

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

TATIANE PRETTO

**PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES DE  
SULFETO DE COBRE E ANTIMÔNIO: APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO  
FATORIAL**

Porto Alegre

2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

TATIANE PRETTO

**PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES DE  
SULFETO DE COBRE E ANTIMÔNIO: APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO  
FATORIAL**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Química Industrial.

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos  
Orientador

Porto Alegre  
2018.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelas bolsas de iniciação científica durante os anos em que trabalhei com pesquisa.

Agradeço ao meu orientador, Professor Marcos, muito obrigada por ter me possibilitado fazer parte desse grupo, por ter me auxiliado, motivado e ensinado durante esses anos em que estive no laboratório.

Sou imensamente grata ao Fábio, por ter disposto de toda paciência e vontade em me ensinar praticamente tudo que sei sobre minha linha de pesquisa. Obrigada por todo o tempo que tu dedicaste a mim e as minhas perguntas, por mais fúteis que fossem.

Obrigada aos colegas do LAMAI, colegas de aula e amigos, pelas risadas, gastrites, momentos de tensão e muita ajuda, emocional ou de conhecimentos. Muito grata por ter tido vocês durante esse período tão importante da minha vida. Vocês fazem o dia-a-dia ser mais leve.

Erick, muito obrigada! Pelo apoio, companheirismo, por todas apresentações de SIC e trabalhos de aula que tu assististe (mesmo sem entender a maior parte) e principalmente pela compreensão e paciência. Sou muito feliz por te ter na minha vida.

Obrigada ao meu irmão, minha prima e minha dinda. Vocês são pessoas muito especiais pra mim. Dinda, muito obrigada por tudo que tu sempre fizeste por nós. Sem teu apoio e encorajamento talvez não seríamos as pessoas que somos hoje.

E, por último, mas muito importante, obrigada ao meu pai. Obrigada por todo amor que tu tens por mim e pelo João. Tua força de vontade e persistência são motivadores. Obrigada por tudo que tu fizeste pela gente. Com certeza, és exemplo e orgulho em muitas coisas pra mim e pro João. Pai, dinda, João, Gabi e Erick, amo muito vocês!



## RESUMO

Neste trabalho, foram avaliados os fatores que controlam a formação de nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ . Utilizando planejamento fatorial, foram avaliados os efeitos do solvente oleilamina e da mistura de oleilamina e difenil éter, tempo de reação de 1 ou 5 minutos, temperatura de síntese de 200°C ou 250°C e método de síntese por aquecimento ou injeção a quente. Variando todos os fatores ao mesmo tempo, foi possível observar como a combinação de duas variáveis afetam a síntese. As nanopartículas foram caracterizadas por espectroscopia Raman, ultravioleta-visível-infravermelho próximo e fluorescência, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Os difratogramas e espectros Raman mostraram a formação de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{CuSbS}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . A grande parte dessas amostras apresentou *bandgap* indireto, com energias médias de 1,35 eV e 1,78 eV para  $\text{CuSbS}_2$  e  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , respectivamente. Os espectros de fluorescência exibiram picos de emissão entre 422 nm a 436 nm, o que mostra que as nanopartículas têm potencial para aplicação em dispositivos optoeletrônicos e marcadores biológicos. Com o auxílio do planejamento fatorial, foi possível observar que os principais fatores que interferem na composição de fases e tamanho de cristalito, é o método de síntese e o tempo de reação.

**PALAVRAS-CHAVE:** planejamento fatorial, nanopartículas, sulfeto de cobre e antimônio.

## ABSTRACT

In this work, the parameters that control the formation of  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$  nanoparticles had been studied. Using factorial design, the effects of the solvents oleilamine or a mixture of oleilamine and diphenyl ether, time of reaction of 1 or 5 minutes, synthesis temperature of 200°C or 250°C and method of synthesis by hot injection or heat up were evaluated. Varying all the factors simultaneously, it was possible to observe how the combination of two variables affects the synthesis. The nanoparticles were characterized by Raman spectroscopy, absorption in the visible-ultraviolet-near infrared region and fluorescence, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The diffractograms and Raman spectra showed the formation of  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{CuSbS}_2$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . The majority of these samples presented indirect bandgap, with average energy between 1.35 eV and 1.78 eV for  $\text{CuSbS}_2$  and  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , respectively. The fluorescence spectra exhibited emission peaks between 422 nm and 436 nm, showing that the nanoparticles present potential for optoelectronic devices and biological markers. By using factorial design, it was possible to observe that the method of synthesis and reaction time are the main factors controlling the phase composition and crystallite size.

**KEY WORDS:** factorial design, nanoparticles, copper and antimony sulfide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da posição para as bandas de valência e condução em materiais a) condutores, b) isolantes e c) semi-condutores. ....	13
Figura 2: Geometrias das fases do $Cu_xSb_yS_z$ a) $CuSbS_2$ , b) $Cu_3SbS_4$ , c) $Cu_3SbS_4$ e d) $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ . <sup>7</sup> .....	15
Figura 3: Síntese por injeção à quente. <sup>8</sup> .....	16
Figura 4: estrutura de uma célula solar com $CuSbS_2$ e outros semicondutores. <sup>23</sup> .....	17
Figura 5: Mercado Global Quantum-Dots 2016-2021 .....	20
Figura 6: Espectros Raman obtidos das 16 amostras sintetizadas .....	24
Figura 7: Efeitos observados nos espectros Raman a partir dos fatores analisados em a) temperatura e método e b) tempo e solvente. ....	25
Figura 8: Difrátogramas de raios-X das 16 amostras sintetizadas.....	26
Figura 9: Efeitos observados nos difratogramas de Raios-X, para as fases obtidas, a partir dos fatores analisados em a) temperatura e método e b) tempo e solvente.....	27
Figura 10: Efeitos observados para os tamanhos calculados dos cristalitos.....	29
Figura 11: Espectros de absorção UV-Vis-NIR de nanopartículas de $Cu_xSb_yS_z$ sintetizadas. ....	30
Figura 12: Efeitos dos fatores avaliados nas sínteses para os a) <i>bandgaps</i> ópticos e b) efeitos plasmônicos obtidos pelos espectros de UV-Vis NIR.....	31
Figura 13: Espectros de fluorescência obtidos para $Cu_3SbS_4$ e $CuSbS_2$ . ....	31
Figura 14: Efeitos dos fatores avaliados nas sínteses para a análise de fluorescência. ....	32
Figura 15: Imagem em microscópio confocal de $Cu_3SbS_4$ com feixes de excitação em a) 405nm, b) 473 nm, c)559 nm e d) sem excitação.....	33
Figura 16: Imagem de MEV para nanopartículas de $Cu_3SbS_4$ . ....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fatores e níveis avaliados no planejamento experimental .....	21
Tabela 2: Planilha das sínteses realizadas com o planejamento experimental .....	22
Tabela 3: Tamanhos das nanopartículas calculados por DRX. ....	28
Tabela 4: Valores de nanopartículas comercializadas* <sup>43</sup> .....	35



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1 Semicondutores.....	12
2.2 Calcogenetos de Cobre .....	13
2.2.1 Sulfosais .....	14
2.3 $Cu_xSb_yS_z$ .....	14
2.4 Métodos de Síntese .....	15
2.4.1 Top down.....	15
2.4.2 Bottom Up .....	15
2.5 Aplicações.....	17
2.6 Planejamento Experimental .....	18
3 OBJETIVOS .....	19
4 PROPOSTA TECNOLÓGICA .....	20
5 METODOLOGIA.....	21
5.1 Planejamento experimental.....	21
5.2 Materiais utilizados.....	21
5.3 Síntese das nanopartículas de $Cu_xSb_yS_z$ pelo método de injeção à quente.....	21
5.4 Síntese das nanopartículas de $Cu_xSb_yS_z$ pelo método de aquecimento .....	22
5.5 Caracterização óptica .....	22
5.6 Caracterização morfológica e estrutural .....	23
6 RESULTADOS .....	23
6.1 Caracterização Estrutural .....	23
6.2 Caracterização Óptica .....	29
6.3 Caracterização Morfológica.....	33
7 ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA .....	34
8 CONCLUSÕES .....	35

9 BIBLIOGRAFIA.....	37
ANEXO 1 .....	43

## 1 INTRODUÇÃO

*Quantum dots* são partículas muito pequenas de semicondutores, com tamanhos na escala de poucos nanômetros de diâmetro (2 a 10 nm). Seu raio é inferior ao raio de Bohr, e por isso, exibem efeito de confinamento quântico, que resultam em propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas distintas de outros materiais que mesmo em escala nanométrica não apresentam confinamento quântico. Devido a estas propriedades, existe uma crescente demanda por *quantum dots* para aplicação em telas de TV, celulares e tablets de alta definição e alta qualidade, para processos de detecção de biomoléculas e aplicação lasers, fotodetectores, LEDs, células solares e bateriais, fazendo dos *quantum dots* uma tecnologia com grande atrativo comercial e tecnológico. Em 2016 o mercado de *quantum dots* -movimentou cerca de 610 milhões de dólares no mundo e a projeção é aumentar mais de 5 vezes este valor até 2021, chegando a 3,4 bilhões.

Os semicondutores nanocristalinos mais conhecidos são os binários, como CdSe, CdTe, PbS e CuS. Para aumentar a possibilidade de aplicações desses semicondutores novos elementos, podem ser adicionados, de forma a obtenção de semicondutores ternários. Como exemplo, índio (In) e antimônio (Sb); dando origem a  $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ ,  $\text{CuSb}(\text{S,Se})_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ . É importante observar que embora semicondutores contendo Chumbo e Cádmiio ainda sejam os mais estudados, há uma necessidade clara pelo desenvolvimento de materiais menos tóxicos e danosos ao meio ambiente. Dentre os materiais livres de Cd e Pb que têm sido desenvolvidos e estudados os mais conhecidos e comercializados são as nanopartículas de  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  (CIS), que possuem alto valor econômico, devido à escassez de índio.

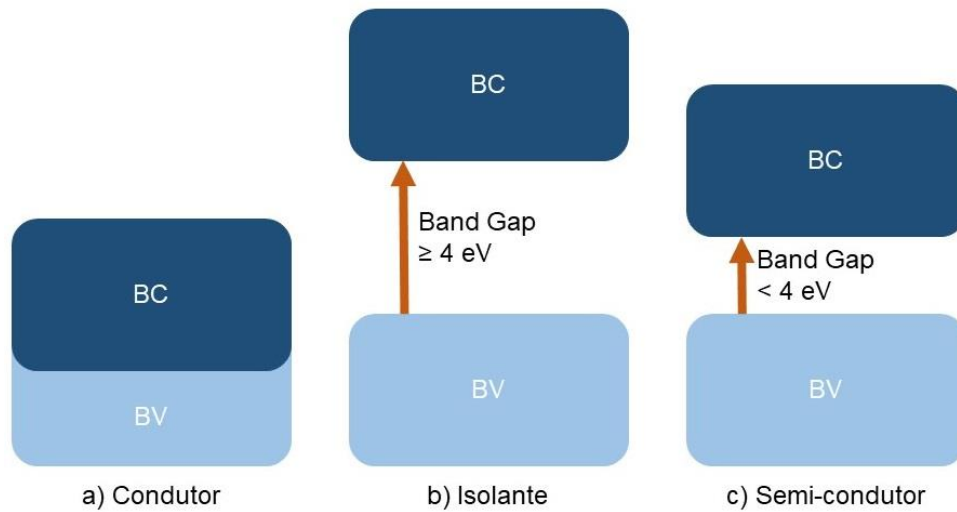
Devido à alta disponibilidade e baixo custo do Sb quando comparado a In e Ga, a baixa toxicidade do cobre em relação ao Cd e Pb e às ótimas propriedades ópticas e eletrônicas, os calcogenetos de cobre ( $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ ) tem atraído muito a atenção de pesquisadores. As propriedades ópticas e elétricas desta classe de material são dependentes de seu tamanho e formato, logo torna-se necessário o desenvolvimento de um método de síntese finamente controlado. Neste trabalho, para avaliar o efeito dos fatores: solvente, tempo de reação, temperatura e método de síntese; nas propriedades ópticas e estruturais e na formação de nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ , utilizou-se planejamento experimental, pois variando todos os fatores simultaneamente, é possível observar a influência e dependência das variáveis entre si.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Semicondutores

De acordo com a IUAP, um semicondutor é um material que apresenta condutividade devido a presença de elétrons e orbitais vazios e tem valores entre as condutividades observadas para condutores e para isolantes. A condutividade dos materiais pode ser explicada pela teoria de bandas; de acordo com esta teoria, elétrons orbitam o núcleo dos átomos através de níveis de energia permitidos e quando há um grande número de átomos formando um material, não ocorre formação de níveis de energia discretos como em átomos isolados, mas sim a formação de bandas de níveis de energia. A banda de valência é formada pelos orbitais ligantes e a banda de condução, pelos orbitais anti-ligantes. A condução de elétrons só irá ocorrer se estes puderem ser excitados da banda de valência para a banda de condução, gerando assim dois portadores de carga: elétrons livres, para se mover na banda de condução, e buracos (orbitais vazios) que podem se mover na banda de valência.<sup>1</sup> Em materiais condutores (Figura 1.a), os elétrons estão livres para se mover pelo material, pois não há formação de *gap* entre essas bandas; ao contrário, existe uma sobreposição dos níveis de energia da banda de valência e da banda de condução. Nos materiais isolantes (Figura 1.b), há a formação de um grande *gap* entre as bandas. Este *gap* é tão grande que a quantidade de energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução é maior que a quantidade de energia que o material suporta sem se degradar. Nos materiais semicondutores (Figura 1.c), também há a formação de um *gap* entre as bandas, mas esses valores são mais baixos que no isolante (<4 eV). Sendo esse *gap* menor, é possível fornecer energia ao material, e assim, o elétron poderá ser excitado de uma banda para a outra e, por consequência, conduzirá corrente elétrica.<sup>1</sup> Adicionalmente, estes semicondutores podem ser dopados através da adição de novos elementos, gerando novos níveis de energia intermediários à banda de valência e à banda de condução, resultando em uma diminuição da energia de *gap*, gerando semicondutores do tipo p (quando o elemento adicionado tem menos elétrons) e do tipo n (quando o elemento adicionado tem mais elétrons).<sup>1</sup>

Figura 1: Representação da posição para as bandas de valência e condução em materiais a) condutores, b) isolantes e c) semi-condutores.



## 2.2 Calcogenetos de Cobre

Um composto químico que contenha elementos de S ou Se são conhecidos como calcogenetos e, dependendo de sua estrutura, podem ser enquadrados dentro da classe dos sulfosais.<sup>2,3</sup> Os calcogenetos de cobre possuem diversas estequiometrias e estruturas e seus *bandgaps* tem valores entre 0,5 e 2,0 eV.<sup>4</sup> Em geral, esse valor pode ser modificado ajustando as proporções catiônicas. Foi observado, por exemplo, que para o semicondutor  $\text{CuInS}_2$ , a diminuição da razão Cu/In na síntese fez com que houvesse um deslocamento no pico de emissão, aumentando a energia de *bandgap*. Demonstrando que o alargamento do intervalo de banda não resulta do efeito de tamanho quântico.<sup>5,6</sup> Esses materiais, também apresentam propriedades plasmônicas, originadas nas oscilações das cargas livres, que dão origem à chamada ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR).<sup>7</sup> Portanto além do comportamento semicondutor, estes materiais podem ser utilizados para substituir os metais nobres (Au e Ag) quando se deseja explorar o efeito plasmônico. Uma característica muito interessante é que a frequência de LSPR pode ser ajustada através da estequiometria do semicondutor. Com isso, os semicondutores de calcogenetos ganham mais aplicações: terapia fototérmica, uso em campos ópticos e de imagem e na biomedicina.<sup>8</sup> Outra propriedade apresentada por estes materiais é a fotoluminescência. Os calcogenetos  $\text{CuInS}_2$  e  $\text{CuInSe}_2$ , por exemplo, ocorrem em diferentes estruturas cristalinas e podem exibir um perfil de emissão ligeiramente diferente para cada fase e, portanto, um mecanismo de emissão diferente.<sup>7</sup>

### 2.2.1 Sulfosais

A definição básica de sulfosais é que são compostos ternários dos grupos 4 e 5 da tabela periódica, com calcogênios do 6º grupo, contudo outros metais de transição podem ser adicionados, resultando em compostos com 4, 5 ou mais elementos. Os sulfosais apresentam fórmula geral: <sup>9,10</sup>



Onde:

A= Cu<sup>1+</sup>, Ag<sup>+1</sup>, Pb<sup>2+</sup> ...

B= Sb<sup>3+</sup>/Sb<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> ...

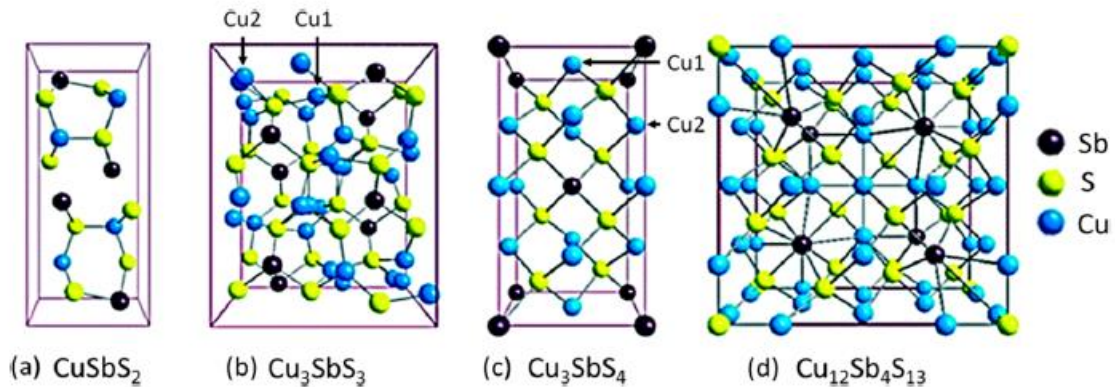
C= S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup>

Com relação a estrutura, não há ligação do metal (Cu) com o semi-metal (Sb), estes são ligados apenas pelos ânions. Então, os compostos como FeAsS ou FeSbS, apesar de se encaixarem na forma geral da estrutura de sulfosais, não o são, pois As/Sb estão ligados diretamente ao Fe. <sup>3</sup>

### 2.3 Cu<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>S<sub>z</sub>

Os sulfetos de cobre e antimônio existem em quatro fases principais: *chalcostibite* (CuSbS<sub>2</sub>), *tetrahedrite* (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), *skinnerite* (Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>) e *famatinite* (Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>). As diferenças estruturais entre esses compostos dão origem a diferentes propriedades funcionais e aplicações potenciais. Suas geometrias estão representadas na Figura 2.<sup>7</sup> Eles são semicondutores do tipo p e apresentam *bandgap* entre 0,5 a 2,0 eV. <sup>4</sup> CuSbS<sub>2</sub> cristaliza na forma ortorrômbica, assim como Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>, e tem uma estrutura em camadas. Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> cristaliza na forma tetragonal e Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, na forma cúbica. <sup>7</sup>

Figura 2: Geometrias das fases do  $Cu_xSb_yS_z$  a)  $CuSbS_2$ , b)  $Cu_3SbS_4$ , c)  $Cu_3SbS_4$  e d)  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ .<sup>7</sup>



## 2.4 Métodos de Síntese

Os métodos de síntese de nanopartículas podem ser classificados em dois grupos: *top down*: neste método, a síntese inicia a partir de grandes partículas que são quebradas até o tamanho nanométrico, e *bottom up*, que utiliza sais precursores dos elementos desejados para obtenção das nanopartículas.<sup>11,12</sup>

### 2.4.1 Top down

Apesar de ser utilizada para a síntese de grandes quantidades de nanopartículas, as técnicas *top down* geralmente resultam em partículas com grande distribuição de tamanho. As técnicas tipo *top down* mais utilizadas são: litografia, ablação à laser e *sputtering*. São técnicas de alto custo, o que eleva o preço do material obtido.<sup>13</sup>

### 2.4.2 Bottom Up

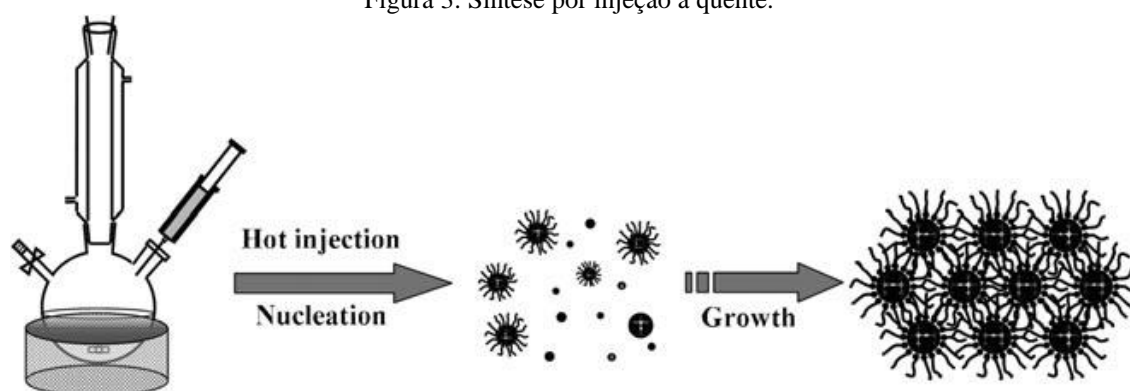
Ao contrário do *top down*, este método resulta em menor rendimento de material, mas as nanopartículas apresentam maior uniformidade de tamanhos. Além disso, as partículas obtidas através deste método apresentam menos chances de defeitos estruturais e composição química mais homogênea. Essas técnicas se baseiam na construção da partícula através da adição de partículas menores, como precursores.<sup>14,12</sup> As técnicas tipo *bottom up* mais utilizadas são: microemulsão, sol-gel, hidrotérmico, solvotérmico, eletroquímico, injeção à quente (*hot injection*) e aquecimento (*heat up*). A síntese a partir dos métodos de injeção à quente e aquecimento resultam em nanopartículas coloidais; e sua formação e crescimento podem ser explicados pela teoria da nucleação clássica.<sup>14</sup>

#### 2.4.2.1 Injeção à quente (*hot injection*)

O método de injeção à quente foi relatado pela primeira vez em 1993, por Bawendi e colaboradores,<sup>15</sup> para síntese de nanocristais de CdSe, onde conseguiu-se controlar o tamanho médio das nanopartículas entre 2 e 12 nm.<sup>15</sup> Um método que garanta uniformidade de tamanho das nanopartículas é muito importante, pois várias características do material dependem deste parâmetro: confinamento quântico, magnetismo, propriedades ópticas, atividade catalítica.<sup>16-18</sup> Esse método foi estendido para a síntese de nanocristais de outros materiais, como semicondutores, metais e óxidos.<sup>8</sup>

Para promover a síntese uma solução com um dos reagentes (calcogeneto) é injetada em uma solução com os precursores metálicos, que estavam na temperatura de reação (Figura 3). Após a injeção, a reação do calcogeneto com o precursor metálico faz com que ocorra um aumento no nível de supersaturação na solução, começando a nucleação das nanopartículas. A nucleação termina com o resfriamento rápido da reação, no tempo desejado.<sup>8,12,19-21</sup> A indução da formação rápida de cristais por injeção a quente produz nanocristais uniformes e pode ser aplicada para produção de muitos tipos de nanopartículas.<sup>8,20,21</sup>

Figura 3: Síntese por injeção à quente.<sup>8</sup>



#### 2.4.2.2 Aquecimento (*Heat up*)

Em 2005, foi relatada a síntese de nanocristais uniformes de CdSe e CdTe através do método de aquecimento, utilizando os mesmos precursores da síntese por injeção à quente.<sup>22</sup> Ambos os métodos de injeção à quente e aquecimento podem produzir nanocristais monodispersos de vários materiais através de diferentes caminhos de reação.<sup>8</sup> O método de aquecimento é particularmente vantajoso para a produção em larga escala, devido à sua simplicidade. Este método é muito utilizado para a síntese de nanopartículas metálicas, entretanto, a quantidade de sínteses de nanopartículas de semicondutores têm aumentado.<sup>14</sup>

Para promover a síntese, os precursores metálicos, reagentes (calcogeneto) e solvente são adicionados em um mesmo frasco, a temperatura ambiente, e aquecidos até a temperatura

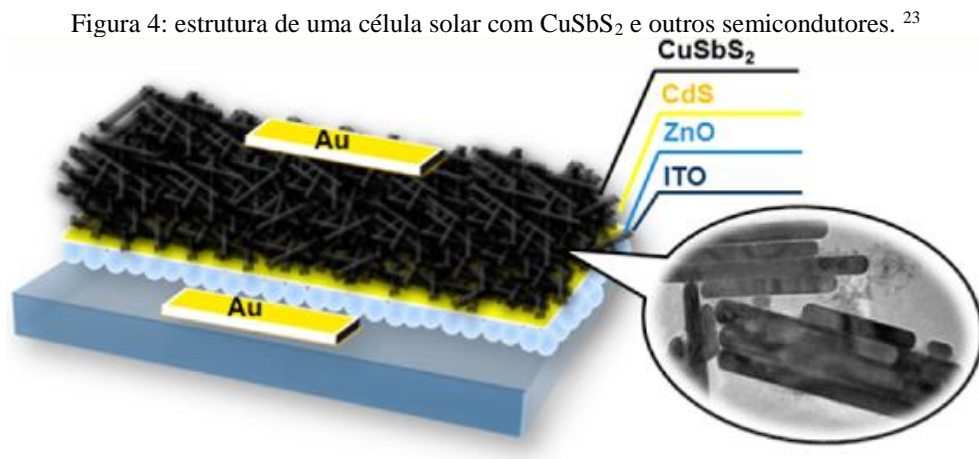


desejada.<sup>14,8,19</sup> Apesar de muito parecida com o método *hot injection*, o método *heat up* não possui distribuição de tamanhos tão estreita. Nesse processo, há um momento em que a concentração de partículas chega a um máximo e a partir desse ponto, a reação entra na fase de crescimento. Então, a quantidade de partículas continua a mesma ou diminui, dependendo do tempo de reação.<sup>14,12</sup>

## 2.5 Aplicações

### Células solares

A versatilidade dos nanocristais calcogenetos de cobre permitiu a sua utilização em células solares sensibilizadas com semicondutores (SSSCs), células orgânicas e inorgânicas híbridas (com misturas de polímeros condutores) e células de excitação múltipla de terceira geração, além de células de múltiplas junções.<sup>7,13,23</sup> Por possuir características que se enquadram nos requerimentos de um bom absorvedor para célula solar, as nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$  podem ser utilizadas para sensibilizar o  $\text{TiO}_2$  ou também em conjunto com outros semicondutores (Figura 4), de forma a aumentar os comprimentos de onda que podem ser absorvidos.



- *Fotocatálise*. Os nanocristais de calcogeneto de cobre também podem ser utilizados para absorver energia solar para a conversão direta de produtos químicos na separação fotocatalítica (PC) ou fotoeletroquímica (PEC), ou para a degradação de poluentes e dióxido de carbono via fotocatalise.<sup>7</sup>

- *LEDs e displays*. Devido as suas propriedades ópticas e eletrônicas, os calcogenetos de cobre também podem ser aplicados em diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos eletroluminescentes e em displays.<sup>24,25</sup>

A inserção de pontos quânticos entre os LEDs e os filtros pode melhorar a imagem, maximizando a quantidade de luz que vem através de comprimentos de onda vermelhos, verdes e azuis precisos, e minimizando a energia usada para produzir luz entre esses comprimentos de onda.

- *Eletrodos e contra eletrodos.* Os calcogenetos de cobre também podem ser aplicados como sensores, eletrodos para baterias, supercapacitores, além de contra eletrodos para células solares sensibilizadas por corante (DSSC).<sup>7,26,27</sup>

- *Marcadores biológicos.* Por serem fluorescentes, podem ser aplicados como marcadores biológicos, utilizados em exames de imagem, marcadores de vírus no organismo, *drug delivery* e terapia fototérmica.<sup>8,19,28-30</sup>

## 2.6 Planejamento Experimental

Devido ao fato de que as variáveis de um experimento podem depender uma da outra, influenciar uma a outra, é importante variar todos os fatores ao mesmo tempo. Para isso, utiliza-se o planejamento experimental. Com ele, é possível extrair o máximo de informação útil, fazendo o mínimo de experimentos. Além de economizar tempo, é tido um menor gasto com reagentes.<sup>31,32</sup> Para iniciar o planejamento, precisa-se especificar os níveis (valores dos fatores ou classes) que serão utilizadas nos experimentos, realizando o maior número possível de combinações dos níveis, sendo 2 o menor valor de níveis em um planejamento.<sup>31,32</sup> No planejamento experimental, o modelo fatorial é mais eficiente do que os experimentos que variam apenas 1 fator por vez, além de ser necessário quando há interações entre os fatores.<sup>32</sup>

Com base nas informações acima, é possível ver que o modelo fatorial mais simples é o modelo  $2^k$ , já que fornece o menor número de experimentos com  $k$  fatores. Por possuir apenas dois níveis para cada fator, pode-se assumir que a resposta é aproximadamente linear no intervalo escolhido. É muito importante que a ordem dos experimentos feitos seja aleatória, para garantir que todos os fatores estejam sob as mesmas condições.<sup>32</sup>

### 3 OBJETIVOS

Através de planejamento fatorial, determinar os principais fatores relacionados com as propriedades ópticas e estruturais de nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ , buscando a produção de nanopartículas com estequiometria controlada e tamanho uniforme.

#### *Objetivos específicos*

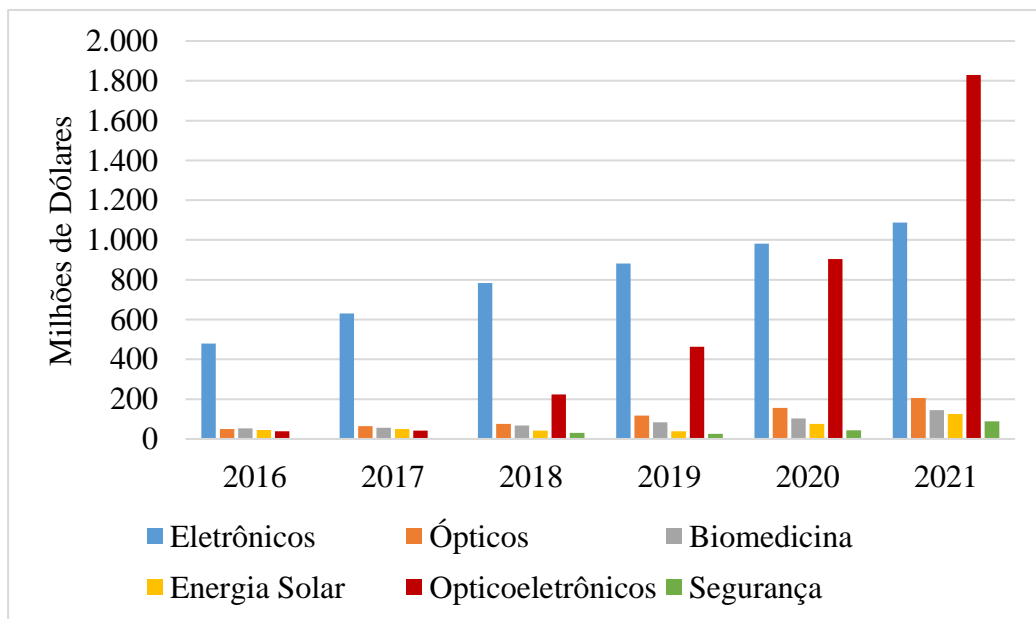
- Realizar a síntese de nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$  utilizando diferentes solventes, temperatura e variando o tempo de reação através do método de *hot injection*.
- Realizar a síntese de nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$  utilizando diferentes solventes, temperatura e variando o tempo de reação através do método *heat up*.
- Utilizando planejamento experimental (fatorial  $2^4$ ), determinar o efeito do tempo de reação, solvente, temperatura e método de síntese na distribuição de tamanhos das nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ ;
- Utilizando planejamento experimental (fatorial  $2^4$ ), determinar o efeito do tempo de reação, solvente, temperatura e método de síntese na composição do material obtido.

#### 4 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Segundo o relatório anual da BCC Research, em 2016 o mercado de *quantum dots* foi responsável pelo movimento de 610 milhões de dólares no mundo, e a projeção desse valor é aumentar em 5 vezes até 2021, chegando a 3,4 bilhões de dólares. Como pode ser observado na Figura 5, o mercado de materiais optoeletrônicos é o maior responsável pelo aumento da produção de *quantum dots* no mercado mundial.<sup>33,34</sup> Além da aplicação em optoeletrônicos, *quantum dots* têm sido utilizados como sensibilizadores em células solares e ganharam espaço, também na biotecnologia, como marcadores biológico e detecção terapêutica, e na segurança, como sensores de identificação.<sup>33,35</sup>

A indústria de *quantum dots* é relativamente nova e pouco desenvolvida, sendo que a região com maior participação da receita é a América do Norte, seguida pela Europa.<sup>36</sup> Os fatores mais importantes na competição entre essas indústrias visam: produtos de qualidade, manufatura de *quantum dots* com aplicações específicas, reprodutibilidade nas sínteses, resistência desses materiais ao calor, oxigênio, luz; quantidade e pureza satisfatória de produto, além das características ópticas e eletrônicas desejadas e, desenvolvimento de *quantum dots* livres de Cd ou outros metais pesados.<sup>35</sup> Estes indicadores foram utilizados como referência para estabelecer os objetivos do presente estudo.

Figura 5: Mercado Global Quantum-Dots 2016-2021



Retirado e adaptado do bcc

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Planejamento experimental

O planejamento escolhido foi o fatorial  $2^4$ , o número 4 representa o número de fatores estudados e o número 2 representa quantas vezes estes fatores variam (níveis) (Tabela 1).

Tabela 1: Fatores e níveis avaliados no planejamento experimental

<b>Fator</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Nível (-)</b>	<b>Nível (+)</b>
<b>Tempo</b>	t	1	5
<b>Temperatura</b>	T	200 °C	250 °C
<b>Solvente</b>	S	OLA	OLA/DFE
<b>Método</b>	M	<i>hot injection</i>	<i>heat up</i>

### 5.2 Materiais utilizados

Cloreto de cobre I (CuCl; Sigma-Aldrich, 99,7%), cloreto de antimônio III (SbCl<sub>3</sub>; Sigma-Aldrich, 99%), enxofre (S; Sigma-Aldrich, 99,99%), oleilamina (OLA; Sigma-Aldrich, 70%), difenil éter (DFE; Sigma-Aldrich, 99%), acetona (Synth, P.A.), hexano (Synth, P.A.).

### 5.3 Síntese das nanopartículas de $Cu_xSb_yS_z$ pelo método de injeção à quente

Foram preparadas duas soluções iniciais, separadamente. Em um balão de 3 bocas, foram adicionados 0,45 mmol dos precursores metálicos (CuCl, SbCl<sub>3</sub>) e 7 mL de OLA ou OLA/DFE. Em um frasco, foram adicionados 1,0 mmol do calcogeneto (S) e 3 mL de OLA ou OLA/DFE. A proporção dos solventes OLA/DFE sempre foi mantida em 1:1. A solução com o calcogeneto foi aquecida a 50 °C, com agitação magnética, para completa solubilização do enxofre. Enquanto isso, a solução com os precursores metálicos foi aquecida a 60°C, com agitação magnética, desgaseificada por 30 minutos e então, aquecida até a temperatura de reação (200 °C ou 250 °C), sob atmosfera de argônio. Ao estabilizar a temperatura, a injeção da solução de S foi feita e a partir desse momento, alíquotas nos tempos de 1 e 5 minutos de reação foram retiradas. As soluções resultantes de ambas as sínteses foram lavadas com acetona, centrifugadas por 10 minutos à 2000 RPM e o precipitado foi solubilizado com hexano e armazenado. Na Tabela 2 é mostrado um resumo dos fatores e níveis de cada rota de síntese. Estes dados serão utilizados para alimentar o planejamento fatorial.

Tabela 2: Planilha das sínteses realizadas com o planejamento experimental

<b>Síntese</b>	<b>T</b>	<b>t</b>	<b>S</b>	<b>M</b>	<b>Ordem experimentos</b>
<b>1</b>	-	-	-	-	2
<b>2</b>	+	-	-	-	11
<b>3</b>	-	+	-	-	3
<b>4</b>	+	+	-	-	12
<b>5</b>	-	-	+	-	15
<b>6</b>	+	-	+	-	5
<b>7</b>	-	+	+	-	16
<b>8</b>	+	+	+	-	6
<b>9</b>	-	-	-	+	4
<b>10</b>	+	-	-	+	9
<b>11</b>	-	+	-	+	1
<b>12</b>	+	+	-	+	10
<b>13</b>	-	-	+	+	7
<b>14</b>	+	-	+	+	13
<b>15</b>	-	+	+	+	8
<b>16</b>	+	+	+	+	14

#### 5.4 Síntese das nanopartículas de $Cu_xSb_yS_z$ pelo método de aquecimento

Uma solução contendo 0,45 mmol dos precursores metálicos ( $CuCl$ ,  $SbCl_3$ ) em 7 mL OLA ou OLA/DFE foi misturada com uma solução de 1,0 mmol de enxofre em 3 mL de OLA ou OLA/DFE. A proporção dos solventes OLA/DFE sempre foi mantida em 1:1. As soluções foram aquecidas a 40 °C, com agitação magnética e, depois de solubilizadas, foram misturadas em um balão de 3 bocas. A solução resultante foi aquecida a 80 °C e desgaseificada por 30 minutos antes do aquecimento até a temperatura de reação (200 °C ou 250 °C), sob atmosfera inerte de argônio. Ao atingir a temperatura desejada, alíquotas nos tempos de 1 e 5 minutos de reação foram retiradas. As soluções resultantes de ambas as sínteses foram lavadas com acetona, centrifugadas por 10 minutos à 2000 RPM e o precipitado é solubilizado com hexano e armazenado.

#### 5.5 Caracterização óptica

Espectros de absorção foram obtidos em um espectrômetro UV-Vis-NIR Cary 5000 com varredura entre 300 e 2000 nm. Espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrômetro

de fluorescência RF5301 Shimadzu, com varredura entre 300 e 800 nm. Para essas análises, foram usadas soluções das nanopartículas dispersas em hexano, em cubetas de quartzo tamanho padrão 10 mm. Imagens de fluorescência das amostras foram feitas em um Microscópio Confocal FV1000, com comprimentos de onda em: 405, 473 e 559 nm.

### *5.6 Caracterização morfológica e estrutural*

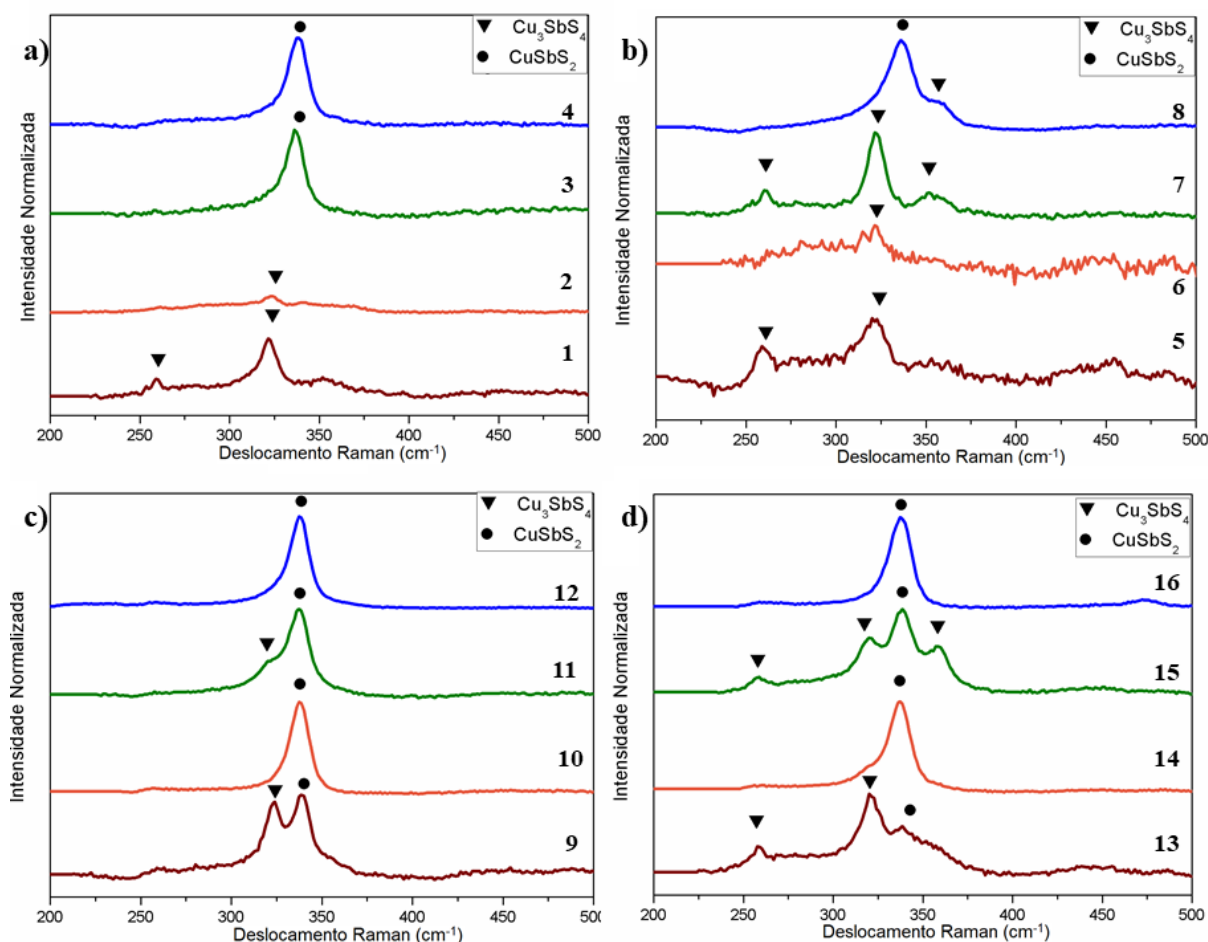
Difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), de 10 a 80°, com incremento de 0,05°. Para as medidas foram depositados filmes das amostras sobre placas de vidro. Espectros de Raman foram obtidos em um microscópio Raman confocal Bruker Senterra, equipado com um microscópio objetivo de 50x e laser 633 nm. As amostras foram depositadas, formando filmes, em placas de silício. As condições de aquisição foram 20 varreduras de 20 segundos cada. Análise em microscópio óptico de varredura foi feita para verificação da formação de nanopartículas e sua forma geométrica, no equipamento *Philips* CM300.

## **6 RESULTADOS**

### *6.1 Caracterização Estrutural*

Os espectros Raman das 16 amostras sintetizadas (ver Tabelas 1 e 2) são mostrados na Figura 6. Como pode ser observado são formadas as fases  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  e  $\text{CuSbS}_2$ . O pico centrado em  $\sim 320 \text{ cm}^{-1}$  é referente à fase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  e o pico em  $\sim 336 \text{ cm}^{-1}$  é característico da fase  $\text{CuSbS}_2$ .

Figura 6: Espectros Raman obtidos das 16 amostras sintetizadas.



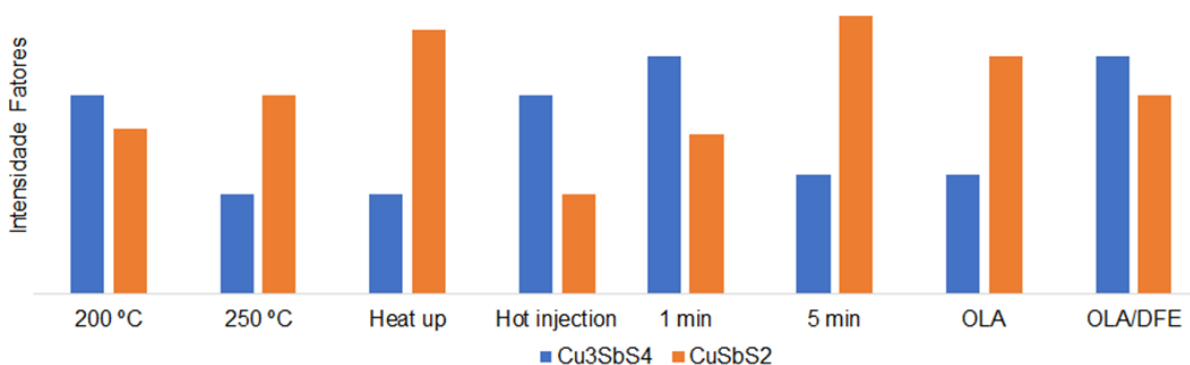
Com base nos dados de Raman, na Figura 7, podem ser observados os efeitos dos fatores tempo, temperatura, método e solvente na formação das diferentes fases. Esses efeitos foram calculados considerando as fases observadas nos espectros Raman, considerando 100% o número de sínteses e agrupando os resultados de acordo com as fases encontradas para cada efeito. Por exemplo: para o fator temperatura, no nível negativo ( $200^{\circ}\text{C}$ ), foram observadas 6 formações da fase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  e 5 formações da fase  $\text{CuSbS}_2$ . Logo, as porcentagens correspondentes são de 75 e 62%, respectivamente. Como em alguns espectros houve a formação de duas fases, as porcentagens podem, em alguns casos, ultrapassar o valor de 100%.

Para os fatores avaliados isoladamente, os níveis:  $250^{\circ}\text{C}$ , *heat up*, 5 minutos e OLA resultam em formação preferencial  $\text{CuSbS}_2$ . De acordo com a literatura<sup>37</sup> pelo o método *hot injection* a formação de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  ocorre nos estágios iniciais da reação, como de fato pode ser observado nos espectros de Raman das amostras obtidas após 1 minuto de reação pelo método *hot injection* (amostras 1, 5 e 7). Portanto para o método *heat up* esperava-se que também houvesse formação preferencial de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  após 1 minuto de reação. Entretanto, analisando a Figura 6 observa-se que em todas as amostras obtidas após 1 minuto há uma mistura de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$



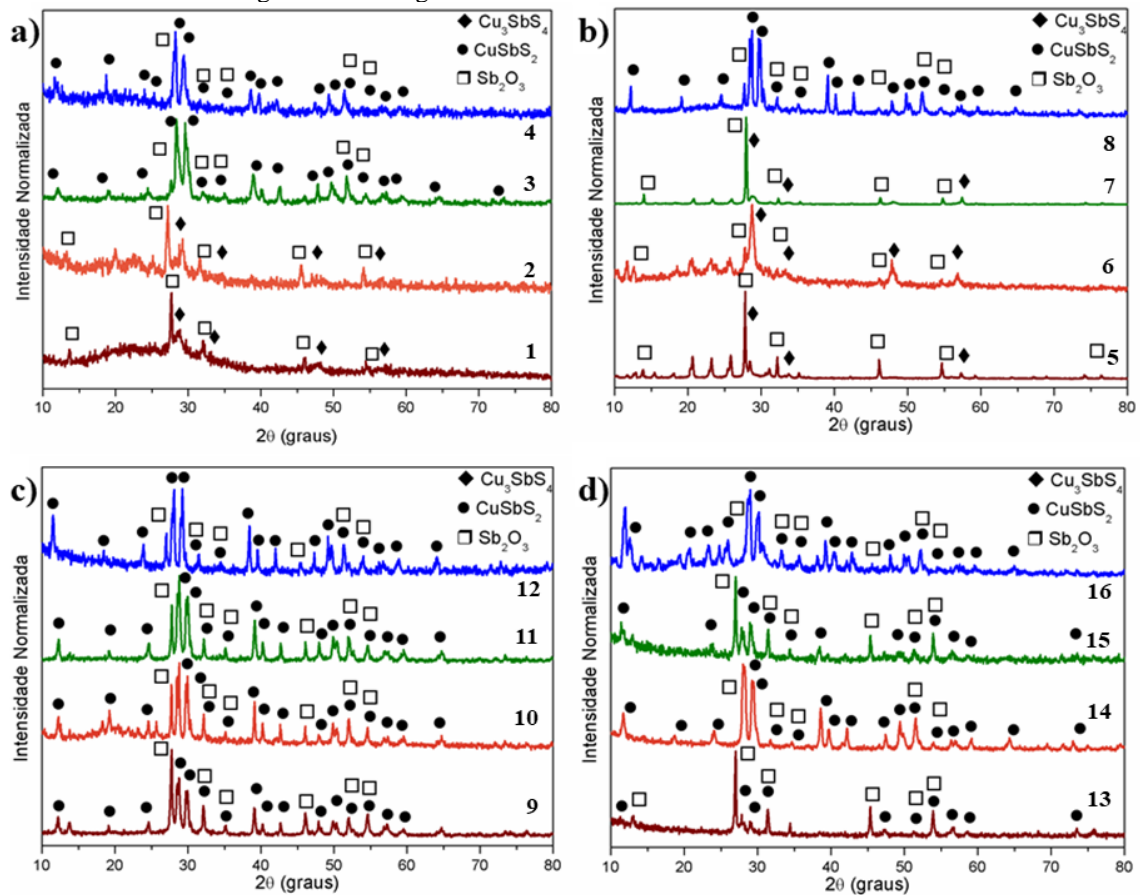
e  $\text{CuSbS}_2$ . Este resultado mostra que, o método *heat up* acelera a formação da fase  $\text{CuSbS}_2$ , a partir da  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ . Adicionalmente é observado que transformação total para  $\text{CuSbS}_2$  nessas condições, ocorre a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>37</sup> A explicação mais provável para a aceleração da transformação é o contato de todos os reagentes desde o início da síntese, que ocorre pelo método *heat up*, resultando na formação da  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  em temperaturas mais baixas do que a temperatura de reação.

Figura 7: Efeitos observados nos espectros Raman a partir dos fatores analisados: temperatura, método, tempo e solvente.

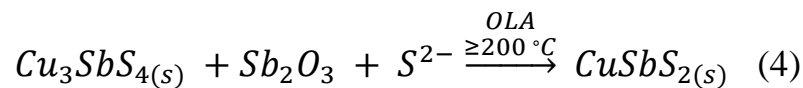
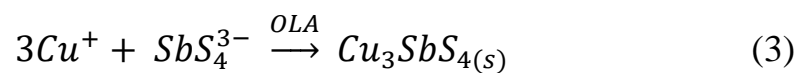
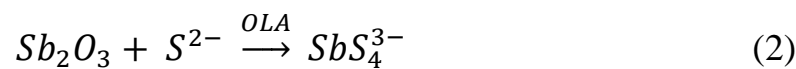
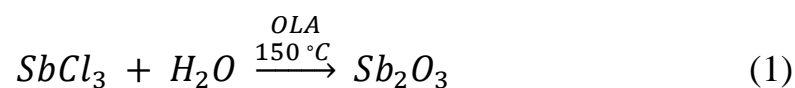


Os perfis de difração das amostras (Figura 8) corroboram com os espectros Raman (Figura 6), com exceção de alguns espectros Raman que apresentam mais de uma fase, que não são observadas nos difratogramas. Os picos em  $13,7^\circ$ ,  $27,82^\circ$ ,  $32,13^\circ$ ,  $46,17^\circ$  e  $54,70^\circ$  são correspondentes aos planos (111), (222), (400), (440) e (622), respectivamente, de trióxido de antimônio (*senarmonite*,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , JCPDS 72-1334). Adicionalmente, podem ser observados picos de difração em  $28,72^\circ$ ,  $33,18^\circ$ ,  $47,80^\circ$  e  $56,65^\circ$  referentes aos planos (112), (200), (220) e (116) relativos ao composto  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  (*famatinite*, JCPDS 71-555) e picos em  $28,47^\circ$ ,  $28,80^\circ$ ,  $29,61^\circ$ ,  $30,02^\circ$ ,  $49,75^\circ$ ,  $50,23^\circ$  e  $52,02^\circ$ , relacionados aos planos (111), (410), (020), (301), (521), (800) e (131), respectivamente, referentes à fase  $\text{CuSbS}_2$  (*chalcostibite*, JCPDS 44-1417). Todas as sínteses resultaram na formação de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . De acordo com a literatura,<sup>37</sup>  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  é um intermediário de reação, formado pela hidrólise do  $\text{SbCl}_3$  com umidade presente, que pode ser da oleilamina ou do próprio sal. O mecanismo de formação simplificado e não balanceado dessa síntese é mostrado no Esquema 1. O mecanismo de formação nos ajuda a compreender melhor porque o método *heat up* acelera a transformação de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  para a  $\text{CuSbS}_2$ . Como discutido anteriormente,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  é formado antecipadamente, em temperaturas mais baixas.<sup>37</sup>

Figura 8: Difratogramas de raios-X das 16 amostras sintetizadas.



Esquema 1: mecanismo simplificado de formação de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  e  $\text{CuSbS}_2$ .<sup>37</sup>



Com base nos difratogramas (Figura 8), na Figura 9 podem ser observados os efeitos dos fatores tempo, temperatura, método de síntese e solvente nas fases obtidas. Esses efeitos foram calculados da mesma maneira da Figura 7: considerando as fases observadas nos difratogramas, considerando 100% o número de sínteses e agrupando os resultados de acordo com as fases encontradas para cada efeito. Por exemplo: para o fator temperatura, no nível

negativo (200°C), foram observadas 4 formações da fase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  e 4 formações da fase  $\text{CuSbS}_2$ . Logo, as porcentagens correspondentes são de 50% para cada fase. Diferentemente do Raman, houve a presença de apenas uma fase por difratograma. Por isso, os valores encontrados para os efeitos somam sempre 100%.

Como esperado, a dependência com os fatores é muito similar ao observado através dos dados de Raman (Figura 7), alguns menos intensos, por não haver formação de duas fases que foi verificado na espectroscopia Raman.

Figura 9: Efeitos observados nos difratogramas de Raios-X, para as fases obtidas, a partir dos fatores analisados: temperatura, método, tempo e solvente.



Esses efeitos corroboram com o mecanismo proposto no Esquema 1,<sup>37</sup> mostrando que o método *heat up*, não há formação da fase  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ . Contudo há que se considerar que tal fase foi observada por Raman, que é uma técnica mais eficiente para a observação destas fases.<sup>38</sup> A rápida transformação de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  para  $\text{CuSbS}_2$  pode ser explicado pelo tempo em que a *famatinite* tem disponível para ser convertida à *chalcostibite*, já que, como discutido anteriormente, a fase inicialmente formada é  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  e como no método *heat up* os reagentes ficam na mesma solução desde o início da reação, há neste meio de síntese muito tempo e condições favoráveis (tempo, temperatura e solvente) para a conversão à *chalcostibite*.

Os tamanhos dos cristalitos foram calculados a partir dos difratogramas apresentados na Figura 8. Os cálculos foram feitos a partir da fórmula de Scherrer (1) usando a reflexão da rede principal (410) a  $28,8^\circ 2\theta$ , para *chalcostibite* e (112) a  $28,72^\circ 2\theta$ , para *famatinite*. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 3, e relacionados com o número da síntese e a fase cristalográfica obtida.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Na Figura 10, podem ser observados os efeitos dos fatores sobre o tamanho de cristalito mostrando que a diminuição do tamanho é principalmente determinada pela combinação dos fatores: maior temperatura (250°C) e oleilamina/difenil éter e o segundo efeito mais determinante é o método *heat up*. Estes efeitos precisam ser analisados levando-se em consideração os dados mostrados na Figura 8, mantendo em mente os níveis avaliados (Tabelas 1 e 2); por exemplo, isoladamente a temperatura de 200 °C e a mistura de solventes oleilamina+difenil éter favorecem o aumento do tamanho do cristalito. Entretanto, quando os dois são combinados, interagem de uma forma negativa, ou seja: menor temperatura e oleilamina favorecem a formação de maiores tamanhos de cristalito. Esses efeitos foram calculados com o auxílio do *software* R Studio, com os códigos (já existentes) apresentados no Anexo A.<sup>39</sup>

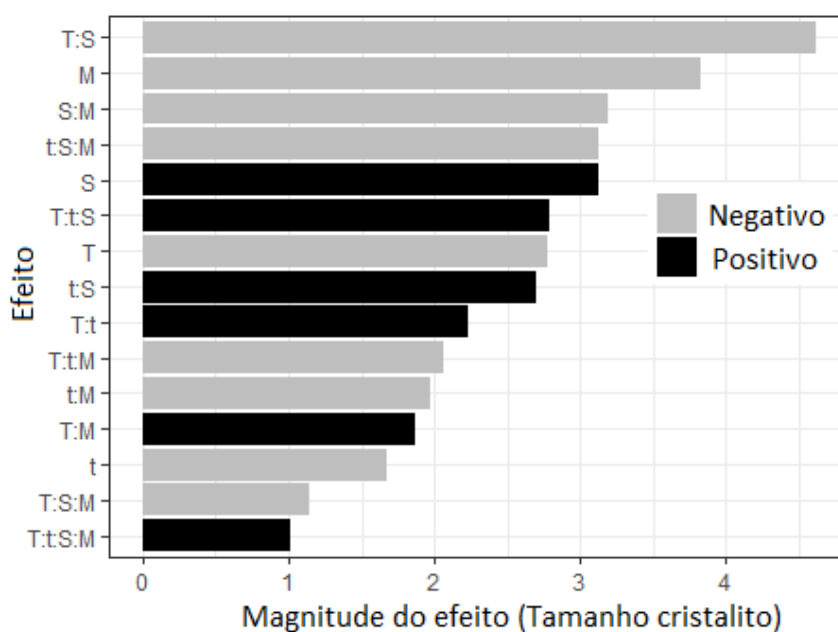
Tabela 3: Tamanhos das nanopartículas calculados por DRX.

Síntese	DRX fase $Cu_xSb_yS_z$	Tamanho (nm)
1	$Cu_3SbS_4$	31,6
2	$Cu_3SbS_4$	24,2
3	$CuSbS_2$	15,5
4	$CuSbS_2$	18,2
5	$Cu_3SbS_4$	43,1
6	$Cu_3SbS_4$	14,7
7	$Cu_3SbS_4$	43,2
8	$CuSbS_2$	39,1
9	$CuSbS_2$	15,8
10	$CuSbS_2$	32,8
11	$CuSbS_2$	16,7
12	$CuSbS_2$	19,1
13	$CuSbS_2$	35,7
14	$CuSbS_2$	14,4
15	$CuSbS_2$	19,6
16	$CuSbS_2$	14,2

Os maiores tamanhos de cristalito combinam-se com os fatores responsáveis pela formação preferencial da *famatinite* ( $31,3 \pm 12,4$  nm): menor tempo, *hot injection*, oleilamina e menor temperatura. Considerando o mecanismo clássico de nucleação homogênea, pelo

método de *hot injection*, a nucleação ocorre somente após a injeção do enxofre e uma vez que o raio crítico é atingido as partículas param de dissolver e começam a crescer. Com base nos resultados de Raman e XRD, como observado no mecanismo proposto no Esquema 1, a fase inicialmente formada é a  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , que continua crescendo, ao invés de se transformar em  $\text{CuSbS}_2$  devido a baixa temperatura, combinada com a oleilamina. Os menores valores de cristalito são encontrados para a fase  $\text{CuSbS}_2$  ( $21,9 \pm 9,2$  nm), com a combinação dos fatores: maior temperatura e oleilamina/difenil éter e o método *heat up*. Uma possível explicação para menores tamanhos de cristalito nessas condições: interação de maior temperatura com oleilamina/difenil éter, é que a menor quantidade de oleilamina desfavorece a redução de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  para  $\text{CuSbS}_2$ , fazendo com essa transformação de fase seja menos efetiva, resultando em menores tamanhos de cristalito.

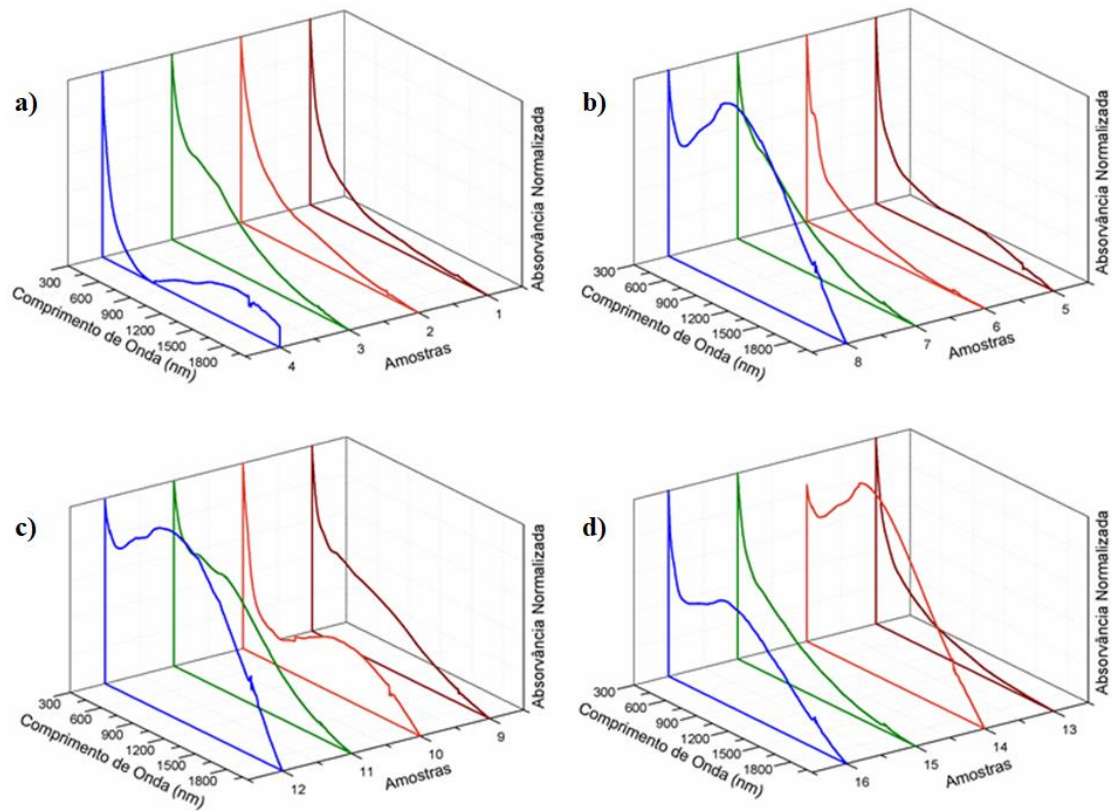
Figura 10: Efeitos observados para os tamanhos calculados dos cristalitos.



## 6.2 Caracterização Óptica

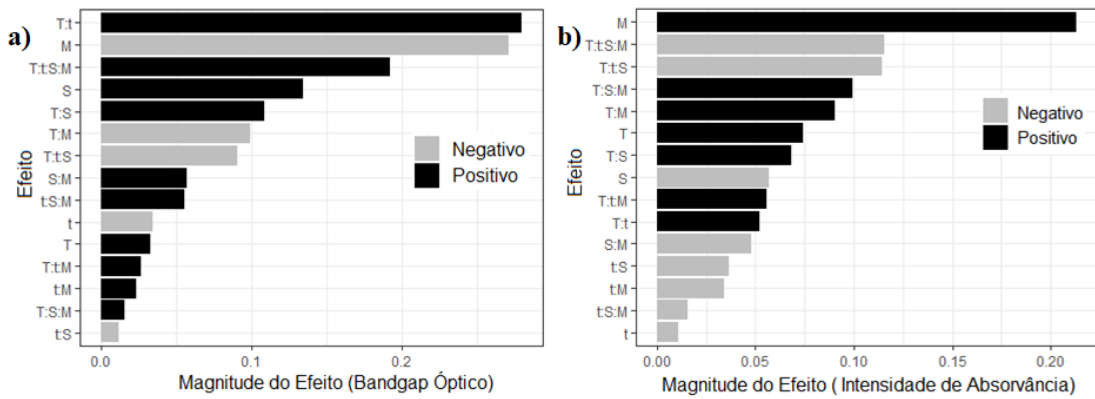
A Figura 11 mostra os espectros de absorção das nanopartículas obtidos na região do UV-Vis NIR. Algumas amostras apresentam intensa banda de absorção entre 700 e 2000 nm, que pode indicar a presença de plásmon localizado de superfície (LSPR). Esse comportamento já foi observado em sulfetos de cobre<sup>7,37</sup>, tendo origem no excesso de cargas livres geradas por vacâncias de cobre na rede cristalina.

Figura 11: Espectros de absorção UV-Vis-NIR de nanopartículas de  $Cu_xSbySz$  sintetizadas.



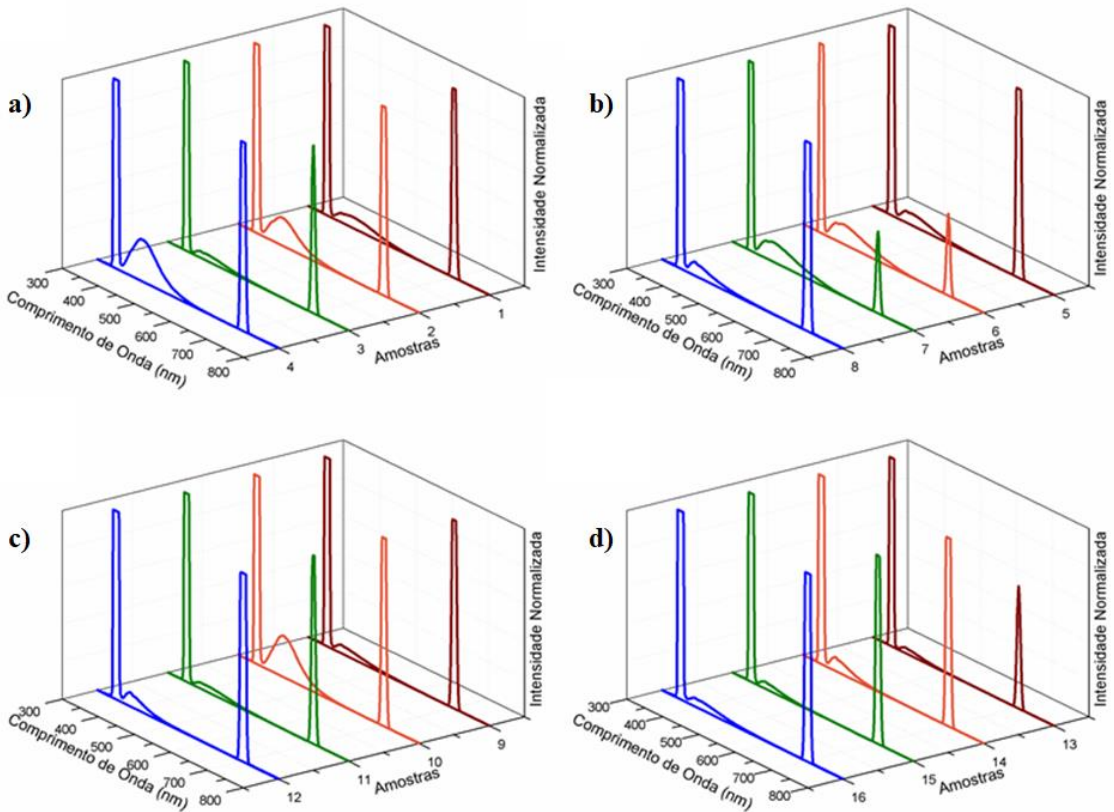
Na Figura 12, estão apresentados os efeitos dos fatores combinados. Em 12 (a), é possível observar que os fatores combinados temperatura ( $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e o tempo (5 min) contribuem mais significativamente para o aumento do *bandgap* óptico, enquanto o método (*hot injection*) isoladamente é o fator que mais contribui para o aumento do *bandgap*. O valor médio de *bandgap* obtido para a *famatinite* foi  $1,78 \pm 0,39\text{ eV}$ , e para a *chalcostibite*,  $1,35 \pm 0,53\text{ eV}$ , que estão de acordo com o esperado. Em 12 (b) é possível observar que o fator que mais contribui para o aumento da intensidade do modo plasmônico é o método *heat up*.

Figura 12: Efeitos dos fatores avaliados nas sínteses para os a) *bandgaps* ópticos e b) efeitos plasmônicos obtidos pelos espectros de UV-Vis NIR.



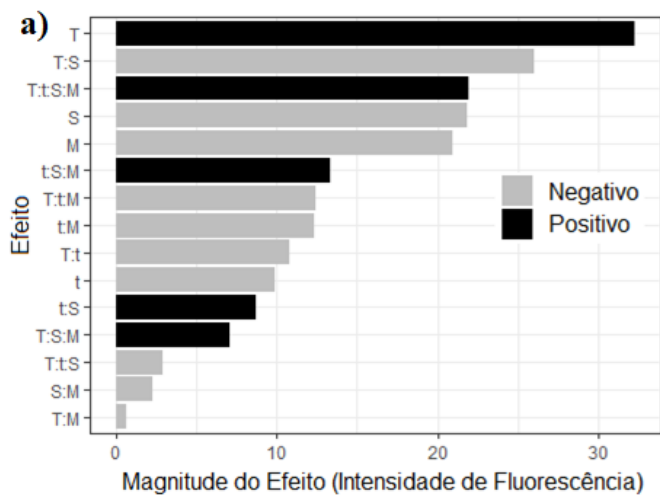
A fluorescência nesses materiais pode ser explicada pelas transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais d ocupados e o nível de Fermi ou, às transições entre os orbitais ocupados de maior energia (HOMO) e os orbitais desocupados de maior energia (LUMO).<sup>40</sup> Os picos atribuídos à emissão de fluorescência das nanopartículas de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  ou  $\text{CuSbS}_2$  são observados entre 422 e 438 nm (Figura 13).

Figura 13: Espectros de fluorescência obtidos para  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  e  $\text{CuSbS}_2$ .



A intensidade da fluorescência (Figura 14) aumenta com elevação da temperatura de 200 para 250 °C, mas também se obtêm altas intensidades de fluorescência quando as nanopartículas são sintetizadas a 200 °C na presença de OLA.

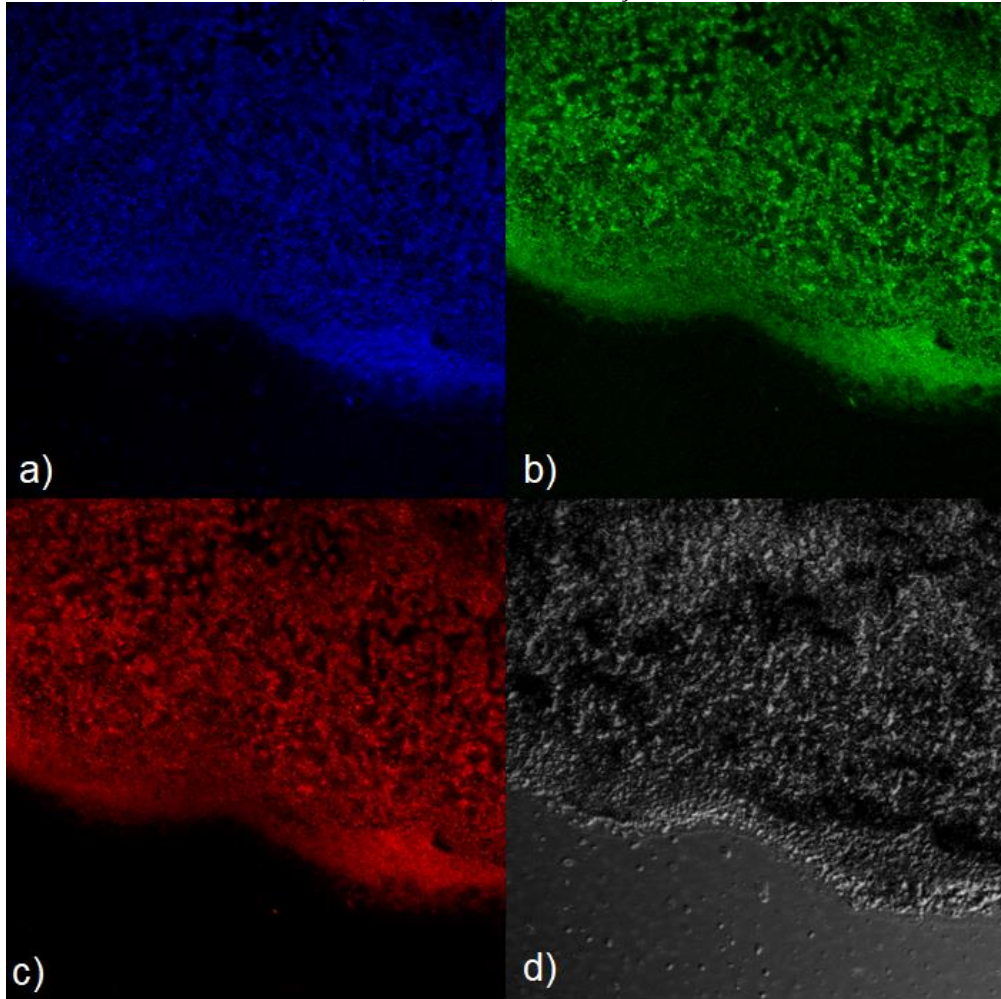
Figura 14: Efeitos dos fatores avaliados nas sínteses para a análise de fluorescência.



Através de imagens obtidas por microscopia confocal (Figura 15), pode-se observar a fluorescência de uma amostra de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  excitada com três diferentes comprimentos de onda: 405, 473 e 559 nm, azul violeta; azul puro e verde-amarelado, respectivamente. Como pode ser observado, a amostra apresenta intensa emissão nas três fontes de excitação, portanto apresentando potencial para aplicação como marcador de moléculas biológicas.

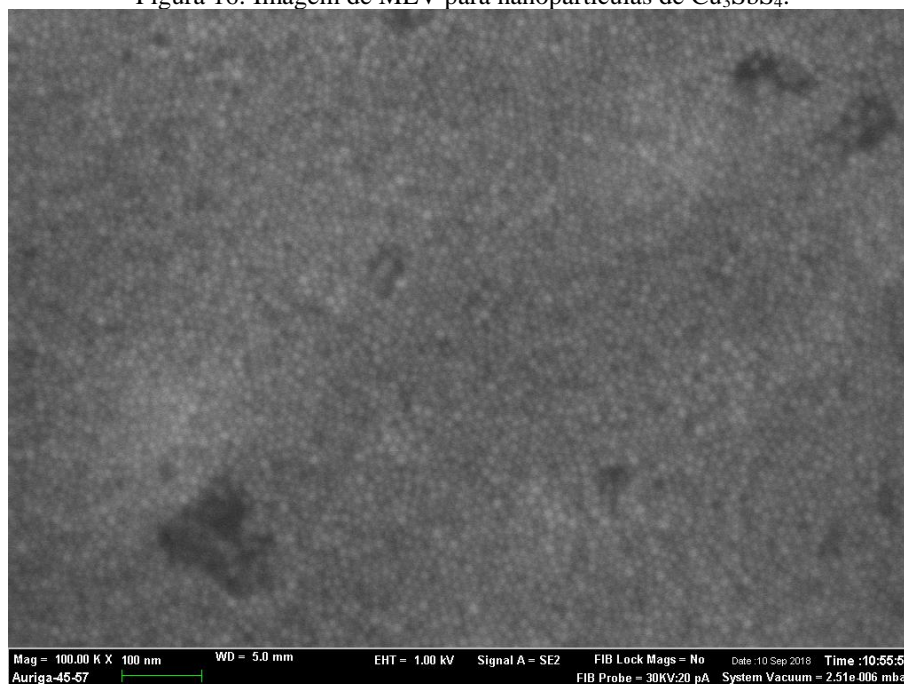


Figura 15: Imagem em microscópio confocal de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  com feixes de excitação em a) 405nm, b) 473 nm, c)559 nm e d) sem excitação.



### 6.3 Caracterização Morfológica

A imagem de microscopia de varredura, da fase *famatinite* obtida através da rota de síntese 1 (Figura 16) mostra que as nanopartículas sintetizadas apresentam formato esférico e tamanho muito inferior a 100 nm.

Figura 16: Imagem de MEV para nanopartículas de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ .

## 7 ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÔMICA

Devido a sua vasta gama de aplicações, pesquisas sobre nanopartículas semicondutoras têm aumentado muito nos últimos anos e após o CdSe dominar cerca de 30% do mercado de quantum dots, o uso de cádmio e outros metais pesados, em aparelhos eletrônicos, foi limitado devido sua alta toxicidade.<sup>41,42</sup> Atualmente o mercado demanda por materiais menos tóxicos, livres de cádmio e de chumbo, de menor custo econômico e com maior disponibilidade.<sup>31-33</sup> As nanopartículas mais conhecidas e comercializadas, livres de Cd, são as CIS ( $\text{CuInS/ZnS}$ ). Este material é menos tóxico que os baseados em Cd e Pb, mas apresentam alto custo de produção, devido à baixa disponibilidade de índio na crosta terrestre. Na Tabela 4, são mostrados valores comerciais de quantum dots obtidos de uma empresa especializada.<sup>43</sup> Como pode ser avaliado, o material com maior custo por mg de produto, é baseado em In, comercializado por 65 R\$/mg, enquanto as nanopartículas baseadas em Cd, possuem um menor valor agregado. Assim, o mercado de quantum dots viáveis economicamente e livres de metais pesados, é escasso e por isso, alternativas aos materiais atuais são buscadas.

Nesses valores das nanopartículas comercializadas, não conta apenas o custo operacional de sua produção, mas toda a pesquisa por trás do desenvolvimento do material. Por isso, baseando-se em métodos de síntese descritos na literatura e em empresas de reagentes químicos, fez-se uma análise de custos para produção da nanopartícula baseada em In:  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ .<sup>44-46</sup> Considerando-se 100% de rendimento em uma síntese que resultara em 0,35

g de produto, com o valor de aproximadamente R\$110,00. Convertendo para medidas comercializáveis, 10 mg de CuInS<sub>2</sub>/ZnS custariam R\$ 3,20. Também foi realizado um levantamento de custos para as nanopartículas de Cu<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, com os métodos utilizados no trabalho (injeção à quente e aquecimento) e ambos solventes (OLA e OLA/DFE). Novamente, se considerarmos 100% de rendimento nas sínteses realizadas, cada uma resultaria em 0,18 g, com valor aproximado de R\$ 44,00. Então, 10 mg de Cu<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>S<sub>z</sub> custariam R\$ 2,50.

Tabela 4: Valores de nanopartículas comercializadas\*<sup>43</sup>

Nanopartícula	Emissão (nm)	Quantidade (mg)	Valor (\$)	Valor (R\$/mg)
CuInS/ZnS	530 ± 15	10	200	65
InP/ZnS	530 ± 15	10	175	57
CdSe	480 ± 10	10	80	26
CdSe/ZnS	500 ± 10	10	150	49
CdS	360 ± 10	10	54	18
CdTe	640 ± 10	10	145	47

\*Considerando a cotação do dólar para o dia da citação do site de comercialização, 21 de fevereiro de 2018, quando a moeda custava 3,25 R\$.

Com os valores calculados e discutidos anteriormente, as nanopartículas de Cu<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>S<sub>z</sub> são uma opção mais econômica do que as baseadas em In, disponíveis comercialmente. Além disso, são livres de Cd, e por isso, atendem à demanda do mercado.

## 8 CONCLUSÕES

A compreensão dos mecanismos de síntese de nanopartículas ainda é um grande desafio que deve ser vencido para possibilitar a comercialização em larga escala, de uma grande variedade de partículas com propriedades controladas. Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o planejamento fatorial é uma ferramenta simples e muito eficiente para revelar os fatores determinantes na formação das diferentes fases e no tamanho de cristalito de nanopartículas de semicondutores. Quanto a viabilidade do projeto, a síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre e antimônio apresenta baixo custo quando comparada a outras nanopartículas comercializadas atualmente, que apresentam propriedades similares. Os produtos obtidos apresentam características ópticas e morfológicas similares aos comercializáveis, sendo possível aplica-los, a princípio, a dispositivos eletrônicos, células

solares e marcadores biológicos. Para isso, estudos sobre eficiência devem ser feitos, para maiores levantamentos de custo e benefício sobre suas aplicações.

## 9 BIBLIOGRAFIA

1. HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 2 Ed. Harlow. Pearson Education Limited. 2005. 987 p.
2. HAN, M.; JIA, J.; WANG, W. A novel CuSbS<sub>2</sub> hexagonal nanobricks @ TiO<sub>2</sub> nanorods heterostructure for enhanced photoelectrochemical characteristics **Journal of Alloys and Compounds**, v. 705, n. 1, p. 356 – 362, 2017.
3. MOËLO, Y.; MAKOVICKY, E.; MOZGOVA, N. N.; JAMBOR, J. L.; COOK, N.; PRING, A.; PAAR, W.; NICKEL, E. H.; GRAESER, S.; KARUP-MOLLER, S.; BALIC-ZUNIC, T.; MUMME, W. G.; VURRO, F.; TOPA, D.; BINDI, L.; BENTE, K.; SHIMIZU, M. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. **European Journal of Mineralogy**, v. 20, n. 01, p. 7 – 46, 2008.
4. K. RAMASAMY; H. SIMS; W. H. BUTLER; A. GUPTA. Selective Nanocrystal Synthesis and Calculated Electronic Structure of All Four Phases of Copper-Antimony-Sulfide. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 9, p. 2891 – 2899, 2014.
5. ZHONG, H.; ZHOU, Y.; YE, M.; HE, Y.; YE, J.; HE, C.; YANG, C.; LI, Y. Controlled Synthesis and Optical Properties of Colloidal Ternary Chalcogenide CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 20, p. 6434 – 6443, 2008.
6. UEHARA, M.; WATANABE, K.; TAJIRI, Y.; NAKAMURA, H.; MAEDA, H. Synthesis of CuInS<sub>2</sub> Fluorescent Nanocrystals and Enhancement of Fluorescence by Controlling Crystal Defect. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 134709, p. 01 – 06, 2008.
7. COUGHLAN, C.; IBÁÑEZ, M.; DOBROZHAN, O.; SINGH, A.; CABOT, A.; RYAN, K. M. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 9, p. 5865 – 6109, 2017.
8. KWON, S. G.; HYEON, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. **Small**, v. 7, n. 19, p. 2685 – 2702, 2011.

9. DITTRICH, H.; BIENIOK, A.; BRENDEL, U.; GRODZICKI, M.; TOPA, D. Sulfosalts — A new class of compound semiconductors for photovoltaic applications. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 15, p. 5745 – 5750, 2007.
10. SKINNER, B. J.; LUCE, F. D.; MAKOVICKY, E. Studies of the Sulfosalts of Copper III. Phases and Phase Relations in the System Cu-Sb-S. **Economic Geology**, v. 67, n. 7, p. 924 - 938, 1972.
11. ALDAKOV, D.; LEFRANÇOIS, A.; REISS, P. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 24, p. 3756 – 3776, 2013.
12. BAUM, F. **Dinâmica de Crescimento de Nanopartículas de Sulfeto de Cobre e Antimônio**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
13. KRISHNAN, B.; SHAJI, S.; ORNELAS, R. E. Progress in development of copper antimony sulfide thin films as an alternative material for solar energy harvesting. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 7, p. 4770 – 4781, 2015.
14. PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G.; JANG, Y.; HYEON, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630 – 4660, 2007.
15. MURRAY, C.B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706 – 8715, 1993.
16. LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222 – 1244, 2007.
17. EUSTIS, S.; EL-SAYED, M.A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative

properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 3, p. 209 – 217, 2006.

18. XU, Z.; XIAO, F.-S.; PURNELL, S. K.; ALEXEEV, O.; KAWI, S.; DEUTSCH, S. E.; GATES, B. C. Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters. **Nature**, v. 372, n.1, p. 346 – 348, 1994.

19. ROGACH, A. L. **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots** Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications. Ed. Austria. SpringerWienNewYork. 2008. 373 p.

20. DONEGÁ, C. DE M.; LILJEROTH, P.; VANMAEKELBERGH, D. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals. **Small**, v. 1, n. 12, p. 1152 – 1162, 2005.

21. CHEN, K.; ZHOU, J.; CHEN, W.; CHEN, Q.; ZHOU, P.; LIU, Y. A green synthesis route for the phase and size tunability of copper antimony sulfide nanocrystals with high yield. **Nanoscale**, v. 8, n. 9, p. 5146 – 5152, 2016.

22. YANG, Y. A.; WU, H.; WILLIAMS, K. R.; CAO, Y. C. Synthesis of CdSe and CdTe Nanocrystals without Precursor Injection. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 41, p. 6712 – 6715, 2005.

23. SUEHIRO, S.; HORITA, K.; YUASA, M.; TANAKA, T.; FUJITA, K.; ISHIWATA, Y.; SHIMANOE, K.; KIDA, T. Synthesis of Copper–Antimony–Sulfide Nanocrystals for Solution-Processed Solar Cells. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 7840 – 7845, 2015.

24. Dai1, X.; Zhang, Z.; Jin1, Y.; Niu, Y.; Cao, H.; Liang, X.; Chen, L.; Wang, J.; Peng, X. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. **Nature**, v. 515, n. 1, p. 96 – 99, 2014.

25. SONG, W.-S.; YANG, H. Efficient White-Light-Emitting Diodes Fabricated from Highly Fluorescent Copper Indium Sulfide Core/Shell Quantum Dots. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 10, p. 1961 – 1967, 2012.

26. RAMASAMY, K.; TIEN, B.; ARCHANA, P.S.; GUPTA, A. Copper antimony sulfide (CuSbS<sub>2</sub>) mesocrystals: A potential counter electrode material for dye-sensitized solar cells. **Materials Letters**, v. 124, n. 1, p.227 – 230, 2014.
27. RAMASAMY, K.; GUPTA, R. K.; SIMS, H.; PALCHOUDHURY, S.; IVANOVA, S.; GUPTA, A. Layered ternary sulfide CuSbS<sub>2</sub> nanoplates for flexible solid-state supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 15, p. 13263 – 13274, 2015.
28. ALIVISATOS, P. The use of nanocrystals in biological detection. **Nature Biotechnology**, v. 22, n. 1, p. 47 – 525, 2004.
29. BRUCHEZ, M. J.; MORONNE, M.; GIN, P.; WEISS, S.; ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. **Science**, v. 281, n. 5385, p. 2013 – 2016, 1998.
30. HONG, Z.-Y.; LV, C., LIU, A.-A.; LIU, S.-L.; SUN, E.-Z.; ZHANG, Z.-L.; LEI, A.-W.; PANG, D.-W. Clicking Hydrazine and Aldehyde: The Way to Labeling of Viruses with Quantum Dots. **ACS Nano**, v. 9, n. 12, p. 11750 – 117650, 2015.
31. NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas: Ed. Unicamp. 2001. 412 p.
32. MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8 ed. Danvers: Ed. John Wiley and Sons. 2012. 752 p.
33. Bcc Research: Quantum Dots: Global Market Growth and Future Commercial Prospects relatório. Disponível em: < <https://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/quantum-dots-global-market-report-nan027e.html> >. Acesso em: 21 fevereiro 2018.
34. ALIVISATOS, A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933 – 937.



35. Quantum materials: quantum materials 2016 annual report <[http://www.qmcdots.com/xbrl/QTMM\\_2016\\_Annual\\_Report\\_FINAL.pdf](http://www.qmcdots.com/xbrl/QTMM_2016_Annual_Report_FINAL.pdf)>. Acesso em: 21 fevereiro 2018.
36. Allied Market Research: Quantum Dots Market Overview. <<https://www.alliedmarketresearch.com/quantum-dots-market>>. Acesso em: 21 fevereiro 2018.
37. BAUM, F.; PRETTO, T.; BROLO, A. G.; SANTOS, M. J. L. Uncovering the mechanism for the formation of copper thioantimonides (SbIII) and thioantimonates (SbV) nanoparticles. **Crystal Growth and Design**, v. 11, p. 6521–6527, 2018.
38. PRIETO-TABOADA, N.; LARRAÑAGA, A.; GÓMEZ-LASERNA, O.; MARTÍNEZ-ARKARAZO, I.; OLAZABAL, M.A.; MADARIAGA, J.M. The relevance of the combination of XRD and Raman spectroscopy for the characterization of the CaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system compounds. **Microchemical Journal**, v. 122, p. 102–109, 2015.
39. Solar panel case study: Código em R. <<http://yint.org/solar-panel-study>>. Acesso em: 20 de novembro de 2018.
40. GUO, Y.; CAO, F.; LEI, X.; MANG, L.; CHENG, S.; SONG, J. Fluorescent copper nanoparticles: recent advances in synthesis and applications for sensing metal ions. **Nanoscale**, v.8, n. 9, p. 4852-4863, 2016.
41. P&S Market Research: Global Industry Insight: Quantum Dots Market Development and Demand Forecast to 2020. <<https://www.psmarketresearch.com/market-analysis/quantum-dots-market>>. Acesso em: 21 fevereiro 2018.
42. Frankly Media. Quantum Dot Display Market 2017 Historical Analysis, Opportunities, Competitive Landscape and Industry Growth with 25% of CAGR by Forecast 2023. <<http://www.nbc-2.com/story/37301869/quantum-dot-display-market-2017-historical-analysis-opportunities-competitive-landscape-and-industry-growth-with-25-of-cagr-by-forecast-2023>>. Acesso em: 21 fevereiro 2018.

43. NN-Labs: banco de dados. < <https://www.nn-labs.com/product-catalog/cis/> >. Acesso em: 21 fevereiro 2018.
44. LV, G.; GUO, W.; ZHANG, W.; ZHANG, T.; LI, S.; CHEN, S.; ELTAHAN, A. S.; WANG, D.; WANG, Y.; ZHANG, J.; WANG, P. C.; CHANG, J.; LIANG, X.-J. Near-infrared emission cuins/zns quantum dots: all-in-one theranostic nanomedicines with Intrinsic Fluorescence/Photoacoustic Imaging for Tumor Phototherapy. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 9637 – 9645, 2016.
45. Sigma-Aldrich: base de dados. < <https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> >. Acesso em: 21 fevereiro 2018.
46. Hexis: base de dados. < <http://www.hexis.com.br/> >. Acesso em: 21 fevereiro 2018.

## ANEXO 1

Código em R utilizados para cálculo dos efeitos apresentados nas Figuras 10, 12 e 14. <sup>46</sup>

```
# Solar panel case study, from BHH2, p 230
install.packages("pid") # Only required once, if you've not installed "pid" already
library(pid)
data(solar)
model.y1 <- lm(y1 ~ A*B*C*D, data=solar) # collection efficiency model
summary(model.y1)
paretoPlot(model.y1)
model.y2 <- lm(y2 ~ A*B*C*D, data=solar) # energy delivery efficiency model
summary(model.y2)
paretoPlot(model.y2)
```