

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICO-QUÍMICA E
INORGÂNICA

Heloísa de Souza Camilo

Síntese de nanofios de prata pelo método poliol

Araraquara

2021

Heloísa de Souza Camilo

Síntese de nanofios de prata pelo método poliol

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Coorientadores: Dr. Maurício Cavicchioli e Prof. Dr. Cristiano Legnani

Araraquara

2021

HELOÍSA DE SOUZA CAMILO

Síntese de nanofios de prata pelo método poliol

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química, UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do grau de bacharel em Química.

Araraquara, 02 de março de 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química - UNESP, Araraquara – SP

Prof. Dr. Marcelo Nalin
Instituto de Química - UNESP, Araraquara – SP

Dr. Renan Lira de Farias
Instituto de Química - UNESP, Araraquara – SP

Resumo

Com o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos flexíveis, como OLEDs e células solares, há a necessidade de substituir o óxido de índio e estanho (ITO) como eletrodo transparente, pois ele é quebradiço, não mantendo a sua condutividade quando flexionado. O estudo de novos eletrodos condutores, transparentes e flexíveis, estimulou o avanço da síntese de nanofios de prata para fazer filmes condutores que substituam o ITO. Os nanofios de prata sintetizados pelo método poliol possuem a vantagem de poderem ser produzidos em larga escala. Porém, as suas dimensões precisam ser controladas de forma que os nanofios sintetizados tenham uma razão de aspecto alto (razão entre comprimento e diâmetro), já que nanofios com comprimentos longos e diâmetros pequenos mostram ter propriedades tanto condutoras como transparentes na região da luz visível. Para tanto, se faz necessário entender o mecanismo de síntese e os diferentes parâmetros do processo poliol que influenciam a morfologia final dos nanofios, como a razão molar entre o polímero poli(*N*-vinilpirrolidona), chamado de PVP, e o precursor de íons prata, AgNO₃. Neste trabalho, foram feitas duas sínteses de nanofios de prata pelo método poliol; na primeira foi utilizando uma razão molar entre AgNO₃ e PVP de 0,58, e, na segunda, de 0,83. As nanoestruturas sintetizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram feitos dois filmes com os nanofios da primeira síntese, o primeiro com concentração de nanofios de 3,8 mg/mL e, o segundo, com 1,9 mg/mL. O desempenho dos filmes em relação à condutividade elétrica e transparência foram caracterizados através das medições da resistência de folha e da transmitância em 550 nm. As resistências de folha dos filmes tiveram valores de aproximadamente 10 Ω/quadrado, porém a transmitância obtida foi de 57% para o primeiro filme e de 66,8% para o segundo. Estes valores de transmitância estão aquém do necessário para o filme ser transparente, apesar de a resistência de folha ser tão baixa quanto à do ITO.

Palavras-chaves: Nanotecnologia, Nanofios de prata, Processo poliol

Abstract

With the development of new flexible optoelectronic devices, such as OLEDs and solar cells, there is a need to replace indium tin oxide (ITO) as a transparent electrode, as it is brittle, not maintaining its conductivity when flexed. The study of new conductive and transparent electrodes that are also flexible, stimulated the advancement of the synthesis of silver nanowires to make conductive films that replace ITO. Silver nanowires synthesized by the polyol method have the advantage that they can be made on a large scale. However, their dimensions need to be controlled so that the synthesized nanowires have a high aspect ratio (length to diameter ratio), since nanowires with long lengths and small diameters have both conductive and transparent properties, in the region of visible light. Therefore, it is necessary to understand the synthesis mechanism and the different parameters of the polyol process that influence the final morphology of the nanowires, such as the molar ratio between the poly(*N*-vinylpyrrolidone), called PVP, and the precursor of silver ions, AgNO₃. In this work, two syntheses of silver nanowires were made by the polyol method; in the first, a molar ratio between AgNO₃ and PVP was 0.58, and in the second, 0.83. The synthesized nanostructures were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Two films were made with the nanowires of the first synthesis, the first with a concentration of nanowires of 3.8 mg/mL and the second with 1.9 mg/mL. The performance of the films in relation to conductivity and transparency were characterized by measuring sheet resistance and transmittance at 550 nm. The sheet resistances of the films had a value of approximately 10 Ω / square, and the transmittance obtained was 57% for the first film, and 66.8% for the second. These transmittance values are below what is necessary for the film to be transparent, although the sheet resistance is comparable to that of the ITO.

Keywords: Nanotechnology, Silver nanowires, Polyol process

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara por ter me proporcionado a experiência privilegiada de realizar um curso superior gratuito e de qualidade, e a todas as pessoas, alunos, professores e funcionários, que sustentam o Instituto com seu amor, trabalho e dedicação.

Obrigada aos professores que me passaram o amor pela Química e que me estimularam a querer estudar mais.

Especialmente, agradeço ao Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro por ter me aberto as portas para a pesquisa na área de Inorgânica, e aos meus coorientadores Dr. Maurício Cavicchioli e Prof. Dr. Cristiano Legnani por me introduzirem a uma linha de pesquisa extremamente relevante e por me ajudarem na realização deste trabalho.

Enfim, agradeço à minha família e ao meu namorado, por me apoiaram neste caminho que escolhi.

Sumário

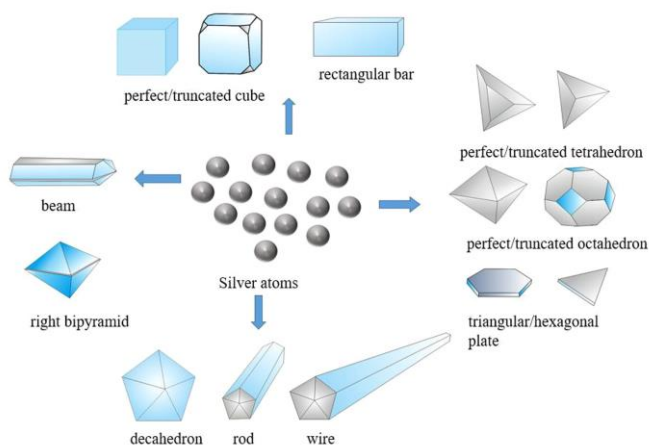
1. Introdução	08
1.1 Nanotecnologia e nanofios de prata	08
1.2 Síntese de nanofios de prata pelo método poliol	12
2. Objetivo	18
2.1 Objetivo geral	18
2.1 Objetivos específicos	18
3. Parte experimental	19
3.1 Reagentes e Preparação de soluções	19
3.2 Síntese e purificação	20
4. Resultados e Discussão	22
4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
4.2 Caracterização dos filmes de nanofios de prata	24
5. Conclusão	25
6. Referências	26

1. Introdução

1.1. Nanotecnologia e nanofios de prata

Um dos temas centrais da nanotecnologia é o desenvolvimento de nanoestruturas com formas e tamanhos controlados, de forma a serem aplicadas em dispositivos com diversas finalidades como, por exemplo, na catálise, em áreas biológicas e na fotônica (BAYDA, et al., 2020). Para tanto, duas abordagens diferentes de síntese de nanoestruturas têm sido utilizadas, cada uma delas descreve diferentes possibilidades: a abordagem *top-down* e a *bottom-up*. A primeira consiste em “quebrar” o material em nanopartículas, podendo-se utilizar, por exemplo, a nanolitografia (muito utilizado na indústria eletrônica para fazer nanochips). A segunda abordagem, chamada *bottom-up*, é aquela em que, através de métodos físicos ou químicos, os átomos e/ou moléculas se juntam para formar uma estrutura nanométrica. A síntese química em solução é capaz de fornecer nanopartículas com diferentes morfologias, que estão representadas na figura 1. Isso ocorre porque moléculas que ajudam a moldar a nanoestrutura podem ser adicionadas em solução (BAYDA, et al., 2020).

Figura 1 – Exemplos de nanoestruturas de prata com diversas morfologias



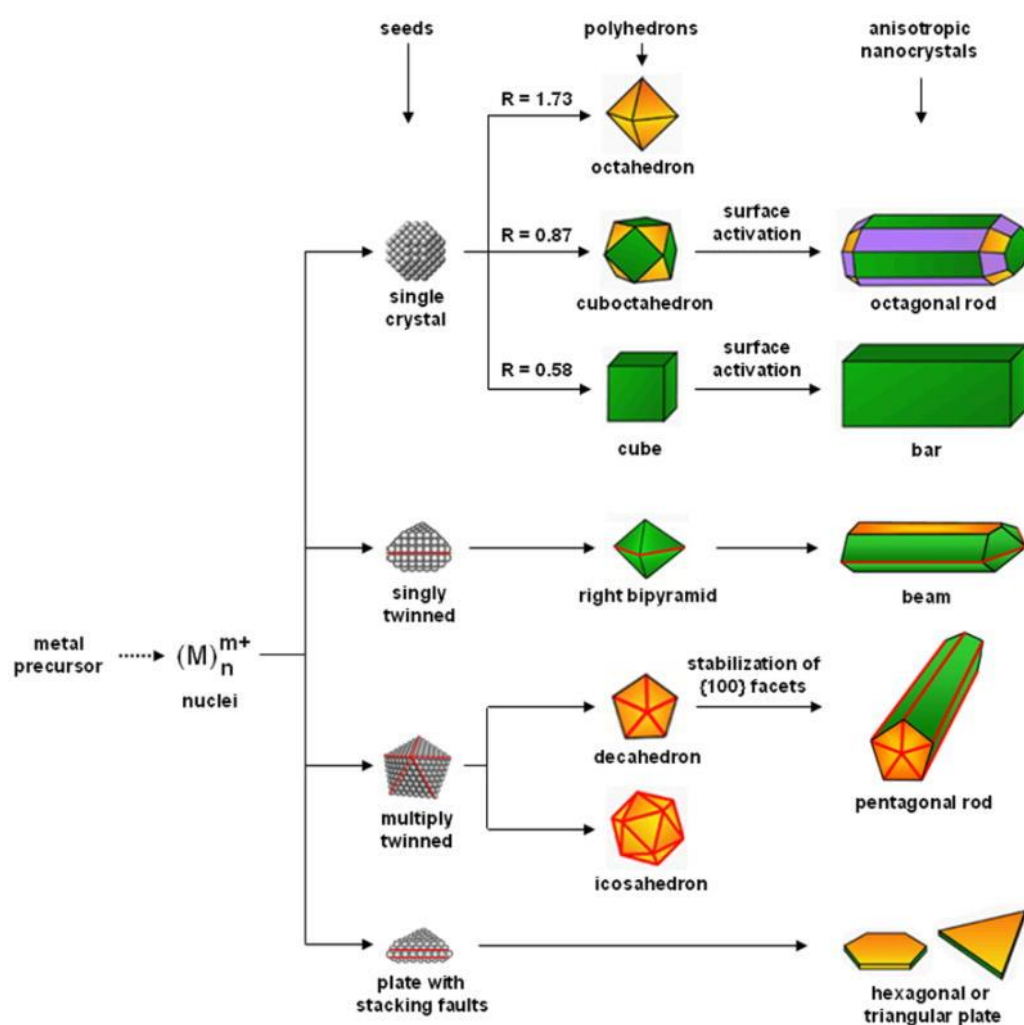
Fonte: ZHANG, et al., 2017

A prata é um metal nobre de número atômico 47, massa molar $107,87 \text{ g.mol}^{-1}$, e possui a maior condutividade elétrica dentre todos os metais, seguido do cobre e do ouro. Na

temperatura de 300K, a condutividade elétrica da prata é igual a $6,139 \times 10^7 (\Omega.m)^{-1}$, a do cobre é $5,797 \times 10^7 (\Omega.m)^{-1}$, enquanto a do ouro é $4,403 \times 10^7 (\Omega.m)^{-1}$ (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2017). Portanto, a prata possui aplicações eletrônicas vantajosas, que podem ser ajustadas ou aprimoradas por meio do controle da sua morfologia em nanoescala (XIA, et al., 2007).

Nanopartículas de prata com diversas morfologias podem ser sintetizadas em solução, como, por exemplo: esferas, cubos, placas triangulares e bipirâmides, dependendo da semente que é formada. A dependência da nanoestrutura final com a semente é representada na figura 2. Devido a essa dependência, é necessário controlar a formação das sementes para se obter nanofios com grande rendimento.

Figura 2 – Representação da dependência da semente em relação à nanoestrutura formada na síntese química.



Fonte: XIA; XIONG ; BYUNGWON; SKRABALAK, 2008.

Os nanofios de prata possuem uma combinação de alta condutividade elétrica e pouca absorção da região da luz visível que são características elétricas e ópticas desejáveis em eletrodos condutores finos, transparentes e flexíveis, que possam ser utilizados em dispositivos ópticos, como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e células solares orgânicas.

O óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), mais comumente chamado de ITO, é o eletrodo mais utilizado nestes dispositivos. Ele é composto por aproximadamente 90% de In_2O_3 e 10% de SnO , sendo um material tanto transparente na região visível como condutor (CUI, et al., 2010). O ITO possui, aproximadamente, uma resistência de folha de $10 \Omega/\text{quadrado}$ e uma transmitância de 90% (ZHANG, et al., 2017).

Porém, para a nova geração de dispositivos optoeletrônicos flexíveis, há a necessidade de que os eletrodos condutores transparente sejam leves, flexíveis e baratos, além de serem transparente e condutores (SOREL, et al., 2012). Estes requisitos limitam o uso do ITO porque filmes de ITO não mantem a sua boa condutividade quando flexionados. Para poder substituir o ITO, o novo eletrodo deve alcançar aproximadamente a mesma resistência de folha e transmitância do ITO, além de manter a sua condutividade quando flexionado (SOREL, et al., 2012).

Alguns potenciais substitutos para o ITO que estão sob investigação são: nanotubo de carbono, grafeno, grades de nanofios metálicos e filmes de redes aleatórias de nanofios metálicos (ZHOU e KUMAR, 2010).

Nanofios de ouro e de cobre também estão presentes na literatura como elementos que podem formar filmes condutores e transparente. A maior limitação dos nanofios de cobre é a sua facilidade em sofrer oxidação (KO, et al, 2018). Nanofios de ouro são interessantes para aplicações biológicas, já que a prata pode ser tóxica para as células.

Os nanofios de prata podem formar filmes transparentes se forem sintetizados de forma a possuir uma alta razão de aspecto – nome dado à razão entre comprimento e diâmetro do nanofio (ZHANG, et al., 2020). Quanto maior a razão de aspecto, mais será a transparência e menor será a resistência dos filmes de nanofios; isso acontece porque conforme o diâmetro diminui, a luz espalhada pelos nanofios também diminui. No caso do comprimento, quanto maior ele for, o número de caminhos possíveis para as cargas elétricas aumenta. Segundo Mao, et al., 2016, nanofios de prata mais longos podem alcançar uma condutividade elétrica mais alta, uma vez que mais junções entre nanofios melhoram o número de caminhos condutores em comparação com os nanofios com comprimentos mais curtos.

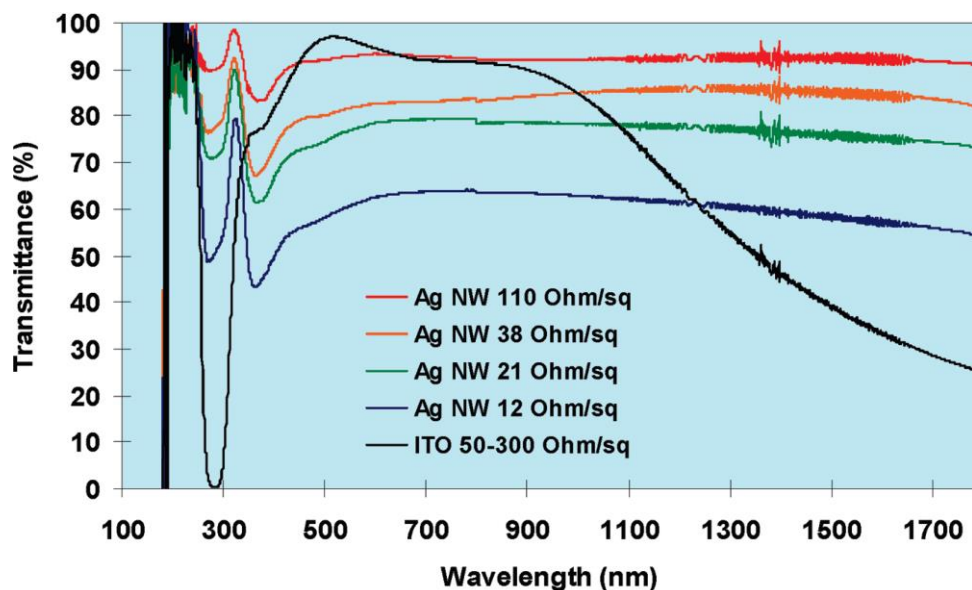
Também há evidências de que nanofios com diâmetros pequenos, menores do que 20 nm, resultam em filmes com transmitância maior do que os nanofios com diâmetro maior.

Então, uma estratégia para aumentar a transmitância dos nanofios de prata, é aumentar a sua razão de aspecto. Este parâmetro é proporcional à “área aberta” formada entre os nanofios de um filme, através do qual a luz pode passar sem ser atenuada por estas nanoestruturas. (WILEI, et al., 2012).

Um estudo publicado por CUI, et al. (2010), mostrou que a resistência de folha de filmes de nanofios de prata depositada em um substrato de politereftalato de etileno (PET) depende da densidade da suspensão de nanofios depositada. Quanto maior a densidade, menor a transmitância e a resistência de folha do filme. Além disso, quando o diâmetro dos nanofios varia na faixa de 40 a 100 nm, o filme possui uma resistência de folha igual a 12 ohm/quadrado, porém uma transmitância que não passa de 60%. Conforme a densidade é ajustada através da diluição da suspensão coloidal de nanofios, uma transmitância maior pode ser atingida, ocasionando aumento da resistência de folha. Por isso a alta transmitância e a baixa resistência de folha se contradizem, já que a resistência de folha diminuirá se o conteúdo de metal aumentar, porém a transmitância também diminuirá, ou seja, o filme será menos transparente.

A transmitância de filmes de nanofios de prata com diversas densidades é mostrada na figura 3, assim como a transmitância do ITO, em uma ampla faixa de comprimentos de onda. A densidade aumenta conforme a transmitância e a resistência de folha diminuem.

Figura 3 – Transmitância óptica de filmes de nanofios de prata medido por espectrometria no UV-Vis



Fonte: CUI; PEUMANS; LEE; KIM; HU, 2010.

1.2. Síntese de nanofios de prata pelo método poliol

O método poliol é um método que utiliza um poliol (normalmente o etilenoglicol) como solvente e também como agente redutor. Quando aquecido, o etilenoglicol é convertido em glicolaldeído através de uma reação de oxidação. Quanto maior a temperatura da reação, mais etilenoglicol é convertido em glicolaldeído e, portanto, maior é a taxa de redução do íon Ag^+ em Ag^0 (XIA, et al., 2002).

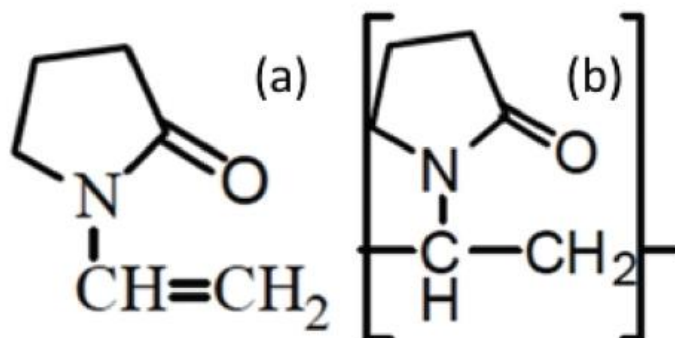
A vantagem do método poliol, é que o etilenoglicol pode solvatar e dissolver muitos precursores de sais e íons, o que o torna um bom solvente para a síntese, sendo também o precursor do agente redutor do cátion metálico. Além disso, o etilenoglicol, por possuir um ponto de ebulição alto, de 196 °C, pode ser utilizado na síntese de metais difíceis de serem reduzidos, como o Co, Ni, Cd, Bi e Pb (ZHANG, et al., 2017).

O tamanho e a morfologia dos nanofios de prata podem ser controlados utilizando moldes, como os nanotubos de carbono, materiais mesoporosos, membranas poliméricas, moléculas DNA, micelas, entre outros. Existem dois tipos de moldes, os “moldes duros” e os “moldes moles”, que se diferenciam pela sua natureza. Os moldes duros são insolúveis, o que torna a purificação dos nanofios mais difícil, e os moldes moles são solúveis, podendo ser purificados por centrifugação (ZHANG, et al., 2017).

Em uma síntese poliol é utilizado um polímero solúvel como molde e um sal precursor de íons prata, como o nitrato de prata (AgNO_3). O polímero serve de molde para o crescimento anisotrópico dos nanofios. O polímero mais utilizado como molde dos nanofios de prata é o poli(N-vinilpirrolidona), chamado de PVP, cuja estrutura está representada na figura 4. Por ele ser um polímero volumoso, chegando a ter uma massa molecular de 1.300.000 (correspondente a aproximadamente 11.700 monômeros de N-vinilpirrolidona), ele pode ser atuar como um dispersante, impedindo que as nanopartículas de prata de aglomerem (KOCZKUR, et al., 2015).

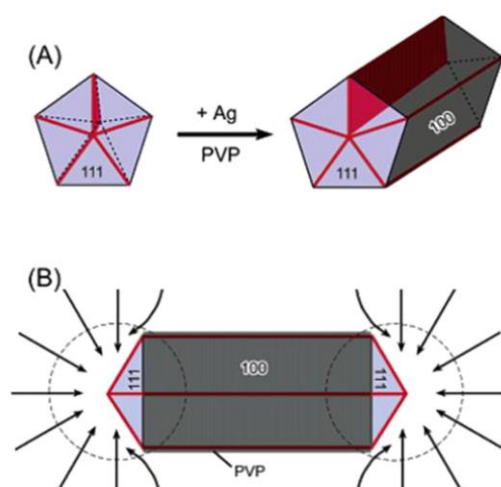
Observações experimentais e cálculos teóricos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), indicam que a ligação do PVP com a face {100} da prata é mais forte do que a ligação com a face {111} (SAIDI, et al., 2012). Portanto, o PVP passiva as faces {100}, prevenindo o crescimento lateral dos nanofios, enquanto as extremidades permanecem reativas à adição de novos átomos de prata, como pode ser visto na figura 5. Como resultado, os nanobastões crescem rapidamente em nanofios com dezenas de micrômetros de comprimento (SAIDI, et al., 2012).

Figura 4 - (a) Estrutura molecular do monômero *N*-vinilpirrolidona e (b) unidades repetidas do PVP.



Fonte: SKRABALAK; POLAVARAPU; MOURDIKOU DIS; KOCZKUR, 2015.

Figura 5 - Representação do mecanismo de crescimento dos nanofios proposto por Xia, et al. (2007).



Fonte: Adaptado de XIA; SUN; WILEY, 2007

Uma síntese típica é dividida em três estágios: (i) nucleação ou formação de pequenos clusters de átomos metálicos e íons, (ii) evolução dos núcleos em sementes com estruturas internas bem definidas e (iii) crescimento das sementes em nanocristais (XIA, et al., 2008).

Uma vez que os íons prata tenham sido reduzidos, a concentração de átomos atinge um ponto de supersaturação e os átomos começam a se agregar em pequenos aglomerados (ou seja,

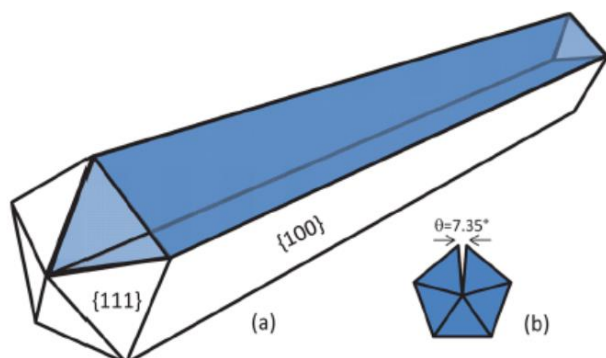
núcleos) por meio de autonucleação (também chamada de nucleação homogênea) (XIA, et al., 2008).

Os núcleos desempenham o papel mais importante no direcionamento da montagem de átomos em nanocristais, cada núcleo leva à formação de uma semente com morfologias diferentes que, por sua vez, levam a nanoestruturas com formas definidas. A população de sementes com estruturas diferentes é determinada pela termodinâmica estatística das energias livres de Gibbs de diferentes espécies em combinação com efeitos cinéticos relacionados à geração e adição de átomos de metal a um núcleo (XIA, et al., 2008).

A maioria dos núcleos de prata incorpora defeitos de contorno de macla, em que os átomos apresentam uma simetria de espelho em relação ao contorno. Tais defeitos permitem uma energia superficial mais baixa. À medida que os núcleos crescem, as mudanças na estrutura do defeito se tornam muito difíceis em relação à energia térmica disponível e os núcleos ficam presos em uma determinada morfologia, quando então eles passam a ser sementes. A semente de prata que gera nanofios é a estrutura decaédrica, que pode ser considerada como um conjunto de cinco subunidades tetraédricas de monocristal compartilhando o mesmo plano de contorno (111) com simetria espelhada (SILVA, et al., 2016).

Por causa do preenchimento imperfeito do espaço entre as cinco subunidades de um monocristal que formam uma semente de prata decaédrica, a tensão interna inerente é distribuída sobre seus contornos. Portanto, os contornos fornecem os locais de maior energia para a deposição de átomos de Ag e o crescimento subsequente. As representações de um nanofio e da semente decaédrica estão na figura 6. O PVP presente na mistura de reação liga-se mais fortemente às facetas {100} de uma semente decaédrica Ag alongada do que às facetas {111}, diminuindo as taxas de crescimento relativo entre esses dois conjuntos de facetas. Como resultado, os átomos de Ag são continuamente depositados nas extremidades expostas do nanofio ao longo da direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$ (SILVA, et al., 2016).

Figura 6 – Representação esquemática de um nanofio de prata que consiste em 5 facetas laterais {100} alongadas e 10 facetas {111} terminais.



Fonte: SAIDI; FENG; FICHTHORN, 2012.

Como as sementes precursoras de nanofios possuem defeitos, elas possuem uma maior entropia e uma energia de Gibbs menor, sendo termodinamicamente mais acessíveis. Porém, elas também podem sofrer corrosão pelo meio reacional, como pelo oxigênio presente na solução.

Por isso, nestas sínteses, é utilizado atmosfera inerte e também pode ser adicionado um agente que retira o oxigênio adsorvido nas estruturas de prata, como o par redox Fe (II)/ Fe(III) (XIA; SUN; WILEY, 2005). Xia, et al. (2005), propôs que o Fe (II) remove o oxigênio atômico adsorvido na superfície das estruturas de prata, impedindo a oxidação da Ag^0 pelo O_2 . A redução do Fe (III) pelo etilenoglicol (EG) compete com a oxidação pelo oxigênio atômico, formando um equilíbrio entre Fe (III) e Fe (II), como pode ser visto na figura 7.

A reação de oxidação do etilenoglicol até glicolaldeído e a reação de redução do íon Ag^+ até Ag^0 são mostradas abaixo:

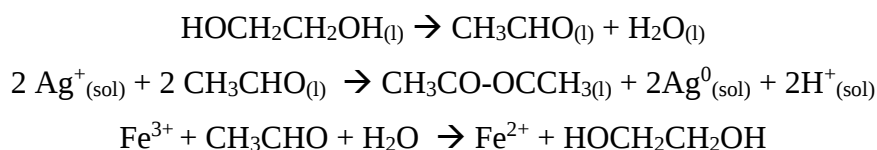
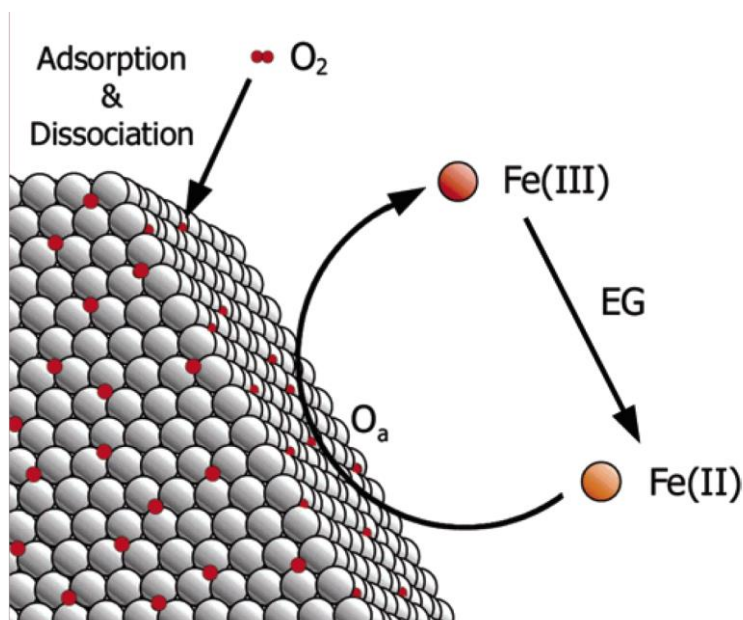


Figura 7 - Ilustração do mecanismo proposto através do qual o Fe (II) remove o oxigênio atômico da superfície da nanoestrutura de prata.



Fonte: XIA; SUN; WILEY, 2005.

Vários fatores influenciam as dimensões dos nanofios, sendo um deles o controle da cinética da formação de sementes de prata. A cinética da reação é diminuída com a adição controlada de $AgNO_3$ com um controlador do fluxo de seringa, o que pode ajudar no crescimento uniforme dos nanofios (LU, et al., 2018).

Para obter nanofios de Ag com diâmetros finos e altas razões de aspecto, as sementes decaédricas devem ser pequenas e o crescimento lateral dos nanofios deve ser evitado. Para tanto, os íons cloreto e brometo podem ser adicionados na síntese para controlar cineticamente a nucleação da prata e diminuir o seu tamanho. Na presença de íons haleto, como o cloreto, o íon Ag^+ pode se ligar ao Cl^- e formar $AgCl$, que possui um K_{ps} igual a $1,8 \times 10^{-10}$, sendo pouco solúvel, o que reduz a saturação de Ag^+ livre na solução, diminuindo a velocidade da reação de formação de nanofios (KAN, et al., 2020).

Além do controle cinético, os íons cloreto podem estabilizar as sementes, ajudando a impedir a agregação. Se nenhum cloreto for adicionado, as sementes agregam-se rapidamente

para formar partículas irregulares, sugerindo que o cloreto é adsorvido nas sementes e as estabiliza eletrostaticamente contra a agregação (WANG, et al., 2016).

Apesar da alta condutividade elétrica dos nanofios de prata, a sua transparência ainda necessita ser melhorada para poder ser aplicada nos dispositivos descritos neste trabalho.

Para diminuir o diâmetro, o método poliol é modificado para incluir o brometo. O íon Br^- reduz o diâmetro dos nanofios pela metade, podendo chegar até aproximadamente 20 nm (SILVA, et al., 2016). Porém, foi mostrado que o uso do brometo na síntese, além de diminuir o diâmetro dos nanofios, também leva a uma maior produção de nanopartículas indesejadas. A combinação dos íons Br^- e Cl^- podem aumentar a produção de nanofios de prata com diâmetros pequenos e alta pureza (KAN, et al., 2020).

2. Objetivo

2.1 Objetivo geral

Sintetizar nanofios de prata pelo método poliol.

2.2 Objetivos específicos

Determinar a influência da razão molar entre PVP e AgNO_3 na formação de nanofios de prata e verificar se filmes de nanofios de prata possuem transmitância e resistência de folha comparáveis com a do óxido de índio e estanho (ITO).

3. Parte experimental

3.1. Reagentes e preparação de soluções

Na Tabela 1 estão descritos os reagentes utilizados, bem como suas fórmulas químicas, pureza, fornecedor e número de lote.

Tabela 1 – Descrição dos reagentes utilizados

Reagente	Fórmula Molecular	Pureza	Fornecedor	Lote
Etilenoglicol (EG)	C ₂ H ₆ O ₂	99,9 %	J. T. Baker	M46C86
Polivinilpirrolidona (PVP M _w =55.000)	(C ₆ H ₉ NO) _n	-	Sigma-Aldrich	MKCD1968
Polivinilpirrolidona (PVP M _w =1.300.000)	(C ₆ H ₉ NO) _n	-	Sigma-Aldrich	MKBR5647V
Cloreto de ferro (III)	FeCl ₃	Anidro	Merck	S6433945
Nitrato de ferro	AgNO ₃	>99,0 %	NEON	-

M_w = peso molecular (g/mol)

Fonte: Próprio autor

Para a realização da síntese, é necessário que todos os reagentes sólidos sejam previamente solubilizados em EG.

A Tabela 2 apresenta os valores de massa dos reagentes sólidos, volume de EG necessário para diluição e concentração molar da solução preparada.

Tabela 2 – Parâmetros de preparação dos reagentes

Reagente	Massa (g)	Volume de EG (mL)	Concentração molar (mol/L)
Nitrato de prata	1,000	20,00	0,2943
Cloreto de Ferro (III)	1,500.10 ⁻³	100,00	9,248.10 ⁻⁵
PVP (55.000)	0,4000	40,00	8,179.10 ⁻²

PVP (1.300.000)	0,4000	40,00	$8,997 \cdot 10^{-2}$
------------------------	--------	-------	-----------------------

Fonte: Próprio autor

Para o cálculo da concentração molar de PVP foi utilizado a unidade de repetição de PVP. O PVP de massa molar 55.000 g/mol tem 449,86 unidades e o PVP de massa molar 1.300.000 g/mol tem 11.696,5 unidades.

3.2. Síntese e purificação

Foram feitas duas sínteses de nanofios de Ag pelo processo poliol. Na primeira delas a razão de PVP/AgNO₃ foi de 0,58 e, na segunda, a razão de PVP/AgNO₃ foi igual a 0,83.

Em ambas as sínteses, as soluções contendo PVP foram adicionadas em um balão de fundo redondo de três bocas, onde foi feito vácuo e depois foi adicionado fluxo de nitrogênio.

A aparelhagem para síntese foi montada dentro da capela. Foram utilizados um gotejador automático de seringa, uma seringa de 20 mL adaptada, um balão de fundo redondo de 3 bocas, uma aquecedor com resistência, um banho de óleo, um agitador magnético, uma bomba à vácuo e uma linha de nitrogênio. A reação foi realizada em atmosfera inerte de N₂, e o sistema em que foi feito a reação é mostrado na figura 8.

Figura 8 – Sistema de síntese dos nanofios de prata.



Fonte: Próprio autor

A solução ficou sendo agitada, com agitador magnético, na temperatura 130°C por 10 minutos. Após esse tempo, foi adicionado 12,0 mL da solução preparada de FeCl_3 e após 1 minuto foi adicionada 20,00 mL da solução de AgNO_3 através de um controlador automático de seringa, com um fluxo controlado de 295 $\mu\text{L}/\text{min}$. Após o termino da adição de AgNO_3 , colocou-se um condensador. A temperatura foi mantida em 130 °C e a solução foi mantida sob agitação. A primeira síntese ocorreu por 6 horas, e a segunda por 8 horas.

Após este tempo, a reação foi parada com a adição de etanol gelado, rendendo uma suspensão coloidal de 550 mL. Ao retirar a solução do balão de reação, foi observado que havia deposição de sólidos. Esse sólido foi separado do resto da solução em tubos Falcon. A solução foi purificada através de 3 centrifugações a 3.000 rpm por 10 minutos. Em todas as centrifugações, o sobrenadante foi descartado, etanol foi adicionado e a suspensão foi colocado na lavadora ultrassônica por poucos segundos para separar os nanofios.

4. Resultados e Discussão

4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microscopias da primeira síntese encontram-se abaixo. Foi possível observar que os nanofios de prata foram sintetizados, como era desejado, mas mesmo com a purificação por centrifugação, algumas nanopartículas se encontram na suspensão.

Além do caráter qualitativo, as microscopias permitem estimar o diâmetro e o comprimento médio dos nanofios. O diâmetro médio é de 116 nm e o comprimento estimado dos fios é de 11 μm .

Figura 9 – Microscopias MEV dos nanofios de prata (síntese 1)

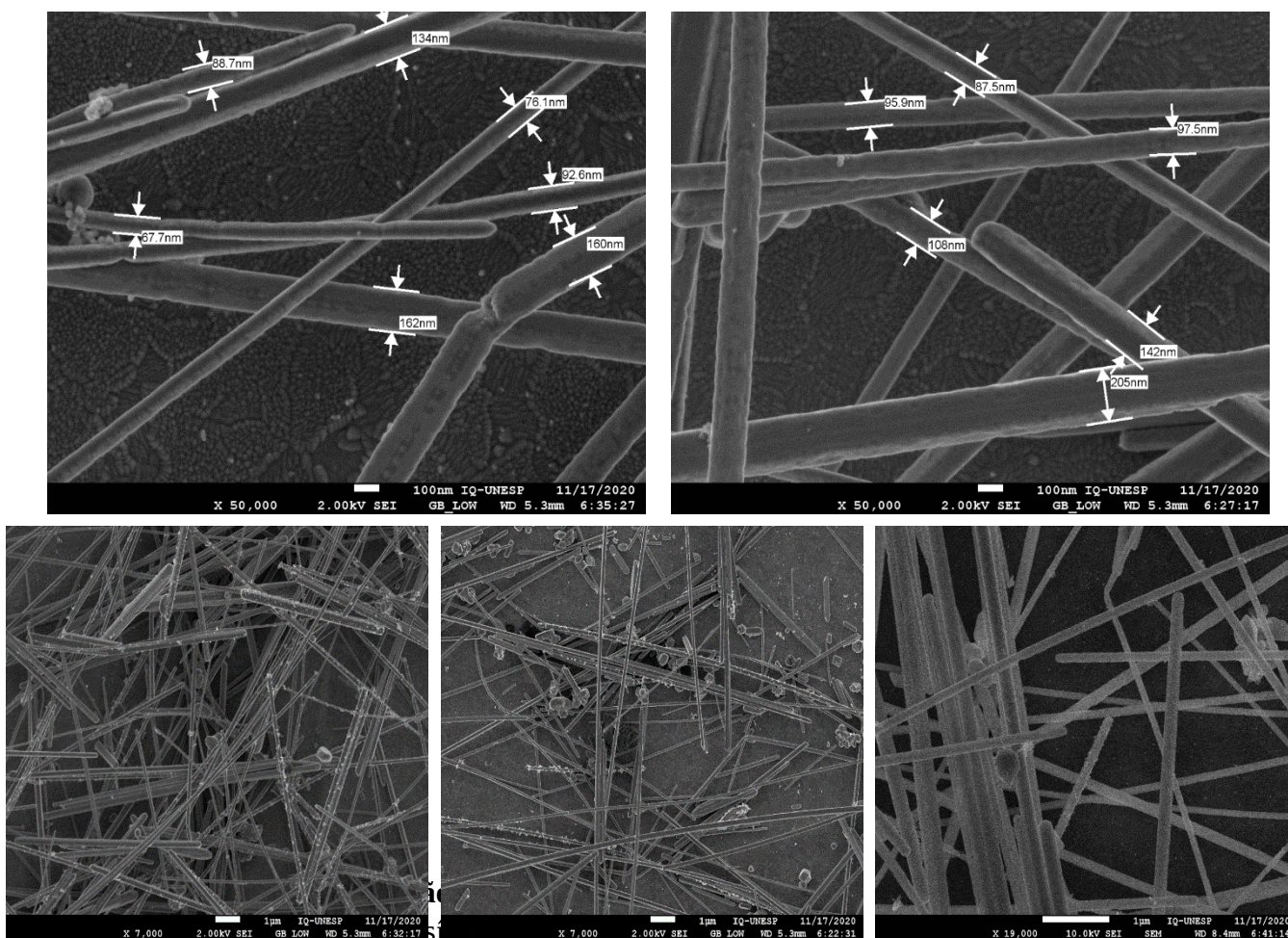
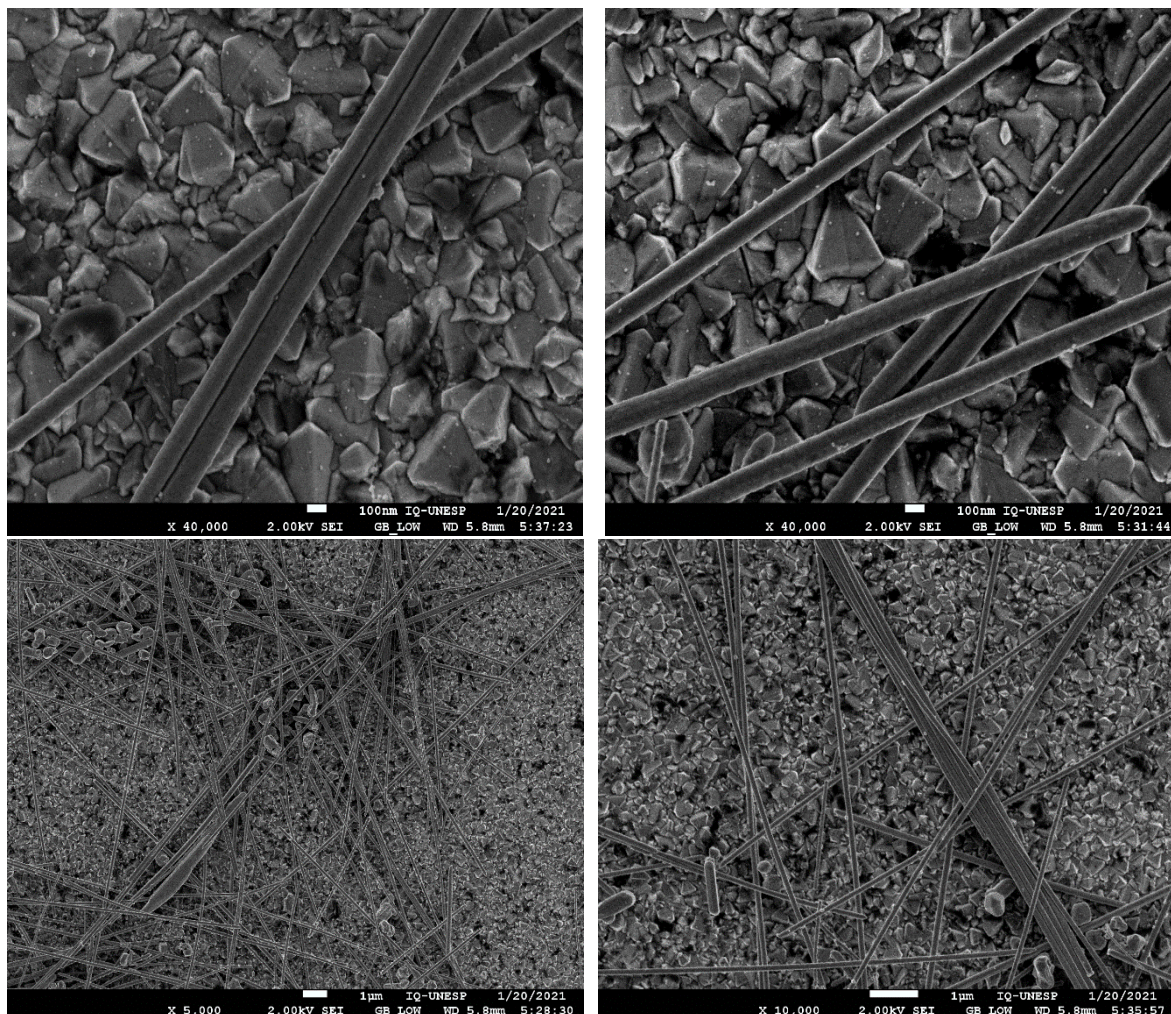


Figura 10 - Microscopias MEV dos nanofios de prata (síntese 2)



Na microscopia da segunda síntese, o substrato utilizado possui grãos que impediram uma boa visualização das nanopartículas formadas. Portanto, não é possível comparar se esta síntese produziu mais nanofios e menos nanopartículas do que a primeira. Pode-se perceber que o diâmetro continua por volta de 100 nm.

4.2. Caracterização dos filmes de nanofios de prata

Com os nanofios de prata sintetizados na “síntese 1”, foram feitos filmes a partir do método *spray coating*. Foi mantido uma distância de 24 cm entre a ponta do *sprayer* e o substrato. Inicialmente foi utilizado substratos de vidro com tamanho de 1,25 x 1,25 cm, que foram mantidos a temperatura de 150° C.

As primeiras deposições foram realizadas utilizando a solução sem diluição (3,8 mg/mL). Foi possível obter filmes com resistência de folha de 6,8 Ω /quadrado, que é um valor mais baixo do que a resistência de folha do ITO. Entretanto, a transmitância ótica ficou em 57 % a 550nm. Assim, a solução foi diluída pela metade. Foi utilizado 2 ml da suspensão e 2 ml de etanol. Mantendo os outros parâmetros fixos, foram obtidos filmes com resistência de folha de 13,7 Ω /quadrado e com transmitância de 66.8 % a 550 nm.

5. Conclusão

As microscopias (MEV) confirmaram o sucesso da síntese proposta, uma vez que mostraram uma boa dispersão dos nanofios de prata.

As medidas de resistência de folha para a suspensão diluída e não diluída mostram que quanto maior a densidade de nanofios, melhor é a condutividade do filme, ou seja, menor é a resistência de folha. Porém, a baixa transmitância dos filmes mostra que os nanofios sintetizados possuem diâmetro grande, que dispersam a luz.

Por isso, talvez seja necessário sintetizar nanofios com diâmetros menores e comprimentos maiores, pois, neste caso, menos luz é dispersa pelos nanofios e um maior espaço aberto ficará disponível para a luz passar, permitindo uma maior transmitância.

6. Referências

- 1- XIA, Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; SUN, Y. Crystalline silver nanowires by soft solution processing. **NanoLetters**, v.2, n.2, p.165-168, Dec. 2002.
- 2- ZHANG, P.; WYMAN, I.; HU, J.; LIN, S.; TU, Y.; HUANG, Z.; WEI, Y. Silver nanowires: Synthesis Technologies, growth mechanism and multifunctional applications. **Materials Science and Engineering B**, v.223, p.1-23, Sep. 2017.
- 3- ZHANG, L.; JIANG, F.; WU, B.; LV, C.; WU, M. A one-step synthesis of ultra-long silver nanowires with ultra-high aspect ratio above 2000 and its application in flexible transparente conductive electrodes. **Nanotechnology**, v.32, n.10, Dec. 2020.
- 4- MAO, Y.; YANG, H.; HU, C.; GUO, J.; MENG, X.; YANG, Y. Large-scale synthesis of AgNWs with ultra-high aspect ratio above 4000 and their application in conductive thin film. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.28, p. 5308-5314, Dec. 2016.
- 5- LU, H.; MA, J.; RUAN, Y.; LI, M.; YANG, C.; PAN, Y.; DONG, L.; ZHANG, J.; TANG, L. Coating-free, air-stable silver nanowires for high-permormance transparente conductive film. **Nanotechnology**, vol. 29, n.37, Jul. 2018.
- 6- XIA, Y.; SUN, Y.; YIN, Y.; MAYERS, B.; HERRICKS, T. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethyleneglycol in the presence of seed and polyol(vinyl pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736-4745, Aug. 2002
- 7- XIA, Y.; SUN, Y. Large-Scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. **Advanced Materials**, v. 14, n.11, June, 2002.
- 8- SILVA, R. R.; YANG, M.; CHOI, S.; LUO, M.; XHANG, C.; LI, Z. CAMARGO, P.; RIBEIRO, S. XIA, Y. Facile synthesis of sub-20 nm silver nanowires through a bromide-metiaded polyol method. **ACS Nano**, v.10, n.8, p 7892-7900, Aug. 2016.
- 9- XIA, Y. XIONG, Y.; BYUNGWON, L.; SKRABALAK, S. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?. **Angewandte Chemie** (International ed. in English), vol. 48, n.1, p. 60-103, Dec. 2008.
- 10- XIA, Y. SUN, Y. WILEY, B.; Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties. **Accounts of Chemical Research**, vol. 40, n. 10, p. 1067-1076, Sep. 2007.
- 11- XIA, Y.; SUN, Y.; WILEY. Polyol synthesis of silver nanostructures: control of product morphology with Fe (II) or Fe (III) species. **Langmuir**, vol. 21, n. 18, p.8077-8080, Aug. 2005
- 12- XIA, Y.; SUN, Y. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. **Advanced Materials**, vol. 14, n. 11, Jun. 2002.
- 13- WILEI, J.B.; BERGIN, M.S.; CHEN, Y.; RATHMELL, R. A.; CHARBONNEAU, P.; LI, Z. The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparente conducting nanowire films. **Nanoscale**, vol. 4, n. 6, p. 1996-2004, Feb. 2012.
- 14- KOCZKUR, M.K.; MOURDIKOU DIS, S.; POLAVARAPU, L. SKRABALAK, S. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Transactions**, vol. 44, n.41, p. 17883-17905, Sep. 2015.
- 15- KAN, C.; ZHU, X.; GUO, A.; XU, J. The synthesis of silver nanowires with tunable diameters using halide ions for flexible transparente conductive films. **CrystEngComm**, vol.22, Nov. 2020.15

- 16- WANG, S.; TIAN, Y.; DING, S.; WANG, C. The role of chloride ions in rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for flexible electrodes. **Material Research Express**, vol. 3, n. 7, Jul. 2016.
- 17- **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Ed. 97, CRC Press/Taylor & Francis Group, 2017 (versão da internet).
- 18- KO, S.; HAN, S.; HONG, S.; YEO, J.; LEE, H.; KIM, K.; JUNG, J.; KWON, J.; KIM, D. A transparente and flexible capacitive-force touch pad from high-aspect-ratio copper nanowires with enhanced oxidation resistance for applications in wearable electronics. **Small Methods**, vol. 2, n. 7, May. 2018.
- 19- BAYDA, S.; ADEEL, M.; TUCCINARDI, T.; CORDANI, M.; RIZZOLIO, F. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. **Molecules**, vol. 25, n.1, Jan., 2020.
- 20- KIM, W.; AKTER, T. Reversibly stretchable transparente conductive coatings of spray-deposited silver nanowires. **ACS Applied Materials & Interfaces**, vol.4, n.4, p. 1855-1859, Apr. 2012.
- 21- COLEMAN, N. J.; BOLAND, J. J.; BLAU, J. W.; NIRMALRAJ, N. P.; DOHERTY, M. E.; LYONS, E. P.; HIGGINS, M. T.; DE, S. Silver nanowire networks as flexible, transparente, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios. **ACS Nano**, vol. 3, n.7, p. 1767- 1774, Jun., 2009.
- 22- SOREL, S.; LYONS, E. P.; DE, S.; DICKERSON, C. J.; COLEMAN, N. J. The dependence of the optoelectrical properties of silver nanowire networks on nanowire length and diameter. **Nanotechnology**, vol. 23, n.18, Apr, 2012.
- 23- MONTEIRO, M.A.; SOUZA, B.A.; ROSSETTI, S.A.; MAIA, L.D.; MARTINS, Z.A.; ALVES, L.O. Índio: Uma visão científica e tecnológica de um metal estratégico. **Química Nova**, vol. 42, n.10, Feb, 2020.
- 24- CUI, Y.; PEUMANS, P.; LEE, J.; KIM, S.H.;HU, L. Scalable coating and properties of transparente, flexible, silver nanowire electrodes. **ACS Nano**, vol. 4, n. 5, n. 2955-2963, Apr., 2010.
- 25- SAIDI, A. W.; FENG, H.; FICHTHORN, A. K. Binding of polyvinylpyrrolidone to Ag surfaces: Insight into a structure-directing agent from dispersion-corrected density functional theory. **The jornal of physical chemistry C**, vol. 117. N.2, p. 1163-1171, Dec., 2012.