



IVO BERNARDI DE FREITAS

**FILMES CRESCIDOS PELA TÉCNICA *LAYER-BY-LAYER* (LBL) DE
NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS E SEUS ESTUDOS
FOTOELETROQUÍMICOS**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

IVO BERNARDI DE FREITAS

**FILMES CRESCIDOS PELA TÉCNICA *LAYER-BY-LAYER* (LBL) DE
NANOPARTÍCULAS INORGÂNICAS E SEUS ESTUDOS
FOTOELETROQUÍMICOS**

ORIENTADORA: PROFA. DRA. ANA FLÁVIA NOGUEIRA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DEFENDIDA POR IVO BERNARDI DE
FREITAS E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ANA FLÁVIA NOGUEIRA**

Assinatura do orientador

**CAMPINAS
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

F884f Freitas, Ivo Bernardi de (1989-).
Filmes crescidos pela técnica layer-by-layer (LbL) de nanopartículas inorgânicas e seus estudos fotoeletroquímicos / Ivo Bernardi de Freitas. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientadora: Ana Flávia Nogueira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanopartículas inorgânicas. 2. Fotoeletroquímica. 3. Filmes multicamadas. I. Nogueira, Ana Flávia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Inorganic nanoparticles films growth by the layer-by-layer (LbL) technique and its photoelectrochemical studies

Palavras-chave em inglês:

Layer-by-layer films
Inorganic nanoparticles
Photoelectrochemical

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Ana Flávia Nogueira [Orientadora]
Valtencir Zucolotto
Heloise de Oliveira Pastore

Data de defesa: 22/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

AGRADECIMENTOS

É impossível listar aqui e agradecer a todos que auxiliaram direta e indiretamente a realização deste trabalho sem cometer injustiças. Gostaria de agradecer a todos eles, embora algumas pessoas devam ser lembradas em especial.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a minha família, minha mãe Carmen, meu pai José Pedro e meu irmão Gabriel, por todo incentivo e apoio durante toda minha vida.

Também gostaria de agradecer aos meus amigos de graduação que me auxiliaram e ajudaram durante todo esse período, entre eles, Guilherme Pinho, Maurício Alberti, Rafael Perez, Danilo Garcia, Eduardo Matos, Bruno Zornio, William Ohashi, Vinicius Hernandez, Gustavo Rodrigues, Guilherme Garcia, João Soragni e Thiago Duarte. Ao Rafael e a Erica pelos anos de companhia, conselhos e risadas. Ao Lucas e a Thayse, que apesar da distância sempre serão lembrados. A Raiza, por iluminar meu caminho até aqui, deixando cada dia mais feliz. Ao Guilherme, por ser grande amigo, irmão e parceiro em todos os momentos.

Agradeço ainda ao Gustavo, pelos 21 anos de amizade, por todos os momentos de diversão, conselhos e conversas. A Bruna, pela longa amizade, conversas, dropbox, séries de TV e por tantos ensinamentos que carrego comigo até hoje. A Carolina, por ser uma amiga fantástica, paciente, conselheira e sempre presente.

Gostaria ainda de agradecer aos meus companheiros de música, Jorge, Luis, Eduardo e Vitor, este último pela parceria, amizade e ensinamentos musicais. Ao meu professor de boxe, Barbosa, pelos ensinamentos de vida, humildade e técnica de luta.

Devo ainda agradecer aos colegas de laboratório, pelos momentos de descontração e pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho. Ao João Paulo, Nicolau, Felipe, Andréia, Saulo, Denise, Marcelo, Douglas, Caio, Fábio e Eliane. Ao meu amigo de laboratório Flávio, que teve paciência de me passar tantos ensinamentos sobre ciência. Ao Luiz, pelo companheirismo e por toda ajuda no

entendimento e estudo sobre a técnica *layer-by-layer*. A Jillian, por toda ajuda no amadurecimento das ideias e experimentos desenvolvidos no trabalho.

Ao Instituto de Química da UNICAMP pelo espaço cedido e também a CAPES, pelos meses de bolsa para a realização do mestrado.

Finalmente, a minha orientadora, a Professora Ana Flávia, agradeço pela orientação dedicada, sempre prestativa e boa conselheira em momentos difíceis, meu muito obrigado pela oportunidade de desenvolver um trabalho tão gratificante e principalmente por todo incentivo e auxílio.

Muito Obrigado a todos!

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Curso: Mestrado em Química (Área: Química Inorgânica)

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Período: Março de 2011 – Fevereiro de 2013.

Curso: Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Período: Março de 2007 – Dezembro de 2010.

Experiência Profissional

Instituto de Química – UNICAMP (Abril de 2009 – Dezembro de 2010)

Cargo: Pesquisador de Iniciação Científica com Bolsa FUNCAMP.

Projetos Desenvolvidos: Estudo de novos eletrólitos poliméricos para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes (abr 2009 – jul 2010).

Aplicação de nanorods de TiO_2 em células solares sensibilizadas por corantes (jul 2010 – dez 2010).

Produção Científica

Participação na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ (2010).

Participação no 4º Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica – INEO (2012).

Participação no XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat (2012).

Estágios

Programa de Estágio Docente da UNICAMP; de ago/2012 a dez/2012 na disciplina QI345 – Química de Coordenação; Instituto de Química (IQ-UNICAMP), departamento de Química Inorgânica.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados filmes finos multicamadas baseados em nanopartículas inorgânicas e um polieletrólito inerte, depositados pela técnica *layer-by-layer* (LbL). O trabalho está dividido em três partes: 1) Síntese e caracterização de nanopartículas de CdSe; 2) Montagem de filmes LbL baseados no cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA) e nanopartículas de CdSe e TiO₂; e 3) Estudos fotoeletroquímicos dos filmes. As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis), espectroscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) e difração de raios-X (DRX). As partículas sintetizadas não apresentaram a mesma qualidade daquelas reportadas pela literatura, apresentando grande número de defeitos e larga distribuição de tamanhos. Como não foi possível a separação adequada de nanopartículas de diferentes tamanhos, optou-se por dar continuidade ao trabalho com somente um tamanho obtido. Foram fabricados filmes contendo TiO₂ e PDDA, filmes contendo CdSe e PDDA e filmes contendo TiO₂, CdSe e PDDA. Estes foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-vis, espectroscopia de fluorescência, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia Raman. Os filmes apresentaram um crescimento linear a cada bicamada realizada. Visando melhorar a qualidade dos filmes fabricados um tratamento com brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) foi utilizado. Os filmes de nanopartículas de CdSe com tratamento apresentaram uma quantidade de defeitos menor em relação aos filmes sem tratamento. Os fotoeletrodos foram caracterizados por medidas de fotocorrente em função do tempo (fotocronoamperometria). Os filmes contendo TiO₂ e PDDA apresentaram valores de fotocorrente, entre 2 e 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$, exibindo comportamento de semicondutor do tipo-n. Já os filmes contendo CdSe e PDDA apresentaram valores baixos de fotocorrente (2 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Mesmo após a realização do tratamento com CTAB e a incorporação de nanopartículas de TiO₂ nos filmes não observou-se uma significativa alteração nestes valores.

ABSTRACT

In this work, multilayered thin films based on inorganic nanoparticles and an inert polyelectrolyte deposited by the layer-by-layer technique were studied. The work was divided in three parts: 1) Synthesis and characterization of CdSe nanoparticles; 2) Assembly of LbL films based in poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) , CdSe and TiO₂ nanoparticles; 3) Photoelectrochemical studies of the films. The nanoparticles synthesized were characterized by absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy, high resolution electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction. The synthesized nanoparticles didn't show the same quality of those reported in literature. They presented a large number of defects and a broad size distribution. As it was not possible to obtain nanoparticles of different sizes, we decided to continue the work with only one nanoparticle size. Films were fabricated using CdSe and PDDA, TiO₂ and PDDA, and CdSe, PDDA and TiO₂. They were characterized by absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and Raman spectroscopy. The films showed a linear increase to each bilayer performed. In order to improve the films quality containing CdSe nanoparticles, a treatment using hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) was performed. As a result, the treated films showed a smaller number of defects compared to the films without treatment. The photoelectrodes were characterized by measurements of photocurrent versus time (photochronoamperometry). The films containing TiO₂ and PDDA showed appreciable values of photocurrent, between 2 and 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$, exhibiting an n-type semiconducting behavior. However, the films containing CdSe and PDDA showed low photocurrent values (2 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Even after the treatment with CTAB and the incorporation of the TiO₂ nanoparticles in the films, no remarkable improvement in the photocurrent values was observed.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xii
CAPÍTULO I – Introdução Geral.....	1
I.1 – Materiais Nanoestruturados em Energia Solar.....	1
I.2 – Nanopartículas Inorgânicas.....	5
I.3 - Filmes <i>Layer-by-Layer</i> (LbL).....	12
I.4 - Células Fotoeletroquímicas.....	15
I.5 - Princípio de Funcionamento das Células Fotoeletroquímicas.....	16
I.6 – Objetivos.....	21
CAPÍTULO II – Parte Experimental.....	22
II.1 - Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CdSe.....	22
II.2 - Fabricação e Caracterização dos Filmes <i>Layer-by-Layer</i> (LbL).....	23
II.3 - Estudos Fotoeletroquímicos dos Filmes <i>Layer-by-Layer</i> (LbL).....	26
CAPÍTULO III - Resultados e Discussões.....	28
III.1 - Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CdSe.....	28
III.2 - Fabricação e Caracterização dos Filmes <i>Layer-by-Layer</i> (LbL).....	40
III.3 - Estudos Fotoeletroquímicos dos Filmes <i>Layer-by-Layer</i>	49
CAPÍTULO IV – Conclusões e Perspectivas.....	57
CAPÍTULO V – Referências Bibliográficas.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 – Nanoestruturas em células solares fotoeletroquímicas: (A) Transferência de elétrons fotoinduzida em estruturas moleculares; (B) Injeção de elétrons por estados excitados de corantes em nanopartículas de TiO_2 em células solares sensibilizadas por corante (DSSC); (C) Separação fotoinduzida de pares elétron-buraco em células solares de nanopartículas inorgânicas (CdSe e TiO_2) e (D) Arquiteturas de nanotubos de carbono (CNT) sobre eletrodos transparentes.	2
Figura I.2 – Relação entre níveis de energia e diâmetro da nanopartícula.	4
Figura I.3 – Idealização da <i>rainbow solar cell</i> montada com nanopartículas de diferentes diâmetros em um arranjo de nanotubos de TiO_2	5
Figura I.4 – Amostras contendo de fosfeto de cádmio em pó. O tamanho da partícula aumenta na direção das flechas. O efeito quântico de tamanho pode ser claramente visto a partir da coloração das partículas.	7
Figura I.5 – Exemplos de formas geométricas possíveis para nanoestruturas do tipo 0D, 1D, 2D, 3D.	9
Figura I.6 – Esquema da formação de filmes multicamadas baseados em polycations e poliânions através da técnica LbL.	13
Figura I.7 – Semicondutor do tipo-n: (A) Formação da região de carga espacial antes e após contato com uma solução contendo o par redox D/D^+ . (B) Fluxo de elétrons após a irradiação de luz numa célula contendo espécies D e O.	17
Figura I.8 – Semicondutor do tipo-p: (A) Formação da região de carga espacial antes e após contato com uma solução contendo o par redox A/A^+ . (B) Fluxo de elétrons após a irradiação de luz numa célula contendo espécies A e R.	19

Figura I.9 – Diferentes tipos de células fotoeletroquímicas baseadas em semicondutores de tipo-n (esquerda) e tipo-p (direita). (A) Célula solar fotoeletroquímica; (B) Célula fotoeletrocatalítica e (C) Célula fotoeletrolítica.20

Figura II.1 – Esquema do filme multicamadas (acima) representando a alternância entre nanopartículas e PDDA. Abaixo, esquema do filme multicamadas empregando nanopartículas de TiO_2 e CdSe.25

Figura III.1 – Evolução de cor durante a síntese de nanopartículas de CdSe: A – início; B – após 3 horas de aquecimento; C – após 7 horas de aquecimento; D – após 12 horas de aquecimento.29

Figura III.2 – Conjunto de espectros de absorção do crescimento das nanopartículas de CdSe retirados em intervalos regulares de tempo conforme o andamento da reação. Os espectros apresentados referem-se aos tempos de reação: início; 5 min; 15 min; 30 min; 1 hora; 2 horas; 3 horas; 4 horas; 5 horas; 6 horas; 7 horas e 12 horas.30

Figura III.3 – Aspectos das soluções de nanopartículas de CdSe após separação. Da esquerda para a direita CdSe 1, 2, 3 e 4.31

Figura III.4 – Espectro de absorção de quatro frações de nanopartículas de CdSe separadas pelo método de precipitação seletiva utilizando 2-propanol.32

Figura III.5 – DRX de pó de frações isoladas de nanopartículas de CdSe. O tamanho da nanopartícula decresce de cima para baixo.33

Figura III.6 – Imagem de HRTEM de nanopartículas de CdSe obtidas da fração 1 (CdSe 1). A barra de aumento indica 5 nm.34

Figura III.7 – Espectro de absorção da nova fração (CdSe 5) de nanopartículas sintetizada e separada por precipitação seletiva.35

Figura III.8 – Espectro de emissão das nanopartículas de CdSe (CdSe 5) com comprimentos de onda de excitação de (A) 420, (B) 450 e (C) 480 nm.	36
Figura III.9 – Esquema de absorção e fluorescência em nanopartículas de CdSe. Setas retas indicam transições não-radiativas.	37
Figura III.10 – DRX de pó da nova fração isolada de nanopartículas de CdSe (CdSe 5).38	
Figura III.11 - Imagem de HRTEM de nanopartículas de CdSe obtidas da fração 5 (CdSe 5). A barra de aumento indica 20 nm.	39
Figura III.12 – Histograma da distribuição de tamanho (diâmetro) estimado a partir da imagem de HRTEM para amostras de CdSe (CdSe 5).	40
Figura III.13 – Crescimento do filmes de (PDDA/TiO ₂) ₁₀ acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-vis.	41
Figura III.14 – Crescimento do filmes de (PDDA/CdSe) ₁₀ acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-vis.	42
Figura III.15 – Crescimento do filmes de (PDDA/TiO ₂ /PDDA/CdSe) ₅ acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-vis.	42
Figura III.16 – Aspecto do filme de (PDDA/TiO ₂ /PDDA/CdSe) ₅ crescido pelo método LbL.....	43
Figura III.17 – Espectros Raman para os filmes de (A) (PDDA/TiO ₂) ₁₀ , (B) (PDDA/CdSe) ₁₀ e (C) (PDDA/TiO ₂ /PDDA/CdSe) ₅	44

Figura III.18 – Imagens de AFM dos filmes de (A) (PDDA/CdSe) ₁₀ , (B) (PDDA/TiO ₂) ₁₀ e (C) (PDDA/TiO ₂ /PDDA/CdSe) ₅ , junto com os respectivos valores de rugosidade calculados.	46
Figura III.19 – Espectro de emissão para o filme de (PDDA/TiO ₂) ₁₀ com comprimento de onda de excitação de 340 nm.	48
Figura III.20 – Espectro de emissão para o filme de (PDDA/CdSe) ₁₀ com comprimento de onda de excitação de 420 nm.....	48
Figura III.21 – Espectro de emissão para o filme de (PDDA/TiO ₂ /PDDA/CdSe) ₅ com comprimento de onda de excitação de 420 nm.....	49
Figura III.22 – Espectro de emissão para o filme de (PDDA/CdSe) ₁₀ após tratamento com CTAB com comprimento de onda de excitação de 420 nm.	49
Figura III.23 - Fotocronoamperometria dos filmes (A) TiO ₂ padrão, (B) 5 camadas, (C) 10 camadas, (D) 15 camadas, (E) 20 camadas de PDDA/TiO ₂ e (F) dos mesmos combinados em eletrólito de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e contra eletrodo de platina.	50
Figura III.24 – Posição dos níveis de energia das bandas de valência e condução para vários semicondutores em contato com eletrólito aquoso em pH = 0.	52
Figura III.25 – Fotocronoamperometria do filme de (PDDA/CdSe) ₁₀ em eletrólito de Na ₂ SO ₃ 1 mol L ⁻¹	53
Figura III.26 – Fotocronoamperometria do filme de (PDDA/CdSe) ₁₀ com tratamento com CTAB em eletrólito de Na ₂ SO ₃ 1 mol L ⁻¹	54
Figura III.27 – Fotocronoamperometria do filme de (PDDA/TiO ₂) ₁₀ em eletrólito de Na ₂ SO ₃ 1 mol L ⁻¹	55

Figura III.28 – Fotocronoamperometria do filme de (PDDA/TiO ₂ /PDDA/CdSe) ₅ em eletrólito de Na ₂ SO ₃ 1 mol L ⁻¹	55
---	----

Capítulo I – Introdução Geral

I.1 – Materiais Nanoestruturados em Energia Solar

Nossas fontes de energia são baseadas em combustíveis fósseis, porém, esses irão se esgotar algum dia já que são limitados. Além disso, dióxido de carbono é produzido em sua combustão, o que contribui para mudanças climáticas, como o aquecimento global¹. Sob essas circunstâncias, o interesse no desenvolvimento de células solares tem crescido rapidamente como uma alternativa para a geração de energia limpa e eficiente a partir do Sol.

Atualmente as células solares disponíveis no mercado para a geração de energia em regiões isoladas, estradas, eletrificação de cercas, bombeamento de água e dispositivos portáteis (como calculadoras, celulares, carregadores de bateria) são baseadas em semicondutores inorgânicos como o silício amorfo, mono ou policristalino. A eficiência da maioria dos módulos solares dessas células varia de 15 a 20% e algumas células solares baseadas em camadas de GaAs e similares ainda atingem valores superiores a 30%². Porém, o alto custo do material e do processo de fabricação dificultam o crescimento da geração da energia fotovoltaica. Portanto, pesquisa e desenvolvimento de células solares com custo de produção mais baixo e eficiência de conversão maior são necessários.

Sob essas circunstâncias, nanomateriais têm emergido como novos blocos de construção para a montagem de dispositivos fotovoltaicos. Semicondutores nanoestruturados³, nanopartículas metálicas⁴ e compostos de carbono (como nanotubos e grafeno)⁵ têm sido recentemente utilizados para o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos de conversão mais baratos, mais versáteis e de fácil preparação. Propriedades dependentes do tamanho, como o efeito de confinamento quântico em nanopartículas inorgânicas e o aumento da área superficial⁶, proporcionam a ideia básica para a construção de estruturas com esse requisito.

Há três principais modos de se utilizar nanoestruturas para projetar dispositivos de conversão de energia solar. O primeiro é mimetizar a fotossíntese com sistemas doador-receptor de elétrons. O segundo é a fotocatalise assistida por semicondutor para produzir combustíveis como o hidrogênio. A terceira e mais

promissora categoria é a de células fotoeletroquímicas (que utilizam um eletrólito contendo um par redox entre os eletrodos) baseadas em semicondutores nanoestruturados para a geração de eletricidade. Nessa categoria, várias estratégias têm sido investigadas nos últimos anos (Figura I.1). As mais importantes incluem células solares que utilizam semicondutores orgânicos como polímeros condutores e fulerenos, sensibilização de semicondutores inorgânicos por corantes (células solares sensibilizadas por corantes, do inglês *dye-sensitized solar cells*, DSSC), células solares que utilizam nanopartículas inorgânicas e células solares baseadas em nanoestruturas de carbono⁷.

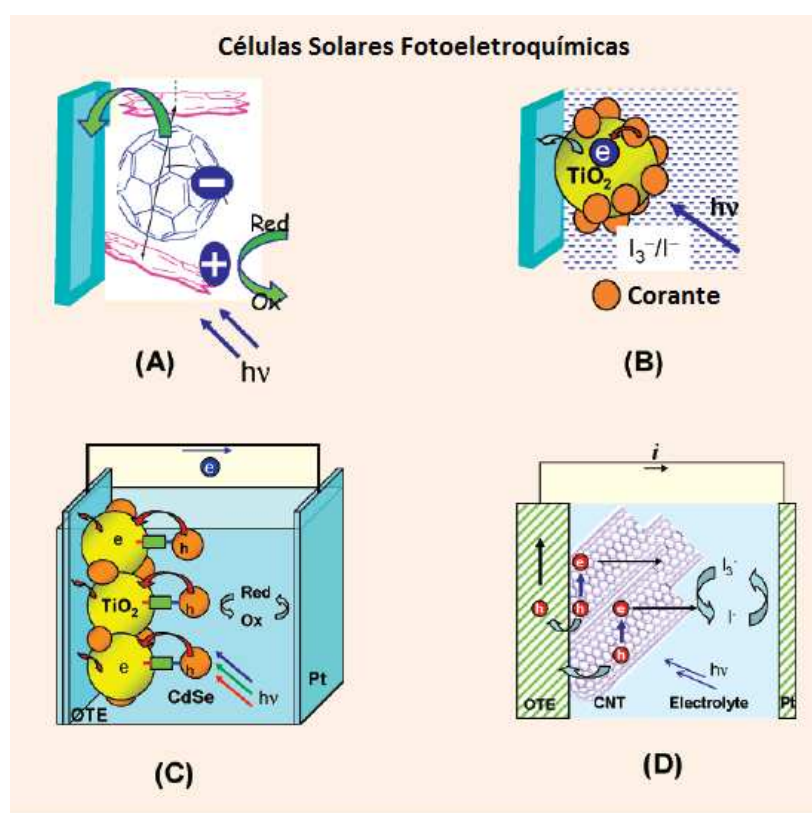


Figura I.1 – Nanoestruturas em células solares fotoeletroquímicas: (A) Transferência de elétrons fotoinduzida em estruturas moleculares; (B) Injeção de elétrons por estados excitados de corantes em nanopartículas de TiO_2 em células solares sensibilizadas por corante (DSSC); (C) Separação fotoinduzida de pares elétron-buraco em células solares de nanopartículas inorgânicas (CdSe e TiO_2) e (D) Arquiteturas de nanotubos de carbono (CNT) sobre eletrodos transparentes⁷.

Nanopartículas inorgânicas compartilham das principais vantagens dos materiais orgânicos - facilidade sintética, habilidade de processamento em solução e baixo custo dos materiais – enquanto possuem uma capacidade de absorção de luz em toda região do espectro solar e propriedades superiores de transporte e geração de carga⁸. Células solares que se baseiam exclusivamente em nanopartículas foram antecipadas teoricamente em anos recentes^{9,10} e suas aplicações nesse tipo de dispositivo tem sido extensivamente estudadas^{11,12}.

A grande importância das nanopartículas encontra-se no efeito quântico de tamanho. Uma transição gradual entre o estado *bulk* (ou sólido estendido) para a estrutura molecular ocorre à medida que o tamanho da partícula diminui. Tal quantização ocorre em dimensões comparáveis com o comprimento de onda de deBroglie, o comprimento de onda de fônons e o caminho livre médio de éxcitons. Nesse regime, as propriedades químicas e físicas das partículas dependem fortemente de suas dimensões. O manuseio do *band-gap* - diferença de energia entre o topo da banda de valência e a borda da banda de condução - pela quantização do tamanho é importante desde que origine novas propriedades, tais como propriedades mecânicas, químicas, elétricas, ópticas e magnéticas que são substancialmente diferentes daquelas observadas no regime de *bulk*^{13,14}.

Nanopartículas inorgânicas de semicondutores podem ter seu espectro de absorção adaptados alterando seu diâmetro, como mostrado na Figura 1.2, podendo absorver e emitir luz em diferentes comprimentos de onda, o que faz com que apresentem uma aplicação atrativa em dispositivos fotovoltaicos. Além disso, a utilização de nanopartículas abre caminho para a utilização de elétrons quentes, ou geração de múltiplos portadores de carga com um único fóton^{10,15,16}. Outro ponto importante é a alta área superficial, que também confere propriedades únicas para as nanopartículas⁸. O uso destas tem sido aplicado na sensibilização de óxidos semicondutores, filmes de nanopartículas imersas em eletrólitos, células de estado sólido baseadas em nanopartículas/blendas poliméricas e também camadas de nanopartículas depositadas entre materiais condutores de elétrons e buracos. A característica comum entre esses dispositivos é o confinamento

quântico do éxciton no material absorvedor de luz direcionando para um espectro de absorção de luz dependente do tamanho¹⁵.

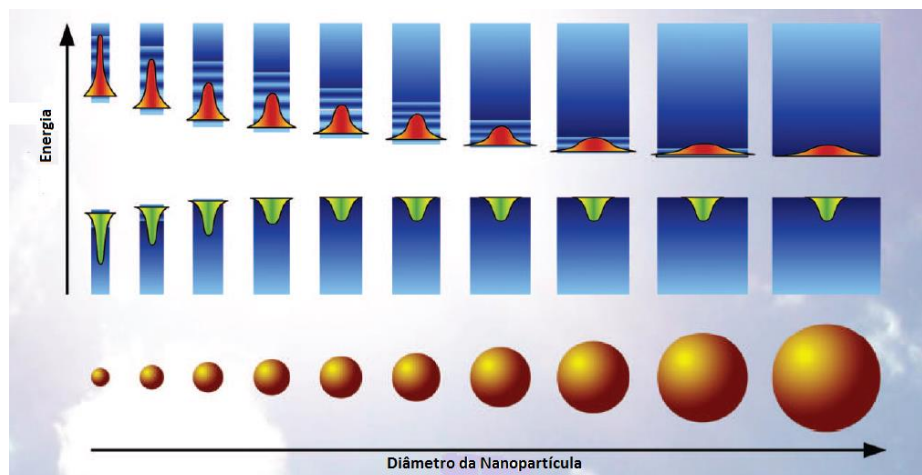


Figura I.2 – Relação entre níveis de energia e diâmetro da nanopartículas. Adaptado da referência [15].

Uma abordagem interessante é a construção de uma célula solar que emprega uma montagem ordenada de nanopartículas de diferentes tamanhos, idealizada recentemente por Kongkanand *et al.*, chamada de *rainbow solar cell*. Nanopartículas de menor tamanho absorveriam a porção de luz de menor comprimento de onda (maior *band-gap*), e a luz com maior comprimento de onda seria absorvida pelas camadas de nanopartículas de maior tamanho (menor *band-gap*). Criando-se um gradiente ordenado de nanopartículas de diferentes tamanhos seria possível aumentar a capacidade de absorção de luz do dispositivo (Figura I.3)¹⁶.

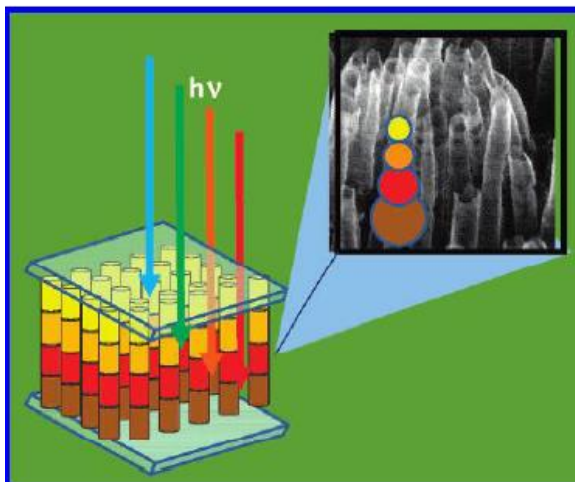


Figura I.3 – Idealização da *rainbow solar cell* montada com nanopartículas de diferentes diâmetros em um arranjo de nanotubos de TiO_2 ¹⁶.

I.2 - Nanopartículas Inorgânicas

Uma nanopartícula pode ser definida como uma partícula intencionalmente produzida que possui pelo menos uma dimensão variando entre 1 e 100 nm e que tenha propriedades diferentes de partículas de dimensões maiores de mesma composição química (chamado de material no estado *bulk*, ou sólido estendido)¹⁷. No início da década de 1980 se iniciaram as primeiras pesquisas relacionadas às nanopartículas de semicondutores inorgânicos e logo o conceito de quantização relacionado ao tamanho de partícula foi desenvolvido^{18,19}. Desde então, um considerável progresso nesta área tem sido atingido, estimulado pela possibilidade do uso de nanopartículas de semicondutores em dispositivos eletrônicos.

O termo nanopartículas foi cunhado recentemente para partículas de semicondutores na escala nanométrica. Até 1998, nanopartículas de CdSe ainda eram chamadas de “partículas coloidais”, “*clusters* moleculares de semicondutores” ou “*Q-particles*”²⁰⁻²⁴. Nanopartículas com estrutura cristalina bem definida eram chamadas de nanocristalitos ou nanocristais. Com o tempo, esses materiais passaram a ser chamados de “*quantum dots*”, sendo esse termo bem aceito hoje em dia²⁵.

Existe uma variedade de propriedades que podem ser moduladas simplesmente reduzindo o tamanho de compostos para a escala nanométrica. A

energia do *band gap*, temperatura de transição de fase, pressão de transição de fase, afinidade eletrônica, condutividade, propriedades mecânicas, catalíticas e magnéticas são, em geral, as propriedades dependentes de tamanho e forma em nanopartículas inorgânicas. Há dois principais efeitos que são responsáveis para essas variações nas propriedades das nanopartículas. Primeiro, o número de átomos na superfície representa uma grande fração do total. Em qualquer material, os átomos presentes nas superfícies produzem uma distinta contribuição para a energia livre do sistema, e então mudanças em propriedades termodinâmicas das nanopartículas podem ser traçadas. No início se pensava que as superfícies das nanopartículas eram altamente desordenadas formando estruturas esféricas ou elipsoidais. Mais tarde, estudos mostraram que nanopartículas podem formar estruturas mais regulares. Segundo, nesta escala de tamanho, temos o chamado efeito quântico de tamanho. Conforme o tamanho da partícula é reduzido, a energia do *band gap* aumenta, e o espectro de absorção é deslocado para menores comprimentos de onda²⁴. Isso pode ser claramente visto na Figura 1.4 a partir das cores das amostras de fosfeto de cádmio em pó. O fosfeto de cádmio é um semicondutor de *band gap* de apenas 0,5 eV no estado *bulk* e é conseqüentemente preto. À medida que o tamanho da partícula diminui, a cor do material muda para marrom, passa por vermelho, laranja, amarelo até branco, e o *band gap* aumenta para 4 eV²².

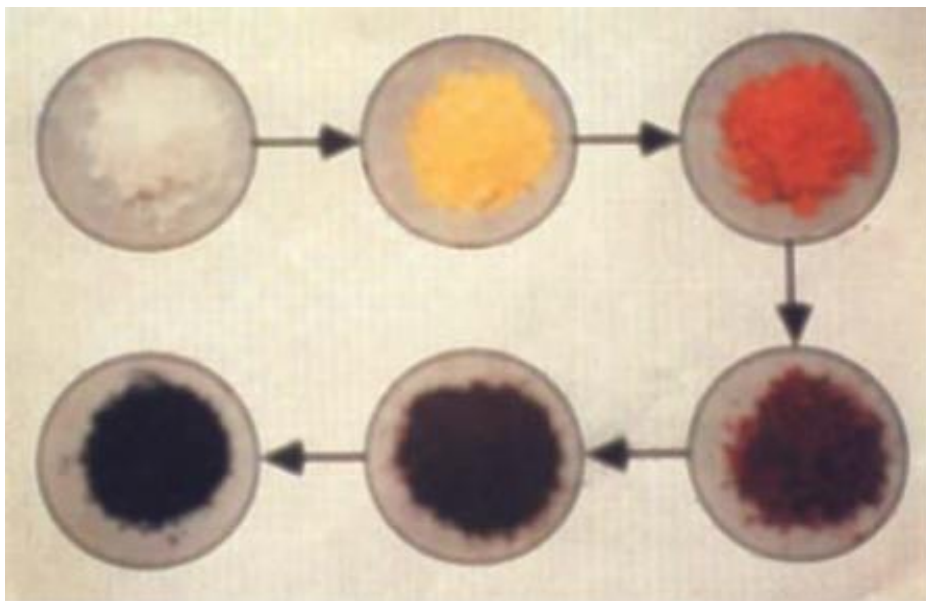


Figura I.4 – Amostras contendo fosfeto de cádmio em pó. O tamanho da partícula aumenta na direção das flechas. O efeito quântico de tamanho pode ser claramente visto a partir da coloração das partículas²².

Muitos modelos e cálculos foram utilizados para a explicação do efeito quântico de tamanho²⁶⁻³¹. A maioria desses cálculos inicia-se a partir do estado sólido macroscópico e determina-se o aumento da energia do *gap* à medida que o tamanho da partícula diminui com base no modelo da partícula na caixa. As diferenças entre os cálculos situam-se em sua complexidade e nas suas condições de contorno. Efros *et al.* descreveram os primeiros cálculos a esse respeito²⁶. Eles utilizaram poços de potencial infinitos e esféricos e ignoraram as interações eletrostáticas entre os portadores de carga, elétrons e buracos. Brus *et al.*^{27,28} mostraram em seus cálculos que as interações eletrostáticas não poderiam ser negligenciadas, assim como é necessário incluir barreiras de potenciais finitas na descrição dos cálculos. O cálculo mais universal com base no modelo da partícula na caixa foi apresentado por Nosaka²⁹. Neste cálculo a altura da barreira e as massas efetivas dos portadores de qualquer semiconductor podem ser introduzidas em uma fórmula analítica, e a energia dos primeiros estados excitados são calculados em função do tamanho da partícula. Para esse modelo os valores de massas efetivas e das constantes dielétricas utilizados são aqueles

pertencentes ao sólido estendido, o que resulta na incerteza desses cálculos. Baseado no trabalho de Burdett³², Wang³⁰ descreveu o primeiro cálculo baseado no modelo do orbital molecular para nanopartículas de PbS, enquanto Lippens *et al.*³¹ fez o mesmo para CdS e ZnS. Esses cálculos não se mostraram melhores do que os cálculos realizados utilizando o modelo da partícula na caixa. Apesar de se evitar o problema da aproximação das massas efetivas, não são incluídas nos cálculos as diferenças das forças de ligação entre os átomos da superfície e os átomos do interior da nanopartículas. A comparação de resultados experimentais com os diferentes cálculos realizados mostrou que há um bom acordo entre os resultados experimentais e os valores calculados pelos modelos da partícula na caixa e do orbital molecular para partículas maiores que 3 nm. Para partículas menores os valores calculados apresentam grandes desvios dos valores experimentais²².

Para se entender o conceito do efeito quântico de tamanho, uma análise simples pode ser feita. O *band gap* de um semiconductor pode ser entendido como a energia necessária para se formar um elétron (e^-) e um buraco (h^+), em repouso em relação ao retículo cristalino, distantes o suficiente para que a atração coulômbica seja insignificante. Se um portador se aproxima do outro, eles podem formar um estado ligado (éxciton de Wannier) descrito aproximadamente por um Hamiltoniano do átomo de hidrogênio²⁷:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad \text{Equação 1}$$

onde m_h (m_e) é a massa efetiva do buraco (elétron) e ϵ é a constante dielétrica do semiconductor. Utilizando-se o modelo da partícula na caixa para partículas esféricas na escala nanométrica, o deslocamento da energia (em relação ao *bulk*) do éxciton de uma nanopartícula pode ser derivado como²⁷:

$$E_g = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{Equação 2}$$

onde E_g^{bulk} é a energia de *gap* do *bulk*, r é o raio da partícula, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π . A Equação 2, apesar de não ser quantitativamente precisa, contém as informações básicas do efeito quântico de tamanho.

As propriedades dos éxcitons formados em sistemas nanométricos não dependem mais apenas da interação coulômbica elétron-buraco, mas sim das dimensões físicas do material e da forma como estão arranjados seus componentes³³.

Se um par elétron-buraco (éxciton) é formado em uma partícula em que a maior distância entre dois pontos seja de mesma ou menor dimensão do que a separação natural do éxciton (raio de Bohr do éxciton) no material, a partícula é chamada de “*quantum dot*” já que o número de graus de liberdade do éxciton é zero (0D), ou seja, apresenta mobilidade restrita em todas as dimensões. Se o movimento do éxciton é permitido em pelo menos uma direção (no eixo z , por exemplo) e restrito nas outras, essa estrutura corresponde a uma estrutura do tipo 1D. Exemplos dessas estruturas são os cilindros (*rods*), fios (*wires*) e fibras. Em estruturas planas o éxciton possui mobilidade livre em duas direções, e essas estruturas são denominadas “*quantum well*” (2D). Existem também estruturas 3D, com formas geométricas mais complexas, como *tetrapods*, *trees*, *arrows* e *pencils*^{25,33,34}. A Figura 1.5 mostra exemplos dessas estruturas com diferentes graus de liberdade.

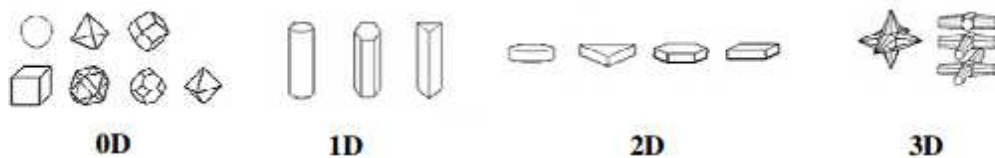


Figura 1.5 – Exemplos de formas geométricas possíveis para nanoestruturas do tipo 0D, 1D, 2D, 3D³⁵.

Tais nanopartículas inorgânicas podem ser preparadas por métodos físicos e químicos. No primeiro caso são necessárias técnicas sofisticadas e de elevado custo, como processos litográficos e crescimentos epitaxiais por feixe molecular (*molecular beam epitaxy*)³⁶, levando a formação de estruturas altamente organizadas. No segundo caso, métodos simples como a decomposição de compostos organometálicos³⁷ ou síntese em meio aquoso utilizando polifosfatos³⁸ ou tióis³⁹⁻⁴³ como grupos estabilizantes são utilizados. Embora grande progresso tenha sido feito na síntese de nanopartículas de semicondutores na década de 1980, a interpretação de resultados experimentais era dificultada devido à polidispersão da distribuição de tamanhos e formatos, defeitos de superfície e baixa cristalinidade das nanopartículas sintetizadas. Dessa forma, o preparo de nanopartículas de alta qualidade é essencial para o estudo e utilização deste tipo de sistema.

Um dos métodos mais populares de crescimento de nanopartículas de CdE (E = S, Se ou Te) consiste na rápida injeção de precursores organometálicos que sofram pirólise em soluções do surfactante óxido de trioctilfosfina (TOPO), sob altas temperaturas. Murray *et al.*³⁷ mostraram a obtenção de nanopartículas de alta qualidade relativamente monodispersas utilizando como precursor o $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$. Em 2001, Peng *et al.*⁴⁴ mostraram uma variação desse método a partir da troca do $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ (muito tóxico, pirofórico e instável a temperatura ambiente) por CdO. Ainda em relação a essa síntese, tem sido enfatizada a tentativa de substituir os compostos usualmente empregados como trioctilfosfina (TOP) e TOPO por materiais mais acessíveis e de menor toxidez, como por exemplo, octadecilamina, ácido oléico e o 1-octadeceno⁴⁵⁻⁴⁷. A grande vantagem para esse método deriva da simplicidade de seu procedimento, reprodutibilidade da síntese, e distribuição de tamanhos relativamente monodispersa. Porém, a hidrofobicidade e tamanho da cadeia dos ligantes estabilizantes presentes na superfície das nanopartículas sintetizadas por esse método limita o seu uso em aplicações biológicas e em dispositivos eletrônicos de alta eficiência.

A síntese em meio aquoso é um método simples e pouco dispendioso. Porém, esse método usualmente produz partículas com uma distribuição de

tamanhos larga e não são caracterizadas por uma alta eficiência de fluorescência⁴⁸. Dessa forma, numerosos esforços foram realizados para o desenvolvimento de procedimentos sem estes inconvenientes. A síntese consiste em três principais etapas. Primeiramente, uma reação química entre os reagentes precursores na presença de um estabilizante formando nanopartículas com baixa intensidade de absorção e fluorescência. Na segunda etapa, há o crescimento das nanopartículas com a adição de tratamentos térmicos (refluxo ou irradiação de micro-ondas) ou irradiação com luz ultravioleta. Após esse tratamento, as propriedades das nanopartículas melhoram significativamente. No terceiro estágio, procedimentos de separação por seleção de tamanhos são realizados para a obtenção de partículas com distribuição estreita de tamanhos⁴⁸.

Uma série de trabalhos foi dedicada para a preparação de nanopartículas de CdE em meio aquoso. É possível apresentar um procedimento geral desse tipo de síntese do seguinte modo: um sal de cádmio, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou CdCl_2 , é dissolvido em água na presença de um grupo estabilizante (polifosfato, 2-mercaptoetanol, 1-tioglicerol, 2,3-dimercapto-1-propanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiônico, 2-mercaptoetilamina ou L-cisteína) sob agitação. Dependendo da natureza do estabilizante, o pH é ajustado para um valor apropriado pela adição de NaOH. Oxigênio é retirado da solução pela passagem de um gás inerte. O precursor de E é adicionado, normalmente H_2S , Na_2S , NaHSe , NaHTe ou H_2Te . É realizado um tratamento térmico até a obtenção de nanopartículas de tamanhos desejados e uma eficiência de fluorescência satisfatória⁴⁸. Para a separação, são realizados métodos como cromatografia, eletroforese em gel ou precipitação seletiva por tamanho⁴⁹, este último sendo mais recente e mais utilizado. Esse método baseia-se nas diferenças de energia superficial das partículas coloidais - partículas pequenas tem maior energia superficial do que partículas grandes, dando origem a uma aparente maior solubilidade. Pela adição de um solvente ruim no sistema as partículas maiores precipitam, enquanto que as menores permanecem dispersas. Repetindo-se o método várias vezes é possível a separação de nanopartículas com frações relativamente monodispersas.

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de CdSe seguindo o método convencional de Rogach *et al.*⁴². Serão discutidas as características das nanopartículas obtidas e as dificuldades encontradas na síntese.

I.3 - Filmes *Layer-by-Layer* (LbL)

Uma técnica recente e ainda pouco empregada na fabricação de células solares é a técnica de deposição camada por camada, também conhecida por deposição *layer-by-layer* (LbL), processo de baixo custo, simples, que gera mínima perda de material e não agride o meio ambiente, já que todos os materiais são preparados em soluções aquosas⁵⁰.

O fato de que a adsorção de íons em uma superfície é limitada a apenas uma monocamada foi discutida por Langmuir⁵¹, que demonstrou que uma camada de íons tório é adsorvida em uma monocamada de estearato de bário em água. Mais tarde, Iler⁵² demonstrou a adsorção de partículas coloidais em um substrato de carga oposta, para em 1966⁵³ desenvolver a técnica de adsorção multicamadas de partículas coloidais de carga oposta (alumina e sílica).

Após o sugestivo relato de Iler, a técnica de deposição LbL foi introduzida e estabelecida por Decher e cols.⁵⁴⁻⁵⁷, descrevendo a adsorção de camadas alternadas de policações e poliânions em um substrato sólido com superfície eletricamente carregada como mostra a Figura I.6.

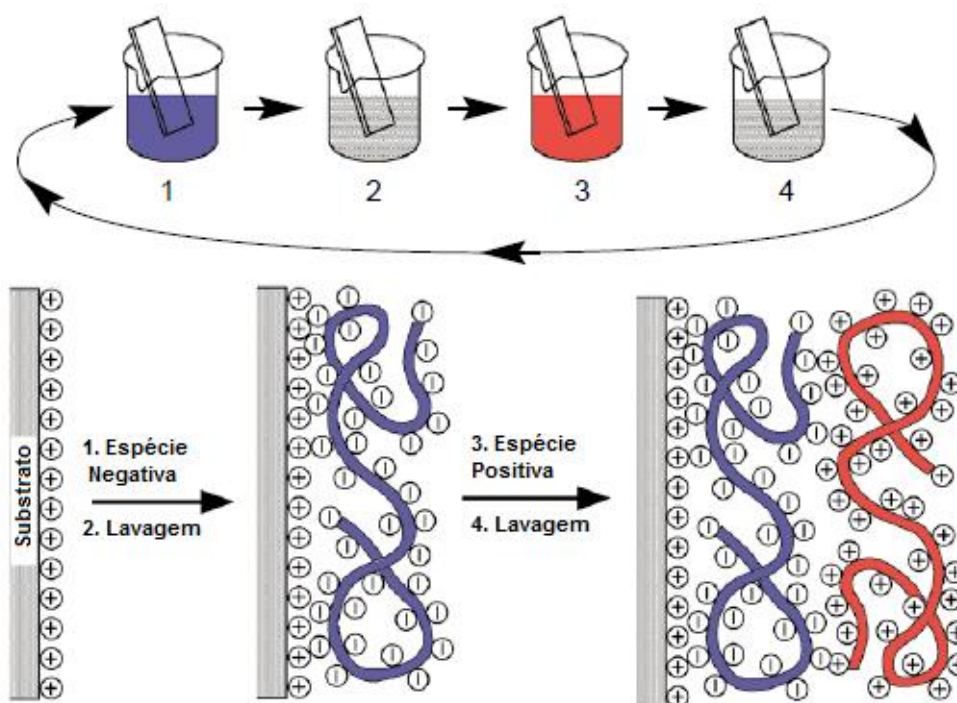
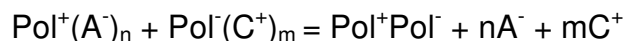


Figura I.6 – Esquema da formação de filmes multicamadas baseados em policátions e poliânions através da técnica LbL⁵⁸.

À Primeira vista, polieletrólitos de carga oposta parecem interagir em solução por múltiplas interações “eletrostáticas” levando a uma mistura fortemente exotérmica ($\Delta H < 0$). Na realidade, é conhecido que quando polieletrólitos de carga oposta são misturados o processo não envolve variação de entalpia ($\Delta H = 0$)⁵⁹. A interação é governada pelo aumento da entropia após a mistura. A associação de policátions e poliânions em solução pode ser representada por:



onde Pol^+ e Pol^- representam o policátion e o poliânion, M^+ e A^- representam o cátion e o ânion e m e n representam a quantidade estequiométrica do cátion e do ânion respectivamente.

Comparado com outras tradicionais estratégias de fabricação de filmes nanoestruturados, a técnica de adsorção LbL é um processo fácil e econômico para a formação de multicamadas e proporciona diferentes tipos de materiais para serem incorporados nas estruturas dos filmes⁶⁰. Como mostra a Figura I.6, um

substrato é imerso em uma solução de uma substância carregada, e a alternância entre soluções de substâncias carregadas negativamente e positivamente cria a multicamada desejada. Há uma grande liberdade para a escolha dos materiais, assim como no número de camadas e a própria sequência destas^{60,61}.

Além de permitir uma seleção da sequência e número de camadas dos polieletrólitos ao longo do crescimento dos filmes, a técnica LbL ainda tem a vantagem de, através de mudanças das propriedades físico-químicas, como força iônica e pH das soluções dos materiais utilizados, propiciar controle da espessura e quantidade dos materiais adsorvidos⁵⁸.

Uma das grandes vantagens da técnica é a variabilidade dos materiais utilizados. Além dos polieletrólitos convencionais como cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA), poli(ácido acrílico) (PAA), poli(estireno sulfonato) de sódio (PSS) e polietilenimina (PEI), polímeros funcionais como derivados catiônicos e aniônicos poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) também podem ser empregados. Já que a maioria dos biomateriais, especialmente proteínas solúveis em água, tem sítios carregados em suas estruturas, filmes de proteínas, DNA e polissacarídeos também vêm sendo utilizados. Substâncias inorgânicas, como nanopartículas, também tem sido utilizadas para montagem de filmes LbL⁶⁰.

Na maior parte dos casos a adsorção dos filmes é conduzida pela interação de espécies com cargas opostas, mas interações secundárias também têm se mostrado importantes tais como van der waals, ligações de hidrogênio e interações π - π ^{58,60}.

A adsorção sequencial de polieletrólitos aniônicos e catiônicos é uma técnica que vem sendo comumente utilizada na fabricação de filmes finos multicamadas em uma variedade de aplicações, tais como catálise, nanoreatores, transportadores de medicamentos e sensores⁶². Recentemente Ruland *et al.* demonstraram que a técnica de deposição LbL pode ser utilizada na formação de filmes multicamadas baseados em nanopartículas de CdTe com diferentes tamanhos e PDDA para aplicação em células fotoeletroquímicas⁶³. Neste trabalho foi obtido uma fotocorrente de $82 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o eletrodo com somente um tamanho de nanopartículas e $148 \mu\text{A cm}^{-2}$ para o eletrodo combinando quatro

tamanhos diferentes de nanopartículas de CdTe. O eletrólito utilizado foi uma solução de S^{2-} e um contra eletrodo de platina. Entretanto, a aplicação de filmes multicamadas LbL para conversão de energia solar ainda é bastante limitada, sendo esse o principal objetivo deste trabalho.

I.4 - Células Fotoeletroquímicas

O primeiro experimento de fotoeletroquímica foi realizado em 1839 por Becquerel, que demonstrou que um potencial e uma corrente elétrica são produzidos quando um eletrodo de cloreto de prata, imerso em uma solução eletrolítica e em contato com um contra eletrodo, é iluminado⁶⁴. A origem desse fenômeno fotovoltaico, chamado de “efeito Becquerel”, não foi muito bem entendida até os estudos de Brattain e Garrett em 1954⁶⁵. Estes mostraram como reações químicas ocorrendo na superfície de um eletrodo semiconductor de germânio poderiam ser influenciadas pelo controle das propriedades do eletrodo, bem como sua exposição à luz. Ficou aparente então que o efeito fotovoltaico deve-se a formação de uma junção eletrólito-semiconductor na interface, e está relacionado às propriedades do semiconductor⁶⁶.

Em geral, junções são formadas entre um semiconductor e uma segunda fase quando há uma diferença entre os potenciais químicos dos elétrons antes da formação da junção (nível de Fermi) dos materiais. Os portadores de carga majoritários (elétrons em semicondutores do tipo-n e buracos em semicondutores do tipo-p) são transferidos para a segunda fase para se igualar os níveis de Fermi e se estabelecer um equilíbrio termodinâmico⁶⁷. Esse equilíbrio cria uma barreira de potencial na interface, que produz alguns efeitos importantes, como a resposta fotovoltaica (geralmente um fotopotencial quando a região é iluminada). As junções entre um semiconductor e um metal são chamadas de junções Schottky, enquanto junções entre um semiconductor do tipo-n e um do tipo-p são chamadas de junções p-n. As junções entre um semiconductor e um eletrólito líquido são muito similares às junções Schottky⁶⁶.

Após os trabalhos pioneiros na fotoeletroquímica do germânio, rapidamente foram estudados outros eletrodos como Si, CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, ZnTe, GaAs,

GaP, ZnO, KTaO₃, Ta₂O₅, SrTiO₃ e TiO₂. Até 1970 muitas investigações foram realizadas e todo trabalho, de certa forma, foi de um caráter mais fundamental abrangendo os aspectos básicos das características da junção eletrólito-semicondutor. No início da década de 1970, Honda e cols.⁶⁸ foram os primeiros a apontar uma aplicação para os sistemas fotoeletroquímicos para conversão e armazenamento de energia. Fujishima e Honda⁶⁹, utilizando fotoanodos de TiO₂, mostraram que a oxidação da água a oxigênio poderia ser alcançada à potenciais mais negativos comparado com o potencial de redução padrão do par redox H₂O/O₂. Eles chamaram esse efeito de “oxidação eletrolítica fotosensibilizada”, e sugeriram que esse poderia ser utilizado no problema da quebra catalítica da água em oxigênio e hidrogênio. Este é um processo bastante conhecido nos dias de hoje e muito importante, já que o hidrogênio pode ser armazenado muito mais facilmente que eletricidade ou calor, e ainda é um combustível potencial e transportador de energia⁷⁰. Alternativamente, nos sistemas fotoeletroquímicos, energia óptica pode ser convertida em energia elétrica em vez de energia química; tais células são chamadas de células solares fotoeletroquímicas e são o objeto de estudo deste trabalho.

I.5 - Princípio de Funcionamento das Células Fotoeletroquímicas

Uma célula fotoeletroquímica consiste em um semicondutor (tipo-p ou tipo-n) funcionando como eletrodo de trabalho e um contra eletrodo metálico (Pt, por exemplo) ou semicondutor. Os dois eletrodos são imersos em um eletrólito contendo um par redox apropriado.

Quando um semicondutor é imerso em uma solução eletrolítica, ocorre transferência de carga na interface devido à diferença de potencial químico dos elétrons nas duas fases. Isso resulta na formação de um campo elétrico na superfície do semicondutor que tem sua direção dependente das afinidades eletrônicas relativas do semicondutor e da solução. A carga do lado do semicondutor é distribuída no seu interior, criando uma região de carga espacial. Se a interface é iluminada com luz de energia maior que o *band gap* do semicondutor, os elétrons/buracos fotogerados são separados na região de carga

espacial. Os portadores de carga minoritários se movem na direção da interface enquanto que os majoritários se movem na direção do interior do semiconductor. Com a ajuda de um fio condutor, os portadores majoritários são transportados para o circuito externo e atingem o contra eletrodo, onde esses portadores participam de uma reação com o eletrólito⁷¹.

Para um semiconductor do tipo-n (Figura I.7), que é dopado com um doador de elétrons de modo que há excesso de elétrons em sua banda de condução, o campo elétrico se forma na direção do interior do semiconductor. Dessa maneira, com a formação de um par elétron-buraco sob iluminação, o elétron se move para o interior do semiconductor, e então coletado pelo circuito externo, enquanto o buraco se move na direção da interface eletrólito-semiconductor⁷⁰.

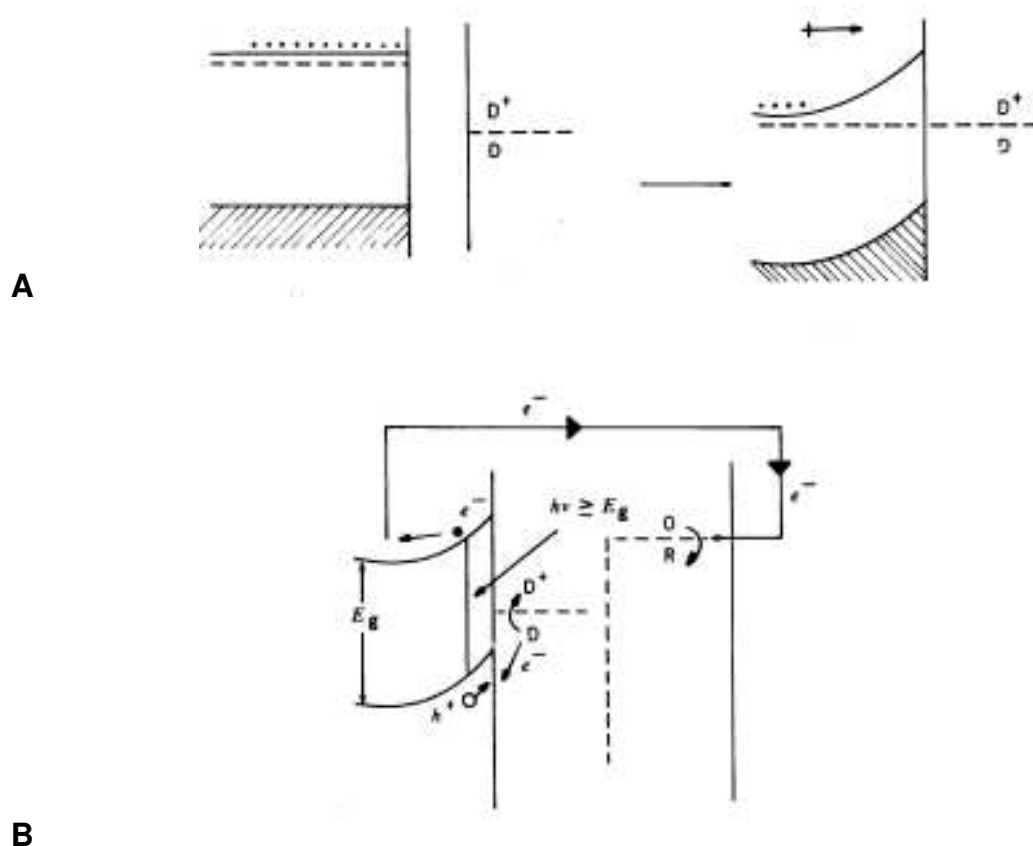
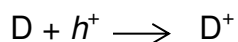
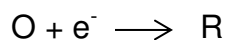


Figura I.7 – Semiconductor do tipo-n: (A) Formação da região de carga espacial antes e após contato com uma solução contendo o par redox D/D^+ . (B) Fluxo de elétrons após a irradiação de luz numa célula contendo espécies D e O^{70} .

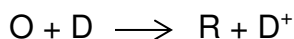
Se a solução contém uma espécie D, que tem um potencial redox de energia maior que o do buraco fotogerado, então a reação de transferência de elétrons:



pode ocorrer. Os elétrons que atingiram o contra eletrodo percorrendo o circuito externo encontram espécies oxidadas, O, que podem ser reduzidas:



A reação global nessa célula fotoeletroquímica é:



No caso de um semicondutor do tipo-p (Figura I.8), dopado com um aceitador de elétrons produzindo buracos na banda de valência, o campo elétrico se forma na direção da interface. Novamente, pares elétron-buraco fotogerados são separados na região de carga espacial; neste caso, elétrons se movem na direção da interface, onde uma espécie aceitadora de elétrons pode ser reduzida, enquanto buracos se movem na direção do interior do semicondutor. Dessa forma, a luz promove reações de redução em um semicondutor do tipo-p e oxidações em um semicondutor do tipo-n em células fotoeletroquímicas. Assim, a corrente fotogerada a partir de um semicondutor do tipo-p é chamada de corrente catódica, e a corrente fotogerada a partir de um semicondutor do tipo-n é chamada de corrente anódica.

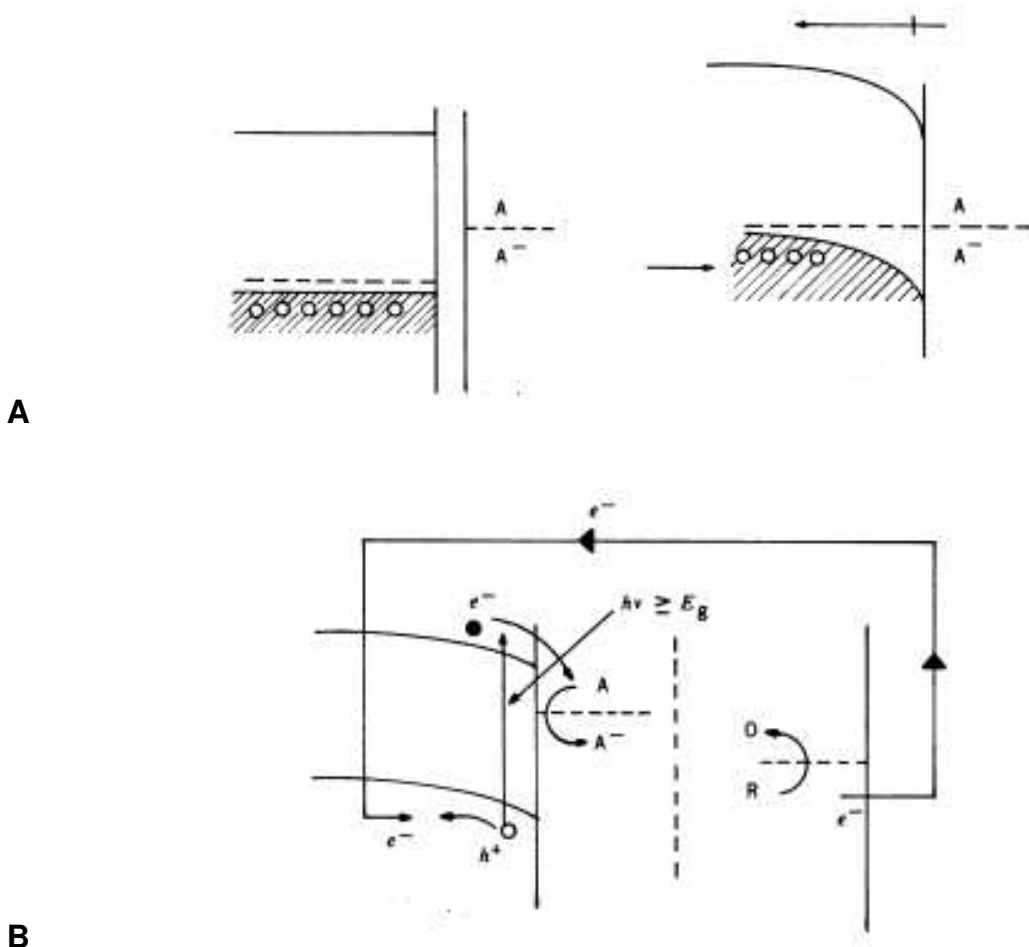


Figura I.8 – Semicondutor do tipo-p: (A) Formação da região de carga espacial antes e após contato com uma solução contendo o par redox A/A^- . (B) Fluxo de elétrons após a irradiação de luz numa célula contendo espécies A e R^{70} .

A Figura I.9 mostra os vários tipos de células fotoeletroquímicas⁶⁷. Na célula eletroquímica fotovoltaica, que é baseada em um semicondutor de *band gap* estreito e um par redox, a energia luminosa é convertida em energia elétrica sem mudança na energia livre do eletrólito ($\Delta G = 0$). A reação eletroquímica que ocorre no contra eletrodo é a oposta que a reação fotoassistida que ocorre no semicondutor. Dessa forma, também são chamadas de células solares fotoeletroquímicas regenerativas. Se a energia luminosa é convertida em energia química, a energia livre do eletrólito contendo o par redox terá que mudar ($\Delta G \neq 0$). Dependendo da localização das energias relativas dos pares redox, as células

fotossintéticas, contendo dois pares redox, podem ser classificadas como células fotoeletrocatalíticas ($\Delta G < 0$) onde a luz serve meramente para se acelerar as velocidades de reação e as células fotoeletrolíticas ($\Delta G > 0$) onde a reação na célula é impulsionada pela ação da luz na direção de maior energia livre. As células solares fotoeletroquímicas podem também ser aplicadas a estudos fotoeletroquímicos de geração de fotocorrente, ou seja, transferência de cargas fotoinduzidas em filmes baseados em materiais doadores e receptores de elétrons, e assim, indicar o potencial desses para aplicação como camada ativa em células fotovoltaicas.

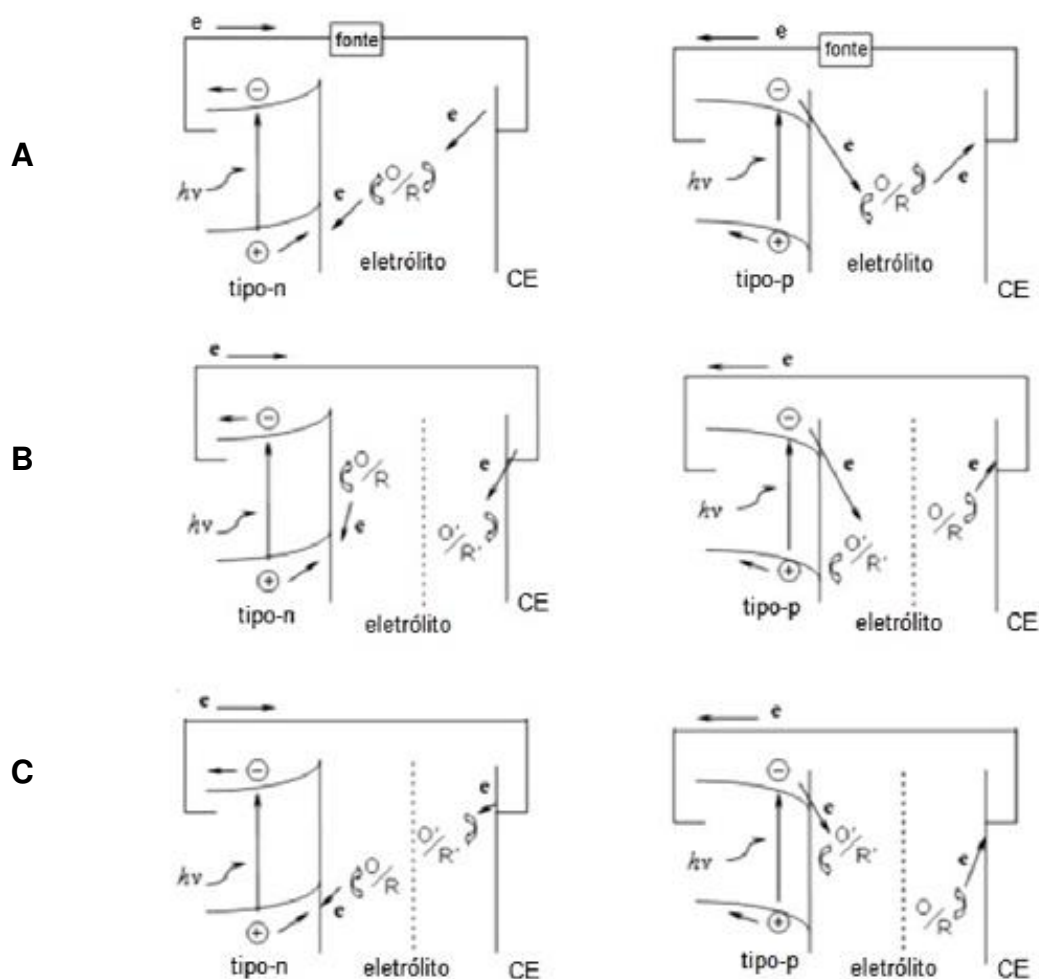


Figura 1.9 – Diferentes tipos de células fotoeletroquímicas baseadas em semicondutores de tipo-n (esquerda) e tipo-p (direita). (A) Célula solar fotoeletroquímica; (B) Célula fotoeletrocatalítica e (C) Célula fotoeletrolítica⁶⁷.

I.6 – Objetivos

Este trabalho teve por finalidade realizar estudos fotoeletroquímicos de filmes multicamadas que empregam uma montagem ordenada de nanopartículas de CdSe e nanopartículas de TiO_2 integradas com um polieletrólito inerte, o cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA) fabricado pelo método *layer-by-layer* (LbL).

Assim, os objetivos específicos desse trabalho foram:

- 1- Preparação e caracterização de nanopartículas de CdSe, de diferentes tamanhos;
- 2- Fabricação e caracterização de filmes multicamadas pelo método de auto-montagem *layer-by-layer* empregando-se as nanopartículas sintetizadas.

Capítulo II – Parte Experimental

II.1 - Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CdSe

A síntese de nanopartículas de CdSe foi realizada de acordo com o procedimento de Rogach *et al.*⁴². Todo procedimento foi realizado em atmosfera inerte de N₂.

1) Síntese do precursor de selênio

Em um balão de 50 mL, 0,2 g de NaBH₄ e 0,2 g de Se foram misturados com 10 mL de água deionizada em banho de gelo. Após 5 minutos de reação todo o selênio foi consumido e a solução se tornou incolor, formando o NaHSe.

2) Síntese das nanopartículas

Adicionou-se 1,1416 g (5 mmol) de CdCl₂·⁵/₂H₂O em um balão de 3 bocas com 250 mL de água deionizada. Sob agitação, 1,64 mL (12,5 mmol) de ácido 3-mercaptopropiônico (MPA) foi adicionado lentamente. Ajustou-se o pH da solução para 11 pela adição de solução de NaOH 1 mol L⁻¹. Durante 30 minutos passou-se fluxo de N₂ no sistema para retirada do oxigênio da reação. Sob agitação vigorosa foi adicionado o precursor de Se (NaHSe) previamente preparado. A mistura foi colocada sob refluxo durante 12 horas.

3) Separação das nanopartículas

Para a separação das nanopartículas utilizou-se o método de precipitação seletiva por tamanho. O meio reacional foi concentrado em rotaevaporador até um volume final de aproximadamente 30 mL. Depois, gotas de 2-propanol foram adicionadas até a formação de um precipitado. A mistura foi agitada por 2 horas, e sobrenadante e precipitado foram separados por centrifugação. Dessa mesma forma o sobrenadante foi concentrado novamente em rotaevaporador e o procedimento de precipitação foi repetido para esse. Depois de nova separação por centrifugação o procedimento é novamente repetido para o sobrenadante e assim por diante.

4) Caracterização das nanopartículas

4.1) Estudos de absorção e fluorescência

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Diode Array Spectrophotometer Hewlett Packard 8452A interfaceado a um computador.

Foram analisadas dispersões das nanopartículas em água deionizada utilizando-se uma cubeta de quartzo, com 1,0 cm de caminho óptico, à temperatura ambiente.

Os espectros de emissão foram obtidos em um Espectrofluorímetro Modular Fluorolog-3 - UV-VIS-NIR (200-1700 nm) e acessórios - Jobin Yvon - EUA utilizando fenda de excitação de 1,0 mm, fenda de emissão de 1,0 mm e comprimento de excitação de 420 nm (outros casos serão mencionados no texto). As amostras analisadas foram dispersões das nanopartículas em água deionizada do mesmo modo da absorção.

4.2) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM-JEM 3010 URP), operando em 300kV com resolução pontual de 0,17 nm. As amostras foram preparadas a partir da evaporação de uma gota da dispersão de nanopartículas em água sobre uma grade de cobre recoberta de carbono amorfo. O microscópio foi operado nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, em Campinas-SP.

4.3) Difração de raios-X (DRX)

Análises de DRX dos pós de nanopartículas foram obtidas em um Difrátômetro de Raios-X Shimadzu XRD7000, empregando uma fonte de radiação de Cu K α (comprimento de radiação = 1,54 Å), com varredura contínua de 2,0 graus min⁻¹ no intervalo de 5° a 50°.

II.2 - Fabricação e Caracterização dos Filmes *Layer-by-Layer* (LbL)

1) Lavagem e tratamento de superfície dos substratos

Primeiramente, lâminas de vidro BK7 para microscopia foram cortadas com larguras de 1 cm cada. Cada pedaço foi lavado com água e detergente e depois submetidos a um banho de ultrassom por 5 minutos em 3 solventes diferentes: etanol, isopropanol e acetona, nessa ordem. Para o aumento da hidrofiliabilidade dos substratos, os pedaços de vidro foram deixados em uma solução de

$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5 v/v) a 70 °C por 60 minutos. Após tratados os substratos foram armazenados em estufa para se evitar a adsorção de água.

2) Processo *layer-by-layer* (LbL)

Colocou-se o substrato em uma solução de cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA) 1,0 % de massa por volume de água sob agitação por 2 minutos (pH = 8), seguida de lavagem com água deionizada de mesmo pH e secado com uma corrente de N_2 . Depois, o mesmo substrato foi imerso em uma solução de nanopartículas (5,0 % m/v, pH = 10) por 5 minutos sob agitação, seguido de lavagem com água de mesmo pH e secado com uma corrente de N_2 . Repetindo-se os ciclos e alterando-se as soluções de nanopartículas foram conseguidos os filmes multicamadas necessários. Foram construídos filmes de 10 bicamadas de PDDA/CdSe, PDDA/ TiO_2 e 5 quadricamadas de PDDA/ TiO_2 /PDDA/CdSe. Para os filmes contendo TiO_2 foi utilizado uma amostra comercial de TiO_2 (P25 Degussa) dispersado diretamente em água com pH=10. As arquiteturas fabricadas neste trabalho estão esquematizadas na Figura II.1.

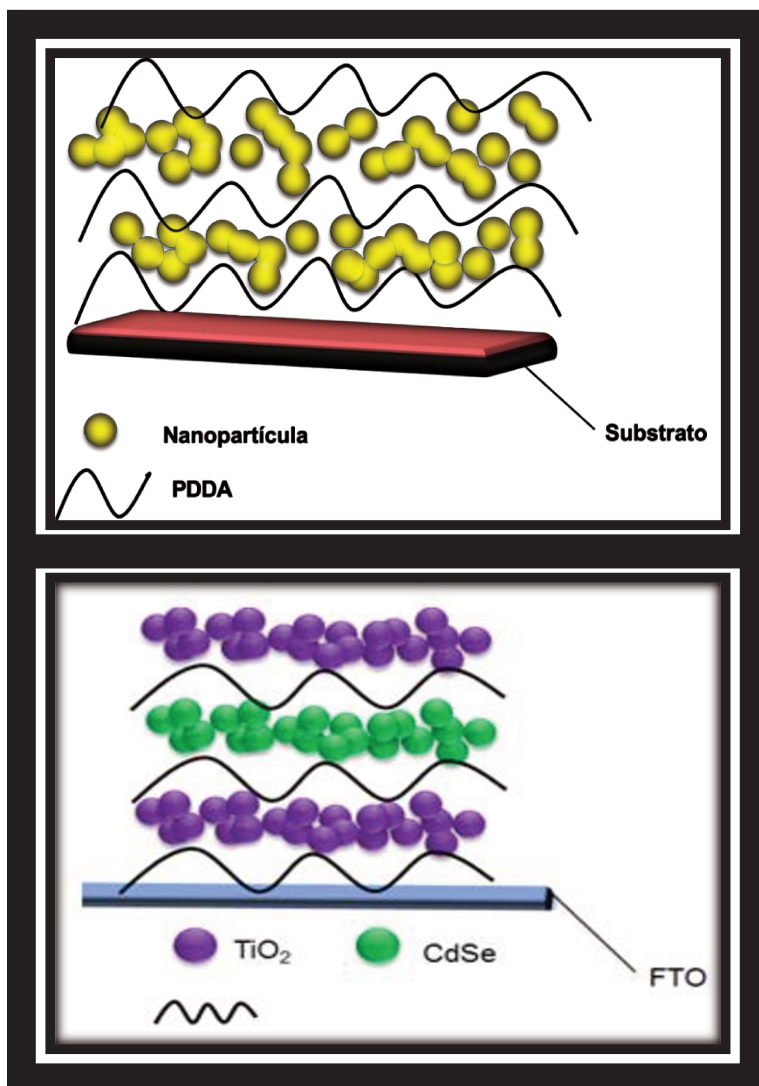


Figura II.1 – Esquema do filme multicamadas (acima) representando a alternância entre nanopartículas e PDDA. Abaixo, esquema do filme multicamadas empregando nanopartículas de TiO_2 e CdSe.

3) Tratamento de superfície com brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)⁷²

Um tratamento posterior da superfície dos filmes foi testado visando a diminuição de defeitos das nanopartículas de CdSe. Uma solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) 10 mg mL^{-1} em metanol foi preparada. O filme com 10 bicamadas de CdSe/PDDA foi imerso nessa solução por 1 minuto e secado por *spin-coating* por 3 segundos a uma velocidade de 2500 rpm. O filme

foi então lavado com metanol e secado também do mesmo modo. O procedimento foi repetido 3 vezes.

4) Caracterização dos filmes LbL

4.1) Monitoramento por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e estudos de fluorescência

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Diode Array Spectrophotometer Hewlett Packard 8452A interfaceado a um computador. Foram monitorados a cada bicamada realizada o espectro de absorção dos filmes crescidos até um total de 10 bicamadas, a temperatura ambiente.

Os espectros de emissão foram obtidos em um Espectrofluorímetro Modular Fluorolog-3 - UV-VIS-NIR (200-1700 nm) e acessórios - Jobin Yvon - EUA utilizando fenda de excitação de 1,0 mm, fenda de emissão de 1,0 mm e comprimento de excitação de 340 nm, para o filme contendo TiO_2 , e 420 nm para os filmes contendo CdSe.

4.2) Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens topográficas de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas em um microscópio Nanosurf FlexAFM operando no modo contato intermitente (*tapping mode*).

4.3) Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um Espectrômetro Raman T64000 Jobin Yvon Horiba utilizando laser de excitação de 633 nm e faixa espectral de 100 a 4200 cm^{-1} .

II.3 - Estudos Fotoeletroquímicos dos Filmes *Layer-by-Layer* (LbL)

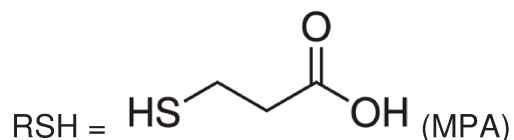
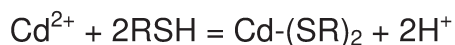
Os filmes automontados foram iluminados utilizando um banco óptico constituído de uma lâmpada de xenônio-mercúrio 150 W (Oriel) com lentes de colimação de feixe e filtro AM 1.5 com irradiação de luz policromática de 100 mW cm^{-2} . As medidas de cronoamperometria foram então realizadas utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 12, utilizando os filmes automontados como eletrodo de trabalho, um contraeletrodo de Pt e um eletrodo de referência Ag/AgCl. Os eletrólitos utilizados foram uma solução de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 para

os filmes contendo TiO_2 e uma solução 1 mol L^{-1} de Na_2SO_3 para os filmes contendo CdSe. Foram caracterizados filmes com 5, 10, 15 e 20 bicamadas de PDDA/ TiO_2 , um eletrodo de TiO_2 padrão, filmes de 10 bicamadas de PDDA/CdSe com e sem tratamento com CTAB e filmes de 5 quadricamadas de PDDA/ TiO_2 /PDDA/CdSe crescidos sobre um vidro condutor FTO (do inglês, *fluorine-doped tin oxide*) com área ativa de 1 cm^2 . O eletrodo de TiO_2 padrão foi preparado da seguinte forma. TiO_2 (P25 Degussa) foi transferido para um almofariz (3 g) para quebrar as partículas agregadas até que obteve-se um pó fino. Adicionou-se 1,2062g de PEG 20000, 5 mL de água deionizada e 0,1 mL de acetilacetona para prevenir a reagregação das partículas. Depois de misturar a pasta por 40 minutos, foi adicionado um surfactante (0,025 mL Triton X-100). Um vidro FTO foi coberto com duas fitas adesivas paralelas para controlar a espessura do filme. A pasta de TiO_2 foi aplicada em uma das bordas livres do vidro e distribuída com a ajuda de um bastão de vidro. Depois de seco ao ar, o eletrodo foi então levado ao forno por 30 minutos a 450°C .

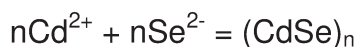
Capítulo III – Resultados e Discussões

III.1 - Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CdSe

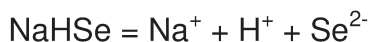
Em solução aquosa íons cádmio são complexados com o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA):



Após a adição de NaHSe na solução contendo íons Cd^{2+} e moléculas de MPA observou-se o desenvolvimento de uma coloração amarelo-transparente no balão de reação devido à formação de colóides estáveis, através da reação de Se^{2-} com íons Cd^{2+} livres:



A formação dos colóides é acelerada pelo alto valor de pH da solução devido ao equilíbrio:



A presença de íons OH^- na reação desloca o equilíbrio no sentido da formação dos produtos, abastecendo o sistema com maior quantidade de íons Se^{2-} livres, aumentando a velocidade de formação dos colóides.

A mistura foi submetida a refluxo por 12 horas e alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de tempo com seus espectros de absorção no UV-vis monitorados. Na Figura III.1 são apresentadas fotos do balão de reação mostrando a mudança de cor, de amarelo para laranja, com o tempo, indicando o crescimento das nanopartículas. A Figura III.2 mostra o conjunto de espectros registrados durante a síntese das nanopartículas de CdSe. A adição de NaHSe ocasionou o desenvolvimento de um máximo de absorção em 450 nm, e um refluxo prolongado provocou o deslocamento da absorção para comprimentos de onda maiores para 530-540nm. Após 12 horas de refluxo há a formação de partículas muito grandes, que crescem continuamente via envelhecimento de Ostwald. A partir desse estágio, foi observada uma turbidez na mistura reacional. O tempo máximo de reação então utilizado foi de 12 horas.

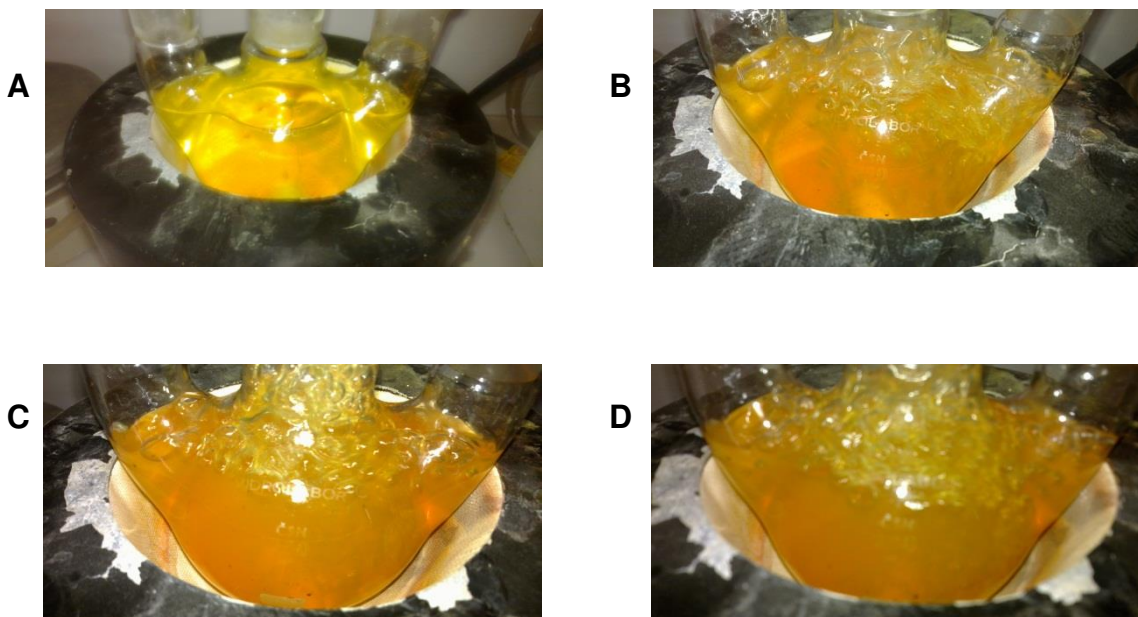


Figura III.1 – Evolução de cor durante a síntese de nanopartículas de CdSe: A – início; B – após 3 horas de aquecimento; C – após 7 horas de aquecimento; D – após 12 horas de aquecimento.

O conjunto de espectros apresentado na Figura III.2, que pertence à dispersão presente no balão de reação, corresponde a uma mistura de vários tamanhos diferentes de nanopartículas. O crescimento das partículas não é uniforme de acordo com tempo como acontece para a síntese clássica em meio orgânico³⁵, provavelmente porque a síntese em água ocorre a uma temperatura relativamente moderada (100 °C) e porque utiliza agentes passivantes de cadeia alquílica curta. A temperatura baixa não fornece energia necessária para o crescimento contínuo das partículas, que crescem com diferentes tamanhos. O menor impedimento estérico dos agentes passivantes também contribui para a coalescência de partículas pequenas em partículas grandes, o que coopera com a polidispersão de tamanhos no balão da reação.

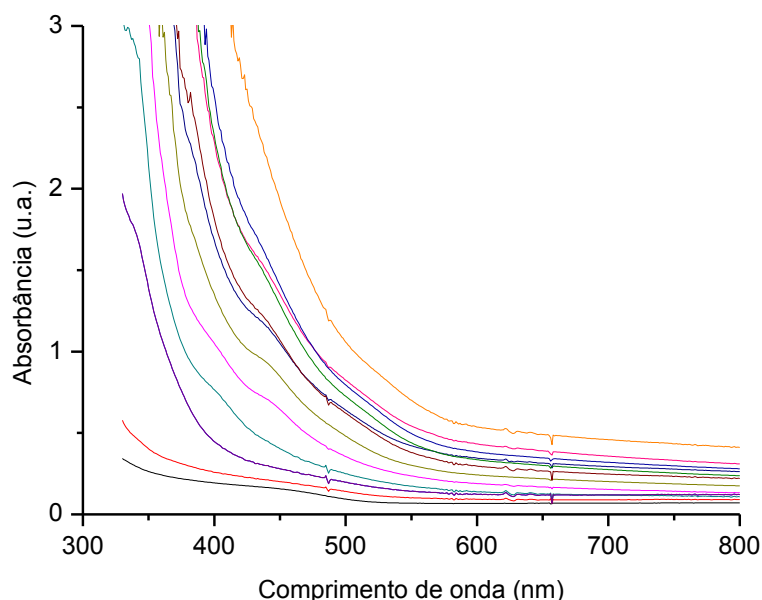


Figura III.2 – Conjunto de espectros de absorção do crescimento das nanopartículas de CdSe retirados em intervalos regulares de tempo conforme o andamento da reação. Os espectros apresentados referem-se aos tempos de reação: início; 5 min; 15 min; 30 min; 1 hora; 2 horas; 3 horas; 4 horas; 5 horas; 6 horas; 7 horas e 12 horas.

Dessa forma, realizou-se o método de precipitação seletiva para o isolamento de frações monodispersas de partículas de diferentes tamanhos. Foram isoladas quatro frações diferentes de nanopartículas, denominadas CdSe 1, CdSe 2, CdSe 3 e CdSe 4. CdSe 1 corresponde ao precipitado separado após a primeira adição do solvente ruim (2-propanol), enquanto CdSe 2 e 3 correspondem respectivamente aos precipitados separados após a segunda e terceira adições desse solvente. A fração CdSe 4 corresponde ao sobrenadante restante após a separação da fração 3, já que não foi possível de se obter o precipitado para essa fração. Na Figura III.3 é apresentada uma foto das dispersões das nanopartículas separadas em água.



Figura III.3 – Aspectos das soluções de nanopartículas de CdSe após separação. Da esquerda para a direita CdSe 1, 2, 3 e 4.

A Figura III.4 mostra o espectro de absorção das nanopartículas separadas. É possível perceber que o procedimento realizado não proporcionou uma boa resolução de uma banda característica de transição excitônica para esse tipo de sistema. Para essas nanopartículas normalmente se observa uma banda não muito larga referente a essa transição^{20,21,41,42}. A largura dessa banda está relacionada à distribuição de tamanhos das nanopartículas e, quanto maior, mais heterogênea está a amostra. Apesar desse fato, é possível visualizar que cada fração separada possui uma região de absorção distinta no visível, indicando a separação de partículas de diferentes tamanhos, porém ainda com uma distribuição larga. Ou seja, aparentemente as partículas sintetizadas neste trabalho não apresentam a mesma qualidade daquelas obtidas por Rogach *et al*⁴². Provavelmente por que o método de separação por tamanho não foi suficiente.

No espectro de absorção das nanopartículas separadas é possível observar que as frações de partículas maiores tem seus espectros de absorção deslocados para valores de comprimento de onda maiores, como é esperado que ocorra para um aumento no tamanho da partícula. A relação entre a energia de *gap* e o tamanho das nanopartículas inorgânicas pode ser entendida utilizando a Equação 2 (página 9). O segundo termo da direita da equação é proporcional a r^{-2} ,

enquanto o terceiro termo é proporcional a r^{-1} . Dessa forma quanto menor o raio da partícula, maior o aumento da energia do *gap* óptico.

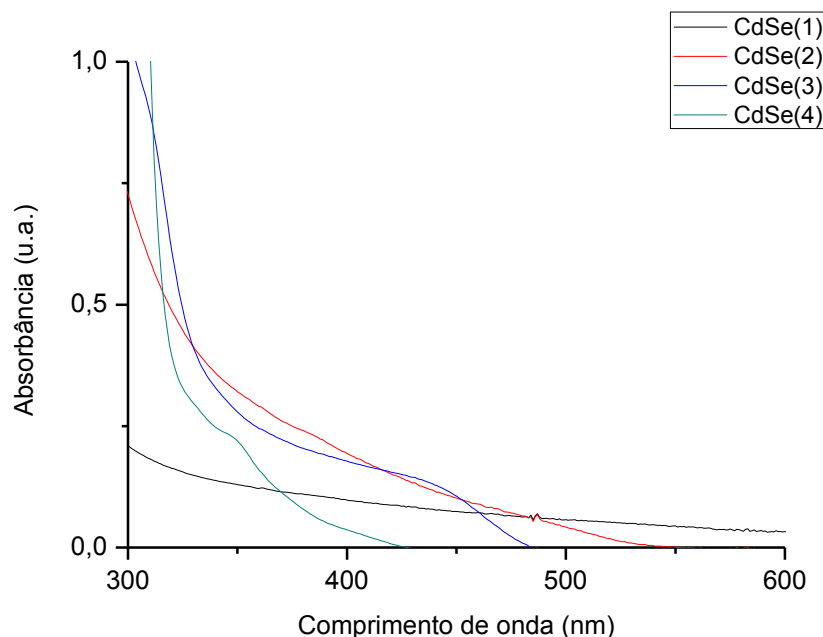


Figura III.4 – Espectro de absorção de quatro frações de nanopartículas de CdSe separadas pelo método de precipitação seletiva utilizando 2-propanol.

Análises de difratometria de raios-X dos pós das frações separadas foram realizadas e apresentadas na Figura III.5 para as frações 1,2 e 3. O difratograma da fração 4 não foi obtido pois não foi possível obter o pó desta como já discutido anteriormente. De modo geral, os difratogramas mostrados na Figura III.5 apresentaram picos alargados, o que se deve ao fato dos cristalitos serem pequenos. Contudo, esse alargamento foi bastante significativo, o que não pode ser explicado somente pela existência de cristalitos pequenos. Neste caso, o alargamento provavelmente está relacionado à larga distribuição de tamanho dos cristalitos na amostra e/ou que as partículas não são totalmente cristalinas. Dessa forma fica difícil a interpretação dos difratogramas, gerando dúvidas sobre a cristalinidade das partículas, estrutura e tamanho. Na síntese realizada por Rogach *et al.*⁴², foram obtidos cristalitos com picos de reflexão correspondentes à estrutura cúbica do CdSe (blenda de zinco). Os picos de difração observados no trabalho citado se situam em aproximadamente 25°, 42° e 50° (planos de reflexão

(111), (220) e (311) respectivamente). A estrutura cúbica também foi observada em nanopartículas de CdS e CdTe sintetizadas em meio aquoso^{40,41}, em contraste à estrutura hexagonal observada quando a reação é realizada a altas temperaturas em meio orgânico³⁷. Muito provavelmente esta diferença se deve as diferentes condições experimentais utilizadas, que podem favorecer a formação de cristalitos com diferentes estruturas.

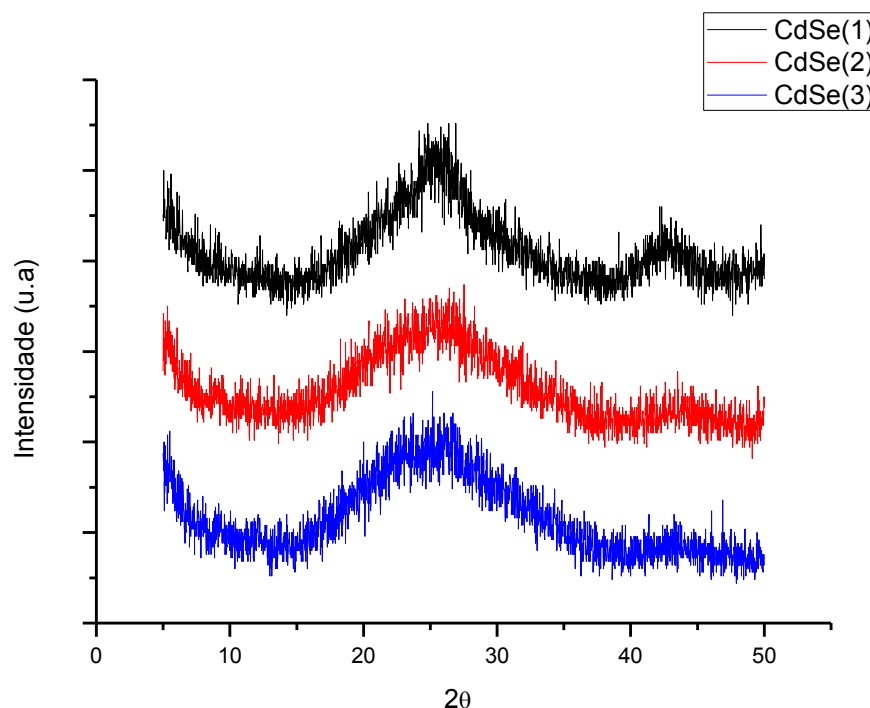


Figura III.5 – DRX de pó de frações isoladas de nanopartículas de CdSe. O tamanho da nanopartícula decresce de cima para baixo.

Na Figura III.5 também é observado que a largura dos picos aumenta gradativamente com a diminuição do tamanho das nanopartículas de CdSe. Os tamanhos dos cristalitos não foram estimados devido à larga distribuição de tamanhos na amostra. Qualquer valor calculado poderia levar a conclusões erradas sobre o sistema.

De modo a investigar o tamanho, formato e grau de cristalinidade das nanopartículas separadas, uma das amostras de nanopartículas (CdSe 1) foi então investigada por microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) e sua

imagem é mostrada na Figura III.6. A presença de um grande número de partículas aglomeradas dificultou a análise clara de nanopartículas individuais, dificuldade já reportada para esse tipo de amostra na literatura⁴⁰⁻⁴². Apesar disso, é possível notar a presença de planos cristalinos na imagem de HRTEM. Foi notado para a síntese em água de nanopartículas de calcogenetos de cádmio que a intensidade do feixe de elétrons proporciona a coalescência das partículas em agregados⁴⁰. Dessa forma as imagens não proporcionam muitas informações relevantes.

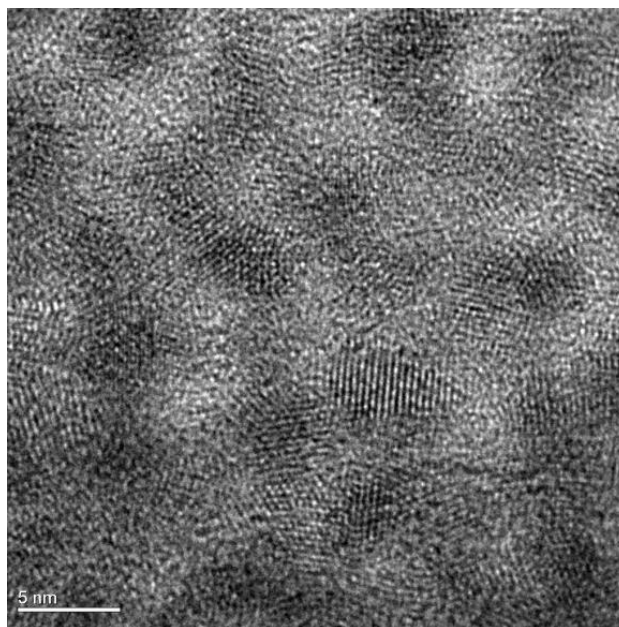


Figura III.6 – Imagem de HRTEM de nanopartículas de CdSe obtidas da fração 1 (CdSe 1). A barra de aumento indica 5 nm.

Devido à baixa solubilidade da fração 1 de CdSe em água e o baixo rendimento obtido para as outras frações obtidas, outra síntese foi realizada e somente a primeira fração foi separada pelo mesmo método. Essa fração, aqui denominada de CdSe 5, foi a utilizada para o crescimento de todos os filmes contendo CdSe deste trabalho. O espectro de absorção no UV-vis dessa nova fração é apresentado na Figura III.7.

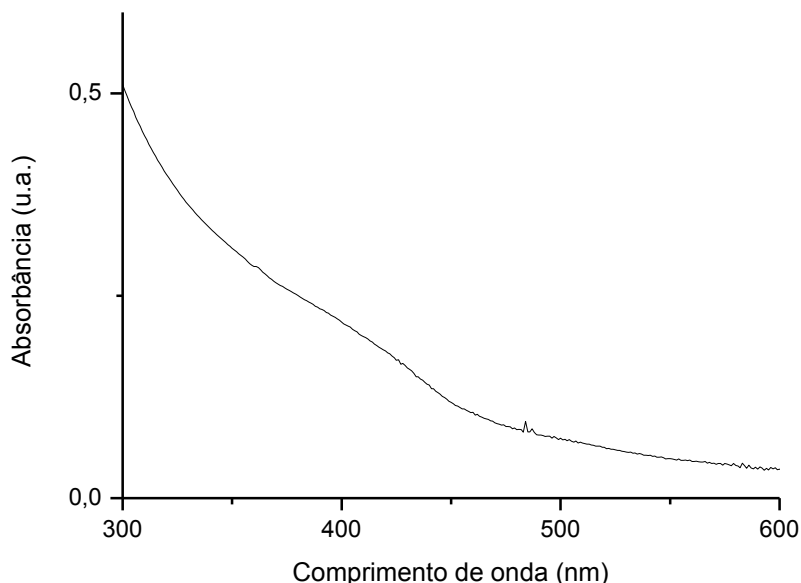


Figura III.7 – Espectro de absorção da nova fração (CdSe 5) de nanopartículas sintetizada e separada por precipitação seletiva.

Essas nanopartículas apresentaram duas bandas no espectro de emissão (Figura III.8). A primeira banda, localizada em comprimentos de onda menores, corresponde à recombinação do par elétron-buraco foto gerado com emissão de um fóton. Variando-se o comprimento de onda de excitação observou-se um deslocamento dessa banda de emissão, confirmando a polidispersão de tamanhos na amostra. A segunda banda no espectro de emissão (banda larga que aparece em maiores comprimentos de onda) é atribuída à emissão de *traps*^{22,38,40}, isto é, defeitos na superfície das partículas, ou sítios não passivados. Essa banda, denominada “*trap emission band*”, pode ser atribuída à presença de ligações insaturadas do selênio (vacâncias ou ligações pendentes, *dangling bonds*) que agem como armadilhas, reduzindo a recombinação radiativa de elétrons e buracos na partícula. O mecanismo de emissão dessas nanopartículas é ilustrado na Figura III.9. A absorção de luz leva a formação de um par elétron-buraco que pode se recombinar com um tempo característico τ_e ou acontecer uma transição não-radiativa para os vários níveis de energia dos defeitos com tempo τ_c . A recombinação nesses estados acontece com um tempo muito mais longo τ_t . A

fluorescência das nanopartículas é então determinada por esses processos, por qual etapa é predominante³⁸.

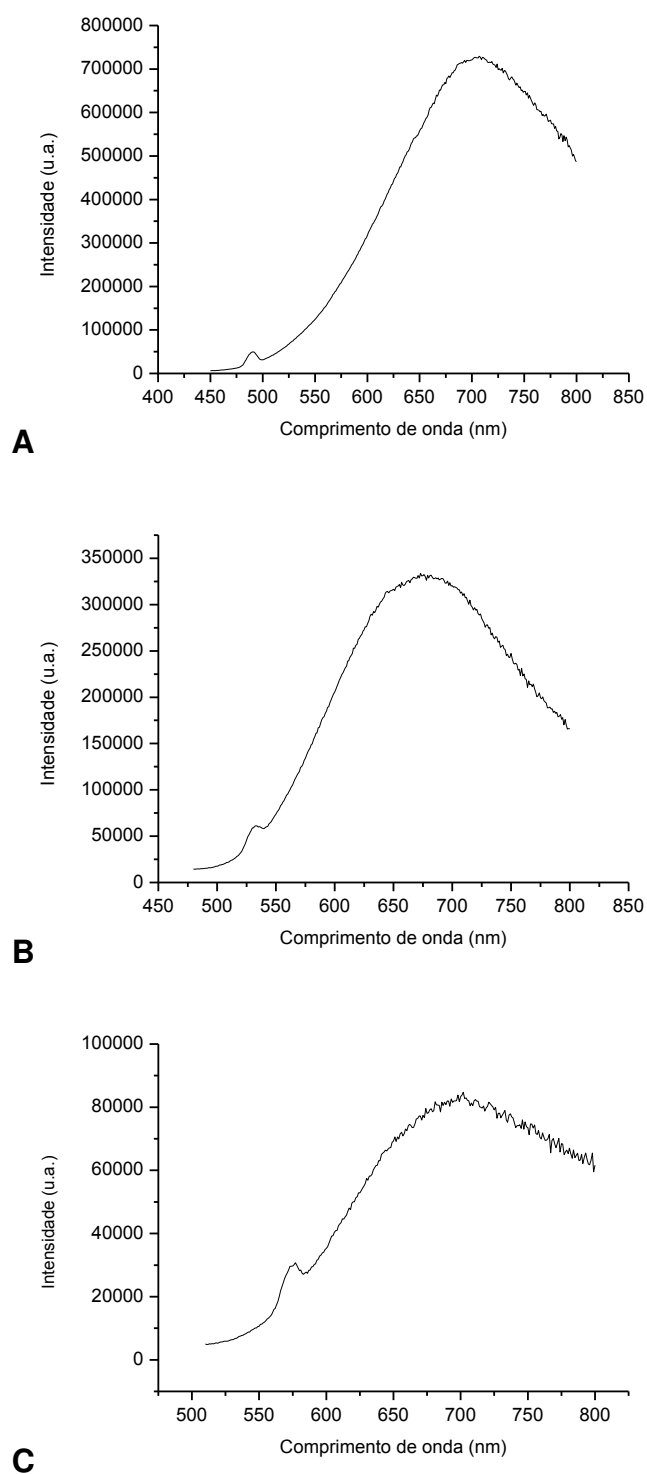


Figura III.8 – Espectro de emissão das nanopartículas de CdSe (CdSe 5) com comprimentos de onda de excitação de (A) 420, (B) 450 e (C) 480 nm.

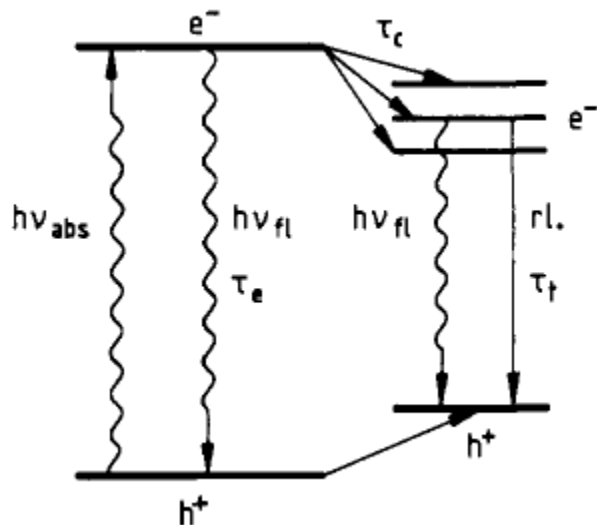


Figura III.9 – Esquema de absorção e fluorescência em nanopartículas de CdSe. Setas retas indicam transições não-radiativas³⁸.

Muitos trabalhos foram realizados para a diminuição dos defeitos de superfície nestes sistemas, mudando a interface partícula-solvente, como troca do solvente aquoso por álcool, cobrindo a superfície da partícula com hidróxido de cádmio ou sulfeto de prata, adsorvendo trietilamina^{73,74}. O método de ativação da fluorescência pela deposição de hidróxido de cádmio é bastante utilizado²². Ele se baseia na adição de excesso de íons cádmio na presença de um meio alcalino. É provável que a ativação envolva primeiramente a desprotonação de grupos HS⁻ na superfície das nanopartículas seguido pela ligação de íons Cd²⁺ nos grupos sulfeto desprotonados. Como a ativação ocorre em meio alcalino, Cd(OH)₂ deve se formar na superfície das nanopartículas, bloqueando a formação de armadilhas de buracos^{22,38}.

Essa banda de defeitos de superfícies foi observada também para a síntese realizada por Rogach *et al.*⁴². As condições experimentais utilizadas nesse trabalho foram determinadas a partir das condições otimizadas para a síntese de nanopartículas de CdS⁴⁰ e CdTe⁴¹. Como para essas nanopartículas condições como pH, grupo estabilizante e quantidade molar dos reagentes se mostraram sensíveis na síntese de nanopartículas de alta qualidade, acredita-se que a

síntese das nanopartículas de CdSe deve ainda ser ajustada para a formação de partículas sem defeitos.

Na Figura III.10 e III.11, são mostrados o difratograma de raios-X dessa nova amostra (CdSe 5) e uma imagem de HRTEM respectivamente. Dessa vez pode se observar na imagem que as nanopartículas estão mais bem separadas, sendo possível a visualização de seus planos cristalinos. Assim, as duas técnicas parecem entrar em acordo, evidenciando um sistema de nanopartículas cristalinas com uma distribuição bastante polidispersa de tamanhos.

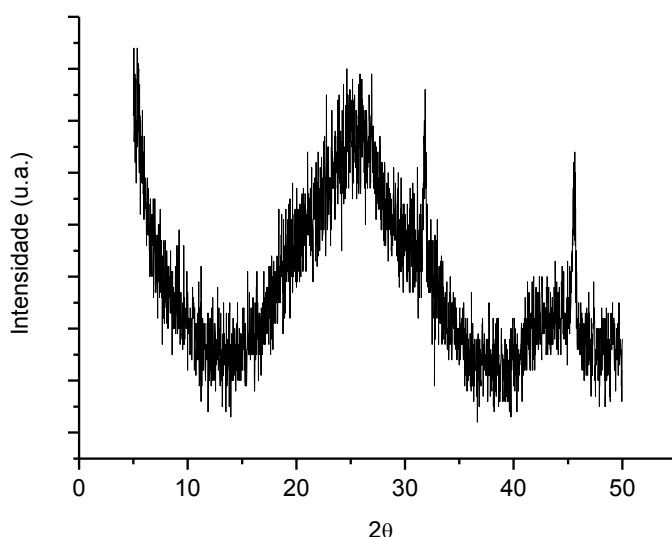


Figura III.10 – DRX de pó da nova fração isolada de nanopartículas de CdSe (CdSe 5).

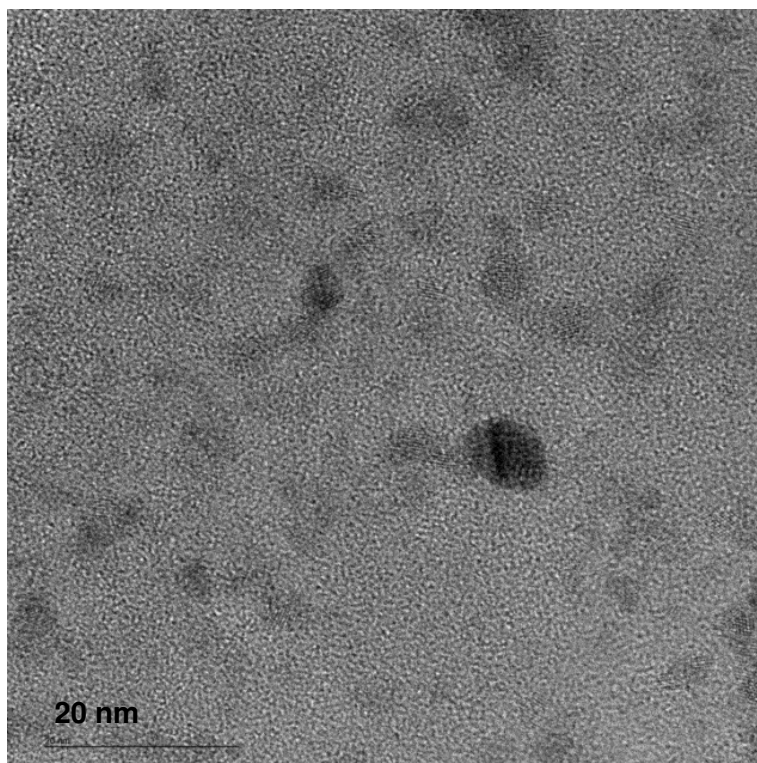


Figura III.11 - Imagem de HRTEM de nanopartículas de CdSe obtidas da fração 5 (CdSe 5). A barra de aumento indica 20 nm.

A partir da imagem de transmissão estimou-se o tamanho das nanopartículas. Neste trabalho, foi medido o diâmetro de 20 partículas para esta amostra. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura III.12. Os diâmetros determinados revelam que de fato há um intervalo grande de distribuição de tamanhos para as partículas sintetizadas, estando de acordo com o espectro de absorção desse material.

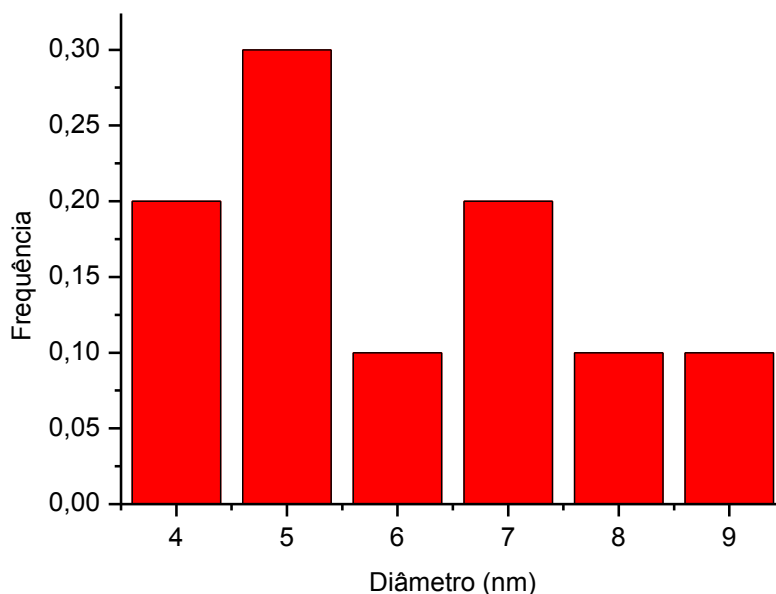


Figura III.12 – Histograma da distribuição de tamanho (diâmetro) estimado a partir da imagem de HRTEM para amostras de CdSe (CdSe 5).

De modo geral, a síntese de nanopartículas de CdSe em água, apesar de mais simples e menos dispendiosa, apresentou algumas complicações comparada com o método de Peng *et al.*⁴⁴ utilizado em trabalhos anteriores em nosso grupo de pesquisa. A síntese leva a uma mistura de nanopartículas com uma distribuição larga de tamanhos e o método de separação deve ser realizado com extremo cuidado para proporcionar nanopartículas da mesma qualidade que o método de Peng. Além disso, a síntese de Rogach *et al.*⁴² parece não estar otimizada, produzindo nanopartículas com um número grande de defeitos.

III.2 - Fabricação e Caracterização dos Filmes *Layer-by-Layer* (LbL)

A força motriz que governa o crescimento de filmes multicamadas pela técnica LbL é a entropia⁵⁹. Espécies carregadas interagem com uma superfície liberando seus contra-íons e moléculas de água de solvatação para a solução, que ganham graus de liberdade.

O crescimento dos filmes LbL foi monitorado por espectroscopia de absorção e encontram-se apresentados nas Figuras III.13, III.14 e III.15. A absorbância aumenta em função do número de camadas já que a cada camada adsorvida aumenta o espalhamento de luz promovido pelo filme. Uma boa linearidade foi obtida do gráfico do máximo de absorção em função do número de camadas indicando uma boa uniformidade do crescimento dos filmes, tanto para o filme de nanopartículas de $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2)_{10}$ (Figura III.13) como para o filme de $(\text{PDDA}/\text{CdSe})_{10}$ (Figura III.14). A Figura III.15 mostra o crescimento do filme da combinação das duas nanopartículas, onde foi realizado o crescimento de 5 quadricamadas ($\text{PDDA}/\text{TiO}_2/\text{PDDA}/\text{CdSe} = 1$ quadricamada). O espectro de absorção, obtido depois da realização de cada bicamada ($\text{PDDA}/\text{nanopartícula}$), preserva a característica individual de cada filme de nanopartícula separado. A Figura III.16 mostra uma foto do filme de $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2/\text{PDDA}/\text{CdSe})_5$.

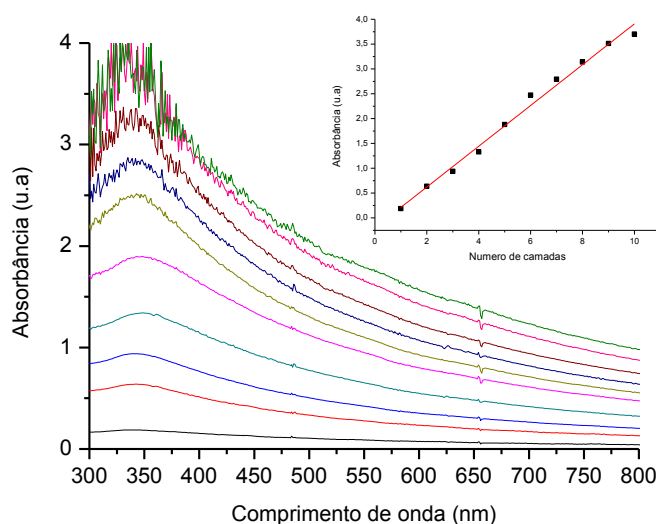


Figura III.13 – Crescimento do filme de $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2)_{10}$ acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-vis com seu respectivo gráfico de absorbância em 340 nm em função do número de camadas.

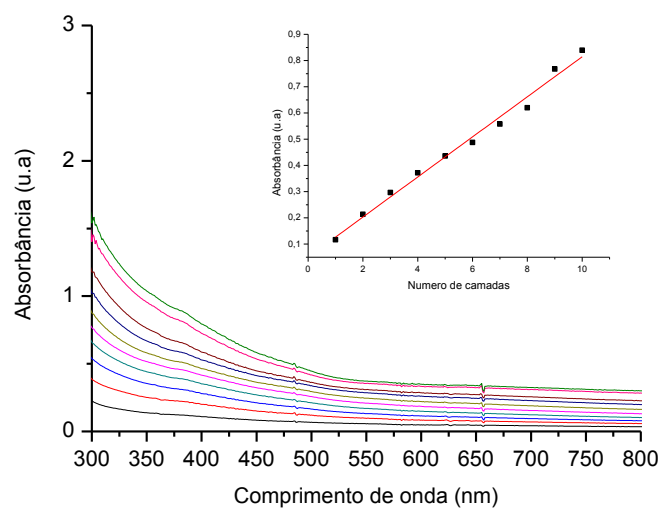


Figura III.14 – Crescimento do filme de (PDDA/CdSe)₁₀ acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-vis com seu respectivo gráfico de absorbância em 420 nm em função do número de camadas.

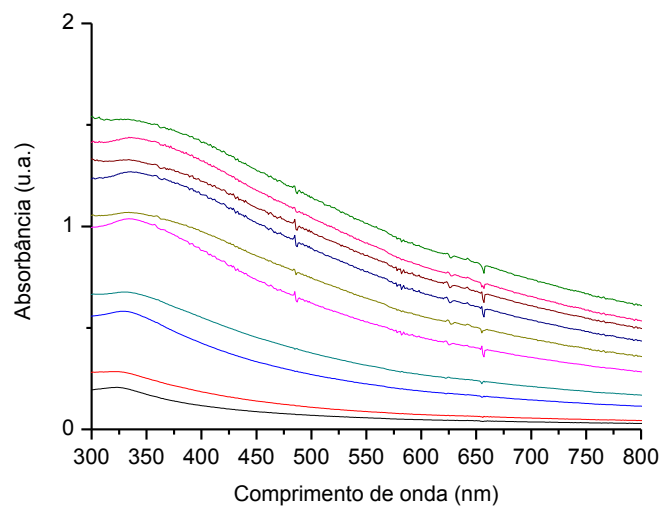


Figura III.15 – Crescimento do filmes de (PDDA/TiO₂/PDDA/CdSe)₅ acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-vis.

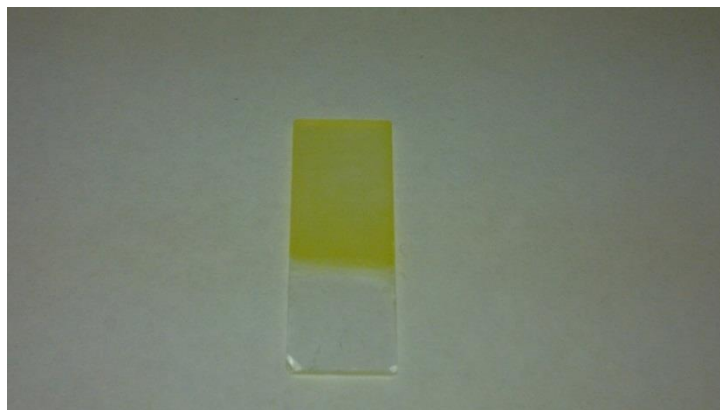


Figura III.16 – Aspecto do filme de $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2/\text{PDDA}/\text{CdSe})_5$ crescido pelo método LbL.

O espectro Raman dos filmes de $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2)_{10}$, $(\text{PDDA}/\text{CdSe})_{10}$ e $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2/\text{PDDA}/\text{CdSe})_5$ foram obtidos e são apresentados na Figura III.17. O espectro do primeiro apresentou o mesmo perfil do espectro Raman do pó de nanopartículas de TiO_2 com a fase cristalina anatase⁷⁶. De acordo com uma análise por grupo de fator, a fase anatase tem seis modos ativos no Raman ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$). Foi então concluído que os seis modos ativos aparecem em 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g) no espectro do TiO_2 anatase⁷⁶. O espectro do filme de TiO_2 apresentou as principais bandas mencionadas.

O espectro do filme de CdSe apresentou um perfil similar do espectro obtido para esse sistema⁷⁷. As bandas características se encontram em 212 cm^{-1} , 420 cm^{-1} e 550 cm^{-1} . As primeiras bandas características não foram observadas, muito provavelmente por causa da baixa energia do laser utilizado (633 nm). O espectro do compósito confirmou a presença da mistura dos dois sistemas.

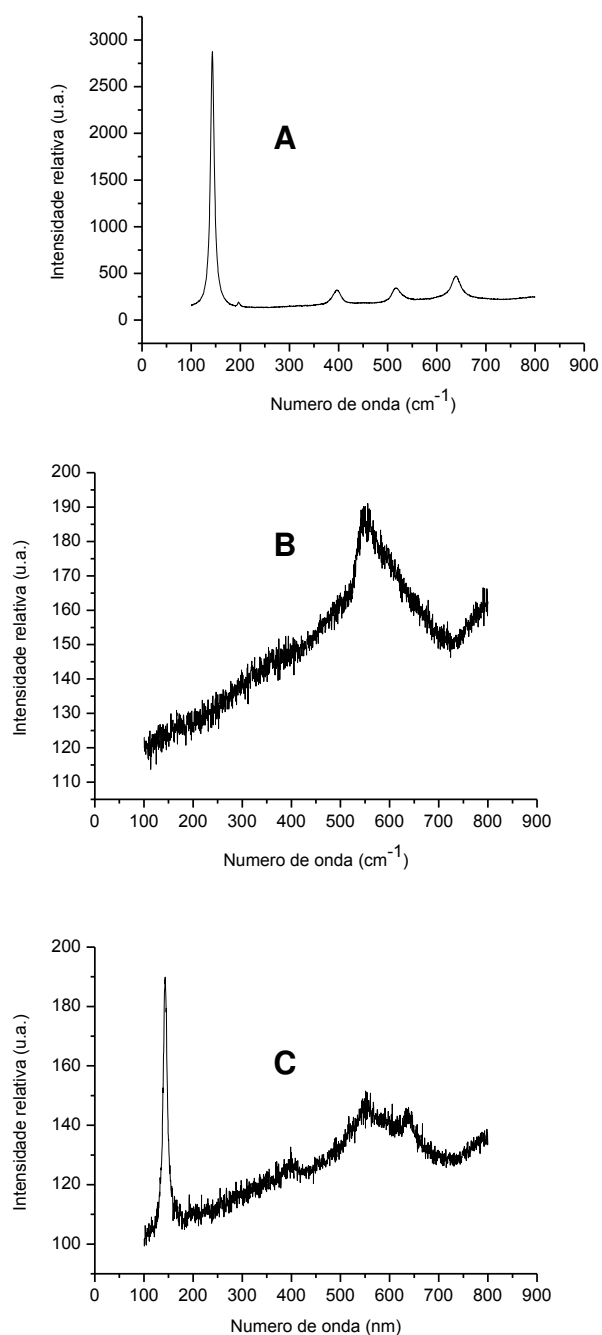
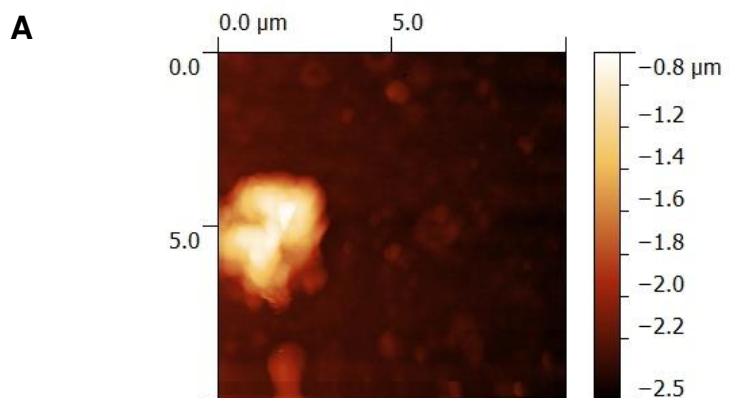


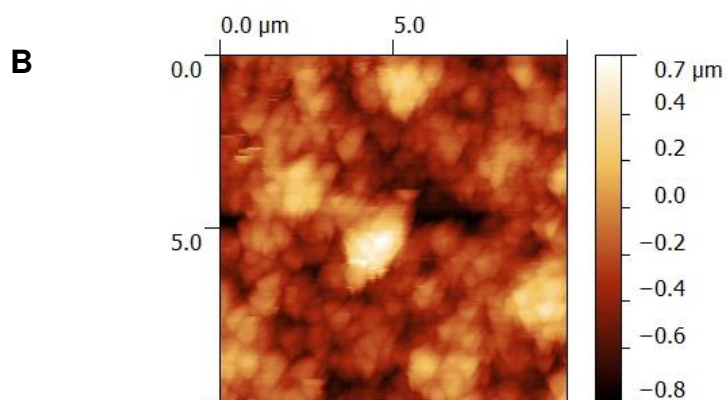
Figura III.17 – Espectros Raman para os filmes de (A) (PDDA/TiO₂)₁₀, (B) (PDDA/CdSe)₁₀ e (C) (PDDA/TiO₂/PDDA/CdSe)₅.

Imagens de AFM foram obtidas no modo contato e a topografia dos filmes de (CdSe/PDDA)₁₀, (TiO₂/PDDA)₁₀ e (PDDA/TiO₂/PDDA/CdSe)₅ são apresentadas na Figura III.18 junto com os valores de rugosidade calculados das imagens 10 x

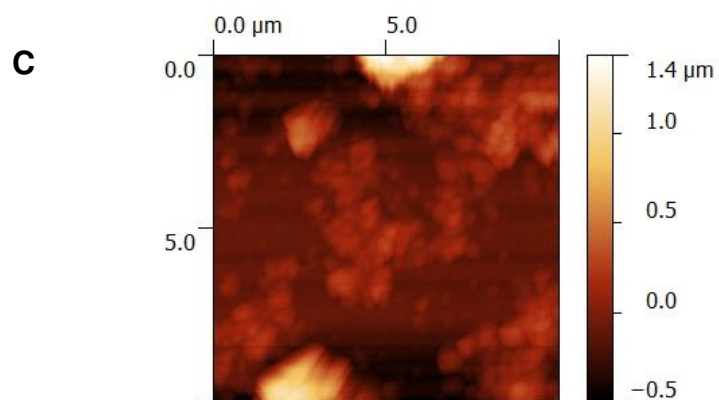
10 μm^2 . Nas imagens do filme de CdSe, observou-se a presença de partículas aglomeradas formando ilhas em algumas regiões, e outras regiões mais uniformes. No caso do filme de TiO_2 as partículas parecem estar mais compactas. Essa diferença deve-se principalmente ao maior tamanho das nanopartículas de TiO_2 (tamanho médio de 25 nm) em comparação com as nanopartículas de CdSe. A imagem do filme de $\text{PDDA/TiO}_2\text{/PDDA/CdSe}_5$ parece ter uma topografia que representa a mistura dos filmes individuais, além de apresentar um valor de rugosidade intermediário. Os altos valores de rugosidades médias (27-42 nm) apresentados pelos filmes sugere a formação de uma deposição não uniforme. Isso indica que após certo número de camadas, torna-se difícil a obtenção de monocamadas uniformes de polímero e nanopartículas. Esse fenômeno de não-uniformidade nas deposições foi recentemente observado por Decher e cols., o que fez com que a teoria das deposições LbL passasse a ser verificada com mais atenção. Outros efeitos como a remoção de certa quantidade de polieletrólitos e nanopartículas, nesse caso PDDA, CdSe ou TiO_2 , durante os processos de lavagem e secagem devem também ser levados em consideração.



Rugosidade = 42,1 nm



Rugosidade = 27,5 nm



Rugosidade = 31,5 nm

Figura III.18 – Imagens de AFM dos filmes de (A) (PDDA/CdSe)₁₀, (B) (PDDA/TiO₂)₁₀ e (C) (PDDA/TiO₂/PDDA/CdSe)₅, junto com os respectivos valores de rugosidade calculados.

As Figuras III.19, III.20 e III.21 mostram os espectros de emissão para os filmes de TiO_2 , CdSe (10 bicamadas) e do compósito (5 quadricamadas) com comprimentos de onda de excitação em 340 nm, 420 nm e 420 nm respectivamente. O espectro dos filmes conservou a propriedade das soluções individuais. O espectro do filme de TiO_2 não mostra a presença de nenhuma banda característica de defeitos, ao contrário da emissão do filme de CdSe, que apresenta somente a banda larga de defeitos. O espectro de emissão do compósito, apresentou o mesmo perfil de emissão do filme de CdSe, porém com uma intensidade maior, assim evidenciando a banda de emissão da nanopartícula. Esse efeito se deve ao fato de que agora as nanopartículas de CdSe estão separadas por uma bicamada de TiO_2 e PDDA, contribuindo para o aumento da emissão do filme, comportamento parecido com a diluição de uma solução.

Para se viabilizar a aplicação dos filmes automontados de nanopartículas de CdSe em dispositivos fotovoltaicos testou-se um tratamento de superfície como proposto na literatura⁷². O tratamento consiste na interação do filme já preparado com uma solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) em metanol. O íon CTA^+ interage com o ácido que estabiliza as nanopartículas, no caso, o MPA. Como o solvente (metanol) é um solvente ruim para sais, o íon Br^- sai da solução e interage preferencialmente com os íons Cd^{2+} presentes nas nanopartículas. Na etapa de lavagem com metanol, o ácido e o íon CTA^+ são retirados do sistema. Com esse tratamento a nanopartícula fica envolta somente por um ligante inorgânico pequeno, e dessa forma, espera-se uma diminuição dos defeitos de superfície no CdSe, bem como uma melhora do transporte de elétrons no filme. A Figura III.22 mostra o espectro de fluorescência obtido do filme de PDDA/CdSe após o tratamento com CTAB. Em comparação com o filme sem tratamento (Figura III.20), fica nítido o aumento relativo da banda de emissão da nanopartícula (recombinação) em relação à banda de emissão de defeitos, indicando que o processo de recombinação passa a ser predominante para o filme com tratamento.

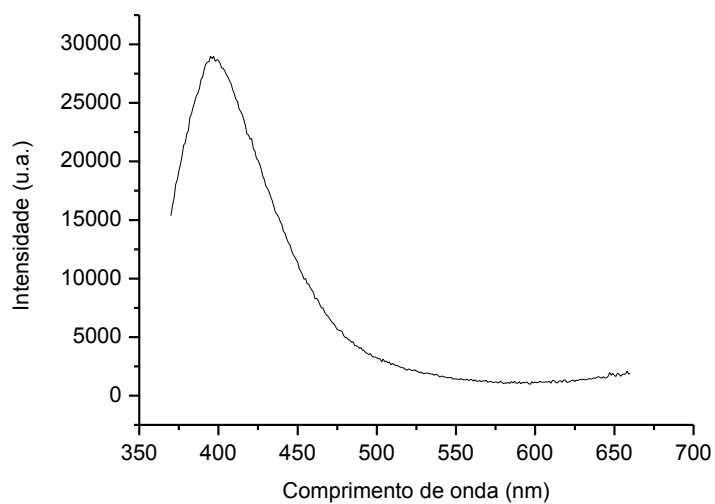


Figura III.19 – Espectro de emissão para o filme de (PDDA/TiO₂)₁₀ com comprimento de onda de excitação de 340 nm.

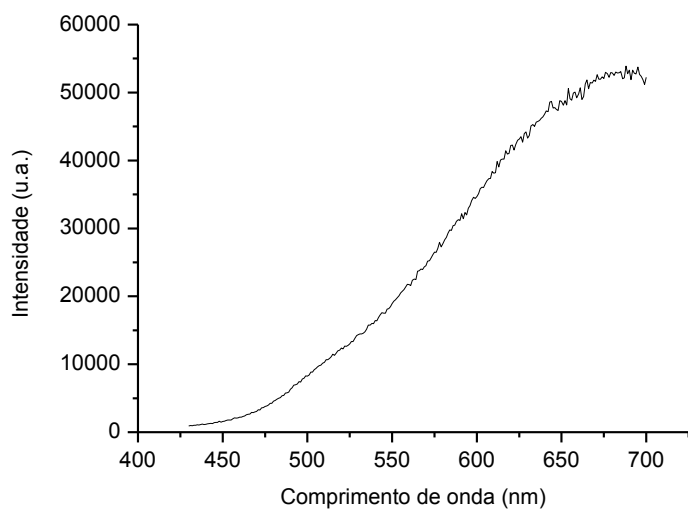


Figura III.20 – Espectro de emissão para o filme de (PDDA/CdSe)₁₀ com comprimento de onda de excitação de 420 nm.

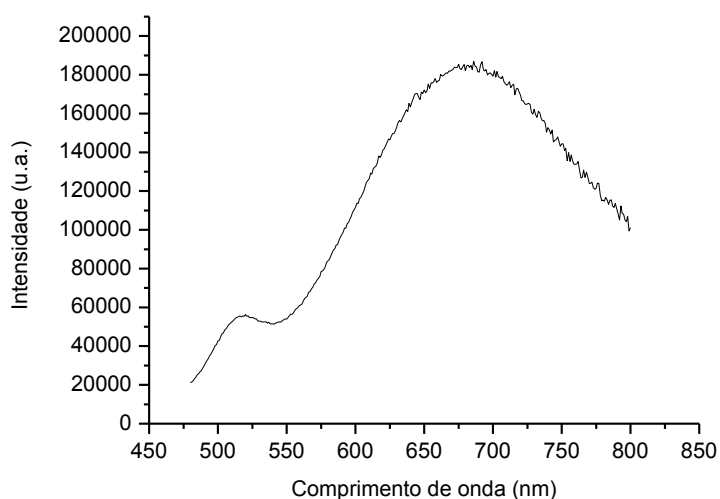


Figura III.21 – Espectro de emissão para o filme de (PDDA/TiO₂/PDDA/CdSe)₅ com comprimento de onda de excitação de 420 nm.

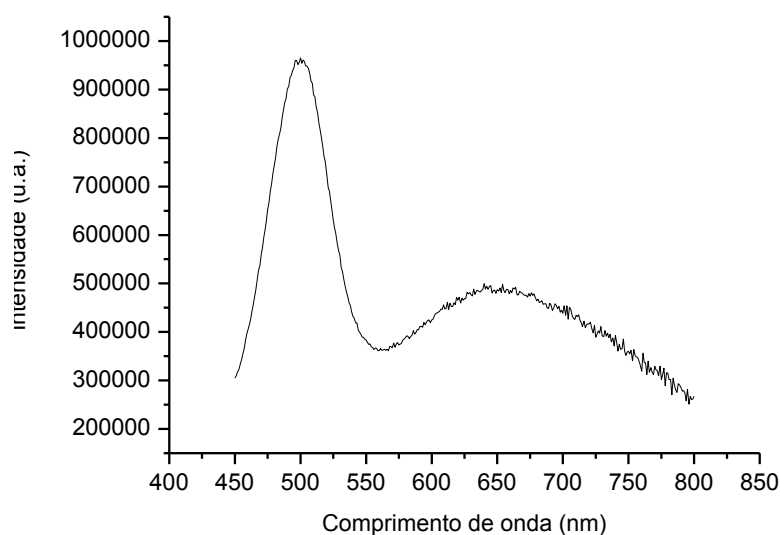


Figura III.22 – Espectro de emissão para o filme de (PDDA/CdSe)₁₀ após tratamento com CTAB com comprimento de onda de excitação de 420 nm.

III.3 - Estudos Fotoeletroquímicos dos Filmes *Layer-by-Layer*

O desempenho fotoeletroquímico dos filmes LbL baseados em nanopartículas inorgânicas e PDDA foi avaliado através de medidas da fotocorrente em função do tempo (fotocronoamperometria) em uma célula

fotoeletroquímica de três eletrodos. As curvas de fotocronoamperometria para os eletrodos de TiO_2 são apresentadas na Figura III.23.

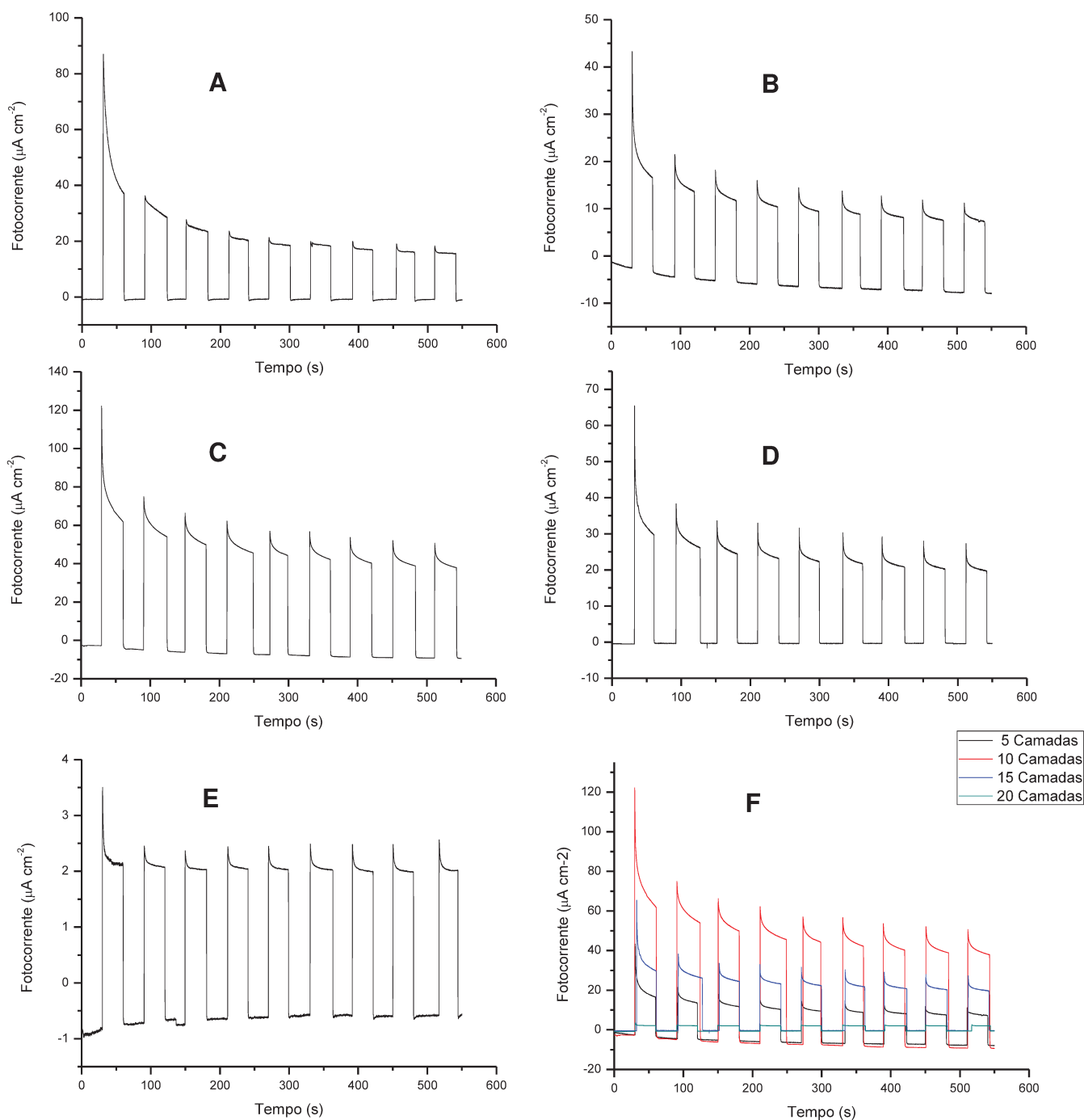
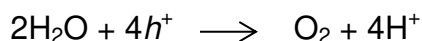


Figura III.23 - Fotocronoamperometria dos filmes (A) TiO_2 padrão, (B) 5 camadas, (C) 10 camadas, (D) 15 camadas, (E) 20 camadas de PDDA/ TiO_2 e (F) dos mesmos combinados

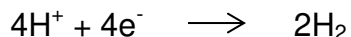
em eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e contra eletrodo de platina. A intensidade de luz utilizada foi de 100 mW cm^{-2} .

Sob iluminação todos os filmes contendo TiO_2 se comportaram como típicos semicondutores de tipo-n, uma vez que os valores de fotocorrente são positivos, caracterizando uma corrente anódica.

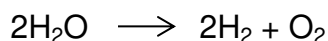
Para os filmes de TiO_2 , o eletrólito utilizado foi uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em água deionizada. O ácido é utilizado para acelerar as semi-reações presentes na célula fotoeletroquímica conforme será mostrado adiante. Quando sob iluminação e escuro, ciclos reproduzíveis foram obtidos para todas as amostras ao longo de várias repetições. Nos primeiros segundos de iluminação, uma rápida resposta anódica é obtida, seguida de um rápido decaimento da fotocorrente gerada, até atingir-se um platô. A fotocorrente gerada é devido aos buracos fotogerados (portadores minoritários) que acumulam e oxidam as moléculas de água segundo a reação



No contra eletrodo, como o nível da banda de condução do TiO_2 anatase está acima do potencial de redução do par H^+/H_2 (Figura III.24), há então a formação de hidrogênio na superfície da platina conforme a reação



A reação global na célula é portanto



Em células fotoeletroquímicas os elétrons e buracos fotogerados nos semicondutores normalmente possuem elevados potenciais de redução e oxidação⁶⁵. Ao invés de serem injetados no eletrólito para acionar as reações redox, esses podem oxidar ou reduzir o próprio semicondutor e causar a decomposição do mesmo. Para o TiO_2 , o potencial de oxidação da água a O_2 é mais negativo que o potencial de oxidação do TiO_2 a O_2 . Dessa forma a oxidação da água é termodinamicamente mais favorável que a decomposição do TiO_2 . Porém o equilíbrio, geralmente, não é atingido, e fatores cinéticos predominam que são difíceis de prever⁷¹. Isso pode explicar o perfil das curvas de cronoamperometria para os filmes de TiO_2 . A resposta fotoeletroquímica foi

repetida várias vezes, entretanto, uma diminuição da fotocorrente com o tempo foi observado, indicando que algum tipo de degradação ou dissolução da camada ativa do fotoeletrodo esteja ocorrendo. Porém logo é atingido um platô, indicando que o equilíbrio foi atingido. Esse perfil de degradação do TiO_2 já foi reportado, e é observado especialmente em soluções ácidas^{78,79}.

Os eletrodos de TiO_2 crescidos pelo método LbL apresentaram um comportamento parecido com o do eletrodo padrão, indicando um bom desempenho dos primeiros. Variando-se o número de camadas, obteve-se um melhor desempenho do filme com 10 bicamadas, seguido daqueles com 15, 5 e 20 bicamadas. Aparentemente, um filme com poucas camadas e, portanto mais fino, tem uma quantidade menor de partículas que absorvem luz e contribuem para a geração da fotocorrente comparado com os filmes mais espessos. Porém quanto mais camadas de TiO_2 , mais camadas de polímero isolante entre a superfície do filme e o substrato, o que limita o transporte de carga no eletrodo.

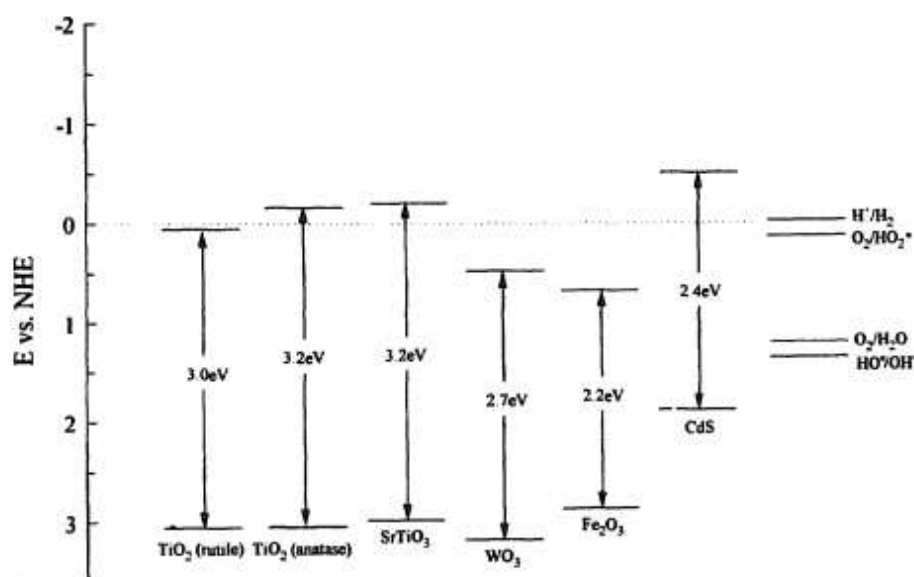
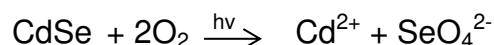


Figura III.24 – Posição dos níveis de energia das bandas de valência e condução para vários semicondutores em contato com eletrólito aquoso em $\text{pH} = 0$ ⁷¹.

Embora outros semicondutores óxidos do tipo-n tenham sido utilizados como fotoanodos na fotoeletrólise da água, os valores inapropriados das energias do *band gap* ou das posições das bandas de condução e valência fazem estes

materiais serem menos indicados para este tipo de aplicação. Além disso, é comumente aceito que não existe um único semicondutor do tipo-n não-óxido, que não tenha a tendência de sofrer fotocorrosão. No caso de semicondutores do tipo-p, que são muito mais raros na natureza, a energia do *band gap* é normalmente baixa, e normalmente a maioria sofre problemas de estabilidade. Para se obter a estabilidade necessária dos semicondutores não-óxidos do tipo-n é necessário a escolha cuidadosa do par redox. A escolha deve ser feita de modo que a oxidação das espécies no eletrólito seja mais favorável do que a oxidação do semicondutor⁷¹.

Para os filmes de nanopartículas de CdSe, os eletrólitos convencionais não puderam ser utilizados. Bons doadores de elétrons como água, oxigênio e metil viologênio fotodegradam o material, já que a oxidação do CdSe é mais favorável que a oxidação do eletrólito. O CdSe dissolve²² com a formação de Cd^{2+} e SeO_4^{2-}



Por isso, um eletrólito de íons sulfito foi utilizado e a curva de fotocronoamperometria para este eletrodo é apresentada na Figura III.25. Nota-se uma boa atividade fotoeletroquímica dos filmes de CdSe e uma maior fotoestabilidade em comparação ao eletrodo de TiO_2 .

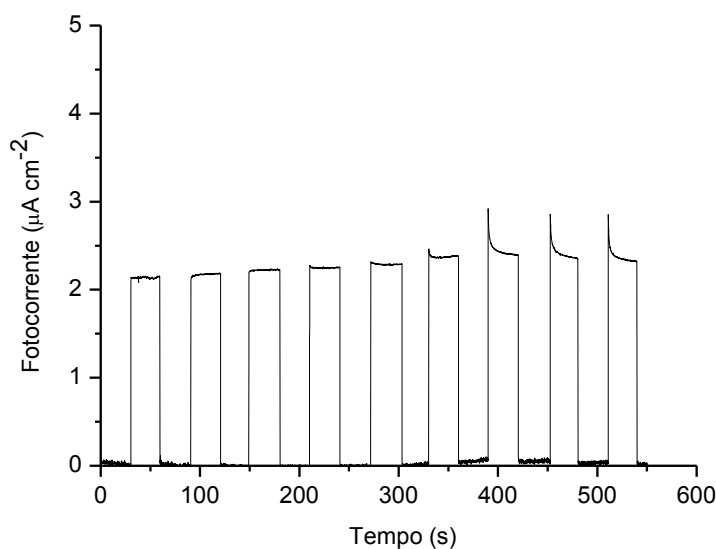


Figura III.25 – Fotocronoamperometria do filme de $(\text{PDDA/CdSe})_{10}$ em eletrólito de Na_2SO_3 1 mol L^{-1} .

O filme de CdSe tratado com CTAB também foi avaliado no mesmo eletrólito. Nota-se na Figura III.26 um perfil semelhante daquele obtido para o filme sem tratamento, porém a fotocorrente não teve seu valor alterado de forma significativa. Como fica muito difícil qualquer análise dos fatores cinéticos limitantes no sistema (oxidação do eletrólito, transporte de elétrons no filme), é complicado analisar o porquê do tratamento não ser efetivo. O fato é que em uma primeira análise tal tratamento não promoveu uma melhora na fotoatividade do filme como era esperado.

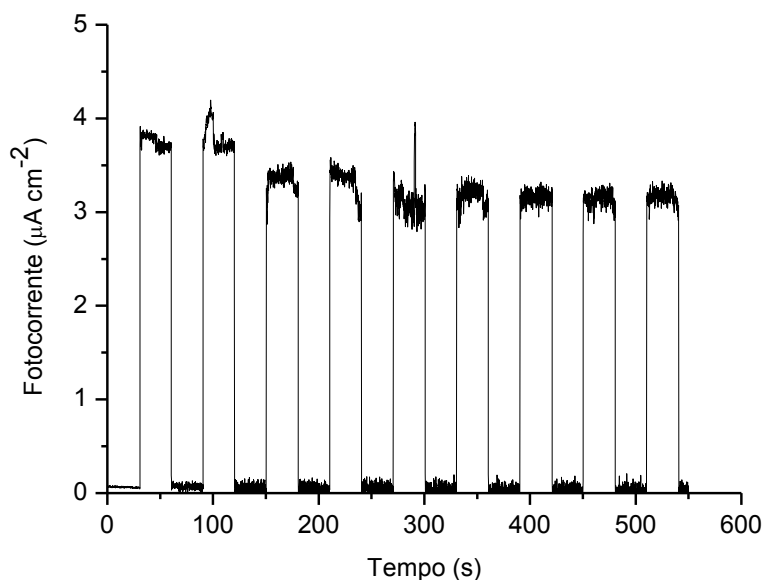


Figura III.26 – Fotocronoamperometria do filme de $(\text{PDDA/CdSe})_{10}$ com tratamento com CTAB em eletrólito de Na_2SO_3 1 mol L^{-1} .

Antes de se avaliar o desempenho do filme de $\text{PDDA/TiO}_2/\text{PDDA/CdSe}$, o filme de TiO_2 foi analisado também no eletrólito contendo íons sulfito. Nota-se na Figura III.27 que apesar da significativa perda de fotocorrente, o eletrodo torna-se estável neste eletrólito. Na Figura III.28 é apresentada a curva do filme com 5 quadricamadas de $\text{PDDA/TiO}_2/\text{PDDA/CdSe}$. Observa-se novamente um desempenho parecido com o filme de PDDA/CdSe , ou seja não houve um aumento esperado nos valores de fotocorrente. Muito provavelmente alguns

fatores limitam o sistema como por exemplo: o transporte de carga no filme é prejudicado pela presença do PDDA; o par redox utilizado não é apropriado e/ou a separação entre as camadas de TiO_2 e CdSe não permitem o contato entre eles.

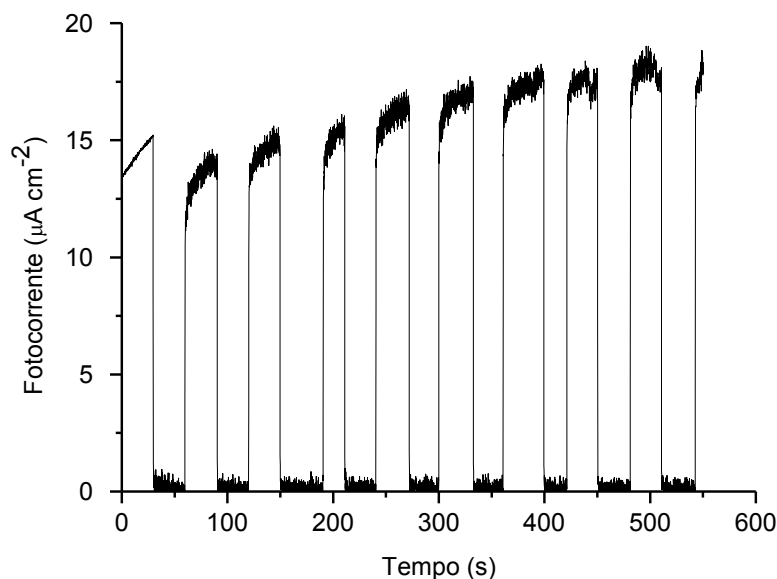


Figura III.27 – Fotocronoamperometria do filme de $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2)_{10}$ em eletrólito de Na_2SO_3 1 mol L^{-1} .

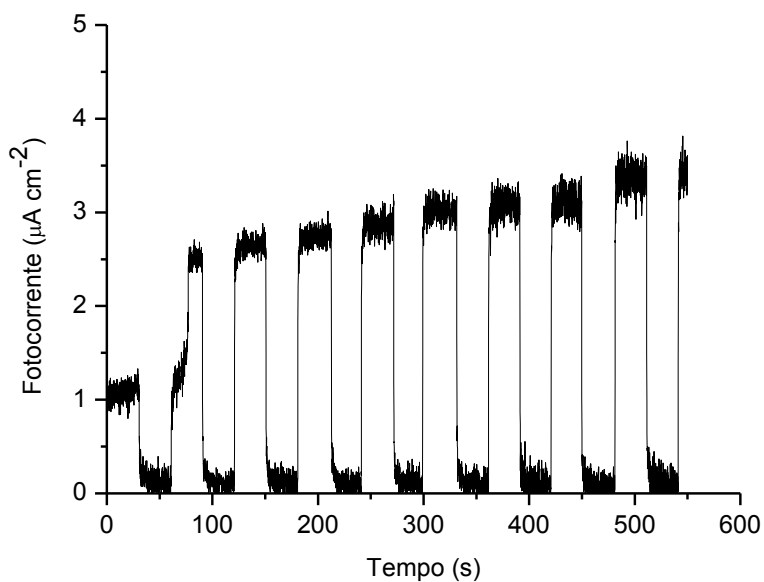


Figura III.28 – Fotocronoamperometria do filme de $(\text{PDDA}/\text{TiO}_2/\text{PDDA}/\text{CdSe})_5$ em eletrólito de Na_2SO_3 1 mol L^{-1} .

A avaliação das células fotoeletroquímicas de CdSe preparadas com filmes crescidos pela técnica LbL mostram que, de modo geral, os dispositivos apresentam valores baixos de fotocorrente. Isso pode ser atribuído à baixa absorção de luz da camada ativa (Figura III.14) e o grande número de defeitos presentes na superfície das nanopartículas que podem aprisionar as cargas formadas pela absorção de luz. Mesmo após a realização do tratamento com CTAB e a incorporação de nanopartículas de TiO_2 nos filmes não observou-se uma significativa alteração nos valores de fotocorrente. Outros fatores que não foram investigados podem ser responsáveis pelos baixos valores de fotocorrente observados: espessura fina do filme; formação de uma morfologia inadequada entre o PDDA e as nanopartículas de forma que prejudique o transporte de cargas; ou ainda uma incompatibilidade entre o par redox do eletrólito e as nanopartículas de CdSe sintetizadas.

Capítulo IV – Conclusões e Perspectivas

Esse trabalho teve como principal objetivo a preparação de filmes LbL de nanopartículas inorgânicas e sua aplicação como fotoeletrodos em células solares fotoeletroquímicas.

Nanopartículas de CdSe com tamanhos variados foram sintetizadas, embora as partículas não tenham apresentado a mesma qualidade que aquelas obtidas na literatura para o mesmo procedimento sintético. Além disso a síntese promoveu o preparo de partículas com grande número de defeitos. Considerando a dificuldade encontrada na separação das nanopartículas não foi possível utilizar diferentes tamanhos para a fabricação de dispositivos; optou-se por dar continuidade ao trabalho utilizando somente uma fração de tamanho.

O estudo do crescimento dos filmes *layer-by-layer* demonstrou um crescimento linear a cada bicamada realizada. Os filmes foram caracterizados por AFM e espectroscopia Raman. Uma estratégia estudada para se viabilizar a aplicação desses filmes foi o tratamento destes com CTAB. A banda de defeitos foi parcialmente suprimida após o tratamento indicando que este pode ser utilizado em conjunto com o crescimento por LbL para a fabricação de filmes de nanopartículas de CdSe de qualidade superior.

Estudos fotoeletroquímicos demonstraram um grande potencial de aplicação desse tipo de filmes em dispositivos. Uma estratégia interessante será o emprego de nanopartículas de CdSe de diferentes tamanhos em dispositivos fotovoltaicos, visando-se obter um maior aproveitamento do espectro solar. Porém será necessário primeiro a obtenção de nanopartículas de alta qualidade a partir da escolha de outro método de síntese. A utilização de outros tipos de nanopartículas inorgânicas, novos pares redox, diferentes configurações de célula são elementos que também devem ser estudados para esse tipo de sistema.

Capítulo V – Referências Bibliográficas

- ¹ T. Soga, Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion; Elsevier, UK, **2006**.
- ² M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, W. Warta, Solar cell efficiency tables, *Prog. Photovoltaics*, **2001**, 9, 287.
- ³ H. Weller, Quantized semiconductor particles – a novel state of matter for materials science, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 88.
- ⁴ P. V. Kamat, Photophysical, photochemical, and photocatalytic aspects of metal nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7729.
- ⁵ P. V. Kamat, Carbon nanomaterials: Building blocks in energy conversion devices, *Interface*, **2006**, 15, 45.
- ⁶ A. Henglein, Small-particle research – physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1861.
- ⁷ P. V. Kamat, Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion, *J. Phys. Chem.*, **2007**, 111, 2834
- ⁸ I. Gur, N. A. Fromer, M. K. L. Geier, A. P. Alivisatos, Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution, *Science*, **2005**, 310, 462.
- ⁹ B. A. Gregg, M. C. Hanna, Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3605.
- ¹⁰ A. J. Nozik, Quantum dot solar cells, *Physica E*, **2002**, 14, 115.
- ¹¹ T. Dittrich, A. Belaidi, A. Ennaoui, Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2011**, 95, 1527.
- ¹² S. Emin, S. P. Singh, L. Han, N. Satoh, A. Islam, Colloidal quantum dot solar cells, *Solar Energy*, **2011**, 85, 1264.
- ¹³ J. H. Fendler, Self-assembled nanostructured materials, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1616.
- ¹⁴ R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 3183.
- ¹⁵ S. Rühle, M. Shalom, A. Zaban, Quantum-dot-sensitized solar cells, *Chem. Phys. Chem.*, **2010**, 11, 2290.
- ¹⁶ A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 4007.
- ¹⁷ M. Auffan, J. Rose, J.-Y. Bottero, G. V. Lowry, J.-P. Jolivet, M. R. Wiesner, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective, *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, 4, 634.

- ¹⁸ A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in semiconductor microcrystals, *Solid State Commun.*, **1985**, 56, 921.
- ¹⁹ R. Rosseti, S. Makahara, L. E. Brus, Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman-spectra and electronic-spectra of CdS crystallites in aqueous-solution, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 1086.
- ²⁰ Y. Wang, N. Herron, Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 525.
- ²¹ H. Weller, Quantized semiconductor particles: a novel state of matter for materials science, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 88.
- ²² H. Weller, Colloidal semiconductor Q-particles: chemistry in the transition region between solid state and molecules, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 41.
- ²³ A. P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots, *Science*, **1996**, 271, 933.
- ²⁴ A. P. Alivisatos, Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 13226.
- ²⁵ S. P. Gubin, N. A. Kataeva, G. B. Khomutov, Promising avenues of research in nanoscience: chemistry of semiconductor nanoparticles, *Rus. Chem. Bull.*, **2005**, 54, 827.
- ²⁶ A. L. Efros, A. L. Efros, Interband absorption of light in a semiconductor sphere, *Sov. Phys. Semicond. (Engl. Transl.)*, **1982**, 16, 772.
- ²⁷ L. E. Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4403.
- ²⁸ R. Rosseti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, L. E. Brus, Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4464.
- ²⁹ Y. Nosaka, Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles: an application, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5054.
- ³⁰ Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, PbS in polymers – From molecules to bulk solids, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 7315.
- ³¹ P. E. Lippens, M. Lanoo, Calculation of the band-gap for small CdS and ZnS crystallites, *Phys. Rev. B*, **1989**, 39, 10935.
- ³² J. K. Burdett, From bonds to bands and molecules to solids, *Prog. Solid. St. Chem.*, **1984**, 15, 173.
- ³³ G. D. Scholes, G. Rumbles, Excitons in nanoscale systems, *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 683.
- ³⁴ Y.-W. Jun, J.-S. Choi, J. Cheon, Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes, *Angew. Chem.*, **2006**, 45, 3414.

- ³⁵ J. N. Freitas, Células fotovoltaicas híbridas de polímeros condutores e nanopartículas inorgânicas. 2009. 255f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- ³⁶ A. N. Tiwari, S. Blunier, M. Filmoser, H. Zogg, D. Schmid, H. W. Schock, Characterization of heteroepitaxial CuIn_3Se_5 and CuInSe_2 layers on Si substrates, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 65, 3347.
- ³⁷ C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8706.
- ³⁸ L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5649.
- ³⁹ N. Herron, Y. Wang, H. Eckert, Synthesis and characterization of surface-capped, size-quantized CdS clusters. Chemical control of cluster size, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1322.
- ⁴⁰ T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, CdS nanoclusters: Synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 7665.
- ⁴¹ A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, H. Weller, Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1772.
- ⁴² A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller, Synthesis and characterization of a series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 3065.
- ⁴³ N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7177.
- ⁴⁴ Z. A. Peng, X. G. Peng, Formation of high-quality CdTe, CdSe and CdS nanocrystals using CdO as precursor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1389.
- ⁴⁵ J. Jasieniak, C. Bullen, J. van Embden, P. Mulvaney, Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 20665.
- ⁴⁶ Q. Dai, S. Kan, D. Li, S. Jang, H. Chen, M. Zhang, S. Gao, Y. Nie, H. Lu, Q. Qu, G. Zou, Effect of ligands and growth temperature on the growth kinetics and crystal size of colloidal CdSe nanocrystals, *Mater. Lett.*, **2006**, 60, 2925.
- ⁴⁷ D. Wu, M. E. Koresch, P. G. Van Patten, A new class of capping ligands for CdSe nanocrystal synthesis, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6436.
- ⁴⁸ S. B. Brichkin, E. V. Chernykh, Hydrophilic semiconductor quantum dots, *High energy chemistry*, **2011**, 45, 1.

- ⁴⁹ A. Chemseddine, H. Weller, Highly monodisperse quantum sized CdS particles by size selective precipitation, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **1993**, 97, 636.
- ⁵⁰ R. Kniprath, J. T. McLeskey, J. P. Rabe, S. Kirstein, Nanostructured solid-state hybrid photovoltaic cells fabricated by electrostatic layer-by-layer deposition, *J. Appl. Phys.*, **2009**, 105, 124313.
- ⁵¹ I. Langmuir, Overturning and anchoring of monolayers, *Science*, **1938**, 87, 493.
- ⁵² R. K. Iler, Adsorption of colloidal silica on alumina and of colloidal alumina on silica, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 47, 194.
- ⁵³ R. K. Iler, Multilayer of colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci*, **1966**, 21, 569.
- ⁵⁴ Y. Lvoy, G. Decher, H. Mohwald, Assembly, structural characterization, and thermal-behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine), *Langmuir*, **1993**, 9, 481.
- ⁵⁵ Y. Lvoy, G. Decher, G. Sukhorukov, Assembly of thin-films by means of successive deposition of alternate layers of dna and poly(allylamine *Macromolecules*, **1993**, 26, 5396.
- ⁵⁶ J. Schmitt, T. Grunewald, G. Decher, P. S. Pershan, K. Kjaer, M. Losche, Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films - a neutron and x-ray reflectivity study, *Macromolecules*, **1993**, 26, 7058.
- ⁵⁷ Y. Lvoy, H. Haas, G. Decher, H. Mohwald, A. Kalachev, Assembly of polyelectrolyte molecular films onto plasma-treated glass, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 12835.
- ⁵⁸ G. Decher, Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, *Science*, **1997**, 277, 1232.
- ⁵⁹ C. B. Bucur, Z. Sui, J. B. Schlenoff, Ideal mixing in polyelectrolyte complexes and multilayers: entropy driven assembly, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13690.
- ⁶⁰ K. Ariga, J. P. Hill, Q. Ji, Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application, *Phys. Chem Chem. Phys.*, **2007**, 9, 2319.
- ⁶¹ F. N. Crespilho, V. Zucolotto, O. N. Oliveira Jr., F. C. Nart, Electrochemistry of layer-by-layer films: a review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2006**, 1, 194.
- ⁶² L. C. P. Almeida. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- ⁶³ A. Ruland, C. Schultz-Drost, V. Sgobba, D. M. Guldi, Enhancing photocurrent efficiencies by resonance energy transfer in CdTe quantum dot multilayers: towards rainbow solar cells, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 4573.
- ⁶⁴ R. Willians, Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 1505.
- ⁶⁵ W. H. Brattain, C. G. B. Garret, Electrical properties of the interface between a germanium single crystal and an electrolyte, *Phys. Rev.*, **1954**, 94, 750.

- ⁶⁶ A. J. Nozik, Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1978**, 29, 189.
- ⁶⁷ D. Wei, G. Amaratunga, Photoelectrochemical Cell and its applications in optoelectronics, *Int. J. Eletrochem. Sci.*, **2007**, 2, 897.
- ⁶⁸ A. Fujishima, E. Sugiyama, K. Honda, Photosensitized eletrolytic oxidation of iodide ions on cadmium sulfide single crystal electrode, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 44, 304.
- ⁶⁹ A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- ⁷⁰ A. J. Bard, Photoelectrochemistry, *Science*, **1980**, 207, 139.
- ⁷¹ A. Mills, S. L. Hunte, An Overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 108, 1.
- ⁷² J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, E. H. Sargent, Colloidal-quantum-dot photovoltaic using atomic-ligand passivation, *Nature*, **2011**, 10, 765.
- ⁷³ T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, G.J. McLendon, Photophysics of quantized colloidal semiconductors dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 6074.
- ⁷⁴ L. Spanhel, H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein, Photochemistry of semiconductor colloids .17. Strong luminescing CdS and CdS-Ag₂S particles, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 88.
- ⁷⁵ L. C. P. Almeida, V. Zucolotto, R. A. Domingues, T. D. Z. Atvars, A. F. Nogueira, Photoelectrochemical, photophysical and morphological studies of electrostatic layer-by-layer thin films based on poly(p-phenylenevinylene) and single-walled carbon nanotubes, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2011**, 10, 1766.
- ⁷⁶ H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, Size effects in the raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vibrational Spectroscopy*, **2005**, 37, 33.
- ⁷⁷ V. M. Dzhagan, M. Y. Valakh, A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Y Kuchmiy, D. R. T. Zahn, Size effects on raman spectra of small CdSe nanoparticles in polymer films, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 305707.
- ⁷⁸ L. A. Harris, R. H. Wilson, Aging effects in single-crystal reduced rutile anodes, *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123, 1010.
- ⁷⁹ L. A. Harris, M. E. Gerstner, D. R. Cross, Corrosion suppression on rutile anodes by high-energy redox reactions, *J. Eletrochem. Soc.*, **1977**, 124, C130.