

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS



**ESTUDO DA INTERFACE DE SISTEMAS AUTOMONTADOS UTILIZANDO  
MATERIAIS HÍBRIDOS Si/Au/LÍQUIDOS IÔNICOS**

**Luciane Calabria**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, Março de 2019.

**LUCIANE CALABRIA**

**ESTUDO DA INTERFACE DE SISTEMAS AUTOMONTADOS UTILIZANDO  
MATERIAIS HÍBRIDOS Si/Au/LIQUIDOS IÔNICOS**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Março de 2019.

*Ao meu Grande Amor, Bruno*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jairton Dupont, pelos ensinamentos, dedicação, amizade, paciência, e confiança em mim depositada para elaboração deste trabalho.

A CAPES pela bolsa e auxílio financeiro.

Aos colegas do LAMOCA, pela grande ajuda na realização deste trabalho além da amizade.

Às grandes amizades feitas durante esse trabalho e somente com estas se pode ir adiante, Graci, Bárbara, Viví, Jack, Pedro, Cíntia, Cris, Fabi, Gringa e Pati obrigada pelo companherismo, ajuda, descontração e muito mais.

Aos meus pais Ivanor e Gessi pelo amor e apoio.

Ao Eduardo, pela grande paciência, apoio emocional, amor e dedicação.

Aos professores e colegas do Doutorado em Ciência dos Materiais e a todos que colaboraram com este trabalho.

### **Artigos publicados durante o período de doutoramento**

CALABRIA, LUCIANE; FERNANDES, JESUM ALVES; MIGOWSKI, PEDRO; BERNARDI, FABIANO; BAPTISTA, DANIEL L; LEAL, RAFAEL; GREHL, THOMAS; DUPONT, JAIRTON. Confined naked gold nanoparticles in ionic liquid films. *Nanoscale*, v. 9, p. 18753-18758, **2017**.

QADIR, MUHAMMAD I.; KAULING, ALAN; CALABRIA, LUCIANE; GREHL, THOMAS; DUPONT, JAIRTON. Fabrication of naked silver nanoparticles in functionalized ionic liquids. *NANO-STRUCTURES & NANO-OBJECTS*, v. 14, p. 92-97, **2018**.

## RESUMO

A organização e a topografia de filmes ultrafinos de líquido iônico com deposição de nanopartículas de ouro (Au) funcionalizados sobre silício (Si) foi estudada utilizando as técnicas de AFM, XPS, TEM, LEIS, SEM, ângulo de contato e FTIR. Estes sistemas se mostram vantajosos devido ao seu potencial de aplicação em filmes finos lubrificantes e em especial na área de catálise. Os resultados de topografia indicam uma transição morfológica dependente da incorporação das nanopartículas (NP's), antes disto havia uma estrutura em camadas lisas e regulares sobre o substrato de silício. Após a deposição das NP's houve uma mudança drástica da morfologia e essa passou a apresentar característica esponjosa, em função do aumento da espessura, as NP's ficam abaixo da superfície envoltas pelo líquido iônico, sendo notada a sua presença em poucos pontos da superfície quando o filme se torna mais espesso, o que pode ser atribuído à competição entre a fase sólida e o líquido iônico e forças de atração / coesão entre o ânion-cátion deste. Este efeito é considerado muito importante para a catálise, pois esta morfologia é reconhecida por favorecer a difusão do catalisador no meio. Da mesma forma a dispersão e o tamanho das NP's não é modificado pelo tempo de deposição e sim pelo tipo de LI utilizado, sendo que os que apresentam maior coordenação na superfície da NP obtiveram melhor distribuição. Para verificação da interferência das camadas na hidrofobicidade/hidrofilicidade do sistema foi utilizada a técnica de caracterização de ângulo de contato, foi observada uma mudança significativa no ângulo de contato conforme a deposição das NP's, sendo que grande parte das amostras desenvolveu um caráter hidrofílico. Também foi observado por XPS, no espectro de alta resolução do Au, que o líquido iônico envolve as NP's estabilizando as mesmas, não havendo ou apresentando presença relativamente baixa de oxigênio ligado a metal, para o espectro de baixa resolução não foi observado presença de impurezas para o sistema analisado.

**Palavras chave:** Líquido Iônico Suportado, Interface, Nanopartículas.

## ABSTRACT

The organization and topography of ultrathin ionic liquid films with deposition of gold nanoparticles (Au) functionalized on silicon substrate (Si) have been studied by AFM, XPS, TEM, LEIS, SEM, contact angle and FTIR. Such systems has great importance due to their applications in thin film lubricants and catalysis. The result of topographic analysis, before the deposition of nanoparticles (NP's), exhibits a structure in flat layers on the silicon substrate with low surface roughness, close to the pure silicon. After the deposition, a drastic change occurs in the morphology of the ionic liquid film, with increasing of the layer thickness the film exhibits a rough morphology, that indicates a transition resulting of the incorporation of NP's. The NP's are below the surface, surrounded by ionic liquid and their presence are perceptible in few points. When the film becomes thicker, porous morphology becomes predominant, which can be attributed to a competition between the ionic liquid and solid phases, and the forces of attraction / cohesion between the anion-cation of the liquid. This behavior is very important for catalysis process, since this type of morphology help the diffusion of the catalyst in the mean. Observing the spectrum of high-resolution XPS Au ionic liquid that surrounds the NP's, stabilizing the same without the presence of oxygen bonded to metal. For the low-resolution spectrum the presence of impurities in the system were not observed.

**Keywords:** Supported Ionic Liquid, Interface, Nanoparticles.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
2.1	O SISTEMA HÍBRIDO E SUA CONSTRUÇÃO.....	18
2.2	SUBSTRATO.....	20
2.3	LÍQUIDOS IÔNICOS .....	22
2.4	NANOPARTÍCULAS.....	26
2.5	MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO .....	29
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
3.1	Síntese dos Líquidos Iônicos.....	31
3.2	Preparação do Substrato de Silício (111) para Formação de Hidretos .....	33
3.3	Funcionalização do Substrato .....	34
3.4	Deposição das Nanopartículas Via <i>Magnetron Sputtering</i> .....	35
3.5	Técnicas de Caracterização .....	36
3.5.1	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	36
3.5.2	Microscopia de Feixe de Íon Focalizado (FIB) .....	36
3.5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	38
3.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	38
3.5.5	Ângulo de Contato .....	38
3.5.6	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	39
3.5.7	Espalhamento de Íons de Baixa Energia (LEIS).....	39
3.5.8	Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada na Região do infravermelho (ATR-IR) .....	39
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	40
4.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	43
4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Feixe de Íon Focalizado (FIB) .....	48
4.4	Ângulo De Contato .....	57
4.4	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) .....	62
4.5	Espectrometria de Espalhamento de Íons de Baixa Energia (LEIS).....	74
4.6	Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho (ATR-IR) . .....	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações da tecnologia SILP .....	16
Figura 2: Representação do sistema lamelar com fases orgânicas-inorgânicas (a esquerda), micrografia da estrutura lamelar do sistema PS/P4VP/Au (direita).....	18
Figura 3: Sistema automontado com substrato de alumina exibindo comportamento hidrofóbico após tratamentos de superfície.....	21
Figura 4: Cátion utilizado neste trabalho.....	23
Figura 5: Mecanismos propostos: (i) Mecanismo de ligante aniônico e (ii) mecanismo aniônico-cátion mecanismo de interação eletrônica. ....	24
Figura 6: Classificação para o sistema SILP segundo seu tipo.. ....	25
Figura 7: Diferentes cores para soluções de ouro coloidal em função do tamanho de NP's....	26
Figura 8: Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução. ....	27
Figura 9: Nanopartículas obtida por <i>Magnetron Sputtering</i> a)NP's de Ag em LI n [(HSE)MIm.NTf <sub>2</sub> ], b) NP's de Ag em LI [(BCN)MIm.NTf <sub>2</sub> ], c)NP's de Ag em LI [(MeOE)MIm.NTf <sub>2</sub> ], d) NP's de Au em [(AMI.NTF <sub>2</sub> )], e) Np's de Au em LI [(BMI.NTf <sub>2</sub> )]. ....	29
Figura 10: Líquidos Iônicos e nomenclaturas adotadas neste trabalho. ....	31
Figura 11: Esquema da camada de óxido e formação dos hidretos. ....	33
Figura 12: Esquema da funcionalização da superfície do Si por via térmica.....	34
Figura 13: Representação do dispositivo utilizado para funcionalização térmica.....	34
Figura 14: Esquema do sistema automontado completo após deposição das AuNP's via <i>Sputtering</i> sobre a superfície previamente funcionalizada. ....	35
Figura 15: Esquema para deposição por <i>Sputtering</i> . ....	35
Figura 16: Sequência das etapas do corte: (a) recorte das laterais da área a ser analisada, (b) corte da fixação, (c) solda para sustentação da amostra, (d) retirada da área cortada da amostra, (e) soldagem da amostra no <i>Grid</i> , (f) redução da espessura para análise em TEM. ....	37
Figura 17: Micrografias das amostras funcionalizadas com líquido iônico AMI.BF <sub>4</sub> _10s (a,b e c), AMI.NTf <sub>2</sub> _10s (d, e, f), CN.NTf <sub>2</sub> _10s (g, h, i) e OAI.NTf <sub>2</sub> _10s (j, k, l).....	42
Figura 18: Imagens de AFM para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 0 (a), 5 (b), 10 (c) e 30 (d) segundos de deposição de ouro para o líquido AMI.NTf <sub>2</sub> .....	44

Figura 19: Imagens de AFM para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 0 (a), 5 (b), 10 (c) e 30 (d) segundos de deposição de ouro para o líquido AMI.BF <sub>4</sub> .....	45
Figura 20: Imagens de AFM para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 0 (a), 5 (b), 10 (c) e (d) 30 segundos de deposição de ouro para o líquido CN.NTf <sub>2</sub> . .....	46
Figura 21: Imagens de AFM para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 0 (a), 5 (b), 10 (c) e 30 (d) segundos de deposição de ouro para o líquido OAI.NTf <sub>2</sub> . .....	47
Figura 22: Secção transversal do sistema AMI.NTf <sub>2</sub> _10 s obtida por FIB. ....	49
Figura 23: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra AMI.BF <sub>4</sub> _5s. ....	49
Figura 24: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra AMI.BF <sub>4</sub> _10s. ....	50
Figura 25: Imagens obtidas por TEM e histograma para a amostra AMI.NTf <sub>2</sub> _5s. ....	51
Figura 26: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra AMI.NTf <sub>2</sub> _10 s. ....	52
Figura 27: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra CN.NTf <sub>2</sub> _5 s. ....	53
Figura 28: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra CN.NTf <sub>2</sub> _10 s. ....	54
Figura 29: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra OAI.NTf <sub>2</sub> _5 s. ....	55
Figura 30: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra OAI.NTf <sub>2</sub> _10 s. ....	56
Figura 31: Ângulo de contato para Si funcionalizado com líquido iônico AMI.BF <sub>4</sub> e seus diferentes tempos de deposição de ouro (0, 5, 10 e 30 segundos). ....	58
Figura 32: Ângulo de contato para o silício puro e com ataque de HF (25 e 60 segundos). ....	59
Figura 33: Ângulo de contato para o silício funcionalizado com líquido iônico AMI.NTf <sub>2</sub> e seus diferentes tempos de deposição de NP's de Au (0, 5, 10 e 30 segundos). ....	60
Figura 34: Ângulo de contato para o silício funcionalizado com líquido iônico CN.NTf <sub>2</sub> e seus diferentes tempos de deposição de NP's de Au (0, 5, 10 e 30 segundos). ....	61
Figura 35: Ângulo de contato para o silício funcionalizado com líquido iônico OAI.NTf <sub>2</sub> e seus diferentes tempos de deposição de NP's de Au (0, 5, 10 e 30 segundos). ....	61
Figura 36: Espectro de baixa resolução das amostras com LI AMI.NTf <sub>2</sub> para os tempos de deposição de 5, 10 e 30 s. ....	62
Figura 37: Composição elementar para as amostras com LI AMI.NTf <sub>2</sub> em diferentes tempos de deposição de AuNP's. ....	63

Figura 38: Composição elementar para as amostras com LI AMI.BF <sub>4</sub> em diferentes tempos de deposição de AuNP's.....	64
Figura 39: Análises de XPS de alta resolução (C, F e N) para as amostras sem deposição de ouro no LI AMI.NTf <sub>2</sub> . ....	64
Figura 40: Análises de XPS das amostras com tempos de 5,10 e 30 segundos de deposição de ouro no LI AMI.NTf <sub>2</sub> . ....	65
Figura 41: Espectro de baixa resolução para as amostras sem deposição de Au_NP's e para as amostras com tempos de 5, 10 e 30 segundos de deposição para o líquido AMI.BF <sub>4</sub> . ....	67
Figura 42: Análises de XPS de alta resolução (C e F) para as amostras sem deposição de ouro para o líquido AMI.BF <sub>4</sub> . ....	67
Figura 43: Análises de XPS para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 5,10 e 30 segundos de deposição no líquido AMI.BF <sub>4</sub> . ....	68
Figura 44: Espectro de baixa resolução para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 5 e 10 segundos de deposição de ouro para o líquido CN. NTf <sub>2</sub> . ....	69
Figura 45: Análises de XPS de alta resolução (F, C e N) para as amostras sem deposição de ouro para o líquido CN.NTf <sub>2</sub> . ....	70
Figura 46: Análises de XPS de alta resolução (Au, F, C e N) para as amostras com deposição de ouro nos tempos de 5, 10 e 30 segundos, referente ao líquido iônico CN.NTf <sub>2</sub> .....	71
Figura 47: Espectro de baixa resolução para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 5 e 10 segundos de deposição de ouro para o líquido OAI. NTf <sub>2</sub> . ....	72
Figura 48: Análises de XPS de alta resolução (F, C e N) para as amostras sem deposição de ouro no líquido OAI.NTf <sub>2</sub> . ....	72
Figura 49: Análises de XPS de alta resolução (Au, F, C e N) para as amostras com deposição de ouro nos tempos de 5, 10 e 30 segundos, referentes ao líquido iônico OAI.NTf <sub>2</sub> .....	73
Figura 50: Espectro das amostras funcionalizadas, com energia 3 keV para íon de He <sup>4+</sup> , comparados com o padrão de Au. ....	75
Figura 51: Amostras dos tempos de deposição de 5 e 10 segundos, para os LI's (a) AMI.BF <sub>4</sub> e (b) AMI.NTf <sub>2</sub> .....	75
Figura 52: Espectro de infravermelho do sistema com LI AMI.NTf <sub>2</sub> .....	77
Figura 53: Espectro de infravermelho do sistema com LI AMI.BF <sub>4</sub> .....	78
Figura 54: Espectro de infravermelho do sistema com LI CN.NTf <sub>2</sub> . ....	79
Figura 55: Espectro de infravermelho do sistema com LI OAI.NTf <sub>2</sub> . ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ânions utilizados neste trabalho.....	23
Tabela 2: Nomenclatura adotada para as amostras.....	32
Tabela 3: Diâmetro médio, tamanho mínimo, tamanho máximo e desvio padrão para as amostras com deposição de Au_NP's em diferentes tempos. ....	57
Tabela 4: Quantidades relativas de Au antes de depois de <i>sputtering</i> para a amostra AMI.NTf <sub>2</sub> . ....	66
Tabela 5: Quantidades relativas de Au antes de depois do <i>sputtering</i> para a amostra AMI.BF <sub>4</sub> . ....	69
Tabela 6: Quantidades relativas de Au antes de depois de <i>sputtering</i> para a amostra CN.NTf <sub>2</sub> . ....	71
Tabela 7: Quantidades relativas de Au antes de depois de <i>sputtering</i> para a amostra OAI.NTf <sub>2</sub> . ....	74
Tabela 8: Espessura da camada orgânica para os sistemas AMI.BF <sub>4</sub> e AMI.NTf <sub>2</sub> nos tempos de deposição de NP's de 5 e 10 segundos. ....	76
Tabela 9: Bandas de absorção para o Líquido Iônico AMI.NTf <sub>2</sub> . ....	77
Tabela 10: Bandas de absorção para o Líquido Iônico AMI.BF <sub>4</sub> .....	79
Tabela 11: Bandas de absorção para o Líquido Iônico CN.NTf <sub>2</sub> . ....	80

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

LI – LI's	Líquidos iônicos
NP – NP's	Nanopartículas
SILP	do inglês <i>Supported Ionic Liquid Phase</i>
SCILL	Catalisador sólido com Camada de líquido Iônico
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, do inglês <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão do inglês <i>transmission electronic microscopy</i>
AMI	Allyl-Metilimidazolium
OAI	Octil-Allyl-imidazolium
BF <sub>4</sub>	Tetrafluorborato
NTf <sub>2</sub>	N-bis (trifluormetanosulfonil) imidato
LF3FNano	Laboratório de Filmes Finos e Superfícies
LEIS	Espectrometria de Íons de Baixa Energia
Ion-ToF	Filtro de voo para íons secundários
Au_NP's	Nanopartículas de ouro
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DRX	Difratometria de Raios X
PVD	Deposição Física de Vapor
FIB	Feixe de Íon Focalizado
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
SEM	Microscopia eletrônica de Varredura do inglês <i>scanning electronic microscopy</i>
AFM	Microscopia de força atômica do inglês <i>Atomic force microscopy</i>
LEIS	Espalhamento de Íons de Baixa Energia do inglês <i>Low Energy Ion Scattering</i>
RMS	do inglês <i>Root Mean Squared</i>
ATR	Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada



## 1 INTRODUÇÃO

A Tecnologia SILP (do inglês *supported ionic liquid phase*) estabeleceu-se nos últimos anos como um método inovador para a preparação de novos catalisadores à base de metais de transição. Esta tecnologia consiste em um sistema de construção em “blocos”, composta por quatro blocos de construção: o suporte, o líquido iônico (LI), o catalisador e os reagentes. O conceito da tecnologia SILP foi originalmente baseado na catálise utilizando LI's. Esta tecnologia é aplicada em hidrogenação, carbonilação e síntese de química fina, ainda, se pode relatar que esta técnica é uma forte aliada para geração de materiais/sistemas modulares muito importantes para as aplicações supracitadas [1,2].

Um motivo para que a aplicação de LI em fase líquida seja preterido em relação à utilização dos mesmos suportados, é que esses compostos apresentam alta viscosidade, logo, quando atuam como solvente podem limitar a transferência de massa da reação, se a mesma ocorrer rapidamente. Esse fato faz com que o processo ocorra na camada de difusão e não no interior da solução catalisadora. O problema de limitação da transferência de massa pode ser corrigido, simplesmente, imobilizando um filme fino de LI em um suporte poroso de alta área superficial. Assim sendo, apenas a fina camada onde a reação ocorre é utilizada no processo [3].

O catalisador que está dissolvido no LI é que se dispersa sob a forma de um filme fino sobre o suporte inorgânico, fazendo uma ponte entre a catálise homogênea e heterogênea tradicional. Especialmente nas reações em fase gasosa, são altamente adequados para esta nova tecnologia [3]. No caso em que o próprio suporte é cataliticamente ativo, o revestimento de catalisadores heterogêneos com LI's é outra parte interessante da tecnologia SILP, pelos quais novos catalisadores são obtidos. O LI pode atuar como um material de membrana para facilitar o transporte ou a partir do centro ativo, influenciando assim a seletividade geral do sistema.

Recentemente, a purificação de gás e aplicações de separação tem sido realizada com sucesso com estes novos materiais. A combinação de LI, suportes orgânicos ou inorgânicos e complexos metálicos permite a síntese de sistemas SILP para uma ampla gama de processos atuais (Figura 1), bem como futuros [4,5]. Os suportes inorgânicos são os mais utilizados para este tipo de construção, tais como: sílica, alumina, ouro, zeólitas, silício, dentre muitos outros, ou ainda se pode escolher suportes orgânicos tais como polímeros, que apresentam efetiva proteção à corrosão. Para a escolha do substrato se deve levar em conta a adesão do

revestimento e o substrato, resistência à abrasão, estabilidade térmica e compatibilidade química entre os componentes [6].

Para finalizar este sistema, pode-se fazer uso de nanopartículas (NP's), que permitem que quando estas estão na extremidade da monocamada ou em meio a ela, espécies eletroquímicas promovam ou respondam a estímulos. As propriedades destas NP's tais como tamanho, forma e posição poderão influenciar diretamente nas propriedades finais do sistema, promovendo a modulação destes, sendo assim de relevante importância o entendimento das mesmas.

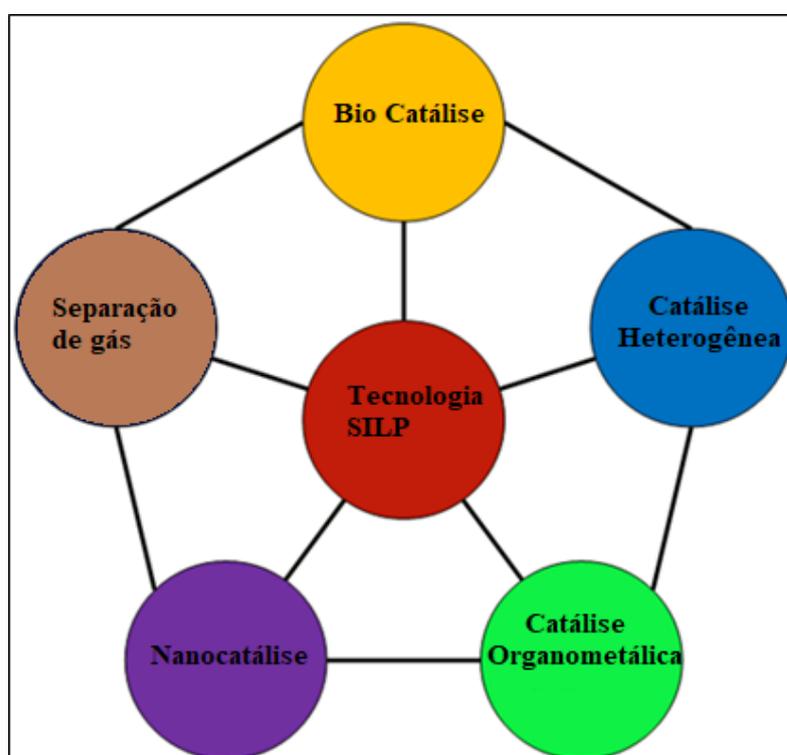


Figura 1: Aplicações da tecnologia SILP

Com a combinação deste sistema assim chamado de estruturas híbridas automontadas, se pode combinar estes materiais devido ao controle de composição, distribuição, forma e interação das espécies existentes no sistema. A partir da combinação de materiais orgânicos e inorgânicos, podemos dar forma e distintas aplicações, a inspiração da produção destas estruturas se dá por meio dos tradicionais compósitos, que combinam suas propriedades visando objetivos maiores, que o material por si só não obtém.

O estudo da interface deste sistema produzido em escala laboratorial é de suma importância para o entendimento de seus efeitos, e a partir disto, conseguir determinar a melhor ou mais adequada aplicação, estas por sua vez já citadas anteriormente. Uma grande vantagem

da utilização de sistemas automontados é que temos controle das camadas e podemos realizar combinações entre os materiais, criando assim sistemas multicamadas, onde as propriedades são alteradas em função disso, ainda temos o efeito cooperativo destas camadas, onde em determinado momento, quando requisitado, uma espécie atua e em seguida a outra entra para suprir a necessidade daquele instante e assim tornando esse sistema eficaz [7].

Contudo, o entendimento da interface, o desenvolvimento de equipamentos, os processos e técnicas de caracterização ainda são necessários para a produção em larga escala, já se sabe do potencial existente e que a produção destes representa uma área em crescimento e com caráter multidisciplinar, devido ao uso controlado das materiais primas, relacionando assim sistemas automontados com a visão de desenvolvimento sustentável, uma vez que os recursos utilizados são na sua maioria, aplicados em quantidades ínfimas.

Em vista do grande potencial do sistema descrito, este trabalho tem por objetivo demonstrar a potencialidade e o estado da arte de materiais híbridos em sistemas automontados, estudando a interface quando variáveis da obtenção são modificadas, utilizando para tal: Silício (substrato), AuNP's e líquidos iônicos como meio estabilizador para as NP's. Serão determinadas suas propriedades físico-químicas por meio de técnicas de caracterização e assim analisando as diferentes variações das propriedades e resposta do sistema em função das modificações realizadas no mesmo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O SISTEMA HÍBRIDO E SUA CONSTRUÇÃO

Superfícies funcionalizadas têm atraído grande atenção dos pesquisadores, pois quando combinadas com determinados materiais demonstram propriedades interessantes e com isso a possibilidade de inúmeras aplicações, dentre estas, a catálise híbrida se torna uma aplicação muito importante. Baseada em materiais tais como: um suporte sólido podendo este ser silício, NP's metálicas e moléculas orgânicas tais como os LI's. A utilização de um suporte sólido com a combinação de líquido iônicos para suporte e imobilização de NP's metálicas tem se mostrado uma alternativa para catálise heterogênea [8].

O interesse pela fabricação de tais sistemas vai muito além da catálise. Para Saux e colaboradores, que utilizaram silício, moléculas orgânicas e NP's coloidais de ouro na fabricação de nanosensores em estudos de voltmetria cíclica, eles demonstraram que o aumento da transferência de elétrons para a superfície de silício pela presença de NP's é influenciado pelo número de NP's cativas [9].

Mendoza e colaboradores desenvolveram uma estratégia para preparação de sistemas automontados, utilizando copolímeros e nanopartículas de ouro, obtendo um sistema lamelar (Figura 2) orgânico-inorgânico em fase sólida. A incorporação das nanopartículas de ouro modificou o comportamento viscoelástico do copolímero em bloco e com isso eles puderam determinar a janela de processamento do material por meio de estudos reológicos. Descobriram ainda que a incorporação das NP's afeta a temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ ) do copolímero demonstrando assim interação química entre as camadas [10].

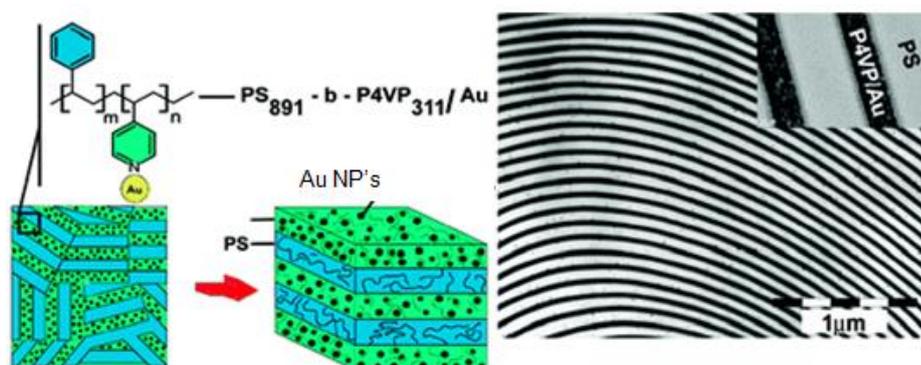


Figura 2: Representação do sistema lamelar com fases orgânicas-inorgânicas (a esquerda), micrografia da estrutura lamelar do sistema PS/P4VP/Au (direita) [10].

Segundo Humenik, as técnicas de litografia ou gravações em materiais basicamente alcançaram os limites físicos de sua exploração, logo outras técnicas devem ser exploradas, a que ele estuda é a utilização de interfaces DNA-Polímero, Seda-Polímero e ainda Seda-DNA via polimerização *in situ*. Ele explica que as camadas de Seda e polímero são facilmente montáveis pela sua natural afinidade, porém para a funcionalização do DNA, onde se conseguem níveis mais elevados de organização, há maior exigência técnica/tecnológica e se obtém como resultado um sistema com uma arquitetura em nanoescala e um sistema modular com funções específicas e programáveis [11].

Embora muitos sistemas já tenham sido fabricados, ainda há muitas variáveis a serem analisadas, pois o que podemos observar é que tais sistemas podem ser facilmente modificados. Como exemplo, se pode alterar o substrato e com isso teremos inúmeras opções como: substratos porosos, substratos orgânicos e ou inorgânicos. Podemos utilizar as mais diversas moléculas, uma vez que estas estiverem funcionalizadas no substrato ou não e isso nos abre um leque de possibilidades. Podemos ainda adicionar componentes eletronicamente ativos e dar novas funcionalidades ao sistema, estas são apenas algumas das possibilidades e para cada uma delas a montagem se torna específica e peculiar e deve ser analisada para o emprego da melhor forma possível dos recursos disponíveis. O impacto sobre o desenvolvimento destes novos sistemas, onde há a incorporação de nanopartículas, acrescenta novas funções e possibilidades que compreendem aplicações médicas, biotecnológicas, dispositivos eletrônicos, membranas seletivas, dentre outros. [12, 13 e 14].

A preparação destes sistemas híbridos consiste em diversas etapas: preparação do substrato, podendo ser silício (111 ou 100), ouro, diamante, sílica, alumina entre outros [14]. Posterior à escolha do substrato deve-se selecionar a molécula que fará o suporte e estabilização para as NP's. Estas moléculas podem ser de diversas naturezas, porém é necessária a presença de uma terminação insaturada na cadeia, que será a responsável pela ligação com o substrato. Para a conclusão do sistema, as NP's devem ser inseridas na outra extremidade da molécula. As rotas de síntese para obtenção de NP's variam, podendo ser classificadas entre químicas ou físicas, sendo que as rotas físicas estão se tornando mais atraentes devido à facilidade para a obtenção de NP's e também por este método ser considerado mais limpo em relação aos métodos químicos [15].

Recentemente Oćwieja, sintetizou por meio de rota química AgNP's funcionalizadas com cisteína. Neste estudo obtiveram NP's de tamanho médio de  $20 \pm 5$  nm, após a obtenção da NP's estas foram automontadas em substrato de Si. As investigações sobre o arranjo e

interface demonstraram que as interações eletrostáticas desempenham um papel dominante na automontagem das NP's nas interfaces sólido/líquido. Ainda concluíram que tal sistema pode ser utilizado para construção de materiais antirreflexo, dentre outras aplicações [16].

Liljeström e colaboradores acreditam que os estudos sobre sistemas automontados, está mudando o foco de muitas pesquisas. O novo foco seria a manipulação da matéria, onde pode-se criar arquiteturas estáticas com múltiplos componentes tendo assim o controle sobre tais arquiteturas complexas, embora ainda necessite de grandes esforços em equipes multidisciplinares, contudo neste estudo os autores trazem uma revisão dos temas estudados, bem como a manipulação, formação de estruturas, com exemplos de como o comportamento destes sistemas pode ser afetado por estados temporários, podendo estes adotarem estados de ordem de equilíbrio ou um padrão dinâmico em constante mudança [17].

## 2.2 SUBSTRATO

A construção de estruturas moleculares suportadas em metais e semicondutores é atualmente uma das áreas mais ativas da pesquisa em físico-química, pois sua aplicação abrange desde a eletrônica molecular, biocatálise e até biossensores [18]. Também conhecidas como *self-assembly* este método frequentemente envolve a construção de estruturas complexas sobre substratos metálicos ou semicondutores. Iniciando por moléculas orgânicas simples, requerem um controle preciso de cada etapa do processo e por isso um cuidadoso conhecimento da química e física envolvida é crucial [19].

A escolha do substrato deve ser realizada considerando a afinidade do mesmo com a molécula a ser utilizada no processo de funcionalização, por exemplo, para substratos de Au moléculas baseadas em compostos orgânicos de enxofre são as mais adequadas. Isso se deve a forte interação química entre os grupos tíóis (S) com a superfície de Au [20]. Diversas técnicas de caracterização são utilizadas para determinar a interface substrato/molécula tais como: Raman, Difração de Raios X (DRX), Voltametria Cíclica, Microscopia de Força Atômica, Microscopia de Varredura por Tunelamento e Ângulo de Contato, porém não há uma técnica ou conjunto de técnicas que possa ser considerada mais adequada para a análise do sistema, a escolha das mesmas deve levar em consideração a natureza do mesmo, sendo que algumas adaptações podem ser necessárias em função das características destes sistemas [21,22,23,24,25,26].

O uso de um substrato orgânico polimérico é uma alternativa válida para a obtenção de sistemas automontados. Para a fabricação destes são utilizadas algumas técnicas baseadas nos estudos de Langmuir datados do início do século XX e acompanhados por Blodgett, estudos que deram nome à técnica de Langmuir-Blodgett. Nesta técnica são utilizadas soluções de ácidos graxos dissolvidos e mantidos sob pressão para que, ocorram interações do tipo cabeça-cauda com o meio, com isso as porções hidrofóbicas e hidrofílicas reagem com o substrato para a formação de finas camadas sobre o mesmo. [27, 28]. Outra técnica utilizada para preparação de substratos é denominada "*layer-by-layer*" e é mais simples que a técnica citada anteriormente, o que desperta maior interesse comercial. Esta técnica consiste em submergir o substrato em soluções de polímeros catiônicos ou aniônicos, promovendo a adsorção dos polímeros na superfície por interação eletrostática. O dispositivo pode possuir inúmeras camadas alternadas dos polímeros e com isso, pode-se ajustar as propriedades conforme aplicação e necessidade [29].

Além da natureza química do substrato, a escolha do mesmo depende da monocamada a ser depositada, do estado cristalino e também da sua qualidade. Monocristais metálicos são frequentemente usados em ciências de superfície por constituírem substratos bem definidos. Além disso, pode-se escolher livremente sua orientação cristalográfica.

Substratos cerâmicos são usualmente empregados para sistemas automontados para aplicações em dispositivos eletrônicos. Meiling e colaboradores utilizaram substrato de alumina funcionalizada com 2-perfluorodeciltrietoxisilane, onde a molécula fornece propriedades hidrofílicas ao sistema, após foram feitos tratamentos por Laser conferindo retração do sistema, automontando camadas hidrofóbicas e hidrofílicas conforme Figura 3[30].

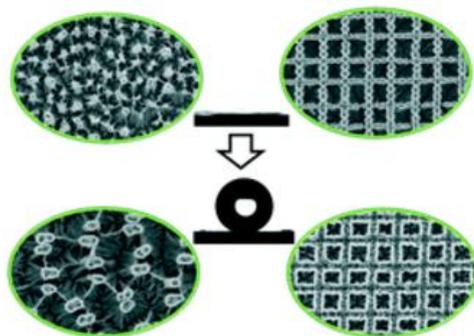


Figura 3: Sistema automontado com substrato de alumina exibindo comportamento hidrofóbico após tratamentos de superfície [30].

Zhang e colaboradores utilizaram substrato de sílica para a construção de um sistema automontado superhidrofóbico, demonstrando assim que a escolha do substrato também pode significar uma mudança na superfície do sistema. Foram criados filmes finos com propriedades

de molhamento controladas, originando assim nanoestruturas hidrofóbicas, neste estudo foi utilizado líquido iônico, este por sua vez potencializou a característica hidrofóbica do sistema, os resultados de ângulo de contato foram de aproximadamente 152 °, o que demonstrou sucesso na obtenção de um sistema superhidrofóbico [31].

Um dos substratos mais utilizados para sistemas baseados em silanos *self-assembled* é o silício com uma camada de óxido nativo, devido à facilidade de preparação do mesmo, variedades disponíveis de propriedades. Neste caso, as análises da estrutura e morfologia se tornam um problema, uma vez que a camada de óxido nativo é amorfa, mas geralmente com baixa rugosidade. A preparação de superfícies de silício com ou sem terraços e degraus monoatômicos ainda é alvo de estudos devido à complexidade deste sistema e suas etapas, porém algumas destas já são bem compreendidas, tais como a limpeza do silício para eliminação de possíveis contaminantes. As técnicas existentes para a limpeza da superfície do substrato de Si são: limpeza por plasma, íons, recozimento ou ataque químico tais como limpeza RCA, “solução piranha” ( $H_2SO_4/H_2O_2$ ), entre outros [32].

Deve-se notar que para alguns sistemas, não se trata apenas de uma limpeza, mas sim de uma etapa para a preparação de uma superfície ativa. Um exemplo disso é a preparação de nanocamadas *self-assembled* iniciadas por terminações de Si-H- na superfície, estas terminações são obtidas após a remoção do óxido nativo por meio de ataque químico, ácido ou básico, entre estes está o ataque com ácido fluorídrico (HF) que se mostra eficiente para este propósito [33].

### 2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os LI's são compostos iônicos de baixo ponto de fusão (<100 °C), de estrutura usualmente composta por pares de cátions/ânions cuidadosamente selecionada para que o material apresente propriedades físico-químicas específicas. Tais compostos apresentam pressão de vapor desprezível, não são inflamáveis, podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos, possuem alta estabilidade térmica (até 400 °C) e eletroquímica (janela de até 7 V) [34].

Os cátions geralmente são compostos orgânicos de baixa simetria e os ânions são bases fracas de compostos inorgânicos ou orgânicos. Chama-se LI primário a combinação de um único cátion (Figura 4) com um único ânion. A literatura descreve a existência de pelo menos 106 LI's primários [35].

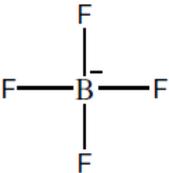
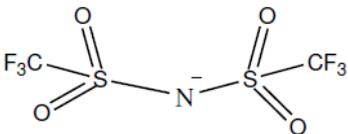
Cátion/Abreviação	Estrutura	Nome
$[C_nC_1Im]^+$		1-alkuil-3-metilimidazólio

Figura 4: Cátion utilizado neste trabalho.

Os LI's possuem grande faixa de modulação, como exemplo um mesmo LI com o mesmo cátion pode ter o seu anion modificado (Tabela 1) e dessa maneira tem-se dois LI's com mesma cadeia principal, porém com propriedades distintas. Além desta faixa de modulação, podem-se sintetizar os LI's com funções orgânicas distintas, ou ainda terminais insaturados, possibilitando a funcionalização destas superfícies [36,37].

Uma grande vantagem dos LI's é que os mesmos são considerados uma alternativa ambientalmente favorável frente aos tradicionais solventes orgânicos voláteis, em função das suas propriedades catalíticas e também devido a sua baixa pressão de vapor [38]. Líquidos iônicos possuem aplicação em diversos campos, como solventes em catálise bifásica, em eletroquímica, como solventes para extração líquido-líquido, como solventes para reações orgânicas, como fase estacionária para cromatografia gasosa, entre outros [39].

Tabela 1: Ânions utilizados neste trabalho.

Ânion/Abreviação	Estrutura	Nome
$BF_4^-$		tetrafluoroborato
$[NTf_2]^-$		bi[(trifluorometano)sulfonil]amida

Geralmente os LI's são incolores, possuem baixa viscosidade, não são voláteis; essa característica é muito interessante para rotas físicas de obtenção de NP's metálicas, sua produção é relativamente fácil, atualmente é possível encontrar uma grande variedade de LI's disponíveis comercialmente, são ótimos solventes para compostos orgânicos e inorgânicos, são utilizados frequentemente como solventes em reações catalíticas e demonstram alta seletividade

quando comparados aos solventes orgânicos convencionais, possuem ainda potencial para reciclagem e reutilização [40, 41].

Verma e colaboradores, trazem recentemente uma revisão sobre inúmeras possibilidades de obtenção de NP's de metais de transição em líquidos iônicos, fazendo referências sobre síntese das NP's e estabilização das mesmas. Ao longo do texto é descrito todos os possíveis métodos que pode-se utilizar para obtenção das NP's utilizando com estabilizadores os LI's, métodos citados como: radiação gama, micro-ondas, ablação por laser, deposição de vapor químico e ainda deposição física de vapor. Geralmente os LI são usados como solventes para síntese de NP's metálicas, porém é percebido que estes interferem no tamanho e forma das NP's, este estudo também traz informações a respeito dos diferentes tipos de LI, bem como suas aplicações [42].

Conforme Cha et al, onde em seu estudo acompanhou a síntese e mecanismos de crescimento de NP's suportadas em carbono, utilizando deposição física de vapor (PVD) para a obtenção das mesmas em LI, relatou que a relação do ânion do LI suportados em carbono afeta drasticamente a dispersão das NP's e com isso propuseram um novo mecanismo de eletrocatalisadores em nanoescala relacionando a ligação química entre o ânion e o suporte de carbono conforme podemos observar na Figura 5, onde é esquematizada a interação entre substrato/cátion/ânion [43].

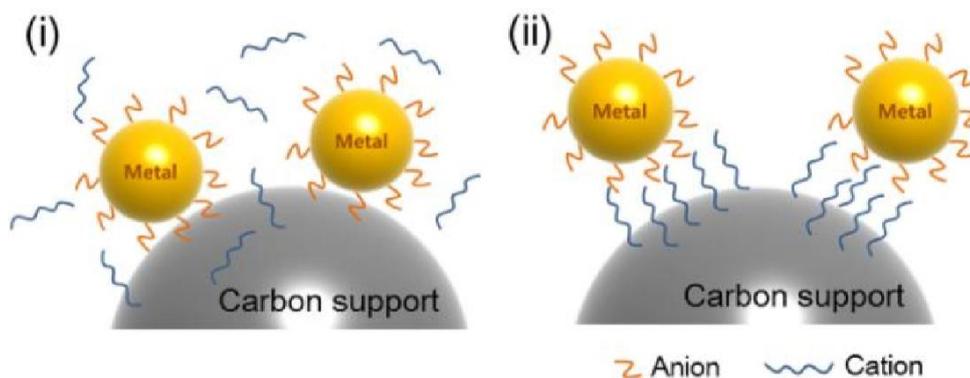


Figura 5: Mecanismos propostos: (i) Mecanismo de ligante aniônico e (ii) mecanismo aniônico-cátion mecanismo de interação eletrônica [43].

Podemos ainda imobilizar ou suportar LI's, para isso diversas técnicas podem ser usadas, enxertia, impregnação, método sol-gel, encapsulamento e aprisionamento por meio de substrato poroso, este procedimento é denominado SILP (*Supported Ionic Liquids Phases*). Uma forma de preparar o suporte é fazer a diluição do LI em solvente e dispersar esta solução sobre o substrato, que após a evaporação resultará em uma fina camada na superfície do substrato sólido [44].

Doorslaer classifica a técnica de SILP como a imobilização de um filme de LI sobre um sólido com elevada área superficial (rugoso ou com porosidade) e nesta camada de líquido suportada encontra-se o catalisador metálico, este sistema pode ser utilizado para reações de hidrogenação, carbonilação, hidroformilação e outras. São possíveis várias conformações para o sistema SILP e com isso o mesmo pode ser classificado como visto na Figura 6: O primeiro (Tipo 1) é obtido por meio da impregnação, podendo haver mono ou multicamadas de LI, o Tipo 2 é descrito como Catalisador sólido com Camada de líquido Iônico (SCILL), embora os dois primeiros sistemas demonstrem eficiência, ainda enfrentam a lixiviação do LI e catalisador; com isso os Tipo 3 e 4 apresentam maior eficiência, pois há a ancoragem covalente do LI no suporte sólido ou ainda no caso do tipo 4 o catalisador se apresenta sob a forma do ânion do LI [45].

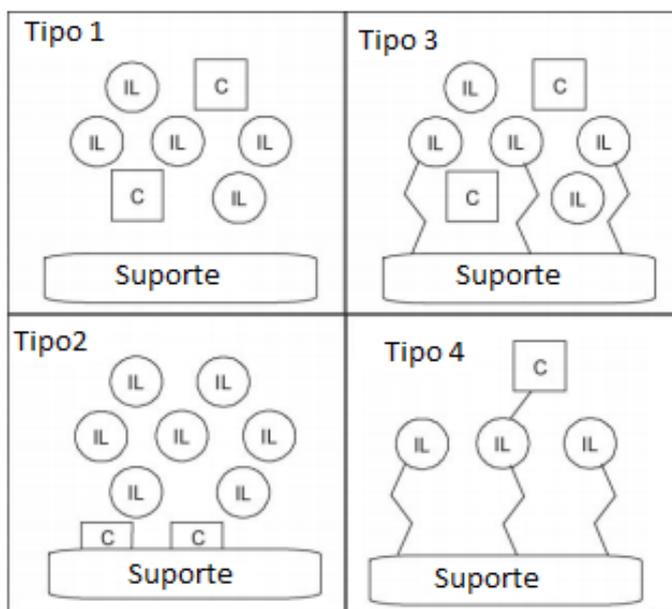


Figura 6: Classificação para o sistema SILP segundo seu tipo. Adaptado de [45].

Sistemas SILP são vistos como um método promissor para imobilização de LI em suportes inorgânicos, principalmente nos sistemas que envolvem a utilização de NP's metálicas, isto ocorre devido à integração do sistema, o que facilita sua utilização do ponto de vista industrial, sem mencionar as promissoras aplicações [46].

## 2.4 NANOPARTÍCULAS

Nanopartículas são definidas desta maneira devido ao seu tamanho. Estes materiais podem ser metálicos, poliméricos ou ainda cerâmicos, como exemplos pode-se citar nanopartículas metálicas tais como Au, Pt, Pd, Ag, etc. O comportamento destes materiais é bastante distinto daquele encontrado em materiais massivos (*bulk*). Para NP's de Au, por exemplo, é observada a coloração avermelhada das NP's, como mostrado na Figura 7, um grande contraste com a aparência familiar dourada de sua forma massiva. Neste pequeno intervalo de tamanho, as nanopartículas são menores do que o comprimento de onda da luz visível e como resultado as propriedades óticas são diferentes daquelas presentes nos materiais massivos [47].

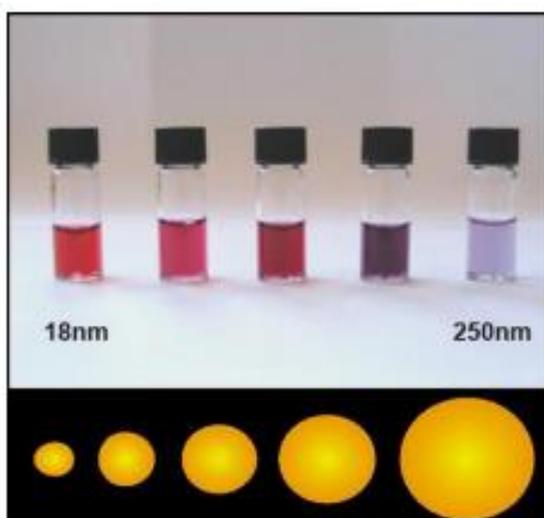


Figura 7: Diferentes cores para soluções de ouro coloidal em função do tamanho de NP's [47].

As propriedades das NP's diferem quando comparados ao material massivo, tais propriedades variam devido ao aumento da área superficial, pois os átomos da superfície possuem comportamento diferente dos átomos do centro, modificando assim as propriedades eletrônicas, químicas, magnéticas e óticas. Como exemplo, em um aglomerado de NP's a grande maioria destas estará na superfície, porém temos que levar em conta o tamanho destas NP's, quanto menor o tamanho maior será a área superficial quando comparado ao volume total de NP's [48].

As rotas de obtenção das NP's variam entre físicas e químicas e fornecem materiais com diferentes características. A rota química é a mais usual e difundida, e pode ser realizada em

estado sólido, gasoso ou líquido, porém esta rota pode apresentar dificuldades na reprodução, na geração de resíduos e pureza do produto final. Uma rota usual é a preparação das NP's metálicas pelo processo de sol-gel, onde as NP's possuem dispersão coloidal entre 1 e 100 nm, para este processo geralmente a formação do metal se dá pela redução do precursor metálico, para isto se utiliza um agente redutor em solução, após esta etapa os átomos metálicos iniciam o processo de nucleação e crescimento dando origem as NP's. A Figura 8 mostra três exemplos de mecanismos para a nucleação e crescimento de NP's em solução: I- Nucleação única e crescimento uniforme por difusão (modelo clássico de LaMer e Dinegar (1950)) [49]; II - Nucleação, crescimento e agregação de pequenas subunidades[50]; III- eventos de nucleação múltipla e crescimento maturativo de Ostwald [51].

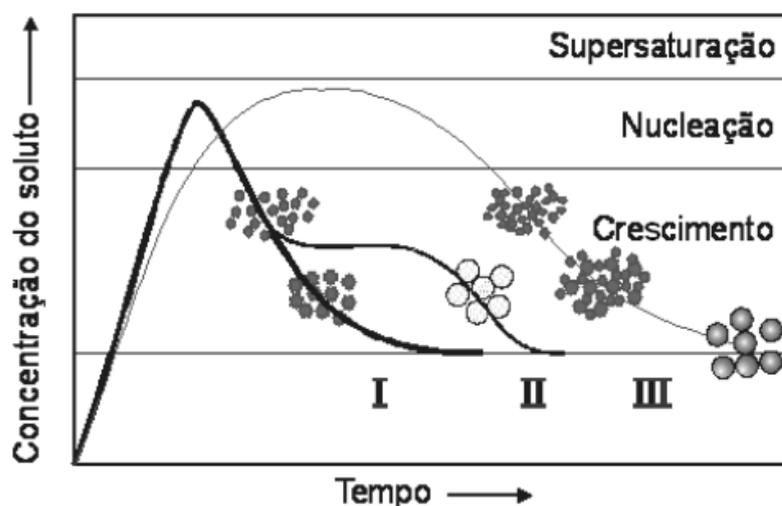


Figura 8: Mecanismos de formação de partículas uniformes em solução [49, 50, 51].

Outras rotas para obtenção de NP's metálicas tais como: aerosol, onde se utiliza um spray pulverizado por laser para a formação das NP's, com potencial para produção contínua das mesmas e com controle preciso por meio das variáveis do processo [52]; processo de coprecipitação aonde se consegue obter homogeneidade química e distribuição de tamanho estreita, este processo é relativamente simples onde se utilizam sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido por precipitação utilizando hidróxido

Torimoto et al, realizaram os primeiros experimentos utilizando líquido iônico como substrato para deposição de NP's de Au pelo processo de *sputtering*, os pesquisadores ficaram admirados ao obterem coloides de 5,5 nm, destacaram no estudo que as NP's formadas estavam altamente dispersas e sem outras espécies químicas além do LI e o Au, ainda entendeu-se que com o aumento do tempo de *sputtering* aumenta a concentração das NP's sem aumentar o seu tamanho [54,55].

Cigán e colaboradores, seguiram os procedimentos metodológicos utilizados por Torimoto[55] para obtenção de NP's de magnéticas de Ni e Ni-Fe suspensas em LI, estes analisaram o efeito do envelhecimento do produto por mais de dois anos, onde não foi observado nenhuma precipitação tão pouca sedimentação, evidenciando um fator muito importante na escolha da obtenção de NP's via rota física, que a escolha de um agente estabilizador, que permita não só a estabilização das NP's mas também apresente uma forte interação com as mesmas, e neste caso os líquidos iônicos tem papel fundamental [56].

A escolha da rota depende do tipo específico de NP's que se pretende obter, para NP's metálicas as técnicas de PVD utilizando o processo de *magnetron sputtering*, é uma nova rota física que vem ganhando espaço devido ao controle rigoroso de variáveis e reprodução das NP's, além da grande variedade de diferentes NP's metálicas que podem ser obtidas (Figura 9). Outra grande vantagem é que este processo é considerado limpo, pois não há geração de resíduos. Este processo consiste basicamente no bombardeamento de um alvo metálico por íons presentes em um plasma, estes por sua vez acelerados e por transferência de *momentun* causam a ejeção de clusters do alvo para o substrato. Para que este processo ocorra, as condições de tensão e densidade do plasma devem ser satisfatórias [54].

Algumas considerações devem ser levadas em conta para a obtenção de NP's por este processo:

- a) Taxa de deposição do metal;
- b) Temperatura do alvo;
- c) Tensão e corrente de feixe;
- d) Pressão da câmara de vácuo;
- e) Utilização de Magnetos;
- f) Distância entre cátodo e ânodo;
- g) Pressão de trabalho.

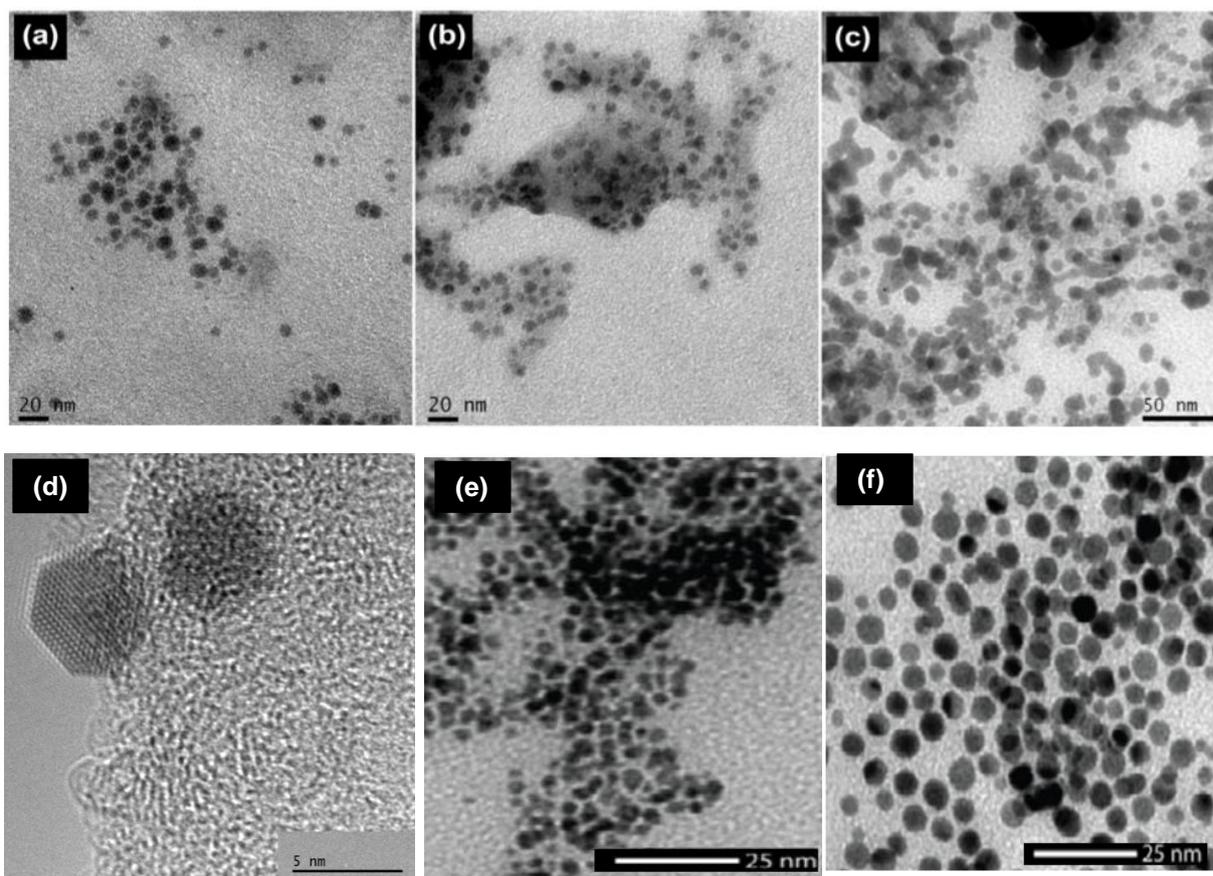


Figura 9: Nanopartículas obtida por *Magnetron Sputtering* a) NP's de Ag em LI n [(HSE)MIm.NTf<sub>2</sub>], b) NP's de Ag em LI [(BCN)MIm.NTf<sub>2</sub>], c) NP's de Ag em LI [(MeOE)MIm.NTf<sub>2</sub>], d) NP's de Au em [(AMI.NTf<sub>2</sub>)], e) Np's de Au em LI [(BMI.NTf<sub>2</sub>)] [56,57,58].

## 2.5 MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Os estudos de sistemas modulares que utilizam materiais de suporte tanto bio, molecular, macromolecular ou ainda 'nano', estão surgindo como importantes ferramentas, para sistemas catalíticos e sensores [59,60,61,62,63]. Estes sistemas tentem a ter vantagens físico-químicas, pode-se com isso desenvolver catalisadores mais robustos/recicláveis, podendo ainda conferir espaço confinado com dimensões nanométricas [64,65]. Portanto, eles podem ser usados para realçar interações, dependendo do tipo de materiais utilizados, como exemplo, pode-se melhorar a interação metal-substrato bem como reorientação de moléculas no substrato, direcionando assim as moléculas para uma abordagem catalítica em sítios ativos de maneira mais eficiente [66,67].

Existem evidências que podemos ter formação de estruturas tridimensionais ordenadas, porém as características eletrônicas e geométricas são pouco conhecidas [68,69]. A utilização de LI por exemplo nesses sistemas, confere características interessantes já estudadas, mostrando que o LI interage diretamente com a superfície das NP's através de espécies catiônicas e aniônicas e os grupos não-polares são preferencialmente direcionados para longe da superfície, formando uma camada protetora na interface [70,71,72].

O desafio deste trabalho está em transpor um método conhecido de preparação do sistema automontado já utilizado pelo grupo de pesquisa [58]. Contudo este trabalho tem motivação no estudo da interface destes sistemas, para entendimento de como a possível modularização pode incrementar suas propriedades, bem como contribuir para novas aplicações.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo dedica-se a descrição dos materiais e reagentes utilizados, além de todos os procedimentos realizados, a fim de permitir uma compreensão do trabalho desenvolvido.

#### 3.1 Síntese dos Líquidos Iônicos

Os LI's com terminais insaturados foram sintetizados conforme metodologias conhecidas [73,74,75,76]. Para este estudo foram sintetizados os líquidos iônicos AMI.(NTf<sub>2</sub>), AMI.BF<sub>4</sub>, e CN.(NTf<sub>2</sub>) OAI.(NTf<sub>2</sub>), conforme estrutura mostrada na Figura 10.

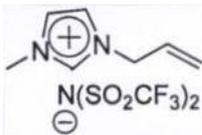
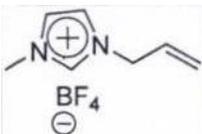
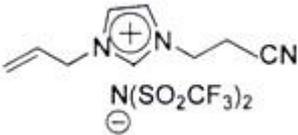
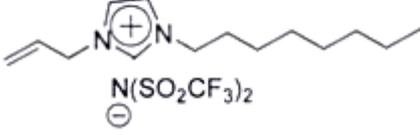
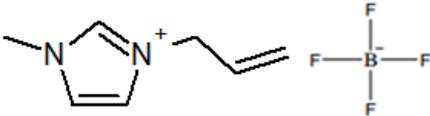
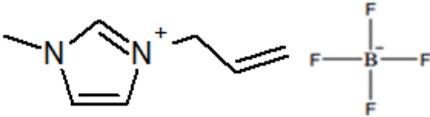
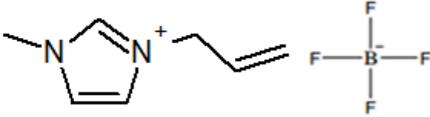
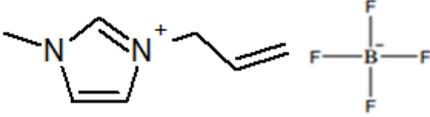
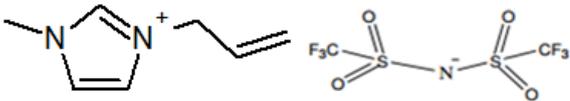
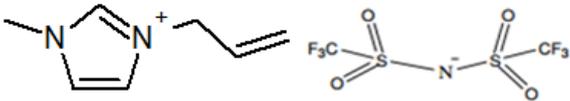
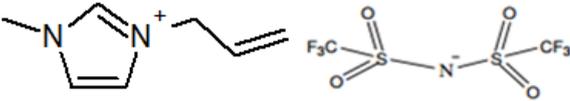
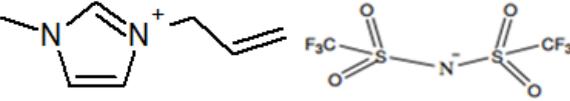
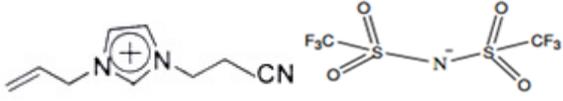
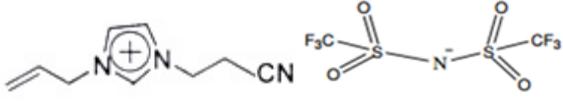
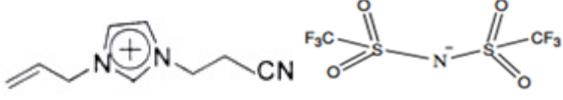
Líquidos Iônicos	Estruturas Químicas
AMI.NTf <sub>2</sub>	
AMI.BF <sub>4</sub>	
CN.NTf <sub>2</sub>	
OAI.NTf <sub>2</sub>	

Figura 10: Líquidos Iônicos e nomenclaturas adotadas neste trabalho.

A Tabela 2 exemplifica a nomenclatura utilizada para as amostras neste trabalho, contendo o líquido iônico e variação do cátion/ânion utilizado bem como o tempo de deposição das NP's.

Tabela 2: Nomenclatura adotada para as amostras.

Nomenclatura	Tempo de Deposição de Au (s)	Cátion/Ânion
AMI.BF4_0s	0	
AMI.BF4_5s	5	
AMI.BF4_10s	10	
AMI.BF4_30s	30	
AMI.NTf2_0s	0	
AMI.NTf2_5s	5	
AMI.NTf2_10s	10	
AMI.NTf2_30s	30	
CN.NTf2_0s	0	
CN.NTf2_5s	5	
CN.NTf2_10s	10	

CN.NTf2_30s	30	
OAI.NTf2_0s	0	
OAI.NTf2_5s	5	
OAI.NTf2_10s	10	
OAI.NTf2_30s	30	

### 3.2 Preparação do Substrato de Silício (111) para Formação de Hidretos

Para a limpeza do substrato foi utilizada “solução piranha” ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (4:1)) em temperatura de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos e em seguida foi realizada a lavagem do substrato com água corrente deionizada por 5 minutos. Após esta etapa a camada de óxido resultante na superfície do silício é de aproximadamente  $200\text{ \AA}$  [77]. A camada de óxido (Figura 11) foi removida por meio de ataque químico com HF durante 25 segundos, neste estudo foi utilizado HF na concentração de 48 %.

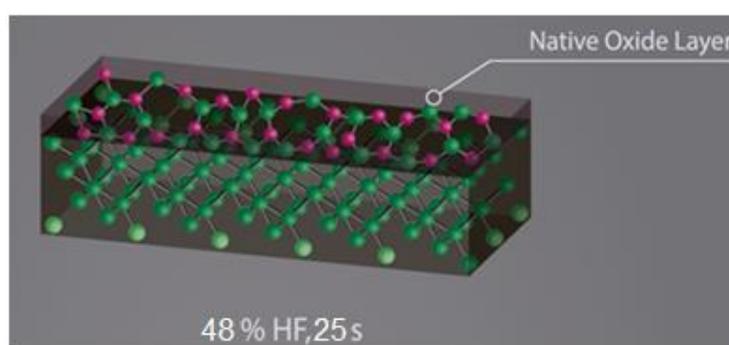


Figura 11: Esquema da camada de óxido e formação dos hidretos.

### 3.3 Funcionalização do Substrato

Após a limpeza e formação dos hidretos no substrato, foi realizada a hidrossililação conforme Figura 12. Os LI's escolhidos possuem o mesmo cátion sendo que três possuem o mesmo ânion, a escolha do ânion foi definida em função de estudos preliminares não apresentados nesta tese e se devem a formação de filmes metálicos na etapa de preparação das NP's. Para o ânion  $\text{NTf}_2$ , não ocorreu formação de filme metálico para tempos inferiores de deposição de NP's, para o ânion  $\text{BF}_4$  somente o líquido  $\text{AMI.BF}_4$  não apresentou filme em tempos menores.

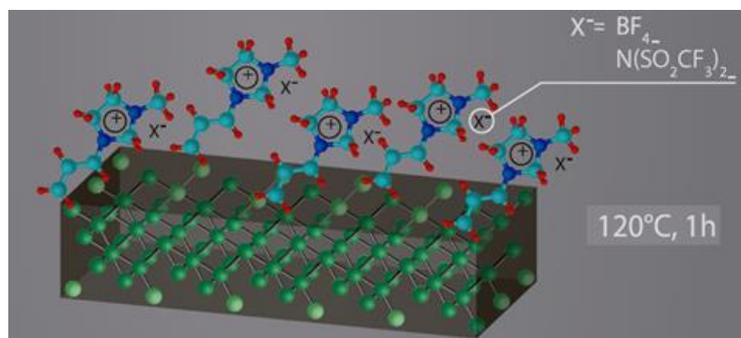


Figura 12: Esquema da funcionalização da superfície do Si por via térmica.

O sistema de funcionalização das amostras foi montado conforme esquema mostrado na Figura 13. As amostras de Si atacadas quimicamente foram imersas em LI concentrado, os parâmetros de tempo e temperatura seguiram referência da literatura, o tempo utilizado no processo foi de 1 hora após a estabilização da temperatura do meio e temperatura utilizada foi  $120^\circ\text{C}$ . O experimento ocorreu em atmosfera inerte de argônio [78].

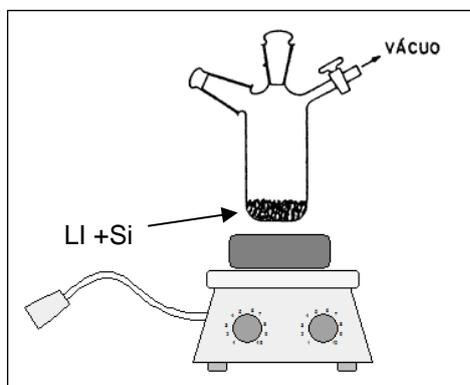


Figura 13: Representação do dispositivo utilizado para funcionalização térmica.

### 3.4 Deposição das Nanopartículas Via *Magnetron Sputtering*

O tipo de ânion dos LI's é um parâmetro importante no controle do tamanho médio das NP's obtidas por *sputtering*. A fim de investigar essa tese, a síntese e deposição das nanopartículas de ouro (Au\_NP's) por via física foi realizada mantendo as condições experimentais constantes: 40 mA de corrente, 335 V de tensão, 5, 10 e 30 s de deposição, distância de 5 cm entre cátodo e ânodo, 2 Pa de pressão de trabalho, as representações esquemáticas podem ser visualizadas nas Figuras 14 e 15 [58].

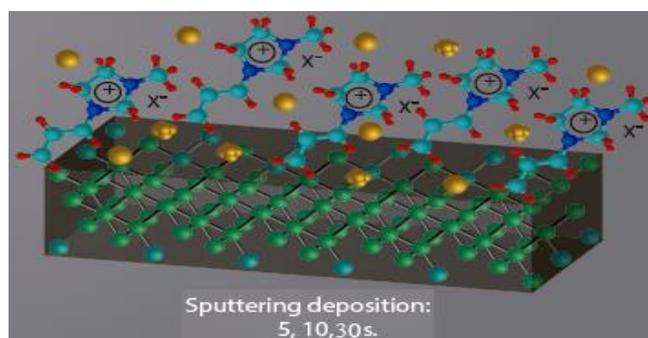


Figura 14: Esquema do sistema automontado completo após deposição das AuNP's via *Sputtering* sobre a superfície previamente funcionalizada.

A Figura 15 representa o processo de obtenção das NP's via rota física. O método de *Magnetron Sputtering* consiste em empregar um campo magnético próximo a região do alvo, com a finalidade de aprisionar elétrons secundários gerados na câmara, as linhas de campo magnético que estão mais próximas ao alvo, aumentam a ionização do gás de *sputtering* nesta região. Desta forma há o bombardeamento do alvo, ejetando átomos do mesmo contra o substrato, neste caso alvo de Au foi utilizado.

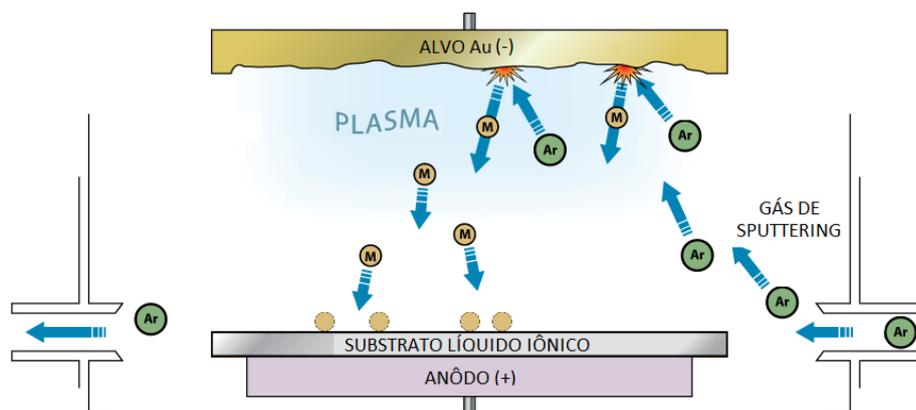


Figura 15: Esquema para deposição por *Sputtering*.

### **3.5 Técnicas de Caracterização**

A seguir serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas, bem como os parâmetros seguidos para a obtenção dos resultados.

#### **3.5.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

As análises de AFM foram realizadas em um equipamento da marca JPK Nanowizard AFM (JPK Instruments AG, Germany) instalado nas dependências do INMETRO-Xerém no Rio de Janeiro. Foi utilizado o modo de não contato na operação do equipamento, a ponteira utilizada para análise foi de silício. Medidas de RMS (do inglês *Root Mean Squared*), valor que corresponde à medida da variação da altura da imagem, foram utilizadas para determinar a rugosidade das amostras.

#### **3.5.2 Microscopia de Feixe de Íon Focalizado (FIB)**

Para caracterização por feixe de íon focalizado (FIB) do inglês *Focused Ion Beam* foi utilizado o microscópio de feixe duplo Nova Nanolab da marca FEI com resolução do feixe de 7 nm (pertencente ao INMETRO). A preparação da amostra para a realização desta técnica seguiu as seguintes etapas:

- a) Deposição de platina: Esta deposição se faz necessária para garantir a integridade da amostra durante o seu preparo, a preparação consiste em realizar o corte da amostra, para posterior verificação das espessuras montadas. O corte é realizado por um feixe de íons podendo assim danificar a amostra.
- b) Corte: O processo de corte (Figura 16) foi realizado por feixe de íons, modo FIB do equipamento.

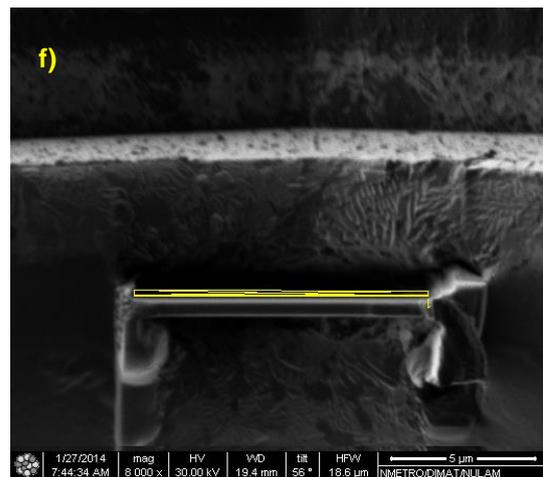
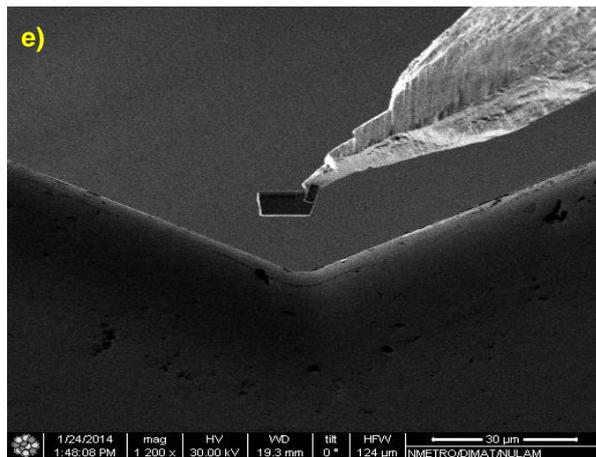
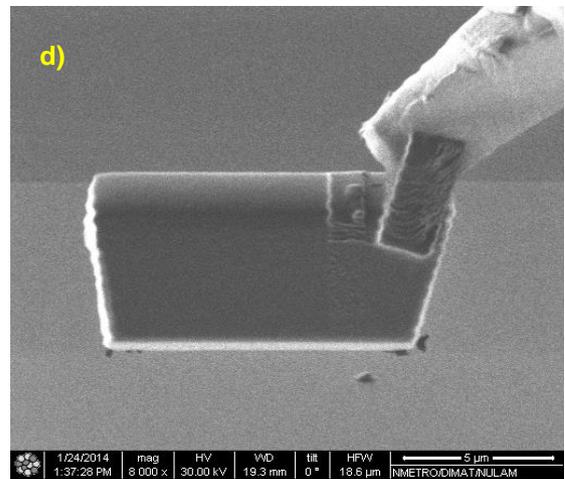
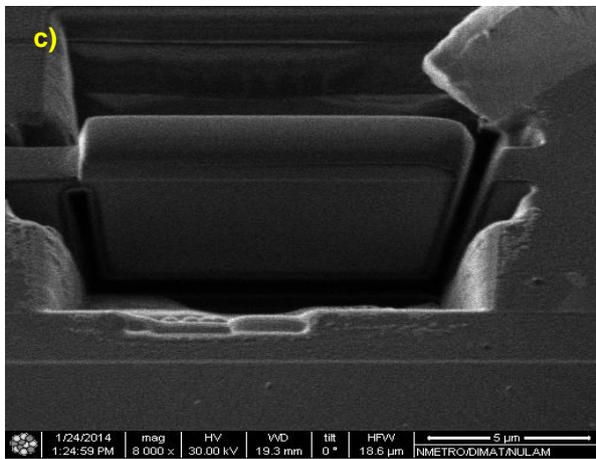
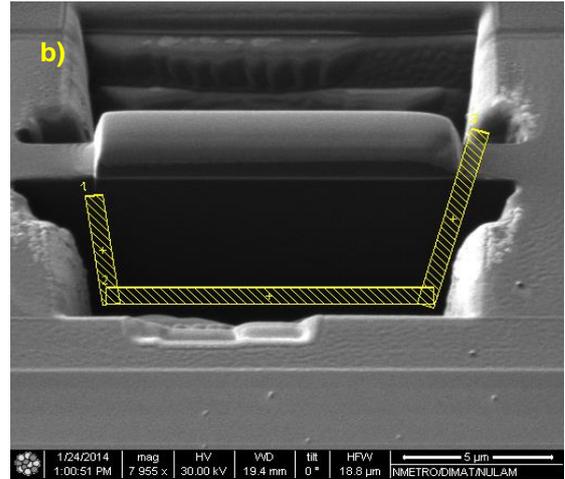
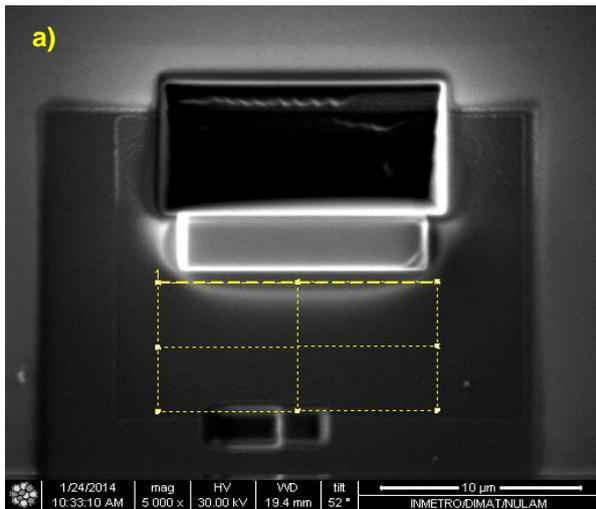


Figura 16: Sequência das etapas do corte: (a) recorte das laterais da área a ser analisada, (b) corte da fixação, (c) solda para sustentação da amostra, (d) retirada da área cortada da amostra, (e) soldagem da amostra no *Grid*, (f) redução da espessura para análise em TEM.

### **3.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

As imagens de TEM foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução Titan da marca FEI, empregando resolução ponto a ponto de 0,205 nm e resolução para materiais cristalinos  $\leq$  ou  $=$  a 0,1 nm; utilizando o corretor de aberração esférica para Cs (modo STEM - microscópio eletrônico de transmissão-varredura) é possível obter resolução de 0,8 Å. As análises foram realizadas no laboratório de materiais do INMETRO e utilizou-se o modo TEM. Como as amostras são preparadas sobre um substrato de Si, a preparação das amostras para esta técnica de caracterização não é usual e apresenta elevada dificuldade técnica para realização, a colocação da amostra de maneira uniforme no *grid*, foi feita por raspagem utilizando uma lâmina de bisturi, removendo assim a camada a ser analisada. A finalidade desta análise é identificação do tamanho médio das NP's obtidas, distância interplanar, além da forma das mesmas.

### **3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As imagens foram obtidas por um SEM modelo e-LINE da marca Raith, pertencente ao INMETRO. As amostras foram analisadas sem preparo específico e prévio, somente fixadas em fita de carbono sobre o suporte específico do equipamento. A utilização desta análise tem por objetivo o estudo da morfologia e o entendimento da organização e dispersão dos componentes da composição das amostras.

### **3.5.5 Ângulo de Contato**

As medidas de ângulo de contato foram feitas em um Goniômetro modelo DSA30, marca KRÜSS, com 2 µl de água MilliQ, no L3FNano da UFRGS. Neste equipamento a gota de água com o volume pré-determinado cai automaticamente sobre o substrato a ser analisado, a partir disso se faz a leitura do ângulo de contato na imagem obtida. Afim de coletar informações pertinentes a hidrofobicidade/hidrofilicidade das amostras esta técnica foi utilizada.

### 3.5.6 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um sistema multi-técnica (SPECS) equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS-100, usando radiação de raios X Al K $\alpha$ . A pressão de operação foi de  $1 \times 10^{-7}$  Pa (pressão de fundo:  $\sim 3 \times 10^{-9}$  Pa). Utilizou-se variação de energia de passo de 50 eV para os espectros de baixa resolução e 15 eV para o levantamento dos espectros alta resolução. Para os espectros de alta resolução após a subtração do fundo *Shirley* foram utilizadas funções Gaussiana-Lorenziana obtidas a partir do *software* Casa XPS. O sinal do Au 4f $_{7/2}$ , 84 eV, foi selecionado para a calibração de energia obtido pelo padrão de Cu<sub>3</sub>Au. As análises foram realizadas no laboratório de caracterização de materiais pertencentes ao INMETRO. A técnica de XPS foi utilizada com o intuito da determinação da composição das amostras, identificando os componentes, ligações e grupos funcionais quando presentes, bem como o estado de oxidação das NP's.

### 3.5.7 Espalhamento de Íons de Baixa Energia (LEIS)

As análises de espectroscopia de espalhamento de íons de baixa energia (LEIS) com detector de alta resolução (Ion-ToF) foram realizadas em parceria com o laboratório ION-TOF GmbH, na Alemanha, em equipamento modelo Qtac100 HS-LEIS, utilizando feixe de hélio de 3 KeV e filtro de tempo de voo para íons secundários (ToF), esta técnica foi utilizada para avaliar a superfície dos LI's bem como observar a formação das NP's obtidas na deposição por *sputtering* de ouro que estejam em regiões próximas da superfície dos LI's.

### 3.5.8 Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada na Região do infravermelho (ATR-IR)

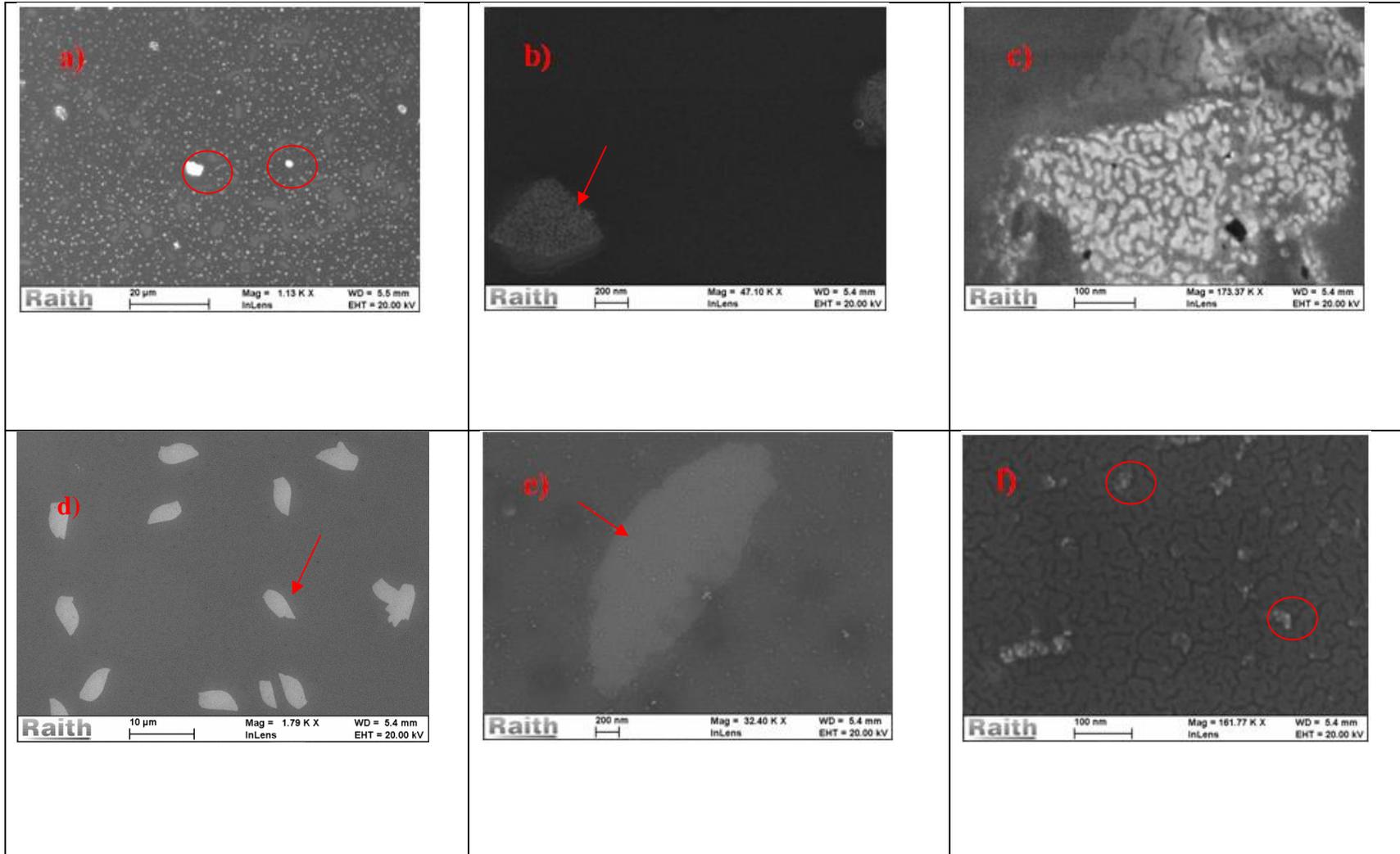
As análises de espectroscopia (ATR) foram realizadas em um espectrofotômetro Alpha-P da Bruker no modo ATR, onde a amostra é analisada em sua forma original. O cristal foi limpo entre as leituras das amostras com papel absorvente. Os espectros foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Para cada espectro foram realizadas 32 varreduras, sendo que a combinação de todas as varreduras resulta em um espectro médio, representativa da amostra analisada. As análises foram realizadas no laboratório LAMOCA da UFRGS.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados os resultados bem como as discussões provenientes das análises executadas.

### 4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A finalidade desta análise foi verificar a morfologia da superfície das amostras com relação aos diferentes líquidos utilizados com um tempo fixo de deposição, neste caso foi utilizado o tempo de 10 segundos. Na Figura 30 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k) e (l) pode-se visualizar regiões com maior contraste, aonde observa-se certo grau de organização e estruturação, as quais possuem tamanho médio em torno de 400 nm de largura conforme a Figura 30 (b). Esta organização pode ser observada tanto para as amostras com ânion  $\text{BF}_4$  quanto para o ânion  $\text{NTf}_2$ . As formas sugerem um empilhamento de camadas, conforme maior a espessura da camada, maior o contraste na micrografia, sinalizado pelo ressaltado em vermelho na Figura 30 (a), (f), (g), (h) e (k). Estas estruturas não são observadas por AFM em algumas amostras, o que pode ser justificado pelo fato de que nesta técnica não observamos a fase líquida, porém se pode verificar uma organização de curto alcance. Todas as micrografias foram obtidas para as amostras com 10 segundos de deposição de Au, pois neste tempo não temos formação de filme metálico para as mesmas.



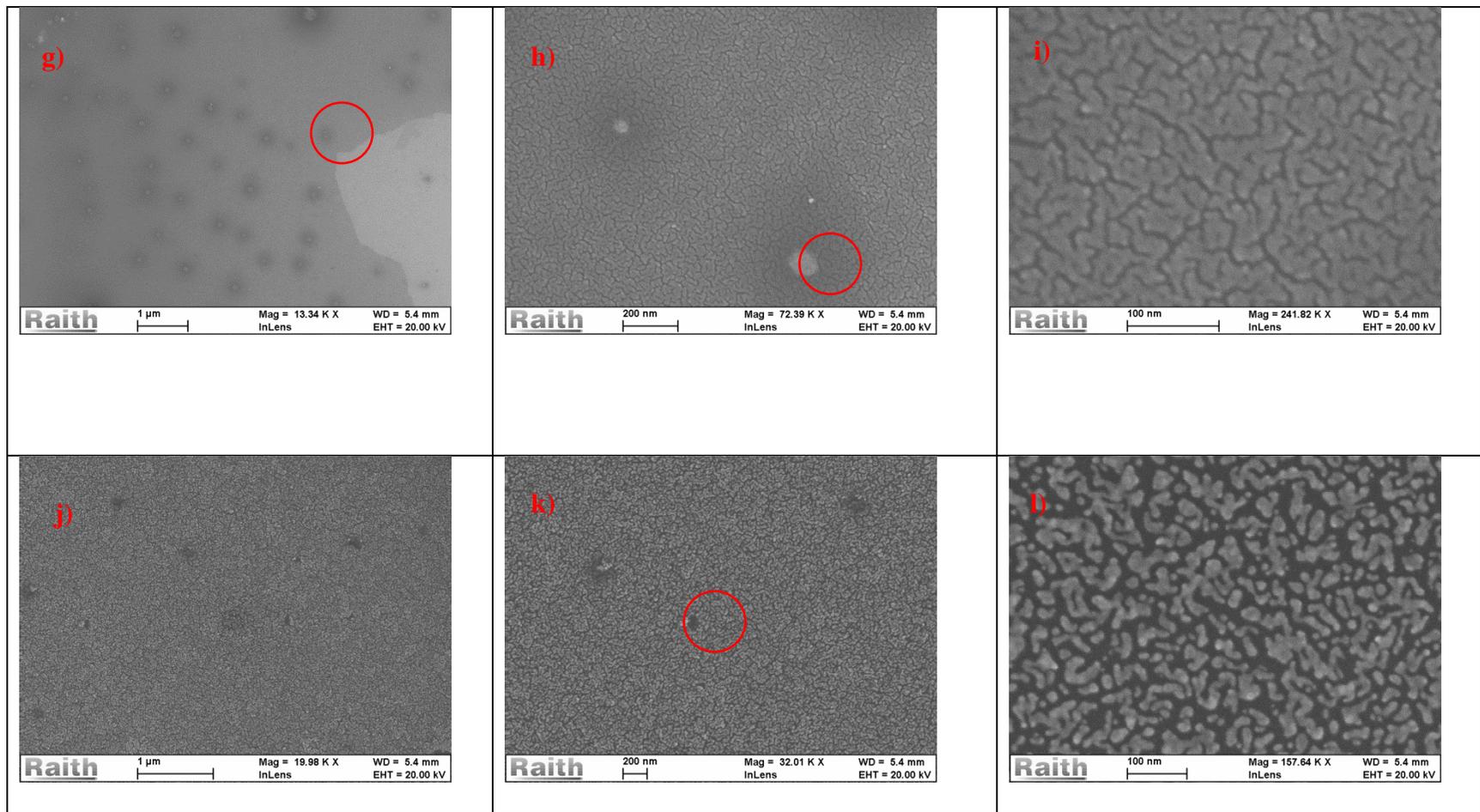


Figura 17: Micrografias das amostras funcionalizadas com líquido iônico AMI.BF4\_10s (a,b e c), AMI.NTf2\_10s (d, e, f), CN.NTf2\_10s (g, h, i) e OALNTf2\_10s (j, k, l).

## 4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os resultados de topografia (Figura 18, 19, 20 e 21) indicam uma transição que depende da incorporação das NP's, mas antes deste passo tem-se uma estrutura em camadas lisas sobre o substrato de silício com rugosidade bem próxima a do silício puro. Porém após a deposição das NP's há uma mudança na morfologia onde esta passa a apresentar aspecto poroso em função do aumento da espessura. Neste, as NP's ficam abaixo da superfície, envolvidas pelo líquido iônico, sendo perceptível sua presença em pontos da superfície, quando a película se torna mais espessa a morfologia porosa se torna predominante, o que pode ser atribuído a uma competição entre fase sólida e o líquido iônico e as forças de atração/coesão entre o ânion-cátion deste [79-80]. Outro fator que pode influenciar neste resultado é a própria espessura do filme funcionalizado. Foi observado que anterior à deposição das NP's, a camada de filme quando muito espessa resulta em gotículas na superfície do Si, quanto menor a camada maior serão as forças de atração da superfície do substrato com a fase líquida. Este efeito é considerado muito importante para catálise, já que esta morfologia é citada por favorecer a difusão do catalisador no meio.

Na Figura 18 verifica-se uma estrutura do tipo porosa (região ressaltada em vermelho) apresentando baixa rugosidade. Esta estrutura ocorre devido à ausência dos terraços monoatômicos, mas estes não são observados no Si (111) após o ataque com HF, esse ataque é eficiente na formação da superfície hidrogenada, porém a morfologia desta é igual à morfologia de interface silício/óxido.

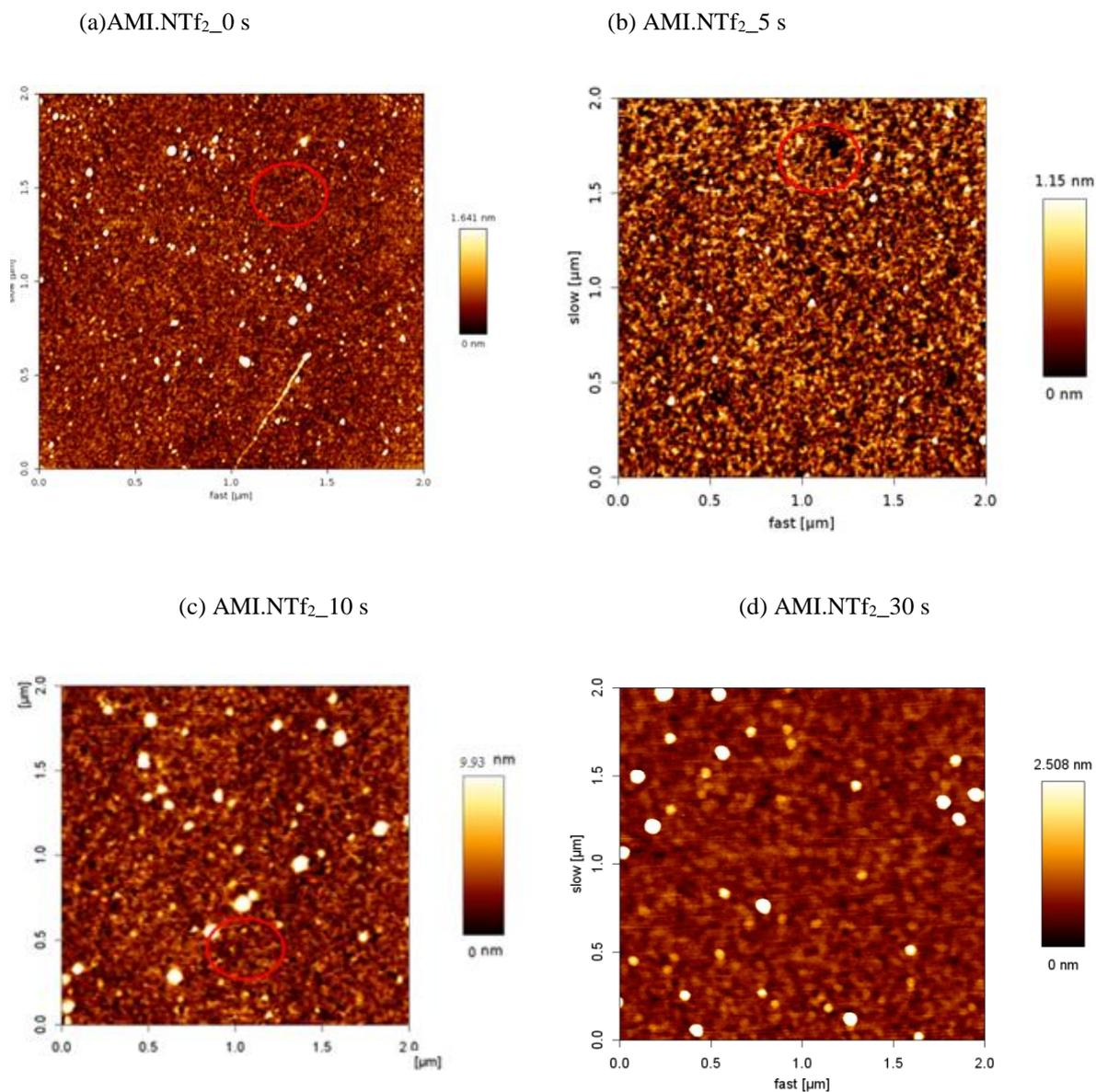


Figura 178: Imagens de AFM para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 0 (a), 5 (b), 10 (c) e 30 (d) segundos de deposição de ouro para o líquido AMI.NTf<sub>2</sub>

As amostras do LI com ânion BF<sub>4</sub> apresentaram estrutura porosa para o tempo de deposição de 5 segundos (Figura 19 (b)) conforme visto para as amostras com ânion NTf<sub>2</sub>, porém na amostra com maior tempo de deposição (Figura 19 (d)) a topologia se diferencia, observam-se as NP's na superfície sugerindo o início da formação de um filme fino de Au. Maiores tempos de deposição de Au\_NP's devem ser avaliados para a verificação deste comportamento.

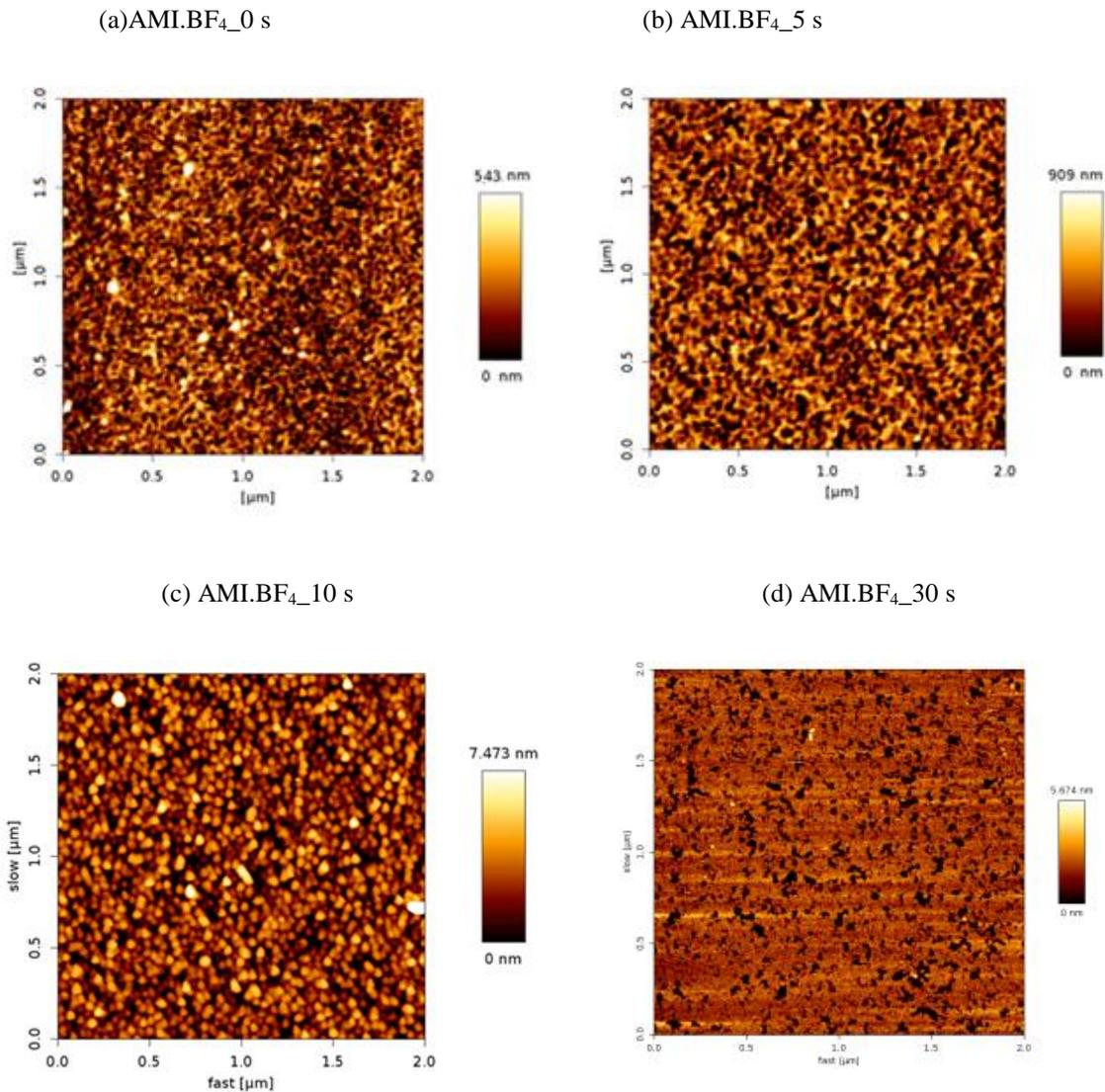


Figura 19: Imagens de AFM para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 0 (a), 5 (b), 10 (c) e 30 (d) segundos de deposição de ouro para o líquido AMI.BF<sub>4</sub>.

Os resultados de AFM indicam a transição entre uma estrutura em camadas para uma estrutura porosa quando há a deposição de Au\_NP's. No caso da deposição por *sputtering*, os átomos viajam do cátodo diretamente para o ânodo, onde coalescem uns com os outros formando as NP's.

Embora seja difícil saber onde ocorrem os processos de nucleação e crescimento das NP's, pode-se sugerir três possíveis causas [81]:

A nucleação se inicia na superfície do LI e então se difunde para a fase líquida onde o crescimento acontece;

- a) Ambos os processos ocorrem na superfície do LI;

- b) Os átomos metálicos penetram diretamente na camada mais externa da fase líquida e ambos os processos ocorrem no interior do LI. Pode-se observar a transição das fases devido a um aumento do volume da fase líquida no momento da deposição e também uma variação significativa para a rugosidade, mostrando como tendência que as NP's estão alocadas no interior da fase líquida.

Para as amostras com o LI CN.NTf<sub>2</sub> foi observada uma maior rugosidade nas amostras sem deposição de Au (Figura 20 (a)) do que para as amostras com tempo de deposição de 5 segundos, Figura 20 (b). Este efeito pode ser associado ao fato da cobertura do LI não ser completamente homogênea na superfície, porém após a deposição de ouro ocorre uma maior interação substrato/LI/NP's, fazendo com que a rugosidade diminua, sendo este comportamento perceptível na Figura 20.

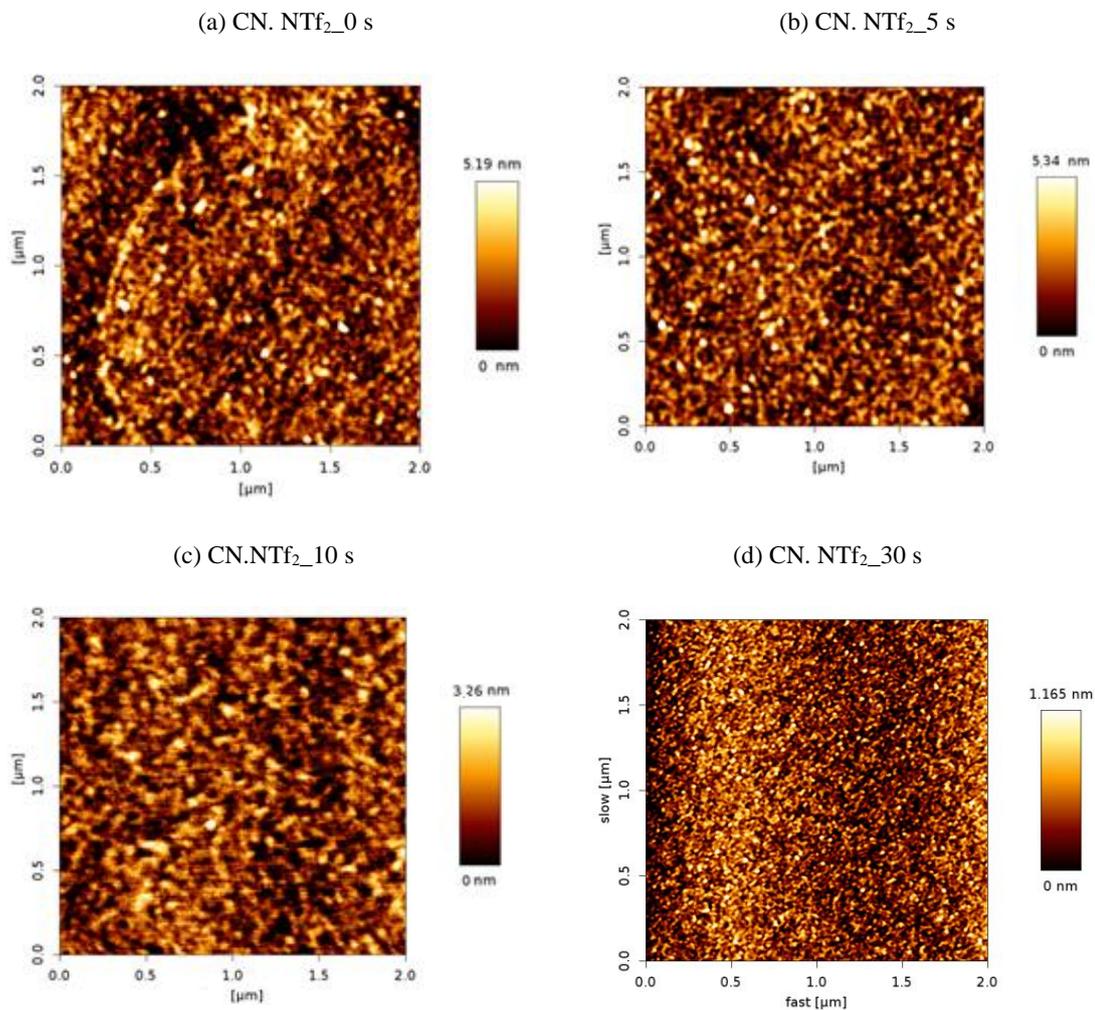


Figura 20: Imagens de AFM para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 0 (a), 5 (b), 10 (c) e (d) 30 segundos de deposição de ouro para o líquido CN.NTf<sub>2</sub>.

Para as amostras com o LI OAI.NTf<sub>2</sub> (Figura 21), houve grande dificuldade na obtenção de imagens para este líquido, o motivo aparente é que este líquido apresenta uma molécula maior do que os demais LI, e isto favorece a ocorrência de forças de interação do LI com a ponta de análise do equipamento, fazendo com que a molécula movimente-se durante a análise e fique aderida na ponta, mesmo quando utilizado o modo não contato. Contudo, foram observados valores de rugosidade bem próximos às amostras com deposição de Au. Os resultados de AFM corroboram com os resultados obtidos por SEM, sugerindo uma organização de curto alcance para o sistema automontado.

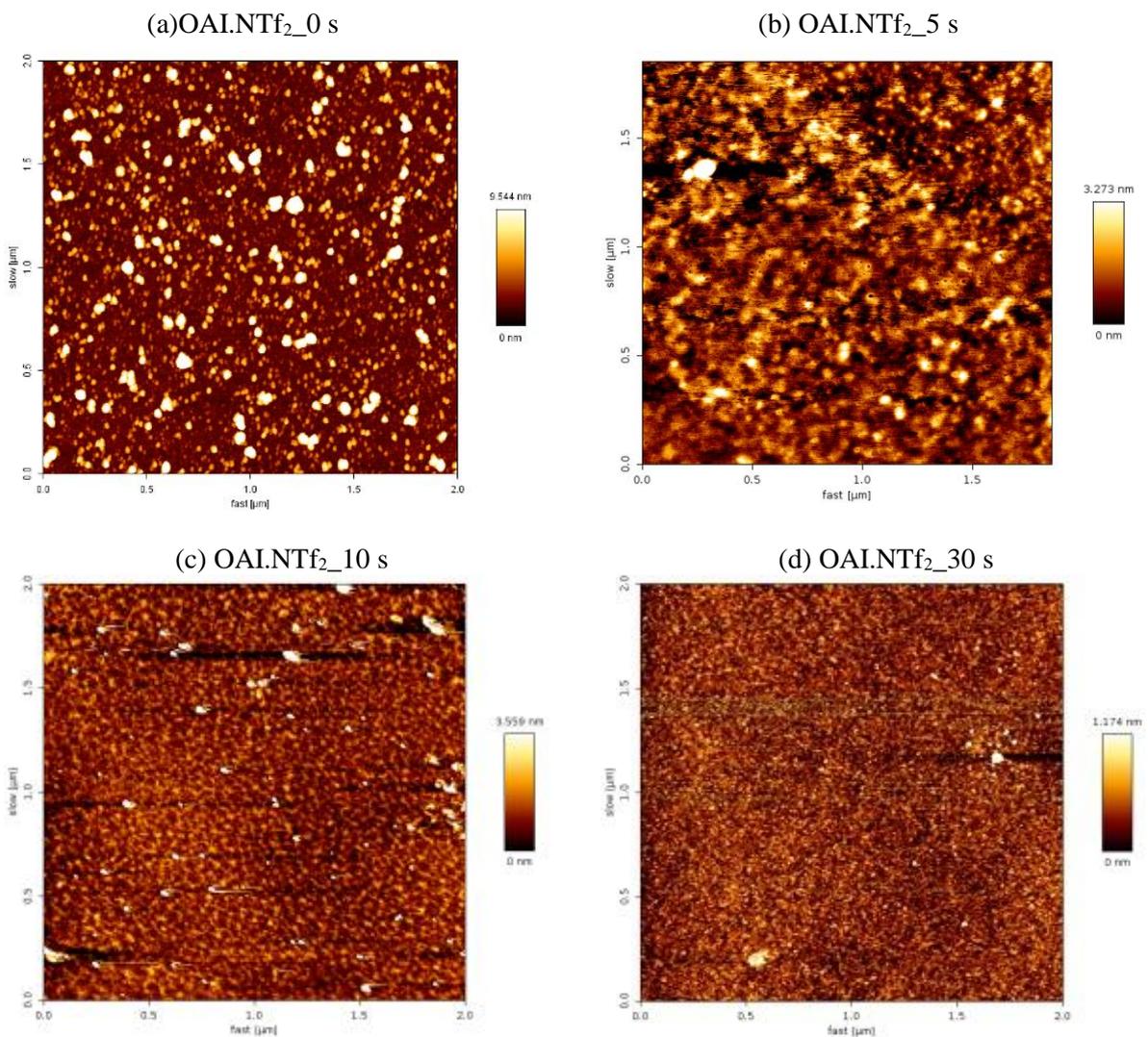


Figura 181: Imagens de AFM para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 0 (a), 5 (b), 10 (c) e 30 (d) segundos de deposição de ouro para o líquido OAI.NTf<sub>2</sub>.

Na Tabela 3 pode-se observar que para o LI com ânion NTf<sub>2</sub> a rugosidade manteve-se constante para todas as amostras, mesmo ocorrendo mudança na morfologia. Por outro lado, para as amostras com ânion BF<sub>4</sub>, há um aumento significativo da rugosidade conforme maior o

tempo de deposição de Au\_NP's. Este aumento na rugosidade pode estar associado com a formação de um filme fino de Au na superfície ao invés das NP's estarem alocadas na camada líquida, nestas amostras foi possível verificar visualmente uma interferência ótica (efeito “furta-cor”, ressaltando que à ocorrência de formação de filme fino metálico.

Tabela 3: Medidas de rugosidade para as diferentes amostras.

Amostras	Tempo de Deposição de NP's			
	Rugosidade RMS (nm)			
	0 s	5 s	10 s	30 s
<b>Silício</b>	0,27 ± 0,02			
<b>AML.NTf<sub>2</sub></b>	0,33 ± 0,06	0,3 ± 0,1	0,33 ± 0,09	0,27 ± 0,05
<b>AML.BF<sub>4</sub></b>	0,18 ± 0,04	0,22 ± 0,06	1,62 ± 0,14	2,25 ± 0,14
<b>CN.NTf<sub>2</sub></b>	0,43 ± 0,05	0,29 ± 0,1	0,54 ± 0,15	1,03 ± 0,17
<b>OAl.NTf<sub>2</sub></b>	2,9 ± 0,46	0,63 ± 0,06	0,52 ± 0,1	0,71 ± 0,11

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Feixe de Íon Focalizado (FIB)

Conforme observado na Figura 22, há uma região amorfa no Si, essa região pode ter sido modificada durante o ataque químico ou ainda durante a preparação da amostra no próprio FIB. Ainda nesta análise foi possível fazer uma medição da espessura da camada líquida, que é de aproximadamente 6,8 nm, porém esta medida sofre a influência da platina depositada durante a preparação, uma vez que esta camada garante a integridade da amostra para posterior análise, conforme descrito no Capítulo 3.

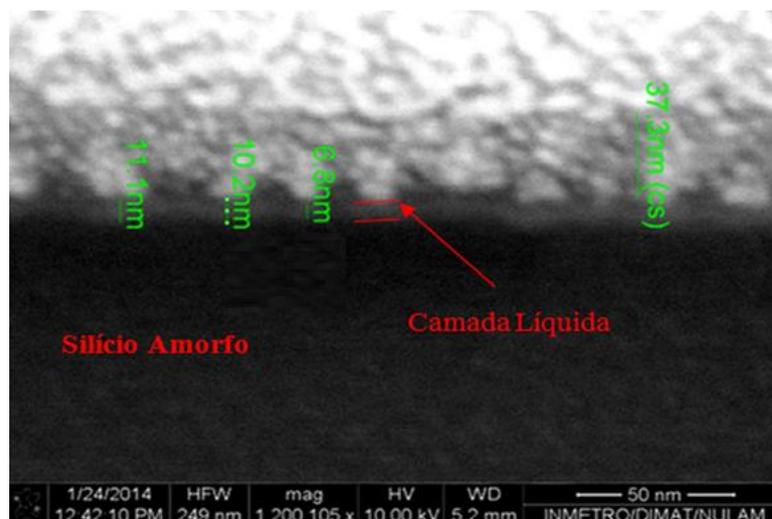


Figura 19: Secção transversal do sistema AMI.NTf<sub>2</sub>\_10 s obtida por FIB.

Na Figura 23, o histograma e as imagens obtidas por TEM, observamos a presença e a distribuição das Au\_NP's. Verifica-se a presença de nanodispersão, o tamanho médio para a amostra AMI.BF<sub>4</sub>\_5s ficou em 6,7 nm.

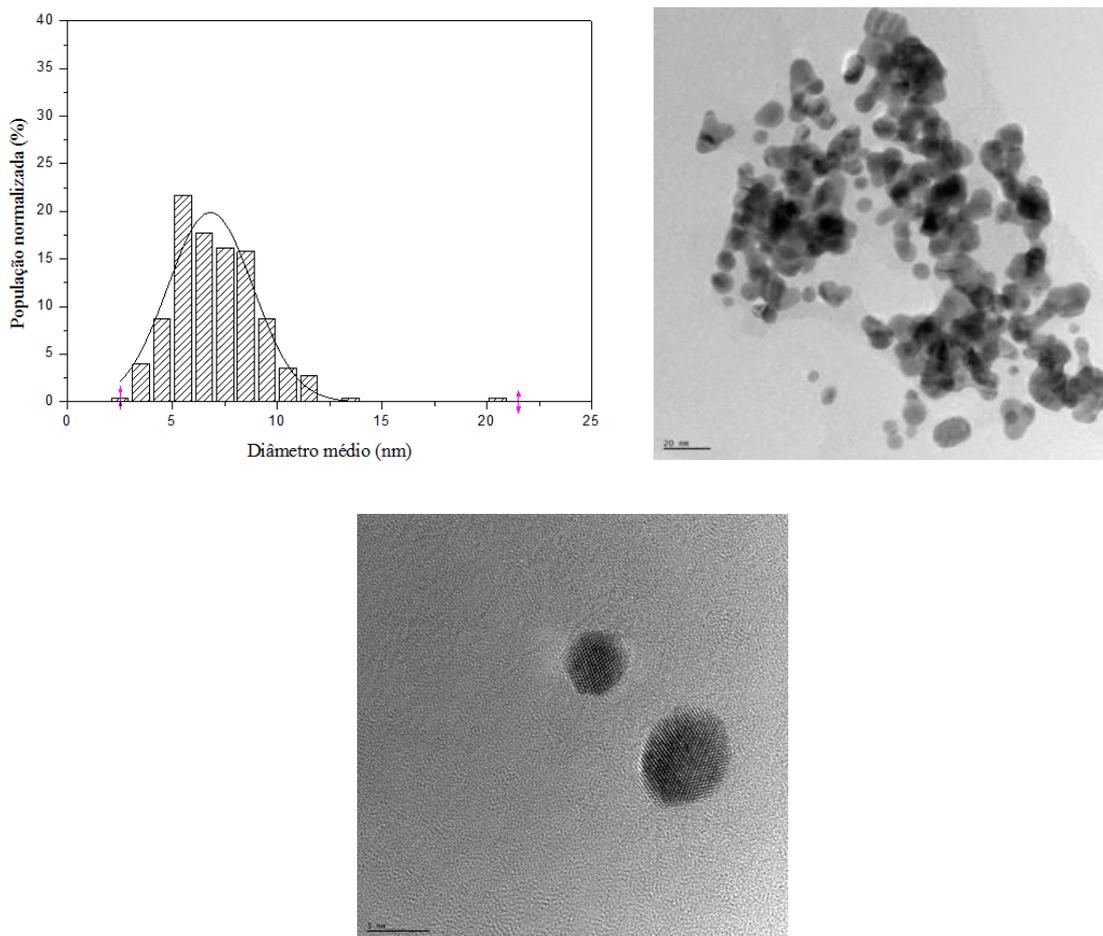


Figura 20: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra AMI.BF<sub>4</sub>\_5s.

Na Figura 24, onde foi utilizado o LI com ânion  $\text{BF}_4$  verifica-se a presença de NP's de característica esférica e de distribuição de tamanho mais estreita para as amostras com 10 segundos de deposição, porém quando se observa o desvio padrão não se pode afirmar conclusivamente que este líquido favorece a nucleação de NP's de tamanho inferior comparado ao ânion  $\text{NTf}_2$ . Outro fator importante que foi observado e a relação de que conforme maior o tempo de deposição, menor é o tamanho médio das NP's, e para o ânion  $\text{BF}_4$  este efeito foi mais pronunciado. Tal comportamento pode estar associado à estabilização do equipamento para curtos tempos de deposição. A amostra AMI. $\text{BF}_4$ \_10s (Figura 24) foi a que apresentou menor valor médio (0,8 nm), porém foi observado nesta amostra regiões com inúmeras NP's pequenas com tamanho inferior a 1 nm, mas em determinadas regiões as NP's possuem diâmetro próximos a 15 nm.

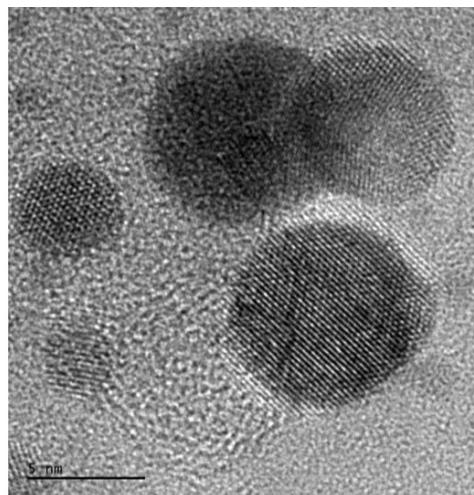
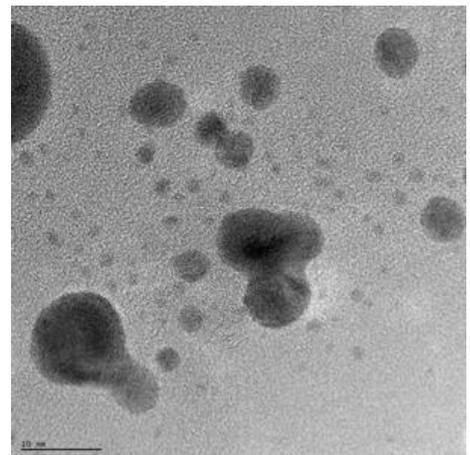
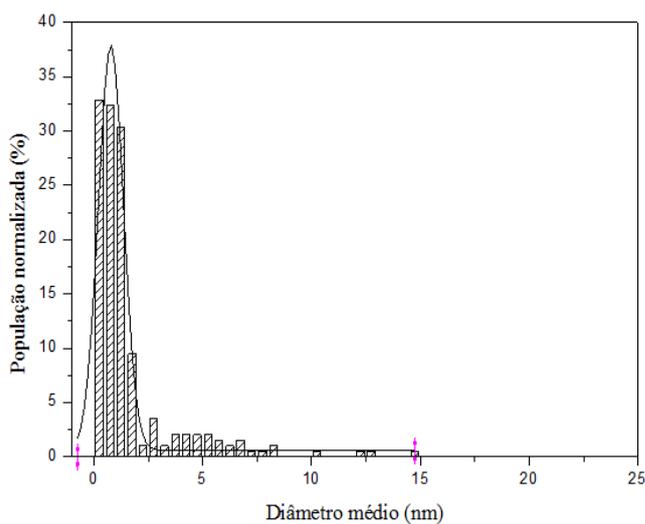


Figura 24: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra AMI. $\text{BF}_4$ \_10s.

As imagens de TEM (Figura 25 e 26) revelaram que as NP's são em sua maioria esféricas e mostram tendência para a formação de NP's do tipo "verme". Pode-se relacionar a formação de NP's do tipo verme com a capacidade de coordenação do LI, ou seja, quanto menor a coordenação do LI na superfície da partícula maior a probabilidade de formação de NP's deste tipo [82].

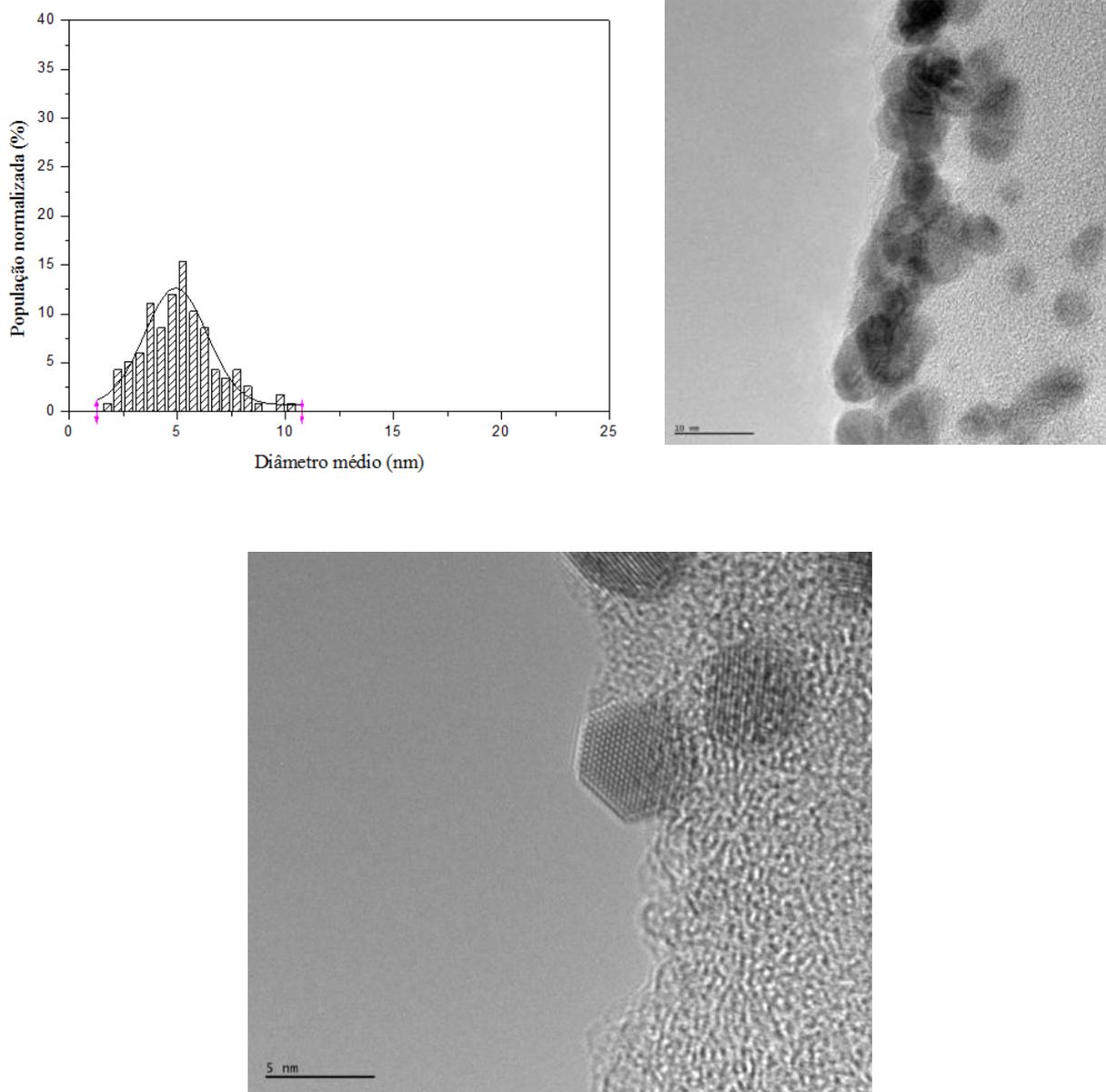


Figura 215: Imagens obtidas por TEM e histograma para a amostra AMI.NTf<sub>2</sub>\_5s.

O diâmetro médio das NP's após levantamento estatístico (Tabela 3) foi de 4,9 nm para a amostra AMI.NTf<sub>2</sub>\_5 s e de 4,6 nm para a amostra AMI.NTf<sub>2</sub>\_10 s.

Estudos demonstram que a organização dos LI's depende da composição química e dos íons disponíveis na superfície, resultados de espectroscopia de fotoelétrons com ângulo rasante verificaram que as concentrações relativas das cadeias laterais alquílicas na superfície dos LI's aqui estudados segue a seguinte tendência:  $\text{BF}_4 > \text{NTf}_2$  [83,84]. Esta tendência pode explicar os tamanhos das NP's observadas nesses LI's. A composição da superfície dos LI's  $\text{BF}_4$  e  $\text{NTf}_2$  são muito semelhantes, gerando NP's com distribuições de tamanho similares.

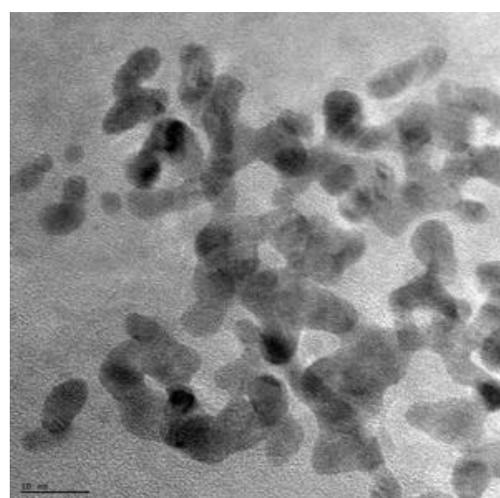
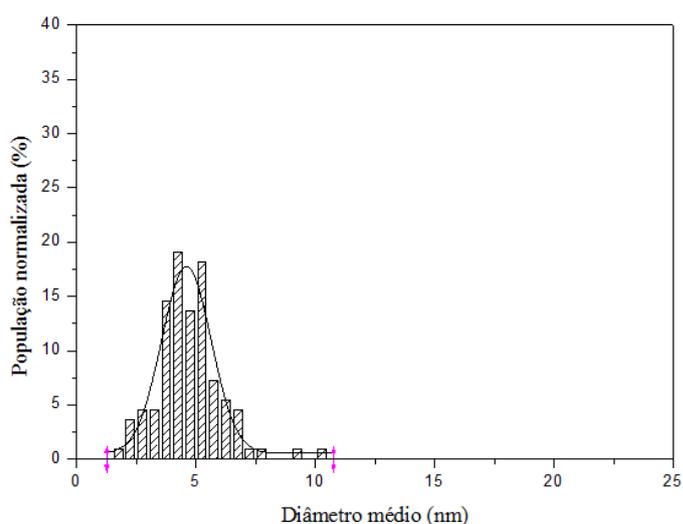


Figura 26: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra AMI.NTf<sub>2</sub>\_10 s.

No entanto, quando o ânion tende a preencher a superfície do LI, como no caso do  $\text{NTf}_2$ , a composição da superfície é a mais rica em quantidades fluoradas e poderia induzir a formação

de NP's maiores em comparação com aquelas formadas e estabilizadas pelo  $\text{BF}_4$ . Portanto, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, as etapas de nucleação e crescimento de NP's podem ocorrer preferencialmente na superfície do LI, e não em sua fase líquida e está diretamente relacionado com a sua composição na superfície.

Na Figura 27 pode-se verificar a dispersão das NP's para o líquido iônico com terminação funcional ( $\text{CN.NTf}_2$ ), é observado a aglomeração das NP's para esta amostra e tamanho médio de 6,0 nm.

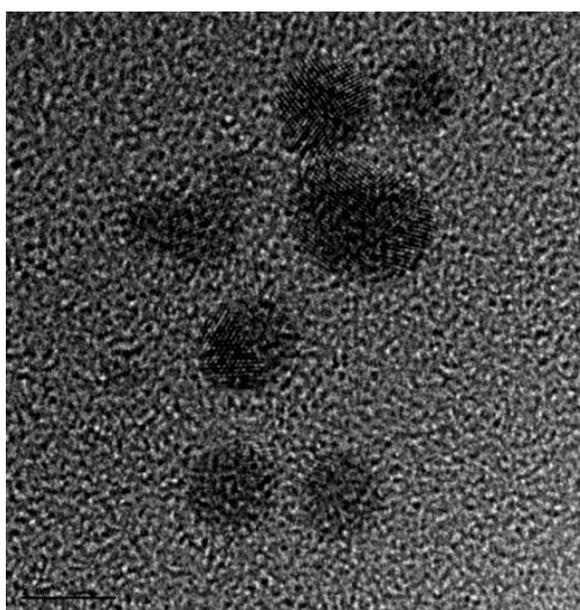
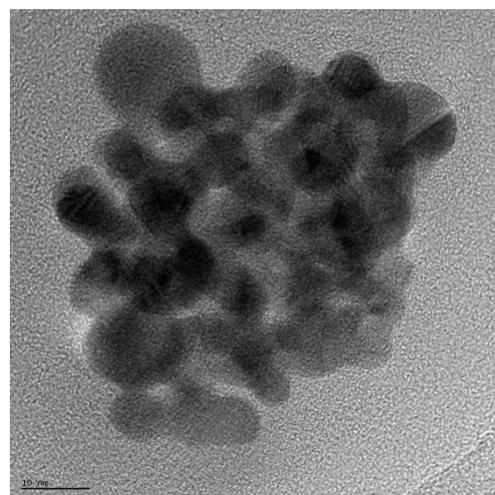
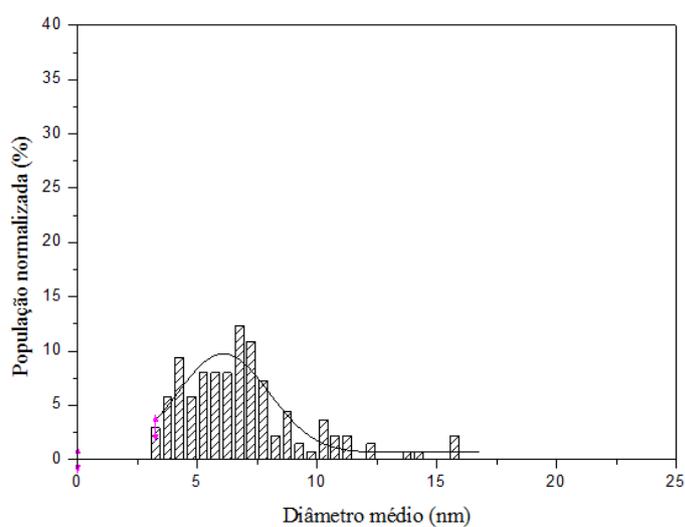


Figura 27: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra  $\text{CN.NTf}_2_5$  s.

Já para a amostra CN.NTf<sub>2</sub>\_10 s (Figura 28) verificou-se uma diminuição do tamanho médio das NP's, este efeito foi também observado e descrito anteriormente para as amostras contendo o ânion BF<sub>4</sub>.

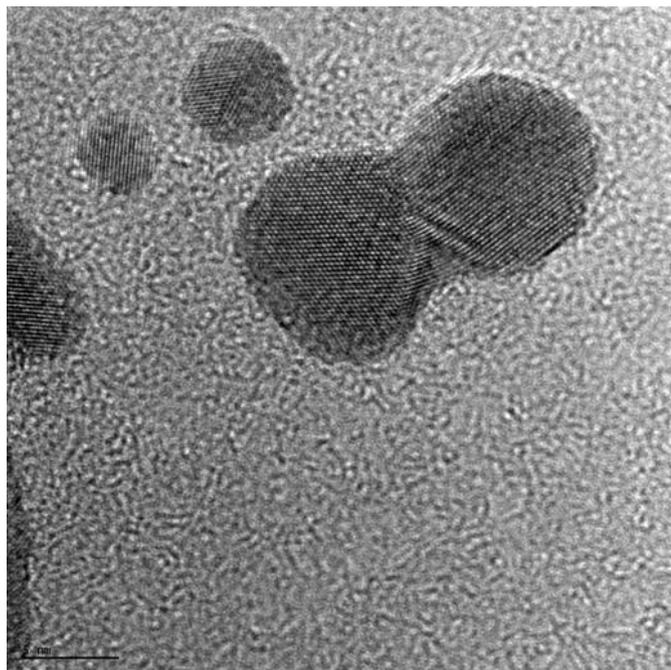
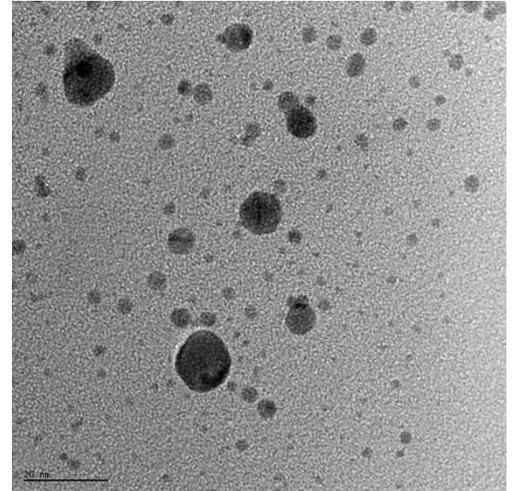
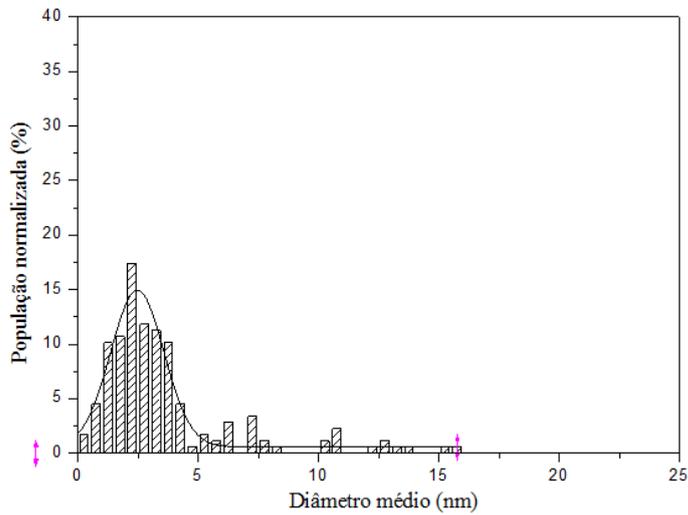


Figura 228: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra CN.NTf<sub>2</sub>\_10 s.

A Figura 29 traz o histograma obtido a partir da imagem de TEM, onde foi verificado que as NP's apresentam formação "tipo verme" descrita anteriormente, o tamanho médio das mesmas fica em 6,7 nm.

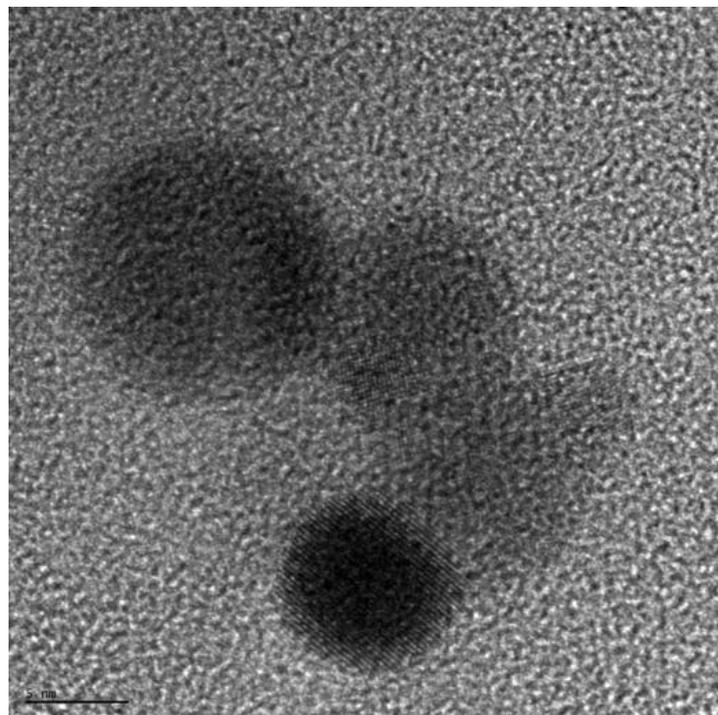
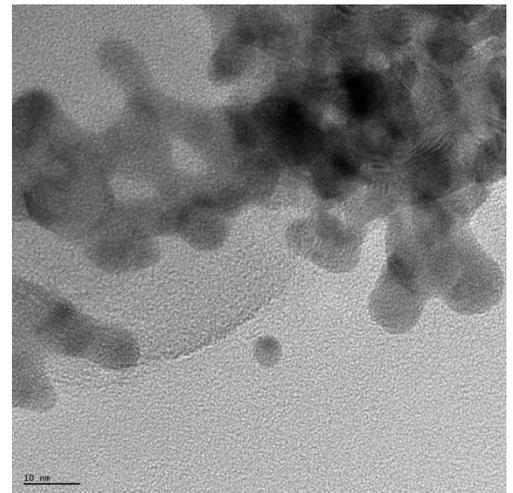
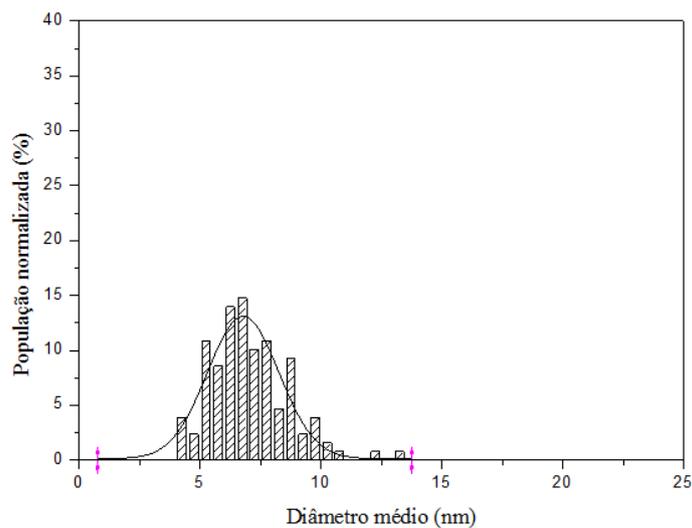


Figura 29: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra OAI.NTf<sub>2</sub>\_5 s.

Na Figura 30, observa-se a tendência de diminuição do tamanho médio da NP's conforme aumento do tempo de deposição de Au, tamanho médio de 4,2 nm. Na Tabela 3 estão apresentados os tamanhos médios, mínimos e máximos das NP's para todas as amostras analisadas, sendo que para a amostra AMI.BF4\_5 s, foi observado o maior tamanho de NP's e para este mesmo líquido, porém com 10 s de deposição foram encontrados os menores tamanhos (0,3 nm). Juntamente com as amostras CN.NTf<sub>2</sub>\_10 s e OAI.NTf<sub>2</sub>\_10 s, todas as amostras que apresentaram os menores tamanhos de NP's foram obtidas com tempo de

deposição de 10 segundos, este fato pode estar associado a estabilização do equipamento durante o *sputtering*, promovendo assim a ejeção de cluster de menor tamanho.

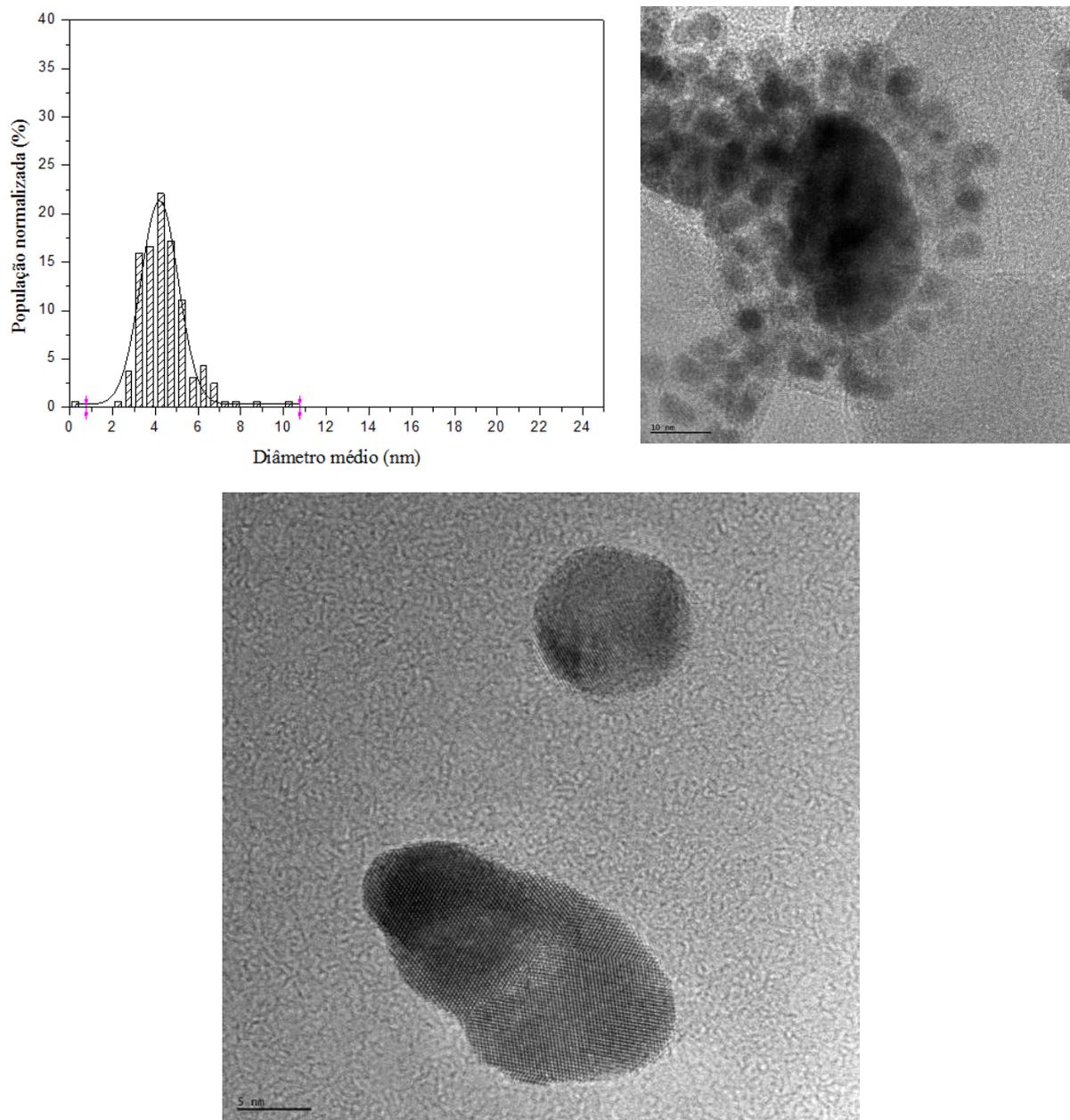


Figura 30: Imagens obtida por TEM e histograma para a amostra OAlNTf<sub>2</sub>\_10 s.

Para as amostras com 30 segundos de deposição de Au, não foi possível realizar a contagem das NP's devido ao fato do início da formação de filme metálico sobre o substrato.

Tabela 3: Diâmetro médio, tamanho mínimo, tamanho máximo e desvio padrão para as amostras com deposição de Au\_NP's em diferentes tempos.

LI	Tamanho Médio (nm)	Tamanho min. (nm)	Tamanho Máx. (nm)	Desvio Padrão (nm)
<b>AMI.BF<sub>4</sub>_5 s</b>	6,7	2,5	20,5	±2,3
<b>AMI.BF<sub>4</sub>_10 s</b>	0,8	0,3	14,8	±3,2
<b>AMI.NTf<sub>2</sub>_5 s</b>	4,9	1,7	10,2	±2,6
<b>AMI.NTf<sub>2</sub>_10 s</b>	4,6	1,7	10,3	±3,1
<b>CN.NTf<sub>2</sub>_5 s</b>	6,0	3,4	15,8	±1,9
<b>CN.NTf<sub>2</sub>_10 s</b>	2,4	0,2	15,7	±1,5
<b>OAI.NTf<sub>2</sub>_5 s</b>	6,7	4,2	13,3	±1,8
<b>OAI.NTf<sub>2</sub>_10 s</b>	4,2	0,3	10,4	±1,2

#### 4.4 Ângulo De Contato

Na Figura 31, observa-se o ângulo de contato da amostra AMI.BF<sub>4</sub> com Au\_NPs nos tempos de 5, 10 e 30 segundos de deposição. Na amostra sem deposição de NP's o ângulo fica em torno de 100° indicando uma superfície hidrofóbica, parte desta observação se deve a influência do substrato, uma vez que o Si (Figura 32) apresenta características hidrofóbicas. Por outro lado, para as amostras com deposição de NP's esse valor cai significativamente e fica na faixa dos 30° para a amostra com 5 segundos de deposição e aumenta para 45° para o tempo de 10 segundos. Este aumento de ângulo pode ser explicado pela possível formação de um filme das Au\_NP's, porém mantendo o caráter hidrofílico da superfície.

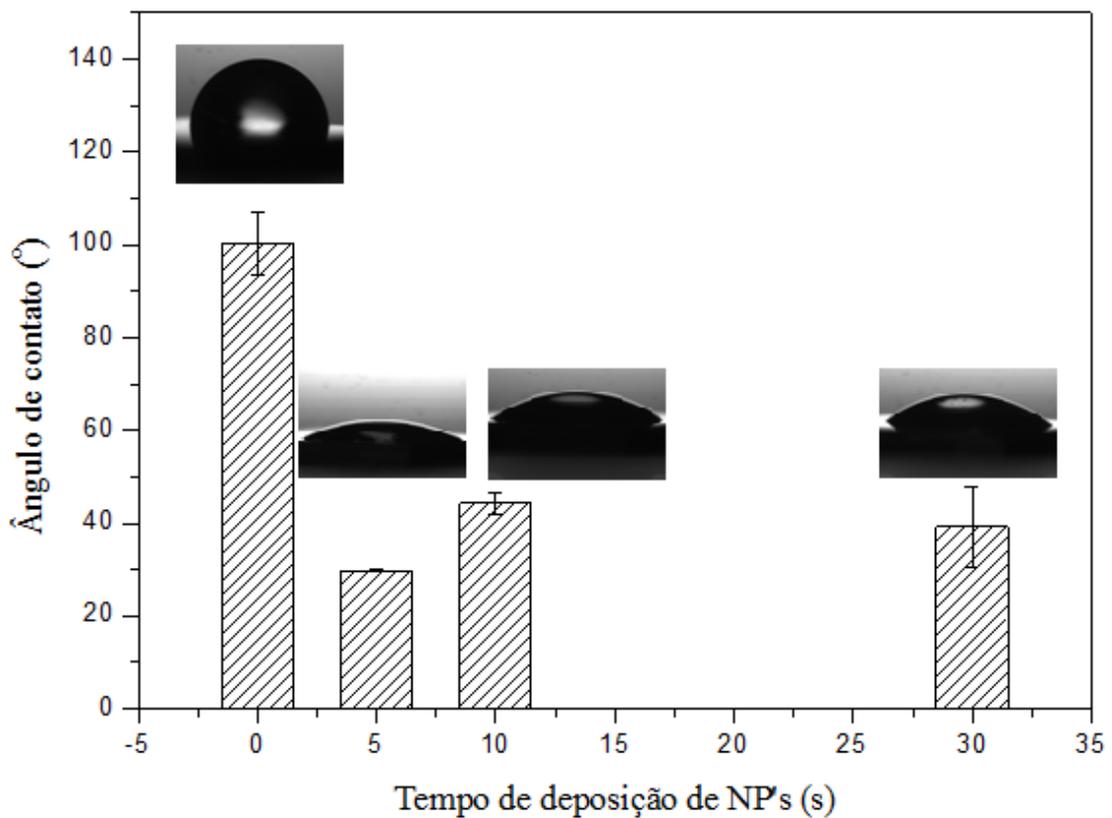


Figura 23: Ângulo de contato para Si funcionalizado com líquido iônico AMLBF<sub>4</sub> e seus diferentes tempos de deposição de ouro (0, 5, 10 e 30 segundos).

Para as amostras de Si com e sem ataque químico (Figura 32) foi verificado um decréscimo do ângulo de contato, depois de realizado o ataque químico de HF na superfície do Si, de aproximadamente 100°, ficando abaixo dos 80°. A molhabilidade de uma superfície pode ser afetada e ou modificada em função de dois principais fatores [85]:

- a) A composição química desta superfície;
- b) E/ou a rugosidade.

Baseado nisso, a amostra com maior tempo de ataque químico provavelmente será a mais rugosa, uma vez que o líquido tende a estabelecer contato com toda esta superfície rugosa fazendo com que seu ângulo aumente [85].

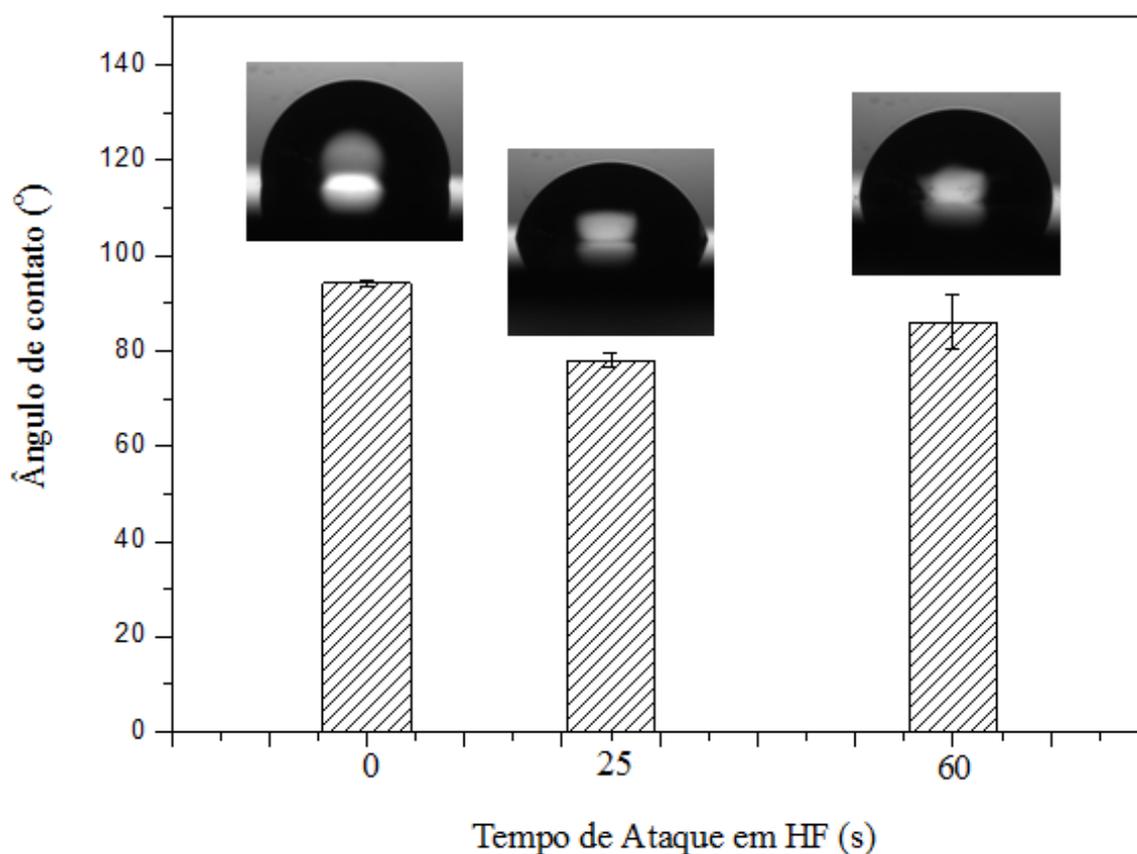


Figura 24: Ângulo de contato para o silício puro e com ataque de HF (25 e 60 segundos).

Para as amostras AMI.NTf<sub>2</sub> (Figura 33) sem deposição de NP's o ângulo permanece muito próximo à amostra com o ânion BF<sub>4</sub> (100°) já para as amostras com deposição de Au\_NP's o valor reduz, porém não tão acentuadamente como na amostra anterior, mas também apresenta uma queda para a amostra de 5 segundos e um aumento para a amostra de 10 segundos, indicando a mesma tendência de aumento do ângulo com o aumento do tempo de deposição de Au\_NP's. Este comportamento é justificado pela presença de grupos CF<sub>3</sub> na superfície, deixando está com caráter hidrofóbico.

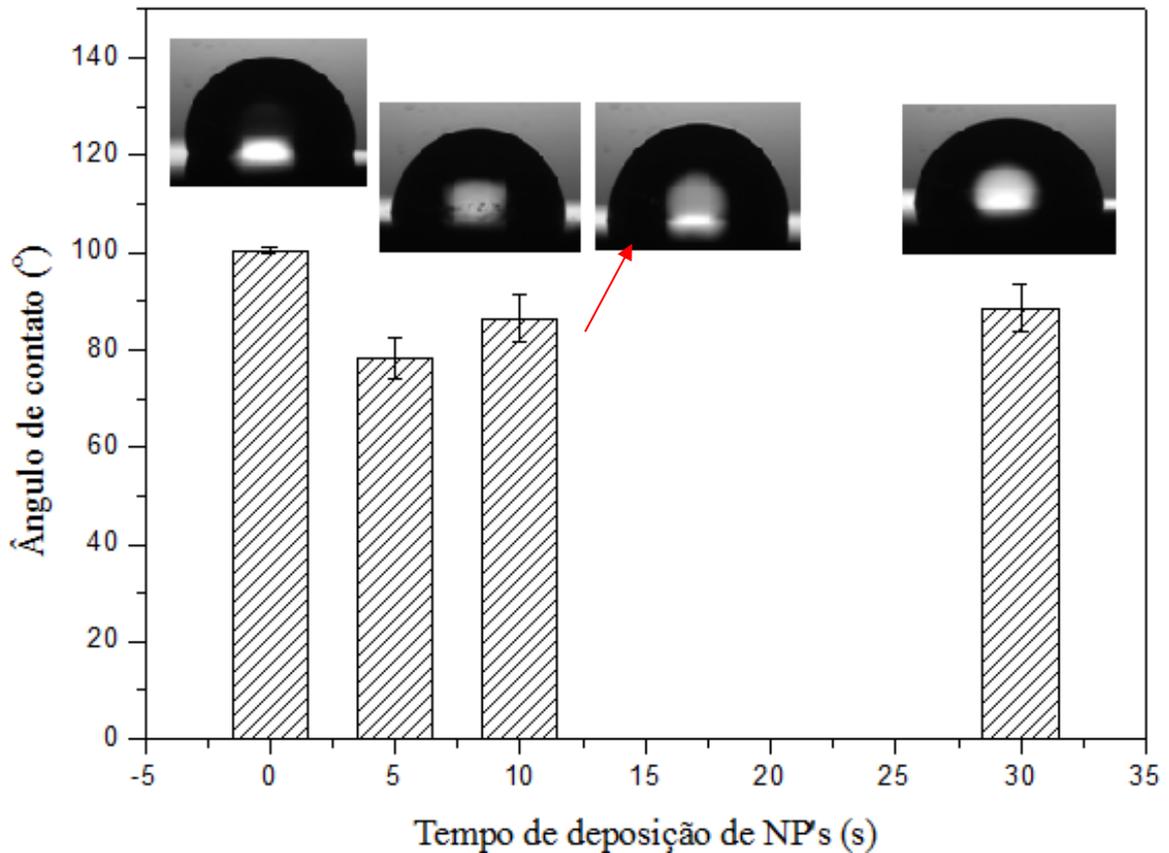


Figura 25: Ângulo de contato para o silício funcionalizado com líquido iônico AMI.NTf<sub>2</sub> e seus diferentes tempos de deposição de NP's de Au (0, 5, 10 e 30 segundos).

Nas amostras com o LI CN.NTf<sub>2</sub> representadas na Figura 34, observa-se o mesmo efeito já visto na amostra AMI.BF<sub>4</sub>, contudo, diferentemente das amostras com o ânion BF<sub>4</sub>, não houve formação de filme de Au, e com isso os ângulos se mantiveram abaixo de 50° mesmo para a amostra com 30 segundos de deposição de Au. Mesmo o grupamento CF<sub>3</sub> estando presentes neste LI, o que é observado indica que estes grupos não estão na superfície, dando características hidrofílicas a estas amostras.

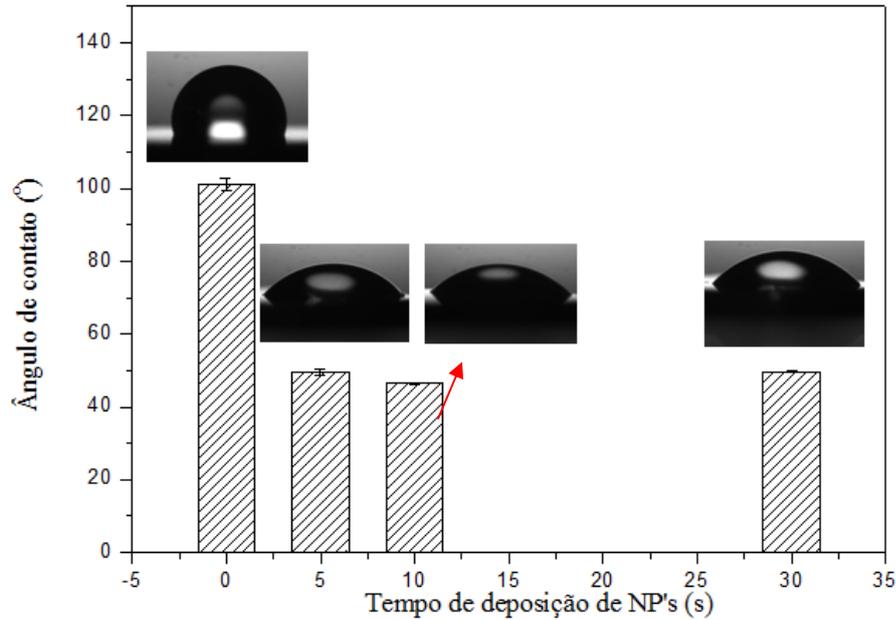


Figura 26: Ângulo de contato para o silício funcionalizado com líquido iônico CN.NTf<sub>2</sub> e seus diferentes tempos de deposição de NP's de Au (0, 5, 10 e 30 segundos).

Na Figura 35 para o LI OAl.NTf, verificou-se que os ângulos de contato permanecem muito próximos ao ângulo encontrado para o próprio Si e também para a amostra funcionalizada, porém sem deposição de Au. Este comportamento sugere que os grupamentos CF<sub>3</sub> estão em maior quantidade na superfície e/ou em interação com as próprias NP's, dando assim caráter hidrofóbico à superfície.

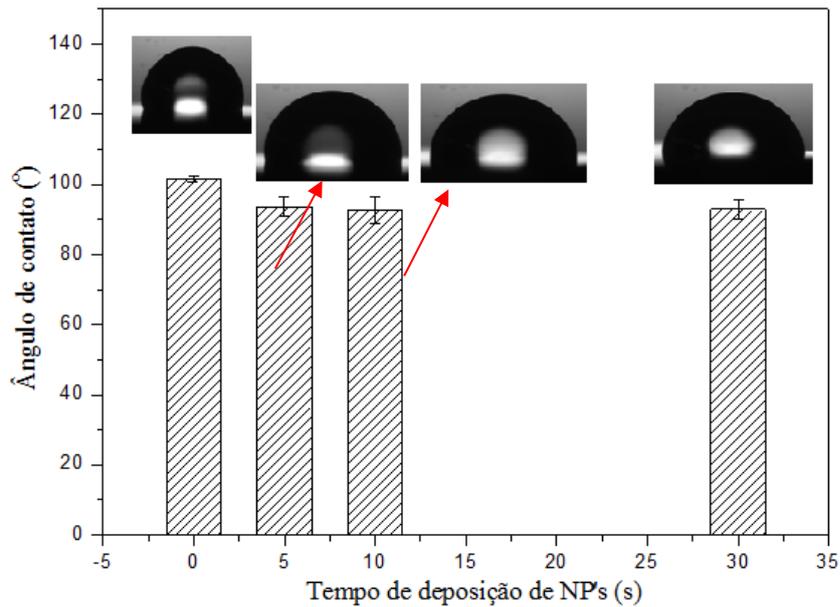


Figura 27: Ângulo de contato para o silício funcionalizado com líquido iônico OAl.NTf<sub>2</sub> e seus diferentes tempos de deposição de NP's de Au (0, 5, 10 e 30 segundos).

#### 4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

As análises por XPS, realizadas nas amostras AMI.NTf<sub>2</sub> com diferentes tempos de deposição de ouro, apresentam a presença de: oxigênio, flúor, nitrogênio, carbono e enxofre referentes ao líquido iônico; silício do substrato e ouro para as amostras com deposição de NP's. Além destes elementos nenhuma impureza foi detectada no limite de sensibilidade do equipamento. A Figura 36 exibe o espectro de baixa resolução para a amostras AMI.NTf<sub>2</sub> e seus tempos de deposição de Au\_NP's. Para o sinal de enxofre 2s e nitrogênio 1s a intensidade é sobreposta pelas intensidades do ouro e silício, que acabam sobrepondo esses elementos no espectro de baixa resolução e com isso não é possível determinar as quantidades relativas dos mesmos.

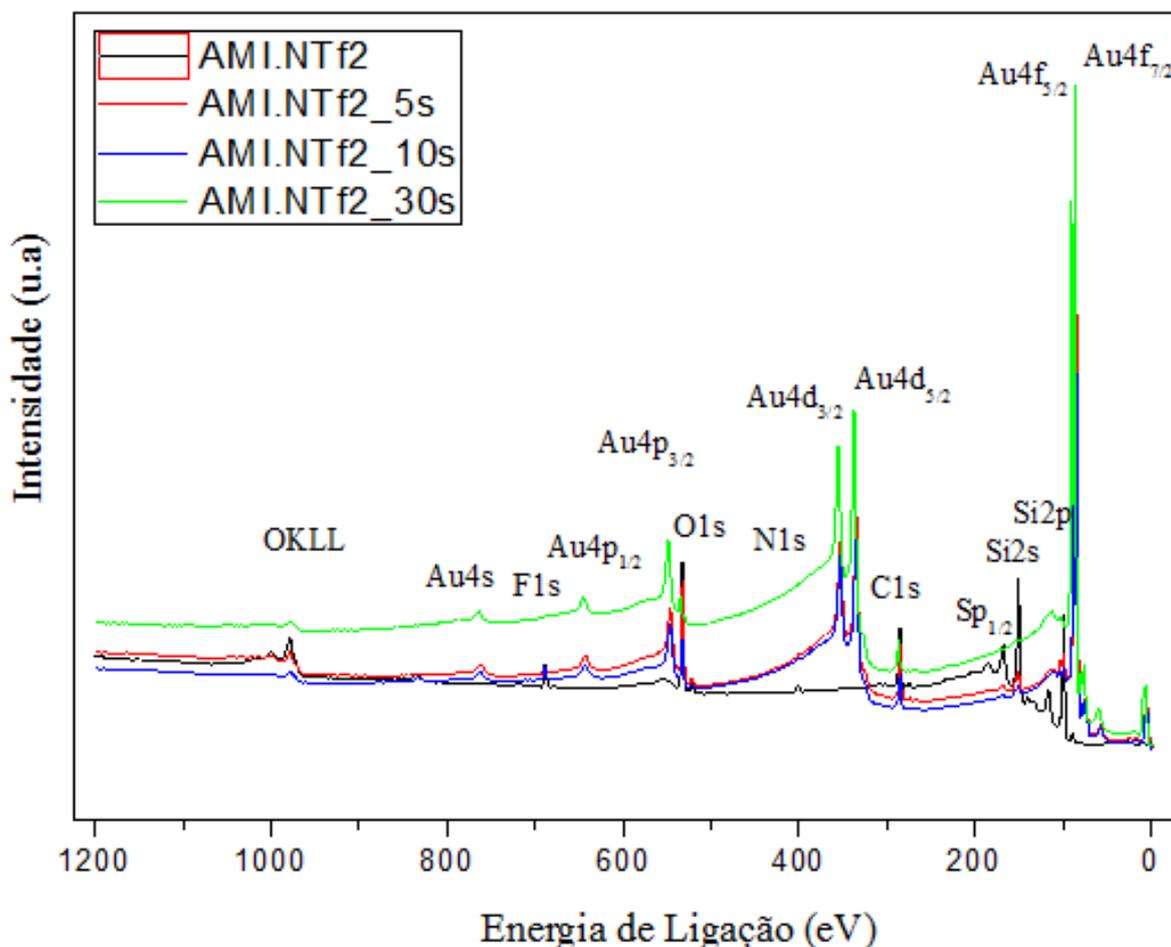


Figura 28: Espectro de baixa resolução das amostras com LI AMI.NTf<sub>2</sub> para os tempos de deposição de 5, 10 e 30 s.

A composição elementar da superfície de cada amostra está detalhada nas Figuras 37 e 38, da qual foi extraído a partir do espectro de baixa resolução utilizando a área dos picos

presentes. Para as amostras com o LI AMI.NTf<sub>2</sub> as quantidades relativas ficaram dentro do esperado, pois quando ocorre o aumento da deposição de Au, ocorre a diminuição nas quantidades de C e O, as quantidades de S, F e N são baixas. Este fato está associado tanto à maior sessão de choque do Au, quanto a sua proximidade da superfície.

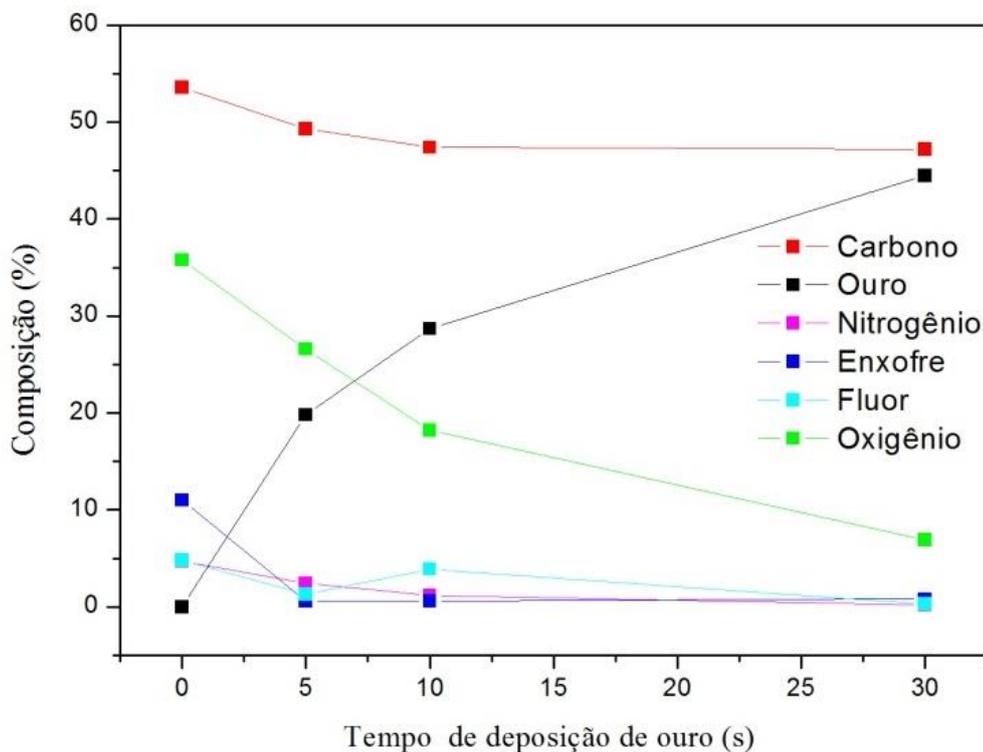


Figura 29: Composição elementar para as amostras com LI AMI.NTf<sub>2</sub> em diferentes tempos de deposição de AuNP's.

Conforme observado na Figura 38 para AMI.BF<sub>4</sub>, as quantidades relativas das espécies F e B decrescem conforme aumenta o tempo de deposição de Au\_NP's, e por consequência, as quantidades relativas de Au aumentam significativamente conforme esperado. O C também apresenta aumento conforme aumento do tempo de deposição de Au, este comportamento pode estar associado à quantidade de carbono adsorvido na superfície, devido à sua presença na atmosfera posterior ao preparo das amostras. Uma limpeza por *sputtering* de argônio durante a análise de XPS poderá elucidar este resultado.

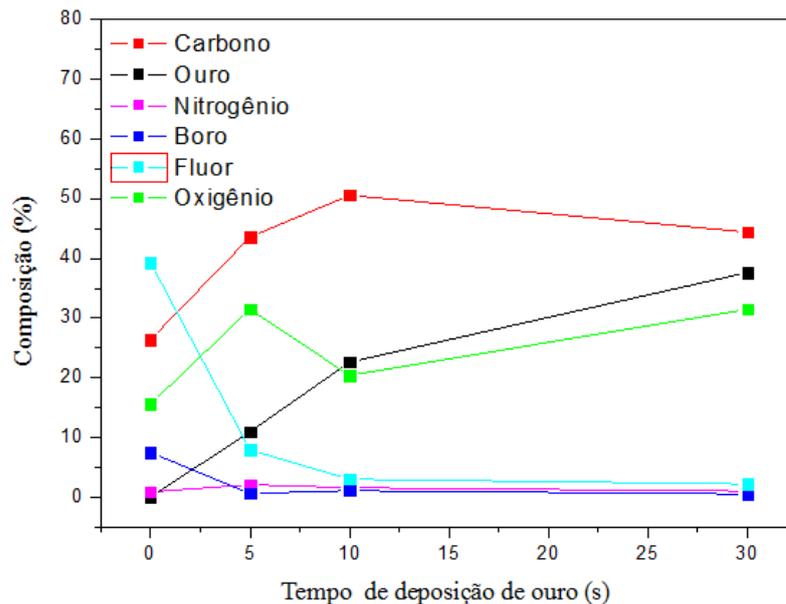


Figura 30: Composição elemental para as amostras com LI AMI.BF<sub>4</sub> em diferentes tempos de deposição de AuNP's.

Foi observado baixa concentração de CF<sub>3</sub> para as amostras AMI.NTf<sub>2</sub> conforme observado na Figura 39 (a), este composto é característico deste LI e é observado próximo a energia de 293 eV [86,87], esta baixa quantidade pode ser associada com a maior interação do ânion com o substrato ou ainda que os grupos CF<sub>3</sub>, não estão preferencialmente na superfície durante a análise. O resultado obtido por TEM corrobora com este fato, pois as NP's obtidas para este líquido, foram de tamanho superior, indicando uma menor coordenação na superfície.

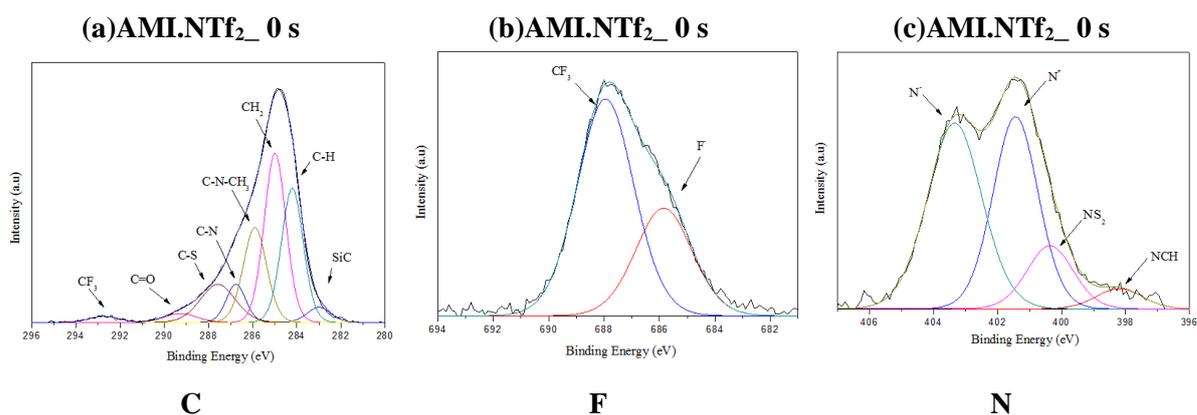


Figura 31: Análises de XPS de alta resolução (C, F e N) para as amostras sem deposição de ouro no LI AMI.NTf<sub>2</sub>.

Para os espectros de Au nas amostras contendo o LI AMI.NTf<sub>2</sub> (Figura 40 (b) e (c)), a presença de ligações com oxigênio foi verificada, evidenciando que a presença deste não se deve diretamente ao ânion.

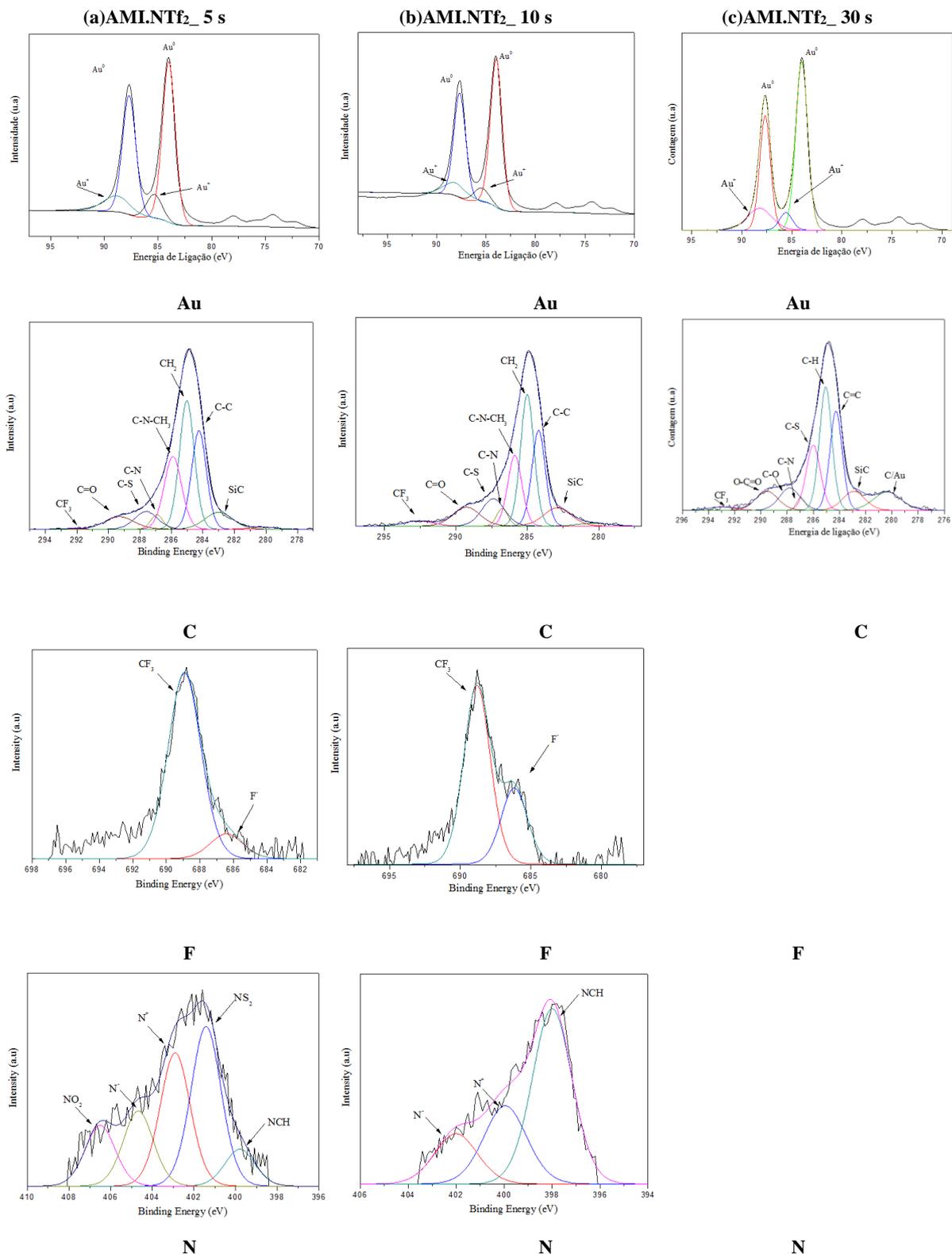


Figura 32: Análises de XPS das amostras com tempos de 5,10 e 30 segundos de deposição de ouro no LI AMI.NTf<sub>2</sub>.

Para a amostra com 5 segundos de deposição de Au (Figura 40), verifica-se também um aumento na quantidade relativa de O, podendo este ser relacionado a uma exposição maior da atmosfera e com isso adsorver O livre na superfície, no espectro de alta resolução do carbono na Figura 38, para amostra 5, 10 e 30 segundos de Au, foi verificado após deconvolução do espectro, a presença da ligação C=O, porém em quantidade pouco significativa, deixando a hipótese de carbono e oxigênio adsorvido mais evidente. Para as amostras com 30 segundo de deposição de Au no LI AMI.NTf<sub>2</sub>, não foi possível a quantificação dos elementos F e N, podemos relacionar ao fato da formação de filme metálico na superfície em determinadas regiões e também a maior interação do LI com o substrato e não mais com as NP's.

A Tabela 4 apresenta as quantidades relativas das espécies Au<sup>0</sup> e Au<sup>+</sup>. Foi realizado prévio *sputtering* de argônio para possível remoção de elementos adsorvidos durante o preparo da amostra, com isso foi observado que nas amostras do LI AMI.NTf<sub>2</sub> com 5 segundos de deposição mesmo após o *sputtering* não houve mudança nas espécies. A amostra que apresentou maior variação dentro do grupo foi AMI.NTf<sub>2</sub>\_30s depois do *sputtering*, salientando que esta amostra já apresenta formação de filme metálico na superfície e com isso as quantidades de LI para estabilização das NP's se torna escassa, fazendo com que aumente a fração da espécie Au<sup>+</sup>.

Tabela 4: Quantidades relativas de Au antes de depois de *sputtering* para a amostra AMI.NTf<sub>2</sub>.

<b>Amostra</b>	<b>% Au<sup>0</sup></b>	<b>% Au<sup>+</sup></b>
AMI.NTf <sub>2</sub> _5s	87	13
AMI.NTf <sub>2</sub> _5s (Depois <i>sputtering</i> )	87	13
AMI.NTf <sub>2</sub> _10 s	89	11
AMI.NTf <sub>2</sub> _10s(Depois <i>sputtering</i> )	84	16
AMI.NTf <sub>2</sub> _30s	81	19
AMI.NTf <sub>2</sub> _30s(Depois <i>sputtering</i> )	77	23

Foi observada, no espectro de baixa resolução (Figura 41) a presença do elemento sódio para o LI AMI.BF<sub>4</sub>, este pode estar associado a resíduos da reação de troca iônica durante a síntese do LI, por sua vez não foi observado por outra técnica de caracterização.

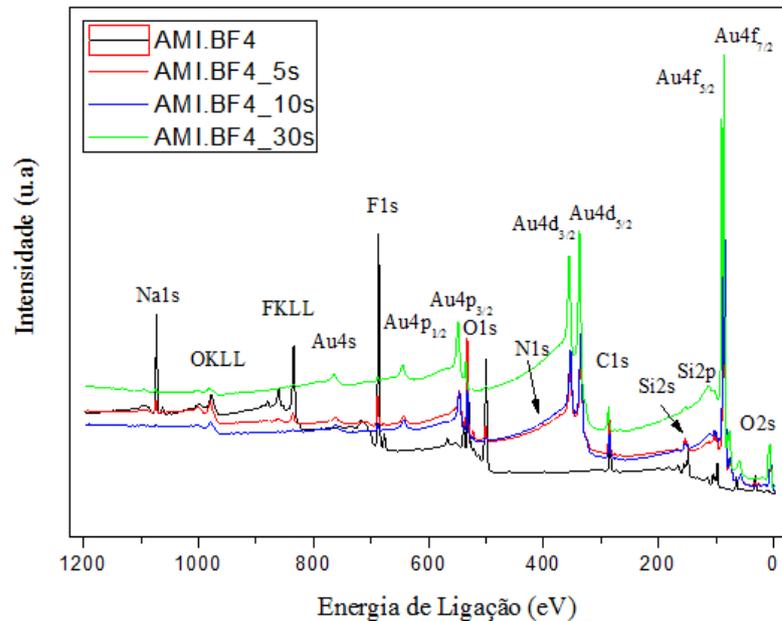


Figura 33: Espectro de baixa resolução para as amostras sem deposição de Au\_NP's e para as amostras com tempos de 5, 10 e 30 segundos de deposição para o líquido AMI.BF<sub>4</sub>.

A predominância de flúor ligado ao boro pode ser observada na Figura 42 coluna (b) no espectro de alta resolução. Para o sistema onde não houve a deposição de Au\_NP's o LI permanece nas suas condições iniciais, porém, no momento em que as NP's são depositadas devido ao tempo e as condições de *sputtering* ocorre quebra e formação de novas ligações, contudo a formação BF<sub>4</sub> é predominante.

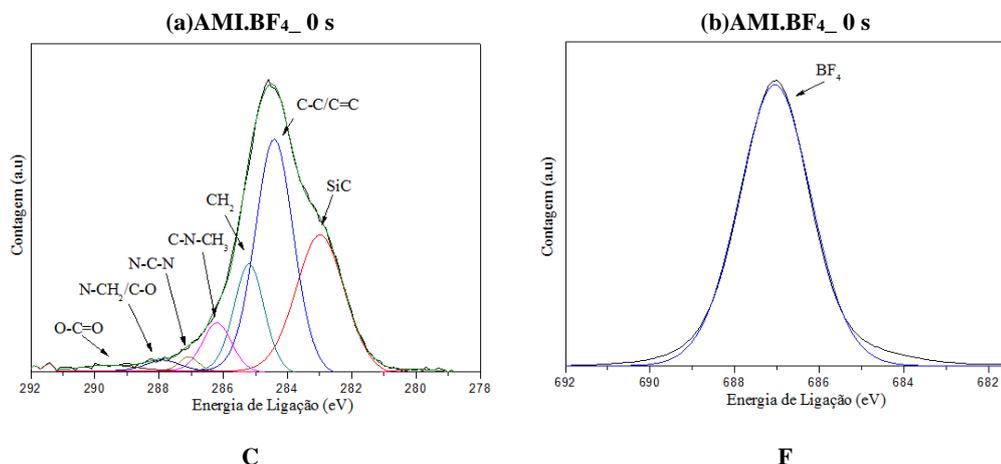


Figura 34: Análises de XPS de alta resolução (C e F) para as amostras sem deposição de ouro para o líquido AMI.BF<sub>4</sub>.

Foi verificada a presença de oxigênio no espectro de alta resolução do Au (Figura 43), para esta amostra foi identificada maiores quantidades Au ligado ao O, este fato pode ser relacionado à contaminação durante o preparo das amostras.

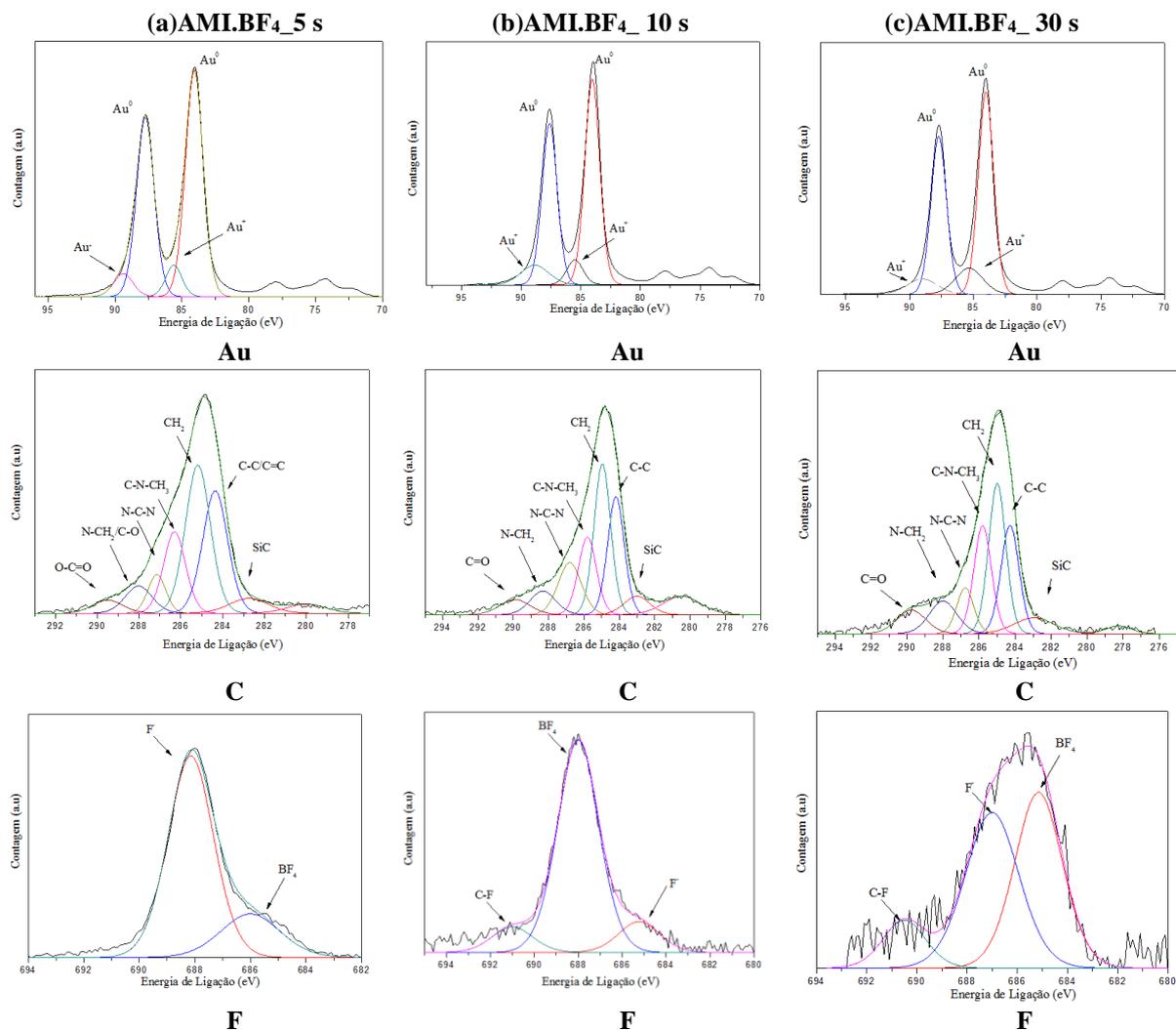


Figura 35: Análises de XPS para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 5,10 e 30 segundos de deposição no líquido AMI.BF<sub>4</sub>.

Os resultados exibidos na Tabela 5 corroboram com o que foi observado anteriormente para a amostra AMI.BF<sub>4</sub>\_5s onde a presença da espécie Au<sup>+</sup> é evidenciada, podemos relacionar a presença desta espécie a uma possível contaminação durante o preparo da amostra, já que a mesma foi a única que apresentou discrepância dentre o grupo. A remoção de O adsorvido também fica clara para o grupo de amostras com o ânion BF<sub>4</sub>, após o processo de *sputtering* de limpeza, as frações de Au<sup>0</sup> se tornam maiores.

Tabela 5: Quantidades relativas de Au antes de depois do *sputtering* para a amostra AMI.BF<sub>4</sub>.

Amostra	% Au <sup>0</sup>	% Au <sup>+</sup>
AMI.BF <sub>4</sub> _5s	82	18
AMI.BF <sub>4</sub> _5s (Depois <i>sputtering</i> )	54	46
AMI.BF <sub>4</sub> _10 s	86	14
AMI.BF <sub>4</sub> _10s(Depois <i>sputtering</i> )	68	32
AMI.BF <sub>4</sub> _30s	74	26
AMI.BF <sub>4</sub> _30s(Depois <i>sputtering</i> )	83	17

No espectro de baixa resolução para o grupo CN. NTf<sub>2</sub> (Figura 44), não foram observadas impurezas, somente os sinais referentes ao sistema. O sinal referente ao F, mantém baixa intensidade, conservando o que foi visto para o LI AMI.NTf<sub>2</sub>.

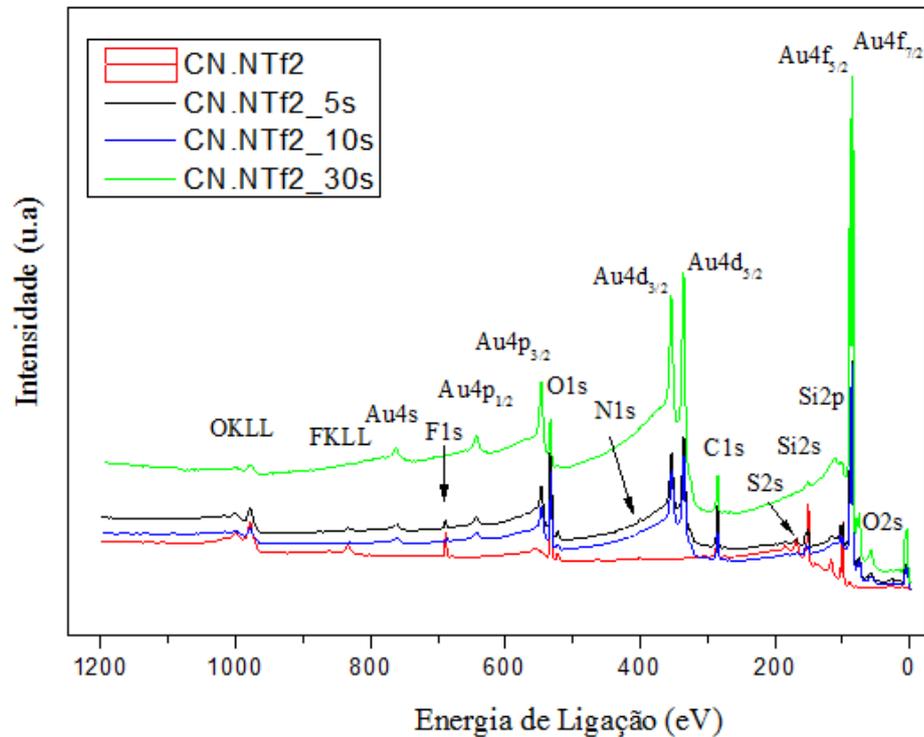


Figura 36: Espectro de baixa resolução para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 5 e 10 segundos de deposição de ouro para o líquido CN. NTf<sub>2</sub>.

Para os espectros de alta resolução de C do LI CN. NTf<sub>2</sub> (Figura 45) sem deposição de Au, observa-se a presença do grupo CF<sub>3</sub>. No espectro do F podemos verificar a maior presença de CF<sub>3</sub> próximo a energia de 699 eV.

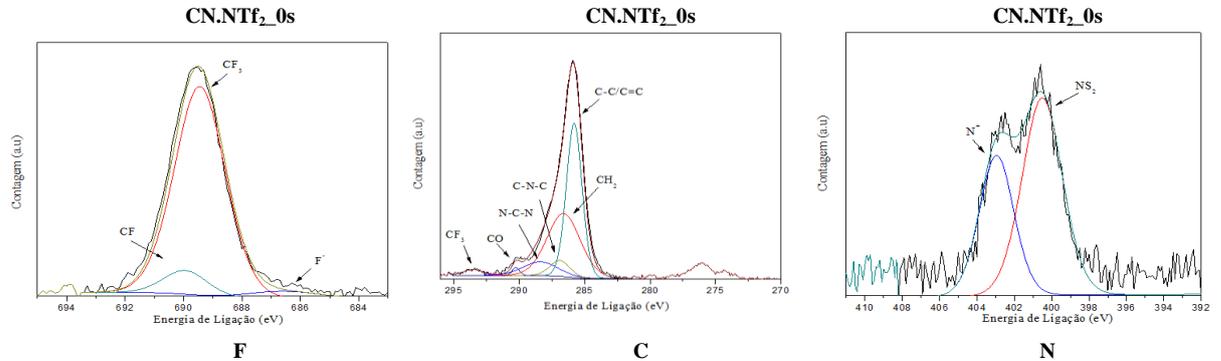
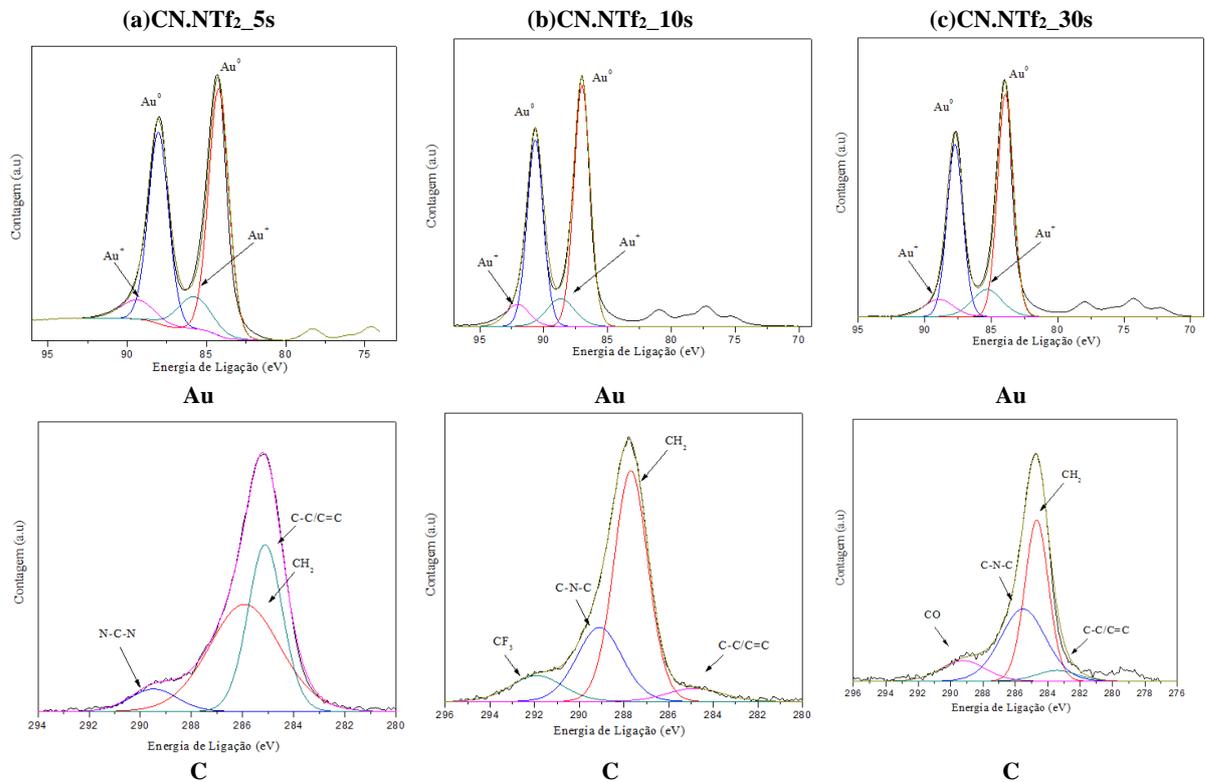


Figura 37: Análises de XPS de alta resolução (F, C e N) para as amostras sem deposição de ouro para o líquido CN.NTf<sub>2</sub>.

Para o espectro de N (Figura 45) é possível visualizar a presença das espécies N<sup>+</sup> e NS<sub>2</sub> estas diretamente relacionadas ao cátion e ao ânion respectivamente.



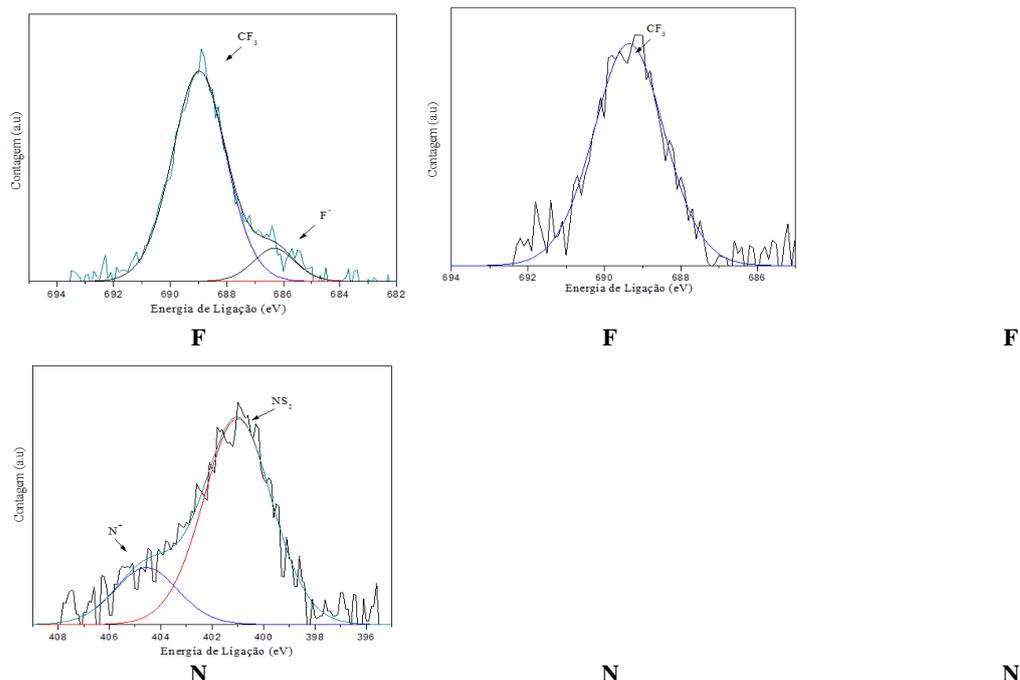


Figura 38: Análises de XPS de alta resolução (Au, F, C e N) para as amostras com deposição de ouro nos tempos de 5, 10 e 30 segundos, referente ao líquido iônico CN.NTf<sub>2</sub>.

Nos espectros de alta resolução, apresentados na Figura 46, observa-se a presença das espécies Au<sup>0</sup> e Au<sup>+</sup> para todos os tempos de deposição (colunas (a), (b) e (c)), o que corrobora com o resultado obtido para as porcentagens destas espécies antes e após *sputtering* de limpeza (Tabela 6), onde observa-se que após o *sputtering* as frações de Au<sup>0</sup> tendem a crescer, em linha com os resultados obtidos anteriormente para os demais LI. Para a amostra com 10 segundos de deposição de Au no espectro de F somente observa-se a presença da ligação CF<sub>3</sub> com maior intensidade que as demais amostras. Este fato ainda não é claro, porém pode-se afirmar que em certos momentos o líquido atua mais fortemente na superfície e em outros aumenta sua interação com o substrato. Não foi possível a obtenção do espectro de alta resolução de N para a amostra CN.NTf<sub>2</sub>\_10 s e F e N para a amostra CN.NTf<sub>2</sub>\_30 s.

Tabela 6: Quantidades relativas de Au antes de depois de *sputtering* para a amostra CN.NTf<sub>2</sub>.

Amostra	% Au <sup>0</sup>	% Au <sup>+</sup>
CN.NTf <sub>2</sub> _5s	81	19
CN.NTf <sub>2</sub> _5s (Depois <i>sputtering</i> )	85	15
CN.NTf <sub>2</sub> _10 s	82	18
CN.NTf <sub>2</sub> _10s(Depois <i>sputtering</i> )	84	16
CN.NTf <sub>2</sub> _30s	82	18
CN.NTf <sub>2</sub> _30s(Depois <i>sputtering</i> )	81	19

O espectro de baixa resolução do grupo de amostras do LI OAI.NTf<sub>2</sub> é apresentado na Figura 47, para o LI/substrato foi observado a presença de F em baixa quantidade, porém a presença de O é evidenciada neste espectro.

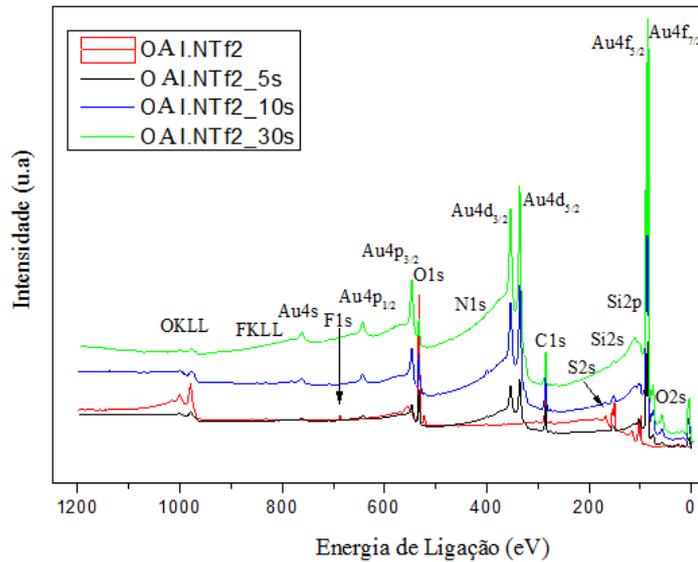


Figura 39: Espectro de baixa resolução para as amostras sem deposição de ouro e para as amostras com tempos de 5 e 10 segundos de deposição de ouro para o líquido OAI. NTf<sub>2</sub>.

O espectro de alta resolução do LI OAI. NTf<sub>2</sub> é apresentado na Figura 48, onde no espectro do F verifica-se pouca presença do elemento livre, a sua maior parte está em forma CF<sub>3</sub>, porém no espectro do C para a energia próxima a 293 eV não é verificada a ligação CF<sub>3</sub>, o mesmo efeito já foi observado para as demais amostras utilizando outros LI, porém, a justificativa para as baixas quantidades relativas do CF<sub>3</sub> se dá em função das moléculas de LI estarem em um estado de maior aleatoriedade, sendo assim a densidade destes grupos próximos a superfície diminuem [88].

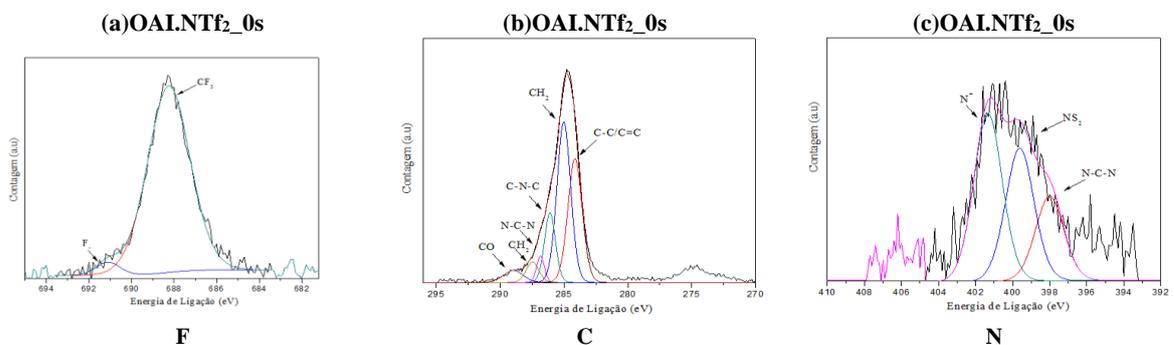


Figura 40: Análises de XPS de alta resolução (F, C e N) para as amostras sem deposição de ouro no líquido OAI.NTf<sub>2</sub>.

Na Figura 49 são apresentados os espectros de alta resolução das amostras OAI.NTf2 e seus diferentes tempos de deposição de Au. No espectro de baixa resolução foram observadas quantidades relativas significativas de O, porém quando analisados os espectros de alta resolução não se evidencia a presença de O ligado. Podemos então relacionar o O observado, a uma possível adsorção durante o preparo da amostra e o tempo que esta permaneceu em atmosfera não controlada antes de ser analisada.

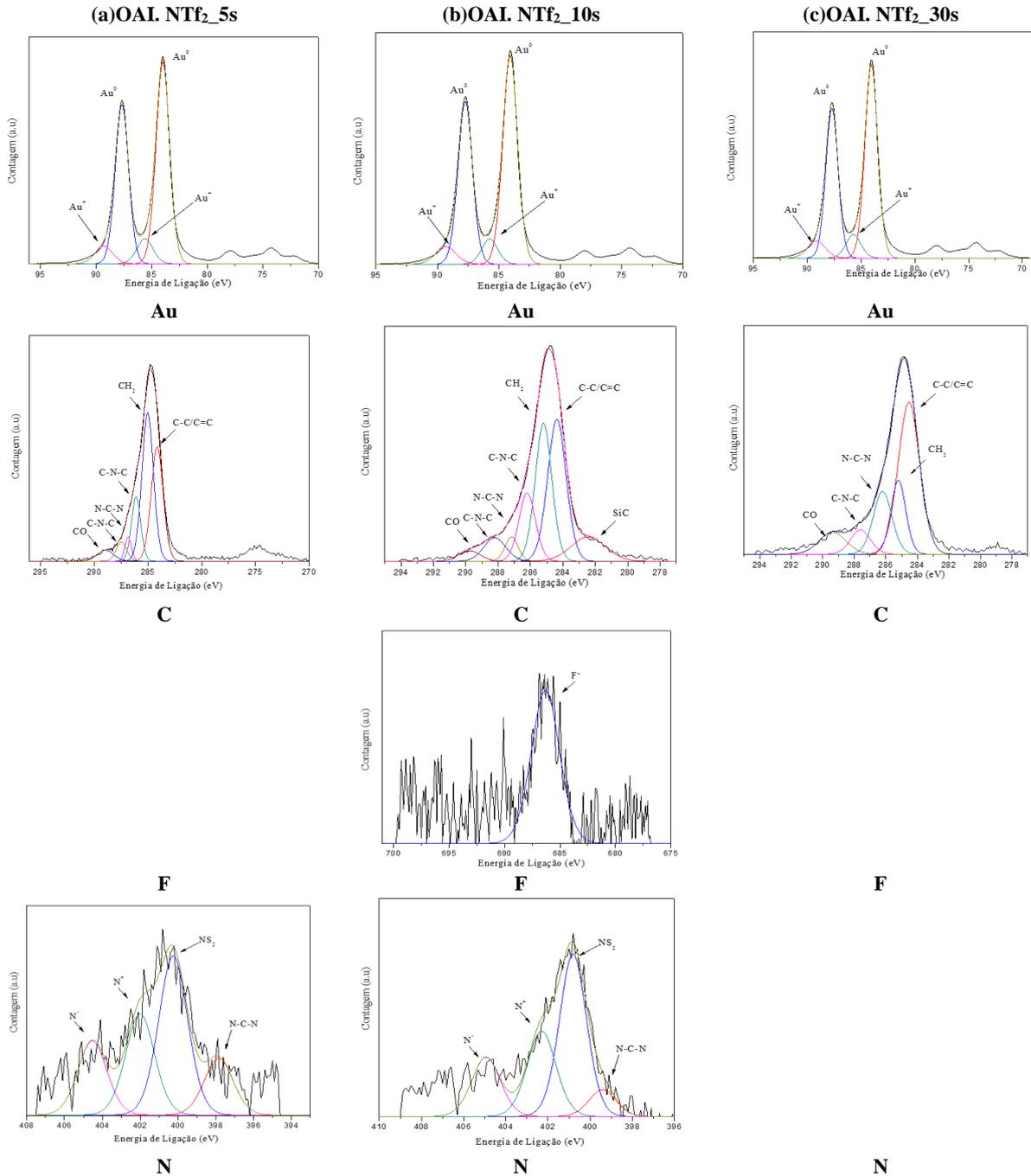


Figura 41: Análises de XPS de alta resolução (Au, F, C e N) para as amostras com deposição de ouro nos tempos de 5, 10 e 30 segundos, referentes ao líquido iônico OAI.NTf<sub>2</sub>.

Corroborando com a afirmação anterior, podemos verificar na Tabela 7 que a presença de Au<sup>0</sup> se manteve alta e constante antes e após o *sputtering* de limpeza, confirmando assim que o O poderia estar somente adsorvido na amostra e não ligado.

Tabela 7: Quantidades relativas de Au antes de depois de *sputtering* para a amostra OAl.NTf<sub>2</sub>.

Amostra	% Au <sup>0</sup>	% Au <sup>+</sup>
OAl.NTf <sub>2</sub> _5s	82	18
OAl.NTf <sub>2</sub> _5s (Depois do <i>sputtering</i> )	83	17
OAl.NTf <sub>2</sub> _10 s	84	16
OAl.NTf <sub>2</sub> _10s (Depois do <i>sputtering</i> )	85	15
OAl.NTf <sub>2</sub> _30s	82	18
OAl.NTf <sub>2</sub> _30s (Depois do <i>sputtering</i> )	89	11

#### 4.5 Espectrometria de Espalhamento de Íons de Baixa Energia (LEIS)

Foi utilizada para avaliar a superfície dos LI's, bem como observar a formação das NP's obtidas na deposição por *sputtering* de ouro, que estejam em regiões próximas da superfície dos LI's (Figura 50). Neste espectro pode-se observar a presença de Si (substrato), C, O e F, estes elementos por sua vez fazem parte da estrutura dos LI, a presença de Au também é evidenciada próximo à energia de 2250 eV. Fica evidente a presença dos elementos atribuídos ao ânion em maior quantidade pela intensidade dos sinais, este fator pode ser associado ao fato da massa dos elementos em questão, pois quanto menor a massa do elemento a ser identificado menor será a intensidade do sinal. Já o sinal referente ao F, provavelmente do grupamento CF<sub>3</sub>, referente ao ânion NTf<sub>2</sub> indica que a superfície da amostra analisada está povoada por tais grupos.

Nesta análise foi observado a presença de Si, ficando evidente que o substrato não está completamente revestido pelo LI.

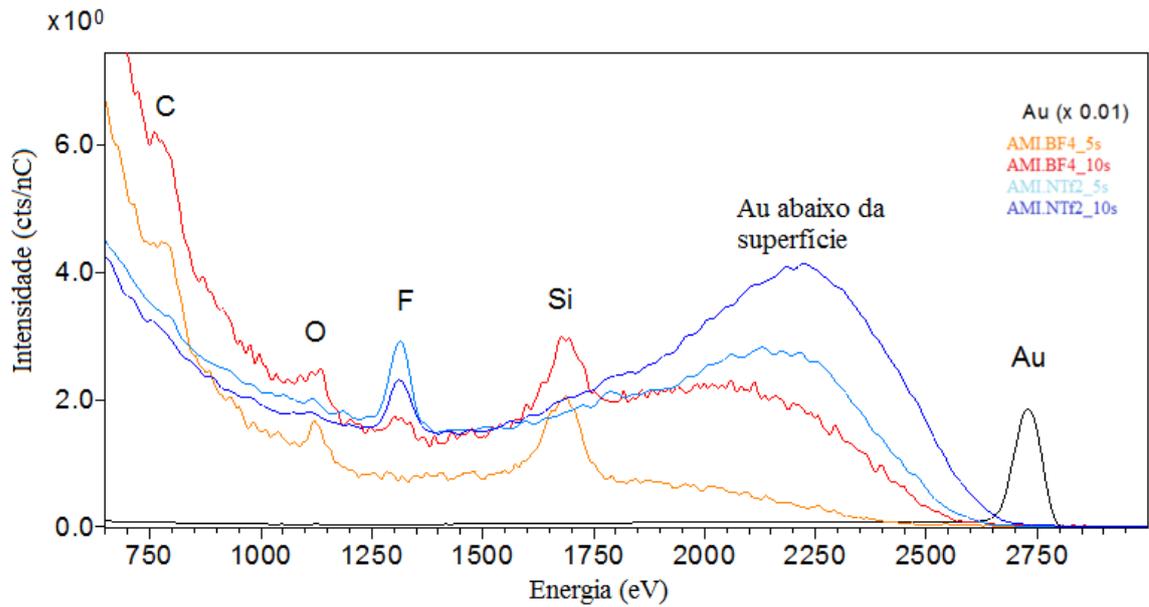


Figura 42: Espectro das amostras funcionalizadas, com energia 3 keV para íon de  $\text{He}^{4+}$ , comparados com o padrão de Au.

O Au na amostra AMI.BF<sub>4</sub>\_5s está em uma profundidade maior do que na amostra com 10 s de deposição, em outras palavras, a camada orgânica sobre a amostra AMI.BF<sub>4</sub>\_5 s é mais espessa do que na amostra da AMI.BF<sub>4</sub>\_10s, conforme pode ser observado na Figura 51 (a). Para todas as amostras analisadas verificou-se que o Au presente está deslocado para energias menores quando comparado ao padrão de Au puro, isso pode evidenciar que as NP's estão envolvidas por uma camada de LI.

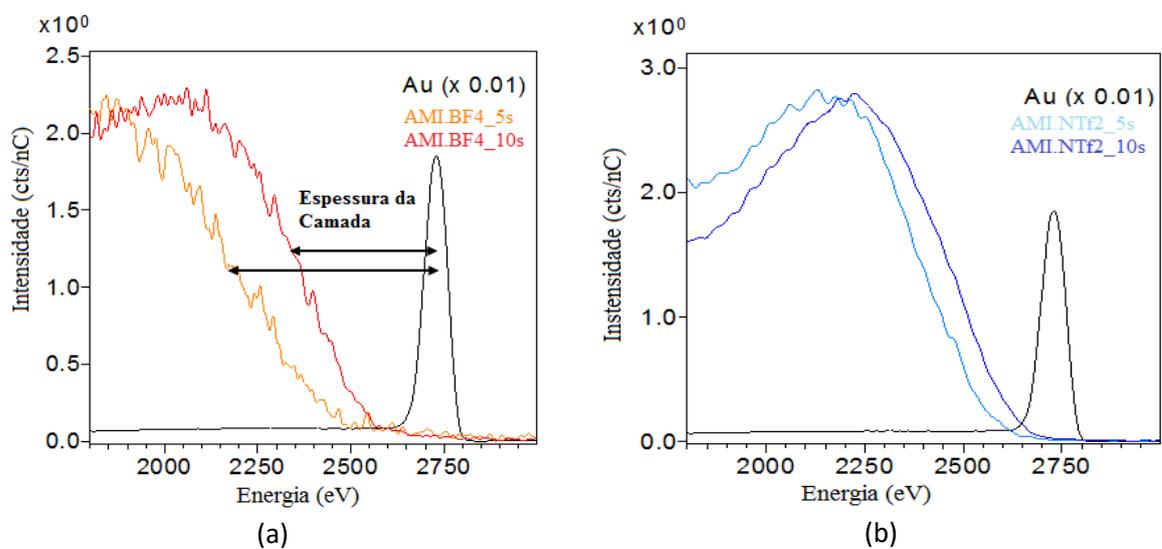


Figura 43: Amostras dos tempos de deposição de 5 e 10 segundos, para os LI's (a) AMI.BF<sub>4</sub> e (b) AMI.NTF<sub>2</sub>.

Os pontos de inflexão da função erro foram em 2200 eV (5,8 nm de espessura) e 2356 eV (3,8 nm de espessura) para os AMI.BF<sub>4</sub>\_5 e AMI.BF<sub>4</sub>\_10s, respectivamente. Nas amostras com base o LI NTf<sub>2</sub> foi observado, conforme Tabela 8, que para a amostra AMI.NTf<sub>2</sub>\_5s a espessura da camada orgânica fica em torno de 3,5 nm e para a amostra AMI.NTf<sub>2</sub>\_ 10 s esta camada é de aproximadamente 2,8 nm [89].

Tabela 8: Espessura da camada orgânica para os sistemas AMI.BF<sub>4</sub> e AMI.NTf<sub>2</sub> nos tempos de deposição de NP's de 5 e 10 segundos.

<b>Amostra</b>	<b>Espessura da camada orgânica</b>
AMI.BF <sub>4</sub> _ 5 s	5,8 nm
AMI.BF <sub>4</sub> _ 10 s	3,8 nm
AMI.NTf <sub>2</sub> _ 5 s	3,5 nm
AMI.NTf <sub>2</sub> _ 10 s	2,8 nm

#### **4.6 Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada na Região do Infravermelho (ATR-IR)**

As amostras de LI puro juntamente com a amostra funcionalizada (Si+LI) e as demais amostras com diferentes tempos de deposição de Au foram analisadas por IR utilizando o modo de análise ATR. Os espectros de infravermelho (ATR-IR) dos líquidos iônicos puros apresentam as bandas intensas e características das vibrações do anel imidazólio e dos respectivos ânions (Figura 52, 53, 54 e 55). As atribuições das principais bandas nos espectros encontram-se nas Tabelas 9, 10 e 11.

As bandas de vibração do cátion se manifestam em quatro regiões distintas. Na primeira até número de onda de 1000 cm<sup>-1</sup>, observam-se as bandas em 624, 652, 698 e 845 cm<sup>-1</sup> que correspondem às vibrações de deformação axial da metila e propeno do anel.

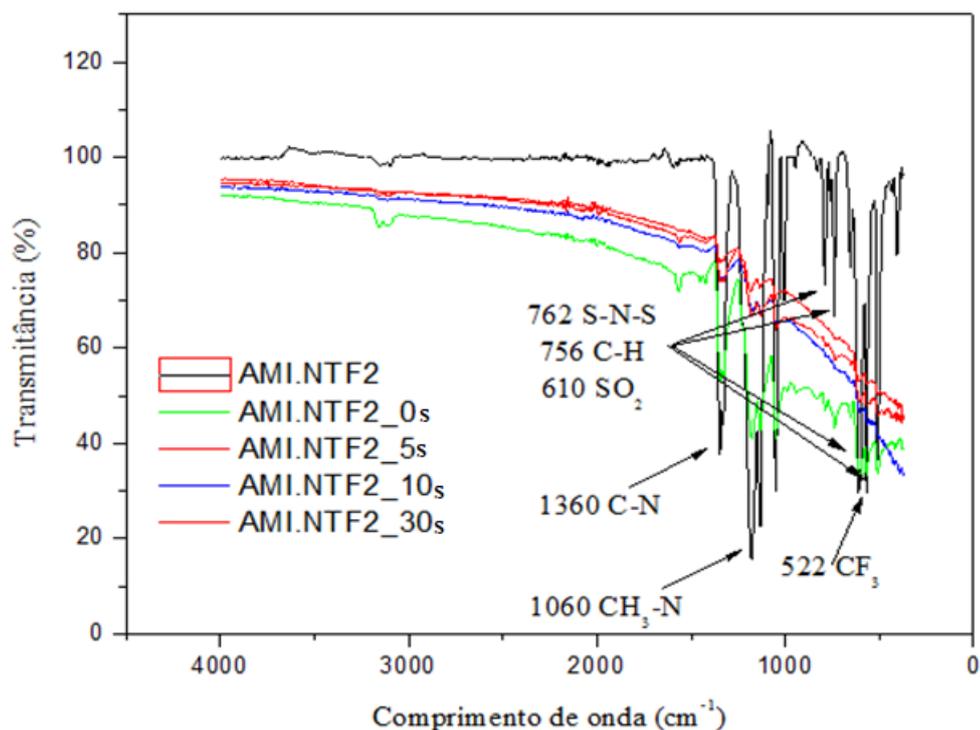


Figura 44: Espectro de infravermelho do sistema com LI AMI.NTf<sub>2</sub>.

Na segunda região, até 1400 cm<sup>-1</sup>, predominam as bandas de vibração dos ânions, em sobreposição às vibrações em 1170 cm<sup>-1</sup> e outra menor em 1339 cm<sup>-1</sup> correspondente às vibrações de deformação axial da metila e dos carbonos 3 e 4, além da deformação do anel. E em 1387 cm<sup>-1</sup> relativas ao grupo propeno. Na terceira região entre 1400 e 1600 cm<sup>-1</sup> aparecem às bandas em 1432, 1467 e 1575 cm<sup>-1</sup> representando as vibrações de deformação axial assimétrica do anel. A quarta região vai se manifestar além de 2800 cm<sup>-1</sup>, com vibrações em 2880, 2940 e 2972 cm<sup>-1</sup> relativas à metila e propeno e em 3120 e 3170 cm<sup>-1</sup> duas bandas menos intensas relativas à vibração do anel. Bandas relativas à vibração de hidroxilas não foram identificadas.

Tabela 9: Bandas de absorção para o Líquido Iônico AMI.NTf<sub>2</sub>.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos
3600-3070	Estiramento N-H
1360-1250	Estiramento C-N
995-985	Deformação CH de alceno fora do plano
753 -680	Deformação S-N-S axial simétrica
610	Deformação angular simétrica no plano SO <sub>2</sub>
522	Deformação angular simétrica no plano CF <sub>3</sub>

O ânion  $\text{NTf}_2$  possui bandas em  $407$  e  $617\text{ cm}^{-1}$ , para deformação no plano da ligação  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ , e em  $514$ ,  $571$  e  $741\text{ cm}^{-1}$ , para deformação no plano das ligações  $\text{CF}_3$ . Em  $790\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar a vibração relativa à ligação  $\text{C}-\text{S}$  e, em  $762\text{ cm}^{-1}$ , para a ligação  $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ . Na região entre  $1000$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , observam-se acoplamentos não só da vibração do cátion e do ânion, mas também sobreposições do próprio ânion. Em  $1058\text{ cm}^{-1}$ , a banda de vibração de deformação axial assimétrica para a ligação  $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ . O modo de vibração em  $1140\text{ cm}^{-1}$  receberá contribuições das ligações  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ . Em  $1195\text{ cm}^{-1}$  com um ombro em  $1230\text{ cm}^{-1}$  a contribuição de vibração assimétrica de  $\text{CF}_3$  acoplada com a do  $\text{SO}_2$ . Enquanto a de  $1352\text{ cm}^{-1}$  seria apenas relativa à vibração de deformação axial assimétrica do  $\text{SO}_2$ .

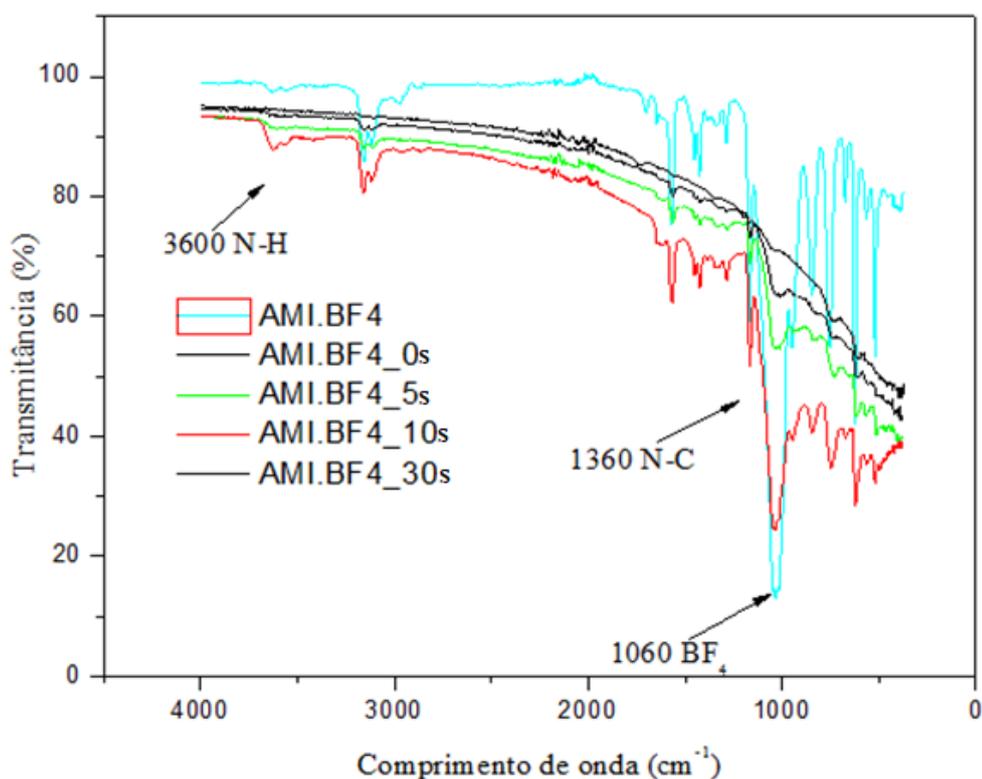


Figura 45: Espectro de infravermelho do sistema com LI AMI.BF<sub>4</sub>.

As vibrações dos ânions podem ser divididas em duas regiões, no infravermelho próximo até  $1000\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1000$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Assim, o ânion  $\text{BF}_4$  aparece representado nas bandas de infravermelho em  $420$ ,  $522$  e  $756\text{ cm}^{-1}$  e a mais intensa, em  $1060\text{ cm}^{-1}$ , sobrepondo-se à banda relativa ao cátion em  $1170\text{ cm}^{-1}$ , além de duas menores em  $1246$  e  $1286\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 10: Bandas de absorção para o Líquido Iônico AMI.BF<sub>4</sub>.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos
3600-3200	Estiramento N-H
1060	Torção N-CH <sub>3</sub>
1360-1250	Estiramento C-N
995-985	Deformação CH de alceno fora do plano
756	Deformação CH fora do plano
522	Deformação angular simétrica no plano
420	Deformação no plano

Os espectros após a preparação do sistema são indicativos de que o líquido iônico permaneceria em quantidades muito pequenas, no limite de sensibilidade da técnica considerando a forte absorção do suporte.

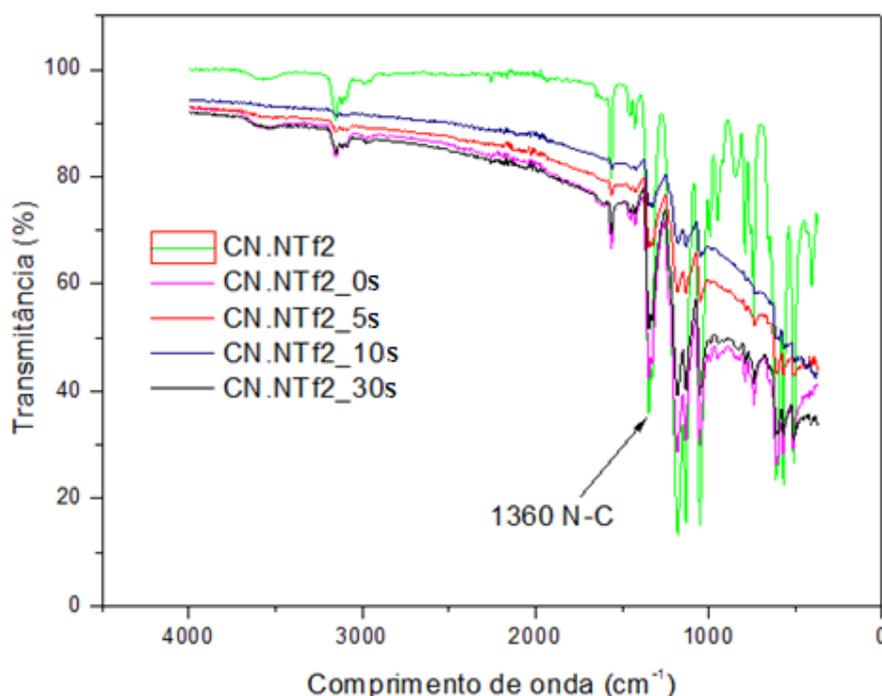


Figura 46: Espectro de infravermelho do sistema com LI CN.NTf<sub>2</sub>.

Para o LI CN.NTf<sub>2</sub> o espectro de FTIR se assemelha ao LI AMI.NTf<sub>2</sub>, já descrito anteriormente, porém para o comprimento de onda em aproximadamente 1360 cm<sup>-1</sup> verifica-se aumento na intensidade da banda (Figura 54), esta intensidade é atribuída ao estiramento C-N conforme Tabela 8.

Tabela 11: Bandas de absorção para o Líquido Iônico CN.NTf<sub>2</sub>.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupos
3600-3070	Estiramento N-H
1360-1250	Estiramento C-N
995-985	Deformação CH de alceno fora do plano
753 -680	Deformação S-N-S axial simétrica
610	Deformação angular simétrica no plano SO <sub>2</sub>
522	Deformação angular simétrica no plano CF <sub>3</sub>

No LI OAl.NTf<sub>2</sub> o espectro de FTIR traz duas novas bandas uma em 2928 cm<sup>-1</sup> e a outra em 2859 cm<sup>-1</sup>(Figura 55), estas vibrações estão relacionadas a deformação axial de C-H alifático, presente neste líquido conforme estrutura do mesmo [90]. As bandas observadas anteriormente nos espectros dos LI AMI.NTf<sub>2</sub> e CN.NTf<sub>2</sub>, que se referem ao ânion, estão presentes e a relação das mesmas estão descritas nas Tabelas 9 e 11.

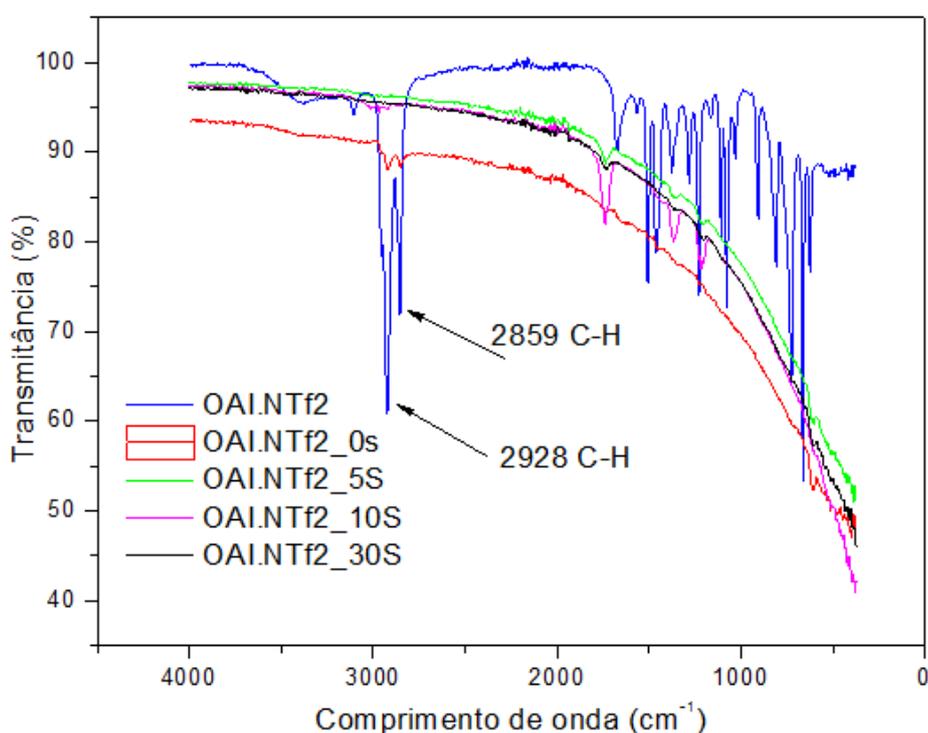


Figura 47: Espectro de infravermelho do sistema com LI OAl.NTf<sub>2</sub>.

O Perfil dos espectros indica a baixa espessura do filme sobre o silício, outro ponto visto a partir da análise de ATR-IR é uma mudança nas intensidades das bandas presentes, sempre ocorrendo do menor tempo de deposição de NP's para o maior tempo, indicando que o Au presente está encobrindo a camada de LI, e com isso as absorções não são evidenciadas [91].

## 5 CONCLUSÕES

A análise de AFM indicou uma transição de morfologia à medida que são alterados os tempos de deposição da NP's, bem como nos próprios LI's, mostrando uma possível modulação das propriedades e características, tais como hidrofobicidade e tamanho das NP's obtidas. A espessura dos sistemas encontrada varia para cada amostra, tornando-se difícil a determinação da mesma, é percebido que com o aumento da espessura a morfologia tende a ficar porosa, mostrando uma organização de curto alcance. Porém ao mesmo tempo em que elevamos o tempo de deposição da NP's, a porosidade é substituída pela formação de um filme metálico e com isso as propriedades do sistema passam a ser comandadas pelo mesmo.

Os resultados das análises de ângulo de contato foram fundamentais para o entendimento dos fenômenos ocorridos na interface, pois no momento em que são analisados os sistemas sem a adição de NP's apresenta caráter hidrofóbico, porém para as amostras com ânion NTf<sub>2</sub>, que seria esperado caráter hidrofóbico, em todas as amostras, observa-se caráter hidrofílico para as amostras do LI CN.NTf<sub>2</sub>. Se analisado estes resultados juntamente com os de XPS pode-se constatar que o pico de energia referente ao grupo CF<sub>3</sub> é pouco percebido pela técnica e até mesmo não está presente, este grupo confere ao LI a característica hidrofóbica. Os elementos presentes neste grupamento podem também estar localizados afastados da superfície, corroborando com os resultados das outras técnicas utilizadas como o LEIS, onde as leituras são realizadas em espessuras máximas de até 10 nm, identificando assim a presença de grupos fluorados até esta profundidade. Quando se verifica a espessura dos sistemas como o que foi observado por FIB (6,8 nm) pode-se afirmar que os grupamentos podem estar localizados afastados da superfície. Uma explicação para estes eventos é a interação do LI com o substrato, uma vez criados hidretos na superfície do mesmo, interações secundárias do tipo ligação de hidrogênio podem ocorrer causando o deslocamento do ânion para a superfície do substrato e não do líquido.

A técnica de LEIS foi utilizada para realizar a medição aproximada da espessura dos sistemas. Os resultados mostram que a variação da espessura não é alta, porém nos sistemas com maior tempo de deposição, observa-se a diminuição na espessura, este efeito está associado a camada orgânica disponível e a rugosidade da amostra, sabendo que a técnica de LEIS é sensível a esta última, quando realizada a análise de espessura por FIB, foi verificada uma espessura maior ao encontrado por LEIS, porém lembrando que a técnica de preparação da amostra por FIB, utiliza deposição de Pt para garantir a integridade da amostra, e com isso o

metal poderia ser transportado para a fase líquida sem dificuldades e aumentado a espessura do filme. Ainda cabe ressaltar que as duas técnicas fazem aproximações da espessura, não garantindo exatidão na medida.

Nas análises de XPS foi verificada a presença de  $\text{Au}^+$  em algumas amostras, podendo ser associada ao seu preparo, mesmo sendo preparadas pouco tempo antes de serem analisadas, as mesmas ficam sob condições atmosféricas antes das análises, sendo assim expostas a contaminantes e adsorção de C e/ou O. A determinação das quantidades relativas  $\text{CF}_3$  não foi efetiva, ainda não se sabe a causa possível para tal efeito, em algumas amostras foi feita a identificação do pico de energia referente a esta ligação, porém com intensidade muito baixa. Deve-se efetuar um estudo aprofundado do comportamento do ânion  $\text{NTf}_2$ , principalmente o efeito encontrado em conjunto com o  $\text{CF}_3$ .

A análise de XPS para LI's em sistemas automontados ainda é pouco discutida e entendida, eventos de aumento de energia, deslocamento de picos são observados, porém com pouca elucidação. Nestes sistemas automontados, o deslocamento das energias não se dá de forma coesa, ou seja todo o sistema não se desloca para altas energias ou baixas, da mesma forma verifica-se que o LI fica deslocado para maiores energias, mas movimentação não se dá da mesma forma para o Au, assim como o restante do sistema (substrato), com isso a análise dos dados obtidos é dificultada, mesmo para calibração dos pontos, onde podemos realizar para um elemento específico como exemplo Au ou C, a determinação da energia de ligação a ser utilizada pode se tornar complexa. Conclui-se que há uma grande área de atuação para o entendimento do comportamento dos LI's em tais situações, tornando assim o entendimento dos fenômenos envolvidos mais claros.

O tamanho e a distribuição das AuNP's preparadas por *Magnetron sputtering* em líquidos iônicos depende de parâmetros específicos do processo, da organização estrutural dos LI's e em particular da composição da superfície. Demonstrou-se que, nas condições físicas estudadas, os tamanhos e distribuições de tamanho são independentes do tempo de *sputtering*. Os resultados corroboram com a ideia de que ambos os processos de nucleação e crescimento das NP's ocorrem na superfície dos LI's, isto ocorre provavelmente em função da disponibilidade de LI na superfície, como esta é baixa não há espaço para que ocorra a nucleação nas camadas mais distantes da superfície. Mudando a composição química da superfície pelo aumento da concentração de quantidades fluoradas, a taxa de crescimento de NP's e seu diâmetro médio mudaram significativamente, este fato pode estar associado ao fator de coordenação do LI em questão.

Os resultados da espectroscopia de infravermelho dos sistemas automontados, contendo líquido iônico imobilizado, mostram claramente as bandas características do cátion e do ânion constituintes, indicando que a estrutura está preservada.

O questionamento da estabilidade dos líquidos iônicos, especialmente no que concerne às operações envolvendo alto vácuo e longo período em temperaturas superiores a 250°C está presente principalmente devido aos resultados obtidos por XPS. Quando imobilizados, embora a ligação entre o substrato e o LI seja forte, observou-se para algumas amostras a separação de cátion e/ou ânion, dando lugar a geração de fragmentos que permanecem em interação com o suporte e/ou com as nanopartículas. Estudos da estabilidade térmica podem contribuir para os eventos apontados.

## REFERÊNCIAS

- [1] Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M. and Wasserscheid, P. (2006), Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis: An Innovative Concept for Homogeneous Catalysis in Continuous Fixed-Bed Reactors. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006: 695–706. doi: 10.1002/ejic.200500872
- [2] Ziyauddin S. Qureshi; Krishna M. Deshmukh; Bhalchandra M. Bhanage. (2013), *Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1487-1513.
- [3] G. Yanlong. L. Guangxing. *Ionic Liquids-Based Catalysis with Solids: State of the Art, Advanced Synthesis & Catalysis*, Adv. Synth. Catal. V 351- 6 WILEY-VCH Verlag, 1615-4169. 817- 847. Heterogeneous catalysis immobilization of homogeneous catalyst ionic liquids metal nanoparticles supported ionic liquid phase catalyst, (2009).
- [4] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann: Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts. *J. Catal.* (2003), 219, 452.
- [5] L.F. Xiao, Q.-F. Yue, C.-G. Xia, L.-W. Xu: Supported basic ionic liquid: Highly effective catalyst for the synthesis of 1,2-propylene glycol from hydrolysis of propylene carbonate. *J. Mol. Cat. A* (2008), 279, 230.
- [6] Mendoza, C., et al., *Macromol.* (2009) 42, 1203.
- [7] P. R. Gómez, C. Sanchez. *Functional Hybrid Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30484-3.(2004).
- [8] Stewart, M. P.; Buriak, J. M. "Photopatterned Hydrosilylation on Porous Silicon" *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37, 3257-3260.
- [9] G. Saux, et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* 2009 1 (11), 2477-2483.
- [10] C. Mendoza, et al., *Block Copolymers with Gold Nanoparticles: Correlation between Structural Characteristics and Mechanical Properties*. *Macromolecules* 2009 42 (4), 1203-1211.

- [11] M. Humenik, T. Scheibel. Self-assembly of nucleic acids, silk and hybrid materials thereof, *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2014) 26, (50), 503102.
- [12] P.V. Rijn, A. Boker. Bionanoparticles and hybrid materials: tailored structural properties, self-assembly, materials and developments in the field. (2011) *J. Mater. Chem.* 21 (42).
- [13] C. Mendoza, et al., Functional hybrid materials. *Adv. Mater.*(2008)20, 1179.
- [14] E.J. Crossland, M. Nedelcu, C. Ducati, S. Ludwigs, M.A.Hillmyer, U. Steiner. Block copolymer morphologies in dye-sensitized solar cells: Probing the photovoltaic structure-function relation' *Nano Letters*,(2009) 9, 8, 2813-2819.
- [15] G. Tognalli Nicolás et al., *The Journal of Physical Chemistry B* (2006) 110 (1), 354-360.
- [16] M. Oćwieja. Self-assembly of cysteine-functionalized silver nanoparticles at solid/liquid interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 558, 520-530 (2018).
- [17] V. Liljeström, et.al., Active structuring of colloids through field-driven self-assembly, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, V 40, 25-41, (2019).
- [18] H. Wender et al., *J. Phys. Chem. C* 114, 11764 (2010).
- [19] Yaron S. Cohen, Ayelet Vilan, Izhar Ron, David Cahen. "Hydrolysis Improves Packing Density of Bromine-Terminated Alkyl-Chain, Silicon–Carbon Monolayers Linked to Silicon". *The Journal of Physical Chemistry*, (2009), 113 (15), 6174-6181.
- [20] C. Schonenberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 3259-3271.
- [21] T. Wadayama, M. Oishi. Surface-enhanced Raman spectral study of Au nanoparticles/alkanethiol self-assembled monolayers/Au (111) heterostructures. *Surface Science*, (2006) 600, 18,4352–4356.
- [22] M.Walczak, C.A. Alves, B. D. Lamp, M.D. Porter. Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopic evidence for differences in the binding sites of alkanethiolate monolayers chemisorbed at gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1995). 396(1-2), 103-114.

- [23] Q. Deyu, U. Kohei. Electrochemical Metal Deposition on Top of an Organic Monolayer. *J. Phys. Chem. B*, (2006), 110 (35),17570–17577.
- [24] M.T. Gusowska, et al., Nano islet formation of formyl- and carboxyferrocene, -ruthenocene, -osmocene and cobaltocenium on amine-functionalized silicon wafers highlighted by crystallographic, AFM and XPS studies, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2013), 745-746, 393.
- [25] S.Feyter, F.C. Schryver. Self-assembly at the liquid/solid interface: STM reveals, *J Phys Chem B*. (2005)17;109(10):4290-302.
- [26] D. Janssen, R. D. Palma, S. Verlaak, P. Heremans, W. Dehaen. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide, *Thin Solid Films*,(2006) 515,4, 5,1433-1438.
- [27] Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* (1917), 39, 1848.
- [28] Blodgett, K.; *J. Am. Chem. Soc.* (1935), 57, 1007.
- [29] F.T.Strixino, E.C. Pereira, L.R.C. Lopes. Development of an automated device for fabrication of self-assembled films (2004). *Química Nova*, 27(4), 661-663.
- [30] L. Meiling, Q.Wang, Q. Meng, T. Zhao, H. Liu, L. Jiang. Self-assembly of alumina nanowires into controllable micro-patterns by laser-assisted solvent spreading: towards superwetting surfaces. *CrystEngComm*, (2014),17, 540-545.
- [31] C. Zhang, S. Zhang, P. Gao, H. Ma, Q. Wei. Superhydrophobic hybrid films prepared from silica nanoparticles and ionic liquids via layer-by-layer self-assembly, *Thin Solid Films*, V 570, Part A, 27-32, (2014).
- [32]A.R. Sandy, S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, K.G. Huang, D. Gibbs, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 4667.
- [33] M.R. Linford, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12631.
- [34] J. Dupont, R. F de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev*, (2002), 102, 3667.
- [35] K. R. J. Lovelock et al., *Chem. Rev.* 110, 5158 (2010).

- [36] Xiaoyu Wang, Rose E. Ruther, Jeremy A. Streifer, Robert J. Hamers. "UV-Induced Grafting of Alkenes to Silicon Surfaces: Photoemission versus Excitons" *Journal of the American Chemical Society*, (2010), 132 (12), 4048-4049.
- [37] Michael P. Stewart and, Jillian M. Buriak. "Exciton-Mediated Hydrosilylation on Photoluminescent Nanocrystalline Silicon". *Journal of the American Chemical Society*, (2001), 123 (32), 7821-7830.
- [38] E.F. Borra et al., *Nature* 447, 979 (2007).
- [39] Consorti, C. S.; Souza, R. F. de; Dupont J.; Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. *Quim. Nova* 24(6) (2001) 830.
- [40] D.Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min,. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catal. Today* 74 (2002) 157.
- [41] O.H. Bourbigou, L. Magna, D. Morvan. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal., A* 373 (2010).
- [42] C. Verma, E. E. Ebenso, M.A. Quraishi, Transition metal nanoparticles in ionic liquids: Synthesis and stabilization, *Journal of Molecular Liquids*, V 276, 826-849,(2019).
- [43] I. Y .Cha, et al. Synthesis and growth mechanism of carbon-supported nanoparticle catalysts by physical vapor deposition onto a liquid medium substrate, *Applied Surface Science*,V 471, 1083-1087, (2019).
- [44] V. Doorslaer, C. Wahlen, J.Mertens, P. Binnemans, K. D. V. Dirk. Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases.*Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry*,(2010), 39, 36, 8377-8390
- [45] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* 147 (1857).
- [46] J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus,. How a Supported Metal Is Influenced by an Ionic Liquid: In-Depth Characterization of SCILL-Type Palladium Catalysts and Their Hydrogen Adsorption. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10520.

- [47] Shuwen Zeng, Xia Yu, Wing-Cheung Law, Yating Zhang, Rui Hu, Xuan-Quyen Dinh, Ho-Pui Ho, Ken-Tye Yong, Size dependence of Au NP-enhanced surface plasmon resonance based on differential phase measurement, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 176, (2013), 1128-1133.
- [48] C.S.C. Miguel. Síntese e Caracterização de Nanopartículas FeOx/Au/Ag em Multicamada Núcleo-concha. Mestrado em Bioquímica Aplicada, Universidade da Madeira (2012). 1, 7.
- [49] V.K. Lamer; R.H. Dinegar. *Journal of the American Chemical Society*, v.72, p.4847, (1950).
- [50] C.J.J. Den Ouden, R.W. Thompson. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 143, p.77, (1991).
- [51] M.P. Morales, T. Gonzáles-Carreno, C.J. Serna. *Journal of Materials Research*, v7, n.9, p.538, (1992).
- [52] H.Gleiter. *Nanocrystalline Materials*. *Progress in Materials Science*, v.33, n.4, p.223-315, (1989).
- [53] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 545, (2000).
- [54] T. Torimoto, K.I. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, Sputter deposition onto ionic liquids: simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006).
- [55] T. Torimoto, T. Tsuda, K.I. Okazaki, S. Kuwabata, New frontiers in materials science opened by ionic liquids, *Adv. Mater.* 22 (2010).
- [56] Qadir, M. I., Kauling, A., Calabria, L., Grehl, T., & Dupont, J. (2018). Fabrication of naked silver nanoparticles in functionalized ionic liquids. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 14, 92–97.
- [57] Calabria, L., Fernandes, J. A., Migowski, P., Bernardi, F., Baptista, D. L., Leal, R., ... Dupont, J. (2017). Confined naked gold nanoparticles in ionic liquid films. *Nanoscale*, 9(47), 18753–18758.

- [58] Wender, H., Migowski, P., Feil, A. F., Teixeira, S. R., & Dupont, J. (2013). Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(17-18), 2468–2483.
- [59] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann and P. Wasserscheid, *Angew. Chem., Int. Ed.*,(2005), 44, 815–819.
- [60] K. L. Luska, A. Bordet, S. Tricard, I. Sinev, W. Grünert, B. Chaudret and W. Leitner, *ACS Catal.*, (2016), 6, 3719– 3726.
- [61] T. De Diego, P. Lozano, S. Gmouh, M. Vaultier and J. L. Iborra, *Biomacromolecules*, (2005), 6, 1457–1464.
- [62] P. Lozano, T. de Diego, D. Carrie, M. Vaultier and J. L. Iborra, *Chem. Commun.*, (2002), 692–694.
- [63] M. A. Gelesky, C. W. Scheeren, L. Foppa, F. A. Pavan, S. L. Dias and J. Dupont, *Biomacromolecules*, (2009), 10, 1888–1893.
- [64] A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, (2005), 347, 1404–1412.
- [65] J. D. Scholten, B. C. Leal and J. Dupont, *ACS Catal.*, (2012), 2, 184–200.
- [66] S. H. A. M. Leenders, R. Gramage-Doria, B. de Bruin and J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.*, (2015), 44, 433–448.
- [67] R. A. Schoonheydt and B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2009), 11, 2794–2798.
- [68] A. Kauling, G. Ebeling, J. Morais, A. Padua, T. Grehl, H. H. Brongersma and J. Dupont, *Langmuir*, (2013), 29, 14301–14306.
- [69] A. S. Pensado and A. A. H. Pádua, *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2011), 50, 8683–8687.
- [70] L. Luza, C. P. Rambor, A. Gual, F. Bernardi, J. B. Domingos, T. Grehl, P. Brüner and J. Dupont, *ACS Catal.*, (2016), 6, 6478–6486.

- [71] L. Luza, C. P. Rambor, A. Gual, J. Alves Fernandes, D. Eberhardt and J. Dupont, *ACS Catal.*, (2017), 7, 2791–2799.
- [72] A. Weilhard, G. Abarca, J. Viscardi, M. H. G. Precht, J. D. Scholten, F. Bernardi, D. L. Baptista and J. Dupont, *ChemCatChem*, (2017), 9, 204–211.
- [73] A. Cigáň, et al., Characterization and magnetic properties of nickel and nickel-iron nanoparticle colloidal suspensions in imidazolium-based ionic liquids prepared by magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, V 768, 625-634, (2018).
- [74] Min Gwan-Hong ; Yim Taeun ; Hyun Yeong Lee, et al. “Synthesis and properties of ionic liquids : Imidazolium tetrafluoroborates with unsaturated side chains” *Korean Chemical Society*, (2006),27 (6) 847.
- [75] H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, J. He. *Macromolecules*, 38 (2005), pp. 8272–8277.
- [76] H. Shekaari, A. Kazempour, *Fluid Phase Equilib.* 309 (2011) 1–7.
- [77] Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Synthesis and Characterization of Ionic Liquids Incorporating the Nitrile Functionality, *Inorganic Chemistry* (2004), 43, (6), 2197-2205.
- [78] Celler G. K., Barr D. L. e Rosamilia J. M., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3, 47, (2000).
- [79] Sun, Q. Y.; de Smet, L.; van Lagen, B.; Wright, A.; Zuilhof, H.; Sudholter. “Covalently Attached Monolayers on Hydrogen-Terminated Si(100): Extremely Mild Attachment by Visible Light”, *Angewandte Chemie International Edition*, (2004), 43 1352 – 1355.
- [80] X. Gong, S. Frankert, Y. Wang and L. Li, *Chem. Commun.*,(2013), 49, 7803–7805.
- [81] F. Zhou, Y. M. Liang and W. M. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, (2009), 38, 2590–2599.
- [82] W. Heberton; et al., . On the formation of anisotropic gold nanoparticles by sputtering onto a nitrile functionalised ionic liquid. *PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics (Print)*, v. 13, p. 13552, (2011).
- [83] Asefa, T ; Tao, Z. *Chem. Mater*, Dec, (2012), Vol.90(12), p.1015(17).

- [84] K. R. J. Lovelock et al., *J. Phys. Chem. B* 113, 2854 (2009).
- [85] C. Kolbeck et al., *J. Phys. Chem. B* 113, 8682 (2009).
- [86] Wenzel, R.N., Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, (1936). 28: p. 988-994.
- [87] Jones, P. M., Merzikline, A., Yan, Xiaoping., Li, L., Dinh, L., Stirniman, M., Tang, H., The Influence of Ultraviolet Irradiation on the Surface Chemistry of Ztetraol Magnetic Hard Disk Lubricant: a Combined Temperature Programed Desorption and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study, *Tribology Letters*, (2011), 44, 2-201-211.
- [88] D.A. Beattie et al., Adsorption of ionic liquids onto silver studied by XPS, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V 544, P 78-85, (2018).
- [89] I.K. Gainullin, Towards quantitative LEIS with alkali metal ions, *Surface Science*, V 677, P 324-332, (2018).
- [90] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7<sup>a</sup>. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, (2006).
- [91] Leu, M. K., Vicente, I., Fernandes, J. A., de Pedro, I., Dupont, J., Sans, V., ... Cano, I. (2019). On the real catalytically active species for CO<sub>2</sub> fixation into cyclic carbonates under near ambient conditions: Dissociation equilibrium of [BMIm][Fe(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] dependant on reaction temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 240–250