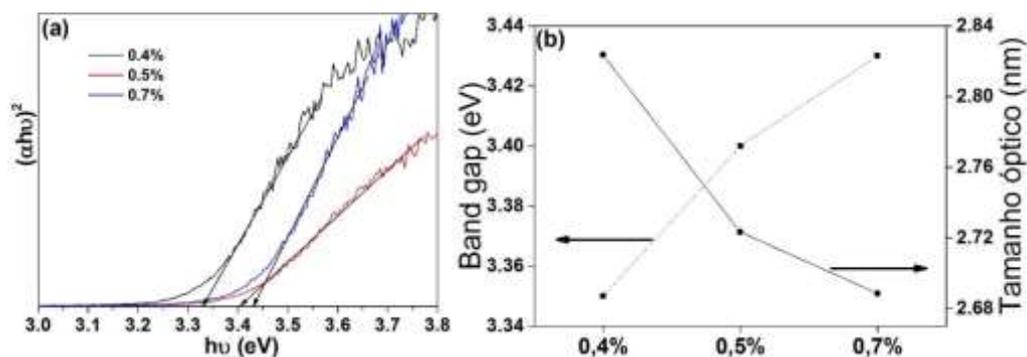


Figura 33 - Relação entre tamanho óptico e *band gap* com a quantidade de íons Zn⁺² adicionados

Utilizando a aproximação da massa efetiva observa-se uma diminuição no tamanho das partículas (e aumento no valor de *band gap*) com a adição de íons zinco que foram incorporadas na rede cristalina do CdS, por volta de 0,2 nm, sendo assim podemos concluir que o *blue shift* das amostras dopadas com zinco é consequência da inserção do íon metálico na estrutura e da diminuição de defeitos do tipo átomos de cádmio intersticial [82] presentes na rede do CdS, estes resultados aliados ao espectro de emissão confirmam a formação do composto ternário ZnCdS.

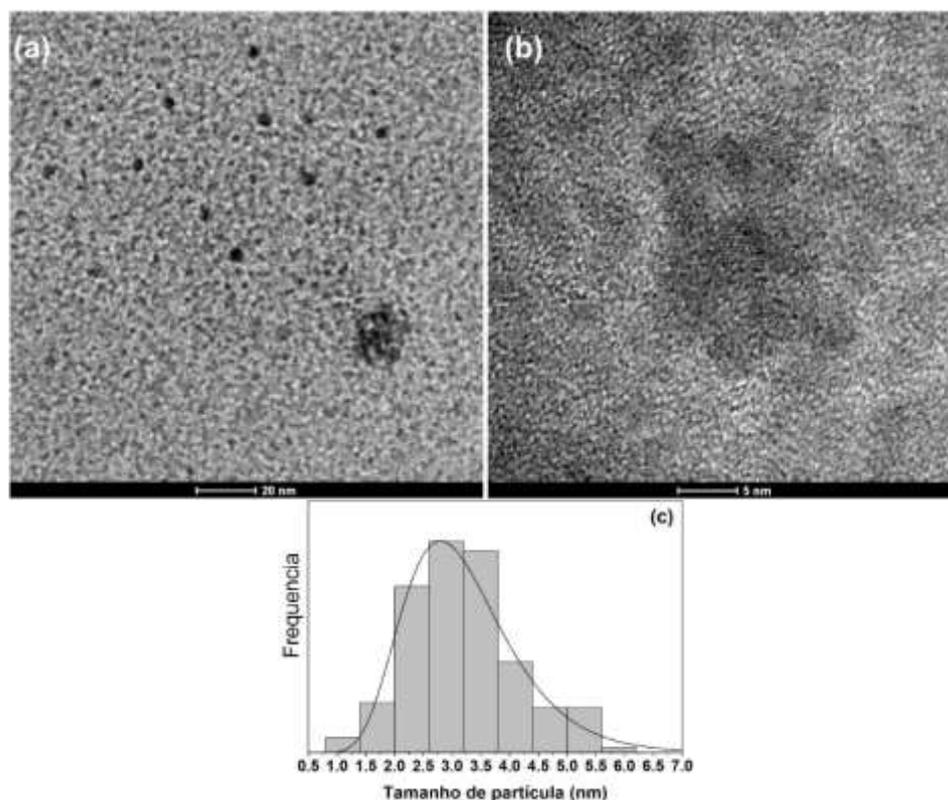


Figura 34 - (a) e (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de CdS dopadas com íons Zn⁺² e (c) distribuição de tamanho de partículas

As imagens de transmissão da figura 34 confirmam as medidas de absorbância no UV visível que indicam tamanho de partícula de aproximadamente 2,75 nm. Isso mostra que além de diminuir os defeitos presentes na estrutura do CdS a adição de zinco praticamente não alterou o seu tamanho.

Com relação às amostras dopadas com prata observa-se que estas apresentam um comportamento oposto àquelas dopadas com zinco as quais aparentemente solubilizam na solução precursora sem indicar reação com o tiossulfato. A adição de prata indica que está formando algum composto na solução precursora como indicado pelas fotos da Figura 35 (b).

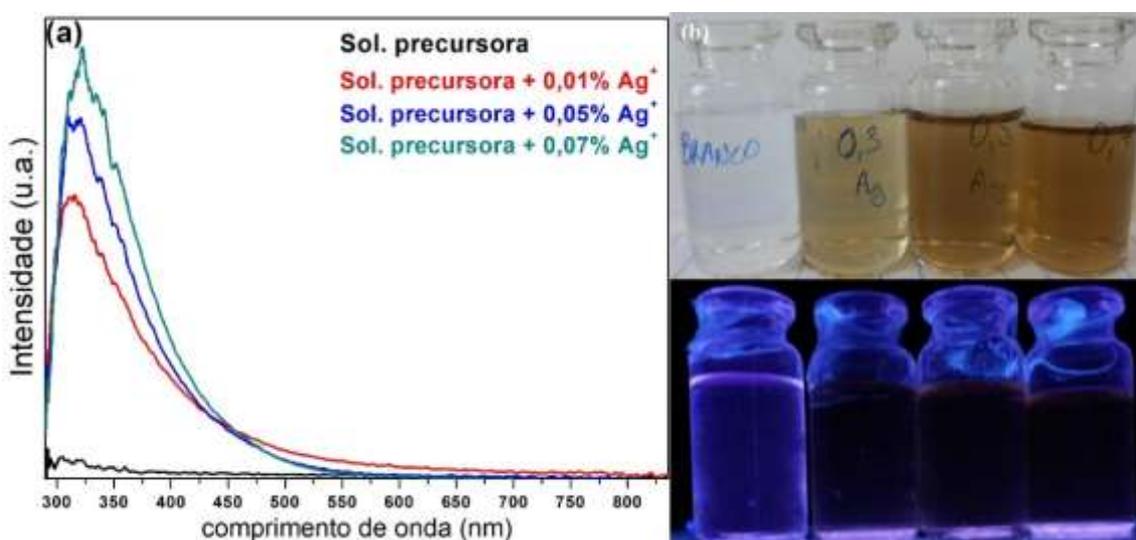


Figura 35 - (a) Espectro de absorção das soluções após a adição de solução de nitrato de prata e (b) Fotos das soluções sob luz visível e ultravioleta (365nm)

Observando o espectro de absorção das soluções precursoras logo após a adição de íons prata conclui-se que há formação de algum composto com os reagentes presentes. Nanopartículas de prata são improváveis de estarem se formando, pois, sua banda característica aparece em torno de 400nm com um formato gaussiano e simétrico (Figura 35 (a)). O que pode estar acontecendo é a formação de sulfeto de prata imediatamente já que o perfil do espectro de absorção se assemelha bastante às nanopartículas de sulfeto de prata [93]. O aspecto visível também lembra a suspensões de sulfeto de prata e sob luz UV não se observa emissão na região do visível. Esta interação espontânea dos íons pratas para formação do sulfeto de prata pode ser entendido através do mesmo mecanismo de reação do cádmio com o tioglicerol e os sulfetos formados. Para o zinco o mesmo não ocorre pois se trata de um ácido duro que não tem muita afinidade com tióis e sim com grupos oxigenados.

Na Figura 36 (a) observa-se que os espectros de absorção mostram uma banda de absorção que se estende para regiões de comprimento de onda mais alta com a adição de mais íons prata indicando que as nanopartículas CdS podem estar interagindo com espécies de prata formando um composto $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$. Para concentrações mais altas observa-se que o espectro começa a apresentar um deslocamento e alargamento na banda característico de um aumento de tamanho e um maior efeito de espalhamento pelas partículas [94,95].

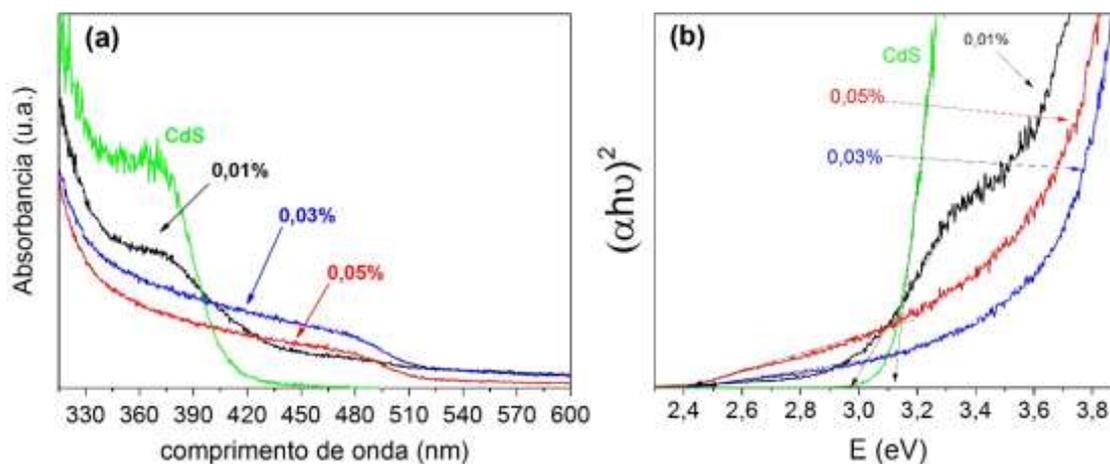


Figura 36 - (a) Espectro de absorção das amostras dopadas com íons Ag^+ e (b) Gráfico de Tauc

Na adição de 0,01% a posição da banda não se altera significativamente indicando que os íons prata estão se incorporando na rede do CdS. No entanto, observa-se que a adição de 0,03 e 0,05% levam a uma redução intensa no valor do *band gap* dos nanocristais de CdS, um decréscimo de aproximadamente 0,2 eV e 0,7 eV, respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado a formação de heteroestruturas entre o CdS e sulfeto de prata.

O mesmo comportamento é observado por Karimipour [95] cujos resultados são semelhantes após realizar a síntese de heteroestrutura de sulfeto de prata com sulfeto de cádmio. Os autores observaram um red shift no espectro de emissão das amostras sintetizadas e avaliando-se o difratograma confirmou-se a formação da heteroestrutura pelas fases presentes tanto do sulfeto de prata quanto do sulfeto de cádmio, além disso os espectros de absorção apresentam o mesmo deslocamento para regiões de comprimento de onda mais alto que este trabalho apresenta.

Na Figura 37 é possível observar a variação do tamanho de partículas e a energia do *band gap* com a concentração de prata no sistema. A análise desses resultados mostra

que quando a concentração passa de 0,01 para 0,03 % ocorre um aumento brusco no tamanho das partículas e uma diminuição no valor do *band gap*.

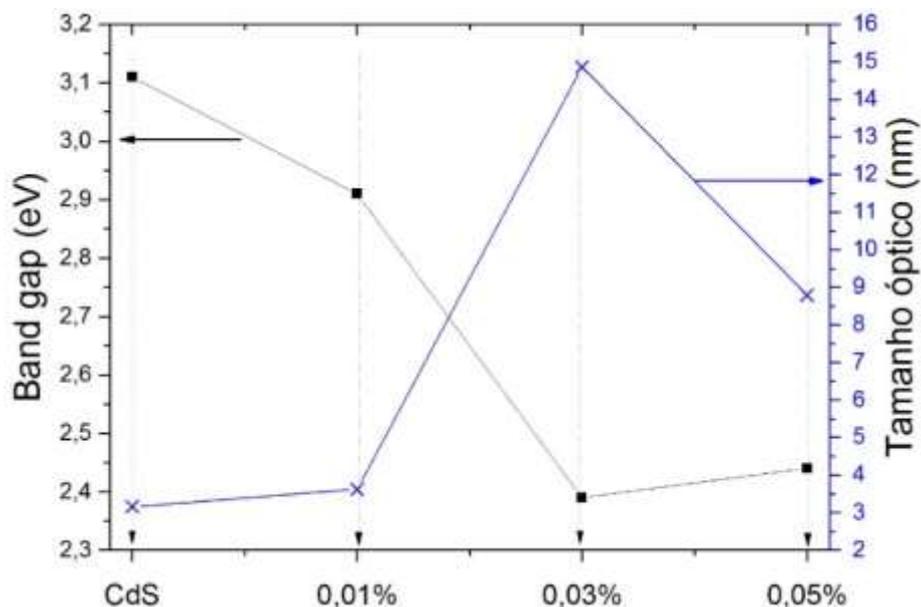


Figura 37 - Banda gap e tamanho óptico em função da concentração de íons Ag^+

Este comportamento reforça a hipótese de que está ocorrendo formação de heteroestrutura alterando o tamanho óptico entre as espécies sulfeto de prata e as nanopartículas de CdS e com quantidades superiores a 0,01 % de íons prata adicionados aumenta-se consideravelmente o seu tamanho [96].

A figura 38 (a) mostra os espectros de fotoluminescência e indica que a adição de 0,01 % de íons prata leva a um aumento na emissão de aproximadamente 16 % dos nanocristais de CdS sem deslocar o comprimento de onda de emissão, mas quando se adiciona 0,03 e 0,05 % de prata ocorre uma brusca diminuição na intensidade de luminescência e um red shift fazendo com que as amostras emitam na região de 650 nm o que corresponde ao vermelho no espectro visível como observado na foto da Figura 34(b).

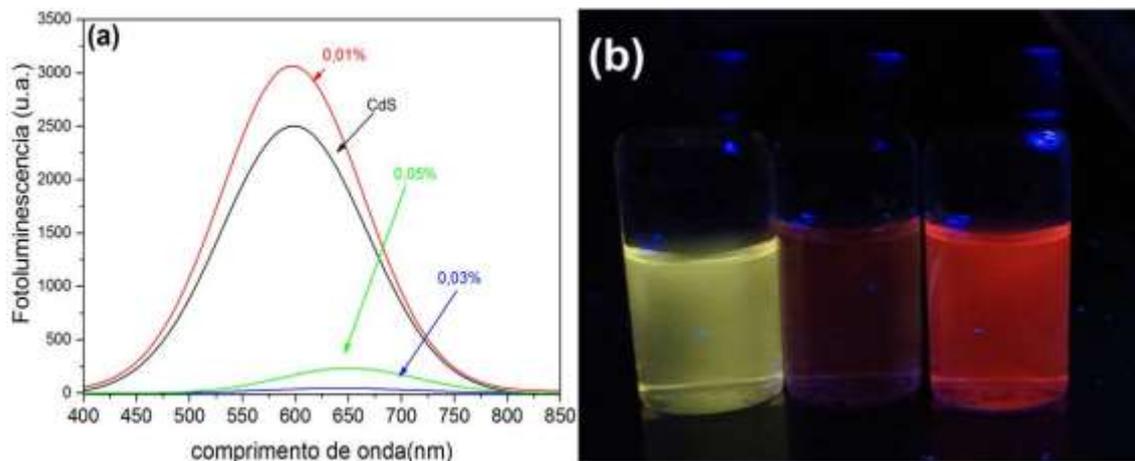


Figura 38 - (a) Espectro de emissão e (b) Foto das amostras dopadas sob lâmpada UV (365nm) (da esquerda para a direita: 0,01%, 0,03% e 0,05%)

Para amostra dopada com 0,01 % de Ag^+ o que pode estar ocorrendo é a formação de pequenos clusters de sulfeto de prata que diminuem o número de recombinações não radiativas. Por sua vez quando grandes concentrações de íons prata são adicionados, formam-se uma quantidade maior de partículas de Ag_2S causando um efeito de supressão de luminescência e com emissão característica no vermelho. Li *et al.* [96] estudaram o efeito da dopagem de prata na estrutura do CdS e concluíram que ocorre formação de uma heteroestrutura do tipo $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$ com comportamento de luminescência complexa. A medida em que se adicionava maiores quantidades de prata observava-se a supressão da luminescência dos nanocristais produzidos e um “*red shift*” em sua emissão, comportamento semelhante aos resultados obtidos neste trabalho corroborando a hipótese de que ocorre a formação de sulfeto de prata formando um material heteroestruturado com as nanopartículas de CdS. A origem da emissão na região do vermelho ocorre devido a inserção de níveis profundos de energia na região entre bandas do CdS fazendo com que as transições ocorram por esses níveis.

As imagens de microscopia de transmissão confirmam o tamanho de partículas determinado pelas medidas de absorção. Partículas com tamanhos de aproximadamente 4,25 nm foram obtidas para a amostra $\text{Ag}^+0,01$ % com relativa polidispersividade e não aglomeradas (Figura 39 (c)).

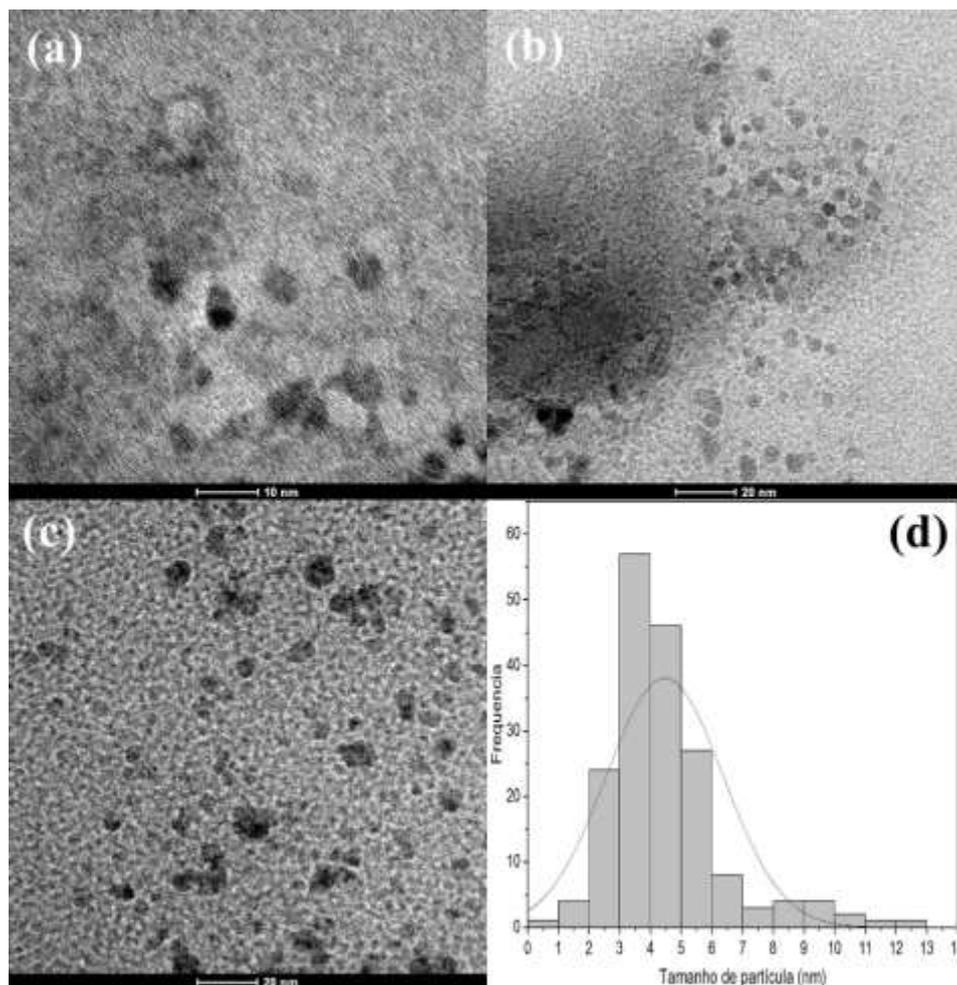


Figura 39 - (a), (b) e (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra com concentração de Ag^+ igual a 0,01 % e (d) distribuição de tamanho

É interessante mencionar que nas figuras 39 (a), (b) e (c) há regiões de densidade eletrônica mais alta indicando a presença em pequenas frações de nanopartículas de sulfeto de prata. Destaca-se ainda que a região de densidade eletrônica mais elevada apresenta em sua volta um material de densidade eletrônica mais baixa, indicando, também a formação de uma heteroestrutura. Resultados semelhantes de microscopia de transmissão são relatados em [97,98] para este mesmo tipo de estrutura formada confirmam se tratar do composto em questão.

As imagens de transmissão junto com os resultados obtidos pelos espectros de absorção no UV visível e de emissão demonstram quase que inevitavelmente a formação da heteroestrutura $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$, formadas em apenas uma única etapa por ablação a laser em meio líquido.

4.3 Conclusão

Os resultados descritos confirmam a capacidade da técnica de produzir nanopartículas semicondutoras luminescentes de CdS com emissão na região do amarelo por uma via *bottom up* de maneira rápida e eficiente. Foi possível obter amostras de CdS pura a partir da ablação de um alvo de cádmio metálico em uma solução de tiosulfato de sódio como fonte de sulfeto, através de sua hidrólise catalisada pela adição de tioglicerol, quanto amostras dopadas com Zn^{2+} cuja emissão foi deslocada para a região do azul. Indicam também possível formação de estrutura mista do tipo Ag_2S/CdS através da reação do $AgNO_3$ com o tiosulfato e posterior ablação do alvo de cádmio na solução. As partículas apresentaram emissão característica no vermelho deslocada em relação ao CdS puro cuja emissão característica ficou na região do amarelo.

O tratamento das nanopartículas de CdS com hidróxido e posterior adição de sal de cádmio causou um aumento de emissão de aproximadamente 60 %. A formação da camada de hidróxido de cádmio pode ser deduzida pelo aumento do espalhamento observado no espectro de absorção antes e depois do processo. No entanto, é preciso analisar através do uso de uma técnica de caracterização estrutural para confirmação.

O resultado de difração de raio x confirma a formação da fase blenda de zinco das nanopartículas de CdS com tamanho estimado de 2,7 nm através da equação de Willianson-Hall. As imagens de transmissão indicam tamanho de partícula semelhante ao calculado pelo difratograma, além disso o distanciamento planar observado concordam com o pico (100) do difratograma para a amostra de CdS. O tamanho estimado para a amostra de CdS dopada com zinco demonstra que não houve alteração, desta forma confirmando inserção dos íons zinco na rede do CdS sem alterar seu tamanho. Para as amostras Ag_2S/CdS observa-se um aumento de tamanho indicando a formação de uma nanoestrutura mista. Nota-se também nas imagens de microscopia a ocorrência de regiões de mais alta densidade eletrônica devido à formação de um composto com prata.

4.4 Perspectivas

Com os resultados obtidos pode-se propor com perspectivas:

- Melhorar as condições de síntese para diminuir a largura a meia altura do espectro de emissão;
- Estender esta rota para a síntese de outros pontos quânticos como ZnS, CdTe, CdSe e ligas de Ag, Zn e In;
- Realizar análise de difração de raio x das amostras dopadas com zinco e $\text{Ag}_2\text{S}@\text{CdS}$;
- Utilizar outros estabilizantes, tais como cisteamina e ácido mercaptopropionico, objetivando melhor eficiência de emissão;

5 OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE V_2O_5 E COMPÓSITO PANI/ V_2O_5

5.1 Procedimento experimental

5.1.1 Equipamentos e reagentes

- Placa metálica de vanádio (V), pureza 99 %, Alfa-Aesar (50x100 mm, espessura de 0,075 mm);
- Laser Nd:YAG Marca Spectra Physics modelo GS – 1077, utilizando-se o segundo harmônico (532 nm);
- Espectrometro UV-vis modelo chem2000 da Ocean Optics;
- Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 30 %, marca Vetec;
- Anilina, C_6H_7N , 99 % de pureza, marca Vetec;
- Ácido nítrico, HNO_3 , 65 % de pureza, marca Alphatec;
- Pentóxido de vanádio, V_2O_5 , 99 % de pureza, marca Sigma-Aldrich;
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 95-98 % de pureza, marca Chemis.

5.1.2 Síntese de nanopartículas de V_2O_5

A síntese das nanopartículas de V_2O_5 foi realizada pela ablação de uma placa metálica de vanádio em água destilada e em uma solução aquosa de H_2O_2 0,29 % em dois intervalos de tempo: 5 e 15 min (Tabela 4) com fluência de $0,5 \text{ J/cm}^2$ e duração de pulso de 10 ns. Previamente realizou-se a limpeza com uma solução (1 HNO_3 :1 H_2O) dos alvos de vanádio. Em seguida, os alvos foram sonicados em água, etanol e acetona.

Tabela 4 - Condições de síntese do V_2O_5

Tempo (min)	Meio de ablação
5	H_2O destilada
5	$H_2O + H_2O_2$
15	H_2O destilada
15	$H_2O + H_2O_2$

5.1.3 Preparação da solução de nitrato de anilino

Primeiramente realizou-se a destilação da anilina duas vezes para remoção dos oligômeros até obter um destilado final transparente. Deste foi retirado uma quantidade e preparada uma solução com concentração final de 1 mol.L^{-1} de HNO_3 e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ anilina.

5.1.4 Preparação do nanocompósito $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$

A Figura 40 mostra o diagrama esquemático para a obtenção das nanopartículas de V_2O_5 e posterior adição de solução de nitrato de anilina em proporções volumétricas específicas para a formação do compósito.

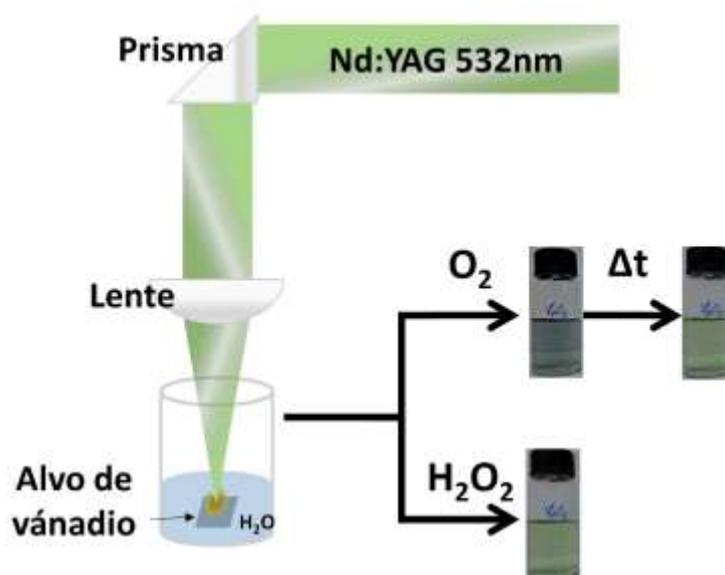


Figura 40 - Obtenção das nanopartículas de V_2O_5 apenas em água e em presença de H_2O_2 .

A mistura foi deixada por 24 horas para completa polimerização a temperatura ambiente. A Tabela 5 resume as proporções volumétricas da suspensão de V_2O_5 e solução de nitrato de anilina para a preparação dos sistemas compósitos.

Tabela 5 - Volume das suspensões de V_2O_5 e solução de nitrato de anilina utilizadas no presente estudo

Código da amostra	Volume de suspensão de V_2O_5 (mL)	Volume de suspensão de V_2O_5/H_2O_2 (mL)	Volume de sol. Nitrato de anilina, $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (mL)
V_2O_5 /PANI I	5	-	5
V_2O_5 /PANI II	6	-	4
V_2O_5 /PANI III	8	-	2
V_2O_5 /PANI IV	9	-	1
$V_2O_5(H_2O_2)$ /PANI I	-	5	5
$V_2O_5(H_2O_2)$ /PANI II	-	6	4
$V_2O_5(H_2O_2)$ /PANI III	-	8	2
$V_2O_5(H_2O_2)$ /PANI III	-	9	1

5.1.4 Caracterização

As amostras de V_2O_5 e os compósitos V_2O_5 /PANI foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-visível utilizando-se espectrofotômetro modelo chem2000 da Ocean Optics e cubeta de quartzo com duas faces polidas e caminho óptico de 1 cm.

As medidas de absorção vibracional no infravermelho do compósito PANI/ V_2O_5 e das partículas de V_2O_5 foram realizadas na forma de pó formando pastilhas de KBr utilizando espectrômetro VARIAN modelo 640-IR na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} no modo transmissão. As partículas de V_2O_5 foram secas a temperatura ambiente e o pó recolhido foi analisado sem qualquer processo de purificação.

A análise por difração de raio X foi realizada no difratômetro modelo D8 Advance Bruker com passo de $0,03^\circ$, tempo de aquisição de 3 segundos e faixa de varredura (2θ) de 5 a 70° ($\text{CuK}\alpha = 1,5706 \text{ \AA}$). As nanopartículas de V_2O_5 foram depositadas em um substrato de vidro aquecido em chapa de aquecimento a 60°C até formar um filme espesso. As amostras de PANI/ V_2O_5 foram centrifugadas e lavadas duas vezes com água destilada e secas a vácuo para a obtenção do pó que foi analisado.

Para a visualização da morfologia do compósito as amostras foram depositadas sobre fitas de carbonos fixadas em porta amostra de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro (~10 nm). As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo SSX550 SEM-EDX marca SHIMADZU com voltagem de aceleração de 32kV. As amostras de V_2O_5 foram secas a temperatura ambiente e o pó coletado foi depositado em fitas de carbono e recobertas com ouro como citado anteriormente.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas com a utilização do microscópio eletrônico MORGANI com voltagem de aceleração de 100kV. As amostras de V_2O_5 foram preparadas depositando uma alíquota da amostra com uma micropipeta sobre uma grade de cobre (*grid*) de 150mesh de malha recobertas com um filme ultrafino de carbono.

As medidas de voltametria cíclica foram por meio do seguinte procedimento: o eletrodo de trabalho foi preparado por deposição de 5 μ L das suspensões, tal como preparado na superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE) e seco sob vácuo. Após a secagem, as amostras foram lavadas com água e secas novamente no vácuo durante uma hora. O eletrólito usado foi uma solução de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹ (H_2SO_4) e as medidas foram realizadas com um potenciostato modelo VERSASTAT 3 na faixa de -0,2 a 1,0 V. Antes de cada medida o eletrodo de carbono vítreo foi polido nas mesmas condições e ativado realizando uma varredura em uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de H_2SO_4 .

As medidas de espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (*ICP-AES, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*) foram realizadas em equipamento modelo Optima 7000 DV Perkin Elmer. A curva de calibração foi formada por medições de várias concentrações (100 a 600 ppm) de V_2O_5 comercial digerido em ácido nítrico (1 mol.L⁻¹). As amostras sintetizadas de pentóxido de vanádio foram digeridas em HNO_3 1 mol.L⁻¹ e analisadas.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no CETENE utilizando um microscópio confocal Witec Alpha 300 e como fonte de excitação um laser Nd:YAG 532 nm. As suspensões aquosas das amostras foram depositadas em lâminas de vidro e deixadas secar por 24 horas para análise.

5.2 Resultados e discussão

Após a ablação do alvo metálico de vanádio em água a suspensão adquire um aspecto verde-azulado indicando a presença de partículas com baixo estado de oxidação no meio que posteriormente adquirem uma cor amarelada resultante da formação das partículas de óxido de vanádio em estado de oxidação +5. Após aproximadamente 20 min a suspensão se estabiliza e sua coloração amarelada não se altera mais, como mostra a figura 41 (a). Para as amostras sintetizadas em presença de H_2O_2 a cor da suspensão instantaneamente fica amarela indicando a formação imediata das partículas de V_2O_5 .

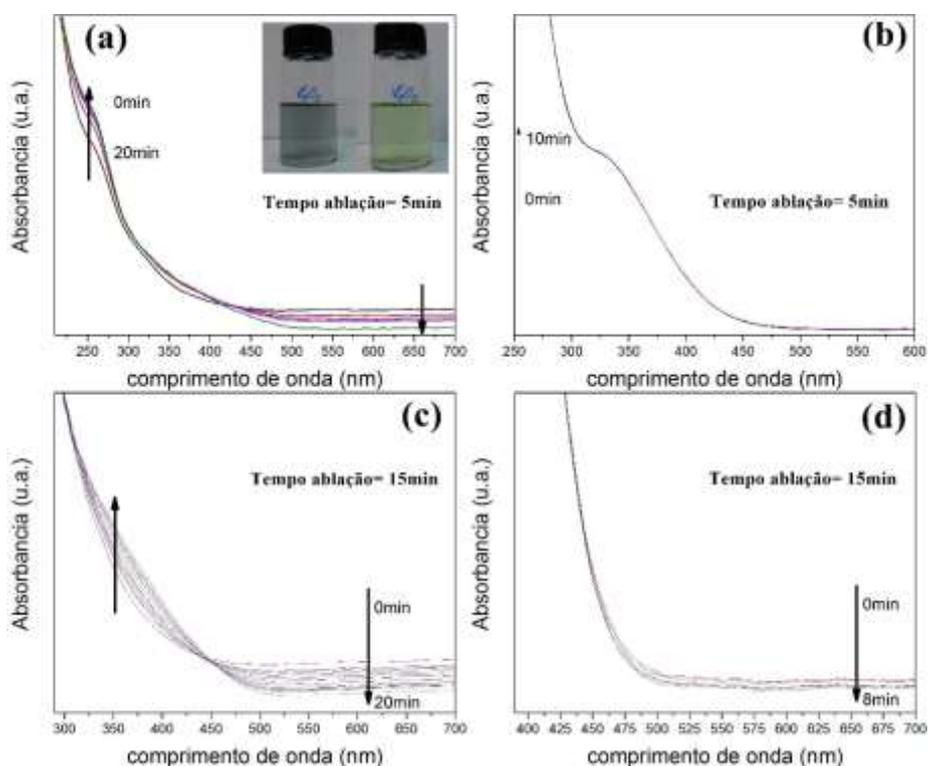


Figura 41 - Evolução temporal do espectro de absorção da suspensão de V_2O_5 (a e c) em água e (b e d) em presença de H_2O_2

É conhecido da literatura que a reação de vanádio metálico em pó com peróxido de hidrogênio leva a formação de xerogéis de V_2O_5 . O trabalho pioneiro de Hibino *et al.* (1995) mostrou a formação do gel de V_2O_5 a partir da adição de uma solução aquosa de H_2O_2 a 30 % à uma certa quantidade de vanádio metálico [99]. A mesma rota foi empregada para a reação do V_2O_5 bulk e H_2O_2 formando diferentes morfologias como nanofios e nanofitas [100] ou partículas com morfologia superficial rugosa [101]. Na

Figura 41 ((c) e (d)) observa-se ainda que a presença do peróxido altera a posição das bandas de absorção comparadas às amostras sintetizadas apenas em água. A amostra sintetizada apenas em água por um intervalo de tempo de 5 minutos de ablação apresenta uma banda intensa em 250 nm, aproximadamente, correspondente à banda de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow V^{(V)}$ que ocorre em centros de $V^{(V)}$ de baixo número de coordenação [102]. A banda larga de absorção que vai de 300 a 450 nm banda é referente à transição que ocorre do ligante para o metal típica de íons $V(V)$ coordenados por cinco ligantes oxigênio na forma de pirâmide de base quadrada [103]. A amostra obtida durante 5 minutos de ablação em presença de peróxido de hidrogênio tem a sua banda de absorção em 250 nm deslocada para 325 nm indicando mudança na geometria de coordenação com os átomos de oxigênio [102]. O mesmo ocorre para as amostras sintetizadas por tempos mais longos de ablação (15 min), além disso não se observa absorção para comprimentos de onda mais longo (acima de 500 nm) o que indicaria formação de espécies de vanádio com estado de oxidação +4 ($V^{(IV)}$) [43].

Tabela 6 - Concentrações estimadas por ICP

	V_2O_5	$V_2O_5(H_2O_2)$
Ensaio	concentração de V (ppm)	concentração de V (ppm)
1	77,71	157,30
2	93,30	148,00
3	91,45	166,60
média	87,5	157,3
desvio	6,5	6,2

As medidas de ICP utilizando V_2O_5 comercial indicam que as amostras sintetizadas na presença de H_2O_2 apresentaram uma maior concentração de espécies de vanádio no meio aumentando o rendimento da reação durante a ablação a laser além de acelerar a oxidação e formação das espécies de vanádio (V) (Tabela 6). Considerando estas concentrações e estimando o número de mols de espécies de vanádio 5+ a partir dos volumes adicionados às soluções de nitrato de anilina encontrou-se as seguintes razões molares entre anilina e vanádio (V) dispostas na Tabela 7.

Tabela 7 - Proporção em volume das suspensões de V_2O_5 e solução de nitrato de anilina

Código da amostra	Volume de suspensão de V_2O_5(mL)	Volume de suspensão de V_2O_5/H_2O_2(mL)	Volume de sol. Nitrato de anilina (mL)	Razão molar vanádio(V)/anilina
V_2O_5/PANI I	5	-	5	0,009:2,5
V_2O_5/PANI II	6	-	4	0,010:2
V_2O_5/PANI III	8	-	2	0,014:1
V_2O_5/PANI IV	9	-	1	0,015:0,5
$V_2O_5(H_2O_2)$/PANI I	-	5	5	0,015:2,5
$V_2O_5(H_2O_2)$/PANI II	-	6	4	0,019:2
$V_2O_5(H_2O_2)$/PANI III	-	8	2	0,025:1
$V_2O_5(H_2O_2)$/PANI III	-	9	1	0,028:0,5

Observando a Tabela 7 percebe-se que mesmo com excesso de anilina em relação ao pentóxido de vanádio a polimerização ocorre, demonstrando sua capacidade de promover a reação mesmo em quantidades muito pequenas, evitando, por exemplo, processos de superoxidação do polímero.

A Figura 42 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de V_2O_5 obtidas pela ablação em água (a) e (b) e em presença de H_2O_2 (c) e (d). O que se observa é a mudança de morfologia das amostras com a adição de peróxido durante a síntese. A amostra sintetizada apenas em água induz à formação de partículas nano e micrométricas com morfologia irregular conectadas entre si enquanto que a adição de H_2O_2 induz à formação de partículas quase esféricas dispersas sem definição de bordas.

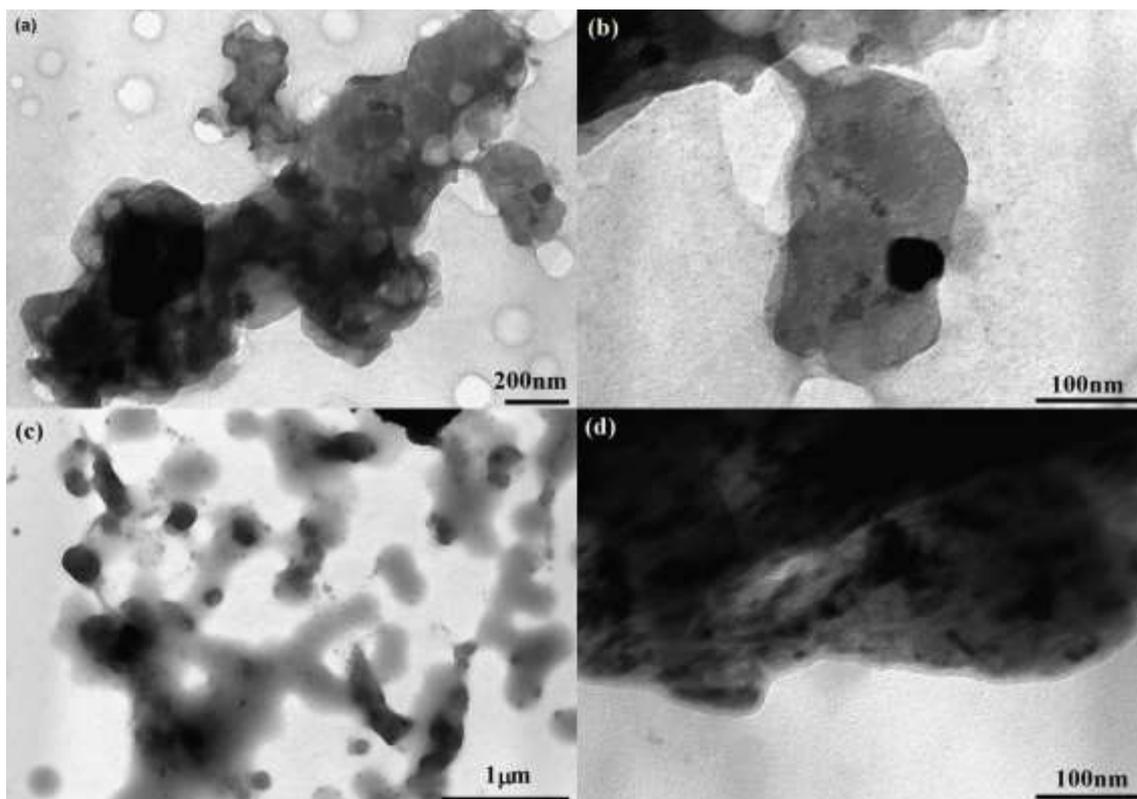


Figura 42 - Imagens obtidas por microscopia de transmissão das amostras de V_2O_5 sintetizadas em água (a) e (b) e em presença de H_2O_2 (c) e (d) secas a temperatura ambiente

A morfologia apresentada pela amostra sintetizada apenas em água (Figura 42 (a) e (b)) é a mais comum com vários resultados bem estabelecidos na literatura. Este tipo de morfologia surge pela condensação das pirâmides de base quadrada constituídas por grupos -OH e aquo como mencionado na Seção 2.3. Durante a deposição da amostra de V_2O_5 ocorre a policondensação entre estes ligantes fazendo com que o crescimento das cadeias ocorra no plano basal do triângulo resultando, desta forma, a estrutura estratificada do V_2O_5 . A morfologia apresentada pelas amostras sintetizadas em presença de H_2O_2 apresentaram uma característica morfológica incomum já que muitos relatos mostram a formação de nanofitas (“*nanobelts*”) como produto da reação do V_2O_5 com H_2O_2 . Este resultado mostra que o processo de ablação modifica o mecanismo de formação das nanopartículas. A rápida formação do V_2O_5 em presença de H_2O_2 , indicada pelo espectro de absorção, demonstra que as partículas de vanádio metálico formadas durante a ablação reajam rapidamente com as moléculas de peróxido, gerando o V_2O_5 e impedindo a coalescência das partículas, resultado semelhante foi obtido por Scaramuzza *et al.* [104].

As imagens da Figura 43 mostram a morfologia das amostras secas à temperatura ambiente. Observa-se que as amostras tendem a se aglomerar e se estruturar de maneira diferenciada de acordo com a presença ou não de H_2O_2 durante a síntese. As amostras obtidas apenas em água apresentam característica semelhante a placas empilhadas com degraus evidentes de cada camada na borda das partículas sem apresentar porosidade aparente.

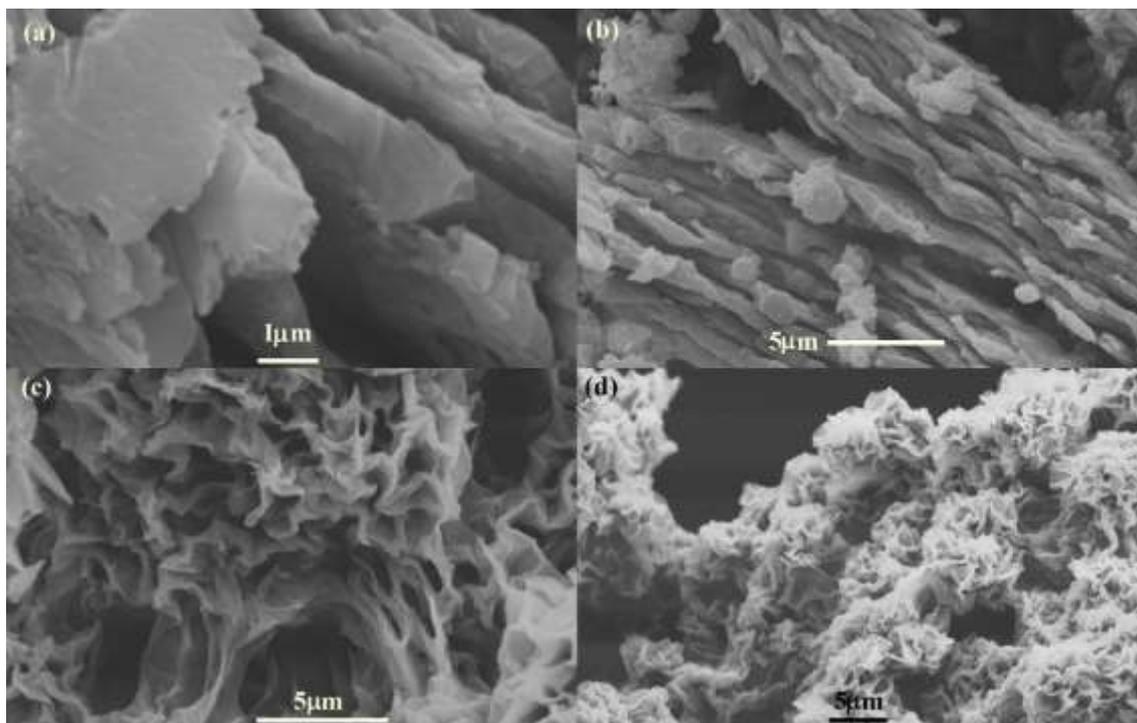


Figura 43 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de V_2O_5 sintetizadas em água (a) e (b) e em presença de H_2O_2 (c) e (d) secas a temperatura ambiente

As figuras 43 (c) e (d) apresentam morfologia com características de folhas “enrugadas” aglomeradas na forma de “buquê de flores” (*flower like*) com poros na faixa de micrômetros indicando que a presença de peróxido de hidrogênio modifica sua estrutura consideravelmente.

As Figuras 44 (a) e (b) mostram o espectro de absorção dos compósitos formados pela reação da suspensão de V_2O_5 sintetizado apenas em água com solução de nitrato de anilina em diferentes proporções volumétricas ($mL_{V_2O_5}/mL_{Nitr. Anilina}$) e a suspensão de V_2O_5 sintetizada em presença de peróxido com solução de nitrato de anilina em proporções volumétricas distintas ($mL_{V_2O_5(H_2O_2)}/mL_{Nitr. Anilina}$), respectivamente.

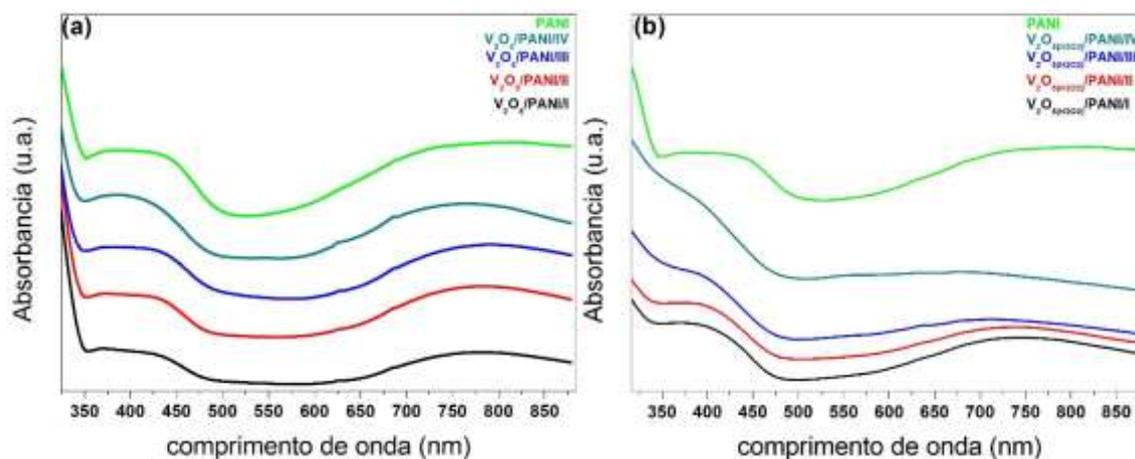
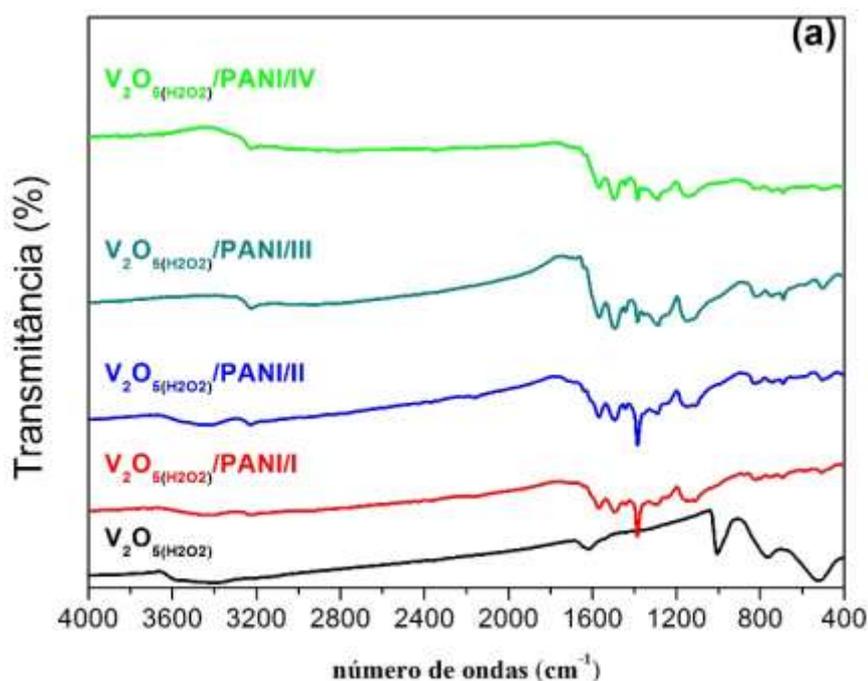


Figura 44 - Espectros de absorvância das amostras de (a) $V_2O_5/PANI$ e (b) $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$

Para a polianilina pura, obtida por reação de anilina com persulfato de amônio, as bandas presentes em 350, 450 e 800 nm correspondem ao sal de esmeraldina da polianilina e representam as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel benzenoide, transição polaron $\rightarrow \pi$ e polaron $\rightarrow \pi^*$, respectivamente, confirmando o estado dopado [105]. Observa-se que as amostras $V_2O_5/PANI$ apresentam todas elas as bandas características da polianilina dopada com pequenos deslocamentos no espectro indicando interação entre a cadeia do polímero e o óxido, principalmente a banda em 800 nm que se desloca para 760 nm a medida em que se aumenta a quantidade de V_2O_5 . Para as amostras de $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ o que se observa é uma progressiva transição da forma dopada para a forma leucoesmeraldina da polianilina, ou seja, uma mudança no grau de oxidação da polianilina deixando completamente oxidada, a medida em que se aumenta o teor de óxido indicado pelo deslocamento e desaparecimento da banda em 780 nm para 680 nm e também pelo desaparecimento da banda em 420 nm e deslocamento da banda em 350 para 300 nm. Este comportamento pode ser justificado pela maior concentração de espécies de vanádio no meio produzido com a utilização do H_2O_2 no meio. Desta forma ocorre uma maior interação entre os grupos $V=O$ com os prótons da cadeia da polianilina propiciando um maior grau de oxidação.

A Figura 45 (b) mostra os espectros de infravermelho das amostras de V_2O_5 sintetizadas apenas em água e os compósitos obtidos. Pode-se observar no espectro da amostra V_2O_5 na faixa de 500 a 1200 cm^{-1} apresentam-se as bandas características de óxidos de vanádio em 1005, 762 e 526 cm^{-1} . A banda em 3450 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional do tipo estiramento do grupo $-OH$ na molécula da água assim como o sinal

em 1641 cm^{-1} que corresponde ao modo vibracional do tipo deformação angular. Relatos na literatura indicam que estes modos relacionados ao óxido correspondem as vibrações do tipo estiramento das ligações V=O (1006 cm^{-1}), ao estiramento simétrico V-O-V (525 cm^{-1}) e ao estiramento assimétrico V-O-V (768 cm^{-1}) [106–108]. Também é possível observar nas amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$ claramente os modos vibracionais característicos da polianilina na forma condutora. O sinal em 3249 cm^{-1} presente em todas as amostras $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$ corresponde à vibração do tipo estiramento N-H, enquanto que os sinais em 1560 e 1490 cm^{-1} que correspondem aos modos vibracionais do tipo estiramento dos grupos C=C das unidades quinoides e benzenoides da cadeia da polianilina, respectivamente. Os sinais em 1291 e 1283 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional do tipo estiramento –C-N da unidade benzenoide. As bandas presentes em 1146 e 1152 cm^{-1} correspondem a presença do modo vibracional do grupo quinóide da PANI e confirma que as amostras estão todas na forma dopada. O sinal intenso em 1350 cm^{-1} corresponde ao íon nitrato [109] que está neutralizando a carga positiva do grupo –NH= na diimina quinônica formando o sal de esmeraldina.



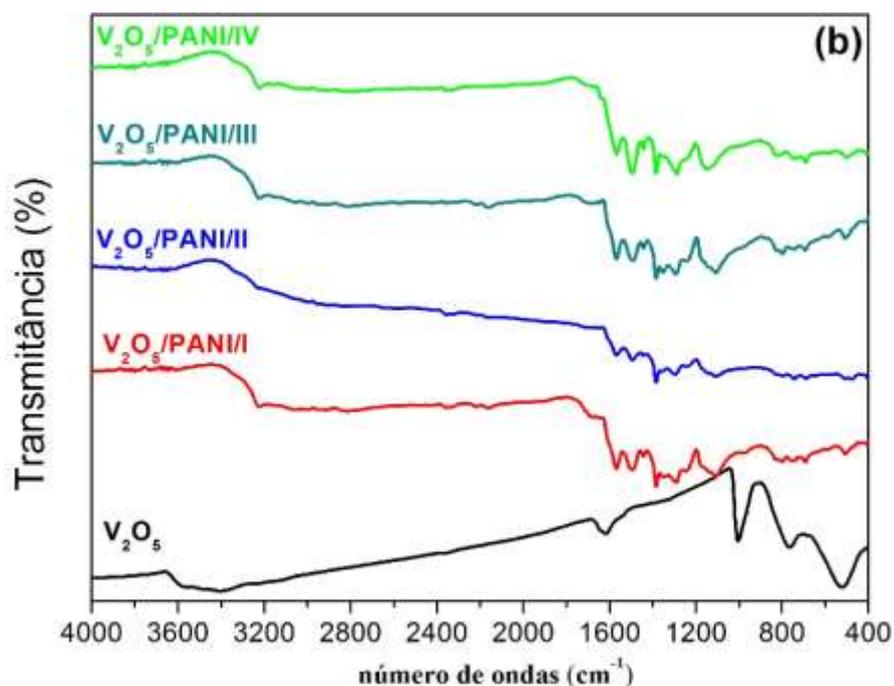


Figura 45 - Espectro de infravermelho das amostras de (a) $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ e (b) $V_2O_5/PANI$

Na Figura 45 (a) o padrão de infravermelho do pentóxido de vanádio sintetizado com a presença de peróxido de hidrogênio apresenta os mesmos modos vibracionais (1008 , 761 e 526 cm^{-1}) presente no padrão de espectro vibracional do óxido sintetizado apenas em água, confirmando que em ambas as sínteses obtém-se o óxido de vanádio em estado de oxidação (V). As amostras compósitos $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ também apresentam os mesmos modo vibracionais que correspondem a cadeia da polianilina na forma dopada demonstrando que as amostras obtidas apresentam caráter condutor.

Os sinais presentes abaixo de 900 cm^{-1} não são possíveis de atribuir aos modos vibracionais do V_2O_5 , pois os sinais presentes são de deformações dos anéis aromáticos ou correspondentes aos modos vibracionais do grupamento $-C-H$ [110] que se sobrepõem aos sinais do óxido, em menor concentração.

As morfologias dos compósitos de polianilina variam bastante de acordo com o agente oxidante utilizado assim como o dopante como demonstrado por vários relatos na literatura [111]. Para os compósitos de pentóxido de vanádio e polianilina as morfologias divergem desde nanofios de pentóxido cobertos com o polímero até estruturas em forma de folhas onde o polímero cresce nas lamelas do V_2O_5 . Na Figura 46 observa-se que as amostras do compósito $V_2O_5/PANI$ mostram tendência a um crescimento orientado paralelamente ao plano de maneira semelhante ao que ocorre com as partículas de V_2O_5

puras, observados nas imagens de MEV, ou seja, pode ser um indicativo de que o crescimento está ocorrendo na lamela do óxido. É possível observar também a presença de partículas dispersas na amostra que possivelmente corresponde a polímero de cadeia curta aglomerados devido ao excesso de anilina adicionado na mistura.

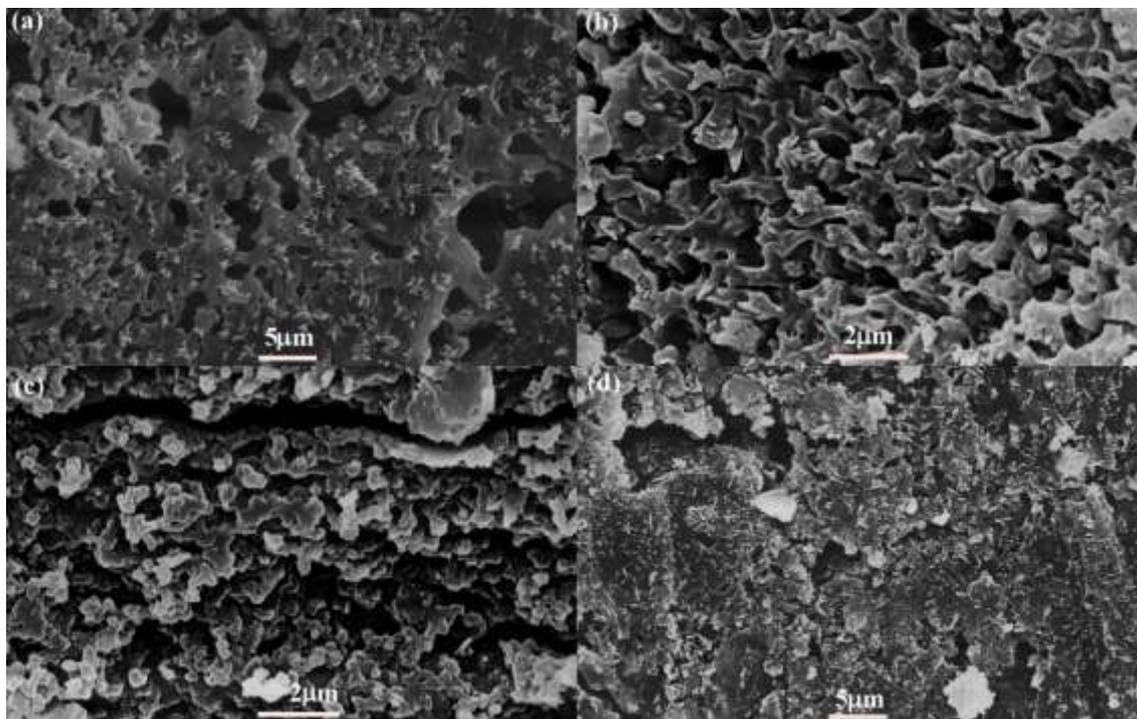


Figura 46 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras de $V_2O_5/PANI$: (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV

As partículas aparentam estar aglomeradas e empilhadas que pode ser entendido pelo crescimento bidimensional do polímero. Resultado semelhante foi obtido por Chen *et al.* [112] na formação de nanofolhas do compósito $V_2O_5/PANI$ e o mecanismo proposto baseia-se no crescimento orientado pelas lamelas de V_2O_5 durante a polimerização *in situ* da polianilina.

As amostras de $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ obtidas com a utilização de peróxido de hidrogênio para a aceleração da oxidação das partículas de vanádio metálico apresentaram morfologia fibrilar com largura na faixa de 100 nm e comprimento na faixa de 2-3 μm , bastante aglomerada indicando um certo grau de coalescimento devido ao crescimento anisotrópico.

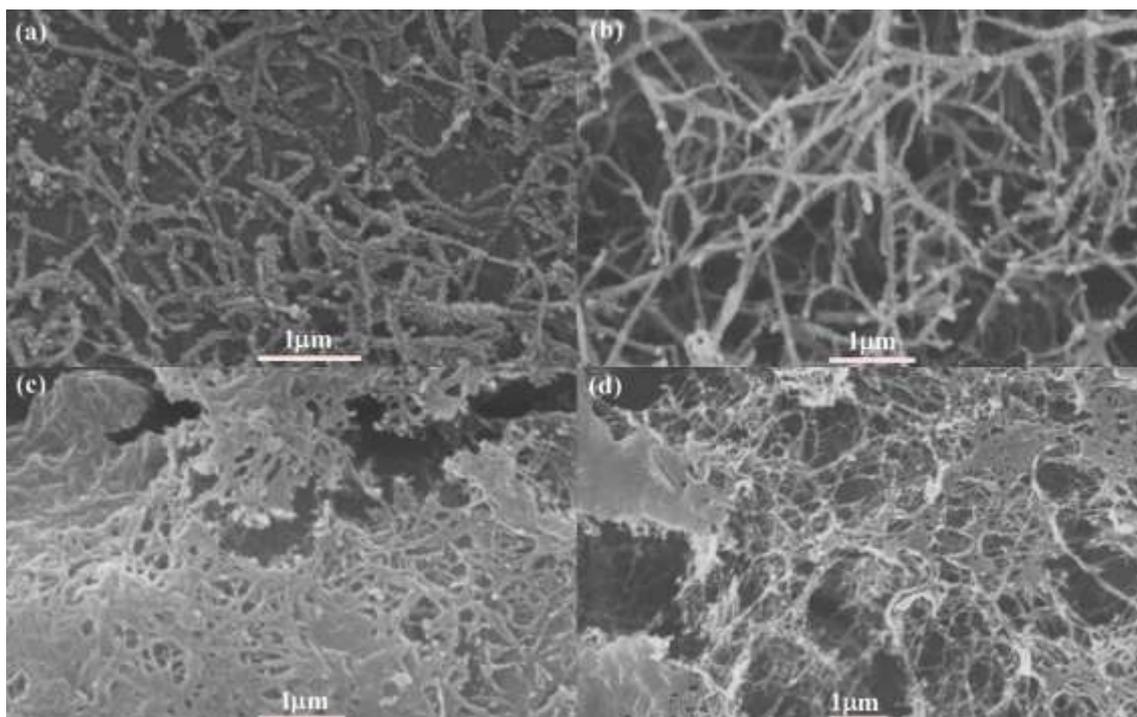


Figura 47 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras de $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$: amostras I (a), II (b), III (c) e (d) IV

A morfologia dos compósitos $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ diferem consideravelmente do V_2O_5 obtido com a utilização de H_2O_2 durante a ablação, no entanto é possível explicar a formação das fibras devido à capacidade do peróxido de hidrogênio se decompor e formar oxigênio que por sua vez gera uma estrutura porosa na partículas de V_2O_5 permitindo o crescimento das fibras de polianilina nesses poros. Semenenko *et al.* [113] obteve resultados semelhante ao utilizar peróxido de hidrogênio em presença de V_2O_5 comercial e anilina e tratamento hidrotermal resultando em partículas com morfologia de microfibras, portanto respaldando o comportamento observado neste trabalho.

O pentóxido de vanádio pode apresentar-se em sua forma cristalina bem definida ortorrômbica ou na forma de xerogel em que os espaços interlamelares são preenchidos com moléculas de água fazendo com que apenas as reflexões na direção (001) sejam evidentes. No momento em que ocorre a substituição das moléculas de água por outras moléculas, observa-se uma mudança no espaçamento lamelar do V_2O_5 . O difratograma do pentóxido, mostrado nas Figuras 48 (a) e (b) do V_2O_5 mostra um pico em $2\theta=7,9^\circ$ que corresponde ao plano (001) intercalado por moléculas de água cuja distancia interplanar vale $11,18\text{Å}$. Este perfil de difratograma é característico de xerogeis de V_2O_5 que apresentam somente os planos perpendiculares ao eixo c (001) e correspondem às lamelas

com água intercalada em concordância com o padrão PDF n° 40-1296 cuja estrutura é $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ na fase monoclinica [99].

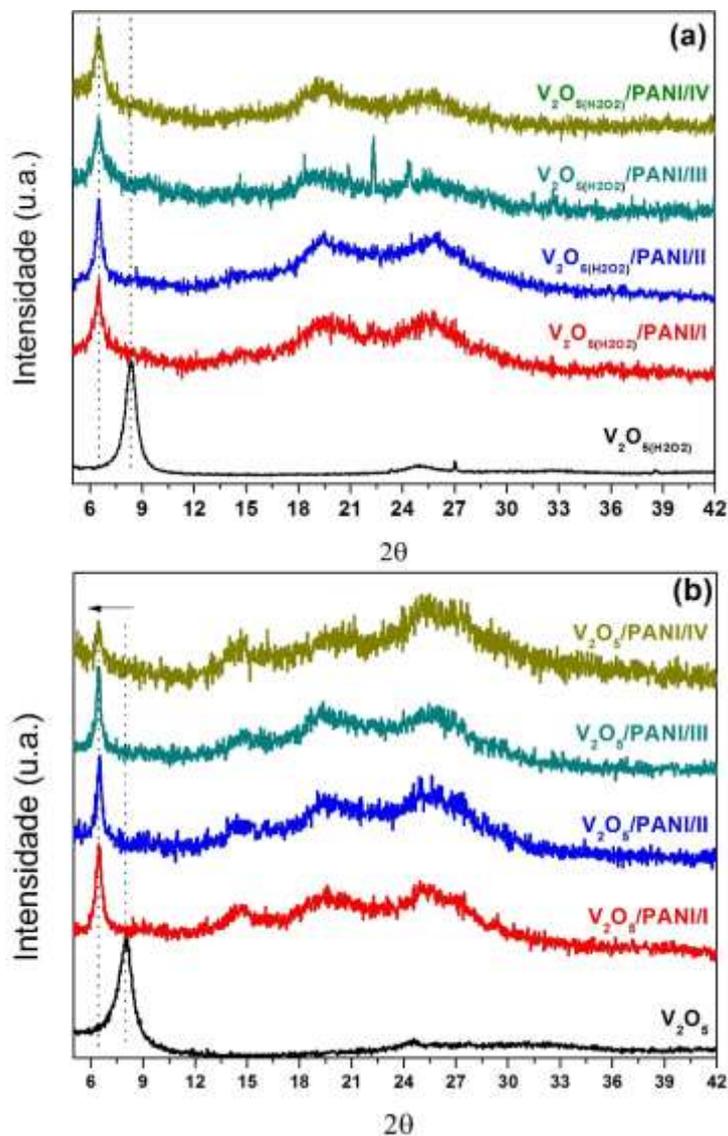


Figura 48 - Difratoograma dos compósitos e das partículas de V_2O_5 depositadas sobre lâmina de vidro

Os padrões de difração de raio x dos compósitos mostram claramente a intercalação do polímero nas lamelas do óxido. O pico (001) do V_2O_5 é deslocado da posição $2\theta=7,9^\circ$ para aproximadamente $6,49^\circ$, $6,48^\circ$, $6,43^\circ$ e $6,44^\circ$ para as amostras I, II, III e IV, respectivamente. Este deslocamento de pico resultou no deslocamento interlamelar de 13,6 a 13,7 Å. Este deslocamento na distância interplanar das amostras indica que houve substituição de uma camada de água (H_2O , 2,39 Å) por uma camada formada por uma cadeia de polianilina [114]. Os três picos posicionados em $14,8^\circ$, $19,8^\circ$, e $25,9^\circ$ 2θ correspondem a planos que não aparecem no difratograma do V_2O_5 puro podem ser

atribuídos à polianilina ((011), (020) e (200), respectivamente) na forma de sal de esmeraldina [115]. A cristalinidade apresentada pelo composto corresponde tanto à fase V_2O_5 (indicado pelo pico 001 mais acentuado) quanto pela polianilina indicando que as duas fases estão estruturalmente organizadas. A Figura 48 (b) mostra o difratograma da amostra de V_2O_5 obtida em presença do peróxido de hidrogênio e seu plano (001) aparece em torno de $2\theta=7,22^\circ$ (distância interplanar igual $12,23\text{\AA}$) uma posição um pouco abaixo em comparação às partículas obtido apenas em água, ou seja, as partículas de V_2O_5 sintetizadas em presença de peróxido tem uma distância lamelar por volta de $0,93\text{\AA}$ maior. As amostras $V_2O_5/PANI$ apresentam picos em $2\theta=6,55^\circ$, $6,49^\circ$ e $6,46^\circ$ (distâncias interplanares iguais a $13,485$, $13,608$ e $13,67\text{\AA}$, respectivamente) correspondem ao pico (001) deslocado devido à intercalação da polianilina. Importante destacar que as partículas de V_2O_5 apresentam um pico (001) mais largo indicando um tamanho de partícula menor em comparação às partículas de V_2O_5 preparadas apenas em água. Outra observação importante está relacionada às amostras $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ apresentarem picos característicos dos planos (020) e (200) mais acentuados indicando um ordenamento preferencial da polianilina nessas direções.

O espectro Raman das amostras polímero/óxido (Figura 49 (a) e (b)) evidenciam modos vibracionais relacionados a ambas as fases diferentemente do que ocorreu com a análise por espectroscopia de infravermelho. A amostra V_2O_5 apresenta os modos característicos do óxido, como o posicionado em 990 cm^{-1} o qual corresponde ao modo vibracional do tipo estiramento do grupo vanadil ($V=O$). O sinal mais intenso posicionado em 131 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional ligado a estrutura da lamela (VO_5-VO_5) e confirma, junto com o modo do grupamento $V=O$, a característica lamelar da amostra [116]. Além destes modos, observa-se também sinais em 92 e 191 cm^{-1} que correspondem aos modos vibracionais relacionados a estrutura da lamela nas direções x e y , os sinais em 274 e 402 cm^{-1} devido ao movimento vibracional do tipo dobramento do grupo $V=O$. O sinal em 516 cm^{-1} corresponde ao movimento vibracional do tipo estiramento da ligação $V-O-V$ e o sinal em 688 cm^{-1} ao movimento vibracional do tipo estiramento da ligação $V-O$. Para a amostras $V_2O_5(H_2O_2)$ os modos vibracionais se apresentam mais largas e pouco definidos, no entanto é possível observar que todos os modos correspondem ao pentóxido de vanádio. O sinal em 155 cm^{-1} corresponde ao movimento vibracional da estrutura lamelar do V_2O_5 e o sinal de baixa intensidade em 998 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional do grupo $V=O$ também confirmando a estrutura lamelar da amostra

$V_2O_5(H_2O_2)$. As imagens de TEM corroboram estes resultados já que as partículas parecem mais bem definidas para a amostra V_2O_5 , portanto gerando um espectro Raman com os sinais mais intensos e menos largo.

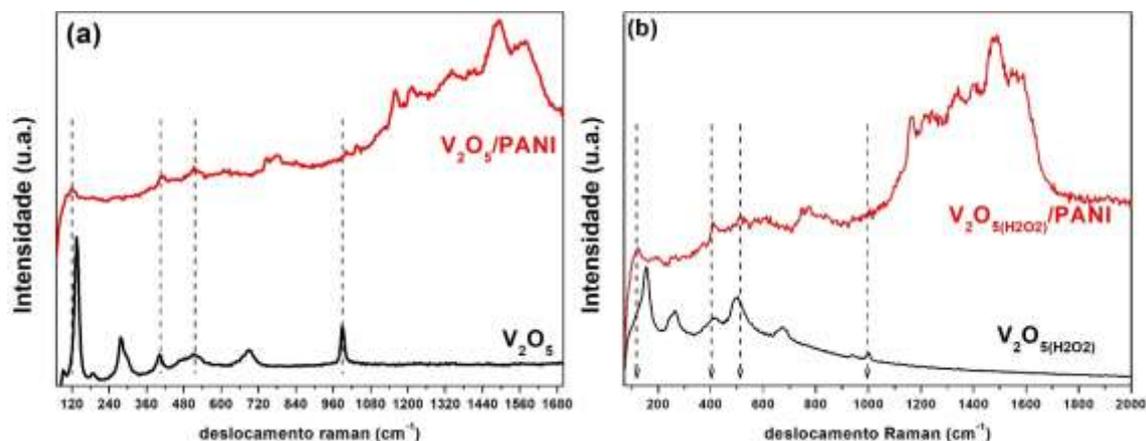


Figura 49 - Espectro Raman das amostras de V_2O_5 e compósitos formados com polianilina realizadas com comprimento de onda de 532nm

Os resultados de difração de raio x também corroboram os resultados de Raman de ambas as amostras, V_2O_5 e $V_2O_5(H_2O_2)$, confirmando se tratarem de estruturas lamelares pelo aparecimento do plano (001).

Tabela 8 - Modos vibracionais observados por espectroscopia Raman característicos do óxido de vanádio

Modo vibracional	V_2O_5 , (cm^{-1})	$V_2O_5(H_2O_2)$, (cm^{-1})
Dobramento, VO_5-VO_5 (eixo z)	92	-
Dobramento, VO_5-VO_5 (eixo y)	131	155
Dobramento, VO_5-VO_5 (eixo x)	191	-
Dobramento, V=O	274	264
Dobramento, V=O	402	411
Estiramento, V-O-V	516	505
Estiramento, V-O	688	673
Estiramento, V=O	989	998

Os modos vibracionais relacionados à polianilina estão posicionados na região de 1150 a 1600 cm^{-1} e na região de 400 a 500 cm^{-1} nos compósitos $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$ e $\text{V}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{PANI}$. Nestes espectros é possível notar que os modos relacionados ao óxido são de baixa intensidade devido a presença majoritária da polianilina nos compósitos. Os modos vibracionais em torno de 405 e 511 cm^{-1} presente nos compósitos remetem ao óxido. O sinal em 119 cm^{-1} pode estar relacionado a vibração da estrutura lamelar do óxido, deslocado em ambas as amostras compósito confirmando que o polímero encontra-se intercalado e a ocorrência da restrição vibracional deste modo. Contudo, nenhum relato na literatura faz menção a tal comportamento durante a intercalação da polianilina em suas lamelas. Em processos de preparação de filmes finos crescidos por PLD este fenômeno parece ocorrer a medida em que se aumenta a temperatura de deposição de filmes de V_2O_5 [117]. Além disso, em processos de intercalação de íons lítio e formação da fase gama (γ) do V_2O_5 [118] também foram observados tais deslocamentos, assim por ser um sinal recorrente foi-se atribuído ao V_2O_5 . Os resultados de difração de raio x confirmam a presença da lamela na estrutura do compósito assim como seu deslocamento, portanto em concordância com os espectros Raman obtidos.

Os modos característicos da polianilina na forma condutora estão posicionados em 1340 e 1160 cm^{-1} e estão relacionados aos modos vibracionais do tipo estiramento do radical cátion $\text{C-N}^{+\bullet}$ e ao modo do tipo dobramento do grupo C-H dentro do plano relacionado cátion radical semiquinonoide, respectivamente. Os demais modos vibracionais estão tabelados (Tabela 9) com seus respectivos grupos característicos.

Tabela 9 - Modos vibracionais nos espectros Raman observados para os compósitos

Modos vibracionais	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$, ($\text{cm}^{-1}$)	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{PANI}$, ($\text{cm}^{-1}$)
Dobramento, $\text{VO}_5\text{-VO}_5$	119	119
Dobramento, V=O	405	406
Estiramento, V-O-V	512	511
Deformação fora do plano anel aromático	426	419
Deformação fora do plano anel aromático	532	526
Dobramento C-H no plano	1160	1164
Estiramento C-N	1210	1215
Estiramento $\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet}$	1340	1340

Vibração do anel benzenoide	1496	1488
Estiramento C=C na unidade quinoide	1561	1565
Estiramento C=C na unidade benzenoide	1577	1589

A Figura 50 mostra as medidas de voltametria cíclica realizadas utilizando ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹ como eletrólito tanto para a polianilina pura quanto para as amostras compósito. O voltamograma da polianilina apresenta três pares redox, o primeiro par redox A/A' (0,2057/0,049 V) corresponde a transição do estado leucoesmeraldina para o estado esmeraldina enquanto o segundo C/C' (0,699/0,66 V) corresponde a transição do estado esmeraldina para pernigranilina. O par B/B' (0,5096/0,4547 V) está relacionado a decomposição da cadeia e formação das espécies quinonas e benzoquinonas durante o processo de oxidação e redução [119]. As amostras V₂O₅/PANI apresentam os mesmos pares redox da polianilina indicando que o comportamento eletroquímico dos compósitos é principalmente devido ao polímero, presente em maior proporção como confirmado pelos resultados anteriores.

Suresh *et al.* [120] obtiveram resultados semelhantes ao realizar medidas de voltametria cíclica do compósito V₂O₅/PANI em eletrólito H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ e observando os três pares redox característicos do polímero. No entanto, a polimerização é feita utilizando o agente oxidante persulfato de amônio e não é possível confirmar a formação de um compósito lamelar, pois o resultado de difração de raio x é pouco conclusivo com relação ao deslocamento das lamelas.

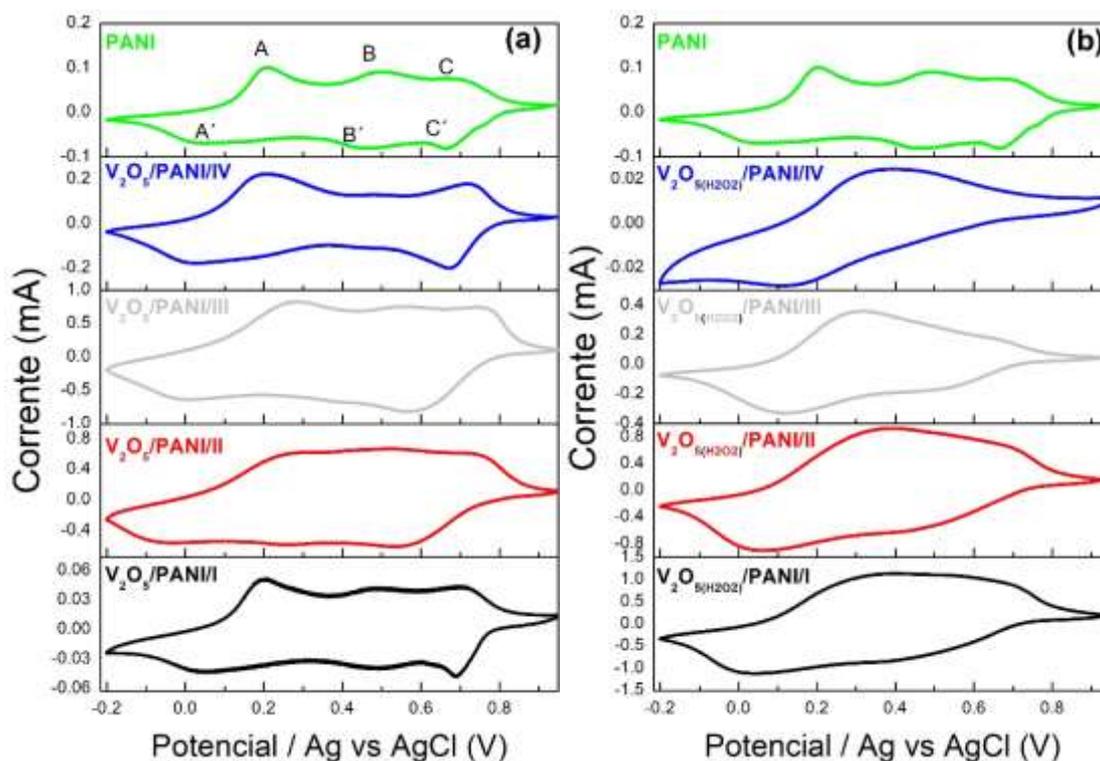


Figura 50 - Voltametria cíclica das amostras compósito em comparação com a polianilina pura ($100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

As amostras $\text{V}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{PANI}$ (Figura 50 (b)) apresentam pequenas diferenças nos voltamogramas em relação a polianilina pura e as amostras $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$. O primeiro par redox (A/A') encontra-se em 0,40/0,036 indicando um deslocamento no potencial de conversão do estado leucoesmeraldina para esmeraldina. O par relacionado a decomposição das unidades benzoquinonas e hidroquinonas estão ausentes e o par (C/C') possui um deslocamento para valores mais negativos no potencial de conversão da pernigranilina para esmeraldina. Além disso, o formato dos voltamogramas é diferente em comparação com as amostras $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$ com o par redox (A/A') mais intenso em relação aos outros pares.

Observando a Figura 51 nota-se que, de maneira geral, as amostras $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PANI}$ e $\text{V}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{PANI}$ possuem maior atividade eletroquímica em relação à polianilina pura indicado pelos maiores valores de corrente catódica (A/C). Nota-se que o aumento da corrente de pico dos potenciais redox ocorre no sentido da amostra $\text{V}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{PANI}$ IV para I em concordância com o espectro de absorção do UV visível onde a amostra IV não apresenta a banda polarônica responsável pela condutividade já que está completamente oxidada. Este comportamento confirma que o aumento da razão óxido/anilina leva a oxidação completa da polianilina formada modificando consideravelmente o seu

comportamento eletroquímico. Além disso a amostra $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ IV apresenta apenas um par redox relacionado a transição esmeraldina para leucoesmeraldina.

Os voltamogramas apresentam os picos redox bastante largos e sobrepostos quando analisadas com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e uma pequena separação entre os pares redox. As amostras $V_2O_5/PANI$ II e III apresentam atividades eletroquímicas bem mais intensas em relação às amostras I e IV e os pares redox aparecem mais nítidos sem muita sobreposição e alargamento.

As amostras $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ demonstraram maior atividade eletroquímica em comparação com as amostras de $V_2O_5/PANI$ possivelmente devido a formação de um material compósito nanoestruturado e também à morfologia das amostras (nanofibras), promovidas pelo pentóxido de vanádio, que podem funcionar como um canal mais eficiente para a mobilidade eletrônica. No entanto, observando a Figura 51 (b) a tendência de diminuição na intensidade da corrente dos potenciais redox ocorre de maneira direta relacionada aos resultados obtidos pelos espectros de absorção no UV visível para estas amostras. Isto indica que esta diminuição ocorre devido ao maior grau de oxidação da polianilina levando ao seu estado completamente oxidado. Logo a maior atividade eletroquímica das amostras $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ está associado a maior concentração de polímero formado devido a maior quantidade de V_2O_5 produzido com a utilização de H_2O_2 durante a ablação a laser.

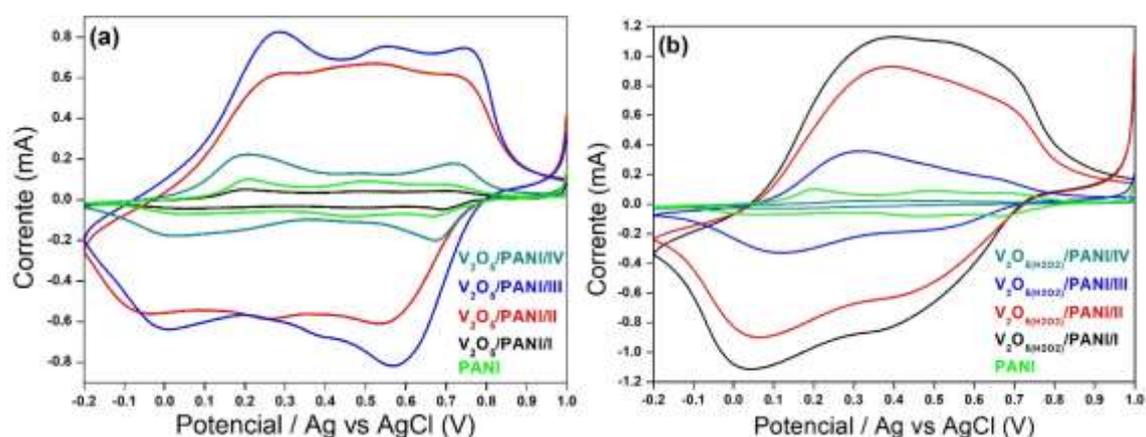
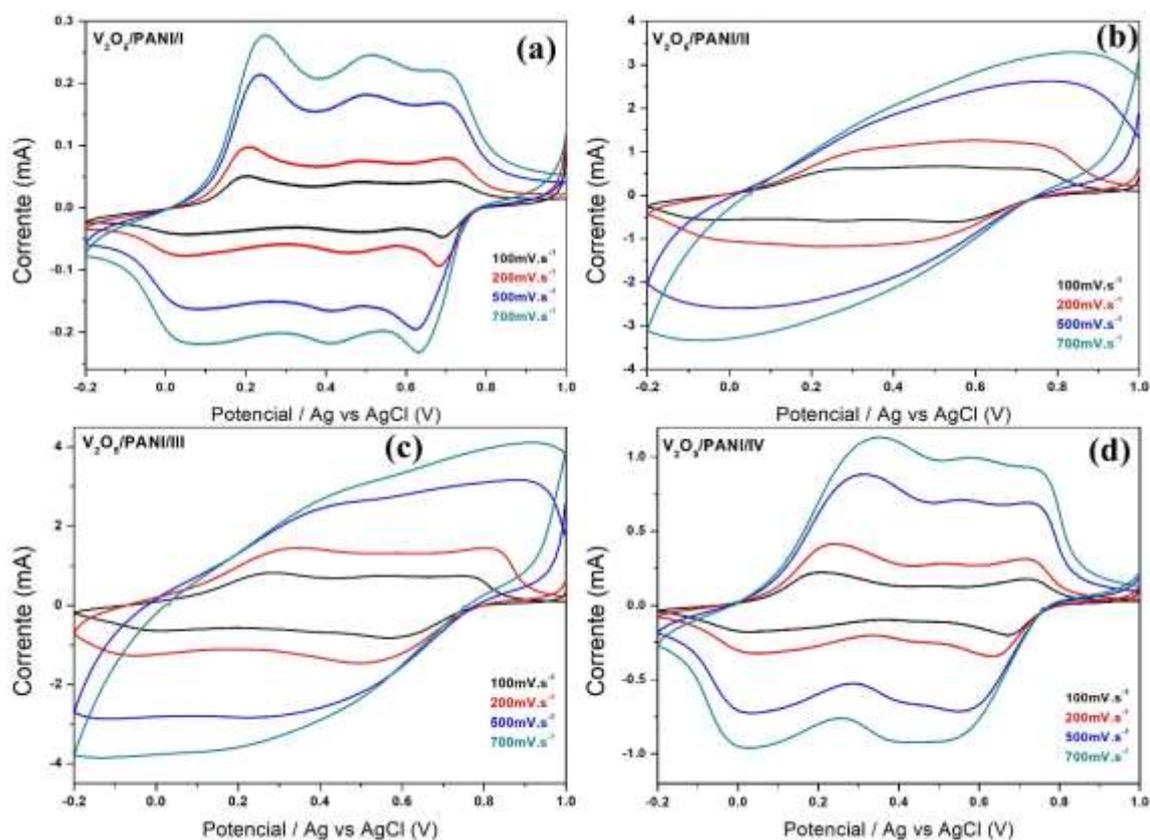


Figura 51 - Voltamogramas sobrepostos das amostras compósito em comparação à polianilina (taxa de varredura: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Variando a velocidade de varredura (Figura 52) observa-se que algumas amostras conseguem exibir os picos característicos da polianilina mesmo a velocidades de $700 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. No entanto a grande maioria exibe um comportamento onde os pares redox

sofrem deslocamento, diminuindo a distância entre os dois picos principais levando a sobreposição a altas velocidades de varredura. Com exceção das amostras $V_2O_5/PANI$ I e IV que continuam exibindo os picos característicos sem sobreposição demonstrando que as espécies ativas na superfície do eletrodo de trabalho ainda conseguem se interconverterem adequadamente mesmo nestas velocidades de varredura mostrando elevado tempo de resposta.



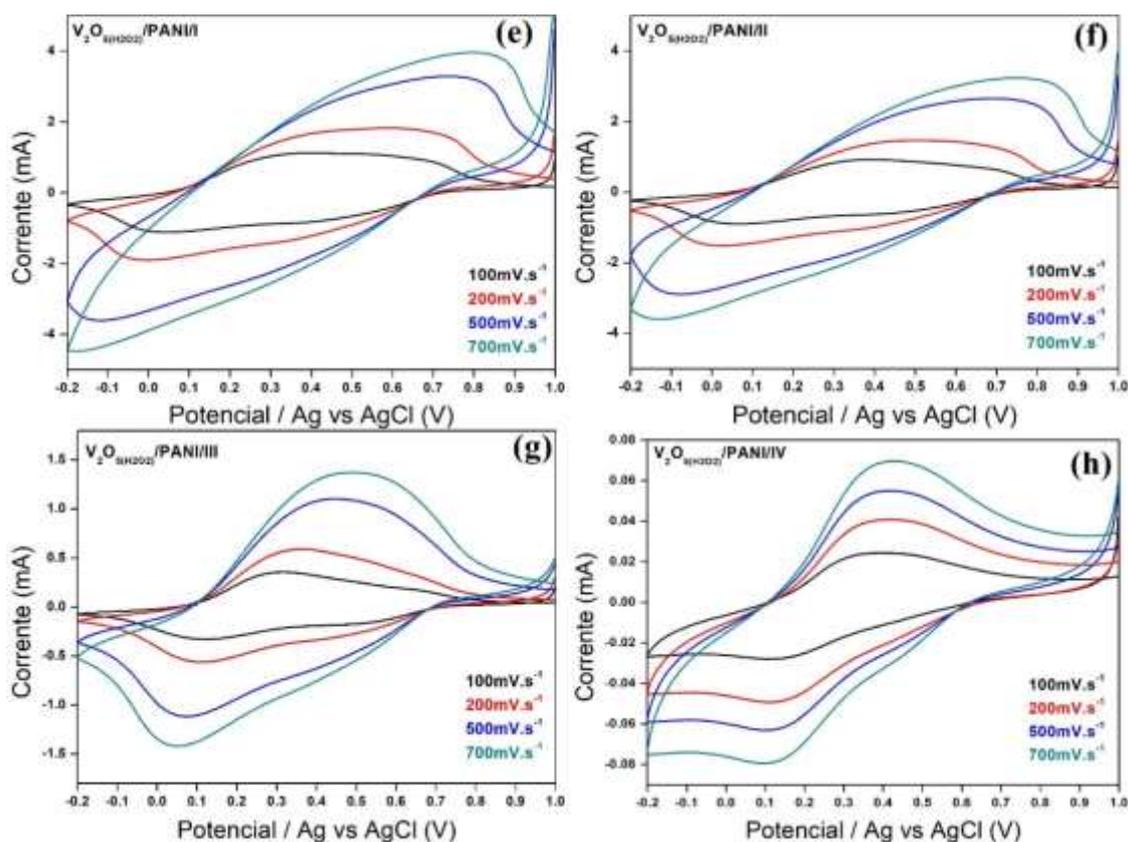


Figura 52 - Voltamograma em diferentes velocidades de varredura (a) a (d) $V_2O_5/PANI$ e (e) a (h) $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$

Para as amostras $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ os pares redox começaram a se distanciar consideravelmente indicando uma tendência a processos irreversíveis para aquelas velocidades de varredura demonstrando pouca estabilidade eletroquímica em comparação às amostras $V_2O_5/PANI$.

Colocando as correntes de pico dos potenciais redox em função da raiz quadrada da velocidade de varredura observou-se uma relação linear indicando que os processos redox acontecem através, principalmente, pela difusão de espécies no material ativo do eletrodo de trabalho.

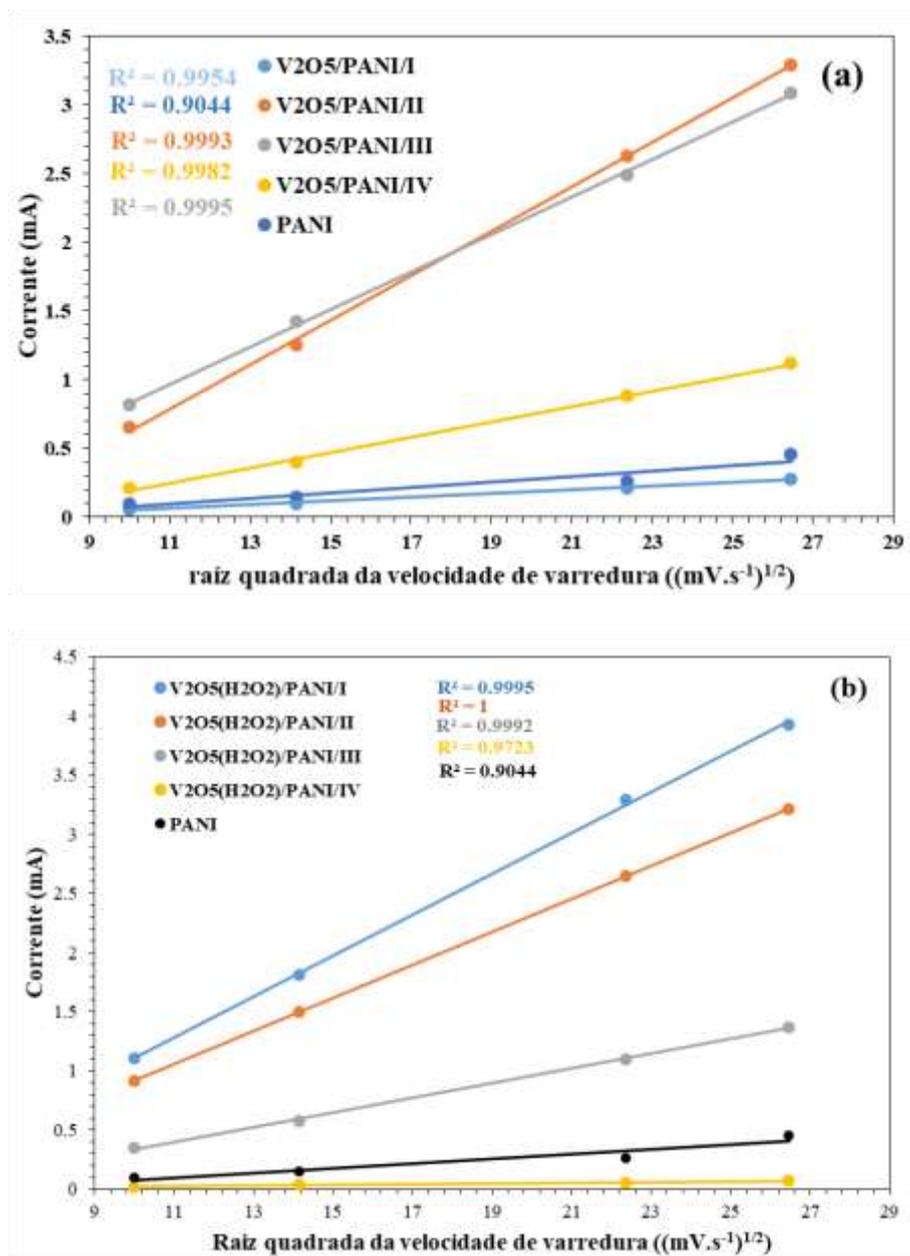


Figura 53 - Corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para as amostras (a) V₂O₅/PANI e (b) V₂O₅(H₂O₂)/PANI

O comportamento exibido pelas amostras é característico de cinética de reações que é governada por difusão das espécies no material ativo, pois o principal pico redox do composto se desloca de maneira diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura como demonstrado na Figura 53 (a) e (b). Além disso, observa-se que a maioria das amostras compósitos apresentam atividade eletroquímica superior a polianilina pura demonstrando que a presença do pentóxido de vanádio no polímero melhora o transporte de cargas em meio eletrolítico ácido tornando um material com propriedade eletroquímica superior.

5.3 Conclusão

Os resultados de absorção mostraram que as partículas de V_2O_5 são mais rapidamente obtidas em presença de peróxido de hidrogênio que altera substancialmente a morfologia e promove maior produção como observado pelos resultados de espectroscopia de emissão atômica em plasma (ICP).

A mistura das suspensões de V_2O_5 com soluções de nitrato de anilina promoveram a formação da polianilina como observado pela aparição das bandas polarônicas características da polianilina na forma condutora nos espectros de absorção. As suspensões de V_2O_5 obtidas com a adição de H_2O_2 demonstraram maior interação com a polianilina induzindo um maior grau de oxidação levando à sua forma completamente oxidada.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram diferentes, de acordo com as amostras de V_2O_5 sintetizadas apenas em água ou com a adição de peróxido de hidrogênio. Para as amostras $V_2O_5/PANI$ a morfologia dos compósitos consistia em partículas com aspecto de folhas de tamanho micrométrico e as amostras $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ apresentaram morfologia fibrilar com comprimento de aproximadamente 10 μm e espessura de 100 nm.

Os espectros de infravermelho confirmam a formação da polianilina na sua forma condutora e sua presença majoritária no compósito formado. Os espectros de Raman apresentam sinais pouco intensos para o V_2O_5 e os sinais mais intensos relacionados ao polímero. O sinal característico do movimento da lamela é deslocado para número de onda mais baixo, indicando forte interação entre o óxido e a polianilina.

Os resultados de difração de raio x confirmam a intercalação do polímero no espaçamento lamelar do V_2O_5 substituindo as moléculas de água por aproximadamente uma cadeia de polímero. Não ocorre variação no espaçamento em função das proporções utilizadas indicado pelos mesmos valores nas variações dos espaçamentos.

Os resultados de voltametria cíclica mostram que as amostras $V_2O_5/PANI$ e $V_2O_5(H_2O_2)/PANI$ compósito apresentam atividade eletroquímica superior a polianilina pura. Os voltamogramas indicam que o comportamento eletroquímico dos compósitos é principalmente devido ao polímero com pequenos deslocamentos nas posições dos pares redox. Além disso, a relação entre as correntes de pico dos pares redox e a velocidade de

varredura indicam que a cinética dos processos eletroquímicos possui como etapa principal a difusão de espécies pelo material ativo.

5.4 Perspectivas

Com os resultados acima pode-se propor com perspectivas:

- Medidas de TGA-DSC para indicar proporção de polímero no compósito PANI/V₂O₅;
- Medidas de intercalação de íons lítio para avaliar suas propriedades de acumulação de carga;
- Determinação elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio;
Utilização do eletrodo de carbono vítreo modificado com o compósito como sensor eletroquímico frente a algum analito, por exemplo, a dopamina que tem interação com compostos aminados;

6 SÍNTESE DO SEMICONDUTOR BiVO_4 POR ABLAÇÃO A LASER EM MEIO LÍQUIDO

6.1 Procedimento experimental

6.1.1 Equipamentos e reagentes

- Placa metálica de vanádio (V), pureza 99%, Alfa-Aesar (50x100 mm, espessura de 0,075 mm);
- Laser Nd:YAG Marca Spectra Physics modelo GS – 1077 operando no segundo harmônico (532 nm);
- Nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, marca Sigma-aldrich;
- Óxido de bismuto, Bi_2O_3 , marca Sigma-aldrich;
- Metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , marca Vetec;
- Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 30 %, marca Vetec;
- Ácido nítrico, HNO_3 , 65 % de pureza, marca Alphatec;

6.1.2 Síntese do semicondutor BiVO_4

A síntese das amostras de BiVO_4 foram realizadas através de duas rotas. Na rota (a) (Figura 54 (a)) foi feita a ablação de cerca de 0,052 g de óxido de bismuto disperso em uma solução de metavanadato de amônio (7 mL) mais 3 mL de solução de HNO_3 1 mol.L⁻¹ ou 1,25 mol.L⁻¹. Utilizou-se uma solução de NH_4VO_3 com concentrações de 0,04 mol.L⁻¹, 0,05 mol.L⁻¹ e 0,06 mol.L⁻¹. A ablação foi feita focando o feixe do laser no meio da solução por aproximadamente 40 min. Logo após o processo de ablação as amostras foram lavadas com água em abundância e secas em estufa a 80 °C por seis horas. Após a secagem as amostras foram tratadas termicamente a 500 °C por duas horas a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10 °C.min⁻¹.

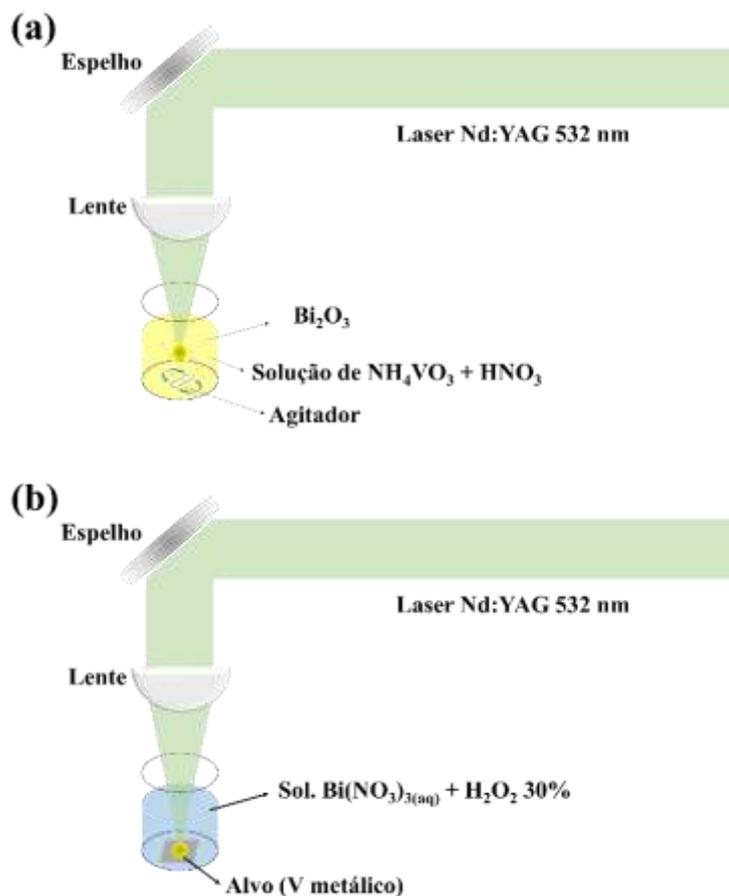


Figura 54 - (a) Síntese do BiVO_4 por ablação de Bi_2O_3 disperso em solução de NH_4VO_3 e (b) ablando um alvo metálico de vanádio em solução de nitrato de bismuto com H_2O_2

A rota (b) (Figura 54 (b)) para a produção de BiVO_4 foi feita pela ablação de um alvo de vanádio metálico em 10 mL de uma solução aquosa de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O nitrato de bismuto foi solubilizado em água com a adição de ácido nítrico (HNO_3 , $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$) nas concentrações listadas na Tabela 10. A estas soluções foram adicionadas pequenas quantidades de H_2O_2 para induzir a formação do ânion vanadato *in situ*. A suspensão foi centrifugada e lavada em abundância com água destilada, secas em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por seis horas e, após secagem, tratadas termicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Tabela 10 - Condições de síntese do BiVO₄

Código da amostra	Concentração de nitrato de bismuto (mol.L ⁻¹)	Tempo de ablação (min)	Volume de H ₂ O ₂ 30% adicionado (mL)
BV/15/0,01	0,01	15	0,3
BV/10/0,01	0,01	10	
BV/15/0,1	0,1	15	
BV/10/0,1	0,1	10	

6.1.3 Caracterização

As propriedades óticas foram caracterizadas através da espectroscopia Raman excitando as amostras com um laser de diodo com comprimento de onda de 780 nm e analisadas com um espectrômetro Raman portátil modelo QE65000 da Ocean Optics na faixa de 150 a 4000 cm⁻¹, como mostrado na Figura 55.

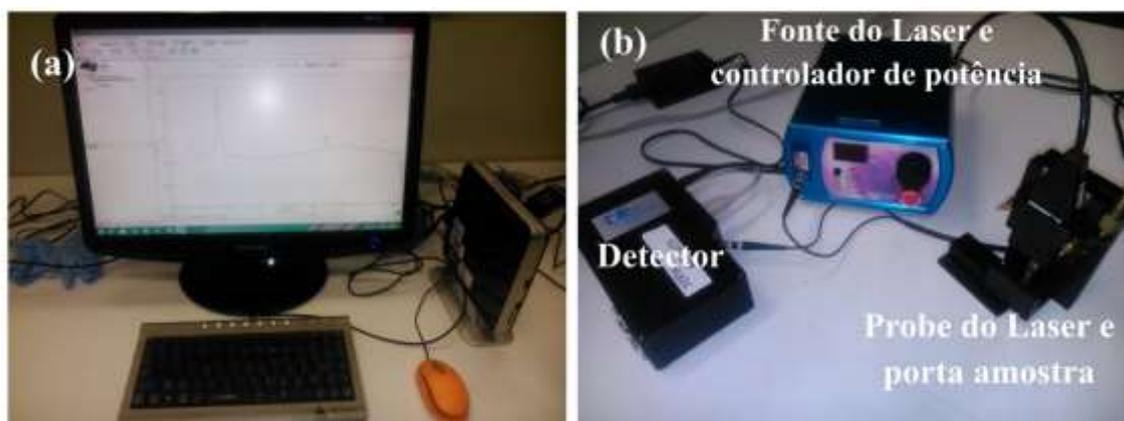


Figura 55 - (a) Computador para coleta de dados e (b) *set up* para medidas de espalhamento Raman

A análise de difração de raio X foi realizada utilizando um difratômetro modelo D8 Advance Bruker com passo de 0,03°, tempo de aquisição de 3 segundos e faixa de varredura (2θ) de 10 a 70° com as amostras na forma de pó.

As análises de infravermelho foram obtidas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Tracer-100 na faixa de 400 a 4000cm⁻¹ no modo transmissão, utilizando a técnica de pastilha de KBr para preparação das amostras.

A análise morfológica foi realizada dispersando a amostra sobre fitas de carbonos e metalizadas com uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura modelo SSX550 SEM-EDX da SHIMADZU com voltagem de aceleração de 32 kV.

As medidas de reflectância de sólido foram realizadas no Departamento de Física (DF-UFPE) em espectrofotômetro UV-visível modelo Shimadzu UV-2700 utilizando como padrão de referência para refletância o sulfato de bário. A faixa de varredura foi de 350 a 700 nm. Os espectros de refletância foram convertidos em absorbância utilizando a equação de Kubelka-Munk usando o próprio software do equipamento.

As medidas de emissão foram realizadas utilizando um laser semiconductor contínuo de comprimento de onda de 405 nm e potência de 5 mW como fonte de excitação e um espectrômetro portátil da Ocean Optics modelo QE6000 como detector.

6.2 Resultados e discussão

A Figura 56 mostra o aspecto visual das amostras após lavagem e secagem obtidas pela rota (a) em diferentes tempos de ablação (10, 20, 30 e 40 minutos) e utilizando Bi_2O_3 disperso em uma solução de NH_4VO_3 com concentração $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução de ácido nítrico 1 mol.L^{-1} . Observa-se que a coloração muda de um aspecto marrom até o amarelo com o aumento do tempo de ablação indicando a gradativa formação do vanadato de bismuto, cuja coloração característica é um amarelo intenso. Desta forma o intervalo de tempo de 40 minutos foi o suficiente para a formação do BiVO_4 . Ressalta-se também a importância da adição da solução de ácido nítrico, pois sem ele a reação ocorre, mas não leva à formação do vanadato resultando em um pó marrom cujo espectro Raman apresenta uma única banda larga.



Figura 56 - Coloração das amostras de BiVO_4 com o tempo de ablação. Da esquerda para a direita 10, 20, 30 e 40 minutos

Os difratogramas de raios-X das amostras (Figura 57) indicam que a incidência do laser na mistura reacional é o responsável pela formação do composto uma vez que a mistura colocada apenas sob agitação não leva à formação do BiVO_4 tendo óxido de bismuto presente majoritariamente após 40 minutos de agitação, como pode ser comparado através do padrão de difração do Bi_2O_3 (PDF-65-2366). Além disso, a ablação nessas condições levou a formação de uma mistura de fases cristalinas do BiVO_4 :

tetragonal do tipo zircônia e monoclinica scheelita. Resultados semelhantes já foram obtidos [121,122] utilizando rotas coloidal e hidrotermal, e o pH foi o fator chave para a formação das fases. Um valor de pH extremamente baixo ($\text{pH} \leq 0,6$) tende a formar exclusivamente a fase monoclinica scheelita e um aumento de pH para valores próximos de 2 levam a formação de uma mistura de fase. O pH medido para o sistema acima foi 2 o que justificaria a formação da mistura de fases.

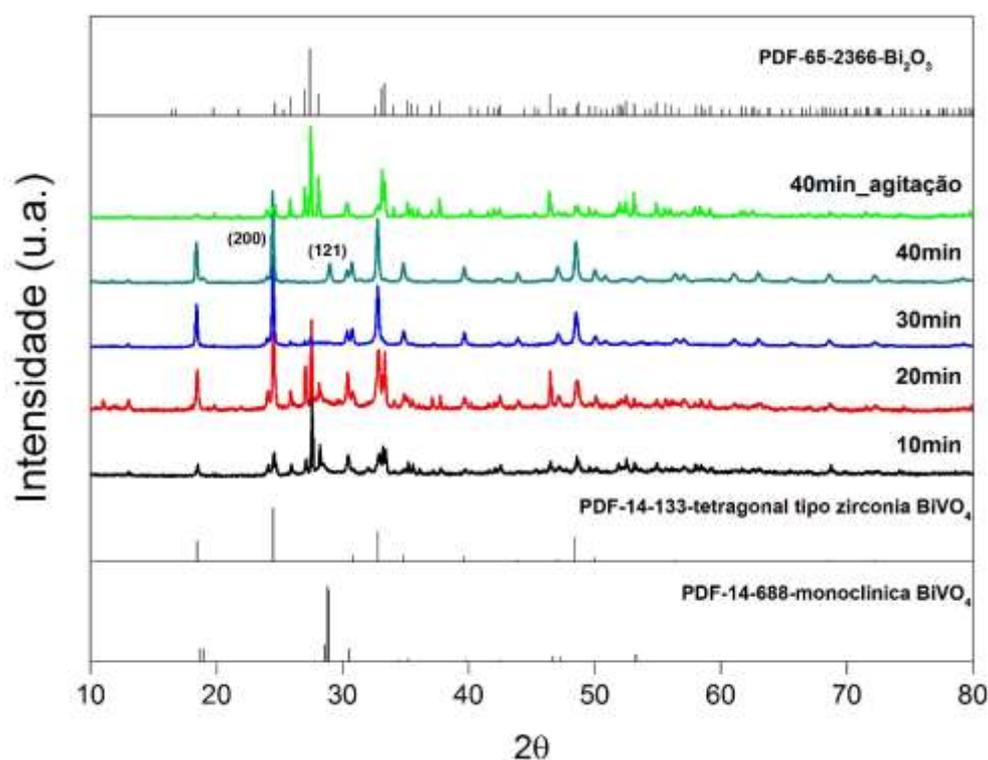


Figura 57 - Padrões de difração de raios-X das amostras de BiVO₄ em função do tempo de ablação e sem tratamento térmico (Rota (a))

A fração das fases monoclinica e tetragonal do tipo zircônia podem ser estimadas utilizando os principais picos dos difratogramas das duas fases presentes [121,122]. Estes picos referem-se aos planos (121) da fase monoclinica, e ao plano (200) da fase tetragonal do tipo zircônia e são utilizados na equação abaixo:

$$\text{F.M.(\%)} = \frac{I_{(121)}}{I_{(121)} + I_{(200)}} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde: F.M.(%) significa a porcentagem de fase monoclinica, $I_{(121)}$ intensidade do pico relacionado ao plano (121), $I_{(200)}$ intensidade do pico relacionado ao plano (200).

De acordo com os cálculos a porcentagem de fase monoclinica e tetragonal correspondem a 18,71 % e 81,29 %, respectivamente, nas amostras sintetizadas em 40 minutos de ablação e em condições ácidas com pH=2.

A análise dos resultados de infravermelho da Figura 58 claramente nos dá informações sobre a pureza do material formado e também estrutural. Observa-se que em 10 min de ablação a amostra apresenta os modos vibracionais em 437, 502, 545, e 850 cm^{-1} correspondente ao Bi_2O_3 [123] como observado pelo espectro do óxido de bismuto puro. Estes modos vibracionais começam a desaparecer a partir dos 20 min e os sinais em 752 cm^{-1} e 801 cm^{-1} que correspondem aos modos vibracionais do tipo estiramento simétrico da ligação -V-O do vanadato de bismuto começam a ficar mais destacados [124].

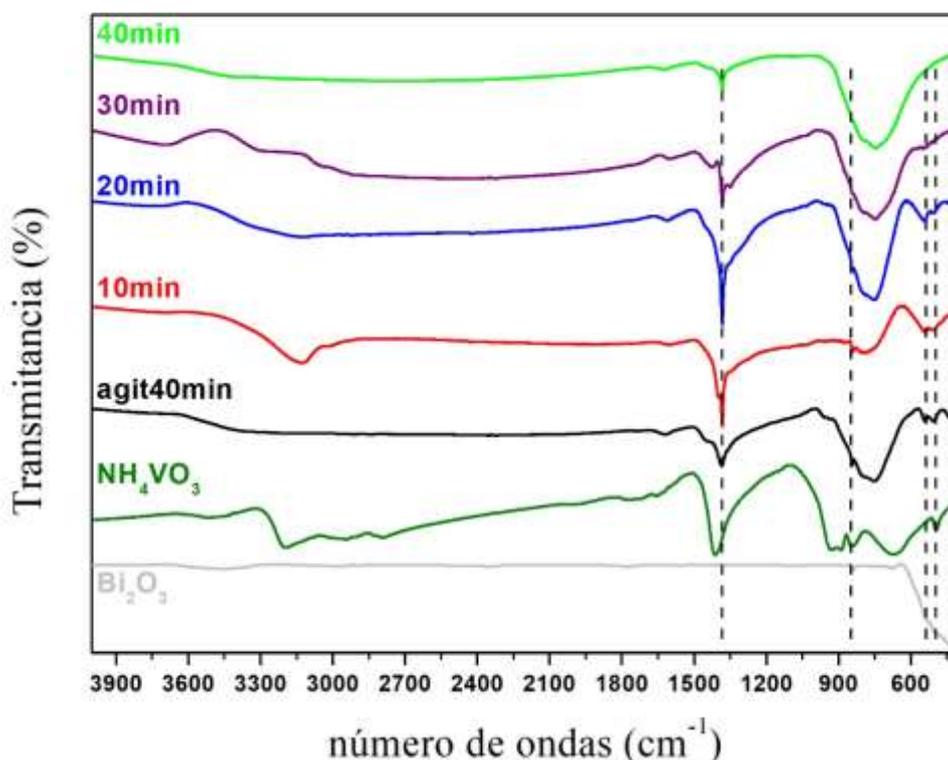


Figura 58 - Espectros de infravermelho das amostras em função do tempo de ablação e comparação com o Bi_2O_3 e NH_4VO_3 puros

A análise dos espectros de infravermelho indica que o Bi_2O_3 está sendo consumido durante a ablação, se fragmentando e dissociando em íons, indicado pelo desaparecimento dos seus modos vibracionais durante a ablação para a formação do BiVO_4 . Importante

ressaltar que os modos vibracionais da ligação –V-O estão presentes na amostra obtida apenas em agitação possivelmente devido à formação do BiVO_4 na superfície das partículas do Bi_2O_3 já que padrão de difração de raio x indica presença majoritária de Bi_2O_3 . O sinal em torno de 1350 cm^{-1} corresponde ao nitrato ainda presente na amostra, o sinal em 1630 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional da água adsorvida e o sinal em 3250 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional –N-H do NH_4VO_3 eventualmente presente.

A Figura 59 mostra a morfologia das partículas obtidas após 40 minutos de ablação e observou-se que houve aglomeração das partículas formando estruturas particuladas grandes quase esféricas com outras menores agregadas.

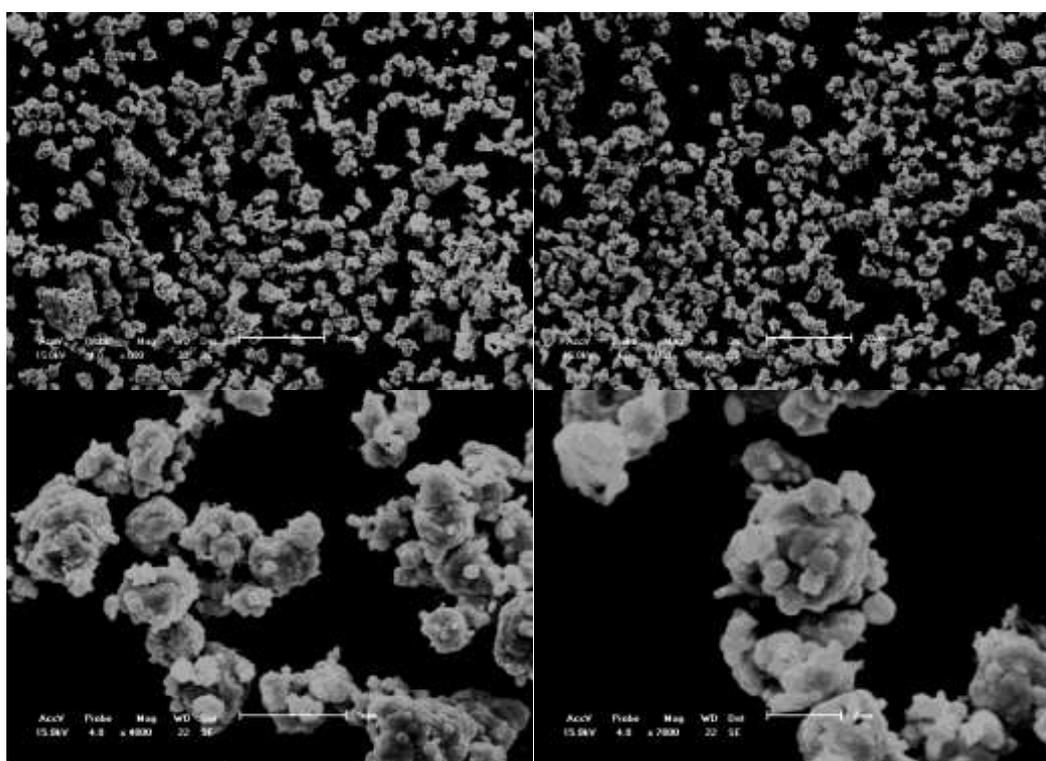


Figura 59 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de BiVO_4 obtidas por ablação em um intervalo de tempo de 40 minutos

Sabe-se que o BiVO_4 possui como principal característica a baixa área superficial (em torno de $5\text{ m}^2/\text{g}$) devido a formação de grandes partículas [69]. As metodologias de síntese normalmente utilizam altas temperaturas para alcançar a formação da fase monoclinica ou períodos longos de tratamento térmico e estes processos acabam induzido a formação de grandes partículas. As imagens acima mostram que apesar da formação de partículas relativamente grandes, existem partículas menores e aglomeradas que podem

ter sido formadas devido a ação do laser ocasionando a fragmentação das partículas e diminuição do seu tamanho.

A Figura 60 mostra os espectros Raman obtidos das amostras sintetizadas por 10, 20, 30 e 40 minutos de ablação além da amostra obtida sob agitação. Observa-se que os espectros se apresentam com bandas largas demonstrando modos vibracionais pouco definidos.

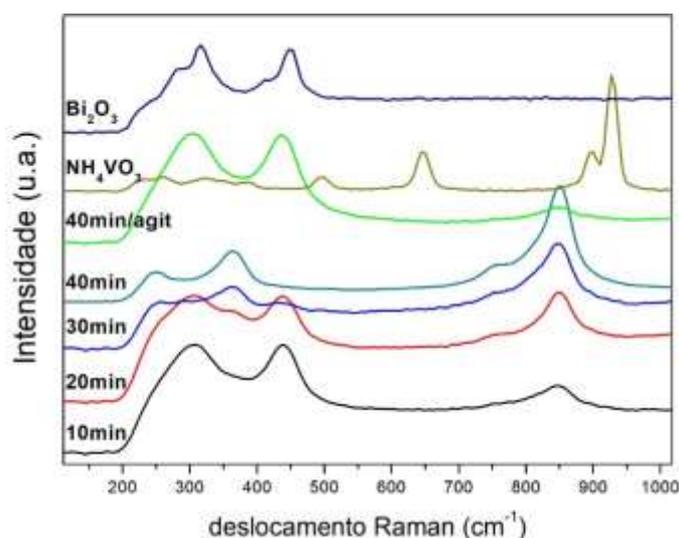


Figura 60 - Espectro Raman das amostras em tempos diferentes de ablação e comparação com o espectro do Bi₂O₃, NH₄VO₃ e amostra obtida apenas em agitação.

Na Figura 60 podemos observar que as amostras obtidas apresentam mudanças nos modos vibracionais característicos do óxido de bismuto para os característicos do vanadato de bismuto na fase tetragonal do tipo zircônia. O modo presente em 850 cm⁻¹, 750 cm⁻¹ e 362 cm⁻¹ correspondem aos modos vibracionais das ligações V-O e das deformações dos tetraedros VO₄⁻ na fase tetragonal do tipo zircônia do BiVO₄ diferentemente da fase monoclinica cujo principal modo situa-se em 823 cm⁻¹ [73,74,121]. Assim como observado pelo padrão de difração de raios x a amostra apenas em agitação por 40 minutos não leva a formação do vanadato de bismuto, mas já indica a formação da ligação -V-O de maneira discreta em 850 cm⁻¹. Além disso não se observa pelo espectro Raman a presença de óxido de bismuto na amostra obtida após 40 minutos de ablação.

A Figura 61 mostra os resultados das medidas de Raman das amostras sintetizadas variando-se a concentração de metavanadato de amônio (NH₄VO₃) e de ácido nítrico (HNO₃) (Tabela 11) e após o tratamento térmico a 500 °C por duas horas.

Tabela 11 - Condições de síntese das amostras

Amostra	HNO ₃ (mol.L ⁻¹)	NH ₄ VO ₃ (mol.L ⁻¹)
0,04/1,0	1,0	0,04
0,04/1,25	1,25	0,04
0,05/1,0	1,0	0,05
0,05/1,25	1,25	0,05
0,06/1,0	1,0	0,06
0,06/1,25	1,25	0,06

Avaliando-se os espectros das Figuras 61 (a) e (b) observa-se que a formação das fases é quase invariável com a concentração de metavanadato de amônio, mas modifica-se substancialmente com a concentração de ácido nítrico e conseqüentemente com o pH. Para uma concentração levemente alta (1,25 mol.L⁻¹) observa-se a formação quase que igual das fases monoclinicas e tetragonal do tipo zircônia indicado pela presença do modo vibracional relacionado ao grupo V-O em 823 (monoclinica) e 850 cm⁻¹ (tetragonal) com intensidades iguais. As amostras sintetizadas com concentração de ácido 1 M apresentam espectros mais bem definidos com sinal do modo vibracional do grupo V-O posicionado em 823 cm⁻¹ largo e com um modo em 350 cm⁻¹ relacionado a fase tetragonal do tipo zircônia.

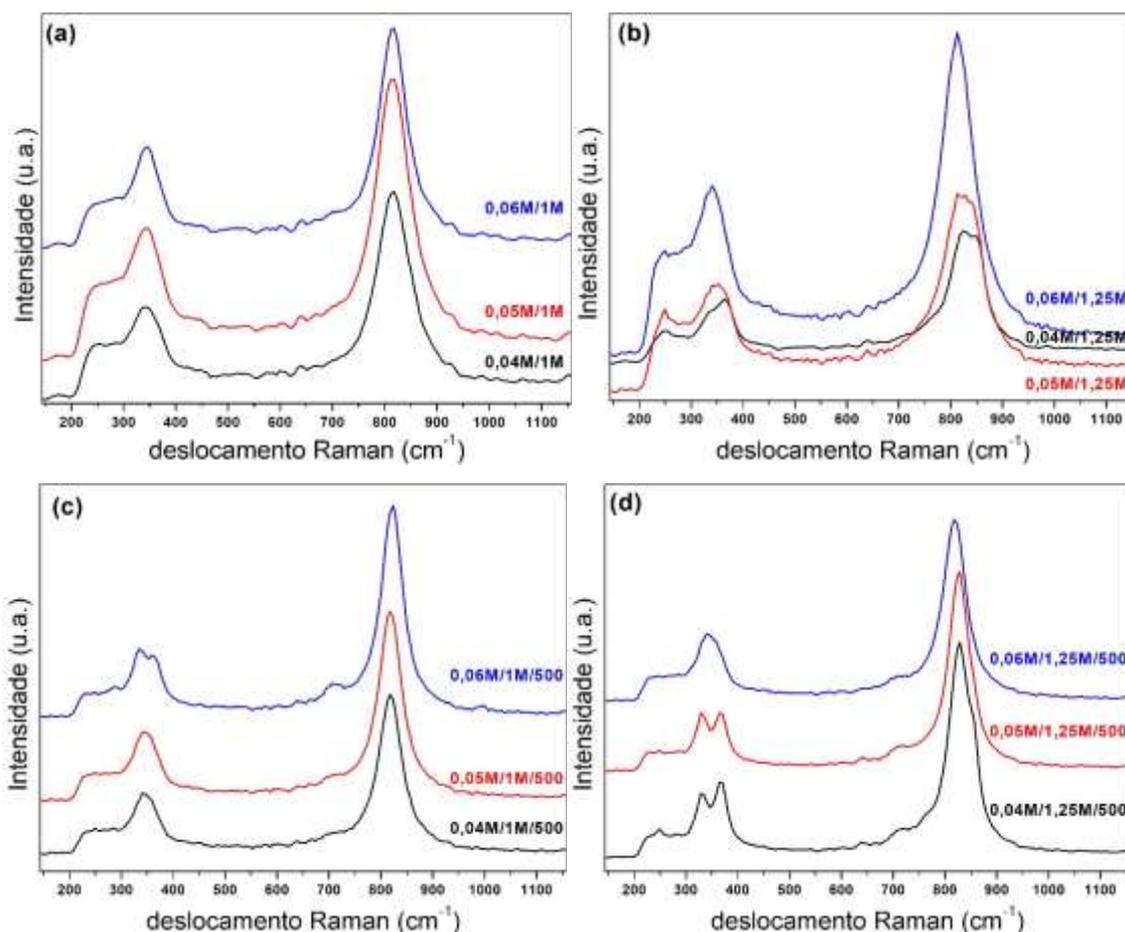


Figura 61 - Comparação dos espectros antes (a e b) e depois do tratamento térmico a 500°C por duas horas (c e d)

Após o tratamento térmico (Figura 61 (c) e (d)) por duas horas já se observa a formação majoritária da fase monoclinica. Nota-se que as amostras de vanadato aparecem bem mais definidas após o tratamento térmico indicando uma estrutura mais bem cristalizada. Ainda assim, em algumas amostras ainda é visível a presença de fase tetragonal do tipo zircônia, principalmente para as amostras sintetizadas com concentração de ácido nítrico igual a 1,25 mol.L⁻¹ e obtidas com concentração de 0,04 e 0,05 mol.L⁻¹ de metavanadato de amônio. Esta presença pode estar ligada a perda de estequiometria entre os átomos de vanádio e bismuto (V/Bi) que levam a formação da fase tetragonal. Durante o processo de ablação observa-se que parte da solução de metavanadato de amônio muda de cor, apresentando-se um azul claro, característico de espécies de vanádio reduzido e uma das condições para a formação da fase monoclinica do vanadato de bismuto é que a razão estequiométrica entre vanádio/bismuto seja igual a 1 [124].

Os padrões de difração de raios-X das amostras tratadas termicamente corroboram os resultados de Raman com relação as fases presentes. Observa-se que majoritariamente forma-se a fase monoclinica após o tratamento térmico em todas as amostras sintetizadas com concentração de ácido igual a 1 mol.L^{-1} (Figura 62 (a)) e nas amostras obtidas com soluções de HNO_3 $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido nítrico (Figura 62 (b)) ainda é possível observar presença da fase tetragonal do tipo zircônia.

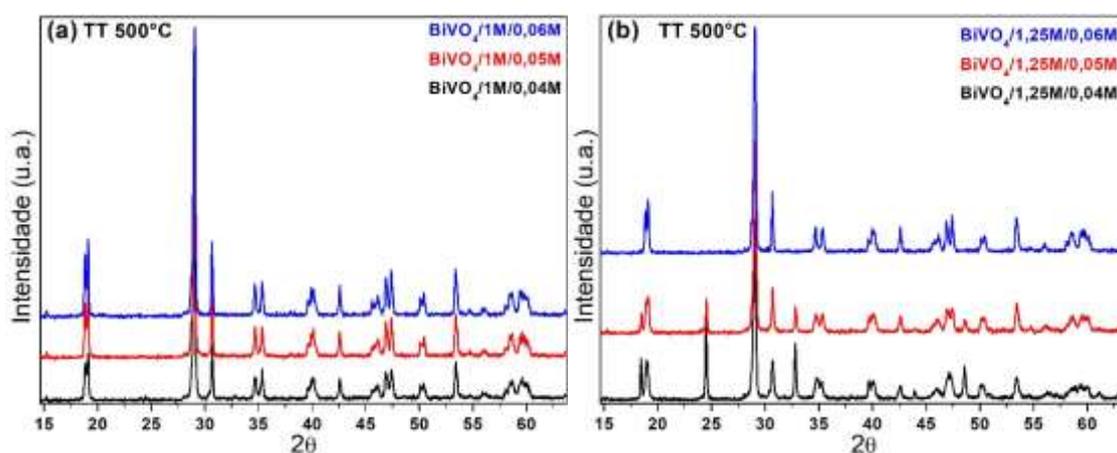


Figura 62 - Padrão de difração de raios-X após tratamento térmico das amostras obtidas com diferentes concentrações de metavanadato de amônio e ácido nítrico

Na Figura 62 (b) as amostras obtidas com concentrações $0,04$ e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ainda é possível observar picos em $24,9^\circ$, 33° e $48,5^\circ$ correspondentes a fase tetragonal do tipo zircônia. Calculando o tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer observou-se que as amostras obtidas com as soluções menos ácidas apresentam maiores tamanhos em comparação com amostras preparadas em soluções mais ácidas, além disso nota-se um aumento no tamanho das amostras $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ para $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ (Tabela 12).

Tabela 12 - Tamanhos de cristalito calculado pela equação de Scherrer (nm)

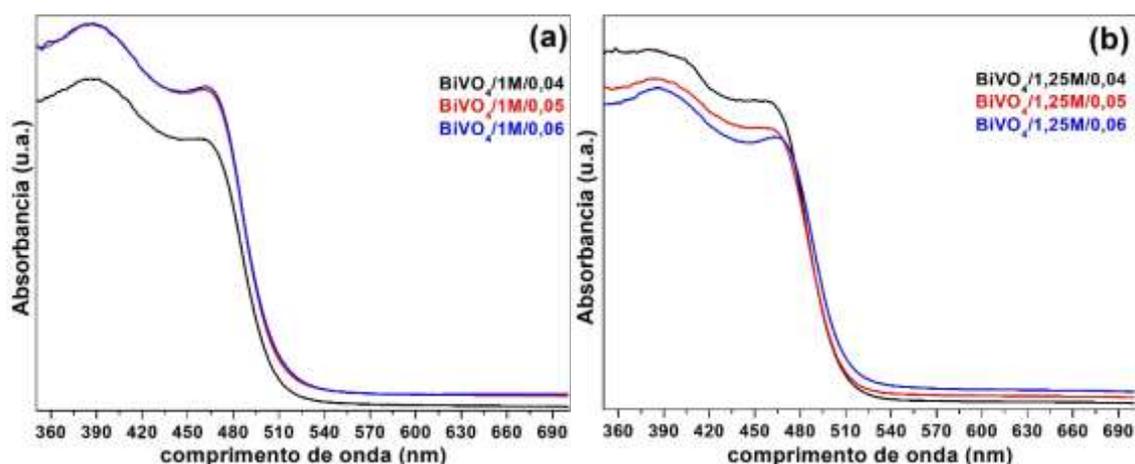
NH_4VO_3 (mol.L^{-1})	0,04	0,05	0,06
HNO_3 (mol.L^{-1})			
1,0	41	41	42
1,25	37	37	42

Este comportamento está relacionado ao fenômeno de crescimento das partículas durante o processo de ablação a laser onde soluções mais concentradas de precursores levam a formação de vários núcleos que durante o processo de ablação são consumidos por outros núcleos já formados e tendem a causar a formação de grandes cristalitos. Por

outro lado, em soluções menos concentradas a formação de núcleos para o crescimento das partículas é menor, evitando o consumo destes por núcleos vizinhos e ocasionando tamanhos de cristalitos menores. Com relação ao comportamento devido à maior concentração de ácido nítrico provavelmente o que deve ocorrer é um processo cíclico de dissolução e cristalização das partículas formadas durante a ablação, acarretando um menor tamanho de cristalito. Resultado semelhante foi observado no trabalho de Tokunaga *et al.*, [67] onde tempos longos e ambientes mais ácidos foram fatores preponderantes para a formação de cristalitos menores. Apesar do tempo curto de síntese (40 minutos) o processo de ablação impõe condições altamente energéticas que podem levar a processos de dissolução e cristalização em um intervalo de tempo menor.

Estimando-se a porcentagem de cada fase presente com a Equação 6 obtêm-se um percentual de 68 % de fase monoclinica para a amostra $\text{BiVO}_4/1,25\text{M}/0,04$ e 83,84 % para a amostra $\text{BiVO}_4/1,25\text{M}/0,05$ demonstrando que a formação das fases é mais sensível a proporção molar entre vanádio/bismuto, nestas condições de acidez.

Os espectros de absorção das amostras sólidas foram obtidos por reflectância e convertidos em absorbância utilizando a relação de Kubelka-Munk. Esta medida fornece informações uteis sobre a faixa em que a amostra absorve luz e suas diferenças de acordo com a formação de heteroestruturas de BiVO_4 (fase monoclinica Scheelita/Tetragonal do tipo zircônia), além disso, permite estimar o valor de *band gap* do material utilizando a metodologia de Tauc [79].



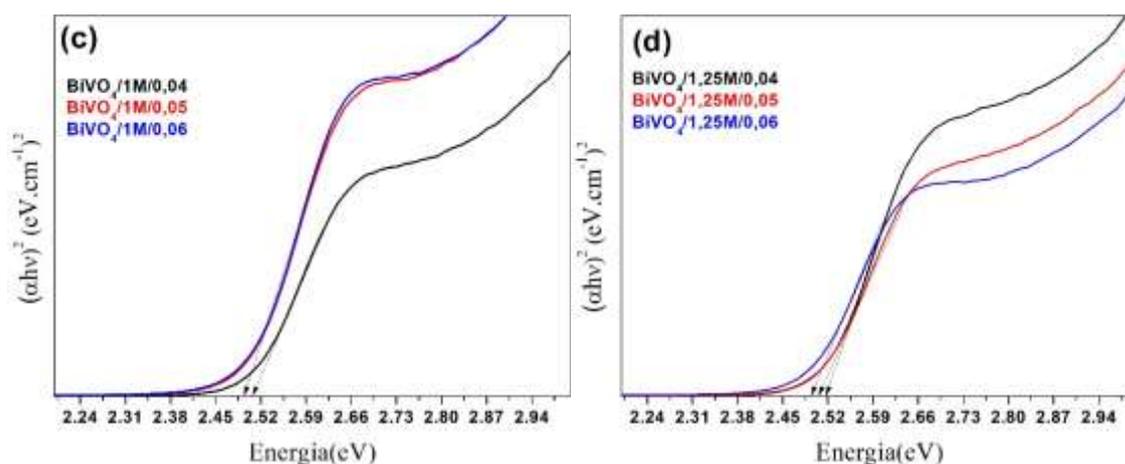


Figura 63 - Espectro de absorção das amostras com diferentes concentrações de ácido nítrico e metavanadato de amônio (a) e (b) e os respectivos gráficos de Tauc (c) e (d)

Observa-se na Figura 63 (a) e (b) que as amostras apresentam majoritariamente bandas de absorção na região do visível centrada em torno de 510 nm confirmando a formação da fase monoclinica cuja banda de absorção posiciona-se nessa faixa segundo resultados da literatura [124]. As transições eletrônicas que dão origem ao espectro de absorção ocorrem entre os orbitais híbridos do $O2s-Bi6s$ da banda de valência para os orbitais $V3d$ da banda de condução da estrutura do vanadato de bismuto.

O *band gap* calculado (Figura 63 (c) e (d)) para as amostras não varia muito com as concentrações de ácido (em torno de 2,5 eV), no entanto as diferentes concentrações de metavanadato utilizados resultaram em pequenos deslocamentos da amostra 0,04 mol.L⁻¹, apresentando um valor mais próximo ao ultravioleta, para a amostra 0,05 mol.L⁻¹ indicando que as propriedades óticas sofreram mudanças discretas no espectro de absorção em razão, possivelmente, da presença da fase tetragonal na amostra, como confirmado pelos resultados de Raman e difração de raios x.

O espectro de emissão das amostras sintetizadas pela rota (a) apresentam aparentemente dois tipos de emissões. Estas emissões estão relacionadas a recombinação dos pares elétron-buraco e decaimento dos elétrons para níveis defeituosos (vacâncias de oxigênio) presentes na estrutura, respectivamente [125,126].

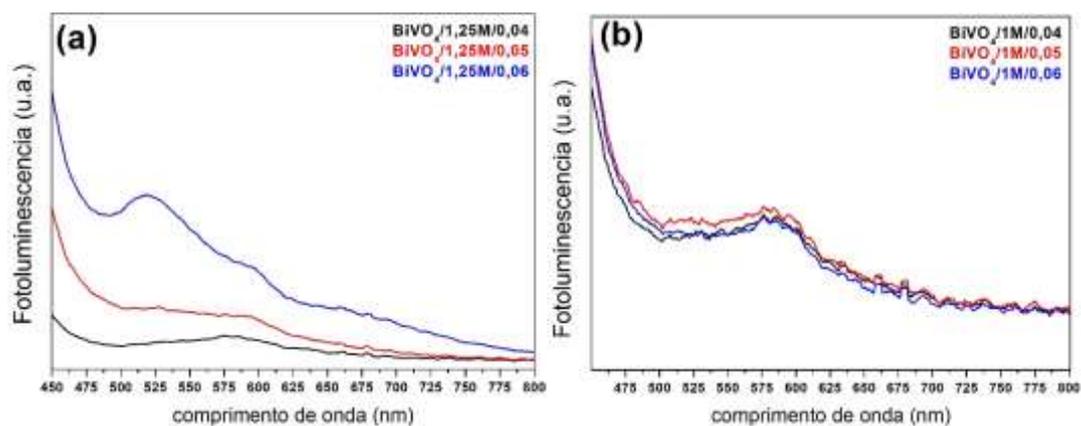


Figura 64 - Espectro de emissão das amostras de BiVO_4 utilizando um laser com comprimento de onda de 405 nm como fonte de excitação

Na figura 64 (a) observa-se uma diminuição considerável na intensidade do espectro de emissão da amostra $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ para a amostra $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ devido a presença da fase tetragonal do tipo zircônia na estrutura do BiVO_4 , diferentemente do que se observou no espectro de absorção, o espectro de emissão foi mais sensível a presença das duas fases. Sabe-se que a formação de uma heteroestrutura formada por fases monoclinica e tetragonal no BiVO_4 podem gerar centros aceptores de elétrons evitando a recombinação com os buracos. Desta forma, tem-se a possibilidade do BiVO_4 na forma de heteroestrutura apresentar boas propriedades fotocatalíticas devido a diminuição do número de recombinação elétron-buraco [121]. A Figura 64 (b) mostra que as emissões das amostras sintetizadas com $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido nítrico possuem contribuições iguais da recombinação direta e decaimento para níveis defeituosos e não há diferença de intensidade entre as amostras o que confirma que possuem a mesma estrutura cristalina como confirmado pelos espectros Raman e os padrões de difração [127].

As amostras sintetizadas pela rota (b), onde utilizou-se pequenas quantidades de H_2O_2 na reação, demonstram formar unicamente a fase tetragonal do tipo zircônia. A Figura 65 mostra os espectros Raman das amostras obtidas em tempos de ablação e concentrações diferentes e para todas as amostras tem-se a presença dos modos vibracionais característicos desta estrutura. Variou-se o tempo de ablação em 10 e 15 min e a concentração da solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

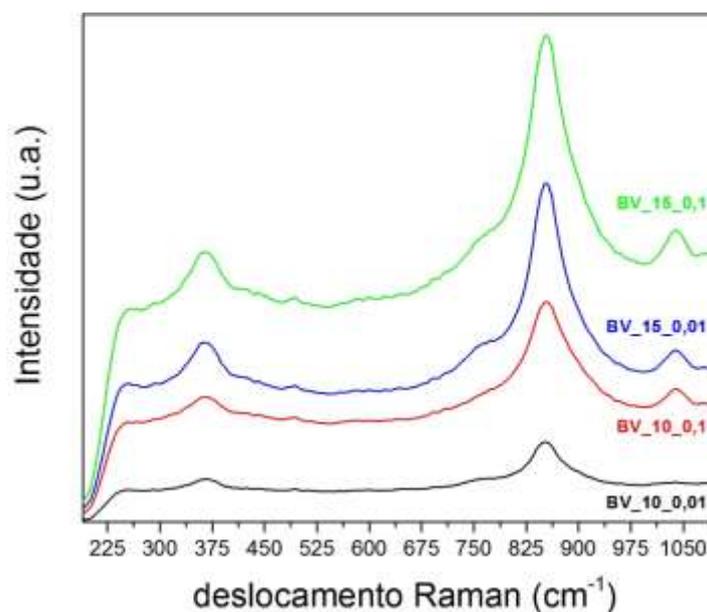


Figura 65 - Espectro Raman das amostras obtidas pela rota (b) em diferentes tempos 10 e 15 minutos e diferentes concentrações 0,1 e 0,01 mol.L⁻¹ de solução de Bi(NO₃)₃

Todas as amostras apresentam modos em 852, 757 e 365 cm⁻¹ característico da fase tetragonal zircônia e sem mudança aparente de fase com a concentração de Bi³⁺ e tempo de ablação, no entanto estes modos aparecem bastante largos o que pode caracterizar a presença de subproduto amorfo ou a obtenção de vanadato com desordem estrutural [128]. Além destes modos característicos, aparece um pico incomum e não indexado ao BiVO₄ em 1038 cm⁻¹ que pode estar associado a formação do subproduto [Bi₆O₆(OH)₃](NO₃)₃·1,5H₂O [129] e é mais acentuado nas amostras mais concentradas de nitrato de bismuto. Oertel *et al.* [130] estudou os espectros de complexos de nitrato de bismuto e observou uma banda posicionada em 1030 cm⁻¹ no espectro Raman obtido e concluiu que se trata do modo vibracional relacionado ao grupamento nitrato presente no complexo de bismuto.

Os difratogramas das amostras são mostrados na Figura 66 e pode-se observar a presença de uma fase amorfa em todas às amostras e esta fase é majoritária quando se utiliza soluções mais concentradas de Bi(NO₃)₃. Para soluções com maior tempo de ablação (15 minutos) observa-se o surgimento de picos bem definidos correspondente ao BiVO₄ com estrutura cristalina tetragonal do tipo zircônia em comparação com o padrão da fase, indicando que tempo de irradiação, e conseqüentemente a concentração de espécies de vanádio, foi um fator mais significativo para a formação do BiVO₄.

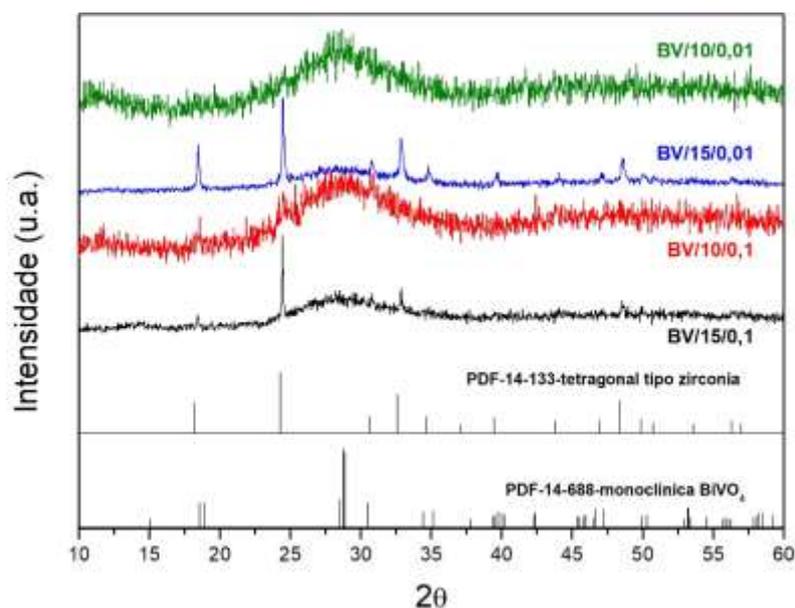


Figura 66 - Difratoograma de raios-X das amostras sintetizadas pela rota (b)

A presença da fase amorfa acontece nas amostras sintetizadas com as maiores concentrações de nitrato de bismuto o que significa que uma parte do sal presente não reagiu com as espécies de polivanadatos gerados durante ablação do alvo vanádio metálico e precipitou, provavelmente na superfície das partículas do vanadato de bismuto. Possivelmente o excesso de sal pode ter hidrolisado e formado $\text{Bi}(\text{OH})_3$ o que explicaria a presença da banda amorfa no difratograma e o alargamento dos picos no espectro Raman. Além disso a amostra que apresentou os picos mais bem definidos em meio a matriz amorfa foi a amostra com concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato e 15 minutos de tempo de ablação indicando que houve formação suficiente de espécies vanadatos a partir do metal ablado para a formação do BiVO_4 . Diferentemente do que se observou para as amostras sintetizadas pela rota (a) aqui só há formação da fase tetragonal do tipo zircônia. Isso pode ser explicado pela temperatura do sistema durante a síntese está sob temperatura ambiente levando a formação da fase mais estável nestas condições. Uma explicação para esse comportamento pode estar na posição do alvo está levemente abaixo do foco não fornecendo condição suficiente de pressão e temperatura para a formação da fase monoclinica scheelita. Nath *et al.* [131] observou um comportamento semelhante para a formação seletiva das fases anatase ou rutila de nanopartículas de TiO_2 através da observação da posição do alvo em relação ao foco formado pelo laser.

Diante da confirmação da formação do vanadato de bismuto através da ablação de um alvo de vanádio metálico pode-se deduzir um mecanismo de reação a partir da

formação de ânions vanadato pela reação com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no meio. Num primeiro momento ocorre a ejeção de cluster e espécies iônicas de vanádio pela ação do pulso laser. Em seguida estas espécies interagem com o peróxido de tal forma a se oxidarem rapidamente e complexarem com o peróxido [129]. Estes complexos instáveis se decompõem formando como intermediários ânions vanadatos, que reagem com os íons bismuto da solução (Bi (III)), levando, assim, a precipitação do pó amarelado cuja composição é majoritariamente $BiVO_4$.

A Figura 67 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra BV/15/0,01 e nesta é possível observar a morfologia característica do $BiVO_4$. O tamanho das partículas é de centenas de micrometros, aglomeradas e com uma superfície rugosa e irregular com aparência amorfa.

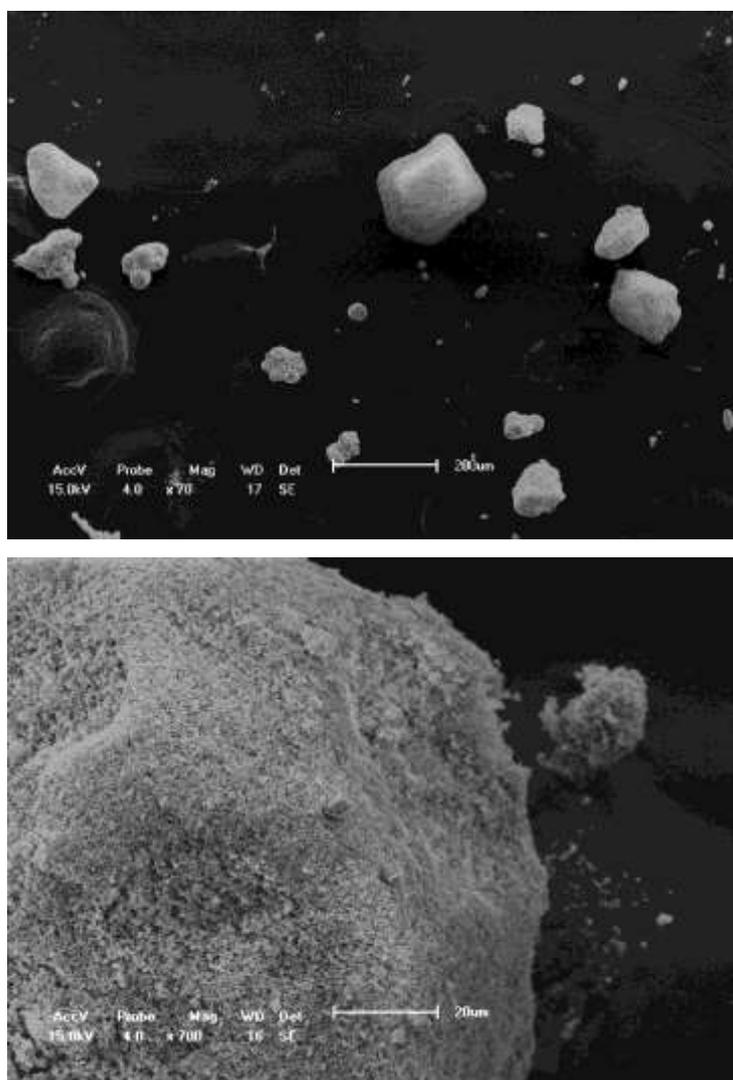


Figura 67 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra BV/15/0,01

Esta morfologia irregular é característica de partículas de BiVO_4 obtidas em condições de pH baixo ($\text{pH} \sim 2$) onde o crescimento não é preferencial em nenhuma direção cristalográfica das sementes formadas durante a síntese [122].

Após o tratamento térmico as amostras apresentaram um padrão de difração de raios x que indicam uma mistura das fases monoclinicas e tetragonal do tipo zircônia além da presença de um terceiro composto formado possivelmente devido ao excesso de bismuto presente após o processo de ablação. Na Figura 68 (a) observa-se que as amostras apresentam picos característicos para compostos de vanádio além do BiVO_4 . Provavelmente isso se deve a presença da fase amorfa concentrada em íons bismuto no pó obtido após a ablação e que durante o tratamento térmico se converteu em $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ além da formação do vanadato de bismuto na forma tetragonal e também da sua fase monoclinica, obtendo uma mistura de dois compostos e três fases para a amostra obtida com $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. No entanto para a amostra obtida com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ nota-se a formação exclusiva do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ indicando que o excesso de bismuto reagiu com todo o BiVO_4 formado após a ablação como confirmado através da comparação dos padrões de difração de raios-X. Shen e colaboradores [132] relataram a obtenção da fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ em condições alcalinas através da utilização de carbonato de sódio e tratamento hidrotermal e com quantidade em excesso de fonte de bismuto. Vários trabalhos relatam a obtenção deste composto e apresentam o mesmo padrão de difração de raios-X e também do espectro Raman, confirmando assim a formação desta estrutura após o tratamento térmico [133–135].

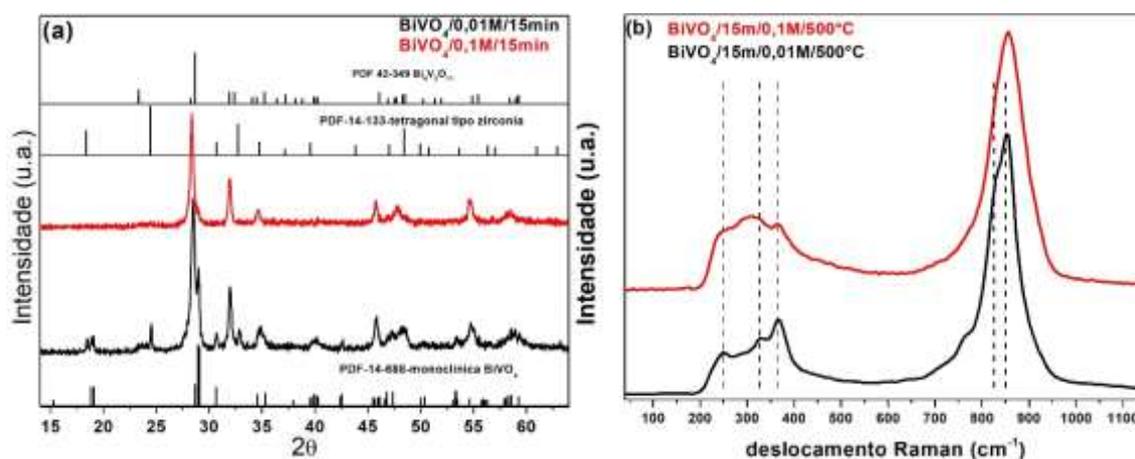


Figura 68 - (a) Padrão de difração de raios-X das amostras e (b) os respectivos espectros Raman após tratamento térmico a 500°C por 2 horas

Pelo espectro Raman (Figura 68 (b)) os modos vibracionais do grupo V=O da fase monoclínica e tetragonal do tipo zircônia do BiVO_4 são observados na amostra $\text{BiVO}_4/15\text{min}/0,01\text{M}$ em 850 e 823 cm^{-1} , respectivamente [126]. Para a amostra $\text{BiVO}_4/15\text{min}/0,1\text{M}$ este modo está posicionado em 856 cm^{-1} coincidindo com resultados na literatura para o vanadato $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, além disso os modos situados entre 400 e 200 cm^{-1} encontram-se sobrepostos e sem definição indicando desordem local como observado por Patwe *et al.* [135] e Kumar *et al.* [136].

Analisando o espectro de absorção (Figura 69 (a)) das amostras tratadas termicamente observamos duas bandas de absorção acentuadas e de maior intensidade posicionadas em 465 e 495 nm e uma banda mais fraca para regiões acima de 510 nm para a amostra obtida com concentração de $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de bismuto. Essas bandas estão relacionadas a fase tetragonal do tipo zircônia e monoclínica Scheelita do BiVO_4 e do composto $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ e confirmam a formação da heteroestrutura após o tratamento térmico.

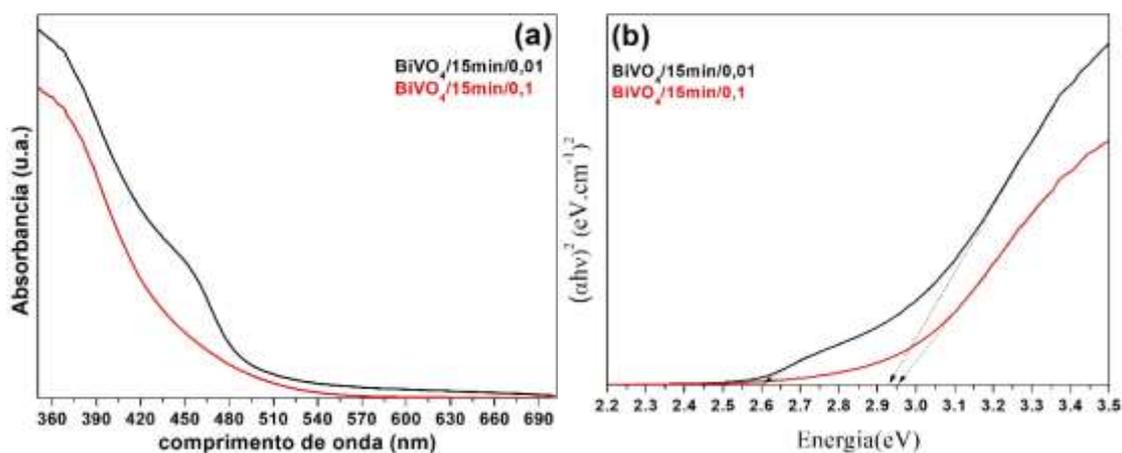


Figura 69 - Espectro de absorção das amostras após tratamento térmico a 500°C por duas horas

Para as amostras obtidas com $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de bismuto o espectro mostra apenas uma banda larga relacionado a fase alfa do $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ cuja banda de absorção situa-se na região do ultravioleta corroborando os resultados de raio x e Raman. Tal comportamento foi observado por Shen *et al.* [132] e estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Kumar *et al.* [136].

O gráfico de Tauc obtido para as amostras indicam também a formação de uma heteroestrutura pela presença de dois valores de *band gap* correspondente as fases presentes do BiVO_4 (tetragonal do tipo zircônia e monoclínica scheelita). Sabe-se que o

composto de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ na forma estrutural gama possui um *band gap* situado na região do vermelho do espectro visível enquanto a sua forma alfa possui um *band gap* próximo ao ultravioleta [134] portanto confirmando os valores obtidos neste trabalho.

6.3 Conclusão

Conclui-se que a ablação a laser do óxido de bismuto em solução de metavanadato de amônio e ácido nítrico produz as duas fases do vanadato de bismuto em suas duas formas cristalinas mais comuns, com a fase tetragonal do tipo zircônia predominante. Após tratamento térmico a 500°C por duas horas as amostras apresentaram majoritariamente a fase monoclinica do tipo Scheelita como confirmado pelos difratogramas e espectros Raman.

Observou-se também um maior ordenamento estrutural das amostras após o tratamento térmico indicado pela diminuição na largura dos sinais no espectro Raman, principalmente o sinal em 823 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho indicam um desaparecimento gradual dos modos do Bi_2O_3 e que em torno de 40 minutos se converte completamente em BiVO_4 .

As imagens de MEV mostram partículas aglomeradas de tamanho micrométrico ($\sim 5 \mu\text{m}$) com outras partículas nanométricas, estas formadas possivelmente devido a ação do laser nas partículas maiores fragmentando-as.

Os espectros de absorção mostram claramente a banda de absorção situada na região do visível, característica da fase monoclinica. Os resultados de fotoluminescência mostram as transições característica em 520 e 580 nm relacionados a emissão causada por recombinação e defeitos presentes, respectivamente.

Por outro lado, a ablação de um alvo de vanádio metálico em solução de nitrato de bismuto levou a formação exclusiva da fase tetragonal do tipo zircônia e uma matriz amorfa indicada por uma banda larga nos difratogramas. Após o tratamento térmico obteve-se mistura de fases, para soluções com 0,01 mol/L de concentração de nitrato de bismuto, ou a formação de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ para soluções com 0,1 mol/L de concentrações de nitrato de bismuto.

As imagens de MEV mostram grandes partículas com tamanhos acima de 10 μm e os resultados de Raman confirmam a presença da fase $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ pelos sinais presentes abaixo de 500 cm^{-1} . Os espectros de absorção mostram três bandas diferentes para a amostra obtida com 0,01 mol/L de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e apenas uma banda para a amostra obtida com 0,1 mol/L.

6.4 Perspectivas

Com os resultados acima pode-se propor com perspectivas:

- Realizar análises de área superficial de todas as amostras;
- Obter imagens de microscopia eletrônica de varreduras das amostras após tratamento térmico;
- Realizar medidas fotocatalíticas (fotodecomposição de corantes e medida de fotocorrente) e comparar os resultados entre os materiais obtidos pelas duas rotas;
- Estender as rotas outros materiais como Bi_2WO_6 ou Bi_2MoO_6
- Realizar passivação nas amostras de BiVO_4 com Al_2O_3 ou FeOOH visando melhorar sua performance catalítica.

REFERÊNCIAS

- [1] G.G. Walmsley, A. McArdle, R. Tevlin, A. Momeni, D. Atashroo, M.S. Hu, et al., *Nanotechnology in Bone Tissue Engineering, Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 11 (2015) 1253–1263.
- [2] A. Schröfel, G. Kratošová, I. Šafařík, M. Šafaříková, I. Raška, L.M. Shor, *Applications of biosynthesized metallic nanoparticles – A review, Acta Biomater.* 10 (2014) 4023–4042.
- [3] F. Iskandar, *Nanoparticle processing for optical applications – A review, Adv. Powder Technol.* 20 (2009) 283–292.
- [4] K. Chaloupka, Y. Malam, A.M. Seifalian, *Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications, Trends Biotechnol.* 28 (2010) 580–588.
- [5] A.P. Alivisatos, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, Science* (80-.). 271 (1996) 933–937.
- [6] S.L. Campello, G. Gentil, S.A. Júnior, W.M. de Azevedo, *Laser ablation: A new technique for the preparation of metal-organic frameworks Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃, Mater. Lett.* 148 (2015) 200–203.
- [7] O.M.M.M. da Costa, W.M. de Azevedo, *Highly luminescent metal organic framework Eu(TMA)(H₂O)₄ materials prepared by laser ablation technique in liquid, J. Lumin.* (2015) 1–6.
- [8] W.M. de Azevedo, S.D.L. Campello, D.L. da Cunha, L.T.B. de Mendonça, O.M.M.M. da Costa, *Laser Ablation in Liquid: An Unconventional, Fast, Clean and Straightforward Technique for Material Preparation, in: Appl. Laser Ablation - Thin Film Depos. Nanomater. Synth. Surf. Modif., InTech,* 2016.
- [9] G.W. Yang, *Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals, Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 648–698.
- [10] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA,* 2006.
- [11] P.P. Patil, D.M. Phase, S.A. Kulkarni, S. V. Ghaisas, S.K. Kulkarni, S.M. Kanetkar, et al., *Pulsed-laser induced reactive quenching at liquid-solid interface:*

- Aqueous oxidation of iron, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 238–241.
- [12] L. Yang, P.W. May, L. Yin, J. a. Smith, K.N. Rosser, Ultra fine carbon nitride nanocrystals synthesized by laser ablation in liquid solution, *J. Nanoparticle Res.* 9 (2007) 1181–1185.
- [13] J. Havel, E.M. Peña-Méndez, F. Amato, N.R. Panyala, V. Buršíková, Laser ablation synthesis of new gold carbides. from gold-diamond nano-composite as a precursor to gold-doped diamonds. Time-of-flight mass spectrometric study, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28 (2014) 297–304.
- [14] N. Tarasenko, A. Butsen, V. Pankov, N. Tarasenko, Structural defects and magnetic properties of gadolinium silicide nanoparticles synthesized by laser ablation technique in liquid, *Phys. Status Solidi.* 250 (2013) 809–814.
- [15] V. Amendola, M. Meneghetti, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2012) 3027–3046.
- [16] V. Amendola, M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3805–3821.
- [17] W.T. Nichols, T. Sasaki, N. Koshizaki, Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms, *J. Appl. Phys.* 100 (2006).
- [18] W.T. Nichols, T. Sasaki, N. Koshizaki, Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 114912.
- [19] L. V. Zhigilei, Z. Lin, D.S. Ivanov, Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: Connections between melting, spallation, and phase explosion, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 11892–11906.
- [20] J. Sylvestre, S. Poulin, A. V Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, J.H.T. Luong, et al., Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 16864–16869.
- [21] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555–2560.

- [22] V.I. Klimov, *Nanocrystal Quantum Dots*, 2010.
<http://jb.asm.org/cgi/doi/10.1128/JB.187.11.3603-3606.2005>.
- [23] J.H. Bang, W.H. Suh, K.S. Suslick, Quantum dots from chemical aerosol flow synthesis: Preparation, characterization, and cellular imaging, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4033–4038.
- [24] D.B. Almeida, E. Rodriguez, R.S. Moreira, S. Agouram, L.C. Barbosa, E. Jimenez, et al., Thiol capped colloidal CdTe quantum dots synthesized using laser ablation, *Proc. SPIE.* 7393 (2009) 739304-739304–8.
- [25] I. Yildiz, E. Deniz, B. McCaughan, S.F. Cruickshank, J.F. Callan, F.M. Raymo, Hydrophilic CdSe-ZnS core-shell quantum dots with reactive functional groups on their surface., *Langmuir.* 26 (2010) 11503–11.
- [26] O. Vigil, Characterization of defect levels in chemically deposited CdS films in the cubic-to-hexagonal phase transition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 15 (1997) 2282.
- [27] P. Kumar, N. Saxena, F. Singh, A. Agarwal, Nanotwinning in CdS quantum dots, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 3347–3351.
- [28] M. Ichimura, F. Goto, Y. Ono, E. Arai, Deposition of CdS and ZnS from aqueous solutions by a new photochemical technique, *J. Cryst. Growth.* 198–199 (1999) 308–312.
- [29] W.M. de Azevedo, F.D. Menezes, A new and straightforward synthesis route for preparing Cds quantum Dots, *J. Lumin.* 132 (2012) 1740–1743.
- [30] S. Yao, Y. Han, W. Liu, W. Zhang, H. Wang, Synthesis of CdS nanocrystals with different morphologies via an ultraviolet irradiation route, *Mater. Chem. Phys.* 101 (2007) 247–250.
- [31] N. Ghows, M.H. Entezari, A novel method for the synthesis of CdS nanoparticles without surfactant, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 269–275.
- [32] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5649–5655.

- [33] W. Gong, Z. Zheng, J. Zheng, W. Gao, X. Hu, X. Ren, Luminescence study of water-soluble CdS nanoparticles produced by femtosecond laser ablation at high laser fluence, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 9983–9987.
- [34] X. Xu, R. Lu, X. Zhao, S. Xu, X. Lei, F. Zhang, et al., Fabrication and photocatalytic performance of a $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solution prepared by sulfuration of a single layered double hydroxide precursor, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 147–156.
- [35] P. Mandal, S.S. Talwar, S.S. Major, R.S. Srinivasa, Orange-red luminescence from Cu doped CdS nanophosphor prepared using mixed Langmuir-Blodgett multilayers, *J. Chem. Phys.* 128 (2008).
- [36] P. Wu, J.-B. Pan, X.-L. Li, X. Hou, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, Long-Lived Charge Carriers in Mn-Doped CdS Quantum Dots for Photoelectrochemical Cytosensing, *Chem. - A Eur. J.* 21 (2015) 5129–5135.
- [37] R. Zeng, Z. Sun, S. Cao, R. Shen, Z. Liu, J. Long, et al., A facile route to aqueous Ag:ZnCdS and Ag:ZnCdSeS quantum dots: Pure emission color tunable over entire visible spectrum, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 1–9.
- [38] U. Kaiser, N. Sabir, C. Carrillo-Carrion, P. del Pino, M. Bossi, W. Heimbrod, et al., Förster resonance energy transfer mediated enhancement of the fluorescence lifetime of organic fluorophores to the millisecond range by coupling to Mn-doped CdS/ZnS quantum dots, *Nanotechnology*. 27 (2016) 55101.
- [39] J. Livage, Hydrothermal synthesis of nanostructured vanadium oxides, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 4175–4195.
- [40] C. Erust, A. Akcil, Z. Bedelova, K. Anarbekov, A. Baikonurova, A. Tuncuk, Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests, *Waste Manag.* 49 (2016) 455–461.
- [41] Y. Wang, G. Cao, Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2787–2804.
- [42] F. Liu, S. Song, D. Xue, H. Zhang, Selective crystallization with preferred lithium-ion storage capability of inorganic materials, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 149.

- [43] W. Celestino-Santos, A. G. Bezerra, Jr., A. B. Cezar, N. Mattoso, W.H. Schreiner, Vanadium Oxide Nanoparticles as Optical Sensors of Cysteine, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 4702–4707.
- [44] M. Hasan, M.O. Ansari, M.H. Cho, M. Lee, Ammonia sensing and DC electrical conductivity studies of p-toluene sulfonic acid doped cetyltrimethylammonium bromide assisted V₂O₅@polyaniline composite nanofibers, *J. Ind. Eng. Chem.* 22 (2015) 147–152.
- [45] A. V. Grigorieva, S.M. Badalyan, E.A. Goodilin, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, A. Birkner, et al., Synthesis, structure, and sensor properties of vanadium pentoxide nanorods, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 5247–5253.
- [46] F. Natalio, R. André, A.F. Hartog, B. Stoll, K.P. Jochum, R. Wever, et al., Vanadium pentoxide nanoparticles mimic vanadium haloperoxidases and thwart biofilm formation, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 530–535.
- [47] M.E. Abdelhamid, A.P. O’Mullane, G. a. Snook, Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage, *RSC Adv.* 5 (2015) 11611–11626.
- [48] H. Shirakawa, A. McDiarmid, A. Heeger, Focus Article: Twenty-five years of conducting polymers, *Chem. Commun.* (2003) 1–4.
- [49] C.C. Hu, C.H. Chu, Electrochemical and textural characterization of iridium-doped polyaniline films for electrochemical capacitors, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 329–338.
- [50] A.Y. Obaid, E.H. El-Mossalamy, S.A. Al-Thabaiti, I.S. El-Hallag, A.A. Hermas, A.M. Asiri, Electrodeposition and characterization of polyaniline on stainless steel surface via cyclic, convolutive voltammetry and SEM in aqueous acidic solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1003–1015.
- [51] H. Letheby, XXIX. ?On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) 161.
- [52] J.-C. Chiang, A.G. MacDiarmid, “Polyaniline”: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synth. Met.* 13 (1986) 193–205.
- [53] R.A. DE BARROS, Síntese Não-Convencional para Polianilina : Radiação X ,

Radiação γ , Radiação Ultravioleta e Ultrassom, Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

- [54] Y.G. Wang, H.Q. Li, Y.Y. Xia, Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2619–2623.
- [55] M. Bláha, M. Riesová, J. Zedník, A. Anžlovar, M. Žigon, J. Vohlídal, Polyaniline synthesis with iron(III) chloride-hydrogen peroxide catalyst system: Reaction course and polymer structure study, *Synth. Met.* 161 (2011) 1217–1225.
- [56] S. Gore, A.B. Rohom, P.U. Londhe, N.B. Chaure, Effect of oxidizing agent on the properties of polyaniline thin films, *80018 (2017) 80018*.
- [57] E.H.L. Falcão, W.M. de Azevêdo, Polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite as an optical recording material, *Synth. Met.* 128 (2002) 149–154.
- [58] H.-J. Choi, I.-Y. Jeon, S.-W. Kang, J.-B. Baek, Electrochemical activity of a polyaniline/polyaniline-grafted multiwalled carbon nanotube mixture produced by a simple suspension polymerization, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 10023–10031.
- [59] Y.F. Huang, Y. Il Park, C. Kuo, P. Xu, D.J. Williams, J. Wang, et al., Low-temperature synthesis of Au/polyaniline nanocomposites: Toward controlled size, morphology, and size dispersity, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 11272–11277.
- [60] R. A. de Barros, W.M. de Azevedo, Solvent co-assisted ultrasound technique for the preparation of silver nanowire/polyaniline composite, *Synth. Met.* 160 (2010) 1387–1391.
- [61] V. Divya, M. V. Sangaranarayanan, A facile synthetic strategy for mesoporous crystalline copper-polyaniline composite, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 560–568.
- [62] D.A. Dalla Corte, C. Torres, P.D.S. Correa, E.S. Rieder, C.D.F. Malfatti, The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 3025–3032.
- [63] A. Drelinkiewicz, A. Zięba, J.W. Sobczak, M. Bonarowska, Z. Karpiński, A. Waksmundzka-Góra, et al., Polyaniline stabilized highly dispersed Pt nanoparticles: Preparation, characterization and catalytic properties, *React. Funct.*

- Polym. 69 (2009) 630–642.
- [64] A.C.V. de Araújo, R.J. de Oliveira, S. Alves Júnior, A.R. Rodrigues, F.L.A. Machado, F.A.O. Cabral, et al., Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites, *Synth. Met.* 160 (2010) 685–690.
- [65] F.S. Gittleson, J. Hwang, R.C. Sekol, A.D. Taylor, Polymer coating of vanadium oxide nanowires to improve cathodic capacity in lithium batteries, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 7979.
- [66] Y. Park, K.J. McDonald, K.-S. Choi, Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2321–2337.
- [67] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO_4 with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4624–4628.
- [68] K.E. Kweon, G.S. Hwang, Structural phase-dependent hole localization and transport in bismuth vanadate, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 205202.
- [69] C. Martinez Suarez, S. Hernández, N. Russo, BiVO_4 as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review, *Appl. Catal. A Gen.* 504 (2015) 158–170.
- [70] G. Xi, J. Ye, Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1893.
- [71] W. Liu, L. Cao, G. Su, H. Liu, X. Wang, L. Zhang, Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle BiVO_4 particles with hollow structure and its photocatalytic property, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 669–674.
- [72] S. Obregon, S.W. Lee, G. Colon, Exalted photocatalytic activity of tetragonal BiVO_4 by Er^{3+} doping through a luminescence cooperative mechanism, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 311–316.
- [73] S. Usai, S. Obregón, A.I. Becerro, G. Colón, Monoclinic–Tetragonal Heterostructured BiVO_4 by Yttrium Doping with Improved Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 24479–24484.

- [74] K. Pingmuang, A. Nattestad, W. Kangwansupamonkon, G.G. Wallace, S. Phanichphant, J. Chen, Phase-controlled microwave synthesis of pure monoclinic BiVO_4 nanoparticles for photocatalytic dye degradation, *Appl. Mater. Today*. 1 (2015) 67–73.
- [75] O. Yehezkeli, A. Harguindey, D.W. Domaille, L. He, J.N. Cha, Synthesis and phase transfer of well-defined BiVO_4 nanocrystals for photocatalytic water splitting, *RSC Adv.* 5 (2015) 58755–58759.
- [76] C.R. Chaves, A. Fontes, P.M.A. Farias, B.S. Santos, F.D. de Menezes, R.C. Ferreira, et al., Application of core-shell PEGylated $\text{CdS}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ quantum dots as biolabels of *Trypanosoma cruzi* parasites, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 728–730.
- [77] C. Unni, D. Philip, K.G. Gopchandran, Studies on optical absorption and photoluminescence of thioglycerol-stabilized CdS quantum dots., *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 71 (2008) 1402–7.
- [78] C. Unni, D. Philip, S.L. Smitha, K.M. Nissamudeen, K.G. Gopchandran, Aqueous synthesis and characterization of CdS , $\text{CdS}:\text{Zn}^{(2+)}$ and $\text{CdS}:\text{Cu}^{(2+)}$ quantum dots., *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 72 (2009) 827–32.
- [79] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37–46.
- [80] R. Rosetti, L. Brus, Electron-Hole Recombination Emission as a Probe of Surface Chemistry in Aqueous CdS Colloids, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4470–4472.
- [81] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe , CdSe , and CdS nanocrystals, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2854–2860.
- [82] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, G. Torres-Delgado, On the yellow-band emission in CdS films, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 73 (2001) 61–65.
- [83] X.S. Zhao, J. Schroeder, P.D. Persans, T.G. Bilodeau, Resonant-Raman-scattering and photoluminescence studies in glass-composite and colloidal CdS , *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 12580–12589.

- [84] M.A. Vairavamurthy, W.S. Goldenberg, S. Ouyang, S. Khalid, The interaction of hydrophilic thiols with cadmium: Investigation with a simple model, 3-mercaptopropionic acid, *Mar. Chem.* 70 (2000) 181–189.
- [85] V. Swayambunathan, D. Hayes, K.H. Schmidt, Y.X. Liao, D. Meisel, Thiol surface complexation on growing cadmium sulfide clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3831–3837.
- [86] M. Pal, N.R. Mathews, P. Santiago, X. Mathew, A facile one-pot synthesis of highly luminescent CdS nanoparticles using thioglycerol as capping agent, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012).
- [87] S.C. Singh, R. Swarnkar, R. Gopal, Synthesis of Cadmium and its Oxide Nanomaterials by Pulsed Laser Ablation in Aqueous Media, *MRS Proc.* 1074 (2008) 1074-I10-47.
- [88] N. V. Hullavarad, S.S. Hullavarad, Optical properties of organic and inorganic capped CdS nanoparticles and the effects of X-ray irradiation on organic capped CdS nanoparticles, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 26 (2008) 1050–1057.
- [89] N. Bel Haj Mohamed, M. Haouari, Z. Zaaboub, F. Hassen, H. Maaref, H. Ben Ouada, Effect of surface on the optical structure and thermal properties of organically capped CdS nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids.* 75 (2014) 936–944.
- [90] D. V. Petrov, B.S. Santos, G. a. L. Pereira, C. de Mello Donegá, Size and Band-Gap Dependences of the First Hyperpolarizability of Cd x Zn 1 - x S Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 5325–5334.
- [91] S.K. Kulkarni, U. Winkler, N. Deshmukh, P.H. Borse, R. Fink, E. Umbach, Investigations on chemically capped CdS, ZnS and ZnCdS nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 169–170 (2001) 438–446.
- [92] P. Wu, C. Xu, X. Hou, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, Dual-emitting quantum dot nanohybrid for imaging of latent fingerprints: simultaneous identification of individuals and traffic light-type visualization of TNT, *Chem. Sci.* 6 (2015) 4445–4450.
- [93] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, Facile synthesis, structure, and properties of Ag₂S/Ag heteronanostructure, *J. Nanoparticle Res.* 18 (2016).

- [94] M.Y. Han, W. Huang, C.H. Chew, L.M. Gan, X.J. Zhang, W. Ji, Large Nonlinear Absorption in Coated Ag₂S/CdS Nanoparticles by Inverse Microemulsion, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 1884–1887.
- [95] M. Karimipour, M. Molaei, Red florescent Ag₂S-CdS hybrid nanoparticles prepared by a one pot and rapid microwave method, *Electron. Mater. Lett.* 12 (2016) 205–210.
- [96] L. Lin, Y. Wen, Y. Liang, N. Zhang, D. Xiao, Aqueous synthesis of Ag⁺ doped CdS quantum dots and its application in H₂O₂ sensing, *Anal. Methods.* 5 (2013) 457–464.
- [97] J. Wang, H. Feng, K. Chen, W. Fan, Q. Yang, Solution-phase catalytic synthesis, characterization and growth kinetics of Ag₂S–CdS matchstick-like heteronanostructures, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 3990–3998.
- [98] Z. Huang, P. Zhong, M. Li, F. Tian, C. Zhang, A facile one-step approach to obtaining uniform matchstick-like Ag₂S–CdS nanoheterostructures, *Nanotechnology.* 23 (2012) 335604.
- [99] M. Hibino, M. Ugaji, A. Kishimoto, T. Kudo, Preparation and lithium intercalation of a new vanadium oxide with a two-dimensional structure, *Solid State Ionics.* 79 (1995) 239–244.
- [100] W. Avansi, C. Ribeiro, E.R. Leite, V.R. Mastelaro, Vanadium pentoxide nanostructures: An effective control of morphology and crystal structure in hydrothermal conditions, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 3626–3631.
- [101] C.J. Fontenot, J.W. Wiench, M. Pruski, G.L. Schrader, Vanadia Gel Synthesis via Peroxovanadate Precursors. 2. Characterization of the Gels, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 10496–10504.
- [102] M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, G. Stucky, Pseudotetrahedral O_{3/2}VO Centers Immobilized on the Walls of a Mesoporous, Cubic MCM-48 Support: Preparation, Characterization, and Reactivity toward Water As Investigated by 51 V NMR and UV–Vis Spectroscopies, *Chem. Mater.* 8 (1996) 486–492.
- [103] A.E. Lewandowska, M.A. Bañares, D.F. Khabibulin, O.B. Lapina, Precursor Effect on the Molecular Structure, Reactivity, and Stability of Alumina-Supported Vanadia, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 20648–20656.

- [104] S. Scaramuzza, S. Agnoli, V. Amendola, Metastable alloy nanoparticles, metal-oxide nanocrescents and nanoshells generated by laser ablation in liquid solution: influence of the chemical environment on structure and composition, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 28076–28087.
- [105] N.M. Das, D. Roy, N. Clarke, V. Ganesan, P.S. Gupta, Dynamics of roughening and growth kinetics of CdS–polyaniline thin films synthesized by the Langmuir–Blodgett technique, *RSC Adv.* 4 (2014) 32490.
- [106] K. Manjunath, V. D’Souza, J. Dupont, T. Ramakrishnappa, G. Nagaraju, Ionic liquid intercalated V₂O₅ nanorods: Synthesis and characterization, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 1309–1313.
- [107] M. Najdoski, V. Koleva, A. Samet, Influence of vanadium concentration and temperature on the preparation of electrochromic thin films of ammonium intercalated vanadium(V) oxide xerogel nanoribbons., *Dalt. Trans.* 43 (2014) 12536–45.
- [108] S. Jiang, Z. Li, S. Huang, S. Lu, Y. Yu, G. Mou, et al., Synthesis and Electrochromic Characterization of the Graphene/Poly(ethylene oxide)/V₂O₅.nH₂O Ternary Nanocomposite Films, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H684–H688.
- [109] W.M. Azevedo, W.M. Azevedo, R. A. Barros, R. a. Barros, E.F. Silva, E.F. Silva, Conductive polymer preparation under extreme or non-classical conditions, *J. Mater. Sci.* 43 (2007) 1400–1405.
- [110] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, Infrared spectra of soluble polyaniline, *Synth. Met.* 24 (1988) 231–238.
- [111] G. Ciric-Marjanovic, Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, *Synth. Met.* 177 (2013) 1–47.
- [112] Y. Chen, G. Yang, Z. Zhang, X. Yang, W. Hou, J.-J. Zhu, Polyaniline-intercalated layered vanadium oxide nanocomposites--one-pot hydrothermal synthesis and application in lithium battery., *Nanoscale.* 2 (2010) 2131–2138.
- [113] D.A. Semenenko, D.M. Itkis, T.L. Kulova, T.S. Yashuk, A.M. Skundin, E.A. Goodilin, et al., *Electrochimica Acta* Fabrication of microporous cathode materials containing polyaniline – vanadia self-scrolled nanoribbons,

- Electrochim. Acta. 63 (2012) 329–334.
- [114] C. Wu, D.C. Degroot, H.O. Marcy, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, Y. Liu, et al., Redox Intercalative Polymerization of Aniline in V_2O_5 Xerogel . The Postintercalative Intralamellar Polymer Growth in Polyaniline / Metal Oxide Nanocomposites Is Facilitated by Molecular Oxygen, 4756 (2004) 1992–2004.
- [115] A. Uygun, E. Aslan, Comparative study of conducting polyaniline/copper and polyaniline/nickel composites in the presence of surfactants, Polym. Int. (2010) n/a-n/a.
- [116] M.S. Pawar, P.K. Bankar, M.A. More, D.J. Late, Ultra-thin V_2O_5 nanosheet based humidity sensor, photodetector and its enhanced field emission properties, RSC Adv. 5 (2015) 88796–88804.
- [117] C. V. Ramana, R.J. Smith, O.M. Hussain, M. Massot, C.M. Julien, Surface analysis of pulsed laser-deposited V_2O_5 thin films and their lithium intercalated products studied by Raman spectroscopy, Surf. Interface Anal. 37 (2005) 406–411.
- [118] R. Baddour-Hadjean, M.B. Smirnov, V.Y. Kazimirov, K.S. Smirnov, J.P. Pereira-Ramos, The Raman spectrum of the γ - V_2O_5 polymorph: A combined experimental and DFT study, J. Raman Spectrosc. 46 (2015) 406–412.
- [119] S. Pruneanu, E. Veress, I. Marian, L. Oniciu, Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy, J. Mater. Sci. 34 (1999) 2733–2739.
- [120] R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S.P. Kumar, S. Munusamy, S. Muthamizh, et al., Characterization and dopamine sensing property of V_2O_5 @polyaniline nanohybrid, Synth. Met. 196 (2014) 151–157.
- [121] H. Fan, T. Jiang, H. Li, D. Wang, L. Wang, J. Zhai, et al., Effect of $BiVO_4$ Crystalline Phases on the Photoinduced Carriers Behavior and Photocatalytic Activity, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 2425–2430.
- [122] G. Tan, L. Zhang, H. Ren, S. Wei, J. Huang, A. Xia, Effects of pH on the Hierarchical Structures and Photocatalytic Performance of $BiVO_4$ Powders Prepared via the Microwave Hydrothermal Method, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 5186–5193.

- [123] V.K. Patel, A. Ganguli, R. Kant, S. Bhattacharya, Micropatterning of nanoenergetic films of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$ for pyrotechnics, *RSC Adv.* 5 (2015) 14967–14973.
- [124] Nagabhushana, Nagaraju, Chandrappa, Synthesis of bismuth vanadate: Its application in H_2 evolution and sunlight-driven photodegradation, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 388–394.
- [125] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO_4 powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11459–11467.
- [126] X. Lin, H. Li, L. Yu, H. Zhao, Y. Yan, C. Liu, et al., Efficient removal of rhodamine B over hydrothermally synthesized fishbone like BiVO_4 , *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4424–4429.
- [127] D. Li, W. Wang, D. Jiang, Y. Zheng, X. Li, Surfactant-free hydrothermal fabrication of monoclinic BiVO_4 photocatalyst with oxygen vacancies by copper doping, *RSC Adv.* 5 (2015) 14374–14381.
- [128] D. Zhou, L.-X. Pang, W.-G. Qu, C.A. Randall, J. Guo, Z.-M. Qi, et al., Dielectric behavior, band gap, in situ X-ray diffraction, Raman and infrared study on $(1-x)\text{BiVO}_4-x(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{MoO}_4$ solid solution, *RSC Adv.* 3 (2013) 5009.
- [129] O.F. Lopes, K.T.G. Carvalho, G.K. Macedo, V.R. de Mendonca, W. Avansi, C. Ribeiro, Synthesis of BiVO_4 via oxidant peroxo-method: insights into the photocatalytic performance and degradation mechanism of pollutants, *New J. Chem.* 39 (2015) 6231–6237.
- [130] R.P. Oertel, R.A. Plane, Raman and Infrared Study of Nitrate Complexes of Bismuth(III), *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1192–1196.
- [131] A. Nath, S.S. Laha, A. Khare, Effect of focusing conditions on synthesis of titanium oxide nanoparticles via laser ablation in titanium-water interface, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3118–3122.
- [132] Y. Shen, M. Huang, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, The synthesis of bismuth vanadate powders and their photocatalytic properties under visible light irradiation, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 287–292.

- [133] X. Chen, J. Liu, H. Wang, Y. Ding, Y. Sun, H. Yan, One-step approach to novel $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ hierarchical hollow microspheres with high visible-light-driven photocatalytic activities, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 877–883.
- [134] C. Lv, G. Chen, J. Sun, Y. Zhou, Construction of α - β Phase Junction on $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ via Electrospinning Retardation Effect and Its Promoted Photocatalytic Performance, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 4782–4789.
- [135] S.J. Patwe, A. Patra, R. Dey, A. Roy, R.M. Kadam, S.N. Achary, et al., Probing the local structure and phase transitions of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ -Based fast ionic conductors by combined raman and XRD studies, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3448–3456.
- [136] S. KUMAR, P.D. SAHARE, Photocatalytic Activity of Bismuth Vanadate for the Degradation of Organic Compounds, *Nano*. 8 (2013) 1350007.

APÊNDICE A - TRABALHOS PUBLICADOS

Journal of Luminescence 173 (2016) 79–84

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Full Length Article

A fast bottom-up route for preparing CdS quantum dots using laser ablation in a liquid environment

Leonardo T.B. Mendonça, Walter M. de Azevedo*

Department of Pure Chemistry, CC376, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 June 2015
Received in revised form 16 September 2015
Accepted 16 October 2015
Available online 23 November 2015

Keywords:
Laser ablation technique
CdS quantum dots
Thioglycolic acid as a catalyst

ABSTRACT

In this paper bright, water-dispersible and very stable CdS quantum dots (QDs) emitting from 480 to 700 nm with a narrow size distribution were synthesized in aqueous medium using a combination of the laser ablation technique and the action of thioglycolic acid as a catalyst for the hydrolysis of thiosulfate and as a stabilizing agent for the nanoparticles. In this case, instead of using a conventional, highly toxic sulfur source like H_2S , the decomposition of thiosulfate catalyzed by thioglycolic acid is used to produce S^{2-} ions that interact with Cd^{2+} ions produced by the ablation of a Cd foil by the second-order light of a pulsed Nd:YAG laser. The obtained Cd^{2+} ions react with S^{2-} to form CdS quantum dots. Spectroscopic, X-ray and TEM measurements analysis showed that 2.75 nm monodisperse CdS QDs were synthesized and exhibited bright photoluminescence in the photoreactive region of the spectra when excited with 355 nm with a quantum yield of 3.25%.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The synthesis and preparation of II–VI semiconductor quantum dots (QDs) have been extensively investigated in the last thirty years. The reason for this interest seems to be the fact that these materials present very interesting optic, electronic and catalytic properties which arise from the high surface-to-volume ratio and quantum confinement of electrons in the nanoparticle [1–5]. In particular, CdS have been extensively studied due to their potential applications in several technological areas such as solar photoelectric cells, nanobiosensors, field effect transistors, light emitting diodes, photocatalysis, in vivo biomedical detection fluorescent tags in biology and the development of chemical and biological sensors [3–6].

Due to the high potential for applying these semiconductor materials, a wide range of synthetic routes has been developed in order to produce stable, monodisperse and more efficient quantum dots. Some of these methodologies also allow the morphology, size and distribution of nanoparticles to be controlled, and stabilized. Among these methodologies, one of the most common routes for preparing CdS QDs (Zn, S, Se and Te) is the colloidal chemical methodology which consists of rapidly injecting pre-organic organometallic reagents into hot coordinating solvents at high temperatures (180–250 °C). However, the starting reagents used in these routes are extremely toxic, pyrophoric, explosive, and expensive. These drawbacks encouraged several groups to use an alternative route to overcome these problems, such as inorganic processing [7], microwave heating [8], photo-etching [9], reverse micelle [10], via a reduction route using NaBH_4 [11], solvothermal routes [12–15], solvothermal polyol-mediated routes [16] and a photochemical technique [17].

On the other hand, another non-conventional and less used synthesis technique for material preparation is laser ablation in a liquid environment (LALIE) medium. This has been developed and used as a successful physical method for nanofabrication in recent years [18–21]. This technique was extensively used at first to prepare a colloidal solution due to the fact that laser ablation in liquid can be considered a chemically clean and one-step synthetic route by which a variety of functionalized nanostructures can be prepared. In addition, a high yield of the final product is usually obtained without by-products and there is no need for further purification. Although this technique has proved to be an excellent route for material preparation, unfortunately, this methodology has been used mainly to obtain metal oxides [22], metal sulfides [14], semiconductors [23–28] and nitrides [27]. Colloidal quantum dots (QDs) of CdS have been obtained by the ablation of CdS bulk material in solution [25]. More recently Gonçalves et al. succeeded in producing CdS nanoparticles of around 20 nm that, unfortunately, did not fluoresce [26] when using the ablation of Cd foil in solution.

The authors of this paper have already succeeded in preparing more complex compounds such as nanostructured hydrocarbonate $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{CO}_3/\text{CdS}$ [29] and metal-organic framework NiCF-Cu [31].

*Corresponding author. Tel.: +55 81 21263884; fax: +55 81 21263882.
E-mail address: wma@ufpe.br (W.M. de Azevedo).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.10.010>
0022-281X/2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Chapter 9

Laser Ablation in Liquid: An Unconventional, Fast, Clean and Straightforward Technique for Material Preparation

Walter Mendes de Azevedo,
Sérgio de Lemos Campello, Diego Leite da Cunha,
Leonardo Tadeu Boaes de Mendonça and
Dhanna Maria Menezes Madeiro da Costa

Additional information is available at the end of the chapter

<http://dx.doi.org/10.5772/66245>

Abstract

The laser ablation in liquid environment (LALIE) technique is a straightforward experimental technique with few controllable parameters, capable to provide extreme pressure and temperature conditions during target ablation without the need for dedicated systems to provide those variables. Additionally, we can state that LALIE can be considered a low-cost experimental technique, with few steps and a clean synthesis method, by which a wide variety of materials can be synthesized with high yield. The majority of studies published in the literature using this technique seem to be limited only to the synthesis of metal nanoparticles, metal oxides, nitrides and semiconductors. However, in order to extend the synthesis potential of this technique, in this chapter we are going to demonstrate that with the appropriate choice of reactants, solvent, target materials and the solid-liquid interface interactions we will be able to prepare more complex molecules such as carbonate compound $\text{Ph}_3\text{C}_2\text{O}_3/\text{CdS}$, metal-organic frameworks (MOFs), luminescent metal-organic frameworks (LMOFs), highly dispersed CdS quantum dots and magnetic materials. Also for each material synthesized, we are going to propose a mechanism to explain its preparation using the LALIE technique.

Keywords: laser ablation in liquid, nonconventional synthesis, materials preparation, complex compounds, inorganic compound

INTECH

© 2015 The Author(s). Licensee InTech. This chapter is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.