

SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SELENETO DE CÁDMIO VIA SILANIZAÇÃO

Luana Zulli Silva¹ (PIBIC/FA), Adley Forti Rubira¹ (Orientador), Marcos Roberto Maurício¹ (Co-orientador) e-mail: afrubira@uem.br

1 Universidade Estadual de Maringá/ Centro de Ciências Exatas/
Departamento de Química/Maringá, PR.

Físico Química / Química de Interfaces

Palavras-chave: nanopartículas, CdSe, fotoluminescência

Resumo:

Nanopartículas semicondutoras com diâmetro de 1 a 10 nm, chamadas pontos quânticos (QDs), apresentam amplo interesse devido suas propriedades óticas e elevada fotoluminescência, promissoras para aplicações nos campos da nanociência e nanomedicina. Considerando importante o estudo de seu processo de síntese para garantir controle do tamanho, forma e, conseqüentemente, emissão de fotoluminescência, explorou-se neste trabalho o polietileno glicol e o etilenoglicol como solventes para obtenção e estabilização das nanopartículas. Subseqüente, o recobrimento das nanopartículas com óxido de silício se torna necessário para possíveis aplicações do material em meio aquoso.

Introdução

Diante do crescente avanço científico, a produção de nanopartículas semicondutoras, denominadas pontos quânticos (*Quantum Dots* – QDs) tem despertado interesse devido a potencial aplicação em campos como de dispositivos fotovoltaicos ou diodos emissores de luz, além da elevada potencialidade para diagnósticos e para a biologia celular¹. As características desse material inorgânico podem ser consideradas únicas em virtude do confinamento quântico e da escala nanométrica inferior à 10 nm, ao qual gera propriedades físicas, químicas e eletrônicas que diferem significativamente dos mesmos materiais em escala micrométrica.

Diante disso, diversas estratégias foram estudadas de modo que se obtenha controle de tamanho e forma das nanopartículas por meio de rotas sintéticas com o menor efeito nocivo para as aplicações futuras.² Para isso, explorou-se neste trabalho o método poliol³ empregando o Polietileno glicol e o etilenoglicol como solvente para síntese dos QDs de CdSe em comparação com as principais rotas sintéticas descritas na literatura.

O método poliol é amplamente empregado na síntese de nanopartículas metálicas devido ao baixo custo e facilidade no controle e qualidade das nanopartículas obtidas⁴.

Materiais e métodos

Síntese das nanopartículas de seleneto de cádmio sem surfactante

A síntese dos pontos quânticos de CdSe, foi realizada com base nos métodos clássicos utilizando laurato de cádmio como complexo de partida. Em um balão de três bocas de fundo redondo preparou-se o complexo precursor solubilizando 0,1284 g de óxido de cádmio (1,0 mmol) em 0,4824 g de ácido láurico (2,4 mmol) fundido à 100 °C sob atmosfera inerte. Em seguida, 4,0 mL de trioctilfosfina (TOP) foram adicionados ao balão, elevando o aquecimento desta solução à 140 °C e mantendo agitação constante. Em paralelo, uma solução com o precursor, contendo 79,0 mg de selênio em pó (1,0 mmol) e 1,5 mL de TOP, foi preparada e injetada rapidamente. Uma mudança instantânea da coloração indicou a formação das nanopartículas. A reação foi mantida por 3 min. Após, o balão foi colocado em um banho de água e gelo para resfriar rapidamente, cessando a reação e o crescimento dos pontos quânticos. Utilizando procedimento similar foi realizado a síntese na relação Cd:Se de 1:15 em mol.

Síntese das nanopartículas de seleneto de cádmio pelo método polioli

Similar à síntese descrita acima, as nanopartículas de seleneto de cádmio foram preparadas em 15,0 mL do polioli²¹ polietileno glicol (PEG 400) como solvente. Neste foram solubilizados novamente 0,4824 g de ácido láurico (2,4 mmol) e 0,1284 g de óxido de cádmio (1,0 mmol) no período de 24 horas, com atmosfera inerte e temperatura de 100 °C. Posteriormente 79,0 mg de selênio em pó (1,0 mmol) solubilizados em 1,5 mL de trioctilfosfina (TOP) formaram o precursor de selênio, para rapidamente ser injetado na solução mantida à 120 °C. A reação foi mantida por 15 min.

Procedimento similar foi realizado utilizando o etilenoglicol, ETG, como solvente e acetato de cádmio como complexo de partida. Neste caso a reação se processou em 1 minuto.

Resultados e Discussão

A síntese dos QDs de CdSe se iniciou com o emprego da rota de síntese convencional utilizando como solvente a trioctilfosfina afim de comparação com outros métodos. Para isso, a princípio, analisamos o efeito cinético de formação dos QDs a partir da relação 1:15 Cd:Se, de modo que a cinética de formação dos QDs fosse lenta e pudesse ser acompanhado experimentalmente. Nesta etapa, foram coletadas frações da síntese em intervalos de tempo entre 1,5 à 40 minutos e caracterizadas imediatamente por excitação com lâmpada ultravioleta de $\lambda_{ex} = 365$ nm, Figura 1 C. Além disso, as frações em função do tempo também foram caracterizadas por meio de espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência, Figura 1 A e B. Nesta análise é observado o deslocamento do pico de absorção característico dos QDs entre a região de 407 nm a 420 nm, sendo o mesmo efeito evidente no deslocamento da emissão de fotoluminescência entre 487 a 607 nm. Esse efeito é evidenciando visualmente na Figura 1C onde nos minutos iniciais os

QDs apresentam emissão de coloração azul e com o decorrer do tempo de síntese passam para verde, amarelo e por fim alaranjado. O efeito da emissão em comprimentos de ondas distintos é reflexo direto da variação de tamanho dos QDs em função do tempo de síntese.

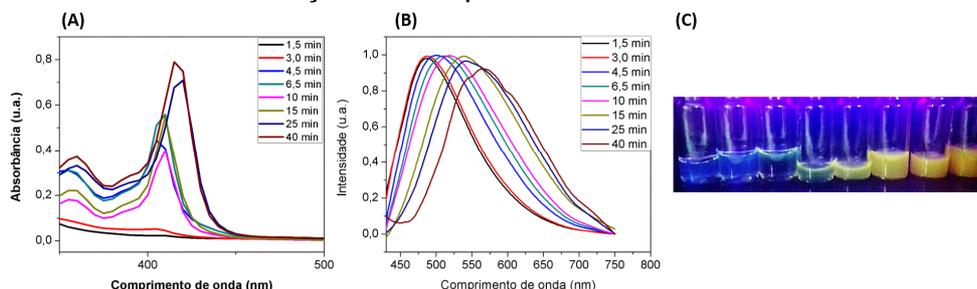


Figura 1 (A, B, C). Espectros e imagem da cinética das nanopartículas semicondutoras de CdSe. (A) UV-Vis; (B) Fluorescência; (C) Imagens sob excitação da luz de lâmpada de $\lambda_{ex}=365$ nm.

Em face aos resultados de cinética estipulou-se que os demais tempos de síntese deveriam ter emissão próximo à 540 nm, sendo esse caracterizado por um amarelo intenso correspondente ao tempo de 15 minutos da síntese acima. A opção deste comprimento de emissão corrobora com a transição intermediária da faixa de “band gap” do CdSe – do verde ao vermelho. Dessa forma, as efetivas sínteses na proporção 1:1, para os três métodos avaliados, foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência. A Figura 2 A e B, apresenta o espectro de emissão dos materiais obtidos pelos diferentes meios reacionais e suas respectivas imagens observadas sob luz UV. É observado o pico característico ao CdSe nanoparticulado, com os máximos em 536 nm, 579 nm e 572 nm, para a síntese empregando somente o solvente TOP, e os demais utilizando como solvente o PEG e etilenoglicol, respectivamente. Nestes casos tanto o PEG quanto o ETG desempenham a função de solvente e também de agente de controle de tamanho dos QDs.

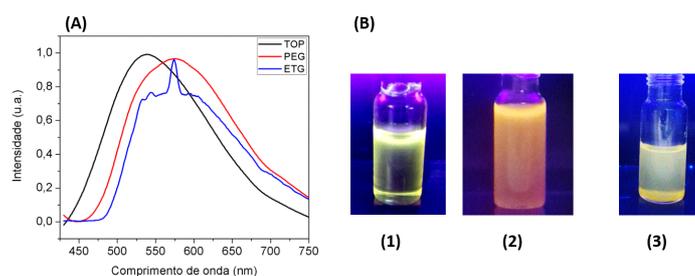


Figura 2 (A e B) – Espectro de fluorescência (A) e imagens das nanopartículas excitadas sob luz UV (B): (1) TOP, (2) PEG, (3) Etileno Glicol.

Os QDs obtidos foram submetidos à análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), de modo a determinar a morfologia das nanopartículas. Com base na Figura 3, é possível observar que em todas as metodologias de síntese obteve-se a formação de nanopartículas esféricas de CdSe e com indício de homogeneidade em relação ao tamanho das nanopartículas. Com base nas imagens de MET foi possível inferir que independente do solvente utilizado o tamanho dos QDs é inferior a 10 nm.

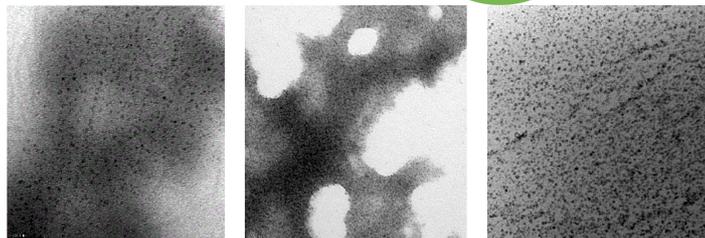


Figura 3: Imagens de MET para as nanopartículas coloidais sintetizadas com TOP, PEG e Etileno glicol na ampliação de 50 nm.

Conclusões

Os resultados obtidos neste projeto demonstram que foi possível definir e avaliar os procedimentos de síntese das nanopartículas de CdSe e caracterizar os produtos obtidos. A obtenção dos pontos quânticos em diferentes meios reacionais foi avaliada com sucesso devido à elevada emissão de fluorescência apresentada pelo material.

Além disso, pode-se avaliar que com as metodologias utilizadas para síntese dos QDs foram produzidas nanopartículas com tamanho uniforme e bem estabilizadas. Dessa forma, pode-se concluir que tanto o PEG, quanto o etilenoglicol são agentes eficientes na síntese e estabilização das nanopartículas, garantindo um meio reacional menos agressivo ambientalmente frente aos outros métodos convencionais

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Maringá, à CAPES, à Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. KOOLE, R.; DONEGÁ, C. M.; GROENEVELD, E. et al. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. In: **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, Nanoparticles, 2014, 299 p.
2. PAN, D.; WANG, Q.; JIANG, S.; JI, X.; AN, L.. Low-Temperature Synthesis of Oil-Soluble CdSe, CdS, and CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals by Using Various Water-Soluble Anion Precursors. **J. Phys. Chem. C**, 2007, V. 111, 5661-5666 p.
3. STAN, C. S.; SECULA, M. S.; SIBIESCU, D., Highly Luminescent Polystyrene Embedded CdSe Quantum Dots Obtained through a Modified Colloidal Synthesis Route. **Electronic Materials Letters**, 2012, V. 8, 275-281 p.
4. MURRAY, C. B.; NOMS, D. J.; BAWENDI, M. G.. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. **J. Am. Chem. Soc.** 1993, V. 115, 8706-8715 p.