



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Sergio Gonçalves Batista Passos

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ELETROQUÍMICO  
PARA SÍNTESE AQUOSA DE PONTOS QUÂNTICOS EM  
CÉLULA DE CAVIDADE

Recife

2015

Sergio Gonçalves Batista Passos

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ELETROQUÍMICO  
PARA SÍNTESE AQUOSA DE PONTOS QUÂNTICOS EM  
CÉLULA DE CAVIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química do  
Departamento de Química Fundamental  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Recife  
2015

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

P289d Passos, Sergio Gonçalves Batista.

Desenvolvimento de um método eletroquímico para síntese aquosa de pontos quânticos em célula de cavidade / Sergio Gonçalves Batista Passos. – 2015.

81 f.: fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, Recife, 2015.

Inclui referências.

1. Eletroquímica. 2. Química quântica. 3. Materiais nanoestruturados.  
I. Navarro, Marcelo (Orientador). II. Título.

541.37

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2016-10

**SÉRGIO GONÇALVES BATISTA PASSOS**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ELETROQUÍMICO PARA SÍNTESE  
AQUOSA DE PONTOS QUÂNTICOS EM CÉLULA DE CAVIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 16/01/2015.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Marcelo Navarro (Orientador)**  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Profº. Dr. Fernando Jaime Rodriguez-Macías**  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão**  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico à minha querida mãe, que é muito importante para mim, minha avó tão presente e sábia, toda minha família e amigos.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por construir um universo tão magnífico, me colocar nele e me dar força para explorar e superar as dificuldades da vida.

A meu pai (*in memoriam*), toda minha família e especialmente minha mãe Miriam que tudo fez para que eu realizasse meus sonhos.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo auxílio financeiro.

Aos órgãos FINEP, INCT-INAMI/CNPQ e CAPES pelo suporte financeiro.

Aos professores do DQF pelos conhecimentos e valores. Principalmente ao Prof. Marcelo Navarro pela orientação, compreensão, paciência, apoio e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Ao pessoal da coordenação pelo carinho e dedicação, especialmente Patrícia pelo profissionalismo.

A todos os técnicos pelo apoio e suporte técnico.

A todos os meus colegas e amigos, Jadson, Pedro, Elaine, Luciana, Krisley, Sidicleia pela força, especialmente Denilson e Jéssica pela união, motivação e preparo na solução de problemas.

Ao centro de tecnologias estratégicas do nordeste (CETENE), Prof. André Lavorante (UFRPE), Prof. Valberes Bernardo do Nascimento (UFRPE) e Dr. Érico Teixeira Neto (LNNano) por concederem o uso de equipamentos necessários para realização de medidas e análises necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento”.

Albert Einstein

## **RESUMO**

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método eletroquímico de síntese de PQs de CdTe estabilizados por ácido mercaptopropiônico (AMP) e cisteamina (CYS). O método consiste na redução eletroquímica do telúrio metálico em pó em célula de cavidade. O Te<sup>0</sup> foi misturado ao grafite em pó (material do cátodo) e submetido a uma corrente controlada (-30 mA), que permitiu a geração das espécies reduzidas Te<sup>2-</sup> e Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>. As espécies reduzidas de telúrio migram para um compartimento intermediário da célula de cavidade e na presença de sal de cádmio e um agente estabilizante orgânico (AMP ou CYS) possibilitaram a formação do CdTe coloidal em única etapa; para posterior obtenção dos PQs através de tratamento térmico à 90°C. CdTe/CdS-AMP e CdTe/CdS-CYS foram obtidos em meio aquoso pH=12 e 5,5, respectivamente. Esse método mostrou ser de fácil aplicação, rápido, eficiente, reproduzível e dispensa o uso de agentes redutores químicos, podendo ser estendido para síntese de outros PQs. Os PQs sintetizados apresentaram nanocristais de alta qualidade, muito estáveis e com carga superficial negativa no caso do estabilizante AMP (potencial zeta = -30mV) e positiva na presença da CYS. Foi observado que o tamanho das partículas aumenta proporcionalmente com o tempo de aquecimento, apresentando fluorescência com emissão nas cores entre o verde (522 nm) e o vermelho (643 nm). Foi determinado um tamanho médio de partícula de 4,1 nm para o CdTe/CdS-AMP após 120 minutos de tratamento térmico, com rendimento quântico de 11%.

**Palavras-chave:** Eletrossíntese. Pontos quânticos. CdTe. Célula de cavidade. Telúrio. Meio aquoso.

## ABSTRACT

A new electrochemical method was developed for the CdTe quantum dots (QDs) synthesis, stabilized by mercaptopropionic acid (MPA) and cysteamine (CYS). The method comprises the electrochemical reduction of tellurium powder in a cavity cell. The Te<sub>0</sub> was mixed to graphite powder (cathode material) and subjected to a controlled current (-30 mA) electrolysis, which allowed the generation of Te<sup>2-</sup> Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>. These tellurium reduced species migrate to an intermediate compartment of the cavity cell containing Cd<sup>2+</sup>/organic stabilizer (AMP or CYS) aqueous solution pH 13, which enabled the formation of colloidal CdTe in one pot process. The QDs are retrieved after heat treatment at 90°C. CdTe/CdS-AMP e CdTe/CdS-CYS were obtained in aqueous medium adjusting the pH to 12 and 5.5, respectively. This method proved to be easy, fast, efficient, reproducible and avoids the use of chemical reducing agents. It can also be extended to the synthesis of other QDs. The synthesized QDs presented a good quality nanocrystals, with high stability and negative charge surface in the case of the AMP stabilizer (zeta potential = -30mV) and positive in the presence of CYS. It was observed that the particle size increases proportionately with the heating time, showing fluorescence emission in the colors between green (522 nm) and red (643 nm). It was determined an average size of 4.1 nm particle for CdTe / CdS-AMP after 120 minutes of heat treatment, with a quantum yield of 11%.

Keywords: Electrosynthesis. Quantum dots. CdTe. Cavity cell. Tellurium. Aqueous medium.

## LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS

AMP	Ácido mercaptopropiônico
CYS	Cisteamina
EC	Eficiência de corrente
E°	Potencial padrão
Eq.	Equação
eV	Elétron-volt
FWHM	Largura em meia altura
i	Intensidade de corrente elétrica
$\lambda_{\text{em}}$	Comprimento de onda de emissão máxima
$\lambda_{\text{exc}}$	Comprimento de onda de excitação
$\lambda_{\text{max}}$	Comprimento de onda de máxima absorção ou emissão
PQs	Pontos quânticos
QDs	<i>Quantum dots</i>
$Q_{\text{exp}}$	Carga experimental
$Q_t$	Carga teórica
$\text{Te}^0$	Telúrio neutro
$\text{Te}^{2-}$	Ânion telureto
$\text{Te}_2^{2-}$	Ânion ditelureto
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta e visível
XRD	Difratometria de raios-X
$\zeta$	Pontencial zeta

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Células galvânicas e eletrolíticas (adaptado de [1]).	15
Figura 2. Gráfico esperado para cronopotenciometria galvanostática (adaptado de [1]).	17
Figura 3. Diagramas energéticos para transferências de cargas entre eletrodos e espécies (adaptado de [1]).	17
Figura 4. Variáveis que afetam as reações com eletrodo.	18
Figura 5. Estrutura de bandas, onde $E_F$ é a energia de Fermi (adaptado de [3]).	20
Figura 6. Estrutura de bandas em materiais (adaptado de [3]).	21
Figura 7. Ilustração do exciton na estrutura de bandas (adaptado de [5]).	21
Figura 8. Estruturas de rede mais comuns em semicondutores (adaptado de [7]).	22
Figura 9. Relação de densidade de estados $N(E)$ vs. Energia para várias dimensões (adaptado de [5]).	24
Figura 10. Variação da emissão relacionada ao tamanho dos PQs.	25
Figura 11. Esquema dos “traps” causados pelos defeitos dos cristais de semicondutores (adaptado de [10]).	26
Figura 12. Ponto quântico com estrutura núcleo-casca (CdSe/CdS, adaptado de [13]).	27
Figura 13. Cargas em nanocristais semicondutores tipos I e II (adaptado de [8]).	28
Figura 14. Estrutura do ponto quântico com estabilizante (adaptado de [18]).	29
Figura 15. Alguns estabilizantes para sínteses aquosas de PQs (adaptado de [20]). Onde se vê abaixo dos mesmos o pH de trabalho.	30
Figura 16. Etapas da formação de partículas coloidais (adaptado de [8]).	31
Figura 17. Método de borbulhamento de $H_2Te$ [32].	33
Figura 18. Método eletroquímico para geração de CdSe [35].	34
Figura 19. Célula de cavidade [37], onde 1 é o eletrodo de trabalho, 2 é o eletrodo de referência, 3 é o contra eletrodo. Na ampliação da cavidade <b>a</b> é a matriz de grafite, <b>b</b> é barra de grafite utilizada como contato, <b>c</b> é o filtro de papel e <b>d</b> é a base de teflon®. .....	36
Figura 20. Esquema da Célula de Cavidade adaptada para síntese de PQs, onde o eletrodo auxiliar utilizado foi uma grade de aço inox, e o eletrodo de trabalho foi o grafite em pó.	40
Figura 21. Vedaçāo (a) e encaixe da barra de grafite na cavidade (b).	41
Figura 22. Lavagem do vidro sinterizado (a) e sonicação do mesmo (b).	41
Figura 23. Transferência da mistura para a cavidade (a) e prensagem (b).	42

Figura 24. Vedação do vidro sinterizado (a) e encaixe na cavidade (b).....	42
Figura 25. Tratamento térmico.....	44
Figura 26. Compartimentos da célula de cavidade para síntese de PQs.....	48
Figura 27. Eletrólise realizada com excesso de grafite. ....	49
Figura 28. Eletrorredução do Te <sup>0</sup> em célula de cavidade.....	50
Figura 29. Gráfico de eletrólise para redução do telúrio. ....	51
Figura 30. Absorção das espécies de telúrio no decorrer da eletrólise à -20 mA.....	52
Figura 31. Mudança da aparência da solução durante a eletrólise para síntese dos PQs CdTe/CdS-AMP. A. No início; B. Após 3 min.; C. Após 5 min.; D. Após 10 min...	54
Figura 32. Envelhecimento e fluorescência dos PQs CdTe/CdS-AMP.....	54
Figura 33. Absorção e emissão dos primeiros PQs de CdTe/CdS-AMP sintetizados em célula de cavidade.....	55
Figura 34. Alíquotas dos PQs de CdTe/CdS-AMP no processo de crescimento das partículas, onde “A” é a aparência das alíquotas em luz ambiente e “B” em luz ultravioleta de 365 nm.....	56
Figura 35. Absorção (A) e emissão (B) das alíquotas dos PQs CdTe/CdS-AMP de acordo com o tempo de aquecimento da amostra inicial de PQ. ....	57
Figura 36. Evolução temporal do tamanho médio calculado das nanopartículas de CdTe/CdS-AMP. ....	58
Figura 37. Variação do potencial de célula para diferentes intensidades de corrente na síntese eletroquímica dos PQs CdTe/CdS-AMP.....	60
Figura 38. Espectros de absorção (A, B, C) e emissão (D, E, F) para caracterização e análise das amostras dos PQs CdTe/CdS-AMP obtidas nas eletrólises realizadas a i = -5, -10 e -20 mA, e aquecidas à 0, 30, 60 e 120 min.....	61
Figura 39. Amostras de PQs CdTe/CdS-AMP em quatro diferentes proporções (Te:Cd:AMP) e ordem crescente de tempo de aquecimento (esquerda para direita): t = 0, 15, 30, 60 e 120 minutos de aquecimento. As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade e i = -30 mA. ....	62
Figura 40. Emissão dos PQs CdTe/CdS-AMP nas quatro proporções em luz UV (365 nm) e ordem crescente de tempo de aquecimento (esquerda para direita): t = 0, 15, 30, 60 e 120 minutos de aquecimento. As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade e i = -30 mA. ....	63

Figura 41. Espectros de absorção e emissão (normalizados) dos PQs CdTe/CdS-AMP nas proporções estáveis estudadas: (A) 1:2:5, (B) 1:4:5 e (C) 1:4:10. As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade e $i = -30$ mA.....	64
Figura 42. Emissão das alíquotas (A) e respectivos espectros de emissão (B) dos PQs CdTe/CdS-AMP na proporção 1:4:8 (Te:Cd:AMP). .....	66
Figura 43. Contornos de $\lambda_{em}$ (A) e FWHM (B) em uma hora de aquecimento dos PQs CdTe/CdS-AMP nas cinco proporções (1:1,5:4, 1:1,5:6, 1:2:5, 1:2,5:4, 1:2,5:6).....	67
Figura 44. Difratograma de Raios-X da amostra de PQs CdTe/CdS-AMP. ....	69
Figura 45. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CdTe/CdS-AMP. ....	70
Figura 46. Absorbância (A) e emissão (B) normalizadas dos PQs de CdTe/CdS-CYS.....	71
Figura 47. PQs de CdTe/CdS-CYS em luz ambiente (esquerda) e luz UV de 365 nm (direita). Alíquotas de 15, 30, 60 e 120 min.....	72
Figura 48. PQs de CdTe/CdS-CYS em luz ambiente (A) e UV de 365 nm (B). Alíquotas de 0, 30, 60, 90, 180 e 300 minutos de aquecimento. ....	72

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Parâmetros estruturais para alguns semicondutores.....	23
Tabela 2. Determinação da corrente constante a ser utilizada nos experimentos de síntese de PQs com célula de cavidade.....	45
Tabela 3. Estudo do efeito da proporção na preparação de PQs em célula de cavidade.....	45
Tabela 4. Segundo estudo do efeito da proporção na preparação de PQs.....	46
Tabela 5. Propriedades dos gráficos de emissão das alíquotas para crescimento dos PQs CdTe/CdS-AMP.....	58
Tabela 6. Propriedades da eletrossíntese dos PQs CdTe/CdS-AMP em diferentes intensidades de correntes.....	60
Tabela 7. Propriedades dos espectro de emissão (normalizados) dos PQs CdTe/CdS-AMP...	65
Tabela 8. Características de emissão dos PQs CdTe/CdS-AMP nas condições em uma hora de aquecimento.....	66

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Eletroquímica.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Semicondutores.....</b>	<b>19</b>
<b>1.3. Pontos Quânticos .....</b>	<b>23</b>
<i>1.3.1. Sínteses de Pontos Quânticos .....</i>	<i>32</i>
<b>1.4. Célula de Cavidade.....</b>	<b>35</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>38</b>
<b>2.1. Objetivos Gerais .....</b>	<b>38</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos.....</b>	<b>38</b>
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1. Reagentes .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2. Equipamentos .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3. Metodologias .....</b>	<b>40</b>
<i>3.3.1. Célula de Cavidade .....</i>	<i>40</i>
<i>3.3.2. Preparação da Célula de Cavidade .....</i>	<i>41</i>
<i>3.3.3. Redução Eletroquímica do Telúrio .....</i>	<i>43</i>
<i>3.3.4. Eletrossíntese dos PQs .....</i>	<i>43</i>
<i>3.3.5. Crescimento das Partículas.....</i>	<i>44</i>
<i>3.3.6. Estudo de Intensidade da Corrente .....</i>	<i>45</i>
<i>3.3.7. Estudo de Proporção .....</i>	<i>45</i>
<i>3.3.8. Mudança do estabilizante .....</i>	<i>46</i>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1. Redução do Telúrio .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2. Síntese de Pontos Quânticos .....</b>	<b>53</b>
<b>4.3. Crescimento das Partículas.....</b>	<b>55</b>
<b>4.4. Estudo de Intensidade da Corrente .....</b>	<b>59</b>
<b>4.5. Estudo de Proporção .....</b>	<b>62</b>
<b>4.6. Caracterização Estrutural .....</b>	<b>68</b>
<b>4.7. Mudança do Estabilizante .....</b>	<b>70</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>74</b>
<b>6. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXOS: .....</b>	<b>81</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Eletroquímica

Eletroquímica é um ramo da química que estuda a interação entre a eletricidade e as reações químicas. Esse campo abrange duas partes: a primeira se utiliza de reações químicas espontâneas para produção de eletricidade, cujo processo nomeia a célula como galvânica, conforme ilustrado na Figura 1a; a segunda se vale da eletricidade para forçar a ocorrência de reações químicas não espontâneas, nesse processo a célula é chamada eletrolítica, como mostrado na Figura 1b. A eletroquímica também fornece técnicas para monitorar reações químicas e medir propriedades de soluções como, por exemplo, o pH e a condutividade.

A eletroquímica comprehende diversos fenômenos como: eletroforese, corrosão, eletrossíntese etc. E incorporam muitas aplicações, como baterias (para armazenamento e consumo de energia elétrica), células combustíveis, dispositivos eletrônicos, galvanoplastia, produção de metais e sensores eletro-analíticos. De medidas eletroquímicas podem-se obter dados termodinâmicos, propriedades espectroscópicas de radicais iônicos, analisar traços de metais ou espécies orgânicas, entre outras. Frequentemente, métodos eletroquímicos são aplicados como ferramentas para estudar sistemas químicos (BARD; FAULKNER, 2001).

Através do uso de eletrodos nas células eletrolíticas (Figura 1b) é possível converter energia elétrica em energia química. Esse processo é muito utilizado em estudos de reação do eletrodo, e industrialmente para, com eletrólises (processo que usa eletricidade para gerar reações químicas), se fazer extração e refino de metais, eletrossíntese, etc (BRETT; BRETT, 1994).

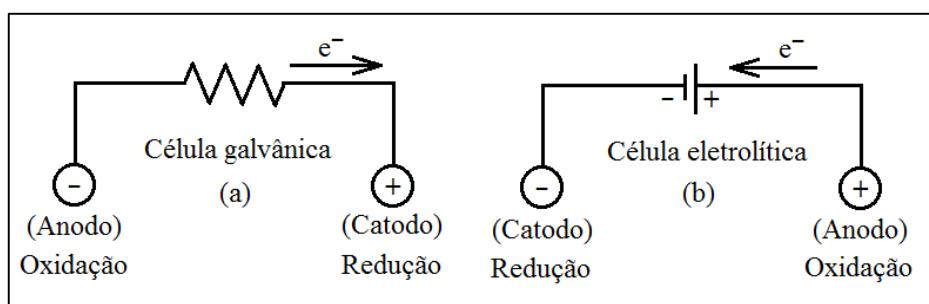


Figura 1. Células galvânicas e eletrolíticas (adaptado de [1]).

Reações com eletrodos são reações heterogêneas que ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução, essa região possui uma distribuição de cargas diferente do resto da solução e sua estrutura e *dimensão* afeta o processo do eletrodo (BRETT; BRETT, 1994).

Nas eletrólises (Figura 1b) os eletrodos podem atuar simplesmente como um fornecedor de elétrons (redução) ou receptor de elétrons (oxidação), fenômenos simultâneos que ocorrem, respectivamente, nos eletrodos chamados *catodo* (polo negativo) e *anodo* (polo positivo). Essas reações são representadas de maneira geral pelas equações de semi-reação:



onde, “O” representa a substância oxidada e “R” a substância reduzida (BRETT; BRETT, 1994).

Os eletrodos são nomeados segundo suas funções: o eletrodo de trabalho atua diretamente na reação desejada para se obter o produto esperado ou intermediário, o eletrodo auxiliar completa o circuito para a passagem de cargas e eletrodo de referência obtém a medida do potencial próximo do eletrodo de trabalho para controle do processo.

A técnica de eletrólise é classificada segundo o parâmetro controlado, ou seja, à potencial (*E*) controlado, onde o potencial é controlado durante a eletrólise; ou à corrente (*i*) controlada, onde a intensidade da corrente aplicada é controlada no decorrer do processo. Outra forma de classificação da técnica eletroquímica é através do parâmetro medido (amperometria, coulometria, potenciometria); também, segundo o processo realizado; ou ainda com relação ao propósito (como na eletrogravimetria).

A técnica de corrente-controlada requer uma instrumentação mais simples quando comparada à técnica potencial-controlado, devido à utilização apenas dois eletrodos, pois dispensa o uso do eletrodo de referência; apesar de necessitar de um sinal de detecção específico que determine o fim da reação (para evitar reações secundárias).

Dentre muitos tipos de metodologias que utilizam a técnica de corrente-controlada há a *cranonpotenciometria galvanostática*, utilizada nesse trabalho, onde durante todo o processo o valor da intensidade da corrente não varia e é medido o valor do potencial aplicado gerando um gráfico de resposta como na Figura 2, em que o fim da reação (consumo total do reagente) pode ser estimado pela característica no final da curva de resposta (elevada inclinação) (BARD; FAULKNER, 2001).

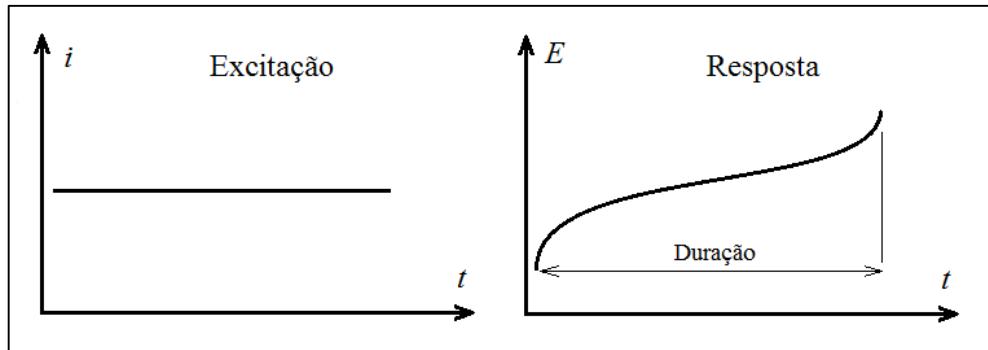


Figura 2. Gráfico esperado para cronopotenciometria galvanostática (adaptado de [1]).

Aplicando um potencial elétrico entre os eletrodos, o eletrodo conectado ao polo negativo eleva a energia de seus elétrons, e quando essa energia é maior que a do nível energético dos orbitais desocupados (LUMO) das espécies em solução (próximo ao eletrodo), os elétrons são transferidos do eletrodo para as espécies, ocorrendo assim, a redução. Da mesma forma, o eletrodo conectado ao polo positivo abaixa o nível energético de seus elétrons, sendo essa energia menor que a dos orbitais ocupados (HOMO) de espécies em solução (próximo ao eletrodo) haverá transferência de elétrons das espécies em solução para o eletrodo, ocorrendo assim, a oxidação. Esses fluxos de elétrons ocorrem como ilustrados na Figura 3. O nível energético crítico para transferência dos elétrons está relacionado com o potencial-padrão ( $E^\circ$ ) das espécies (ou substâncias) no sistema (BARD; FAULKNER, 2001).

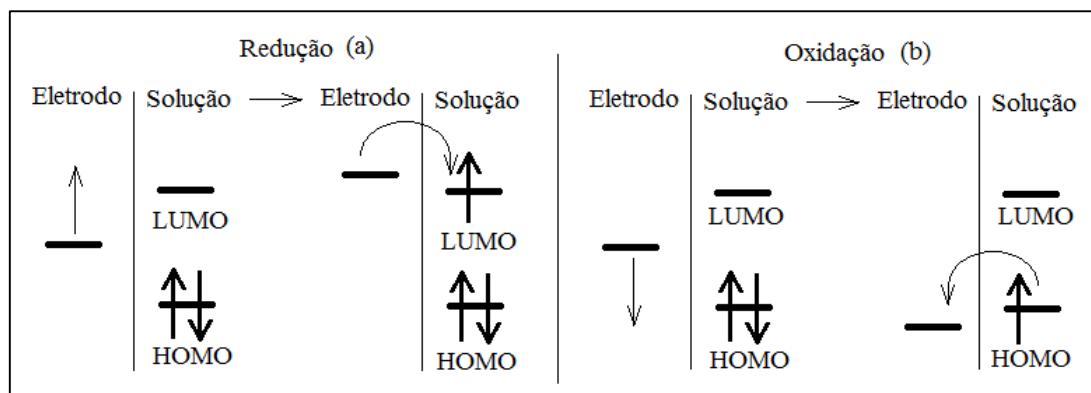


Figura 3. Diagramas energéticos para transferências de cargas entre eletrodos e espécies (adaptado de [1]).

O comportamento de uma célula eletroquímica pode ser afetado por muitas variáveis, ou parâmetros. Os parâmetros mais importantes são elucidados na Figura 4 (BARD; FAULKNER, 2001).

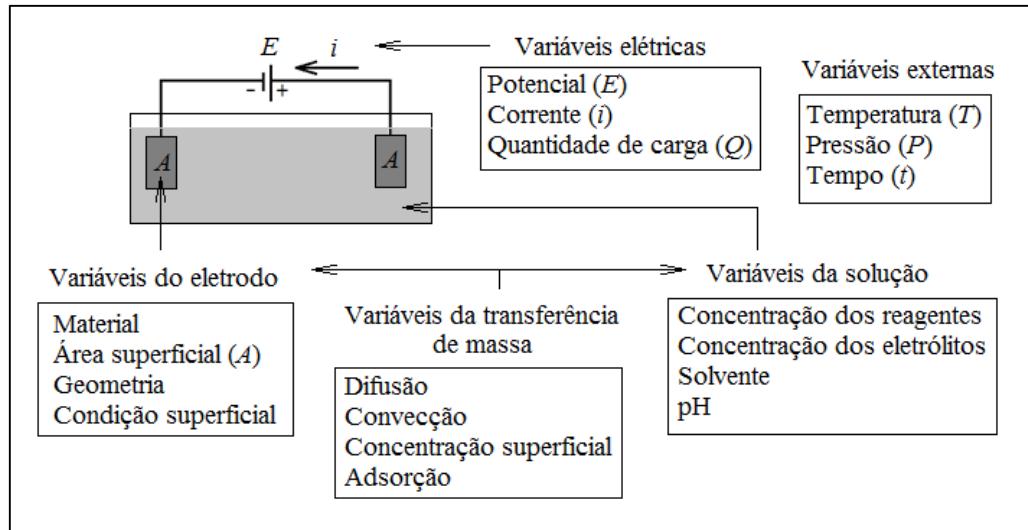


Figura 4. Variáveis que afetam as reações com eletrodo.

Em um processo de eletrólise comum, geralmente pode-se calcular o valor da *carga teórica* ( $Q_t$ ) para reduzir ou oxidar certa quantidade mols de uma substância através da Eq. 3:

$$Q_t = n * z * F \quad (3)$$

onde,  $n$  é o número de mols de reagente,  $z$  é a quantidade de elétrons envolvida na redução ou oxidação da substância e  $F$  é a constante de Faraday (96.485 C).

O valor da carga experimental ( $Q_{exp}$ ) envolvido em um processo galvanostático é calculado pela expressão:

$$Q_{exp} = i * \Delta t \quad (4)$$

Nas eletrólises com corrente constante, além da reação esperada podem ocorrer reações simultâneas, redução ou oxidação de outras espécies no meio (como solvente, eletrólito de suporte, material do eletrodo ou impurezas), e dessa forma apenas uma parcela da corrente (e da carga) é realmente envolvida no processo estudado. A eficiência de corrente (EC) para determinada reação ocorrer pode ser estimada pela relação entre as correntes parcial (da espécie estudada) e total na eletrólise. Ou, mais facilmente considerando a duração da eletrólise, a eficiência de corrente geral é a relação entre as cargas teórica e experimental. Uma EC de 100% implica que apenas um processo ocorre. (BARD; FAULKNER, 2001) Para o cálculo da eficiência de corrente geral pode ser utilizada a Eq. 5:

$$EC = \frac{Q_t}{Q_{exp}} * 100\% \quad (5)$$

A eletroquímica é uma ferramenta bastante utilizada para síntese, em procedimentos laboratoriais e industriais, como alternativa para processos tradicionais em diversas áreas da química. Sua aplicação apresenta muitas vantagens, como seletividade (em corretas condições), baixo custo, segurança operacional, facilidade de automação, e eliminação de reagentes (muitas vezes tóxicos). Isso tudo a torna uma boa opção para metodologias verdes (BARD; FAULKNER, 2001) (BRETT; BRETT, 1994).

## 1.2. Semicondutores

Os semicondutores são materiais sólidos que possuem características entre condutores e isolantes, especialmente sua condutividade e resistividade elétrica, onde essa última se encontra no intervalo entre  $10^{-4}$  e  $10^7 \Omega \text{ m}$ . A classe dos materiais semicondutores é uma das mais versáteis conhecidas, devido às suas variedades estruturais, composições químicas e propriedades (elétricas, eletrônicas, magnéticas, ópticas, térmicas, entre outras), esses materiais possuem as mais diversas aplicações (nas áreas de computação, comunicação, microeletrônica, optoeletrônica, etc.).

Os semicondutores se classificam de muitas maneiras: em alguns tipos segundo suas características físicas e químicas, como por exemplo:

- Elementares (Si, P, S, Se, Te).
- Binários (GaAs, ZnS, HgTe, PbS).
  - Óxidos ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ).
  - Em camadas ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{GaSe}$ ).
- Magnéticos ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ).
- Variados ( $\text{SbSI}$ ,  $\text{AgGaS}_2$ ).

Os semicondutores binários são classificados também de acordo com suas famílias na tabela periódica, segundo os exemplos:

- II-VI (onde temos o  $\text{CdTe}$ ) com elementos pertencentes às famílias 2B e 6A,
- III-V (tal como o  $\text{GaAs}$ ) formado por elementos das famílias 3A e 5A.

Na rede cristalina do material, os átomos vizinhos sofrem influência em suas camadas mais externas, de modo que os orbitais se rearranjam energeticamente formando uma nova estrutura eletrônica de níveis energéticos muito próximos, chamada de banda e que pertence não apenas aos átomos individuais, mas ao material como um todo (Figura 5). O conjunto de orbitais ligantes de menor energia é ocupado por elétrons e chamado de banda de valência, enquanto que o conjunto de orbitais antiligantes, geralmente vazios, é chamado de banda de condução.

Quando há preocupação com o comportamento dos elétrons em materiais, os semicondutores se distinguem por apresentar uma propriedade em espectros de excitação eletrônica chamada *gap* (lacuna). O comportamento dos elétrons nos sólidos é mais bem especificado através da estrutura de bandas, que segundo a teoria quântica são permitidas as bandas de valência e condução, ligantes e antiligantes respectivamente (Figura 5). Para se estudar tal comportamento eletrônico no material, devido a grande quantidade de átomos e a fim de simplificar os cálculos, se utiliza como ferramenta a teoria dos grupos (YU; CARDONA, 2010).

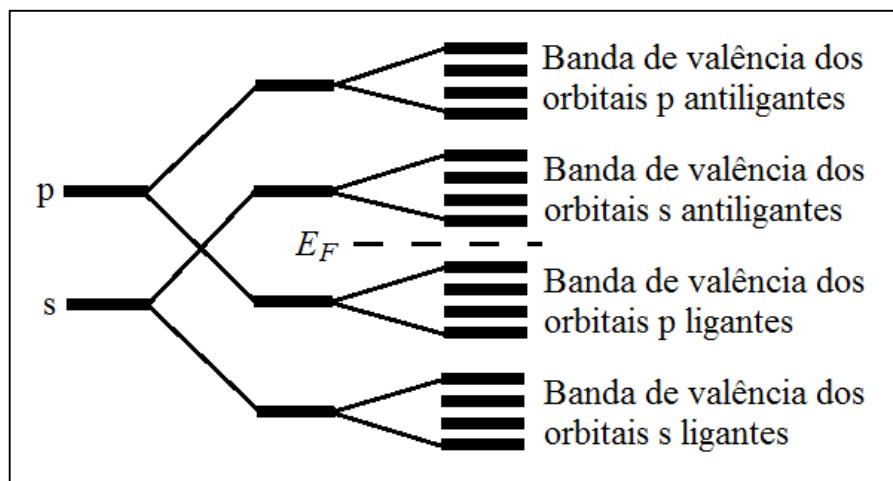


Figura 5. Estrutura de bandas, onde  $E_F$  é a energia de Fermi (adaptado de [3]).

Os semicondutores possuem uma pequena diferença energética entre as bandas de valência (ocupada por elétrons) e de condução (vazia), como na Figura 6. Essa diferença de energia é chamada *band gap* (lacuna entre as bandas) e representada por  $E_g$ . Quando elétrons da banda de valência são excitados e passam para a banda de condução o material conduz eletricidade (LEE, 1999).

Essa é outra forma de se caracterizar um semicondutor, através de seu *band gap*, o qual possui valores entre zero e quatro elétron-volts (0 – 4 eV), sendo que metais possuem *band gap* com valor zero e isolantes possuem um *band gap* igual ou superior a 4 eV. Tal interpretação é ilustrada na Figura 6 (YU; CARDONA, 2010).

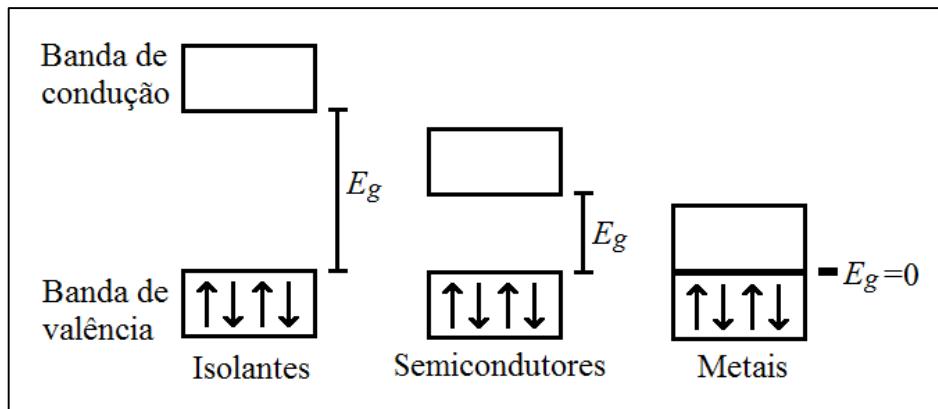


Figura 6. Estrutura de bandas em materiais (adaptado de [3]).

Quando um fóton com energia maior que  $E_g$  é absorvido por um elétron no semicondutor, excitando-o para a banda de condução e deixando um buraco (chamado h+) de carga elétrica positiva na banda de valência, forma-se um éxciton (estado de atração coulombiana entre o elétron e o buraco, como ilustra a Figura 7) (BAKKERS, 2000).

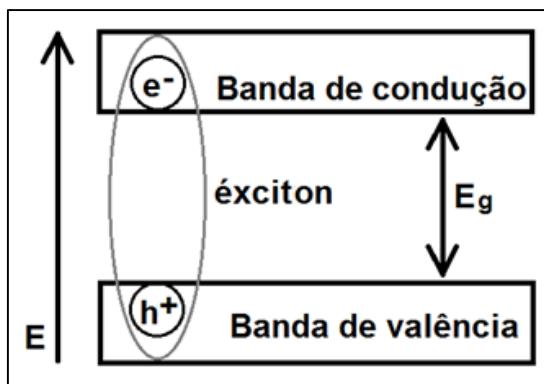


Figura 7. Ilustração do éxciton na estrutura de bandas (adaptado de [5]).

Em um semicondutor cristalino de tamanho macroscópico a separação do par elétron-buraco é denominada raio de Bohr ( $a_B$ ), que pode ser calculado segundo a Eq. 6:

$$a_B = \frac{\hbar \epsilon_0 \epsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (6)$$

onde,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio,  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.

Todos os materiais possuem uma hierarquia de níveis estruturais, compreendendo suas estruturas atômicas, eletrônicas, moleculares e células unitárias (estruturas da rede cristalina). As propriedades dos materiais macroscópicos reais são consequência de suas estruturas nessas escalas menores (microscópica, nanométrica, picométrica etc) (ATKINS et al., 2010).

As bandas de um semicondutor são determinadas pela simetria da rede cristalina que o mesmo possui. As estruturas mais comuns nos semicondutores em geral são as estruturas de rede do diamante (cúbica de corpo centrado) e blenda de zinco (tetraédrica), e ainda uma menos comum, a wurtzita (hexagonal), mostradas na Figura 8:

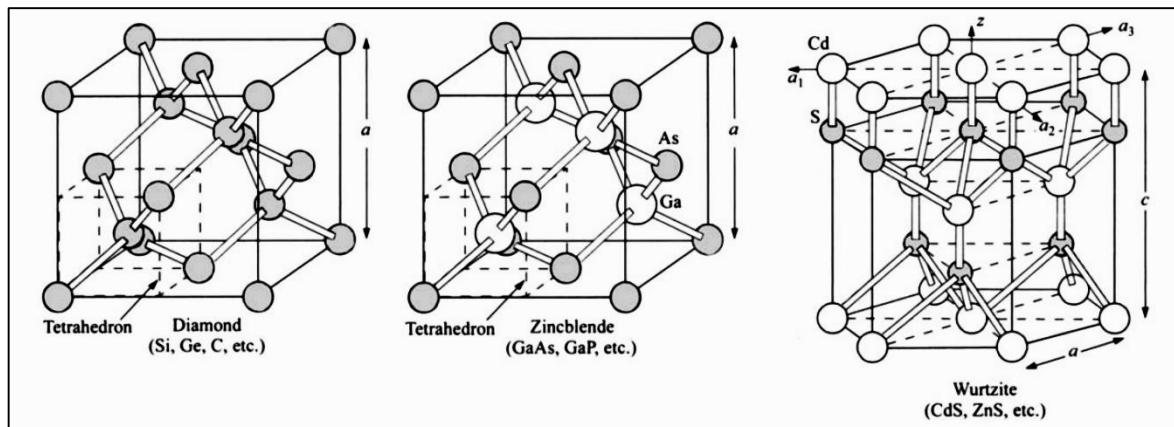


Figura 8. Estruturas de rede mais comuns em semicondutores (adaptado de [7]).

Dentre as propriedades dos semicondutores, há grande interesse nas propriedades ópticas, como a luminescência, que são importantes para inúmeras aplicações nas áreas químicas, físicas e biológicas. A luminescência acontece quando os elétrons são excitados absorvendo energia (indo da banda de valência para a banda de condução) e então retornam ao estado fundamental emitindo fôtons (ATKINS et al., 2010).

Os semicondutores mais presentes na literatura em forma de nanocristais (cristais com dimensões de 1 a 10 nanômetros) são do tipo II-VI, devido à maior facilidade de síntese e grande aplicabilidade. Alguns desses semicondutores são apresentados na tabela abaixo (tabela 1) com

algumas propriedades como estrutura cristalina em 27°C, *band gap* e parâmetro de rede. Um mesmo composto pode formar mais de um tipo de estrutura (SILVA; VIOL; FERREIRA, 2010).

**Tabela 1.** Parâmetros estruturais para alguns semicondutores.

Entrada	Semicondutor	Estrutura/ 27°C	E <sub>g</sub> / eV	Parâmetros rede/ Å
<b>1</b>	CdS	Wurtzita	2,49	4,136 / 6,714
<b>2</b>	CdSe	Wurtzita	1,74	4,3 / 7,01
<b>3</b>	CdTe	Blenda de zinco	1,43	6,482
<b>4</b>	ZnS	Blenda de zinco Wurtzita	3,61 -	5,41 -
<b>5</b>	ZnSe	Blenda de zinco	2,69	5,668
<b>6</b>	ZnTe	Blenda de zinco	2,39	6,104

### 1.3. Pontos Quânticos

Pontos quânticos (PQs) são semicondutores nanocristalinos dispersos, também conhecidos por *quantum dots* (QDs). Entre suas propriedades ópticas a mais interessante para a aplicação tecnológica é a sua forte intensidade de luminescência, que permite seu uso em dispositivos biomédicos, fotovoltaicos, optoeletrônicos e muitos outros (SILVA; VIOL; FERREIRA, 2010).

Coloides são quaisquer partículas (sólidas ou moléculas grandes) com dimensões entre  $10^{-9}$  e  $10^{-6}$  m que apresentam um movimento randômico causado pelos choques das partículas com o fluido, chamado movimento Browniano. As soluções dessas partículas são dispersões ou suspensões das mesmas em fase líquida. Nas dispersões coloidais as partículas são grandes o suficiente para definir uma superfície que interage com o meio. Dispersões são termodinamicamente instáveis, necessitam de separação entre os núcleos sólidos do coloide para vencer as forças de van der Waals e o sistema ficar estável. A separação das fases é considerada irreversível (devido à agregação das partículas). Os aerossóis, cosméticos, plásticos e tintas são alguns exemplos de coloides em nosso cotidiano (DHONT, 2003).

Os nanomateriais são materiais cujas dimensões estão na escala nanométrica ( $10^{-9}$  m), com valores de 1 a 100 nanômetros (nm). Devido ao seu tamanho, esses materiais apresentam

alterações (efeitos quânticos) em suas propriedades que despertam o interesse dos pesquisadores em nanotecnologia para aplicações científicas (ATKINS et al., 2010). Especialmente nos semicondutores, a escala nanométrica fornece grandes mudanças nas propriedades ópticas de seus cristais, que em regime de forte confinamento quântico (dimensões de 1 a 10 nm) apresentam o fenômeno da luminescência, e são chamados de pontos quânticos de nanocristais semicondutores. (MANSUR, 2010)

Em semicondutores macroscópicos, o tamanho do raio de seu cristal é muito maior que o *raio de Bohr* ( $R \gg a_B$ ). Os fótons de energia são inferiores à energia de *band gap* ( $E_g$ ) do semicondutor, por isso não são absorvidos por seus elétrons, mas quando essa energia supera o *band gap*, os elétrons passam para a banda de condução e são acelerados (segundo a energia excedente ao *band gap*) e podem migrar livremente pela estrutura, pois o elétron ( $e^-$ ) não está ligado ao buraco ( $h^+$ ).

Diferentemente, quando reduzimos uma, duas ou três dimensões para a escala nanométrica, o tamanho do material nessas dimensões reduzidas fica muito menor que o raio de Bohr. As cargas (par elétron-buraco) ficam confinadas nas dimensões do material (1-10 nm), podendo mover-se em um plano (duas dimensões macroscópicas), fio (uma dimensão macroscópica) ou em um espaço limitado, estando confinado nas três dimensões ao mesmo tempo (é o caso do ponto quântico). Isso leva a discretização dos níveis de energia permitidos, como ilustra a Figura 9. Esse fenômeno é conhecido por confinamento quântico (BAKKERS, 2000) (SZE; KWOK, 2007).

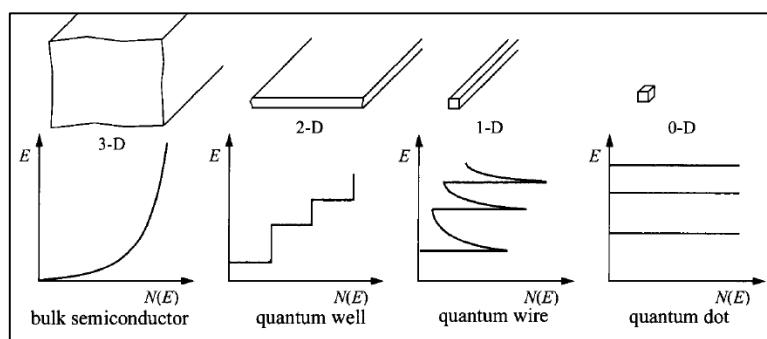


Figura 9. Relação de densidade de estados  $N(E)$  vs. Energia para várias dimensões (adaptado de [5]).

Em 1926 o confinamento quântico foi observado pela primeira vez em coloides de sulfeto de cadmio ( $\text{CdS}$ ), que posteriormente (na década de 80) foi devidamente reconhecido com os estudos de Brus e Efros.

O confinamento dos elétrons nos pontos quânticos foi descrito em uma caixa esférica utilizando as massas efetivas aproximadas do par elétron-buraco, chegando à expressão abaixo (Eq. 7), que calcula aproximadamente a energia da primeira transição eletrônica do exciton, que corresponde ao *band gap* (BRUS, 1984).

$$\Delta E = \left[ \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \right] - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \quad (7)$$

onde,  $R$  é o raio do nanocrystal,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do sólido,  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.

O termo entre colchetes relaciona a energia do exciton e o raio do nanocrystal, enquanto que o termo à direita dos colchetes representa a atração coulombiana entre o elétron e o buraco. Esse modelo explica de forma qualitativa os efeitos ópticos do confinamento quântico, mas não considera outros efeitos do nanocrystal real, como a estrutura de sua superfície (TRINDADE; BRIEN; PICKETT, 2001). Como consequência do confinamento quântico, podem-se obter experimentalmente diferentes comprimentos de onda (cores) de emissão variando-se apenas o tamanho das nanopartículas de um mesmo tipo de semicondutor (Figura 10) (SILVA; VIOL; FERREIRA, 2010).

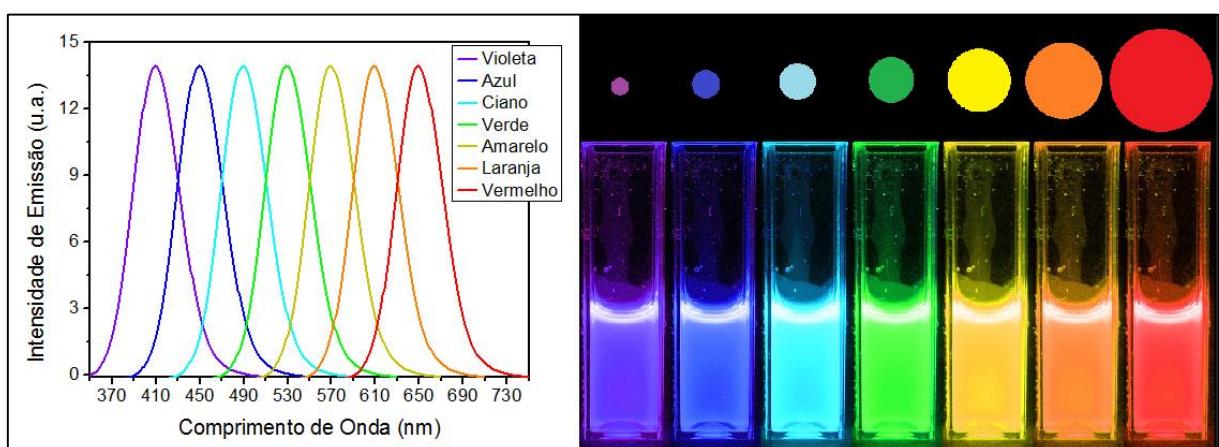


Figura 10. Variação da emissão relacionada ao tamanho dos PQs.

Os cristais de semicondutores reais, comumente apresentam diversas imperfeições (defeitos) estruturais desviando-se do modelo ideal. Esses defeitos são resultantes de ligações pendentes na superfície do material, impurezas etc. Quando se trata de pontos quânticos esses defeitos se acentuam devido à maior área de superfície dos nanocristais (se comparados ao macrocristais) e por isso devem ser muito mais controlados. Esses defeitos afetam as propriedades fluorescentes das nanopartículas acarretando níveis eletrônicos (chamados traps) entre as bandas de valência e condução do semicondutor, desativando o exciton e diminuindo ou eliminando a luminescência (Figura 11) (MANSUR, 2010).

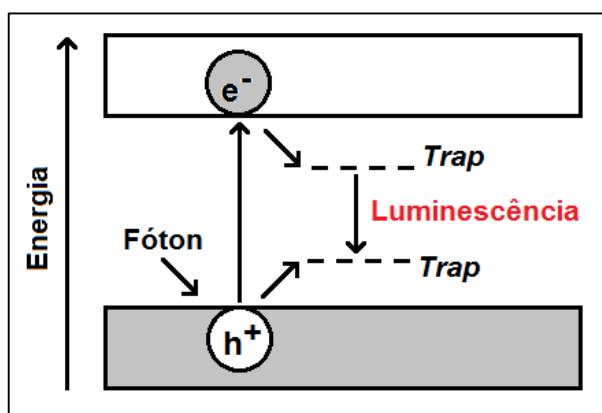


Figura 11. Esquema dos “traps” causados pelos defeitos dos cristais de semicondutores (adaptado de [10]).

Uma alternativa para minimizar os defeitos na superfície é a modificação da mesma com o revestimento das nanopartículas com uma camada de outro semicondutor. Os pontos quânticos assim formados possuem uma estrutura chamada *core-shell* (núcleo-casca), como ilustrado na Figura 12. Também há estruturas em que são aplicados vários revestimentos com diferentes semicondutores, tais estruturas são chamadas core-multishells (um núcleo e várias cascas) (SILVA; VIOL; FERREIRA, 2010).

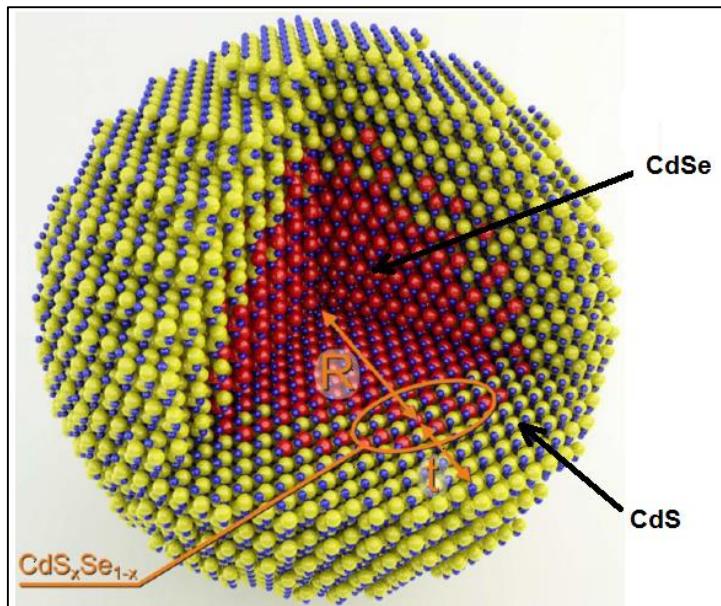


Figura 12. Ponto quântico com estrutura núcleo-casca (CdSe/CdS, adaptado de (SILVA et al., 2013)).

O processo de formação da estrutura core-shell em nanocristais é chamado de passivação. Os agentes passivantes se ligam na superfície da nanopartícula através da quimissorção, atração eletrostática ou interações hidrofóbicas (SPERLING; PARAK, 2010). A camada da passivação cobre o núcleo diminuindo os seus defeitos de superfícies (ligações pendentes), protegendo-o contra oxidação e lixiviação, melhorando o rendimento quântico e a estabilidade do nanocrystal (MANSUR, 2010). Nessa modificação, é importante a escolha dos semicondutores presentes no núcleo e na casca, pois a separação das cargas no material pode ser afetada, formando duas classes de nanocristais: tipo I e tipo II (Figura 13). Os pontos quânticos do tipo I possuem na casca um semicondutor com um *band gap* maior que o material do núcleo. Como resultado, os elétrons e os buracos ficam confinados na região do núcleo e por isso a nanopartícula sofre menos influência do meio reacional externo, o que lhe confere maiores estabilidade e luminescência. No tipo II, as cargas são separadas espacialmente, os elétrons ficam confinados na região da casca e os buracos na região do núcleo (SILVA; VIOL; FERREIRA, 2010).

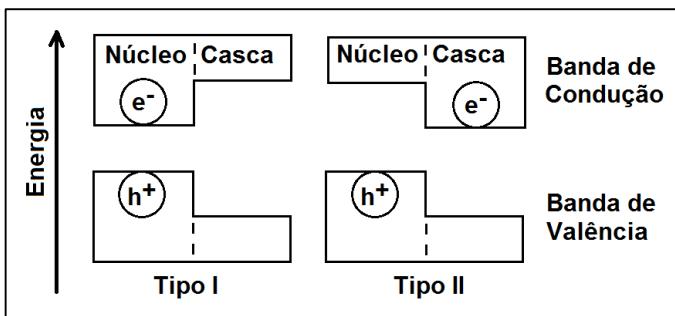


Figura 13. Cargas em nanocristais semicondutores tipos I e II (adaptado de [8]).

Além do *band gap*, outro fator que influencia na escolha dos semicondutores que compõem a estrutura core-shell é a diferença entre os parâmetros de rede (tabela 1) dos cristais do núcleo e da casca. Essa diferença deve ser pequena para que ambos os semicondutores cristalizarem na mesma estrutura. Também a espessura da camada de passivação deve ser otimizada, objetivando melhorar as propriedades dos pontos quânticos trabalhados (HINES; GUYOT-SIONNEST, 1996).

Hines e Guyot-Sionnest foram os primeiros a sintetizar pontos quânticos core-shell do tipo I em meio orgânico (heptano) utilizando reagentes organometálicos, inclusive TOP (tri-n-octilfosfina). Obtendo semicondutores nanocristalinos com estruturas do tipo CdSe-ZnS (núcleo de CdSe e casca de ZnS) monodispersos (dispersão dos tamanhos menor que 5%), com rendimento quântico de 50% (medido pela relação com a integração do espectro de emissão da Rodamina 560, onde utilizou-se o comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) de 470nm (HINES; GUYOT-SIONNEST, 1996).

O processo de passivação acontece em experimentos com uma ou várias etapas, onde a cristalização do semicondutor da casca ocorre pela interação entre os grupos orgânicos dos reagentes e a superfície inorgânica do nanocristal no núcleo. Nas sínteses de nanopartículas de semicondutores em meio aquoso, o grupo funcional mais utilizado na literatura para essa interação com superfícies inorgânicas é o tiol (-SH) (TRINDADE; BRIEN; PICKETT, 2001)(GAPONIK et al., 2002).

Rogach *et al.* foram os primeiros a descrever pontos quânticos de CdTe e CdSe passivados com moléculas com grupo tiol (tioálcoois e tioácidos) na forma de dispersão coloidal em meio aquoso. Obtiveram nanocristais muito estáveis e monodispersos, com rendimentos quânticos entre 40 e 60% em relação à Rodamina 6G (ROGACH et al., 1999). Depois esse método foi aplicado em outros tipos de pontos quânticos (CdTe/CdS, CdSe/CdS,

CdSe/ZnS, ZnSe/ZnS).

Os pontos quânticos na forma de suspensões coloidais apresentam além de sua estrutura núcleo-casca, grupos estabilizantes em sua superfície com as funções de controlar a cinética de síntese, fornecer estabilidade às partículas, dispersividade no solvente e a possibilidade de funcionalização da superfície (Figura 14).

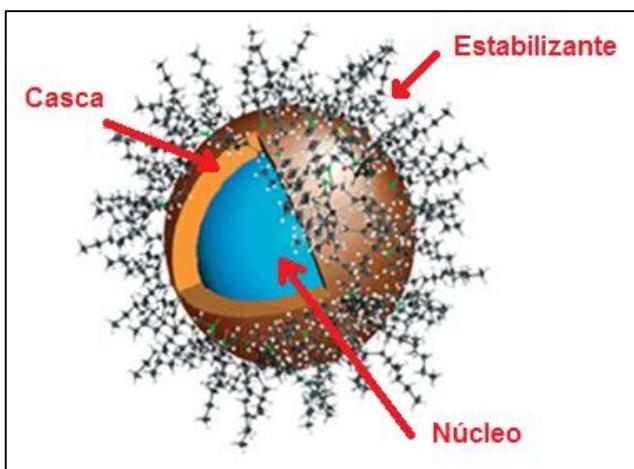


Figura 14. Estrutura do ponto quântico com estabilizante (adaptado de (HE; WANG; CHENG, 2010)).

Metodologias orgânicas de síntese de pontos quânticos geralmente utilizam moléculas surfactantes como estabilizantes na superfície do nanocrystal, que forma uma camada hidrofóbica, evitando o processo de coalescência (união das partículas) através da estabilização estérica. Esses estabilizantes possuem moléculas com estrutura apolar de hidrocarbonetos e uma terminação polar (-CONH<sub>2</sub>, -COOH, -NH<sub>2</sub>, entre outros) que interage com a superfície do nanocrystal. Alguns exemplos de moléculas muito utilizadas são: trioctilfosfina ((C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>P - TOP), óxido de trioctilfosfina ((C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>PO - TOPO), 9-octadecilamina (C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>NH<sub>2</sub>), N,N-dioctil-1-octanamina (C<sub>24</sub>H<sub>49</sub>NH<sub>2</sub>) e ácido (9Z)-octadecenóico (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH).

Em meio aquoso as moléculas estabilizantes são carregadas positiva ou negativamente de acordo com o pH do meio na síntese, causando estabilização eletrostática devido à repulsão das cargas na superfície das partículas. As estruturas desses estabilizantes são da forma HS<sub>R</sub>X, onde HS é o grupo tiol que se liga na superfície do nanocrystal, R é um grupo espaçador e X é a função orgânica responsável pela carga em meio aquoso, como -COOH, -NH<sub>2</sub> e -OH. Ainda estão sendo estudadas as influências dessas estruturas nas propriedades dos pontos quânticos (ZHANG et al., 2003).

As estruturas dos principais estabilizantes utilizados na literatura em sínteses aquosas

de pontos quânticos com seus respectivos pH's de trabalho são mostrados na Figura 15. Alguns desses, como a cisteamina, facilitam os processos de funcionalização, inclusive a bioconjugação para interações em sistemas biológicos (ZHAO et al., 2012).

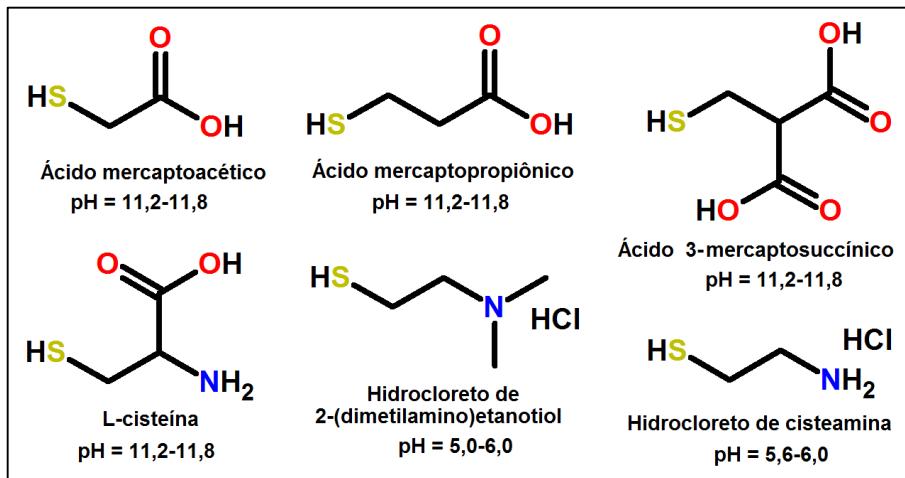


Figura 15. Alguns estabilizantes para sínteses aquosas de PQs (adaptado de [20]). Onde se vê abaixo dos mesmos o pH de trabalho.

A formação das nanopartículas em geral pode depender da degradação de um material maior ou da agregação de precursores (moléculas ou íons menores). Nos métodos de sínteses coloidais de pontos quânticos as partículas são formadas pela agregação de precursores e têm seu tamanho controlado pela precipitação dos nanocritais na solução com os precursores. A concentração dos precursores, pH, temperatura e tempo de aquecimento são os principais fatores que afetam a cinética do processo de formação. São três as etapas que determinam a formação e maturação das partículas: nucleação, crescimento e envelhecimento (Figura 16) (SANTOS; FONTES, 2008).

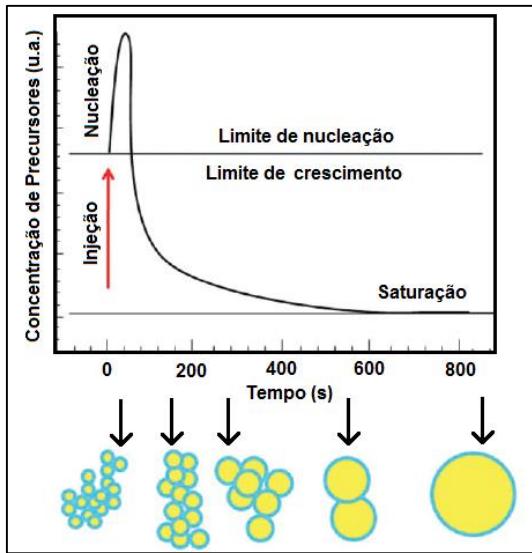


Figura 16. Etapas da formação de partículas coloidais (adaptado de [8]).

A nucleação é a primeira etapa, nesse estágio, os primeiros agregados são formados na solução mãe. A adição dos reagentes na reação é rápida e aumenta a concentração dos precursores acima do limiar de nucleação, então acontece uma rápida nucleação que diminui parcialmente a supersaturação necessária para o crescimento dos nanocrystais. A supersaturação é alcançada pelas alterações termodinâmicas da solução, rápida decomposição de moléculas precursoras e diminuição da temperatura.

O crescimento dos núcleos é a segunda etapa, nele, as espécies na solução mãe são consumidas para formar as partículas cristalinas primárias. A distribuição dos tamanhos iniciais é determinada pela proporção entre os precursores, pH, pelo tempo em que os núcleos são formados e começam a crescer, o que ocorre de forma semelhante para todos, etc.

O envelhecimento das partículas é onde ocorrem alterações na forma, estrutura, dimensões das nanopartículas, aglomeração e floculação. Podendo também ocorrer nessa etapa o envelhecimento de Ostwald, um processo espontâneo em coloides onde as partículas menores se dissolvem, fornecendo precursores para construção de partículas maiores devido à maior solubilidade e difusão das partículas menores (efeito Kelvin). Esse efeito ocorre quando existe um raio crítico, onde a energia do sistema se reduz quando o núcleo aumenta (se maior que o raio crítico) ou se dissolve (se menor que o raio crítico) (DE SMET et al., 1999).

A polidispersividade (grande distribuição dos tamanhos de partículas) é influenciada pela velocidade de crescimento e depende de fatores como: quantidade de precursores disponível no meio, viscosidade do meio para a velocidade de difusão de material para superfície, orientação do material incorporado na rede cristalina da partícula, impurezas na

superfície da partícula que inibe o crescimento e agregação desordenada entre partículas (DHONT, 2003).

### *1.3.1. Sínteses de Pontos Quânticos*

Os pontos quânticos em geral são sintetizados por dois métodos distintos chamados *top-down* e *bottom-up*. O *top-down* utiliza técnicas físicas (geralmente filmes de nanocristais) para obtenção de partículas através da litografia, irradiação com laser, ultrassom, etc, e fornece uma maior quantidade de pontos quânticos, mas com maior dispersão de tamanhos. O *bottom-up* utiliza técnicas químicas e sistemas coloidais para síntese, obtendo pontos quânticos em menor escala, mas com menor dispersão de tamanhos (SATTLER, 2010).

Em 1982, as primeiras sínteses coloidais de pontos quânticos de CdS-ZnS foram descritas por Alfassi *et al.* usando técnicas químicas (ALFASSI; BAHNEMANN; HENGLER, 1982). No mesmo ano, Ekimov *et al.* sintetizaram nanocristais de CdTe e CdSe crescidos em matrizes de vidro utilizando precursores metálicos e calcogenetos, mas sem controlar o tamanho das partículas (EKIMOV; ONUSHCHENKO, 1982). Buscando novas metodologias de síntese, Steigewald *et al.* publicaram em 1988 a síntese em micelas de pontos quânticos revestidos por grupos fenílicos (STEIGERWALD *et al.*, 1988).

Na década de 90, Murray *et al.* fizeram um grande avanço no processo de síntese de pontos quânticos propondo a utilização de organometálicos na obtenção de CdS, CdSe e CdTe. O método consiste em injetar de forma rápida os precursores organometálicos (como dimetilcadmio e bis(trimetilsilil)selênio) em solventes básicos TOP/TOPO em altas temperaturas (300°C), resultando em nanocristais altamente monodispersos, partículas com tamanhos de 2 a 12 nm e rendimentos quânticos de 80% relacionados a Rodamina B (MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993).

O método organometálico foi aprimorado por Peng *et al.* que investigaram a influência dos íons nos precursores de cadmio, como o óxido de cádmio, acetato de cádmio, cloreto de cádmio e sulfato de cádmio, concluindo que a solubilidade de ânions de ácidos fortes impossibilitam os processos (PENG; PENG, 2001). Posteriormente, propuseram a utilização de solventes não coordenantes (como 1-octadeceno) e outros estabilizantes (como octadecilamina e dodecilamina) em sínteses de CdSe (QU; PENG; PENG, 2001).

Há outros métodos orgânicos para síntese de PQs em que os precursores calcogenados (selênio e telúrio) são obtidos da reação dos mesmos em forma pó com o agente redutor KBH<sub>4</sub>

em temperatura ambiente e solventes muito básicos como etilenodiamina e piridina, obtendo PQs com vários precursores (Bi, Cd, Sn e Zn) e baixa dispersão, com tamanhos de 4 a 6 nm (SANTOS; FONTES, 2008).

Em 1993, Rajh *et al.* sintetizaram nanocristais de CdTe em solução aquosa de forma controlável. O método consiste em produzir quimicamente o gás teluridreto ( $H_2Te$ ) e reagí-lo com NaOH formando NaHTe, que por sua vez, é adicionado sob atmosfera de argônio na solução de íons de cádmio em presença de hexametafosfato e 3-mercaptop-1,2-propanodiol formando os nanocristais (RAJH; MICIC; NOZIK, 1993).

Em 1996, Rogach *et al.* obtiveram nanocristais de CdTe estáveis e de alta qualidade, comparáveis aos métodos organometálicos. Foram utilizados como estabilizantes o 2-mercaptop-ethanol e 1-tioglicerol. O artigo compara diferentes condições de síntese, como concentrações dos precursores, diferentes estabilizantes e temperaturas, de forma que se obtenha maior estabilidade das partículas (ROGACH *et al.*, 1996).

Em 2002 um método de síntese para nanocristais de CdTe mais simples e com menos etapas foi proposto por Gaponik *et al.*. O método consiste em borbulhar o gás  $H_2Te$  na solução contendo o precursor de cádmio e o estabilizante, que em seguida é aquecida e tem-se a formação das nanopartículas (GAPONIK *et al.*, 2002). O método é esquematizado na Figura 17. Controlável e reproduzível, o método foi posteriormente aplicado em síntese de PQs de ZnSe substituindo o precursor calcogenado por gás  $H_2Se$  (SHAVEL; GAPONIK; EYCHMÜLLER, 2004).

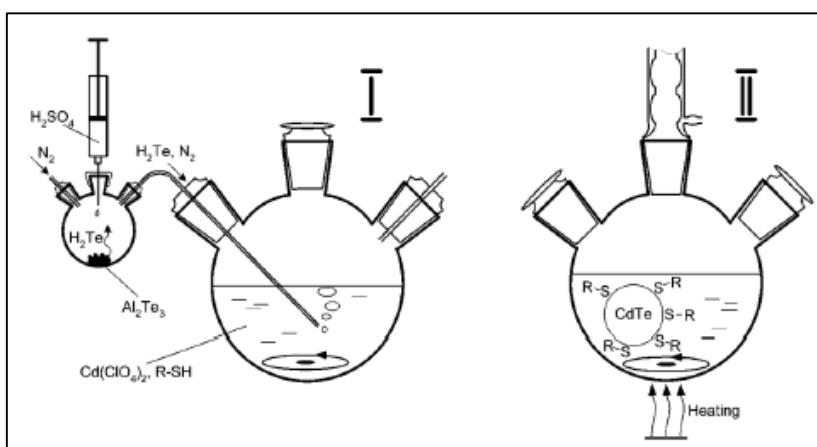


Figura 17. Método de borbulhamento de  $H_2Te$  [32].

Métodos eletroquímicos também foram utilizados para síntese de PQs. Conhecidas as propriedades termodinâmicas dos compostos calcogenados utilizados como precursores, os

referidos calcogênios (ou mesmo seus compostos) podem ser reduzidos por via eletroquímica gerando H<sub>2</sub>Te, H<sub>2</sub>Se ou H<sub>2</sub>S em meio aquoso (BOUROUSHIAN, 2010).

Os primeiros pontos quânticos produzidos em meio aquoso por método eletroquímico foram de semicondutores de HgTe, através da redução de telúrio em meio ácido e reação do gás H<sub>2</sub>Te com a solução aquosa com precursor metálico (HgClO<sub>4</sub>) e diversos estabilizantes em temperatura ambiente que é submetida, posteriormente ao tratamento térmico (KOVALENKO et al., 2006).

Recentemente, PQs de CdSe também foram sintetizados em meio aquoso de forma similar a anterior. O método consiste em primeiramente produzir um eletrodo (catodo) que contenha o Se misturado a grafite em condições específicas (temperatura de 270°C e pressão de 0,1 mbar). Em seguida a redução do eletrodo em meio ácido gera o precursor H<sub>2</sub>Se, que borbulhado na solução de Cd<sup>2+</sup> e estabilizante reage e com o aquecimento forma as nanopartículas (como esquematizado na Figura 18) (LI; ZHAO; TIAN, 2013).

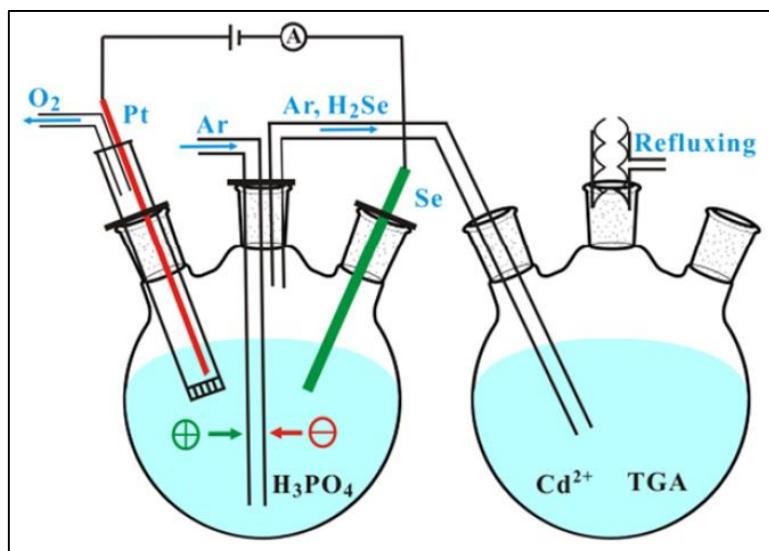


Figura 18. Método eletroquímico para geração de CdSe (LI; ZHAO; TIAN, 2013).

Recentemente, Navarro *et al.* descreveram um método eletroquímico de síntese de pontos quânticos de CdTe e CdSe. No método é reduzido em célula convencional o pó de Te (ou Se) em solução de NaOH, formando Na<sub>2</sub>Te (ou Na<sub>2</sub>Se) e posteriormente é injetada uma solução com Cd<sup>2+</sup> e TGA (ácido tioglicólico; estabilizante). Após o tratamento térmico, as partículas apresentam pouca dispersão e rendimentos quânticos de 49 e 66% para CdTe e CdSe, respectivamente (FREITAS et al., 2014).

#### 1.4. Célula de Cavidade

As metodologias de síntese têm buscado desenvolver novos processos que sejam mais eficientes, com menor impacto ambiental, diminuição da quantidade de solventes orgânicos (e substâncias tóxicas) e eliminação do uso de agentes redutores ou oxidantes. A célula de cavidade surge nesse contexto para tentar ampliar as metodologias e aplicações de técnicas da síntese eletroquímica orgânica.

Uma célula dividida com três eletrodos foi desenvolvida e utilizada como uma nova metodologia para a reação de Reformatsky (método de síntese muito utilizada na adição direta de enolatos de zinco a aldeídos, cetonas e iminas pela injeção de zinco em ésteres ou cetonas  $\alpha$ -halogenados), importante precursora em vários acoplamentos organometálicos. Empregando lã de grafite (fibra de carbono) como eletrodo de trabalho (que lhe confere maior área superficial), os experimentos demonstraram de forma inédita a reação de Reformatsky realizada por um mecanismo radicalar em célula eletroquímica sob condições aquosas e livre de metais (AREIAS et al., 2003).

A célula eletroquímica de cavidade (Figura 19) foi desenvolvida pela colaboração entre o Laboratório de Eletrossíntese Orgânica (do DQF-UFPE) e o Institut des Chimie et Matériaux Paris Est (ICMPE da Universidade Paris-Est Créteil Val de Marne). Ela é composta por um invólucro de vidro acoplado em uma base de Teflon® que possui uma cavidade onde é compactado o grafite em pó utilizado como eletrodo de trabalho, e sobre ele é colocado um filtro (papel ou vidro poroso) para a separação entre a matriz de grafite (compartimento catódico) e o eletrólito de suporte. São colocados o eletrólito e os eletrodos que são conectados e o sistema é ligado.

A aplicação da célula de cavidade na reação de Reformatsky demonstrou que esse sistema pode ser usado para melhorar sistemas eletroquímicos, sendo necessária uma quantidade dez vezes menor de solvente orgânico, e ainda foi possível otimizar o rendimento da reação através da variação dos parâmetros experimentais (AREIAS et al., 2008).

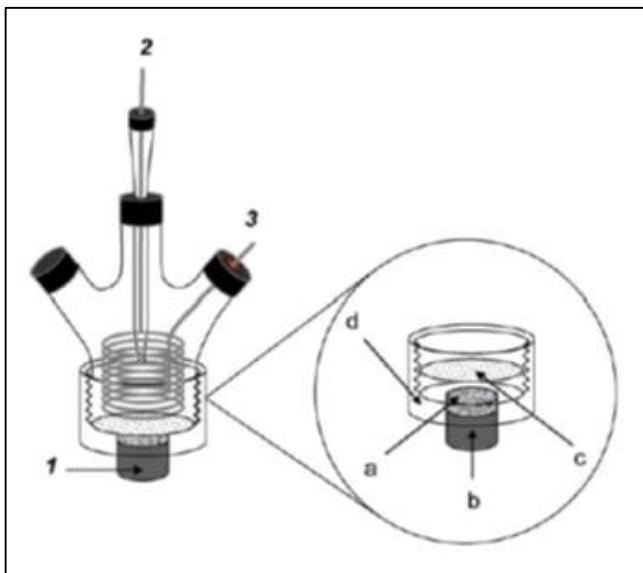


Figura 19. Célula de cavidade [37], onde 1 é o eletrodo de trabalho, 2 é o eletrodo de referência, 3 é o contra eletrodo. Na ampliação da cavidade **a** é a matriz de grafite, **b** é barra de grafite utilizada como contato, **c** é o filtro de papel e **d** é a base de teflon®.

Essa célula também foi utilizada para estudos de acoplamento eletroquímico de haletos de benzila, mostrando que tal procedimento (escolhidos os parâmetros como potencial elétrico, catalisador e o grupo de saída) resulta em uma dimerização muito seletiva ou ocorrência de adição à carbonila. Um procedimento simples que dispensa o uso de solventes orgânicos, trabalhando com materiais tradicionais na eletrossíntese no eletrodo auxiliar. E ainda resultou em progressos no entendimento do mecanismo de redução de haletos de benzila (DE SOUZA et al., 2010).

A célula de cavidade seguiu sendo aplicada na alilação eletroquímica de aldeídos em meio aquoso, livre de solvente orgânico e sem uso de atmosfera inerte ou agitação. Os resultados foram similares aos métodos convencionais que usam organometálicos, como é o caso das reações do tipo Barbier para aldeídos aromáticos (DE SOUZA et al., 2011).

Estudos posteriores em célula de cavidade aplicada na reação de Reformatsky em  $\alpha$ -halocetonas e benzaldeído sem uso de solventes orgânicos revelaram a influência dos produtos com a razão entre os reagentes. Percebeu-se que o acoplamento tende a não acontecer em procedimento eletroquímico quando se trata de aril substituídos terciários e brometos secundários. E também foi comprovado que o tipo de eletrodo e suas propriedades de adsorção de espécies orgânicas como grupos fenil (em grafite) afetam os mecanismos e intermediários do processo. (DE SOUZA et al., 2013a) A célula de cavidade também foi utilizada para inversão da regiosseletividade na prenilação eletroquímica de benzaldeído, de acordo com as alterações

nos parâmetros, usando diversos halogenetos e fazendo mudanças na matriz de grafite. Feito em eletrólito aquoso, os resultados comparam-se com as metodologias orgânicas (DE SOUZA et al., 2013b).

Neste trabalho será realizado o estudo de um método eletroquímico para uso da célula de cavidade na síntese de pontos quânticos de CdTe estabilizados por AMP (ácido mercaptopropiônico). O método é simples por envolver poucas etapas (preparação do eletrodo, eletrólise e tratamento térmico), eficiente e livre de agentes redutores; produzindo nanopartículas de baixa dispersividade, grande faixa de comprimento de onda de emissão e boa cristalinidade. O método pode ser expandido para outros sistemas como CdSe e CdS alterando-se o precursor calcogenado.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos Gerais

Desenvolver uma metodologia limpa, eficiente, reproduzível, prática e rápida para obtenção de pontos quânticos em meio aquoso utilizando processo eletroquímico com célula cavidade, caracterizar e analisar suas propriedades.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Reduzir telúrio para obter o telureto em solução aquosa utilizando a célula de cavidade.
- Sintetizar em única etapa em meio aquoso, PQs de telureto de cádmio passivados por ácido mercaptopropiônico e cysteamina por via eletroquímica em célula de cavidade.
- Caracterizar os PQs a partir de espectrofotometria de absorção e emissão, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios-x e potencial zeta.
- Avaliar o tamanho e concentração de partículas através da espectrofotometria de absorção e difratometria de raios-x.
- Analisar a qualidade e dispersão de tamanho dos pontos quânticos através da espectrofotometria de emissão e rendimento quântico.
- Realizar o crescimento das partículas relacionando-o ao aquecimento da solução.
- Estudar a velocidade de formação, eficiência da corrente e estabilidade dos pontos quânticos através da variação da intensidade de corrente no processo de eletrossíntese.
- Otimizar as propriedades dos pontos quânticos variando a proporção entre os precursores e estabilizante.

### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

O desenvolvimento da metodologia de síntese dos pontos quânticos (PQs) ocorreu em duas etapas. Inicialmente a célula de cavidade foi utilizada para reduzir por via eletroquímica o telúrio em pó em meio aquoso. Em seguida foram sintetizados em única etapa por via eletroquímica PQs de CdTe passivados pelo ácido mercaptopropiônico (AMP) em célula de cavidade. Também foi realizada a caracterização óptica e estrutural dos PQs e a otimização da velocidade de reação e proporção.

#### **3.1. Reagentes**

Os reagentes utilizados nas sínteses foram: ácido clorídrico (HCl, 37%, F. Maia), ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>, 70-72%, Merck), ácido 3-mercaptopropiônico (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S, AMP, >99%, Aldrich), cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>, 99.999%, Aldrich), grafite em pó (<20 microns, Aldrich), hidrocloreto de cisteamina (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NS·HCl, CYS, ≥98%, Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, 97%, F. Maia), telúrio em pó (Te, 99.8%, 200 mesh, Aldrich),

#### **3.2. Equipamentos**

Na preparação de soluções e substratos, foi usado o sonicador modelo 1510R-DTH da Branson e balança analítica de cinco casas decimais modelo 92SM-202A-DR da Precisa.

Nos experimentos eletroquímicos em célula de cavidade, para fornecimento de energia utilizou-se um potenciómetro/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab) controlado por computador com o software General Purpose Electrochemical System (GPES) versão 4.9 (Eco Chemie) usando o método de galvanometria (corrente constante).

Em medidas de espectrofotometria de absorção utilizou-se o espectrofotômetro modelo Cary 50/Varian UV-Vis (lâmpada de xenônio).

Nas medidas de fotoluminescência utilizou-se o espectrofotômetro Jobin Yvon Fluorolog-H (lâmpada de deutério).

O potencial zeta ( $\zeta$ ) foi determinado em um Zetasizer Nano ZS90 (Malvern).

Para medidas de difração de raios-X utilizou-se o difratômetro Bruker modelo D8 Advance com uma fonte do tipo CuK $\alpha$ .

Para análise do tamanho das partículas sintetizadas, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução modelo JEOL JEM 3010 operando em 300 kV.

### 3.3. Metodologias

#### 3.3.1. Célula de Cavidade

As reações de síntese ocorreram na célula de cavidade esquematizada na Figura 20.

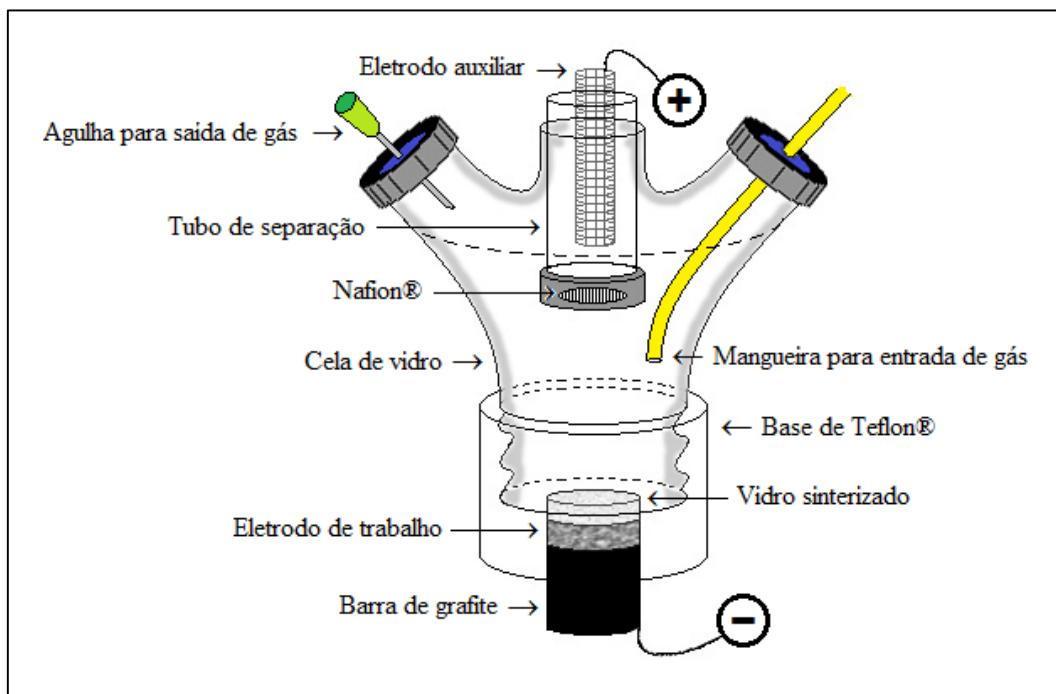


Figura 20. Esquema da Célula de Cavidade adaptada para síntese de PQs, onde o eletrodo auxiliar utilizado foi uma grade de aço inox, e o eletrodo de trabalho foi o grafite em pó.

### 3.3.2. Preparação da Célula de Cavidade

Em todos os experimentos, a preparação e montagem da célula de cavidade utilizada seguiram os passos subsequentes:

- a)** O contato de grafite foi envolvido com Teflon® e colocado na base da célula deixando uma cavidade de aproximadamente sete milímetros de profundidade.

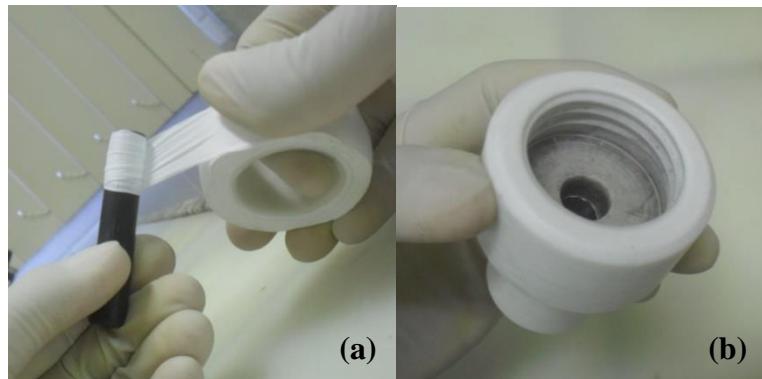


Figura 21. Vedaçāo (a) e encaixe da barra de grafite na cavidade (b).

- b)** O vidro sinterizado foi posto sob forte fluxo de água da torneira, depois lavado em água destilada e sonicado por 5 minutos em solução de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

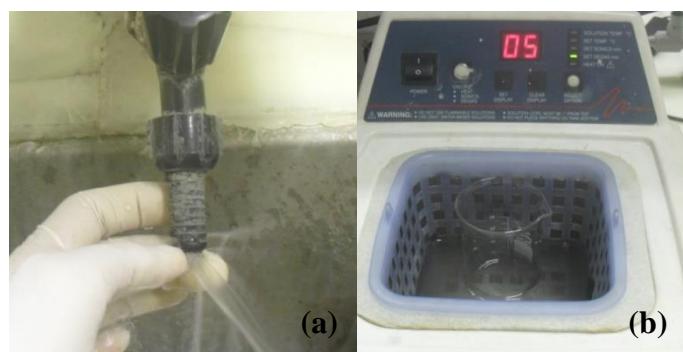


Figura 22. Lavagem do vidro sinterizado (a) e sonicação do mesmo (b).

- c)** A massa do telúrio em pó foi pesada junto com o grafite em pó em um pequeno tubo de ensaio e os dois foram misturados intensamente.
- d)** A mistura de telúrio e grafite foi transferida para a cavidade e prensada com o peso de um objeto de 2,5 kg de massa por 10 minutos.



Figura 23. Transferência da mistura para a cavidade (a) e prensagem (b).

- e) Após o tempo de prensagem a lateral do vidro sinterizado foi envolvida com fita Teflon® e o mesmo encaixado na cavidade ainda úmido (solução NaOH).

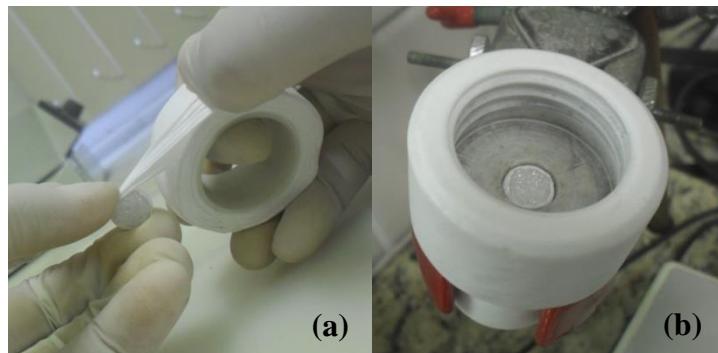


Figura 24. Vedação do vidro sinterizado (a) e encaixe na cavidade (b).

- f) O tubo de separação foi envolvido com Teflon® na área de contato, recebeu o eletrodo auxiliar (grade de aço inox) e foi encaixado na cela de vidro, que em seguida foi rosqueada na base de Teflon®, e então, os contatos foram conectados ao potenciostato.
- g) 30 mL da solução principal foi preparada (de acordo com a metodologia utilizada) e transferia para a cela de vidro e 10 mL de solução de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> foi colocado no compartimento do contra-eletrodo (tubo de separação).
- h) O sistema foi tampado e borbulhou-se gás argônio na solução do compartimento central da célula por 5 minutos.

### *3.3.3. Redução Eletroquímica do Telúrio*

A redução do telúrio ocorreu em célula eletroquímica de cavidade, de acordo com a Figura 20, cuja preparação e montagem se fez seguindo o item 3.3.2. Foram pesados 6,5 mg de telúrio em pó e 58,5 mg de grafite em pó (eletrodo de trabalho) e como solução principal 30 mL de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

A redução ocorreu utilizando-se o potenciómetro operando em modo de corrente constante com intensidade de corrente igual a -20 mA, onde o eletrodo de trabalho (catodo) foi conectado ao polo negativo do aparelho e o eletrodo auxiliar (anodo) ao polo positivo. O tempo de reação (eletrólise) foi de 600 segundos.

Foram analisadas as espécies resultantes da redução durante e após a reação de redução através de medidas de espectrofotometria de absorção na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm fazendo-se uso de sonda mergulhada dentro da solução presente na célula.

### *3.3.4. Eletrossíntese dos PQs*

Os PQs foram sintetizados em célula eletroquímica de cavidade (Figura 20), sua preparação e montagem se fez seguindo o item 3.3.2. Na mistura da cavidade utilizou-se 6,5 mg (0,05 mmol) de telúrio em pó e 58,5 mg de grafite em pó.

Para preparar a solução principal, pesou-se 18,7 mg (0,1 mmol) de cloreto de cadmio, colocou-se em 30 mL de solução de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> em um bêquer, adicionou-se 22,2 µL (0,25 mmol) de AMP com pipeta automática e então a solução foi sonicada por 5 minutos e depois essa solução foi transferida para a célula. O potenciómetro forneceu para a reação uma corrente constante de -30 mA por 600 segundos.

Após a reação, a solução de PQs foi transferida para recipiente de vidro que foi fechado, rotulado e armazenado na geladeira por uma semana. Passado esse tempo, 1 mL da solução foi diluído com 1 mL de água destilada, colocado em cubeta apropriada e foram feitas as caracterizações ópticas através das espectrofotometrias de absorção e emissão (excitadas em 365 nm) com a varredura da faixa do espectro com comprimento de onda de 200 até 800 nm.

### 3.3.5. Crescimento das Partículas

O crescimento das partículas, ou tratamento térmico, consistiu na transferência solução de PQs para balão aquecido em refluxo com temperatura aproximada de 90°C em atmosfera de argônio como mostra a figura 25.

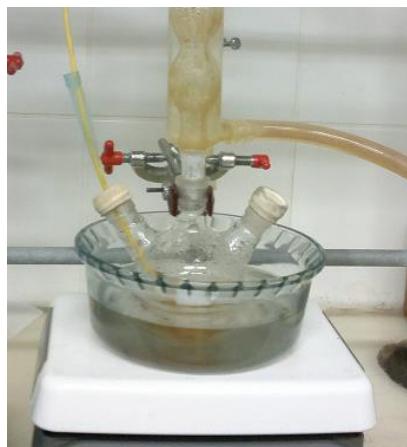


Figura 25. Tratamento térmico.

Foram coletadas seis alíquotas com seringa de vidro e agulha de aço inox nos tempos: 0, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos.

Com estas alíquotas foram realizadas medidas de espectrofotometria de absorção e emissão com as amostras concentradas, e também delas, foram obtidos os valores de rendimento quântico. As alíquotas foram diluídas 1/200 para apresentarem absorbância menor que 0,05 (no comprimento de onda de excitação de 355 nm) e foram feitas novamente as medidas de espectrofotometria de emissão. Ao mesmo tempo foi preparada uma amostra do padrão de fluorescência (rodamina 6G) para exibir valor menor que 0,05 na absorbância de seu comprimento de onda de excitação padrão ( $\lambda_{exc}=488$ ) e foram realizadas as medidas de emissão. Para cálculo dessas medidas foi utilizado na excitação de todas as amostras o comprimento de onda de 355 nm.

### 3.3.6. Estudo de Intensidade da Corrente

Neste estudo foram realizadas seis reações de eletrossíntese de PQs (item 3.3.4) com diferentes intensidades de corrente elétrica e tempo de reação segundo a tabela 2 abaixo:

Tabela 2. Determinação da corrente constante a ser utilizada nos experimentos de síntese de PQs com célula de cavidade.

<b>Entrada</b>	<b>Corrente i/ mA</b>	<b>Tempo reação/ s</b>
1	5	3600
2	10	2000
3	20	1000

Após a reação, foi realizado o procedimento para crescimento das partículas (item 3.3.6) e após as soluções ficarem uma semana guardadas na geladeira, foram coletadas amostras diluídas 1:1 com água destilada e colocadas em cubetas adequadas, as quais foram analisadas através de espectrofotometria de absorção e emissão na faixa de 200 a 800nm.

### 3.3.7. Estudo de Proporção

O estudo de proporção foi realizado em três etapas, onde primeiramente através de um planejamento com quatro ensaios foram estudadas as condições das reações de eletrossíntese de PQs (item 3.3.4) mantendo-se a quantidade de telúrio ( $\text{Te}^0$ ) fixa (6,5 mg), variando-se as quantidades de cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e AMP com relação ao telúrio, nas proporções apresentadas na tabela 3:

Tabela 3. Estudo do efeito da proporção na preparação de PQs em célula de cavidade.

Experimento	$\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^0$	$\text{AMP}/\text{Te}^0$
<b>1</b>	2	5
<b>2</b>	2	10
<b>3</b>	4	5
<b>4</b>	4	10

Em seguida, fez-se um único experimento com a reação na condição de um mol de Te para 4 mols de cadmio e 8 mols de AMP para avaliar um ponto específico. E por fim fez-se um novo planejamento com quatro experimentos e um ponto central similar ao anterior para analisar as condições acerca da proporção mais estável e com menor dispersão, variando as quantidades de cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e AMP com relação ao telúrio, nas proporções apresentadas na tabela 4:

Tabela 4. Segundo estudo do efeito da proporção na preparação de PQs.

Experimento	$\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^0$	$\text{AMP}/\text{Te}^0$
<b>1</b>	1,5	4
<b>2</b>	1,5	6
<b>3</b>	2	5
<b>4</b>	2,5	4
<b>5</b>	2,5	6

Após a síntese, foi realizado o aquecimento das soluções para o crescimento das partículas (item 3.3.6) e depois de uma semana guardadas na geladeira, as amostras diluídas 1:1 com água destilada, foram colocadas em cubetas adequadas e analisadas através da espectrofotometria de absorção e emissão.

### 3.3.8. Mudança do estabilizante

Realizou-se a troca do estabilizante AMP por Cysteamina (CYS) e foram sintetizados os PQs ( $\text{CdTe/CdS-CYS}$ ) em célula eletroquímica de cavidade (Figura 20) seguindo a preparação e montagem de igual maneira ao item 3.3.2., onde foi usada a proporção de “1:5:12” (para Te:Cd:CYS) (RIBEIRO et al., 2013).

Na mistura da cavidade utilizou-se 6,5 mg de telúrio em pó e 58,5 mg de grafite em pó. Para preparar a solução principal, pesou-se 46,75 mg de cloreto de cadmio, colocou-se em 30 mL de solução de  $\text{NaClO}_4$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  (feita misturando-se 15 ml de  $\text{NaOH}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  e 15 ml de  $\text{HClO}_4$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ) em um bêquer, adicionou-se 69 de CYS e foi corrigido o pH para valor próximo de 5,5 gotejando-se  $\text{HClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . O potenciómetro forneceu para a reação uma corrente constante de -30 mA de intensidade por 600 segundos.

Após a reação, a solução de PQs passou pelo tratamento térmico para crescimento das partículas (item 3.3.5) e foram retiradas 4 alíquotas nos tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos. Passada uma semana fez-se as caracterizações óticas (espectrofotometria de absorção e emissão) diluindo-se 1 mL de cada alíquota com 1 mL de água destilada, colocando em cubeta apropriada e varrendo a faixa do espectro com comprimentos de onda de 200 até 800 nm.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A célula de cavidade apresentada na Figura 19 foi adaptada para a síntese de PQs, resultando em uma célula eletroquímica similar, que pode ser vista em detalhes na Figura 20. A Figura 26 destaca as três regiões que a compõe: compartimentos anódico, catódico e central.

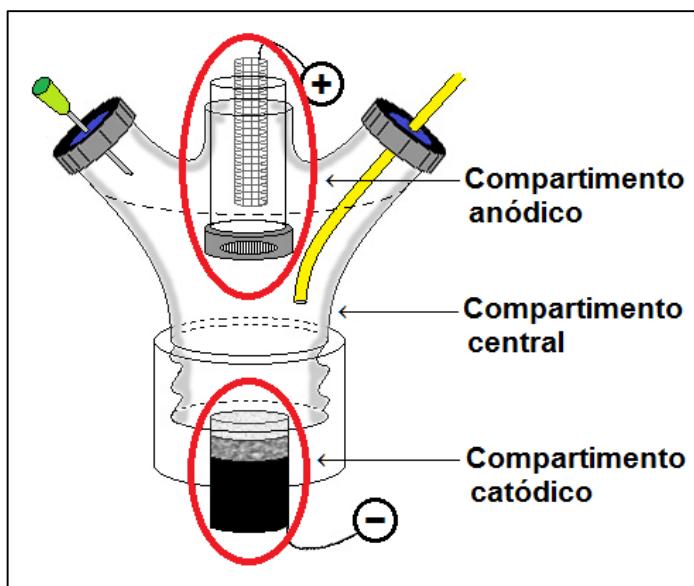


Figura 26. Compartimentos da célula de cavidade para síntese de PQs.

O compartimento catódico (cavidade) é composto pela barra de grafite (condutor elétrico), grafite em pó (eletrodo de trabalho) misturado ao telúrio em pó e o vidro sintetizado (interface que permite a migração de  $\text{Te}^{2+}$  e impede o grafite de vazrar para o compartimento central). O papel de filtro também foi testado como interface, no entanto a formação do CdTe ocorre na região próxima da superfície do catodo (grafite em pó). Isso faz com que o ponto quântico fique adsorvido na superfície do papel (celulose) e impede a sua difusão para o compartimento central. Isso não acontece com o vidro sinterizado.

Na mistura da cavidade ( $\text{C}_{(\text{graf.})} + \text{Te}^0$ ), a porcentagem de grafite em pó foi analisada. Quando foi utilizada uma proporção de 95% de grafite e 5% de telúrio (123,5 mg e 6,5 mg, respectivamente), ocorreu o vazamento do pó de grafite para o compartimento central, como visto na Figura 27.



Figura 27. Eletrólise realizada com excesso de grafite.

Um outro fator que acarreta o vazamento de pó de grafite é o tempo excessivo de eletrólise. Neste caso, o excesso de carga passada durante a eletrólise leva à redução da água na superfície do cátodo, fazendo com que ocorra a geração de gás hidrogênio que arrasta o pó da mistura catódica para cima da placa sinterizada. Para evitar esse vazamento, o tempo de síntese precisou ser estudado e fixado entre 100% e 180% da carga teórica de redução do Te<sup>0</sup> presente no cátodo de pó de grafite. Além disso, a massa do pó de grafite foi reduzida para 58,5 mg (90%), mantendo-se a massa de telúrio em 6,5 mg (10%), o que não acarretou variação na área do eletrodo.

Essas alterações foram suficientes para conter o vazamento de grafite sem a necessidade de realizar modificações nas condições de síntese (superfície de contato com o telúrio).

O compartimento anódico é composto por um tubo de vidro aberto, tampado na extremidade inferior com uma membrana Nafion® (que permite a troca catiônica entre esse e o compartimento central), e o ânodo de aço inox. O compartimento anódico é necessário para separar o ânodo da solução do compartimento central, uma vez que íons hidróxido são oxidados gerando gás oxigênio, o qual pode oxidar o precursor (Te<sup>2-</sup>) dos PQs sintetizados.

O compartimento central funciona como uma ponte salina, contém o eletrólito de suporte (NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>), o precursor metálico CdCl<sub>2</sub> e o estabilizante (AMP). Os íons Te<sup>2-</sup> gerados no compartimento catódico (cavidade com grafite em pó) são expulsos por repulsão eletrostática e migram para o compartimento central formando os PQs após o fim do processo de eletrossíntese.

#### **4.1. Redução do Telúrio**

No compartimento catódico, polo negativo, (Figura 26) o grafite em barra conduz a corrente elétrica ao grafite em pó que por sua vez reduz o telúrio disperso, formando o telureto (Te<sup>2-</sup>) de acordo com a Eq. 8. O telureto formado migra em direção ao compartimento central

devido ao fenômeno de repulsão eletrostática. Durante o processo de migração pode ocorrer reação de comproporcionamento entre o íon  $Te^{2-}$  e o  $Te^0$ , formando o íon ditelureto ( $Te_2^{2-}$ ) como mostra a Eq. 9:



Os íons teluretos e diteluretos formados migram para a solução principal passando pelos poros do vidro sintetizado. O movimento dos íons a partir da cavidade deve ocorrer de acordo com a figura 28:

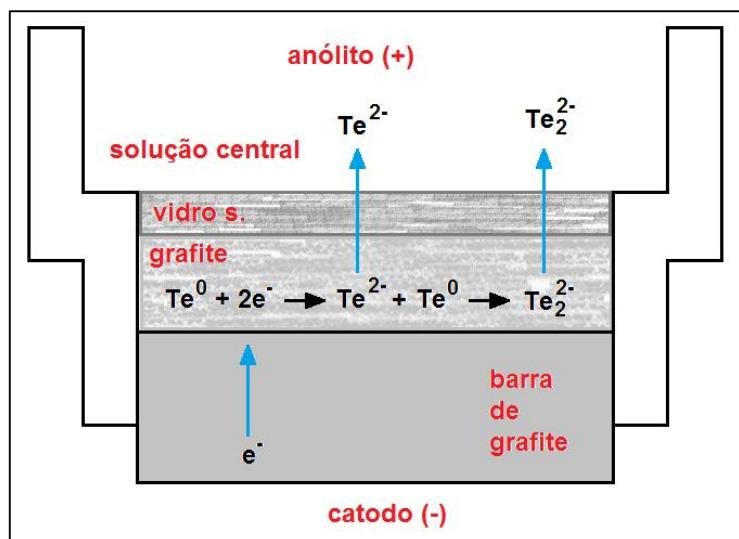
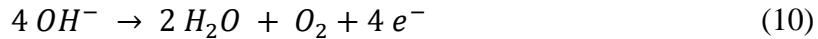


Figura 28. Eletrorredução do  $Te^0$  em célula de cavidade.

Na superfície de contato do grafite em pó com a solução aquosa pode ocorrer formação de hidrogênio ao mesmo tempo em que ocorre a redução do telúrio. Então o resultado da redução no compartimento catódico é uma mistura de telureto, ditelureto e gás hidrogênio (em menor proporção; Eq. 11). Os teluretos e diteluretos são muito tendentes à oxidação quando há oxigênio dissolvido, mas em atmosfera de argônio permanecem estáveis por tempo suficiente para reagirem ou serem analisados.

Simultaneamente, no compartimento anódico, polo positivo (figura 26), o eletrodo de aço inox recebe elétrons da solução, onde a hidroxila sofre oxidação formando gás oxigênio e água segundo a Eq. 10:



O gás oxigênio não consegue atravessar a membrana de Nafion® que protege as espécies de telúrio da oxidação. O cátion de sódio ( $Na^+$ ) se desloca para a solução principal através da membrana Náfion® para equilibrar as cargas e fechar o circuito.

Um experimento de eletrólise a corrente constante de -20 mA foi realizado utilizando um potenciómetro através do método de potenciometria galvanostática, resultando no gráfico apresentado na Figura 29. Foi possível observar valores do potencial de célula durante o procedimento de redução do telúrio que durou 800 segundos no total.

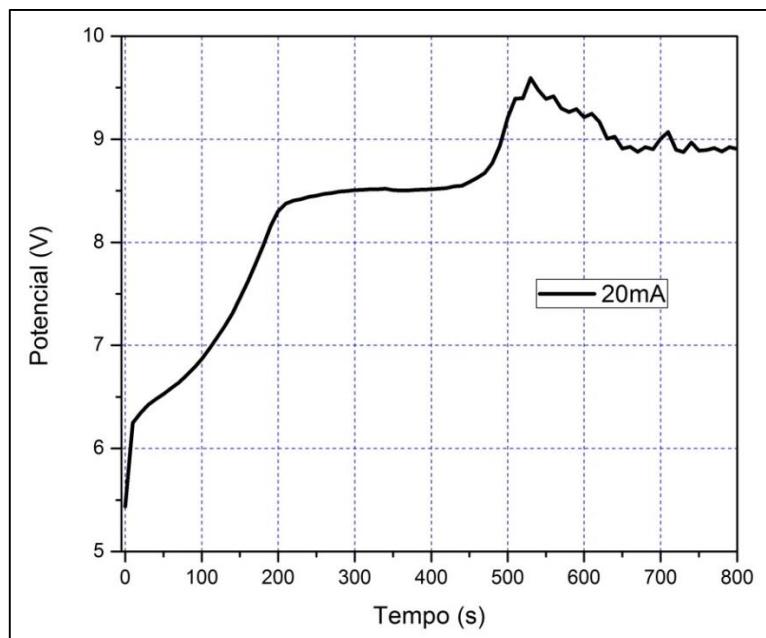
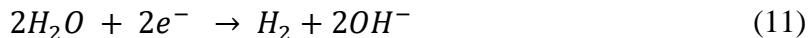


Figura 29. Gráfico de eletrólise para redução do telúrio.

A curva diferencia um pouco da visualizada na figura 2 devido à separação entre as partes da célula e o substrato que se encontra imerso no catodo. O gráfico inicia aumentando o valor do potencial fornecido a célula à medida que aumenta a concentração de teluretos na cavidade até 200 quando os teluretos iniciam o processo de migração para o compartimento central. Podemos observar no gráfico acima uma elevada ascendência no valor do potencial no tempo de 500 segundos, indicando a total redução do telúrio e o fim de sua migração para o compartimento central. Após esse ponto, podemos observar um ruído proveniente da formação de bolhas de gás hidrogênio, verificadas durante o processo, ocasionadas pela redução de água na superfície do grafite em pó na cavidade, segundo a Eq. 11.



Essa redução apresentou uma eficiência de corrente (EC) igual a 98%. Ressalta-se que essa eficiência é calculada sobre o tempo de redução do telúrio que ocorre até 500 segundos, servindo o restante do tempo do processo apenas para estudo do sistema.

O procedimento de redução de telúrio foi analisado por espectrofotometria de absorção. Durante o processo de redução eletroquímica foram observadas as bandas (MYERS, 2007) relativas às espécies  $Te^{2-}$  e  $Te_2^{2-}$  com o decorrer do tempo de eletrólise, devido a migração dessas espécies, Figura 30. Mas não se observou as bandas de  $HTe^-$ , pois o mesmo não é estável no pH da solução.

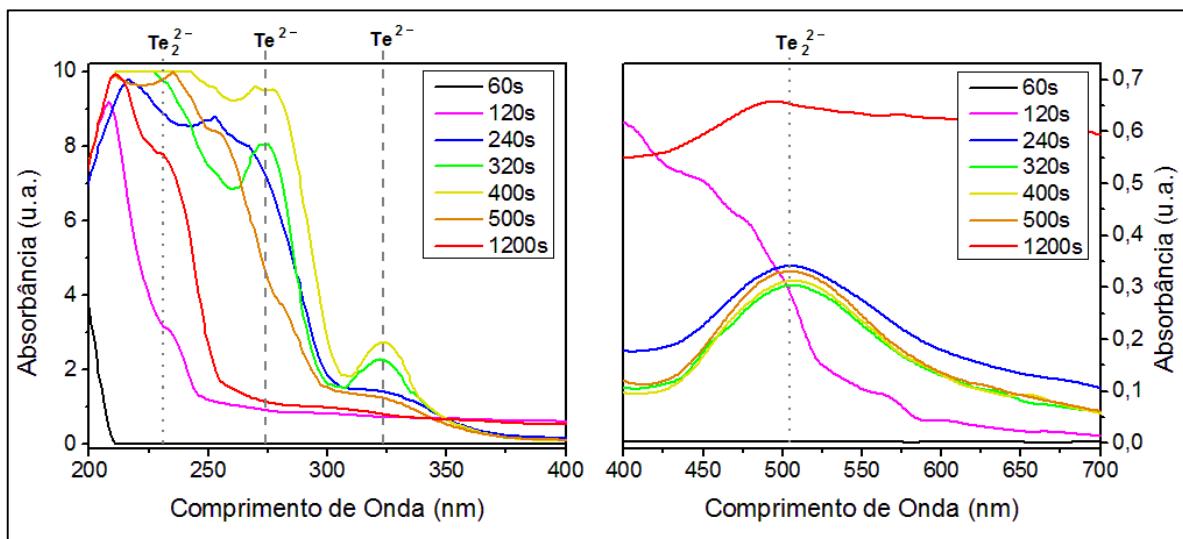


Figura 30. Absorção das espécies de telúrio no decorrer da eletrólise à -20 mA.

O conjunto de gráficos acima mostra a evolução das espécies na solução do compartimento central através do tempo (os espectros foram adquiridos dentro da solução durante o processo por meio de uma sonda do aparelho de espectrofotometria), onde se observa de início (passados 60 segundos de eletrólise; curva de cor preta) que não há ainda nenhuma espécie de telúrio, e tal curva se assemelha ao branco (não mostrado no gráfico).

Passados 120 segundos (rosa) observa-se o surgimento das bandas do ditelureto (linhas indicadas como pontilhado vertical). Em 240 segundos (azul) acrescentam-se na absorção as bandas do telureto (tracejado vertical). Em 320 e 400 segundos as concentrações do telureto estão bastante acentuadas, picos das bandas bem delineadas no gráfico (verde e amarelo). As concentrações dessas duas espécies aumentam com o passar do tempo, até o fim da eletrólise.

em 500 segundos (laranja) quando começam a diminuir (observa-se essa diminuição de forma menos acentuada durante o processo devido à instabilidade das espécies que se oxidam facilmente). A partir de 500s segundos as bandas das duas espécies diminuem gradualmente até 1200 segundos (700 segundos após o consumo do Te<sup>0</sup>; 400 segundos após o corte de energia) ao mesmo tempo em que a curva de absorção se eleva em todo o gráfico para valores acima de 0,5 (unidade arbitrária, u.a.) quando a solução apresenta uma coloração escura e turva (indicação de material precipitado). Esse último fenômeno acontece em decorrência da oxidação das espécies com o passar do tempo, formando telúrio neutro e seus óxidos [44].

#### **4.2. Síntese de Pontos Quânticos**

A metodologia de célula eletroquímica de cavidade foi minuciosamente estudada e adaptada para aplicação na síntese de PQs e como resultado foi proposto o procedimento experimental visto no item 3.3.2. No procedimento é importante ressaltar que não pode haver vazamentos, para evitar perdas de substâncias e entradas de ar que podem ocasionar reações de degradação dos PQs e por isso é usado Teflon® na união das partes.

Não deve haver gases no interior do vidro sinterizado, pois causa resistência elétrica no sistema e bruscas diminuições no valor da corrente (*overload* de potencial), descontrole das condições, obstáculos à passagem das espécies reduzidas de telúrio e sua oxidação, justificando a etapa de passagem de água pelo mesmo antes da reação (ou imersão em água destilada) e lavagem para evitar qualquer sujeira ou resíduo de reações anteriores.

A síntese de PQs (item 3.3.4) aconteceu sob condições similares ao procedimento de redução de telúrio (item 3.3.3), valendo-se do potenciómetro como fonte de energia operando no modo de potentiometria galvanostática com uma corrente constante de intensidade igual a -30 mA, aplicada na célula durante 600 segundos.

As espécies reduzidas de telúrio (Te<sup>2-</sup> e Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>) migram para o compartimento central onde já estão presentes o precursor metálico (Cd<sup>2+</sup>) e o estabilizante (AMP). O encontro e aumento da concentração dos precursores formam os primeiros núcleos de CdTe-CdS/AMP na forma coloidal nessa solução aquosa (pH=12), colorindo gradativamente a solução com um tom vermelho tijolo (Figura 31).

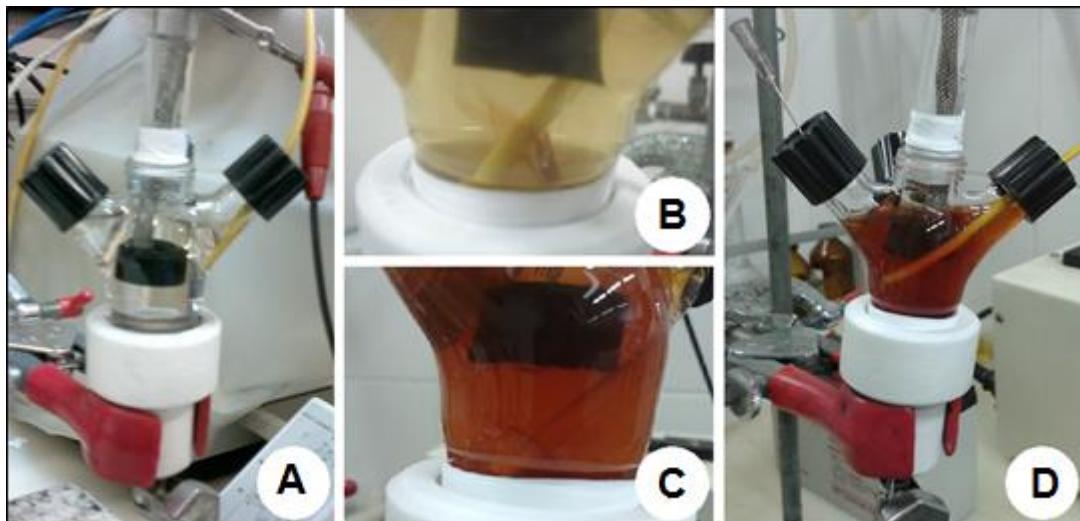


Figura 31. Mudança da aparência da solução durante a eletrólise para síntese dos PQs CdTe/CdS-AMP. A. No início; B. Após 3 min.; C. Após 5 min.; D. Após 10 min.

A Figura 31 mostra o estado da solução central do início ao final da eletrólise no processo de formação dos pontos quânticos de CdTe. Na Figura 31B é interessante notar que é possível observar um material com uma coloração mais escura subindo, na região logo acima do vidro sinterizado, e conclusivamente se trata da ascensão, difusão e reação das espécies de télúrio (reduzido) que estão formando os primeiros núcleos (nucleação) ao reagir com o precursor metálico e o estabilizante. Na Figura 31C também se pode observar esse fenômeno acontecendo no tempo de eletrólise entre dois e cinco minutos.

Os PQs preparados (Figura 32A) ainda não apresentam a propriedade de fotoluminescência (mais especificamente fluorescência), que é pouco visualizada quando passados oito dias guardados em geladeira. Nesse tempo, nota-se o clareamento da solução devido ao processo de envelhecimento das nanopartículas, que diminui a concentração de partículas (e precursores) formando os PQs propriamente ditos (Figura 32B).

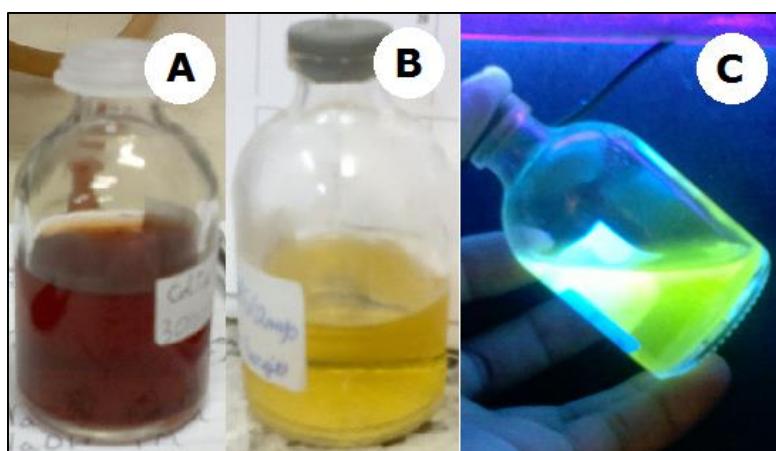


Figura 32. Envelhecimento e fluorescência dos PQs CdTe/CdS-AMP.

Observa-se também que a fluorescência aumenta com o tempo até aproximadamente um mês (Figura 32C), onde a aparência imediatamente após a síntese é mostrada em “A”, passada uma semana em “B” e sua fluorescência em “C” ( $\lambda_{exc}=365\text{nm}$ ). Os PQs dessa metodologia permanecem estáveis e com tal aparência por um período maior que um ano, quando haverá a degradação e precipitação do material na forma de um sólido branco (devido à oxidação do telúrio). Caso a reação não ocorra bem pode haver a precipitação de um sólido de coloração escura (marrom) devido à aglomeração ou nenhuma coloração ser notada devido ao telúrio não reduzir.

A caracterização dessa amostra foi basicamente óptica, onde houve a análise da absorbância e luminescência que resultou no gráfico da Figura 32, composto por dois espectros. Tanto na absorção quanto na emissão, notam-se as curvas características das nanopartículas cristalinas coloidais de CdTe/CdS-AMP, muito semelhantes às da literatura [8]

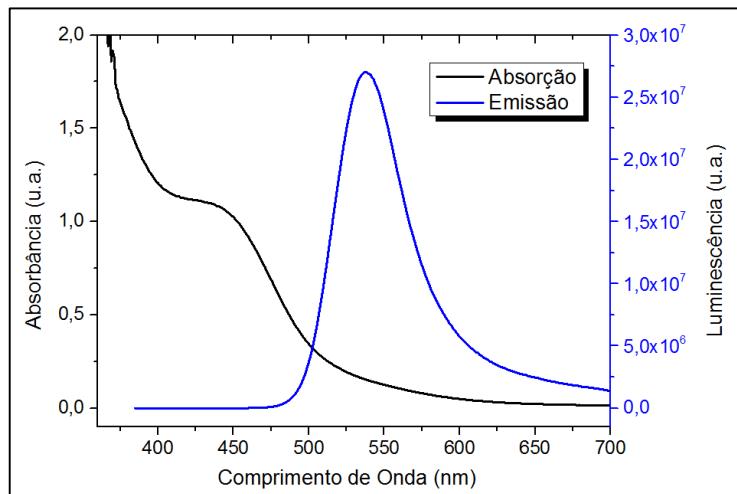


Figura 33. Absorção e emissão dos primeiros PQs de CdTe/CdS-AMP sintetizados em célula de cavidade.

Observa-se na figura acima que a intensidade máxima de luminescência esteja localizada em 538 nm (verde), que a largura a meia altura (FWHM) possua um valor de 56 nm e que a curva não chega ao valor zero de intensidade de luminescência até os 700 nm, indicando defeitos de superfície (*traps*) e aglomerações.

### 4.3. Crescimento das Partículas

Observando-se que a síntese dos PQs de CdTe/CdS-AMP (item 3.3.4) foi bem sucedida, a solução recém preparada foi transferida para um balão de fundo redondo de três saídas para o devido tratamento térmico em sistema de refluxo.

Esse método envolve apenas o aquecimento da solução em temperatura próxima de 90°C em atmosfera de argônio, mas leva a alterações nas propriedades dos coloides como o amadurecimento dos PQs, aumento na estabilidade, diminuição dos defeitos de superfície, aumento na intensidade de fluorescência e no tamanho médio das nanopartículas, alterando assim, a coloração de emissão (desviando para comprimentos de onda maiores).

Foram recolhidas seis alíquotas em tempos de aquecimento iguais a 0, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos, resultando respectivamente da esquerda para a direita, nas amostras vistas na figura 34.



Figura 34. Alíquotas dos PQs de CdTe/CdS-AMP no processo de crescimento das partículas, onde “A” é a aparência das alíquotas em luz ambiente e “B” em luz ultravioleta de 365 nm.

Na Figura 34A observamos a mudança na coloração da solução devido à variação das propriedades das nanopartículas atrelada ao crescimento das partículas e diminuição da concentração. Por outro lado, a última solução do lado direito apresenta turbidez. Enquanto que na Figura 34B percebemos a aparência da emissão das alíquotas, que começa com coloração verde de intensidade muito fraca, aumentando na medida em que varia a cor para amarelo, laranja e diminui ao aproximar da cor vermelha.

As alíquotas foram analisadas por espectrofotometria de absorção e emissão e os gráficos obtidos são mostrados na Figura 35.

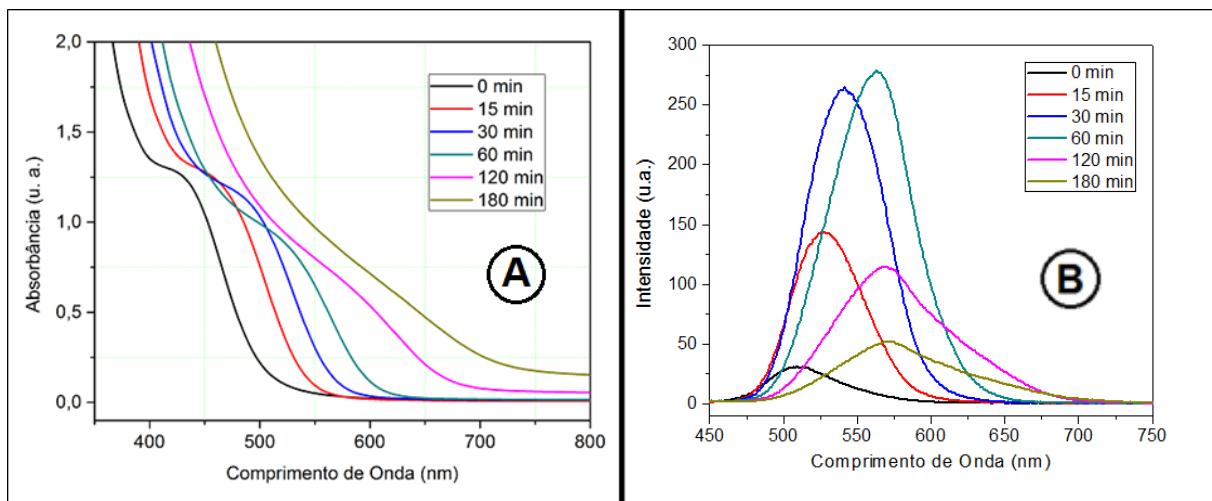


Figura 35. Absorção (A) e emissão (B) das alíquotas dos PQs CdTe/CdS-AMP de acordo com o tempo de aquecimento da amostra inicial de PQ.

Observa-se no espectro de absorção da figura acima que ocorre o deslocamento para a direita do “ombro” característico dessas nanopartículas e que sua concentração (relacionada à absorbância nesse ombro) aumenta até 15 minutos de aquecimento devido à formação dos pontos quânticos (englobando os precursores ainda em solução), ocorrendo a diminuição da concentração de precursores de CdTe para formação dos coloides. Após 15 minutos, ocorre a redução da absorbância do ombro à medida que o mesmo se desloca, indicando o crescimento das partículas e diminuição da concentração das mesmas (devido ao processo de coalescência).

Nos espectros de emissão da Figura 34B notamos o deslocamento do  $\lambda_{\text{max}}$  da fluorescência e o aumento da sua intensidade com o aumento do tempo, até atingir o valor máximo em uma hora. A partir daí a intensidade diminui gradativamente, ocorrendo a precipitação que causa a descontinuação do processo.

A Tabela 5 exibe os valores de algumas propriedades como o deslocamento do comprimento de onda máximo de intensidade de fluorescência ( $\lambda_{\text{em}}$ ) que caracteriza a cor de fluorescência, a intensidade relativa desse máximo e a largura em meia altura (FWHM; que está relacionada à dispersão de tamanhos das partículas) dos espectros de emissão das alíquotas que foram tratadas termicamente.

Tabela 5. Propriedades dos gráficos de emissão das alíquotas para crescimento dos PQs CdTe/CdS-AMP.

Propriedade\Tempo	0 min	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min
$\lambda_{em}$ (nm)	509	528	541	563	569	571
Intensidade relativa (u.a.)	30	141	260	275	113	51
FWHM (nm)	58	58	63	67	88	93

Analisando a Tabela 5, podemos afirmar que o melhor tempo de aquecimento para obtenção das melhores propriedades de fluorescência dos PQs sintetizados por essa metodologia está próximo de uma hora por causa da maior intensidade relativa de fluorescência e um pouco antes desse tempo, devido a menor largura em meia altura, que corresponde à emissão de cor amarela (como a quarta alíquota da Figura 34B).

A partir dos espectros de absorção foram estimados os tamanhos médios das nanopartículas e a concentração das mesmas através da equação descrita por *Yu et al.*, 2003, (YU et al., 2003), e então foi montado um gráfico do diâmetro da partícula *vs.* tempo de aquecimento, que pode ser visto na Figura 36.

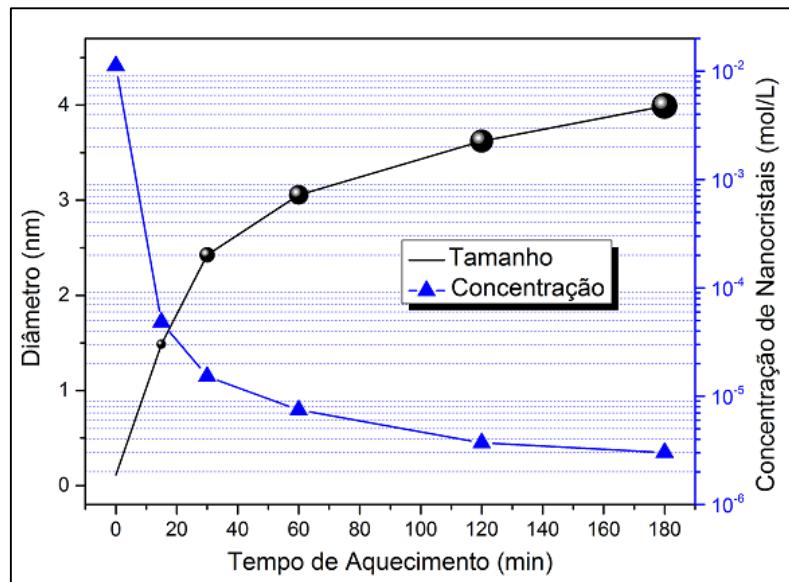


Figura 36. Evolução temporal do tamanho médio calculado das nanopartículas de CdTe/CdS-AMP.

Essa figura mostra graficamente a evolução das partículas dos PQs para cada alíquota, onde o diâmentro de seu tamanho aumenta, e consequentemente, a concentração de partículas

diminui (em escala logarítmica) durante o tratamento térmico, devido à coalescência das partículas. Observa-se que sem aquecimento (0 min.) as partículas de CdTe estão se formando, basicamente na forma de precursores e poucos núcleos, e por isso apresentam tamanho médio quase nulo (0,1 nm) para a equação de estimativa dos tamanhos (*Yu et al, 2003*). Enquanto que no fim do processo apresentam 4 nm de diâmetro e concentração de  $3 \times 10^{-6}$  mol/L de partículas.

Segundo Brouwer, 2011, (BROUWER, 2011), as medidas de absorção e emissão das alíquotas diluídas (foram realizadas e utilizadas para cálculo do rendimento quântico ( $\Phi$ ) dessas amostras em comparação com o padrão de rodamina 6G, cujo rendimento quântico em etanol é de 94%. Os cálculos de  $\Phi$  podem ser realizados através da Eq. 13 (GRABOLLE et al., 2009). As amostras apresentaram rendimentos quânticos de 5,7%, 7,3%, 11,0%, 7,0%, 2,9% e 1,3% para as alíquotas com 0, 15, 30, 60 e 120 minutos respectivamente.

$$\Phi = \Phi_P * \frac{I}{I_P} * \frac{(1 - 10^{A_P(\lambda_{exc})})}{(1 - 10^A(\lambda_{exc}))} * \frac{\eta^2}{\eta_P^2} \quad [13]$$

onde  $\Phi$  e  $\Phi_P$  são os valores dos rendimentos quânticos da amostra e do padrão respectivamente,  $I$  e  $I_P$  são os valores de integração da intensidade de emissão com relação ao comprimento de onda,  $A$  e  $A_P$  são os valores das absorbâncias no comprimento de onda de excitação, e  $\eta$  e  $\eta_P$  são os índices de refração dos meios (água e etanol).

#### **4.4. Estudo de Intensidade da Corrente**

Para aperfeiçoar o funcionamento do processo de eletrossíntese buscando melhor eficiência, economia de energia, menor tempo de reação e também melhores propriedades óticas dos PQs, foi estudada a intensidade de corrente fornecida à célula para eletrossíntese dos pontos quânticos (segundo o item 3.3.6).

Para esse estudo foram realizadas três ensaios de sínteses de PQs com as intensidades de corrente citadas no item 3.3.6 (-5, -10 e -20 mA) e obtiveram-se os gráficos mostrados na Figura 37, que exibem a evolução do potencial durante as eletrólises.

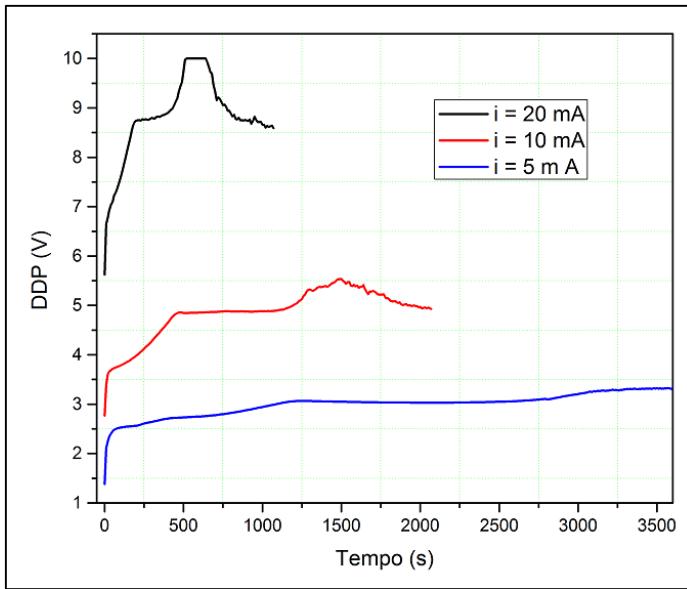


Figura 37. Variação do potencial de célula para diferentes intensidades de corrente na síntese eletroquímica dos PQs CdTe/CdS-AMP.

Nas curvas da figura acima se percebe as características do processo galvanostático. Observamos que a redução total do telúrio acontece antes do fim do tempo proposto (nos pontos de elevada inclinação). A partir desses dados calculamos também a eficiência de corrente no processo, de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades da eletrossíntese dos PQs CdTe/CdS-AMP em diferentes intensidades de correntes.

Intensidade de corrente (mA)	Carga teórica ( $Q_t$ )	Tempo de redução do $\text{Te}^0$ (s)	Carga experimental ( $Q_{exp}$ )	Eficiência de corrente (%)
-5	9,83	3070	15.35	64
-10	9,83	1280	12.8	77
-20	9,83	500	10	98

A partir dos dados da Tabela 6 percebe-se claramente que a melhor intensidade para realizar a preparação dos PQs de CdTe, levando em consideração a eficiência e o tempo de reação, é utilizando correntes acima de -20 mA. Nota-se uma tendência, onde o aumento da intensidade da corrente fornece melhor eficiência e menor tempo de duração da eletrólise. Considerando as limitações do instrumento (potenciómetro/galvanostato) e também a evolução de gás hidrogênio na interface do catodo de grafite em pó e da solução aquosa, durante o

processo de eletrólise, adotou-se -30 mA (limite máximo) para as sínteses subsequentes (cuja eficiência medida posteriormente foi de 98%).

O valor da eficiência (menor que 100%) evidencia que uma redução secundária acontece simultaneamente à redução do telúrio. Conclusivamente, apenas 2% da corrente se perdem gerando gás hidrogênio (Eq. 11) na interface entre o eletrodo de grafite em pó e o solvente ( $H_2O$ ).

Os PQs foram aquecidos para avaliar o crescimento das partículas nas diferentes condições de síntese e caracterizar suas propriedades óticas. Foram retiradas alíquotas nos tempos 0, 30, 60 e 120 minutos. Essas alíquotas (resultantes das intensidades -5, -10 e -20 mA) foram então analisadas por espectrofotometria e como resultado é mostrada a Figura 38 com os respectivos espectros de absorção (A, B, C) e emissão (D, E, F).

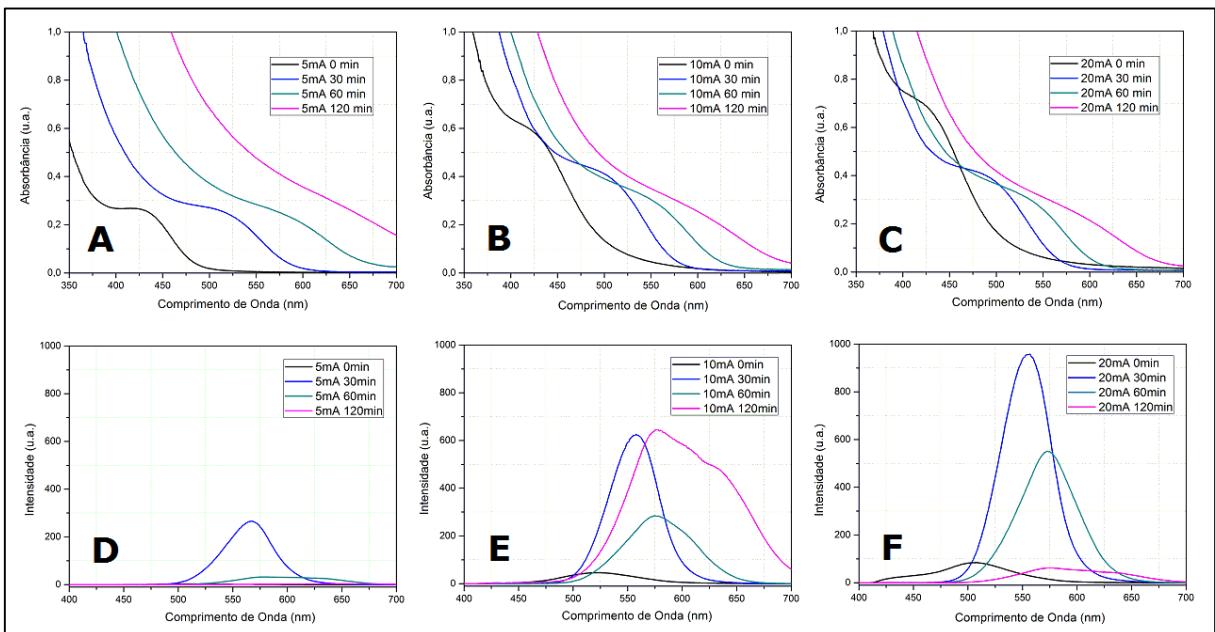


Figura 38. Espectros de absorção (A, B, C) e emissão (D, E, F) para caracterização e análise das amostras dos PQs CdTe/CdS-AMP obtidas nas eletrólises realizadas a  $i = -5, -10$  e  $-20$  mA, e aquecidas a 0, 30, 60 e 120 min.

A curva E (-10 mA e 120 min.) foi ampliada mudando-se a abertura da fenda de excitação do instrumento, pois havia uma baixa relação sinal/ruído em sua fluorescência.

Nos gráficos de absorção da figura acima nota-se um comportamento similar para as alíquotas das três intensidades, comum dos pontos quânticos. Mas é interessante notar que a intensidade do  $\lambda_{\max}$  da absorbância das alíquotas obtidas sem aquecimento (0 min.) aumentam na medida em que aumenta a intensidade da corrente. Isso pode ser explicado pelo fato de que a maior intensidade de corrente gera uma maior taxa de migração de precursores de íons  $Te^{2-}$ .

para a solução central a partir da cavidade. Essa maior concentração de precursores melhora a nucleação das nanopartículas de CdTe, que se formam mais rapidamente.

De mesma forma os espectros de emissão das alíquotas aquecidas 0, 30 e 60 minutos apontam um favorecimento da intensidade de fluorescência com o aumento da intensidade de corrente, que é devido a melhor nucleação que depende da concentração de precursores e produz uma menor quantidade de defeitos nos coloides.

#### 4.5. Estudo de Proporção

Foi realizado um estudo (item 3.3.7) para aperfeiçoar algumas propriedades dos PQs, como a dispersão de tamanhos das nanopartículas e estabilidade dos coloides, analisando a aparência das soluções, a emissão, o crescimento das partículas (deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão) e a largura em meia altura da intensidade de emissão.

Foram realizadas as reações em quatro condições de proporção entre os precursores e estabilizante (Te:Cd:AMP), segundo o planejamento da Tabela 3. As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade e  $i = -30$  mA. De cada reação foram colhidas cinco alíquotas, referentes aos tempos 0, 15, 30, 60 e 120 minutos de aquecimento (de acordo com o item 3.3.5).

Na Figura 39 observam-se as aparências das amostras nas vinte condições resultantes, que foram ordenadas e fotografadas, onde estão escritas as proporções na parte inferior de suas cinco alíquotas em ordem crescente de tempo de aquecimento.

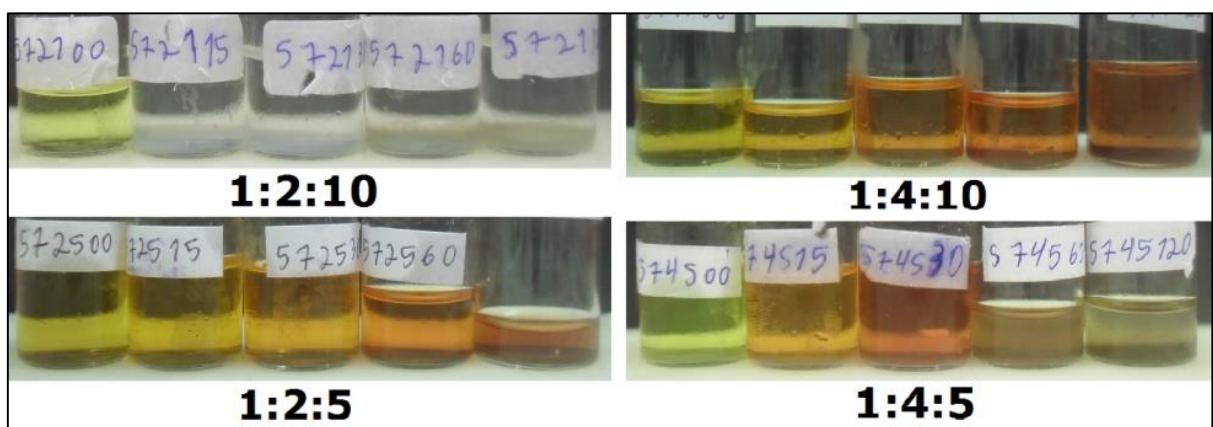


Figura 39. Amostras de PQs CdTe/CdS-AMP em quatro diferentes proporções (Te:Cd:AMP) e ordem crescente de tempo de aquecimento (esquerda para direita):  $t = 0, 15, 30, 60$  e  $120$  minutos de aquecimento. As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade e  $i = -30$  mA.

Observa-se de imediato que as reações da proporção 1:2:10 precipitaram e degradaram quando aquecidas, como mostra a figura nas quatro últimas alíquotas (15, 30, 60 e 120 minutos de aquecimento). Isso provavelmente se deve ao excesso de estabilizante na solução que retira os cátions de cádmio dos nanocristais, o que desestabiliza a casca de CdS possivelmente formada na superfície dos PQs de CdTe e expõe os núcleos dos coloides quando aquecidos, formando um precipitado branco no fundo da solução. Nas outras proporções tudo está visualmente bem, exceto as duas últimas alíquotas (60 e 120 min) da proporção 1:4:5 que estão turvas, devido a precipitação por aglomeração das partículas por falta de estabilizante.

Na Figura 40 foi observada a fluorescência das amostras em luz ultravioleta (UV) (comprimento de onda de 365 nm). Aqui também estão descritas as proporções abaixo de suas alíquotas, que estão em ordem crescente de tempo de tratamento térmico.

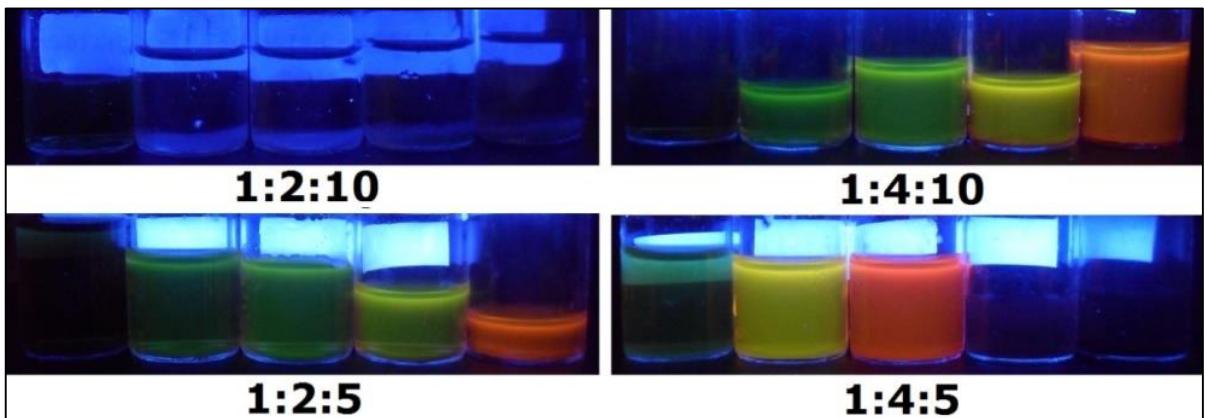


Figura 40. Emissão dos PQs CdTe/CdS-AMP nas quatro proporções em luz UV (365 nm) e ordem crescente de tempo de aquecimento (esquerda para direita):  $t = 0, 15, 30, 60$  e  $120$  minutos de aquecimento. As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade e  $i = -30$  mA.

Como era esperado, as amostras da proporção 1:2:10 (15, 30, 60 e 120 min) precipitadas e degradadas não são nanopartículas coloidais. As respectivas amostras das proporções 1:2:5, 1:4:10 e 1:4:5 apresentaram fluorescência com cores bem visíveis, sendo que nesta última proporção as duas últimas alíquotas (60 e 120 min) turvas não possuem fluorescência, devido a grande quantidade de defeitos (*traps*).

Para aprofundar a discussão, foram feitas as medidas de espectrofotometria de absorção e emissão das alíquotas mostradas na Figura 41, exceto da proporção 1:2:10 que não exibiu estabilidade satisfatória precipitando com poucos dias de síntese.

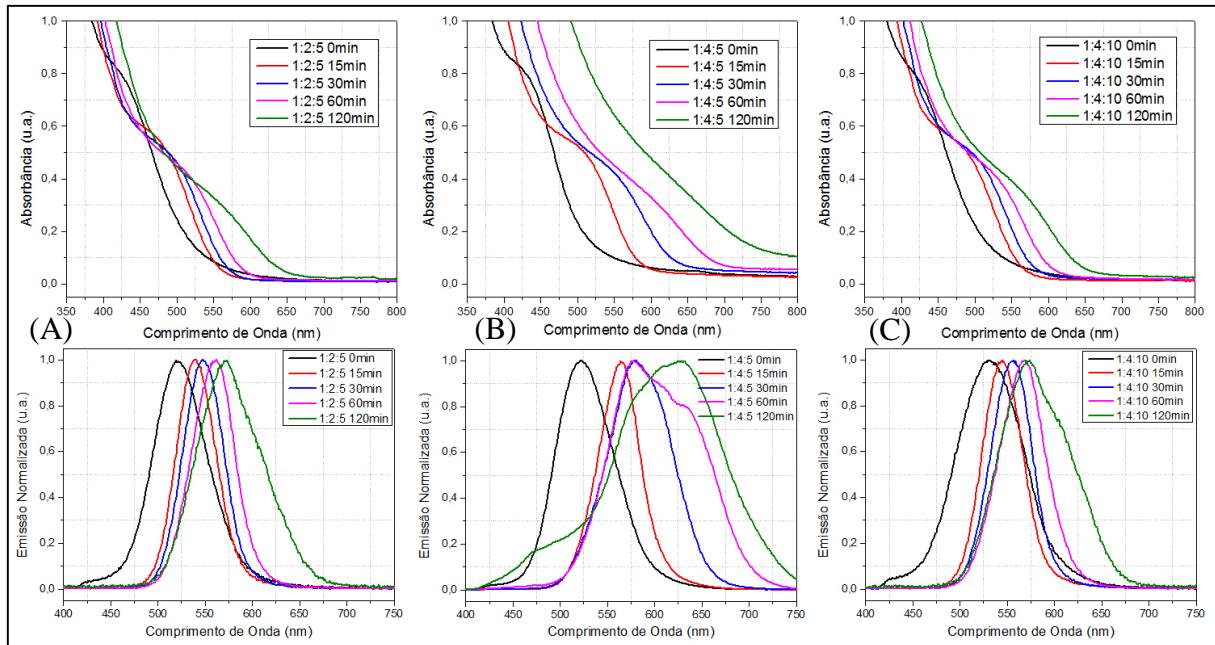


Figura 41. Espectros de absorção e emissão (normalizados) dos PQs CdTe/CdS-AMP nas proporções estáveis estudadas: (A) 1:2:5, (B) 1:4:5 e (C) 1:4:10. As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade e  $i = -30$  mA.

No conjunto de gráficos da figura acima, é possível reconhecer algumas semelhanças do perfil da curva e comprimentos de onda de absorção entre as amostras das três proporções nas alíquotas iniciais (sem aquecimento). Essa semelhança se deve em parte ao tamanho e quantidade de semicondutor CdTe no núcleo do coloide, pois a quantidade de telúrio limita o tamanho e quantidade dos núcleos (caroços) à dimensões semelhantes nas diferentes proporções estudadas.

Diferentemente, os gráficos de emissão (figura 41B) da proporção 1:4:5 se destacam por apresentarem o maior desvio das intensidades de emissão, atingindo maiores comprimentos de onda máximos de emissão (627 nm), no entanto formam aglomerados a partir de meia hora de aquecimento. Com a baixa estabilidade as partículas nessa proporção, precipitam alguns dias após sua síntese.

A partir desses experimentos conclui-se que a estabilidade dos coloides nessas condições não pode ser avaliada quantitativamente, mas sim qualitativamente. As variações nas concentrações de cádmio e AMP indica que a estabilidade está fortemente ligada às condições de síntese. Quando as proporções de cadmio e AMP aumentam simultaneamente, não há variação brusca nas propriedades óticas do nanocristais. Entretanto quando se altera a proporção entre cadmio e AMP ocorre uma diminuição na estabilidade das mesmas. A partir desse estudo de proporção foi possível concluir que a razão entre cadmio e AMP que produz PQs de CdTe/CdS-AMP de melhor qualidade ótica é 2:5.

Para uma melhor avaliação dos dados resolveu-se então, transcrever algumas características desses gráficos de emissão para a Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades dos espectro de emissão (normalizados) dos PQs CdTe/CdS-AMP nas proporções estáveis estudadas: (A) 1:2:5, (B) 1:4:5 e (C) 1:4:10. As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade e  $i = -30$  mA.

Proporção 1:2:5			Proporção 1:4:5		Proporção 1:4:10	
Tempo (min)	$\lambda_{em}$ (nm)	FWHM (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	FWHM (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	FWHM (nm)
0	522	66	522	72	530	82
15	539	48	564	51	545	49
30	548	50	579	80	556	51
60	561	53	577	119	568	57
120	571	80	627	130	573	86

A partir da Tabela 7, percebeu-se que os comprimentos de onda máximos de emissão (maior crescimento) e as larguras de emissão das proporções com mais cádmio foram maiores (maior dispersão). O aumento nas quantidades de cádmio e AMP (ao mesmo tempo) provocou maior dispersão dos tamanhos (maior largura em meia altura). Entre as proporções 1:2:5 e 1:4:10, todos os valores (exceto no início do aquecimento) foram muito próximos, e consequentemente suas propriedades também.

Chegou-se à conclusão que na proporção 1:4:5 o crescimento das partículas foi muito mais acentuado. Mas a partir de certo ponto ocorreu o fenômeno de aglomeração entre partículas, que causou a precipitação do material (instabilidade). E na proporção 1:2:5 houve uma menor dispersão de tamanhos das partículas que nas outras e por isso foi a que apresentou menor dispersão dos tamanhos dos coloides.

Então, especulou-se que aumentando um pouco a quantidade de cádmio e aumentando em menor proporção a quantidade de AMP o tamanho das partículas aumentaria mais rapidamente, seria possível chegar a tamanhos que emitissem em comprimentos de onda mais próximos da cor vermelha ( $\lambda_{em}$  maior). Então foi feita uma nova síntese (mesmas condições de eletrólise) para avaliar esse raciocínio com a proporção 1:4:8. Na figura 42A são mostradas as alíquotas de tempo de aquecimento de 15, 30, 60 e 120 min. e na Figura 42B os seus espectros de emissão.

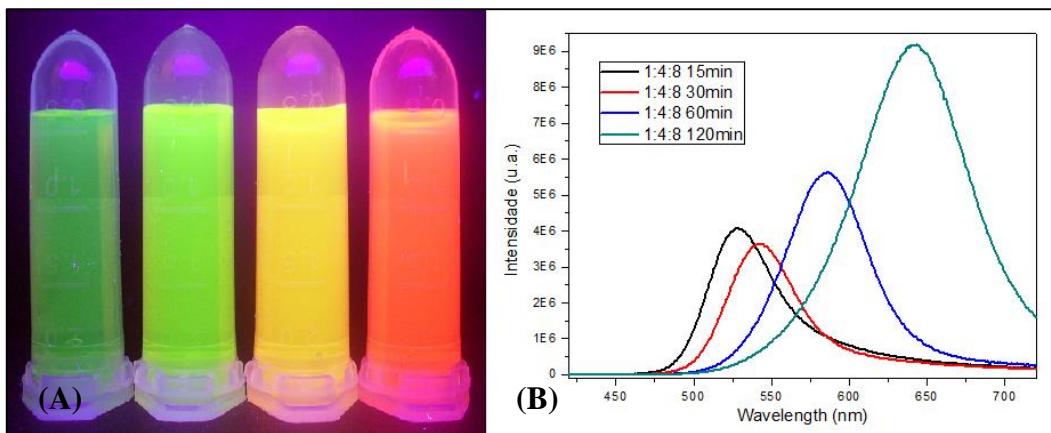


Figura 42. Emissão das alíquotas (A) e respectivos espectros de emissão (B) dos PQs CdTe/CdS-AMP na proporção 1:4:8 (Te:Cd:AMP).

A figura 42 confirmou que os PQs sintetizados com valores próximos dessa proporção demonstraram grande intensidade de fluorescência, emitindo nas cores do verde ao vermelho (amostras com  $\lambda_{em} = 528; 543; 586$  e  $643$  nm) com duas horas de aquecimento e largura em meia altura de  $53$  nm (exceto o espetro da última alíquota (120 min.) com  $85$  nm, o que indica elevada dispersão nos tamanhos dos PQs). Foram estimados (através de cálculos)  $3,6$  nm para o diâmetro médio das partículas da última alíquota (120 min.).

Para finalizar o estudo foi realizado um planejamento de cinco experimentos (item 3.3.7) tomando como ponto central a proporção 1:2:5, utilizando também as proporções 1:1,5:4, 1:1,5:6, 1:2,5:4 e 1:2,5:6; para avaliar as propriedades de dispersão e estabilidade em torno dessas condições. As cinco condições de síntese estão descritas na tabela 4, que expressam as variações das proporções entre as três substâncias constituintes dos pontos quânticos (Te:Cd:AMP).

Como resultado obteve-se a tabela 8, onde são mostradas as relações entre os componentes dos PQs, e os resultados obtidos para a largura em meia altura e o comprimento de onda de emissão máxima para as amostras após uma hora de tratamento térmico.

Tabela 8. Características de emissão dos PQs CdTe/CdS-AMP nas condições em uma hora de aquecimento.

Experimento	Cd/Te	AMP/Te	$\lambda_{em}$	FWHM
<b>1</b>	1,5	4	548	70
<b>2</b>	1,5	6	548	120
<b>3</b>	2	5	561	53
<b>4</b>	2,5	4	575	71

<b>5</b>	2,5	6	568	64
----------	-----	---	-----	----

Para simplificar a interpretação dos resultados nas condições em torno da proporção “1:2:5” (tabela 8, experimento 3) foram analisadas as condições dos experimentos 1, 2, 4 e 5, como descrito na tabela 8.

O aumento da proporção de Cd/Te de 1,5 para 2,5 (experimentos 1 e 4, respectivamente) não causa variação na largura em meia altura (70 nm e 71 nm, respectivamente) quando a proporção do AMP/Te é mantida em 4, mas apresentou um aumento de 27 nm no máximo do  $\lambda_{em}$ . Quando é efetuado o aumento da proporção Cd/Te de 1,5 para 2,5 (experimentos 2 e 5, respectivamente) na proporção de AMP/Te igual a 6, a largura em meia altura diminuiu de 56 nm e  $\lambda_{em}$  apresentou um aumento de 20 nm. Desta forma conclui-se que o aumento da quantidade de cadmio acarreta no aumento do tamanho médio das nanopartículas.

O aumento da proporção de AMP/Te de 4 para 6, mantendo-se a proporção Cd/Te de 1,5 (experimentos 1 e 2, respectivamente), levou ao aumento na largura em meia altura para 50 nm, sem alterar o  $\lambda_{em}$  (548 nm). Nos experimentos 4 e 5, quando a proporção Cd/Te é 2,5, observou-se uma pequena redução no valor da largura em meia altura da banda de emissão (7 nm) e 7 nm no  $\lambda_{em}$ . Desta forma, conclui-se que em concentrações mais baixas cadmio o aumento do AMP causa a polidispersão das nanopartículas e defeitos de superfície.

Considerando como ponto central a proporção 1:2:5 (experimento 3) foram gerados os gráficos da Figura 43, a partir da Tabela 8. Na Figura 43A estão representadas as regiões de comprimento de onda em que há a intensidade máxima de emissão ( $\lambda_{em}$ ), que representa o crescimento das partículas. Na Figura 43B estão representadas as regiões de largura em meia altura (FWHM) que representa a dispersão das partículas.

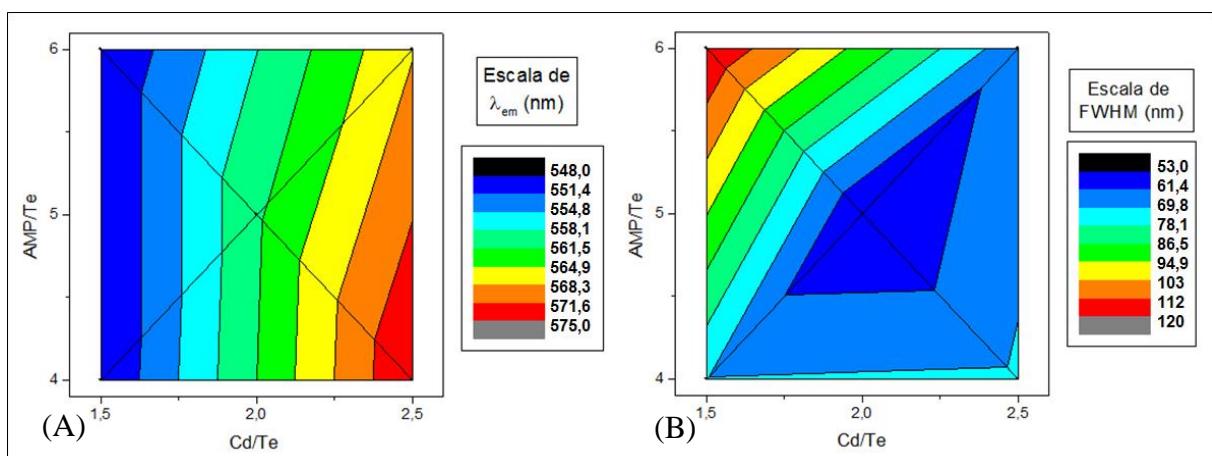


Figura 43. Contornos de  $\lambda_{em}$  (A) e FWHM (B) em uma hora de aquecimento dos PQs CdTe/CdS-AMP nas cinco proporções (1:1,5:4, 1:1,5:6, 1:2:5, 1:2,5:4, 1:2,5:6).

Optou-se por um contorno linear para expressar os gráficos a fim de simplificar o estudo. A Figura 43A mostra que o crescimento das partículas de CdTe se dá de forma mais acentuada quando há maiores concentrações de Cd e menores concentrações de AMP como observado anteriormente. Enquanto que na figura 43B observamos na região de coloração azul (região central) menores valores de FWHM como uma condição experimental para obtenção de nanopartículas com menor dispersão, devido a menores aos valores de FWHM observados. Sendo assim, chegamos à conclusão que a proporção que induz à solução de nanopartículas de CdTe com menor dispersão de tamanhos é a “1:2:5”. Com relação ao crescimento das partículas, a proporção que provocou o maior crescimento foi “1:2,5:4”, enquanto as que provocaram um menor crescimento foram “1:1,5:4” e “1:1,5:6”.

#### **4.6. Caracterização Estrutural**

Além das caracterizações óticas já mostradas, foram feitas também caracterizações estruturais (difração de raios-x, potencial zeta e microscopia eletrônica de transmissão) das amostras com maior estabilidade, menor dispersão e boa fluorescência. Nessas caracterizações foram utilizadas as condições que propiciam a mais rápida nucleação ( $i = -30$  mA), proporção 1:2:5, aquecida para maior maturação dos coloides.

A Figura 44 mostra o espectro de difratometria de raios-X (XRD) para o CdTe-AMP sintetizado, aquecido 30 minutos e depositado em placa de vidro. O padrão de XRD observado é típico de QDs de CdTe com alta cristalinidade, confirmando que a metodologia em questão fornece partículas de alta qualidade. Os valores de  $2\theta$  obtidos foram  $24.03^\circ$ ,  $40.94^\circ$  e  $47.07^\circ$  referentes aos planos (111), (220) e (311) respectivamente, confirmando uma estrutura cúbica tipo blenda de zinco (corpo centrado) que é a estrutura dos PQs na literatura (ZENG et al., 2008).

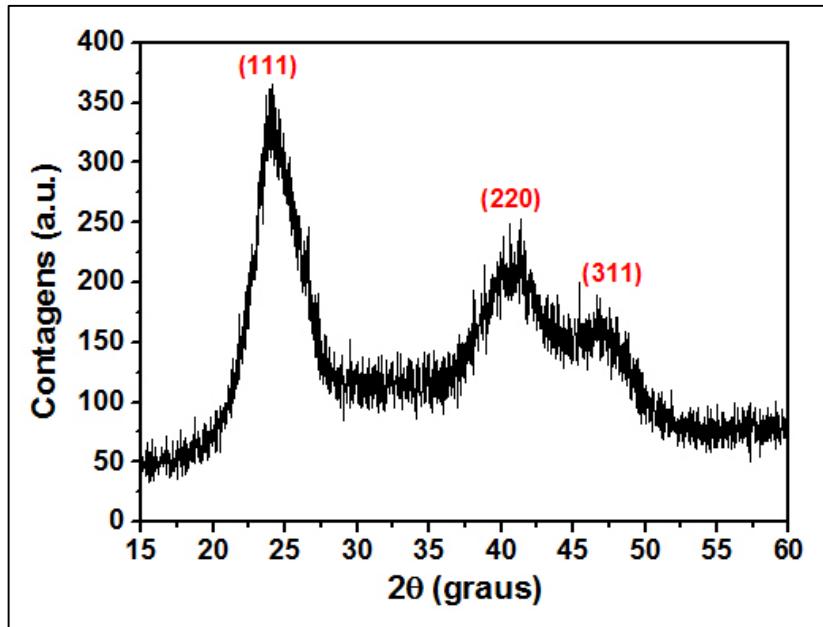


Figura 44. Difratograma de Raios-X da amostra de PQs CdTe/CdS-AMP.

O tamanho médio do cristalito para a amostra de CdTe foi de 2,85 nm, calculado a partir da XRD utilizando a equação de Debye-Scherrer (KUANG et al., 2010) estando de acordo com os valores para diâmetro de partícula calculados pela equação de Yu *et al.*, 2003 (YU et al., 2003).

O potencial zeta ( $\zeta$ ) obtido de uma amostra nessas mesmas condições foi de -30 mV, indicando que o semicondutor de CdTe apresenta em sua superfície o estabilizante AMP carregado negativamente como esperado (NOH et al., 2010).

A morfologia dos PQs de CdTe/CdS-AMP foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com resolução de 300 kV. A solução dos PQs (na proporção mais estável e com duas horas de aquecimento) em suspensão foi misturada com álcool isopropílico e centrifugada, precipitando e esse precipitado sólido foi colocado em placa de vidro e levada para análise.

A Figura 45 mostra áreas escuras que representam o semicondutor do sistema coloidal dessa amostra. São observados cristais de CdTe com tamanhos entre 2 e 7 nm, com muita agregação devido à secagem da solução. Resultando em um tamanho médio de 4,1 nm.

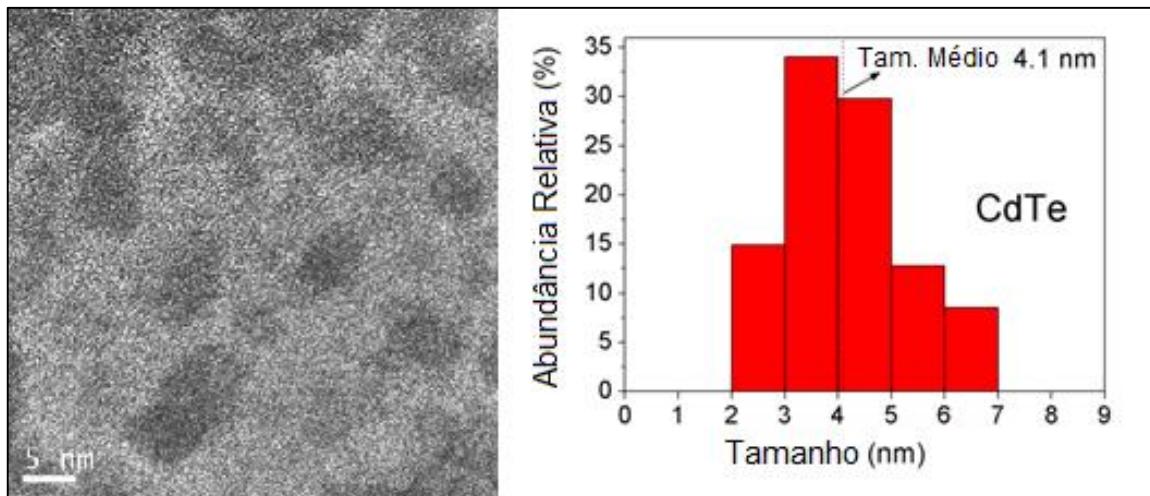


Figura 45. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CdTe/CdS-AMP.

#### 4.7. Mudança do Estabilizante

Os PQs de CdTe também foram sintetizados em presença de cistemamina (CYS) como estabilizante, a fim de testar a desenvoltura do método de eletrossíntese em célula de cavidade. Os PQs CdTe/CdS-CYS foram preparados em célula de cavidade, usando -30 mA de intensidade de corrente durante 500 segundos e aquecimento a 90°C após a síntese, retirando-se 4 alíquotas nos tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos. Trata-se de uma síntese em condições diferentes, onde o pH é próximo de 5,5 (ácido), muito distante dos PQs que contêm AMP (pH=12). A CYS proporciona uma estabilização com a superfície carregada positivamente, devido a seus grupos amônio ( $\text{-NH}_3^+$ ).

De modo similar à síntese de PQs em presença do estabilizante AMP, o telúrio foi reduzido e migrou para a solução central, onde os precursores formaram os primeiros núcleos (nucleação), colorindo a solução com um tom alaranjado. O tratamento térmico permitiu o crescimento e maturação das nanopartículas de CdTe/CdS-CYS formando a solução coloidal. Foram realizadas as análises e caracterizações ópticas de absorção e emissão, resultando nos gráficos da Figura 46 que exibem as curvas de absorbância e intensidade de emissão normalizada.

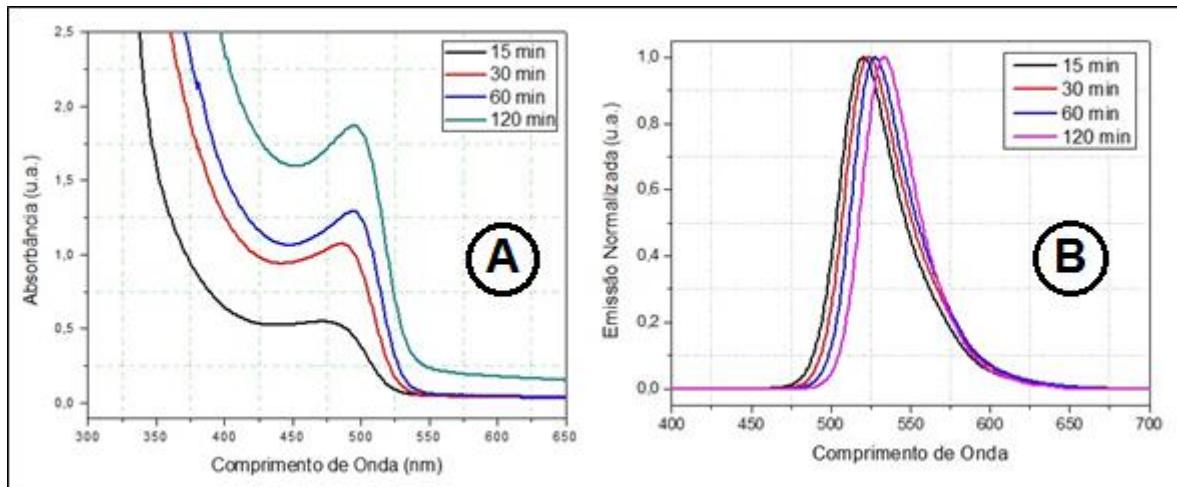


Figura 46. Absorbância (A) e emissão (B) normalizadas dos PQs de CdTe/CdS-CYS.

A Figura 46A mostra os espectros de absorbância característicos desses PQs, onde podemos observar que ocorre o aumento da intensidade no  $\lambda_{\text{max}}$  (ombro) proporcional ao tempo de aquecimento, sem que ocorra o deslocamento batocrômico do comprimento de onda. Isso indica que as nanopartículas de CdTe/CdS-CYS são formadas durante o aquecimento da solução (processo de nucleação) com uma menor sensibilidade relativo ao aumento do tamanho das nanopartículas, sendo observado apenas o aumento da concentração. Uma possível explicação para isso é que o íon  $\text{Te}^{2-}$  sai da cavidade e é estabilizado tanto pelos cátions de  $\text{Cd}^{2+}$  (Eq. 14) como pelos grupos  $\text{NH}_3^+$  da CYS, presentes em maior concentração e, portanto, não cristalizam totalmente com o  $\text{Cd}^{2+}$ , ocorrendo a cristalização durante o processo de aquecimento (ou com o tempo, se a solução não for aquecida). Por isso, observamos o aumento da absorbância sem que ocorra o deslocamento do  $\lambda_{\text{max}}$ . Esse processo não ocorre com o agente estabilizante AMP que possui grupos carboxilato, os quais formam um complexo estabilizante inicial com o  $\text{Cd}^{2+}$  em solução antes da adição do  $\text{Te}^{2-}$  no compartimento intermediário, Eq. 15.



A Figura 46B mostra os espectros de emissão característicos desses PQs. Os valores de largura em meia altura variaram de 44 nm (15 min.) a 40 nm (120 min.) e o deslocamento do  $\lambda_{\text{em}}$  ficou entre 520 nm e 533 nm, que pode ser considerado pequeno em consequência do controle do tamanho das partículas proporcionado pelo agente estabilizante CYS (como descrito acima).

A aparência desses PQs é mostrada na Figura 47, com as alíquotas em ordem de tempo de aquecimento da solução com os coloides, que não exibem precipitados nem turbidez, e apresentam boa fluorescência emitindo na cor verde.



Figura 47. PQs de CdTe/CdS-CYS em luz ambiente (esquerda) e luz UV de 365 nm (direita). Alíquotas de 15, 30, 60 e 120 min.

Almejando uma acentuada mudança na coloração de emissão desses PQs (desvio do  $\lambda_{\text{máx}}$ ) relativa ao tempo de tratamento térmico, foi executada uma nova síntese nas mesmas condições, mas aumentando o tempo de aquecimento para 5 horas. A aparência da síntese obtida foi semelhante e é mostrada na Figura 48.

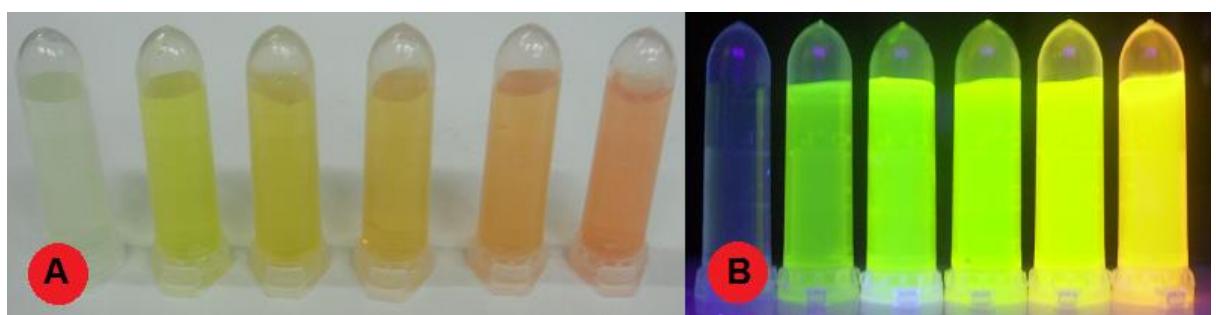


Figura 48. PQs de CdTe/CdS-CYS em luz ambiente (A) e UV de 365 nm (B). Alíquotas de 0, 30, 60, 90, 180 e 300 minutos de aquecimento.

A Figura 48 mostra que o crescimento dos PQs de CdTe estabilizados com CYS acontece eficazmente, mas em velocidade algumas vezes menor que os mesmos nanocristais estabilizados com AMP. Obviamente é necessário um posterior estudo mais aprofundado sobre as condições de síntese desses PQs nessa metodologia, como as proporções entre os precursores, para melhorar suas propriedades.

Os PQs de CdTe/CdS-CYS sintetizados também devem ser caracterizados estruturalmente através de difratometria de raios-X, miscroscopia eletrônica de transmissão, potencial zeta e será determinado o valor de rendimento quântico.

## 5. CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida nesse trabalho apresentou resultados satisfatórios, quando comparados às metodologias já existentes na literatura. O método apresenta preparação simples, baixo custo com reagentes, execução rápida, alta eficiência de corrente (98%) e excelente reproduzibilidade. A redução do telúrio mostrou a geração das espécies telureto ( $\text{Te}^{2-}$ ) e ditelureto ( $\text{Te}_2^{2-}$ ) que foram aplicados satisfatoriamente na produção de PQs de CdTe estabilizados por AMP e CYS. Os diferenciais dessa metodologia são: geração de PQs em única etapa e eliminação de agentes redutores químicos, além de ser um método mais limpo por ser uma via aquosa de método eletroquímico.

Com essa metodologia obtém-se pontos quânticos (núcleo-casca) de CdTe/CdS-AMP que apresentaram tamanho médio de 4,1 nm (entre 2,0 a 7,0 nm para um tratamento térmico de 120 min) com até 11% de rendimento quântico (com relação a rodamina 6G), possuindo boa qualidade em forma cristalina de blenda de zinco (determinada por XRD), boa estabilidade (como mostrou o potencial zeta de -30mV), largura em meia altura de emissão próxima de 50 nm, aumento de tamanho das partículas considerável em duas horas de aquecimento e estabilidade em solução de um ano.

Os PQs de CdTe/CdS-CYS também foram sintetizados com boa intensidade de fluorescência apresentando largura em meia altura de 40 nm que indica baixa dispersão de tamanhos e menor.

Essa metodologia possui enorme potencial para aplicação na preparação de muitos outros tipos de pontos quânticos, em meio aquoso, compostos por outros calcogênios (Te, Se e S), metais e estabilizantes.

## 6. PERSPECTIVAS

Otimizar a síntese de CdTe/CdS-CYS e caracterizar óptica e estruturalmente esses PQs.

Ampliar a metodologia eletroquímica de célula de cavidade para síntese de outros pontos quânticos conhecidos na literatura.

Aperfeiçoar o método para obtenção de nanopartículas mais homogênea e com maior rendimento quântico.

Realizar testes para posterior aplicação dos pontos quânticos sintetizados nessa metodologia em diversas áreas como marcações biológicas e sensores.

Simplificar a metodologia eliminando ainda mais a quantidade de reagentes, substâncias ou partes da montagem.

## REFERÊNCIAS

- ALFASSI, Z.; BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 24, p. 4656–4657, nov. 1982.
- AREIAS, M. C. C. et al. Metal-free electrochemical Reformatsky reaction in water: further evidence for a radical mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 558, p. 125–130, out. 2003.
- AREIAS, M. C. C. et al. A novel electrosynthesis cell with a compressed graphite powder cathode and minimal organic solvent content: Application to the Reformatsky reaction. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6477–6483, set. 2008.
- ATKINS, P. W. et al. **Inorganic Chemistry**. 5. ed. New York: Freeman, 2010.
- BAKKERS, E. **Charge Transfer between Semiconductor Nanocrystals and a Metal**. [s.l.] Universiteit Utrecht, 2000.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley, 2001.
- BOUROUSHIAN, M. **Electrochemistry of Metal Chalcogenides**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles , Methods , and Applications**. Oxford: Bookcraft, 1994.
- BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, 31 jan. 2011.
- BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403, 1984.
- DE SMET, Y. et al. On the Determination of Ostwald Ripening Rates from Dynamic Light Scattering Measurements. **Langmuir**, v. 15, n. 7, p. 2327–2332, mar. 1999.

DE SOUZA, C. A. et al. Electrochemical Reformatsky reaction of  $\alpha$ -haloketones and benzaldehyde on a graphite powder cathode free of organic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 631–634, fev. 2013a.

DE SOUZA, R. F. M. et al. Electrochemical coupling reactions of benzyl halides on a powder cathode and cavity cell. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 1, p. 575–579, dez. 2010.

DE SOUZA, R. F. M. et al. Electrochemical allylation of aldehydes in a solvent-free cavity cell with a graphite powder cathode. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1118, 2011.

DE SOUZA, R. F. M. et al. Inversion of regioselectivity in the electrochemical prenylation of benzaldehyde on a graphite powder cathode. **RSC Advances**, v. 3, n. 18, p. 6526, 2013b.

DHONT, J. K. G. **An Introduction to Dynamics of Colloids**. Amsterdam: Elsevier Science, 2003.

EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals. **Soviet Physical: Semiconductors**, v. 16, p. 775–778, 1982.

FREITAS, D. V. et al. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 3247, 2014.

GAPONIK, N. et al. Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals : An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. **Phys. Chem. B**, p. 7177–7185, 2002.

GRABOLLE, M. et al. Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 15, p. 6285–6294, ago. 2009.

HE, X.; WANG, K.; CHENG, Z. In vivo near-infrared fluorescence imaging of cancer with nanoparticle-based probes. **Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology**, v. 2, n. 4, p. 349–66, 2010.

HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 2, p. 468–471, jan. 1996.

KOVALENKO, M. V et al. Colloidal HgTe nanocrystals with widely tunable narrow band gap

energies: from telecommunications to molecular vibrations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 11, p. 3516–7, 22 mar. 2006.

KUANG, R. et al. Synthesis of cysteamine-coated CdTe quantum dots for the detection of bisphenol A. **Microchimica Acta**, v. 169, n. 1-2, p. 109–115, 17 mar. 2010.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LI, S.; ZHAO, H.; TIAN, D. Aqueous synthesis of highly monodispersed thiol-capped CdSe quantum dots based on the electrochemical method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 1, p. 149–153, fev. 2013.

MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **Wiley interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology**, v. 2, n. 2, p. 113–29, 2010.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, set. 1993.

MYERS, R. J. Second Dissociation Constant of H<sub>2</sub>Te and the Absorption Spectra of HTe<sup>-</sup>, Te<sub>2</sub><sup>2-</sup> and Te<sub>2</sub><sup>2-</sup> in Aqueous Solution. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 395–403, 6 fev. 2007.

NOH, M. et al. Fluorescence quenching caused by aggregation of water-soluble CdSe quantum dots. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 359, n. 1-3, p. 39–44, abr. 2010.

PENG, Z. A; PENG, X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 1, p. 183–4, 10 jan. 2001.

QU, L.; PENG, Z. A.; PENG, X. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. **Nano Letters**, v. 1, n. 6, p. 333–337, jun. 2001.

RAJH, T.; MICIC, O. I.; NOZIK, A. J. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 46, p. 11999–12003, nov. 1993.

RIBEIRO, R. T. et al. Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 1061, 2013.

ROGACH, A. L. et al. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 100, n. 11, p. 1772–1778, 8 nov. 1996.

ROGACH, A. L. et al. Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 16, p. 3065–3069, abr. 1999.

SANTOS, B. S.; FONTES, A. **Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics**. [s.l.] Elsevier, 2008.

SATTLER, K. D. **Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots**. [s.l.] CRC Press, 2010.

SHAVEL, A.; GAPONIK, N.; EYCHMÜLLER, A. Efficient UV-Blue Photoluminescing Thiol-Stabilized Water-Soluble Alloyed ZnSe(S) Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 19, p. 5905–5908, maio 2004.

SILVA, A. C. A. et al. Modified Phonon Confinement Model and Its Application to CdSe/CdS Core–Shell Magic-Sized Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution by a New Route. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 4, p. 1904–1914, 31 jan. 2013.

SILVA, F.; VIOL, L. DE S.; FERREIRA, D. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Quim. Nova**, v. 33, n. 9, p. 1933–1939, 2010.

SPERLING, R. A.; PARAK, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 368, p. 1333–1383, 2010.

STEIGERWALD, M. L. et al. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 10, p. 3046–3050, maio 1988.

SZE, S. M.; KWOK, K. N. **Physics of Semiconductor Devices**. Third Edit ed. New York:

WILEY, 2007.

TRINDADE, T.; BRIEN, P. O.; PICKETT, N. L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives. **Chem. Mater.**, p. 3843–3858, 2001.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. 4. ed. Atlanta: Springer, 2010.

YU, W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 125, n. 17, p. 2854–2860, 2003.

ZENG, Q. et al. Synthesis and Optical Properties of Type II CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots in Aqueous Solution via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 23, p. 8587–8593, jun. 2008.

ZHANG, H. et al. The Influence of Carboxyl Groups on the Photoluminescence of Mercaptocarboxylic Acid-Stabilized CdTe Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 1, p. 8–13, jan. 2003.

ZHAO, Q. et al. Aqueous synthesis of CdSe and CdSe/CdS quantum dots with controllable introduction of Se and S sources. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 5, p. 2135–2141, 9 nov. 2012.

**ANEXOS:**

*Electrochimica Acta* 190 (2016) 689–694



## One-pot electrochemical synthesis of CdTe quantum dots in cavity cell



Sérgio G.B. Passos<sup>a</sup>, Denilson V. Freitas<sup>a</sup>, Jéssica M.M. Dias<sup>a</sup>, Erico Teixeira Neto<sup>b</sup>, Marcelo Navarro<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, av. Prof. Luis Freire S/N, 50740-901 Recife, Brazil

<sup>b</sup>Laboratório de Microscopia Eletrônica LNNano – CNPEM, BP 6192, Campinas 13083-970, Brazil

---

### ARTICLE INFO

*Article history:*

Received 10 November 2015

Received in revised form 22 December 2015

Accepted 3 January 2016

Available online 7 January 2016

*Keywords:*  
One-pot  
Electrosynthesis  
Quantum dots  
Green chemistry  
Cavity cell

---

### ABSTRACT

A novel one-pot electrochemical methodology was developed to produce CdTe quantum dots (QDs) stabilized by mercaptopropionic acid (MPA), 2-thiosalicylic acid (TSA) and cysteamine (CA). A graphite powder cavity cell was used to obtain  $\text{Te}^{2-}$  and  $\text{Te}_2^{2-}$  ions in the absence of solvent, which migrate to the intermediate compartment of the cell, containing the  $\text{Cd}^{2+}$ /stabilizer complex in aqueous solution. The electrochemical cavity cell is of facile assembly and produces QDs of high quality (10 min) by controlling the electrolysis parameters for the different stabilizers. A rapid growth of the nanocrystals is observed by heating treatment (90 °C), presenting light emission from green (520 nm) to orange (576 nm). XRD characterization determined a zinc blend crystalline structure for the synthesized QDs. Nanoparticle medium sizes were determined by high-resolution TEM (60 min heating treatment): CdTe-MPA 3.1 nm, CdTe-TSA 3.9 nm and CdTe-CA 2.5 nm.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.