

Síntese e caracterização de AgNP para dopagem de blendas poliméricas

Synthesis and characterization of AgNP for doping polymer blends

RESUMO

Manoel Artur Oliveira da Silva
manoelartur@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Jadi de Lima Braçaroto
jadi_bra@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Marco Aurélio Toledo da Silva
marcosilva@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Neste trabalho, nanopartículas de prata (AgNPs) foram sintetizadas pela rota de redução química do nitrato de prata. Elas foram caracterizadas opticamente, para comprovação da eficiência da síntese, após foram misturadas com o reagente Yariv e com o polímero Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(1,4-benzo[2,1,3]thiadiazole)] (**F8BT**). As misturas foram caracterizadas pelas técnicas (absorção UV-Vis, DRX e fotoluminescência) para aderir a melhor relação de contribuição entre as AgNP e polímeros. Utilizou-se lâminas de vidro cortadas em 1,0 cm², para deposição dos filmes de polímeros com as AgNPs. O reagente Yariv foi utilizado como material aceitador e o **F8BT** como doador, no processo transferência ressonante de energia por fluorescência. As AgNPs são utilizadas para ampliar a coleta de energia luminosa e também facilitar a separação de cargas. A difração de raios-X e a absorção óptica mostraram que a síntese de AgNP foi bem-sucedida. Os resultados de UV-Vis e PL mostraram que houve transferência de energia, mas que a quantidade de Yariv deve ser reduzida para 5-10% do total da solução. As misturas de Yariv:**F8BT**:AgNP são promissoras e serão utilizadas para aplicação em dispositivos fotovoltaicos híbridos.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese de AgNP. Transferência de energia. Dispositivos fotovoltaicos.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

In this work, silver nanoparticles (AgNP) were synthesized by the chemical reduction route of silver nitrate. They were characterized optically, to prove the efficiency of the synthesis, and were later mixed with the Yariv reagent and the Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(1,4-benzo[2,1,3]thiadiazole)] **F8BT** polymer. The mixtures were characterized by techniques (UV-vis absorption and photoluminescence XRD) to find the best contribution and ratio between the nanoparticles and polymer. The glass slides were cut to 1.0 cm², to deposit the polymer films and with the silver nanoparticles. The Yariv reagent was used as an acceptor material and the **F8BT** as a donor, in the process of resonant transfer of energy by fluorescence (FRET). Silver nanoparticles are used to increase the collection of light energy and also to facilitate charge separation. X-ray diffraction and optical absorption showed that nanoparticle synthesis was successful. The results of UV-Vis and PL showed that there was energy transfer, but that the amount of acceptor should be reduced to 5-10% of the total solution. Yariv:**F8BT**:AgNP blends are promising and will be used for application in hybrid photovoltaic devices.

KEYWORDS: Synthesis of AgNP. Energy transfer. Photovoltaic devices.



INTRODUÇÃO

A segunda geração de células fotovoltaicas é baseada em dispositivos que utilizam um corante para absorver energia do espectro solar e gerar separação de cargas em um semicondutor, se esse semicondutor estiver nanoparticulado, a eficiência é muito maior. Na forma nanométrica, as partículas são bem menores que o comprimento de onda da luz visível. Assim, os elétrons interagem coletivamente em ressonância com o campo elétrico oscilante da luz, gerando impulsos que se propagam como ondas, denominadas plasmônica (TOMA et al., 2016).

Neste trabalho, foi realizado a síntese e caracterização óptica das (AgNPs) e em seguida foram misturadas com os reagentes Yariv e **F8BT**. Foram produzidos filmes com os polímeros e com as AgNP, em lâminas de vidro.

O objetivo deste trabalho, é de que com a inclusão das AgNP, os elétrons depois de excitados decaiam pelo processo não radiativo, ampliando a transferência de energia por ressonância, aumentando o desempenho através da maior absorção e melhor espalhamento interno da luz no dispositivo fotovoltaico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para as sínteses das nanopartículas de prata (AgNPs), foram utilizados o nitrato de prata (**AgNO₃**) como agente precursor do metal, oleilamina 70% como agente redutor. O estireno foi usado como solvente na síntese, e como estabilizantes da reação foram usados o ácido oléico e o poli(etilenoglicol) com massa molar de 200,0 g/mol (PEG 200, Sigma Aldrich), com concentrações 0,01 mol/L e 0,005 mol/L respectivamente (BEZERRA, 2015).

As sínteses foram realizadas em um balão volumétrico de três bocas acoplado com um condensador, todas as sínteses foram realizadas no laboratório DFMNano da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Inicialmente, foram preparadas duas soluções, na primeira solução adicionou-se 20,0 mg de **AgNO₃** em 2,0 mL de estireno, para auxiliar nesse processo essa solução foi colocada em uma banheira ultrassônica para dissolução completa. Em seguida, uma segunda solução foi preparada adicionando ao balão volumétrico 3,0 mL de estireno, 494,0 µL de oleilamina e os dois estabilizantes 16,0 µL de ácido oléico e 4,0 µL de PEG 200. O balão foi colocado sob placa aquecedora/agitadora, em uma das bocas foi colocado um termômetro digital para medir a temperatura da solução. A solução foi mantida em agitação e aquecida sob placa aquecedora/agitadora até atingir a temperatura de 130 °C. Ao atingir a temperatura desejada, a solução com prata é adicionada à segunda solução no balão volumétrico. A nucleação realizada no estudo base, utilizando oleilamina como agente redutor, ocorreu durante 22 minutos, seguida de uma fase constante. Após este período ocorre o crescimento das nanopartículas. Foram retiradas amostras com diferentes tempos de precipitação (10 min, 20 min e 22 min). As amostras foram colocadas em tubos de falcon, com cerca de 15 mL de

água ultrapura do tipo I (mili-Q) a temperatura ambiente e posteriormente centrifugada por 15 minutos à 10.000 rpm e temperatura de 10 °C. Depois de sintetizadas as AgNP foram armazenadas em um refrigerador a temperatura de 5 °C, durante a realização da pesquisa.

PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Foram preparadas soluções com **F8BT** e Yariv. As amostras foram colocadas em frascos de vidro, de 5,0 mL, foram preparados frascos com Yariv e **F8BT**. Em um flaconete de vidro, foi adicionado 5,0 mg de **F8BT** e foram diluídas em 2,0 mL de diclorobenzeno. Em outro flaconete foi adicionado 2,0 mg de Yariv e foram diluídas em 2,0 mL de dimetilsulfóxido (**DMSO**) e em outro flaconete também foi adicionado 1,0 mg de Yariv e foram diluídas em 2,0 mL de (**DMSO**). As soluções ficaram sob agitação em placa agitadora à temperatura ambiente por 48 horas.

Após a dissolução das amostras, foi utilizado lâminas de vidro lavadas em solução piranha (H_2SO_4 , H_2O_2 e $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$) e dispersas em um béquer contendo álcool metílico. Em seguida foram cortadas em 1,0 cm².

Para preparação dos filmes foi utilizado as lâminas de vidro, depois de lavadas e secas. Por *spin coating*. No parâmetro 1 (P1) utilizou-se 500 rpm para deposição de 50 µL da solução de **F8BT** durante 30 s, no parâmetro 2 (P2) utilizou-se 2000 rpm durante 30 s, uma segunda lâmina foi utilizada para o filme com Yariv, no procedimento utilizou-se 600 rpm para deposição de 100,0 µL durante 30 s. Em seguida outros filmes com Yariv, **F8BT** e as nanopartículas foram obtidos pela técnica de *casting*. A temperatura da placa foi ajustada a 120 °C e foram produzidos filmes com **F8BT**:Yariv 1:3 e **F8BT**:AgNP:Yariv 1:3:3, nos filmes obtidos por *casting* foram depositados 100,0 µL de solução e aguardamos a evaporação do solvente.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

UV-VIS

Para a caracterização das soluções de Yariv, **F8BT** e das AgNP, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo com aproximadamente 2,0 mL de solução. As medidas de UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro do Laboratório DFMNano, com o auxílio do software BWSpec. Com passo de 1 nm e varredura entre 300 nm e 900 nm. Para a coleta dos dados, foi utilizado uma lâmpada halógena, filtros de densidade neutra e uma lente de 10 cm de foco e um espectrofotômetro modelo Edmund.

FOTOLUMINESCÊNCIA

A caracterização por PL foi realizada no laboratório de DFMNano utilizando um espectrofotômetro modelo Edmund (BRC112E-USB-VIS/NIR), com laser, comprimento de onda 405 nm. Após passar por filtros de densidade neutra a potência de excitação do laser em diferentes amostras variou entre 0,8 mW e 58,1 mW. Para a coleta de dados de PL, foi utilizado um laser, uma lente coletora (L1),

uma lente colimadora (L2), filtros de densidade neutra e um filtro óptico passa alta que bloqueia comprimentos de onda abaixo de 425 nm e o espectrofotômetro.

No processo de fotoluminescência a luz incide sobre um meio, onde é absorvida gerando um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. A foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é expelido do material e pode incluir a emissão de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo) (RODRIGUES e GALZERANI, 2012, p. 5).

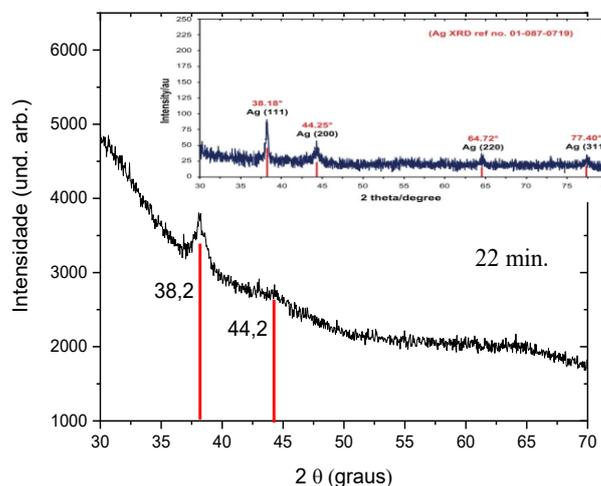
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raios-X com as nanopartículas de prata, foram realizadas no Laboratório LARX da Universidade Estadual de Londrina. Com o Difratorômetro de raios-X, marca Panalytical e modelo Xpert Pro MPD e as seguintes configurações, intervalo de 5 a 70 graus, com passo angular de 0,039394 e tempo de contagem de 150 segundos por passo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 é mostrado o espectro de difração de raios X e no detalhe da prata para comparação.

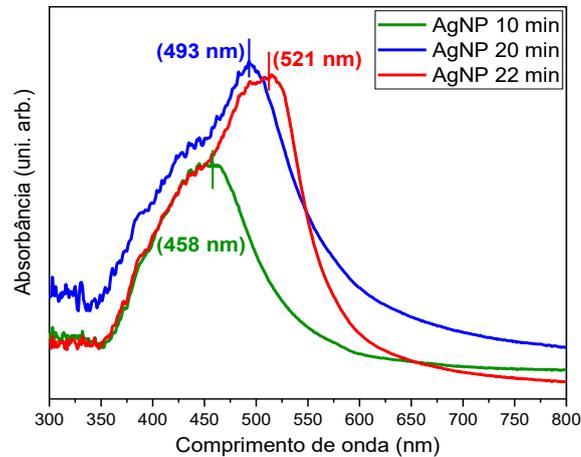
Figura 1 - Difração de Raios-X da amostra de AgNP com tempo de 22 min.



Fonte: próprio autor

Como pode ser visto na difração de raios X a amostra de 22 min. possui dois picos característicos da prata, comprovando a eficácia da síntese. Na Figura 2 pode se observar a região de absorção das amostras de prata sintetizadas em estireno. Pela região de absorção foi comprovada a formação das nanopartículas de prata. Para as misturas seguintes foi utilizado a solução de AgNP retirada com 10 min de precipitação.

Figura 2 - Espectro de absorção UV-Vis das amostras de AgNP em estireno.

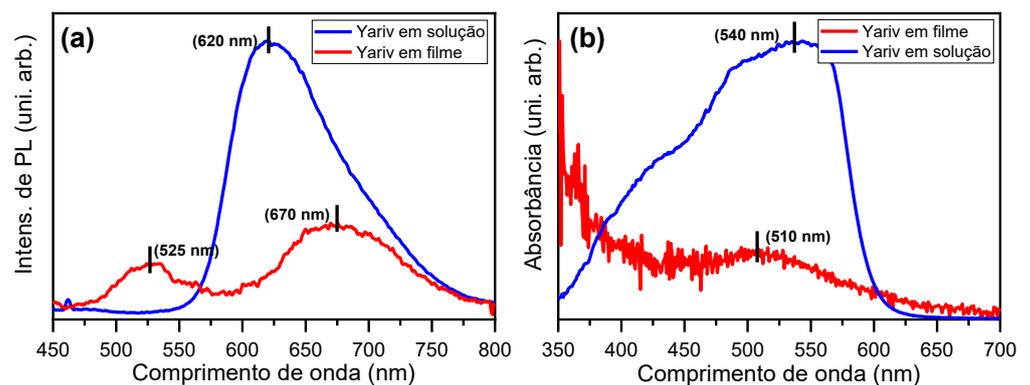


Fonte: próprio autor

Na Figura 3 são mostrados os espectros de absorção e PL das amostras com Yariv, em filme e em solução. Na Figura 3 (b) temos a espectroscopia de UV-Vis. A absorção começa a ser mais expressiva a partir de 400 nm para a solução e 450 para o filme, e vai até quase 600 nm, atingindo um pico em 510 nm para o filme e 540 nm para a solução.

Na Figura 3 (a) é mostrado o espectro de fotoluminescência, foram identificadas duas bandas de emissões, uma centrada em torno de 525 nm e outra centrada em torno de 670 nm. Para o Yariv em solução tem-se a emissão em uma única região com máximo em 620. O Yariv escolhido como material aceitador pela sua absorção e baixa emissão em relação ao **F8BT**, para as medidas de PL dos filmes de Yariv, foi utilizado apenas um filtro de densidade neutra de 20% e potencial do laser para excitar a amostra foi de 58,1 mW.

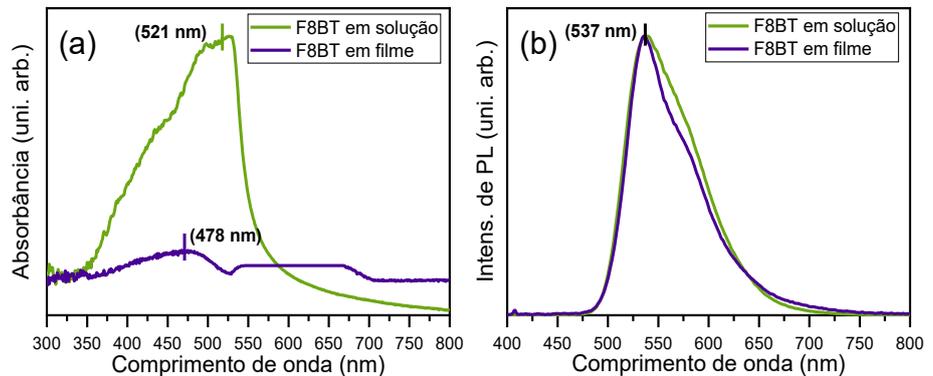
Figura 3 - Em (a) espectro de PL das amostras de Yariv e em (b) espectro de absorção das amostras de Yariv 0,5 mg/mL (em filme e em solução).



Fonte: próprio autor

Pôde-se observar, pelos resultados obtidos das amostras de **F8BT** em solução, uma absorção maior. Na Figura 4 são apresentados os espectros de absorção UV-Vis e PL do **F8BT**, na Figura 4 (a) a solução apresentou mais absorção da luz do que em filme, com máximo em 521 nm e o filme em 478 nm. Na Figura 4 (b) o espectro de PL da solução e do filme foi semelhante. Para as medidas de PL foi utilizado dois filtros de densidade neutra de 10% cada, com uma potência final na amostra de 4,9 mW.

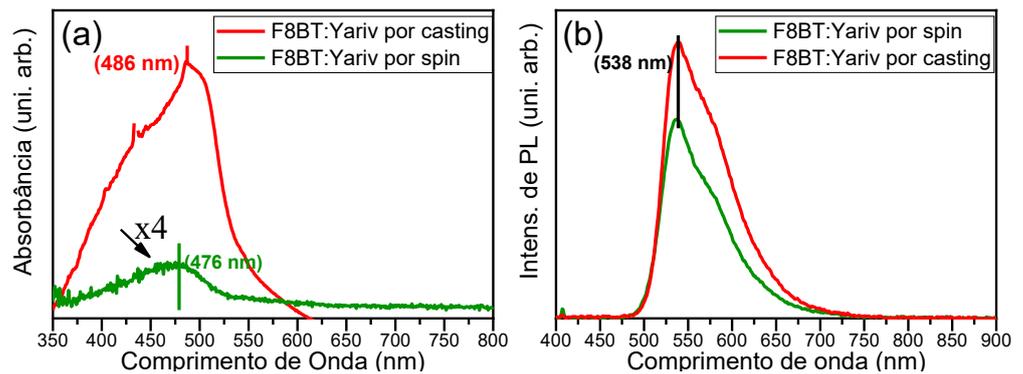
Figura 4 - Em (a) espectro de absorção do **F8BT**, e em (b) espectro de PL.



Fonte: próprio autor

Foram feitos filmes com a mistura das soluções de Yariv e **F8BT**. Na Figura 5 (a) é exposto que o filme por *spin* apresenta menor absorção da luz, em relação ao filme por *casting*, isto é esperado pois o filme por *casting* é mais espesso, percebe-se que a mistura **F8BT**:Yariv na proporção 1:3 é baixa para sua preparação por *spin*. Na Figura 5 (b) apresenta o filme por *casting* com a banda de emissão mais larga.

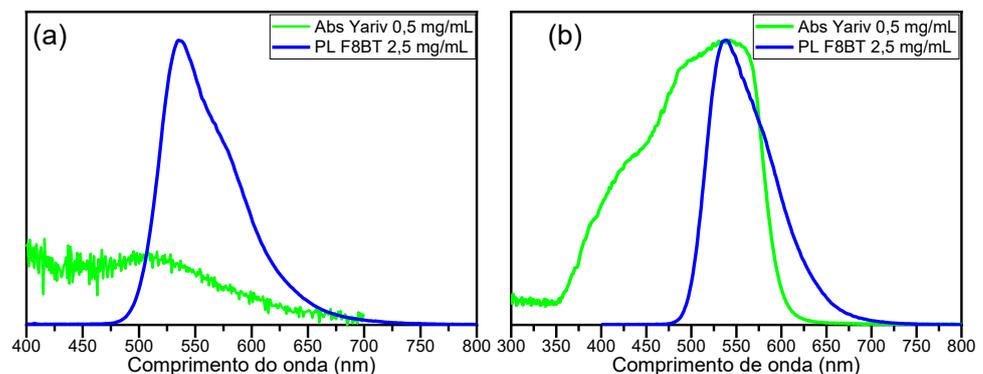
Figura 5 - Em (a) espectro de absorção do **F8BT**:Yariv e em (b) espectro de PL.



Fonte: próprio autor

Na Figura 6 é mostrado o espectro de PL e absorção dos materiais. Quando os elétrons do doador e aceitador são excitados existe uma interação coletiva em ressonância com o campo elétrico da luz e pela sobreposição entre o PL do doador e absorção do aceitador, como pode ser observado na Figura 6 (b), esta é uma das condições para que ocorra a transferência de energia entre os materiais.

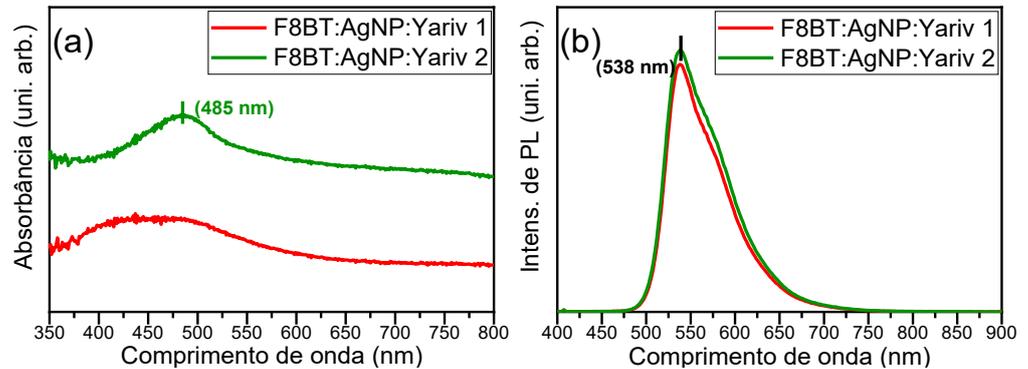
Figura 6 – Espectro de PL do doador e absorção do aceitador, em (a) solução, e (b) filme.



Fonte: próprio autor

Por fim, foram produzidos dois filmes, da mesma solução, em Figura 7 (a) percebe-se que o filme 2 possui uma região de absorção mais estreita e o filme 1, preparado com a mesma quantidade de material, não possui uma região centrada em um pico, mas possui uma área de maior absorção com máximo em 538 nm.

Figura 7 - Em (a) espectro de absorbância em em (b) espectro de fotoluminescência dos filmes contendo **F8BT:AgNP:Yariv** em proporção 1:3:3.



Fonte: próprio autor

Pelo espectro de PL nota-se que é preciso diminuir a quantidade de **F8BT** para 5 a 10% da quantidade de Yariv, pois mesmo com o Yariv absorvendo na região de emissão do **F8BT** não é possível notar a emissão do Yariv. Quanto a emissão dos filmes, percebemos na Figura 7 (b) que os dois se apresentaram com muita semelhança e com máximos centrados no mesmo máximo, em 538 nm.

CONCLUSÕES

Foi realizado a caracterização espectroscópica dos filmes e soluções de **F8BT**, Yariv e das AgNP. Observou que a intensidade de emissão máxima do conjunto nanopartícula/polímero, é próxima de 540 nm.

Quando os elétrons são excitados eles saem do estado fundamental e vão para um estado excitado criando um par elétron-buraco. Idealmente, todos os éxcitons fotoexcitados devem chegar a um local de dissociação. Como esse local pode estar na outra extremidade do semiconductor, seu comprimento de difusão deve ser pelo menos igual à espessura da camada (para absorção suficiente); caso contrário, ele será recombinado sem contribuir com taxas para a fotocorrente (NUNZI, 2002)

Se comparados os espectros de absorção e PL dos filmes de **F8BT:Yariv** observa-se uma diferença no espectro de emissão, o material aceitador deixa de ter duas bandas de emissões e possui uma única banda centrada em 538 nm. Pela Figura 7 (b), percebe-se que a presença de um material doador e aceitador em conjunto, com as AgNP, intensifica a região de dissociação dos éxcitons.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva, pelo ensinamento e consideração durante o programa. À Fundação Araucária, ao LABMULT-LD, e ao laboratório multiusuário LARX da Universidade Estadual de Londrina. Ao José Duo e Jadi Braçaroto pelo auxílio e orientação durante os trabalhos.

REFERÊNCIAS

BEZERRA, André Vinícius Andrade. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade biocida de nanopartículas de prata em filmes de poliestireno.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 93p. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

NUNZI, Jean Michel. *Organic photovoltaic materials and devices*. *C. R. Physique* 3, nº 4 (2002): 523-542. Disponível em:
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S163107050201335X?token=546332535926A15E787090FF31CF6E65F7DB2E7A9DCEF7332273AE6AF7D7691201296F053EA0806EECD24CA7C837070D> Acesso em: 08 mai. 2020.

RODRIGUES, Ariano de Giovanni; GALZERANI, José Claudio. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades.** Revista Brasileira do Ensino da Física [online]. 2012, vol.34, n.4, pp.1-9. Disponível em:
https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172012000400009&lng=pt&tlng=pt Acesso em: 03 jun. 2020.

TOMA, Henrique Eisi; SILVA, Delmárcio Gomes da; CONDOMITTI, Ulisses. **Nanotecnologia experimental.** São Paulo: Blucher, 2016.