

1.05.07–Física / Física da Matéria Condensada.

SÍNTESE DE NANOESFERAS

Denisia B. Soares¹, Eliciany F. da Silva², Alexsandro S. da Rocha³, Maria L. Satorelli⁴

1. Técnica do Laboratório de Pesquisa em Materiais para Aplicações e Dispositivos Eletrônicos da Universidade Federal do Tocantins

2. Estudante de IC da Universidade Federal do Tocantins

3. Pesquisador da Universidade Federal do Tocantins / Orientador

4. Pesquisadora da Universidade Federal de Santa Catarina

Resumo:

O processo de síntese química de nanoesferas possibilita manipular o diâmetro dos colóides aumentando ou diminuindo as concentrações dos reagentes, mas em pesquisas anteriores detectamos que os diâmetros das esferas também mudam alterando a resistência elétrica da água usada no processo, produzindo colóides com até o dobro o tamanho sem a necessidade de alteração das concentrações dos reagentes, barateando o custo de produção. Ainda é um assunto pouco explorado na literatura e não está bem compreendido por nós, por isso decidimos fabricar esferas de diferentes diâmetros explorando esta característica.

Palavras-chave: Nanoesferas; Síntese Química; Condutividade.

Introdução:

Visamos a produção e caracterização de materiais nanoestruturados de alta qualidade a um custo viável. Utilizamos para tanto a eletrodeposição (ED), que é uma técnica simples e econômica, associada ao uso de máscaras coloidais auto-organizadas (SPADA; DA ROCHA; JASINSKI; et al, 2008). A litografia de nanoesferas (LiN), apresenta algumas vantagens em relação à litografia tradicional: é simples, economicamente acessível e permite a definição de objetos com dimensões características que vão de 50 a 1000 nm.

Além disso, possibilita a nanoestruturação na direção transversal ao plano do substrato, o que corresponde a um grau de liberdade a mais em relação às estruturas geradas pela litografia tradicional. As máscaras em questão são formadas por esferas nanométricas de sílica ou polímero auto-organizadas em uma rede cristalina bi ou tridimensional. A partir dessa técnica é possível fabricar diversos tipos de nanoestruturas, entre as quais redes de nanoporos ordenados (SPADA; DA ROCHA; JASINSKI; PEREIRA; CHAVERO et al, 2008) e redes de nanoesferas ordenadas (HICKS; ZHANG; ZOU; et al, 2005).

A LiN tornou-se viável graças a rotas de síntese química que permitem a fabricação de colóides esféricos e monodispersos (RODRIGUEZ; ATIENZAR; RAMIRO-MANZANO; et al, 2005), isto é, com uma distribuição de

diâmetros estreita, tipicamente menor que 1%. As soluções coloidais monodispersas mais usuais são de Poliestireno (PS) ou sílica (SiO₂), com diâmetros que vão de 50 nm a 1 µm. Optamos pelo desenvolvimento de nanoesferas de sílica.

Metodologia:

1 - Síntese de Sílica: Colóides modispersos de sílica serão sintetizados pelo método de Stöber (STOBER, W; FINK, A; BOHN, E; 1968).

2 - Separação dos colóides produzidos: Usamos centrifugação para separar os colóides do restante do material utilizado na síntese. Após a separação, os colóides são dispersos em meio aquoso e armazenadas em frascos âmbar e mantidas sob refrigeração.

3 - Monitoramento da dispersão de tamanho: A caracterização foi feita em Microscópio Eletrônico de Varredura, pois essa técnica produz uma imagem topográfica da amostra e viabiliza a visualização direta da geometria das partículas. A distribuição de tamanho dos diâmetros das partículas pode ser obtida diretamente das imagens de microscopia.

Resultados e Discussão:

O processo de sintetização de colóides nanométricos de sílica ocorre pelo método de Stöber, Fink e Bohn publicado em 1968. Nesse trabalho eles propõem o crescimento controlado de esferas de sílica monodispersas a partir da hidrólise de silicato e alquila e subseqüente condensação de ácido silícico em soluções alcoólicas, sendo que amônia era utilizada como catalisador morfológico.

As sínteses de colóides de sílica seguiram os reagentes e concentrações da Tabela 01.

Tabela 01: Reagentes e quantidades utilizados no processo de síntese de nanoesferas de sílica.

REAGENTES	QUANTIDADES
ETANOL	102,60 ml
NH ₄ OH	34,18 ml
H ₂ O	8,11 ml
TEOS	5,65 ml
KCL	0,5 g

Os colóides fabricados são mostrados na Figura 01. Atingimos esferas de 350 nm de diâmetro.

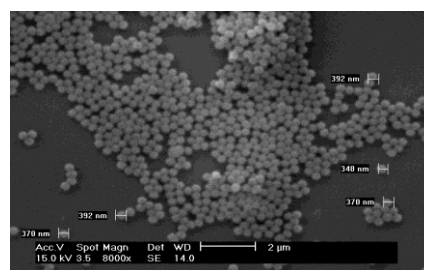


Figura 01: Nanoesferas de Sílica (350 nm) sintetizadas utilizando o protocolo da Tabela 01.

Também estamos investigando a influência da condutividade da água no processo de sintetização dos colóides. Inicialmente preparamos algumas síntese sem um controle sistemático deste parâmetro, com esferas atingindo aproximadamente 700 nm de diâmetro (Figura 02).

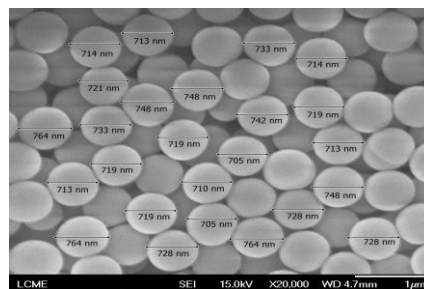


Figura 01: Nanoesferas de Sílica sintetizadas utilizando o protocolo da Tabela 01, mas com outra condutividade da água.

Foi feito um controle da condutividade da água pelo acréscimo de Cloreto de Potássio (KCl). Para isto preparamos uma solução de água destilada e deionizada (DD) e KCl em uma concentração de 0,03 mol/L. Gradativamente gotas da solução citada foram em 100 ml de água DD. A

condutividade inicial da água era de aproximadamente $0,64 \mu\text{S}/\text{cm}^2$, e foi alterada até atingir $5 \mu\text{S}/\text{cm}^2$. Na Figura 02 vemos dois testes, onde temos o aumento gradual da condutividade em função das gotas da solução de KCl.

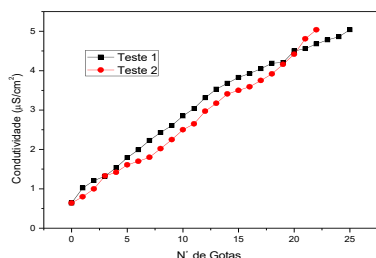


Figura 02: Condutividade da água em função do número de gotas de solução de $0,03 \text{ mol/L}$ de KCl.

Neste teste, dividimos 200 ml de água em dois Beckers e acrescentávamos gradualmente gotas da solução de $0,03 \text{ mol/L}$ de KCl. Após a inserção de cada gota, agitávamos o eletrólito e medíamos sua condutividade. Em um teste o valor de $5 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ foi obtido com 22 gotas da solução de $0,03 \text{ mol/L}$ de KCl, e a outra com 25 gotas.

Para o processo de síntese, água inicialmente destilada e deionizada teve a condutividade alterada de aproximadamente $0,64 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ (sem KCl) para $3 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ (a temperatura de 25°C) e só então foi empregada na síntese dos coloides. Realizamos duas sínteses com estas características, em dois dias distintos (amostras em análise).

Conclusões:

Pelo método adotado é possível sintetizar nanoesferas de Sílica com grande sucesso, podendo gerar coloides com diferentes diâmetros alterando a concentração dos reagentes. Inicialmente percebemos que a condutividade da água está interferindo no tamanho das esferas, e um estudo sistemático reforçaria esta hipótese. Esperamos

(desejamos) que o Cloreto de Potássio não interfira no formato e/ou dispersão de tamanho dos coloides de Sílica, mas ajude a controlar o diâmetro das nanoesferas.

Referências bibliográficas

HICKS, E. M.; ZHANG, X.; ZOU, S.; LYANDRES, O.; SPEARS, K. G.; SCHATZ, C. G.; DUYNE, R. P. V. "Plasmonic properties of film over nanowell surfaces fabricated by nanosphere lithography", *J. Phys. Chem. B.* v.109 p.22351, 2005.

RODRIGUEZ, I., ATIENZAR, P.; RAMIRO-MANZANO, F.; et al. "Photonic crystals for applications in photoelectrochemical processes - Photoelectrochemical solar cells with inverse opal topology", *Photonics Nanostruct.* v.3 p.148, 2005.

SPADA, E. R.; DA ROCHA, A. S.; JASINSKI, E. F.; PEREIRA, G. M. C.; SHILLING, O. F.; SARTORELLI, M. L. "Anisotropic magnetoresistance in electrodeposited cobalt antidot arrays", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) e253–e256.

SPADA, E. R.; DA ROCHA, A. S.; JASINSKI, E. F.; PEREIRA, G. M. C.; CHAVERO, L. N.; OLIVEIRA, A. B.; AZEVEDO, A.; SATORELLI, M. L. "Homogeneous growth of antidot structures electrodeposited on Si by nanosphere lithography", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 103, 114306 (2008).

STOBER, W; FINK, A; BOHN E. "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range". *Journal Colloid and Interface Science.* 26, 62 (1968).