

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

RODRIGO ONO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOFIOS DE  
PRATA PELO MÉTODO POLIOL**

LONDRINA

2022

RODRIGO ONO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOFIOS DE PRATA PELO MÉTODO POLIOL**

**INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS UPON SILVER NANOWIRES POLYOL SYNTHESIS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava.

LONDRINA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.



RODRIGO ONO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE NANOFIOS DE PRATA PRODUZIDOS PELO MÉTODO POLIOL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 15 de Agosto de 2022

Dr. Carlos Eduardo Cava, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Felipe De Almeida La Porta, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Ramon Raudel Pena Garcia, Doutorado - Universidade Federal Rural de Pernambuco (Ufrpe)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 15/08/2022.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Mario e Elisabete e o meu irmão Vitor, pelo incentivo e apoio durante toda a minha vida.

À minha namorada Mariele pelo amor incondicional e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu professor orientador Carlos Eduardo Cava pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo.

Aos técnicos Talita, Yasmin, Vinicius e Jaqueline pela amizade e auxílio nas caracterizações dos meus materiais.

A professora Silvia Midori Higa pela confiança e oportunidade de realizar o estágio em docência.

A todos os professores do PPGCEM, pelo suporte e conhecimento dado a mim durante todo o percurso do mestrado.

Muito obrigado!

## RESUMO

ONO, R. Influência dos parâmetros de síntese de nanofios de prata pelo método poliol. Defesa (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Londrina, 2022.

Nas últimas décadas, os nanofios de prata ganharam destaque na comunidade científica e na indústria devido suas propriedades únicas e aplicações em vários campos de dispositivos eletrônicos. Estudos recentes, mostraram que dispositivos constituídos por nanofios de prata apresentam transparência, condutividade e conformidade equivalentes ou até mesmo maiores que materiais condutores tradicionais. Neste trabalho investigamos a influência dos parâmetros: sal estabilizante, razão molar PVP/AgNO<sub>3</sub>, massa molecular do PVP assim como suas misturas na morfologia dos nanofios de prata sintetizados pelo método poliol. Os resultados mostraram que é possível se obter nanofios de prata uniformes com diâmetros médios de  $30 \pm 5$  nm e altas razões de aspecto a partir da utilização do NaBr como sal estabilizante e misturas de PVPs de massas moleculares diferentes.

Palavras-chave: Nanofios de prata, método poliol, brometo de sódio, cloreto de sódio.

## **ABSTRACT**

ONO, R. Influence of synthesis parameters upon silver nanowires polyol synthesis. Master Thesis- Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal Technological University of Paraná (UTFPR). Londrina, 2022.

During the last decades, silver nanowires have gained increasing prominence in the scientific community and industry due to their unique properties and promising applications in various fields of electronic devices. Recent studies have shown that devices made of silver nanowire networks have transparency, conductivity and compliance equivalent to or even greater than traditional conductive materials. In this work we investigated the influence of stabilizing salt, molar ratio PVP/AgNO<sub>3</sub>, molecular mass of PVP as well as their mixtures on the morphology of silver nanowires synthesized by the polyol method. The results showed that it is possible to obtain uniform silver nanowires with average diameters of  $30 \pm 5$  nm and high aspect ratios using NaBr as a stabilizing salt and mixtures of PVPs of different molecular weights.

Keywords: Silver nanowires, polyol method, sodium bromide, sodium chloride.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 25 kX de nanofios de prata produzidos pelo método poliol. .... 17
- Figura 2 - Esquema representativo do início do crescimento dos nanofios de prata a partir de um MTP decaédrico. .... 20
- Figura 3 - Estrutura montada para síntese de nanofios de prata pelo método poliol, sendo a) balão de fundo redondo de 50 mL, b) banho de óleo, c) placa aquecedora e agitador, d) controlador de temperatura e e) bomba de seringa. .... 25
- Figura 4 - Espectro de absorção de UV-vis da síntese K (PVP 40/360 (25/75), razão molar 5,5, NaBr), com a banda de absorção e ombro característicos apresentados por nanofios de prata dispersos em etanol..... 30
- Figura 5 - Espectros de absorção, obtidas através da espectroscopia de absorção das sínteses A a J Com linhas pontilhadas em azul e vermelho representando o comprimento de onda em 350 e 375 nm respectivamente..... 31
- Figura 6 - Espectros de absorção, obtidas através da espectroscopia de absorção das sínteses K a T Com linhas pontilhadas em azul e vermelho representando o comprimento de onda em 350 e 375 nm respectivamente..... 32
- Figura 7 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método poliol com magnificação de 25 kX..... 34
- Figura 8 - Diâmetro médio das estruturas de prata sintetizadas pelo método poliol. 35
- Figura 9 - Comprimento médio das estruturas de prata sintetizadas pelo método poliol. .... 36
- Figura 10 - Razão de aspecto calculado das estruturas de prata sintetizadas pelo método poliol..... 37

Figura 11 - Imagens de MEV obtidas das sínteses após a etapa de purificação por: A) Centrifugação, B) Decantação + Filtração a vácuo + Ultrassom e C) Decantação + Filtração a vácuo + Vortex.....39

Figura 12 - Imagens obtidas de MEV e espectro de UV-vis das sínteses com os parâmetros de síntese idênticos apenas modificando o sal estabilizante utilizado, onde: A) síntese F (PVP 360.000 g/mol, razão molar 5,5, NaCl) e B) síntese H (PVP 360.000 g/mol, razão molar 5,5, NaBr). .....40

Figura 13 - Gráfico do efeito da razão molar PVP/AgNO<sub>3</sub> nos diâmetros médios dos nanofios de prata sintetizados pelo método poliol com NaBr e PVP 360.000 g/mol (azul) e PVP 1.300.000 g/mol (vermelho) com suas respectivas micrografias e barra de erros. ....41

Figura 14 - Gráfico do efeito da massa molecular do PVP nos diâmetros médios dos nanofios de prata sintetizados pelo método poliol com NaBr e razões molares PVP/AgNO<sub>3</sub> 5,5 (vermelho) e 7,5 (azul) com suas respectivas micrografias e barra de erros. ....43

Figura 15 - Gráfico do efeito das misturas de PVPs de 40.000 e 360.000 g/mol nos diâmetros médios dos nanofios de prata sintetizados pelo método poliol com NaBr e razões molares PVP/AgNO<sub>3</sub> 5,5 (vermelho) e 7,5 (azul) com suas respectivas barras de erro.....44



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados para as sínteses de nanofios de prata pelo método poliol.....	23
Tabela 2 - Parâmetros de síntese utilizado para cada uma das sínteses realizadas pelo método poliol. ....	24
Tabela 3 - Características de todas as estruturas formadas nas sínteses pelo método poliol.....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS

FTO – óxido de estanho dopado com flúor

ITO – óxido de índio-estanho do inglês *indium tin oxide*

Labmult-LD – Laboratório multiusuário campus Londrina

LMEM - laboratório de microscopia eletrônica de microanálise

LEDs – diodos emissores de luz do inglês *light emitting diodes*

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MTPs - partículas multi-macladas do inglês *Multiply twinned particles*

PTFE -politetrafluoroetileno

PVP – polivinilpirrolidona

UEL – Universidade estadual de londrina

UV-vis – Espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível

## LISTA DE SIGLAS

Ag – Prata

AgNO<sub>3</sub> – Nitrato de prata

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>n</sub> – Polivinilpirrolidona

d – Diâmetro

k – Quilo fator multiplicador de 10<sup>3</sup>

L – Comprimento

M – Concentração molar em mol/L

mL – Mililitro

mol – unidade de quantidade de matéria

NaBr - Brometo de sódio

NaCl – Cloreto de sódio

rpm – rotações por minuto

μL – microlitro

Ω - Ohm, unidade de medida de resistência elétrica

□ - Área relacionada à resistência de folha

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1 OBJETIVO GERAL .....	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2. REFERENCIAL TEÓRICO .....	16
2.1 NANOFIOS DE PRATA .....	16
2.2 MÉTODO POLIOL .....	18
2.3 SÍNTESE HIDROTERMAL .....	20
2.4 REDUÇÃO ULTRASSÔNICA.....	20
2.5 FOTORREDUÇÃO .....	21
2.6 APLICAÇÕES .....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 MATERIAIS .....	23
3.2 MÉTODOS.....	23
3.2.1 Síntese de nanofios de prata .....	23
3.2.2 Purificação .....	25
3.2.2.1 Centrifugação .....	26
3.2.3 Caracterização .....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NANOFIOS DE PRATA .....	29
4.2 ESTUDO MORFOLÓGICO DOS NANOFIOS DE PRATA .....	33
4.3 ROTA DE PURIFICAÇÃO .....	38
4.4 EFEITO DO SAL.....	39
4.5 EFEITO DA RAZÃO MOLAR PVP/AgNO <sub>3</sub> .....	40
4.6 EFEITO DA MASSA MOLECULAR DO PVP .....	41
4.7 EFEITO DA MISTURA DE PVPs.....	43

5. CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS.....	47

## 1. INTRODUÇÃO

Os eletrodos transparentes e flexíveis possuem um papel fundamental para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de nova geração. Estes dispositivos podem ser aplicados como componentes condutores nas mais diversas áreas da optoeletrônica, armazenamento de energia, células solares e sensores. Atualmente, o material mais utilizado em eletrodos transparentes é o óxido de índio-estanho (ITO) [1 – 5].

Isso se deve a sua baixa resistividade elétrica ( $<100 \Omega/\square$ ) e sua elevada transmitância ( $>80\%$ ) no espectro visível (400 – 750 nm). Entretanto, seu elevado custo de produção e sua rigidez mecânica intrínseca limitam sua aplicação em dispositivos eletrônicos flexíveis. Assim, diversos filmes condutores e flexíveis como malhas de metal, nanotubos de carbono, grafeno e nanofios metálicos têm sido estudados e fabricados como alternativas para substituir o ITO [5 – 9].

Ao longo das últimas décadas, nanoestruturas unidimensionais como nanofios têm sido investigados intensivamente pela comunidade científica e pela indústria devido suas propriedades ópticas e elétricas únicas. A prata, por ser o metal que possui a maior condutividade elétrica e térmica, é um dos materiais mais promissores para uso na forma de nanofios metálicos, apresentando grande potencial para produção de dispositivos que exijam transparência e condutividade elétrica, como em cristais fotônicos, nanosensores biológicos e eletrodos flexíveis transparentes [9 – 11].

Pesquisadores desenvolveram diversas rotas de síntese para nanofios nos últimos trinta anos, sendo as principais rotas de síntese: hidrotermal, redução ultrassônica, fotorredução e o método poliol. Dentre os métodos de síntese, o método poliol é considerado o mais ideal e o mais utilizado, devido ao baixo custo, sua alta eficiência e possibilidade de produção em grandes escalas [9, 12 – 14].

No desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e eletrodos transparentes de alto rendimento, é de extrema relevância que os nanofios de prata apresentem alta razão de aspecto (razão entre comprimento e diâmetro), cobrindo assim uma área superficial maior com uma quantidade menor de material, portanto possuem menor resistividade e maior transmitância [9, 15].

Desta forma, este projeto visa sintetizar nanofios a partir do método poliol, por meio da utilização de diferentes parâmetros e reagentes, a fim de obter nanofios de

prata de alta razão de aspecto para possível aplicação em eletrodos transparentes e flexíveis.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência dos parâmetros de síntese sobre as propriedades ópticas e morfológicas dos nanofios de prata sintetizados pelo método poliol.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Obter nanofios de prata a partir do método poliol utilizando diferentes parâmetros de síntese.
- ❖ Caracterizar as propriedades ópticas e morfológicas dos nanofios obtidos;
- ❖ Avaliar o conjunto de parâmetros de síntese que apresentaram nanofios de prata com alta razão de aspecto e baixo custo de produção, para possível aplicação em eletrodos transparentes e flexíveis.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 NANOFIOS DE PRATA

A nanotecnologia é definida como o desenvolvimento e uso de sistemas, dispositivos e materiais funcionais que se encontram na escala nanométrica. Materiais na nanoescala possuem propriedades únicas quando comparadas aos materiais em *bulk*. Essas novas propriedades permitiram que os nanomateriais encontrassem novas aplicações em diversas áreas [16].

A transição de partículas da microescala para a nanoescala leva a mudanças essenciais nas características físicas e químicas. Isso se deve aos efeitos quânticos, que ficam mais evidentes nessas dimensões, e aos efeitos de superfície, pelo aumento da proporção entre sua área e seu volume [17, 18].

A mecânica quântica é ramo da física que investiga o comportamento dos átomos e dos elétrons na matéria. Dimensões nanométricas se aproximam do tamanho que potencializa o comportamento dos elétrons como ondas. Para materiais com um número pequeno de átomos, o comportamento dos elétrons é bem definido para determinados valores de frequências [19]. Estas limitações sobre o movimento dos elétrons, conhecida como confinamento quântico, tem efeito direto sobre diferentes propriedades físicas desses materiais, como por exemplo, o aumento da condutividade elétrica em nanofios de prata [19].

Nanomateriais podem ser produzidos por duas abordagens diferentes. A primeira abordagem é a *top-down*. Neste método parte-se de um material *bulk* para se obter nanoestruturas, do macro para o nano. Entretanto o problema deste método reside nas imperfeições de superfície dos nanomateriais obtidos por meio desse processo [20].

A segunda abordagem é *bottom-up*. Esta abordagem consiste basicamente na formação de nanoestruturas átomo a átomo ou molécula à molécula. Os materiais nanoestruturados são divididos em quatro grupos de acordo com sua dimensionalidade. Estes são: zero-dimensionais (0D) pontos quânticos, unidimensionais (1D) nanofios, bidimensionais (2D) filmes finos e tridimensionais (3D) nanopartículas [20].

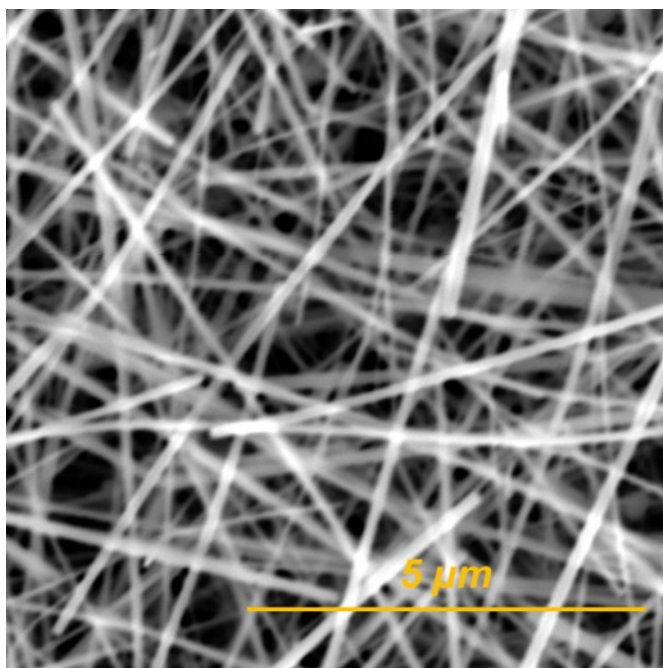
A abordagem *bottom up* é a utilizada para a síntese de nanofios. A partir da classificação mencionada anteriormente, é possível caracterizar os nanofios como



nanomateriais unidimensionais, cujo diâmetro é geralmente inferior a 100 nm. Eles têm comprimentos de escala de micrão, o que torna sua razão de aspecto é muito alta [20].

Já os nanofios de prata têm recebido muita atenção especialmente na última década devido às propriedades únicas da prata *bulk*, como a maior condutividade elétrica entre outros metais, e maior condutividade entre todos os tipos de materiais. Assim, possuem propriedades elétricas e ópticas únicas, além de suas propriedades herdadas do material em *bulk* [12, 21]. Na Figura 1 é possível visualizar uma estrutura típica de nanofios de prata de tamanho nanométrico e comprimento micrométrico sintetizados pelo método poliol.

Figura 1 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 25 kX de nanofios de prata produzidos pelo método poliol.



**Fonte:** Autoria própria.

Em resumo, os nanofios de prata são estruturas com diâmetros que giram em torno de 10-200 nm, e comprimentos de 5-100  $\mu\text{m}$ , sendo que essas dimensões variam conforme o método de síntese utilizado, assim como os parâmetros utilizados. A seguir serão abordados alguns métodos usuais, para fins de comparação com o método poliol, utilizado neste trabalho.

## 2.2 MÉTODO POLIOL

O método poliol foi primeiramente descrito como uma metodologia promissora para a síntese de partículas coloidais de metais facilmente redutíveis como o ouro, cobre e a prata, por meio da redução de sais metálicos utilizando-se de um poliol [22 – 24].

Fievet et. al. foi o primeiro a demonstrar as vantagens da utilização do método poliol para a síntese de nanoestruturas metálicas. Esse método apresenta diversas vantagens em relação as demais (hidrotermal, redução ultrassônica, fotorredução, entre outros), onde possui um ótimo custo-benefício produção em massa para uso industrial e bom rendimento com melhor controle sobre as dimensões [25, 26].

Nanomateriais de prata podem ser obtidos em várias formas e tamanhos com grande controle de suas dimensões utilizando o método poliol através do controle de parâmetros, como como concentração do precursor, agente protetor, agente redutor, tipo de solvente, temperatura e tempo de reação [27, 28].

Essas nanoestruturas são obtidas principalmente através do crescimento anisotrópico das partículas, onde nem todas as dimensões do nanomaterial crescem na mesma proporção. Nanobastões e nanofios de prata são exemplos típicos de crescimento anisotrópico de nanopartículas em uma direção. Para a síntese de nanofios de prata em larga escala, o método do poliol utiliza nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como precursor para a síntese, polivinilpirrolidona (PVP) como agente de cobertura/surfactante polimérico e o etilenoglicol (EG) como agente redutor e solvente [29].

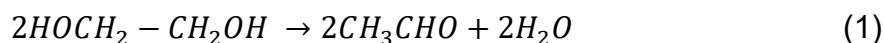
A primeira síntese de nanofios de prata pelo método poliol utilizando EG foi realizado pelo grupo de Xia et al[30]. em 2002. Onde foi possível obter nanofios bicristalinos de comprimento de 50  $\mu\text{m}$  e razão de aspecto de próximos a 1000. Essa síntese consistia na utilização nanopartículas de platina (Pt) como sementes para o crescimento de nanofios de prata devido à sua estrutura cristalina, parâmetros de rede e condições de redução semelhantes [30].

Foi proposto que os íons de prata iniciavam a nucleação e o crescimento unidirecional ocorria sob atuação do PVP como surfactante, enquanto as sementes de Pt sementes não utilizadas se separavam, pois seu tamanho é muito pequeno. Como este método não era economicamente rentável, devido ao uso de sementes de platina, o mesmo grupo utilizou um processo de self-seeding (auto-semeadura), onde

mostram que em condições controladas como taxa de injeção, agitação magnética contínua e razão molar PVP/AgNO<sub>3</sub> otimizada, o AgNO<sub>3</sub> pode ser reduzido para formar nanocristais de Ag. Esses nanocristais crescem para formar nanofios de prata com o mesmo tamanho e proporção sem a semente de Pt [31, 32].

A síntese ocorre de forma integral em uma única solução e passa pelas seguintes etapas: dissolução do composto metálico no poliol; redução do metal; nucleação e crescimento [26].

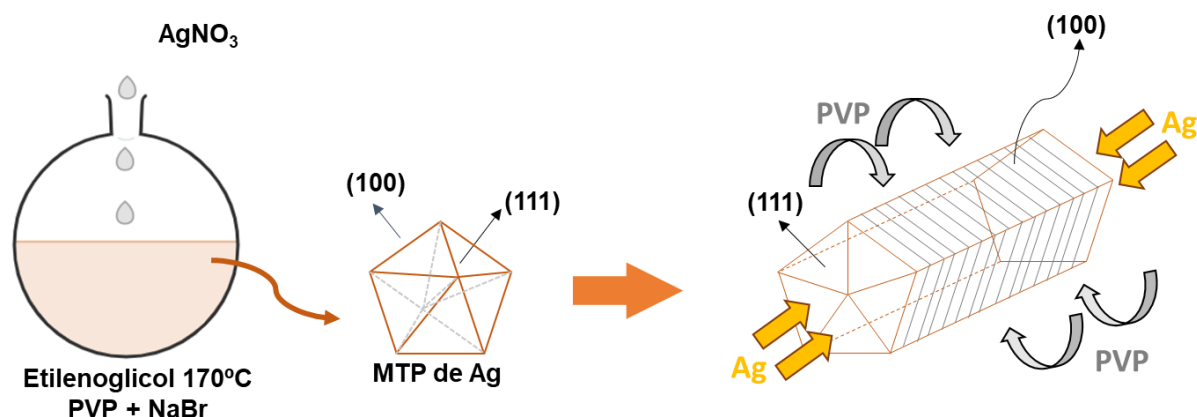
Este método consiste na redução de um sal inorgânico por um poliol a elevadas temperaturas juntamente com um surfactante, para prevenir a aglomeração de partículas coloidais, podendo ser descrita, para nanofios de prata, pelas seguintes reações químicas [33, 34]:



O etilenoglicol, quando submetido a temperaturas acima de 150°C, é oxidado e convertido em um aldeído (Equação 1). Essa conversão é essencial, pois o aldeído formado é responsável por reduzir os íons Ag<sup>+</sup> para átomos de Ag (Equação 2) [33].

Em seguida, os átomos de Ag começam a se aglomerar e formar partículas multi-macladas (*Multiply twinned particles – MTPs*), e, com o seu crescimento, a formação de nanofios. A polivinilpirrolidona (PVP) possui uma interação mais forte com átomos presentes nas facetas (100) do que nas facetas (111) dos MTPs formados, deste modo faz com que ocorra um crescimento anisotrópico em uma direção específica pelo processo de amadurecimento de Ostwald [35], que consiste no crescimento de partículas maiores em detrimento de partículas menores, que são mais solúveis. A Figura 2 apresenta como este crescimento ocorre para os nanofios de prata. A evolução deste processo permite que os nanobastões atinjam comprimento suficiente para serem classificados como nanofios[36].

Figura 2 - Esquema representativo do início do crescimento dos nanofios de prata a partir de um MTP decaédrico.



Fonte: Autoria própria

### 2.3 SÍNTESE HIDROTHERMAL

A síntese hidrotérmal consiste na solubilização de substância inorgânicas em água a elevadas temperaturas e pressões, o que leva à formação de nanomateriais a partir da dissolução de um precursor metálico em água. Essa síntese ocorre em uma autoclave a temperaturas e pressões controladas. Os parâmetros mais importantes neste processo são o tempo de reação e o pH [37].

Há também a síntese chamada de solvotérmal, a qual é bastante similar à síntese hidrotérmal, tendo como principal diferença o uso de solventes orgânicos na reação química para a produção dos nanofios [37].

São diversas as formas de se produzir nanofios a partir da síntese hidrotérmal. Algumas rotas descritas na literatura são por meio do controle e variação dos principais parâmetros de processo (pH, temperatura, pressão, entre outros) e redução de uma solução aquosa de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) pelo uso de um composto capaz de reduzi-lo, como, por exemplo, através do citrato de sódio, assim gerando nanofios comprimentos de até  $6\ \mu\text{m}$  e com diâmetros diâmetro médio de  $53 \pm 4\ \text{nm}$  [38].

### 2.4 REDUÇÃO ULTRASSÔNICA

A síntese por redução ultrassônica, como o próprio nome sugere, utiliza ondas ultrassônicas para gerar altas pressões no meio reacional, criando ondas de choque e fenômenos micro fluidicos que acarretam a forte colisão e agregação de átomos,

formando gradualmente os nanofios. Este método a partir da cavitação acústica, acelera e controla a reação química, ou seja, as ondas ultrassônicas interagem com os íons  $\text{Ag}^+$ , cuja energia e frequência característica desempenharão o papel da temperatura de decomposição, dispersão e cisalhamento no processo de preparação. Devido ao uso dessas ondas, este método consegue sintetizar nanofios de forma rápida e em grandes quantidades [39].

Essa metodologia é raramente utilizada na síntese de nanofios de prata, fato perceptível pelo número reduzido de produções científicas nessa temática. Embora sustente-se que é uma das principais rotas, não foram encontrados resultados robustos que corroborem essa presunção. Isso compromete a comparação com o método poliol.

## 2.5 FOTORREDUÇÃO

A síntese por fotorredução consiste na redução de uma solução metálica, em locais pré-definidos, por um feixe de fótons provenientes de um laser. Esses locais pré-definidos geralmente são substratos de óxido metálicos como o óxido anódico de alumínio. Este material possui uma elevada porosidade. A solução metálica é vertida sobre esse substrato e se infiltra nos poros, e, a partir de um feixe de fótons, a solução metálica é reduzida para a formação de nanofios. Após a sua síntese, o substrato passa por um processo chamado *etching*, em que é degradado para liberar os nanofios de seus poros [40].

Este processo depende de certos fatores para o seu controle, tais como comprimento de onda do feixe de luz, concentração da solução metálica, tempo de deposição e os dos reagentes utilizados. As dimensões finais dos nanofios formados estão restritos aos diâmetros dos poros presentes no substrato utilizado

Embora alguns autores entendam que o método é vantajoso pela possibilidade de se obter nanofios com diâmetros controlados de acordo com os diâmetros dos poros dos substratos, as desvantagens são mais numerosas [40].

Em primeiro lugar a remoção de substrato pode acarretar danificação nos nanofios. Também o método tem baixo rendimento o que inviabiliza sua aplicação industrial [12].

## 2.6 APLICAÇÕES

Os condutores transparentes são componentes indispensáveis em dispositivos optoeletrônicos como displays, diodos emissores de luz (LEDs) e células solares. Além da baixa resistência de folha e a alta transparência necessária para condutores transparentes convencionais, os dispositivos optoeletrônicos flexíveis emergentes também exigem uma excelente flexibilidade desses dispositivos de nova geração [41, 42].

Atualmente, grande parte dos condutores transparentes são fabricados a partir de óxidos condutores transparentes como o óxido de índio-estanho (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Isso se deve a sua alta condutividade e excepcional transparência. Embora esses materiais apresentem um bom desempenho, há uma preocupação em relação à fragilidade de seus filmes, sua baixa abundância e a incapacidade de recozimento em altas temperaturas em substratos plásticos, limitando sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos flexíveis de nova geração [3].

Os eletrodos transparentes flexíveis de nanofios de prata tem sido uma das alternativas mais promissoras aos eletrodos de ITO, em razão de sua escalabilidade e reprodutibilidade de síntese, podendo ser facilmente dispersos em solventes e, portanto, compatíveis com processos de fabricação de baixo custo, grandes áreas e baseados em soluções [3, 42].

Este material pode ser depositado em diferentes substratos, formando eletrodos. Estes eletrodos de nanofios de prata apresentam alta condutividade elétrica e térmica, alta transparência óptica e alta flexibilidade. Com uma alta razão de aspecto, os eletrodos de nanofios de prata consomem menos matéria-prima do que o ITO enquanto alcançam propriedades optoeletrônicas semelhantes [3, 42].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais e métodos utilizados para alcançar os objetivos propostos nesse trabalho.

#### 3.1 MATERIAIS

Na Tabela 1 estão descritos os reagentes utilizados nas etapas de síntese e purificação de nanofios de prata, com suas fórmulas químicas, pureza e empresa fornecedora.

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados para as sínteses de nanofios de prata pelo método poliol.

Reagente	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,5%	Dinâmica
Nitrato de prata	$AgNO_3$	99,0%	Sigma Aldrich
Cloreto de sódio	$NaCl$	99,0%	Dinâmica
Álcool etílico	$C_2H_5OH$	99,5%	Synth
Acetona	$C_3H_6O$	99,5%	Synth
Glicerina	$C_3H_8O_3$	-	Synth
Brometo de sódio	$NaBr$	99,0%	Dinâmica
Polivinilpirrolidona (PVP $M_w = 40.000$ )	$(C_6H_9NO)_n$	-	Sigma Aldrich
Polivinilpirrolidona (PVP $M_w = 360.000$ )	$(C_6H_9NO)_n$	-	Sigma Aldrich
Polivinilpirrolidona (PVP $M_w = 1.300.000$ )	$(C_6H_9NO)_n$	-	Sigma Aldrich

$M_w$  = Massa molecular (g/mol)

**Fonte:** Autoria própria

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Síntese de nanofios de prata

Os nanofios de prata foram sintetizados a partir do método poliol com diversos parâmetros de síntese para avaliar o efeito dos mesmos sobre suas propriedades ópticas e morfológicas. Foram realizadas 20 sínteses, nas quais se variou o sal utilizado, a razão molar entre PVP/ $AgNO_3$ , massa molecular do PVP assim como algumas misturas.

Antes de realizar a síntese todos os reagentes sólidos ( $\text{AgNO}_3$ , PVP, NaBr e NaCl) foram solubilizados em etilenoglicol. A Tabela 2 apresenta a concentrações das soluções preparadas assim como os parâmetros de síntese utilizados, as quais estão nomeadas em ordem cronológica de execução de A a T.

Tabela 2 - Parâmetros de síntese utilizado para cada uma das sínteses realizadas pelo método poliol.

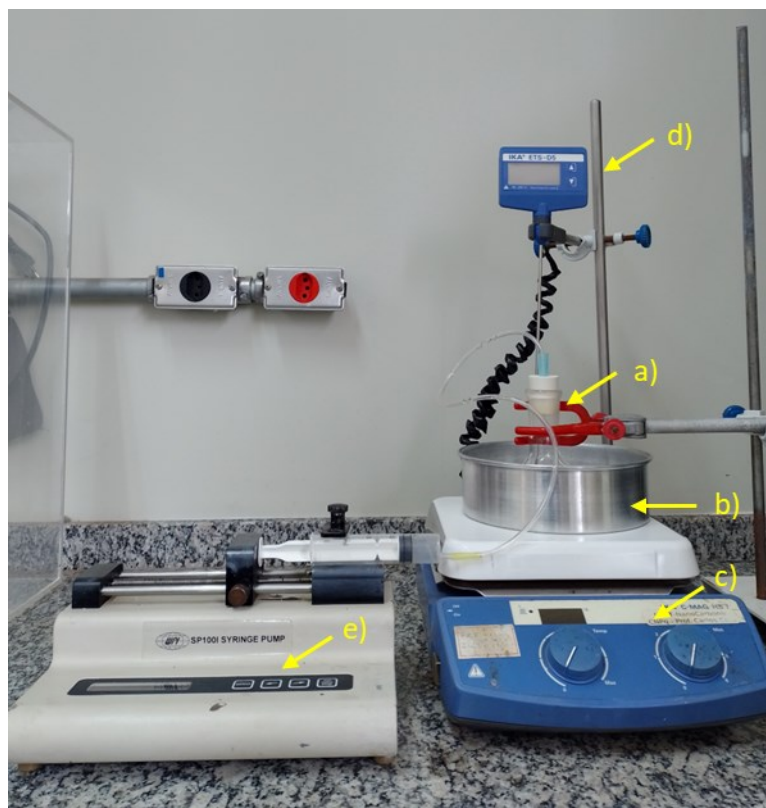
Síntese	Sal	Concentração molar do sal	Concentração molar do $\text{AgNO}_3$ mol/L	Concentração molar do PVP mol/L	Razão molar PVP/ $\text{AgNO}_3$	PVP	Misturas
A	NaCl	12 $\mu\text{M}$	0,12	0,12	2,0	360	-
C	NaCl	12 $\mu\text{M}$	0,12	0,15	2,5	360	-
C	NaCl	12 $\mu\text{M}$	0,12	0,18	3,0	360	-
D	NaCl	12 $\mu\text{M}$	0,12	0,21	3,5	360	-
E	NaCl	12 $\mu\text{M}$	0,12	0,24	4,0	360	-
F	NaCl	12 $\mu\text{M}$	0,12	0,33	5,5	360	-
G	NaBr	0,2 M	0,12	0,09	1,5	360	-
H	NaBr	0,2 M	0,12	0,33	5,5	360	-
I	NaBr	0,2 M	0,12	0,33	5,5	40	-
J	NaBr	0,2 M	0,12	0,33	5,5	40/360	50/50
K	NaBr	0,2 M	0,12	0,33	5,5	40/360	25/75
L	NaBr	0,2 M	0,12	0,33	5,5	40/360	75/25
M	NaBr	0,2 M	0,12	0,45	7,5	360	-
N	NaBr	0,2 M	0,12	0,45	7,5	40	-
O	NaBr	0,2 M	0,12	0,45	7,5	40/360	50/50
P	NaBr	0,2 M	0,12	0,45	7,5	40/360	25/75
Q	NaBr	0,2 M	0,12	0,45	7,5	40/360	75/25
R	NaBr	0,2 M	0,12	0,45	1,5	1300	-
S	NaBr	0,2 M	0,12	0,45	5,5	1300	-
T	NaBr	0,2 M	0,12	0,45	7,5	1300	-

Fonte: Autoria própria

As sínteses de nanofios foram realizadas em um balão de fundo redondo de 50 mL em banho de óleo (glicerina) a 170°C com o uso de um agitador magnético durante todo o processo. O controle de temperatura foi realizado por um termômetro controlador digital IKA ETS-D5. A adição controlada do  $\text{AgNO}_3$  foi realizada por uma bomba de seringa WRI SP 100I a uma taxa de 5 mL/h. A Figura 3 apresenta a estrutura montada para a realização das sínteses.



Figura 3 - Estrutura montada para síntese de nanofios de prata pelo método poliol, sendo a) balão de fundo redondo de 50 mL, b) banho de óleo, c) placa aquecedora e agitador, d) controlador de temperatura e e) bomba de seringa.



Fonte: Autoria própria

Primeiramente 10 mL da solução de PVP é adicionada ao balão de fundo redondo e lavado ao banho de óleo por uma hora. Em seguida, 50  $\mu$ L da solução de sal (NaBr ou NaCl) é adicionada. Após 15 min 5 mL de solução de  $\text{AgNO}_3$  começou a ser adicionada de forma controlada pela bomba de seringa até que a solução se esgotasse. Então deixou-se a solução reagir por 35 min.

Após o término da síntese, o balão foi retirado do banho de óleo para o resfriamento em banho de gelo, para cessar a reação por completo. Todas as sínteses foram transferidas para tubos Falcon e levadas para uma etapa de purificação para eliminar os subprodutos indesejáveis presentes.

### 3.2.2 Purificação

Durante a síntese dos nanofios de prata pelo método poliol nem toda a prata é consumida, assim a solução resultante é uma dispersão de nanofios e outras nanoestruturas de diferentes morfologias. Também está presente como subproduto o

PVP que permite o crescimento anisotrópico unidirecional e que permanece adsorvido na superfície dos nanofios.

Assim, é necessário realizar uma etapa de purificação para eliminar esses subprodutos que interferem tanto na condutividade quanto na transmitância final dos nanofios de prata sintetizados.

Nos tópicos a seguir serão descritas as rotas de purificação utilizadas para a remoção desses subprodutos para cada uma das sínteses.

### 3.2.2.1 Centrifugação

As sínteses de A a Q foram purificadas por 4 ciclos de centrifugação utilizando uma centrífuga de bancada refrigerada Thermo Scientific Heraeus Megafuge do laboratório multiusuário (Labmult-LD) a 6000 rpm por 10 min em temperatura ambiente. O primeiro ciclo foi realizado com acetona para ocorrer a precipitação dos nanofios de prata, uma vez que o PVP que se encontra adsorvido nos nanofios não é solúvel nesse solvente.

Depois do primeiro ciclo de purificação com a acetona o sobrenadante é removido com o auxílio de uma micropipeta e então 15 mL de álcool etílico é adicionado ao precipitado para realizar 3 ciclos de centrifugação com o álcool para remoção do PVP da superfície dos nanofios de prata.

### 3.2.2.2 Decantação + Filtração a vácuo + Ultrassom

Nesta rota de purificação as sínteses foram transferidas para um balão de fundo redondo de 250 mL, onde foi adicionado 5 partes de acetona para 1 de síntese para que ocorresse a decantação dos nanofios ao fundo do balão (repouso de 20 min), visto que PVP que se encontra adsorvido nos nanofios não é solúvel nesse solvente. Então o sobrenadante foi retirado e adicionado 50 mL de acetona para mais 2 etapas de decantação consecutivas para remoção da maior quantidade possível de subprodutos originados durante a síntese. Após a etapa de decantação e remoção do sobrenadante, adicionou-se álcool etílico para dispersão dos nanofios decantados.

Então essa dispersão filtrada a vácuo utilizando um filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,45 µm de abertura para a remoção de qualquer resíduo de subprodutos. Após esta etapa de filtração a vácuo os nanofios de prata

se encontram na superfície do filtro de PTFE, assim é necessário utilizar uma técnica para a dispersão dos nanofios em solução. Então, o filtro com os nanofios foi mergulhado em 20 mL de água deionizada e levada a 5 min de banho ultrassônico para que a dispersão dos nanofios ocorresse.

### 3.2.2.2 Decantação + Filtração a vácuo + Vórtex

Esta rota de purificação foi utilizada para as sínteses R, S e T. Este processo é muito similar ao processo descrito anteriormente, exceto o fato que ao invés de utilizar o banho ultrassônico para dispersão dos nanofios em solução foi utilizado um agitador Vortex por 2 min.

### 3.2.3 Caracterização

#### 3.2.3.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis)

A espectroscopia no UV-vis (190 – 1100 nm) é uma técnica na qual uma amostra é submetida a radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro, onde parte da radiação é absorvida ou transmitida pela amostra. O resultado da análise é apresentado na forma de espectro, no qual é possível realizar um estudo quantitativo ou qualitativo da amostra [43].

Após a etapa de purificação, todas as sínteses foram caracterizadas por um espectrofotômetro Biochorm – Libra do Labmult-LD, para a obtenção dos espectros UV-vis das amostras resultantes das sínteses. As análises foram feitas em cubetas de quartzo no modo varredura nos comprimentos de onda de 300 a 800 nm, onde se utilizou o álcool etílico como branco e diluiu-se 50 µL de síntese em 2 mL de álcool etílico para a obtenção dos espectros.

#### 3.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das ferramentas mais utilizada para a caracterização de nanomateriais. O MEV opera utilizando um feixe de elétrons

acelerado para atingir a superfície da amostra. Os elétrons espalhados da amostra são então coletados pelo detector para gerar imagens [44].

Neste trabalho, para a análise de MEV foram utilizados microscópios eletrônicos de varredura BAL-TEC SCD050 do laboratório de microscopia eletrônica de microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina (UEL) e TESCAN - VEGA do Labmult-LD. A tensão de aceleração utilizado foi de 25kV e a distância de trabalho foi entre 5 e 6 mm. As amostras foram depositadas por *casting* em lâminas de vidro (síntese de A a F) ou *stubs* de alumínio (síntese G a T). As amostras foram metalizadas com ouro e levadas para análise.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

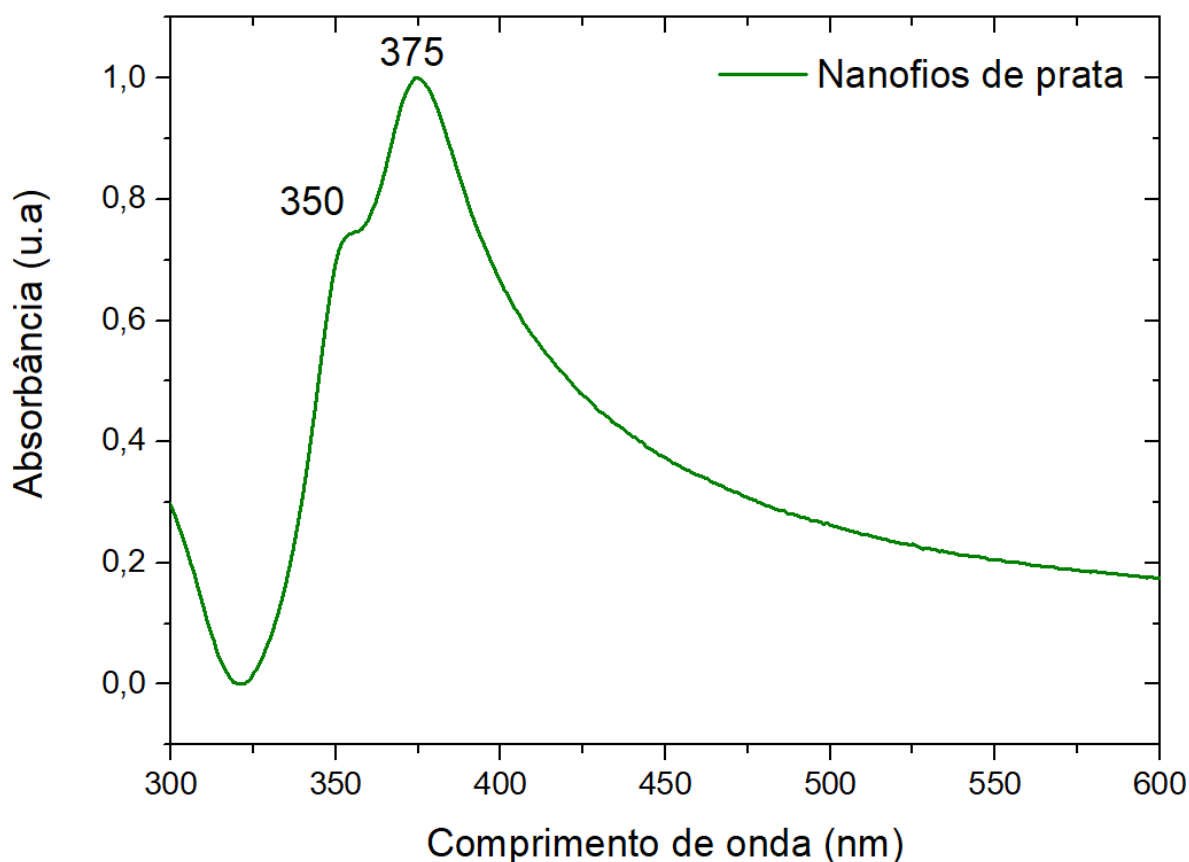
### 4.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS NANOFIOS DE PRATA

Nanopartículas de metais nobres apresentam propriedades ópticas únicas, que são atribuídas ao efeito plasmônico, que surge devido às interações entre a luz e os elétrons livres dentro das partículas. A radiação eletromagnética que atinge uma partícula de metal nobre com diâmetro menor que a luz que se aproxima pode fazer com que os elétrons condutores da nanopartícula se tornem polarizados, gerando assim uma separação de cargas e fazendo com que os elétrons oscilem. Além disso, a ressonância *plasmon* de superfície ocorre quando o comprimento de onda dessas oscilações coincide com o da luz incidente [12].

Os nanofios de prata apresentam uma banda de absorção de *plasmon* de superfície muito intensa na região do visível. A posição exata dessas bandas plasmônicas é extremamente sensível tanto ao tamanho e forma das partículas quanto às propriedades ópticas e eletrônicas do meio que envolve as partículas. Portanto, a espectroscopia UV-visível é frequentemente usada para caracterizar esse tipo de matéria [3].

A Figura 4 apresenta um espectro de absorção UV-vis característico de nanofios de prata, onde as absorções em 350 e 375 nm são atribuídas as bandas de ressonância de *plasmon*. O ombro de absorção em 350 nm é atribuído ao comprimento dos nanofios longos e a banda com máximo de absorção 375 nm é atribuído ao modo transversal de nanofios. Enquanto bandas com absorção próximos a 410 nm, que estão suprimidos, são associados ao *plasmon* de superfície de nanopartículas de prata [45].

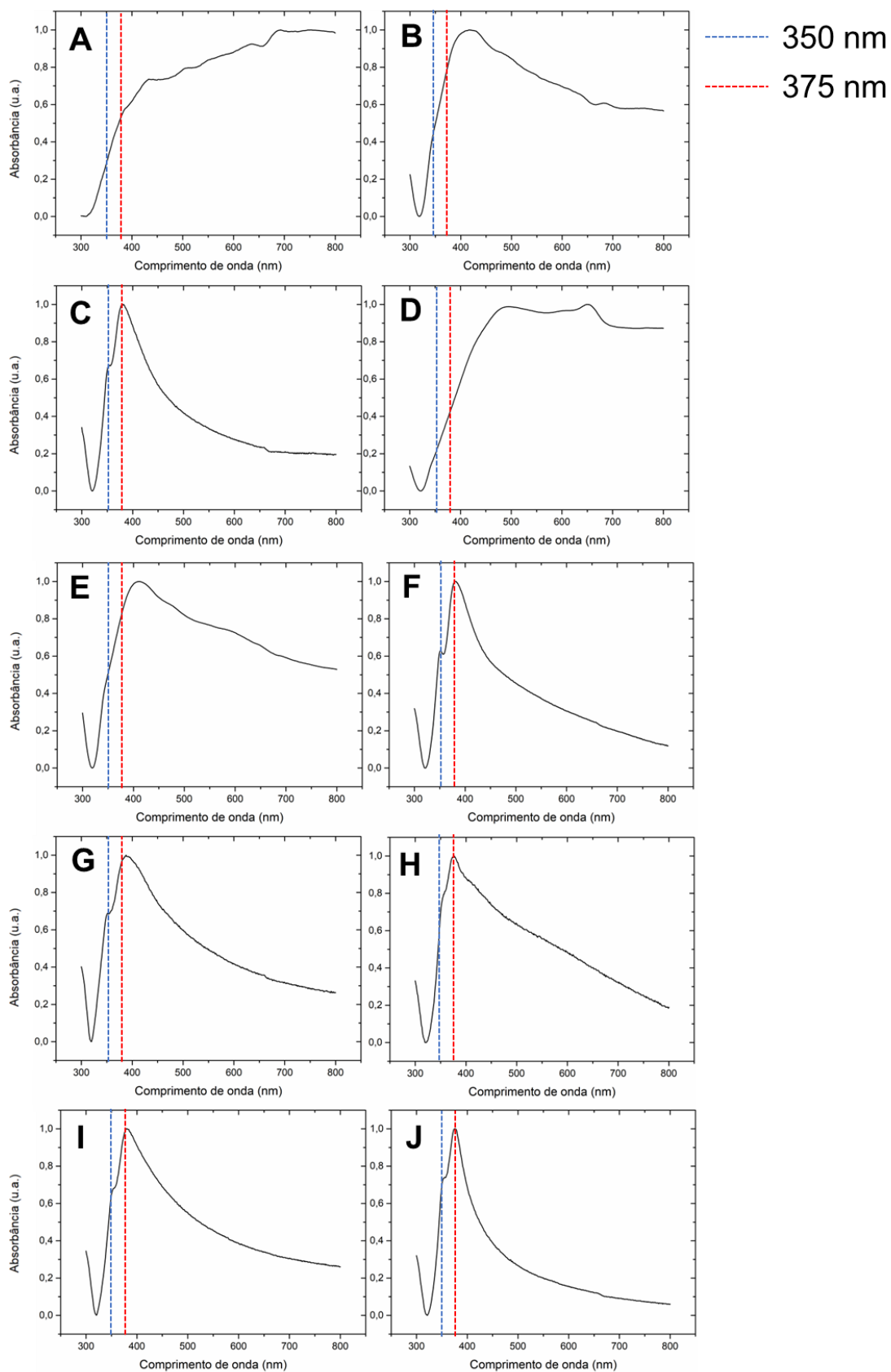
Figura 4 - Espectro de absorção de UV-vis da síntese K (PVP 40/360 (25/75), razão molar 5,5, NaBr), com a banda de absorção e ombro característicos apresentados por nanofios de prata dispersos em etanol



Fonte: Autoria própria

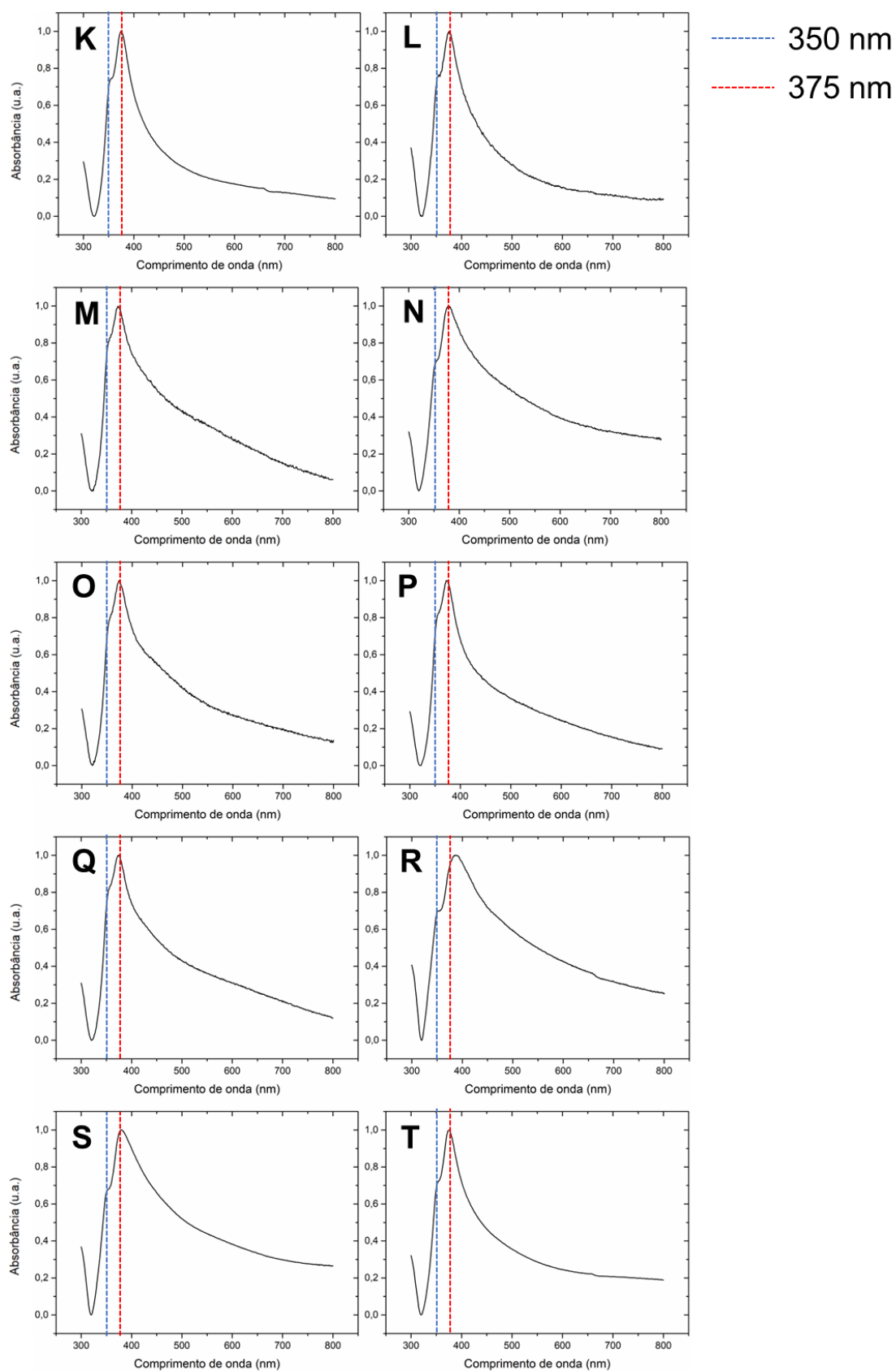
As Figuras 5 e 6 apresentam os espectros de absorbância de todas as sínteses realizadas pelo método poliol analisado logo após a etapa de purificação. As sínteses que apresentaram espectros de absorbância com as bandas com máximo de absorção 375 nm e um ombro em 350 nm característicos de nanofios de prata foram as sínteses C, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S e T que é um forte indicativo que ocorreu a formação de nanofios, visto que essas bandas estão diretamente ligadas tanto no tamanho das partículas formadas assim como a suas morfologias. As sínteses A, B, D e E por não apresentarem essas bandas características, é possível inferir que não houve a formação de nanofios de prata, mas sim alguma outra estrutura de prata, como será discutido na próxima seção.

Figura 5 - Espectros de absorção, obtidas através da espectroscopia de absorção das sínteses A a J. Com linhas pontilhadas em azul e vermelho representando o comprimento de onda em 350 e 375 nm respectivamente.



Fonte: Autoria própria

Figura 6 - Espectros de absorção, obtidas através da espectroscopia de absorção das sínteses K a T. Com linhas pontilhadas em azul e vermelho representando o comprimento de onda em 350 e 375 nm respectivamente.



Fonte: Autoria própria



## 4.2 ESTUDO MORFOLÓGICO DOS NANOFIOS DE PRATA

Nanofios de prata foram sintetizados a partir de diferentes parâmetros de síntese pelo método poliol. As estruturas de prata formadas foram caracterizadas a partir das imagens de MEV (Figura 7) para o estudo da morfologia, diâmetro, comprimento e razão de aspecto de cada uma das amostras.

A partir da Figura 7 é possível observar diferentes morfologias formadas durante as sínteses pelo método poliol, como bastões micrométricos, nanofios e nanopartículas. O que corrobora com o que foi observado nos espectros de absorção de cada uma das amostras (Figuras 5 e 6). Onde, as amostras que não apresentaram as bandas de absorção características (Sínteses A, B, D e E) se apresentam como bastões micrométricos. Enquanto as demais sínteses que apresentaram as bandas de absorção possuem morfologias características de nanofios.

Apesar das sínteses terem passado por extensas etapas de purificação, muitas das sínteses ainda apresentaram a presença de nanopartículas de prata, que se formam durante a síntese pelo método poliol e que são indesejáveis, visto que estes interferem tanto nas propriedades elétricas como nas propriedades ópticas dos nanofios de prata.

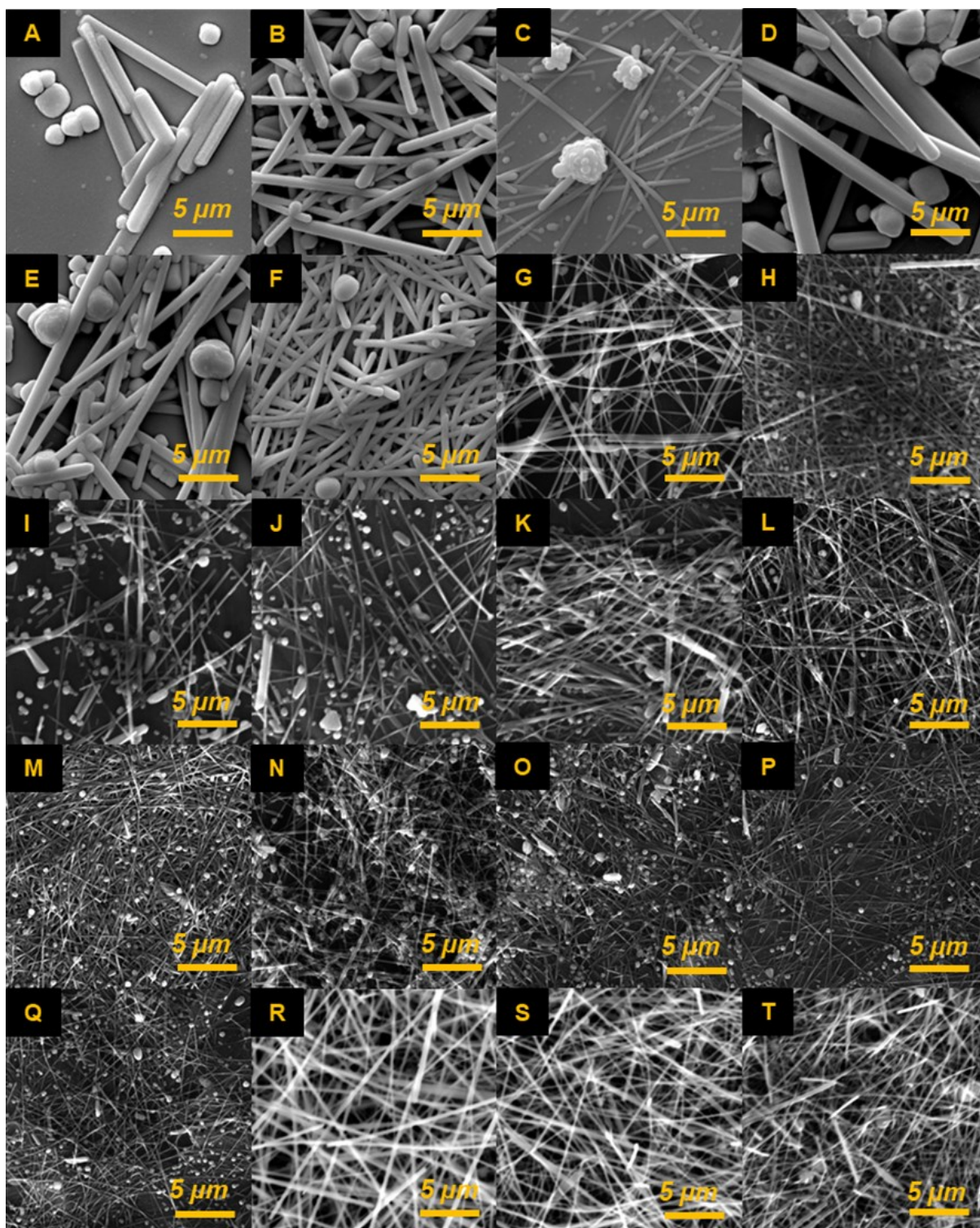
Para a realizar a classificação morfológica das estruturas de prata formadas para cada uma das sínteses, realizou-se 200 medidas (quando possível) dos diâmetros e comprimentos de cada uma das amostras a partir do software ImageJ, e a partir destas medidas calculou-se a média aritmética cujos valores estão plotados na Figura 8 e Figura 9 respectivamente.

A Figura 7 apresenta o diâmetro médio de cada uma das estruturas sintetizadas pelo método poliol, onde a linha pontilhada azul delimita as estruturas de prata que se encontram na nanoescala.

É possível observar que as sínteses G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, S e T apresentam diâmetros médios que se classificam como nanomateriais, ou seja, possuem diâmetros inferiores a 100 nm. Entretanto, apesar das sínteses C, F e R apresentarem diâmetros superiores as 100 nm são classificados como nanomateriais, visto que esses apresentam propriedades ópticas compatíveis com a de nanofios de prata, observado nos espectros de absorção de UV-vis.

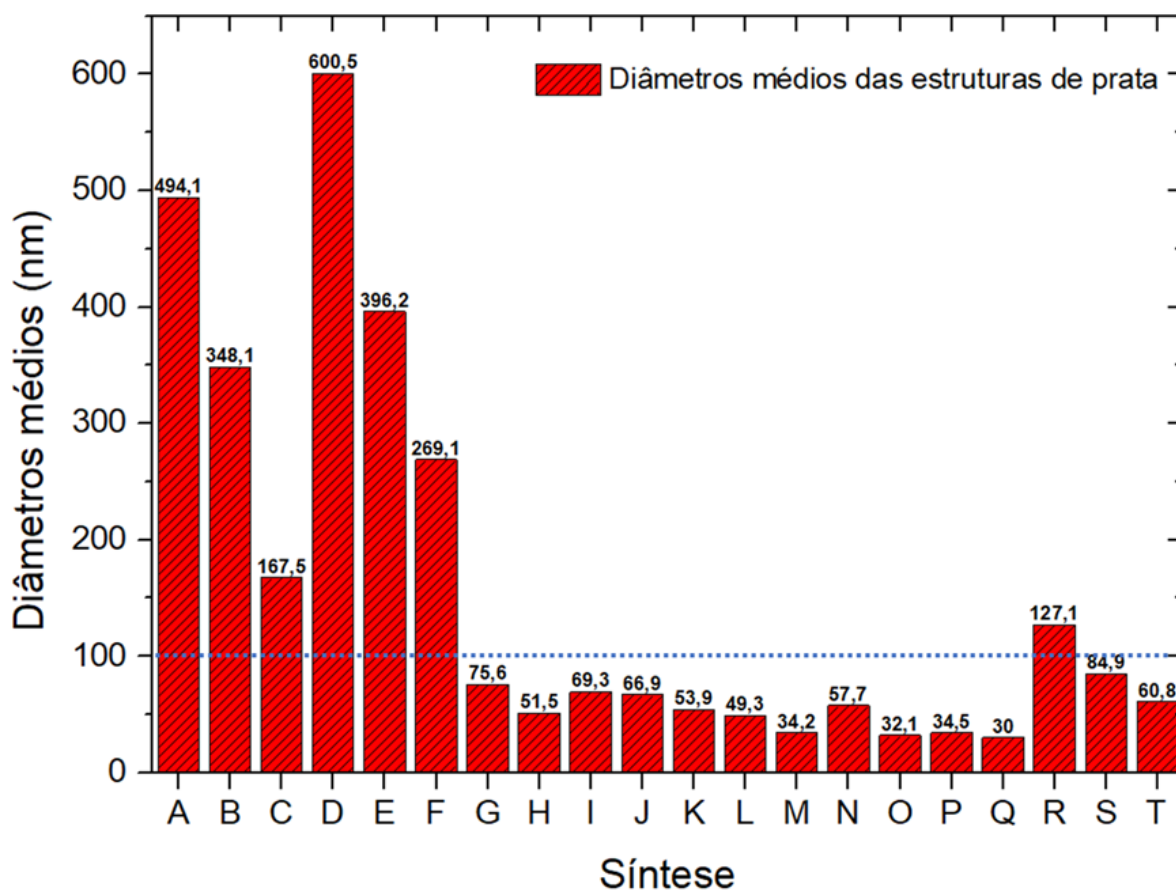
As sínteses A, B, D e E possuem diâmetros muito superiores para serem classificados como nanomateriais e apresentam absorção em praticamente toda a faixa de comprimento analisada, que é característico da prata em *bulk* [46].

Figura 7 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método poliol com magnificação de 25 kX.



Fonte: Autoria própria

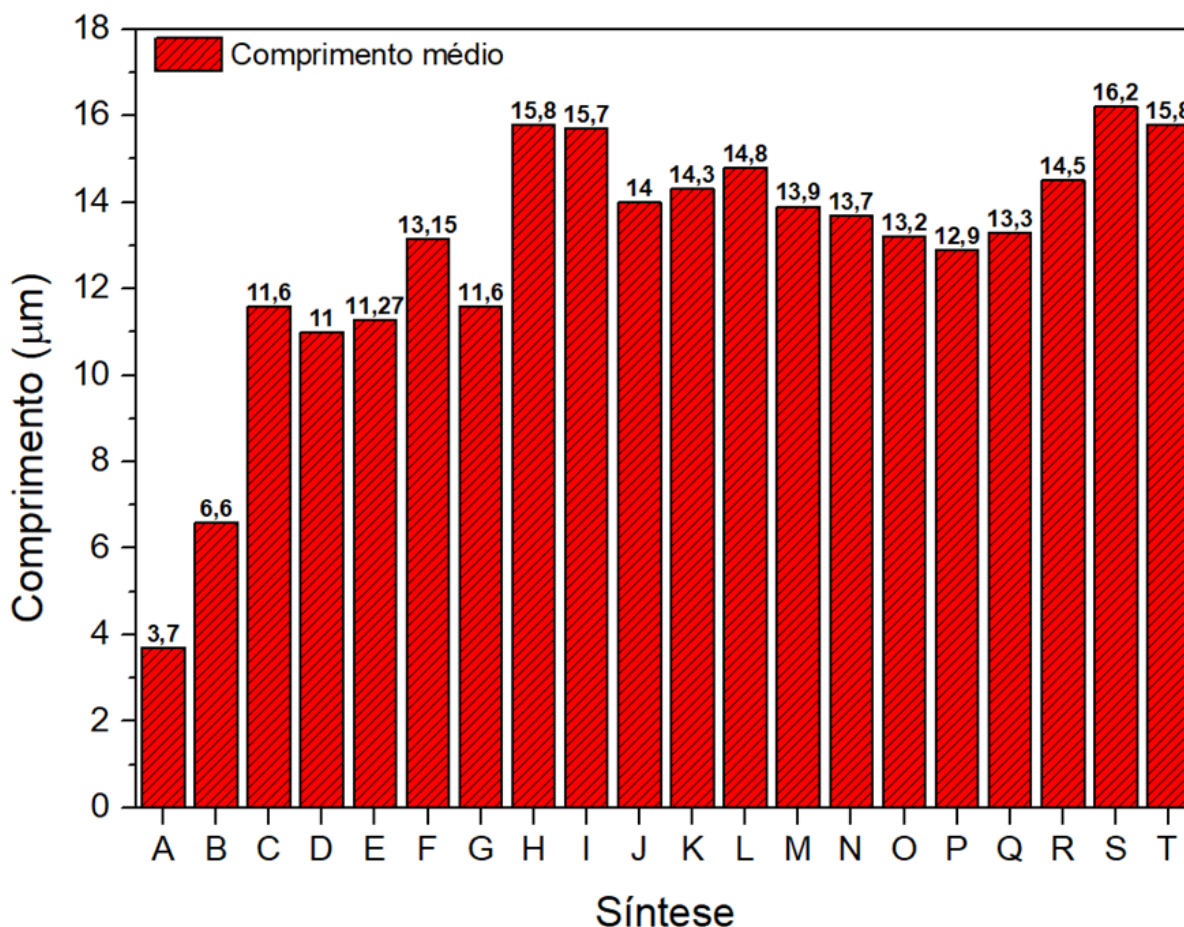
Figura 8 - Diâmetro médio das estruturas de prata sintetizadas pelo método poliol.



Fonte: Autoria própria

A Figura 9 apresenta os comprimentos médios das estruturas de prata formadas, cujos valores foram utilizados posteriormente para o cálculo da razão de aspecto para classificar morfologicamente as estruturas de prata sintetizadas.

Figura 9 - Comprimento médio das estruturas de prata sintetizadas pelo método poliol.



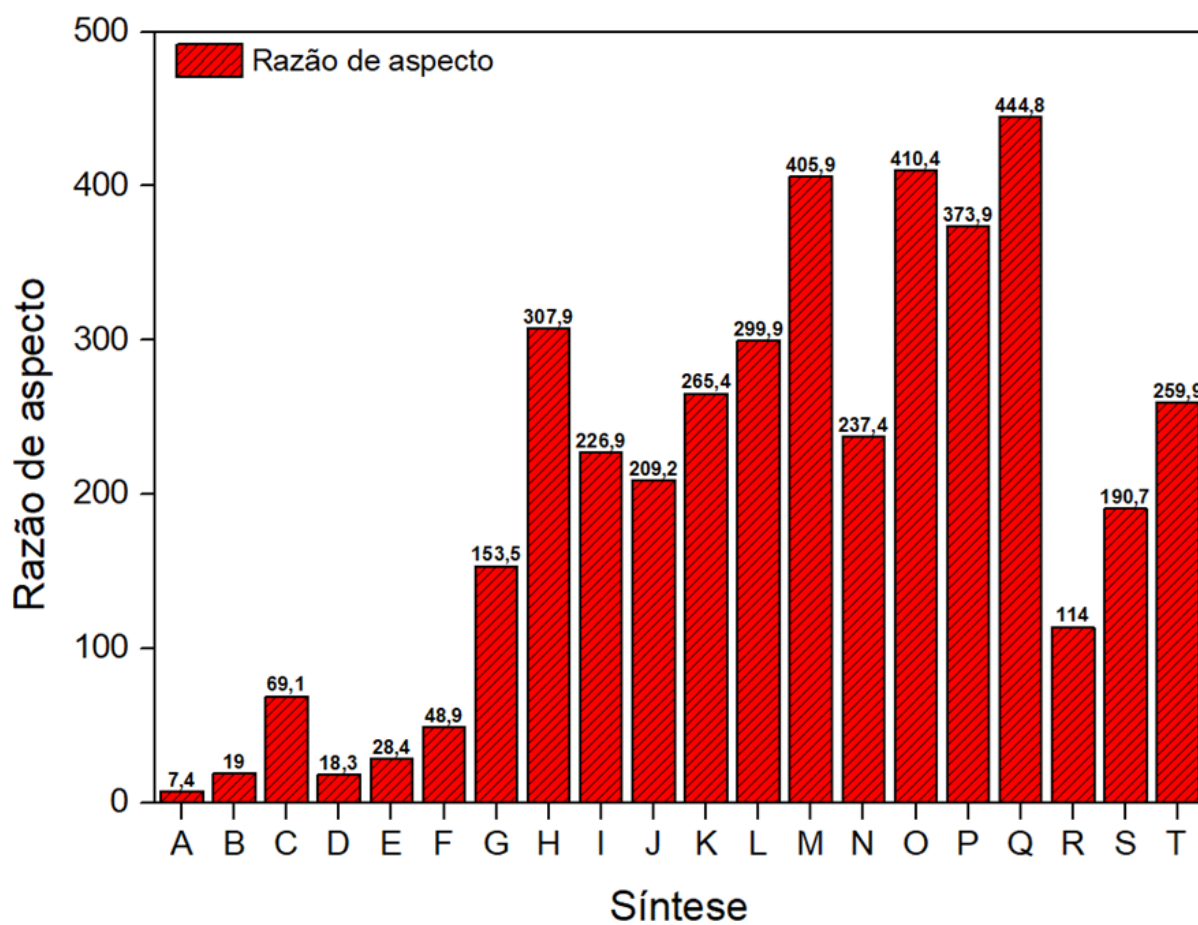
Fonte: Autoria própria

Nanoestruturas unidimensionais de baixa e alta razão de aspecto são classificadas como nanobastões e nanofios respectivamente. Entretanto, não existe um valor amplamente aceito para definir esses dois tipos de nanoestruturas. Na prática, os nanobastões são nanoestruturas unidimensionais com razão de aspecto abaixo de 30, enquanto os nanofios normalmente têm razões acima de 100. O termo específico que deve ser usado na região de 30-100 geralmente definido a critério do pesquisador como diferentes nomes podem fazer sentido para a mesma estrutura, dependendo do contexto e convenções do campo [47].

A Figura 10 apresenta as razões de aspecto calculadas para cada uma das amostras dos materiais sintetizados. Todas as sínteses realizadas com NaBr como sal estabilizante apresentaram estruturas na nanoescala com razões de aspecto superiores a 100. Enquanto as sínteses realizadas com NaCl resultaram em bastões micrométricos e nas sínteses C e F nanofios com razões de aspecto próximas a 50.



Figura 10 - Razão de aspecto calculado das estruturas de prata sintetizadas pelo método poliol.



Fonte: Autoria própria

A Tabela 3 apresenta um resumo dos resultados de todas as sínteses realizadas pelo método poliol juntamente com os resultados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 3 - Características de todas as estruturas formadas nas sínteses pelo método poliol.

Síntese	Aspecto visual	Diâmetro médio (nm)	Comprimento médio	Razão de aspecto
A	Bastões micrométricos	494,1±109,3	3,7	7,4
B	Bastões micrométricos	348,1±67,7	6,6	19,0
C	Nanofios	167,5±28,2	11,6	69,1
D	Bastões micrométricos	600,5±142,0	11	18,3
E	Bastões micrométricos	396,2±63,1	11,27	28,4
F	Nanofios	269,1±32,3	13,15	48,9
G	Nanofios	75,6±21,1	11,6	153,5
H	Nanofios	51,5±11,0	15,8	307,9
I	Nanofios	69,3±16,2	15,7	226,9
J	Nanofios	66,9±11,8	14	209,2
K	Nanofios	53,9±15,5	14,3	265,4
L	Nanofios	49,3±9,6	14,8	299,9
M	Nanofios	34,2±6,3	13,9	405,9
N	Nanofios	57,7±10,7	13,7	237,4
O	Nanofios	32,1±6,1	13,2	410,4
P	Nanofios	34,5±4,9	12,9	373,9
Q	Nanofios	30,0±5,0	13,3	444,8
R	Nanofios	127,1±23,8	14,5	114,0
S	Nanofios	84,9±17,8	16,2	190,7
T	Nanofios	60,8±14,3	15,8	259,9

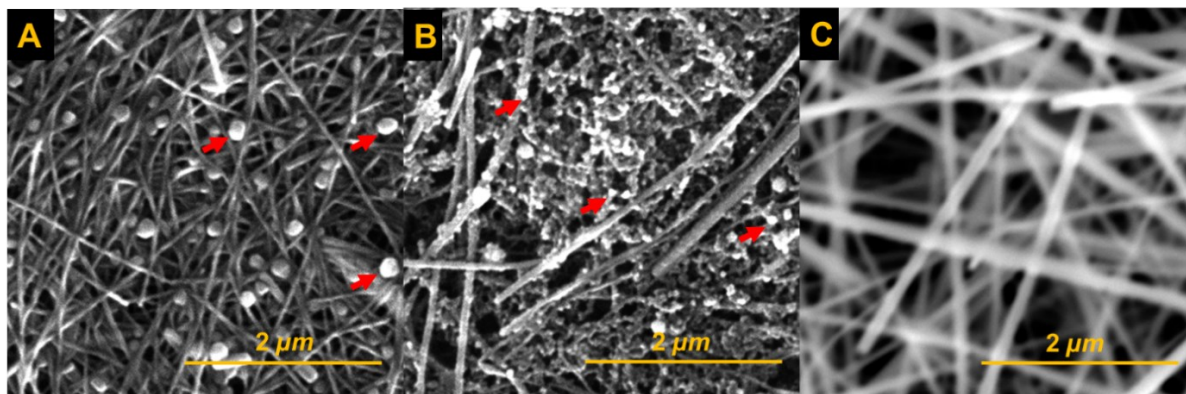
**Fonte:** Autoria própria

### 4.3 ROTA DE PURIFICAÇÃO

A rota de purificação se mostrou uma etapa essencial para a remoção de subprodutos originados durante a síntese dos nanofios de prata. A Figura 11 apresenta as imagens de MEV após a etapa de purificação para a comparação entre as rotas utilizadas.

É possível observar que mesmo após uma série de centrifugações (Figura 11 A) há uma grande quantidade de partículas arredondadas na síntese. Quando se utilizou a decantação + filtração a vácuo + ultrassom (Figura 11 B) apesar de ter removido as partículas arredondadas, o ultrassom se apresentou muito abrasivo durante o processo de redispersão dos nanofios, assim havendo a libração de particulados do filtro de PTFE que são muito menores que os particulado observado na Figura 11 A. Enquanto quando se utilizou o vórtex (Figura 11 C) para a redispersão foi possível obter nanofios sem subprodutos ou contaminantes originados durante a síntese ou método de purificação.

Figura 11 - Imagens de MEV obtidas das sínteses após a etapa de purificação por: A) Centrifugação, B) Decantação + Filtração a vácuo + Ultrassom e C) Decantação + Filtração a vácuo + Vortex.



Fonte: Autoria própria

#### 4.4 EFEITO DO SAL

Na síntese de nanofios de prata pelo método poliol a utilização de sais como cloreto de sódio (NaCl) e brometo de sódio (NaBr) são essenciais, pois além de estabilizar as sementes de prata através de interações eletrostáticas também previnem o acúmulo de altas concentrações de íons  $\text{Ag}^+$  no meio reacional [48].

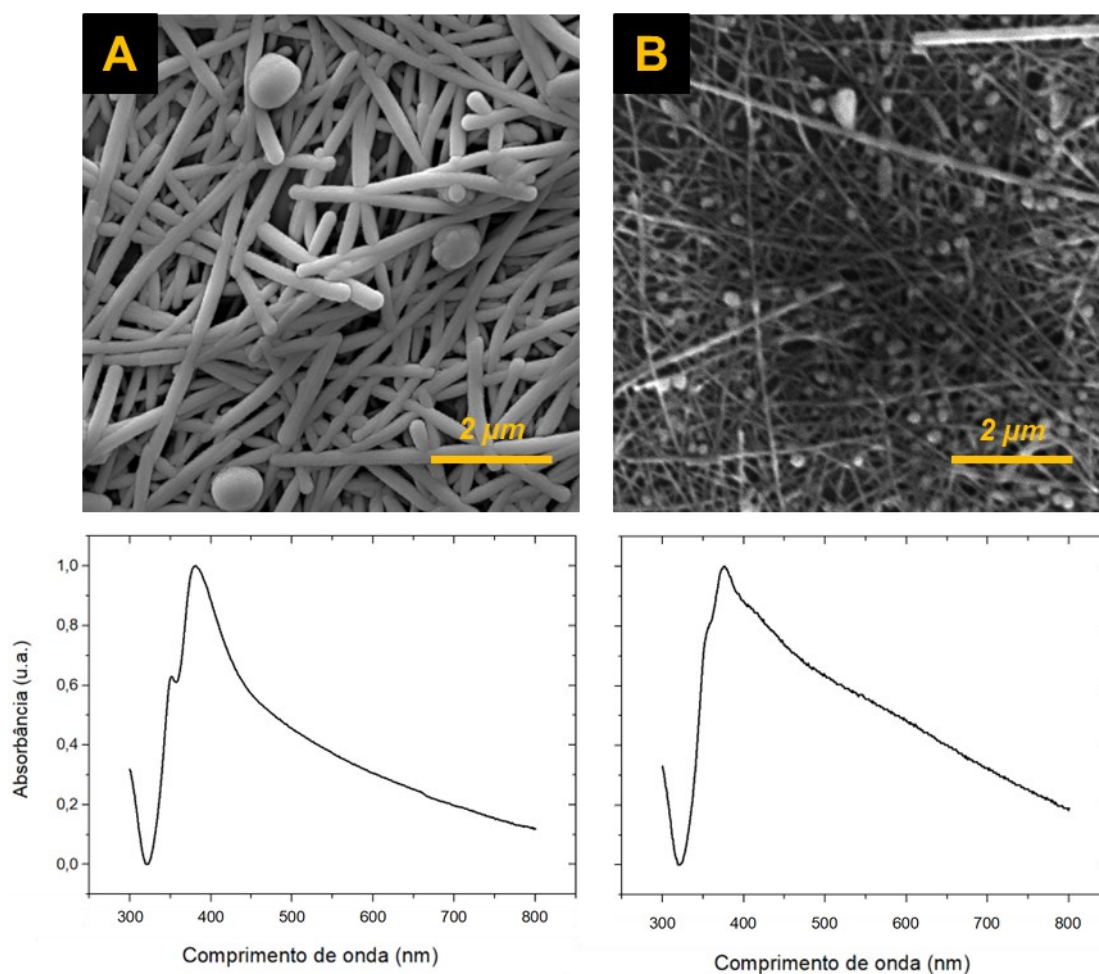
Embora ambos possam ser utilizados a pesquisa aponta que NaBr é mais eficiente. O crescimento dos nanofios de prata ocorre a partir das MTPs de prata que se formam nas superfícies de haletos de pratas ( $\text{AgCl}$  ou  $\text{AgBr}$ ) presentes nos primeiros estágios da síntese. O  $\text{AgBr}$  possui duas vantagens relevante sem relação ao  $\text{AgCl}$ : por ser menos solúvel no meio reacional, diminui-se a cinética de reação, e assim liberação dos íons  $\text{Ag}^+$  por esses haletos ocorre de forma mais lenta. Isso favorece a formação de MTPs de diâmetros reduzidos. Segundo os ions  $\text{Br}^-$  atuam juntamente com o PVP como agente passivador das MTPs formando nanofios mais finos [48].

O tamanho dos haletos de prata também possui grande influência na morfologia final dos nanofios, quanto menor o tamanho médio desses haletos maior a área superficial, assim maior a quantidade de sítios de nucleação. Os haletos de menores diâmetros restringem o crescimento das sementes de prata na sua superfície, que determina diretamente os diâmetros dos nanofios de prata [49, 50].

Por meio dos resultados obtidos pela espectroscopia UV-vis, juntamente com as imagens obtidas por MEV (Figura 12), é possível observar que o sal estabilizante apresenta uma forte influência na morfologia final das estruturas de prata formadas

pelo método poliol, uma vez que todas as sínteses que se utilizou o NaBr ocorreram a formação de nanofios de prata de diâmetros entre 30 – 85 nm. Entretanto quando se utilizou o NaCl apenas duas sínteses formaram nanofios de prata com diâmetros muito superiores entre 167 – 269 nm. O que corrobora a hipótese abordada neste tópico quanto a maior eficiência do NaBr.

Figura 12 - Imagens obtidas de MEV e espectro de UV-vis das sínteses com os parâmetros de síntese idênticos apenas modificando o sal estabilizante utilizado, onde: A) síntese F (PVP 360.000 g/mol, razão molar 5,5, NaCl) e B) síntese H (PVP 360.000 g/mol, razão molar 5,5, NaBr).



**Fonte:** Autoria própria

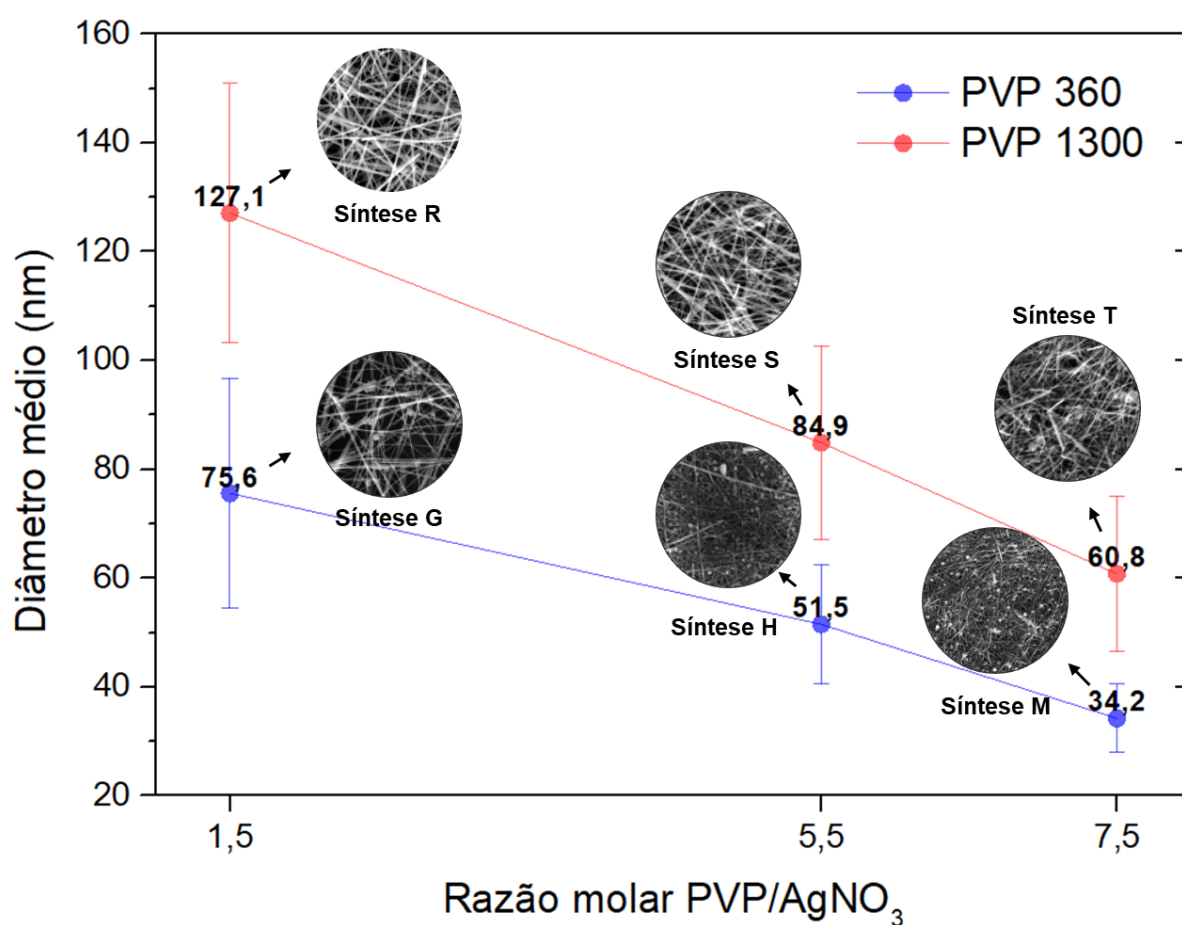
#### 4.5 EFEITO DA RAZÃO MOLAR PVP/AgNO<sub>3</sub>

Os nanofios de prata sintetizados pelo método poliol são fortemente dependentes da razão molar PVP:AgNO<sub>3</sub> (Figura 13). Quando a razão molar é baixa a quantidade de PVP é insuficiente passivar as facetas das MTPs de prata, assim o crescimento ocorre tanto nas faces (100) assim como nas facetas (111). Assim, as



estruturas formadas a nessas condições apresentam grandes diâmetros. Além disso, as sementes que não crescem como nanofios se aglomeram e formam grandes quantidades de partículas de tamanho de micrômetros [51]. Uma possível razão para isto está relacionada ao aumento da razão molar as facetas das MTPs de prata são eficientemente passivadas havendo a passivação de todas as facetas (100) havendo um crescimento anisotrópico pelas facetas (111).

Figura 13 - Gráfico do efeito da razão molar PVP/AgNO<sub>3</sub> nos diâmetros médios dos nanofios de prata sintetizados pelo método poliol com NaBr e PVP 360.000 g/mol (azul) e PVP 1.300.000 g/mol (vermelho) com suas respectivas micrografias e barra de erros.



Fonte: Autoria própria

#### 4.6 EFEITO DA MASSA MOLECULAR DO PVP

Por meio dos resultados obtidos, é possível observar que a massa molecular média do PVP utilizado na síntese é um parâmetro que possui uma forte influência nas dimensões finais dos nanofios de prata (Figura 14), visto que quando se utiliza o

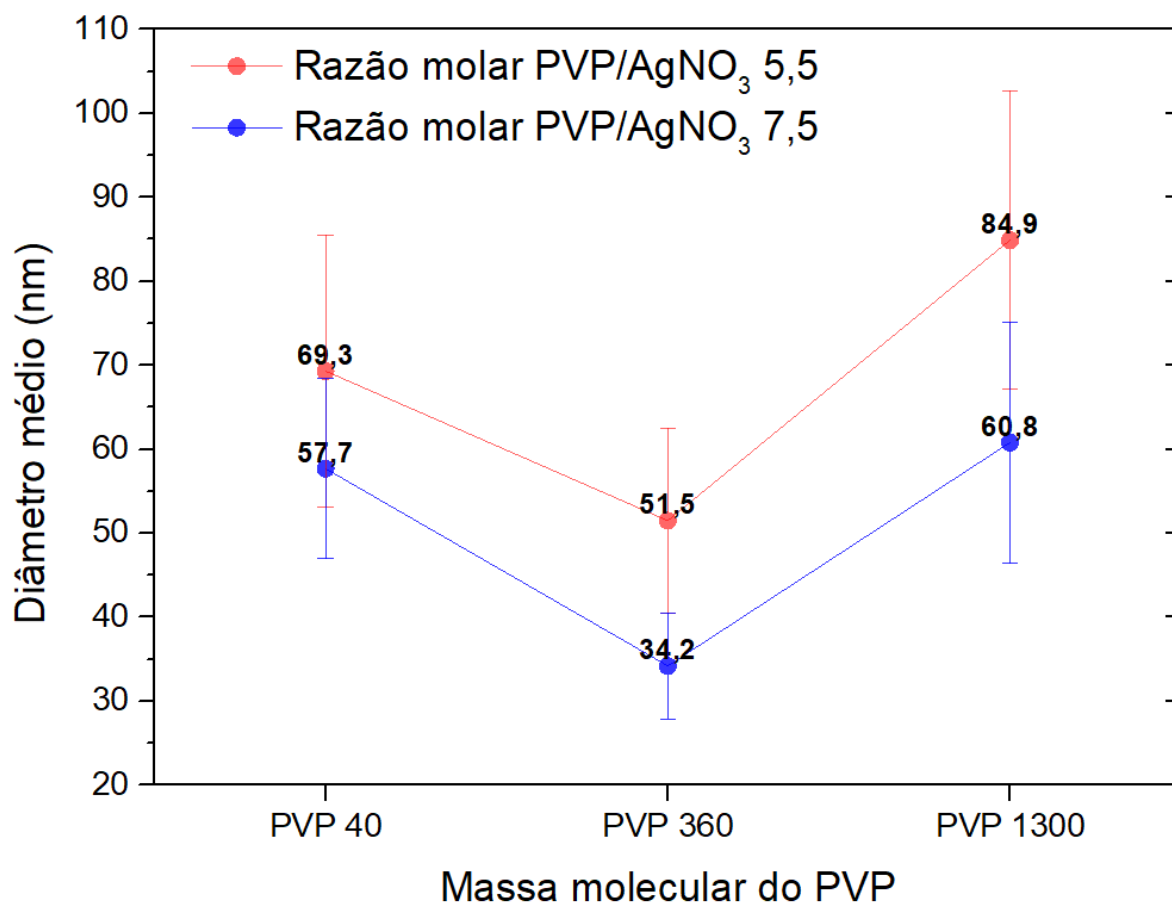
PVP de 40.000 ou 1.300.000 g/mol os diâmetros finais dos nanofios são maiores quando comparados as sínteses que utilizam o PVP de 360.000 g/mol.

Isso ocorre devido a três fatores: (I) A diferença entre a interação entre as moléculas de PVP com as MTPs de prata. As moléculas de PVP de alto peso molecular se adsorvem de forma mais eficiente quando comparadas (possuem uma ligação mais forte), as de baixo peso molecular. Quando o PVP não se adsorve eficientemente, a prata pode acabar se depositando nas laterais das MTPs havendo um crescimento dos diâmetros nos nanofios e prata. (II) A alta viscosidade do PVP com alta massa molecular média em solução desacelera a cinética de reação que são benéficas para a formação de MTPs com menores diâmetros. (III) PVPs com cadeias muito grandes (alta massa molecular) apresentam impedimento estérico entre si, assim átomos de Ag podem se depositar na superfície dos nanofios de prata por difusão através desse espaço entre as moléculas [5].

Na Figura 14 é possível observar que com o aumento da massa molecular do PVP de 40 para 360 fez com que houvesse uma redução considerável do diâmetro médios dos nanofios produzidos. Isso se deve a melhor adsorção das moléculas de PVP de alta massa molecular em comparação ao PVP de baixa massa molecular. Também, com o aumento da massa molecular há um aumento da viscosidade do meio reacional, que diminui a cinética de reação, o qual favorece a formação de MTPs de diâmetro menores e assim nanofios mais finos.

O PVP 1300 apesar de apresentar uma massa molecular superior ao outros PVPs utilizados para as sínteses, foi o que apresentou os maiores valores para os diâmetros médios do nanofios produzidos. Isso se deve ao fato do efeito estérico ser mais evidente conforme o aumento da massa molecular. Uma possível razão, a ser investigada, para o aumento no diâmetro dos nanofios com a utilização do PVP 1300 é o aumento do tamanho das cadeias desse polímero. Este fato faz com que os espaçamentos entre moléculas aumentem, possibilitando a deposição de átomos de prata na superfície das MTPs e assim nanofios mais espessos.

Figura 14 - Gráfico do efeito da massa molecular do PVP nos diâmetros médios dos nanofios de prata sintetizados pelo método poliol com NaBr e razões molares PVP/AgNO<sub>3</sub> 5,5 (vermelho) e 7,5 (azul) com suas respectivas micrografias e barra de erros.



Fonte: Autoria própria

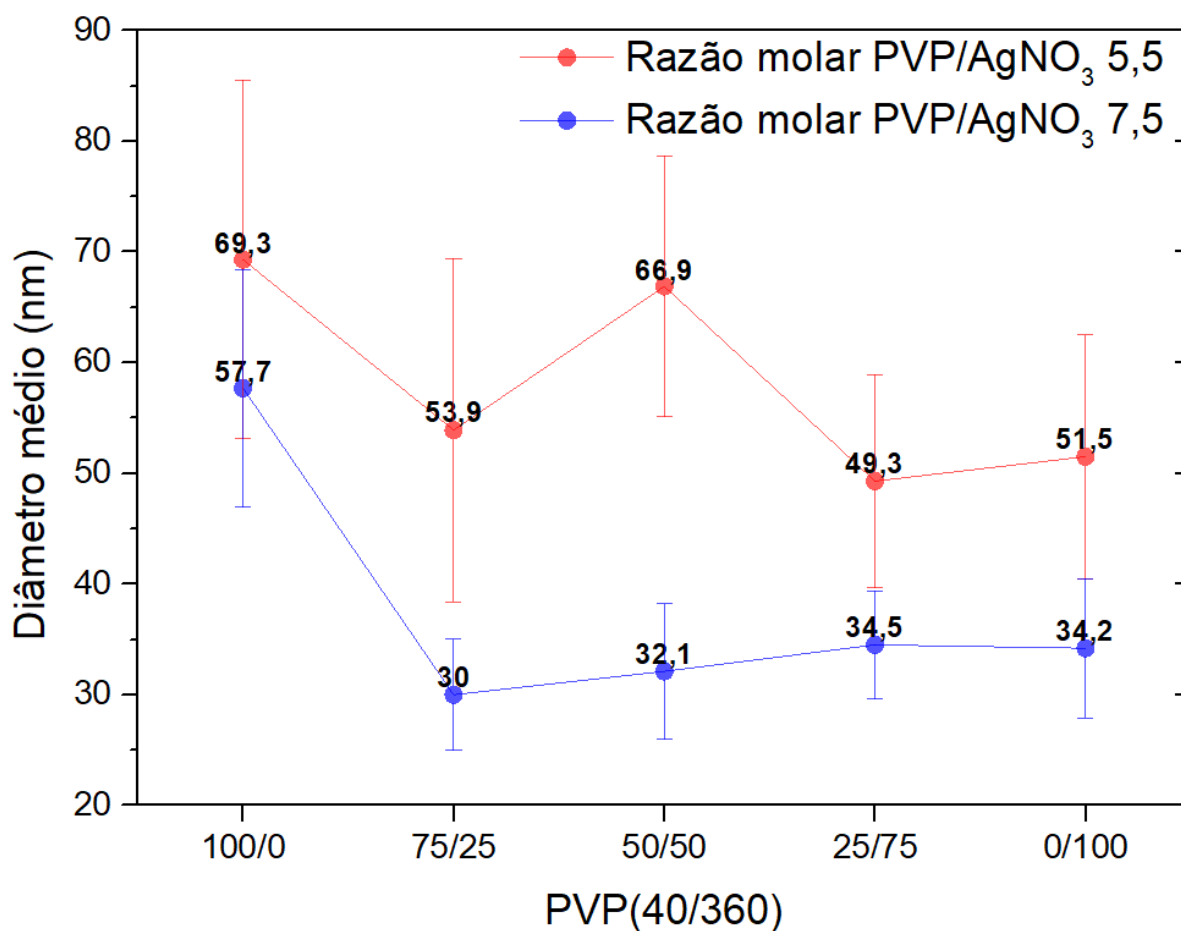
#### 4.7 EFEITO DA MISTURA DE PVPs

Ao se misturar PVPs de alta e baixa massa molecular é possível obter nanofios com diâmetros menores, pois PVPs com cadeias muito grandes (alta massa molecular) apresentam impedimento estérico entre si, assim átomos de Ag podem se depositar na superfície dos nanofios de prata por difusão através desse espaço entre as moléculas [5].

Contudo, a mistura de PVPs com tamanhos de cadeia diferentes possibilitam que cadeias curtas preencham as lacunas entre os PVPs de cadeia longa. Portanto, as faces laterais do nanocristais podem ser passivadas de forma mais eficiente, levando a formação de sementes de prata de diâmetros menores e assim nanofios mais finos [5].

Por outro lado, é possível observar na Figura 15 que pelo desvio padrão não há uma diferença significativa entre os diâmetros obtidos pelas sínteses de misturas. Isso se deve ao PVP de 360.000 g/mol não possuir cadeias longas o suficiente para que as cadeias de PVP 40.000 g/mol preencham as lacunas geradas pelo impedimento estérico, havendo assim apenas um preenchimento parcial das lacunas, com diminuição no desvio padrão entre os diâmetros médios observados. Dessa forma, há formação de nanofios com diâmetros mais uniformes.

Figura 15 - Gráfico do efeito das misturas de PVPs de 40.000 e 360.000 g/mol nos diâmetros médios dos nanofios de prata sintetizados pelo método poliol com NaBr e razões molares PVP/AgNO<sub>3</sub> 5,5 (vermelho) e 7,5 (azul) com suas respectivas barras de erro.



Fonte: Autoria própria

## 5. CONCLUSÃO

Dentro do universo da nanotecnologia, a pesquisa se voltou para a síntese de nanofios de prata, que se apresentam como uma alternativa promissora para a construção de dispositivos condutores e flexíveis, com enfoque no método poliol para sua fabricação.

Para realização das sínteses, foram utilizados como sais estabilizantes o NaCl e o NaBr; PVP de três massas moleculares diferentes; AgNO<sub>3</sub> como sal precursor da prata; e etileno glicol enquanto agente redutor e solvente de todos os reagentes. Avaliou-se diferentes correlações entre esses materiais para fins de formação de nanofios de prata.

O efeito do sal utilizado é o que se apresentou como parâmetro mais relevante, visto que, quando se utilizou o NaBr para as sínteses, os diâmetros obtidos foram pelo menos duas vezes menores que aqueles obtidos quando utilizado o NaCl como o sal estabilizante.

Outro fator que apresentou uma alta relevância foi a razão molar entre PVP/AgNO<sub>3</sub>, visto que conforme essa razão foi aumentando menor era o diâmetro médio apresentado pelos nanofios. Foi possível obter nanofios com diferentes morfologias, com diâmetro e comprimentos que variam de 30 – 269,1 nm e 11,6 – 16,2 µm respectivamente. Ao se utilizar uma quantidade insuficiente de PVP durante a síntese, as MTPs de prata não são passivadas de forma eficiente, assim gerando nanofios grossos. As misturas, apesar de terem um efeito sutil, faz com que ocorra uma maior uniformidade nos diâmetros dos nanofios formados.

As melhores condições de síntese foram: utilização do NaBr com sal estabilizante, razão molar PVP/AgNO<sub>3</sub> de 7,5 e utilização de misturas de PVP 40/360 na proporção 75/25 que produziu nanofios uniformes com menor diâmetro a alta razão de aspecto.

Outro fator que se mostrou crucial foi a etapa de purificação, uma vez que os subprodutos produzidos durante a síntese afetam tanto nas suas propriedades elétricas e ópticas. A centrifugação não se demonstrou uma forma eficaz de remover essas impurezas, visto que mesmo após vários ciclos de centrifugação há uma grande quantidade de resíduos. O método de decantação com dispersão com ultrassom, apesar de parecer promissor, elimina particulados de PTFE nas sínteses, o que acaba contaminando os nanofios. O método de decantação com dispersão utilizando o

vórtex foi o que apresentou os melhores resultados, uma vez que foi a rota que apresentou ausência de subprodutos após a etapa de purificação.

Diante do melhor resultado obtido (síntese Q), é possível constatar a viabilidade da aplicação do método poliol para fabricação de nanofios de prata, no intuito de aplicação em eletrodos transparentes flexíveis.

## REFERÊNCIAS

- [1] J.-W. Liu, J.-L. Wang, Z.-H. Wang, W.-R. Huang, e S.-H. Yu, “Manipulating Nanowire Assembly for Flexible Transparent Electrodes”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, nº 49, p. 13477–13482, 2014, doi: 10.1002/anie.201408298.
- [2] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, e B. J. Wiley, “Metal nanowire networks: The next generation of transparent conductors”, *Advanced Materials*, vol. 26, nº 39, p. 6670–6687, out. 2014, doi: 10.1002/adma.201402710.
- [3] A. Khan *et al.*, “High-Performance Flexible Transparent Electrode with an Embedded Metal Mesh Fabricated by Cost-Effective Solution Process”, *Small*, vol. 12, nº 22, p. 3021–3030, jun. 2016, doi: 10.1002/smll.201600309.
- [4] Z. Liu, J. Xu, D. Chen, e G. Shen, “Flexible electronics based on inorganic nanowires”, *Chemical Society Reviews*, vol. 44, nº 1. Royal Society of Chemistry, p. 161–192, jan. 07, 2015. doi: 10.1039/c4cs00116h.
- [5] Q. Xue *et al.*, “Facile Synthesis of Silver Nanowires with Different Aspect Ratios and Used as High-Performance Flexible Transparent Electrodes”, *Nanoscale Res Lett*, vol. 12, 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2259-6.
- [6] S. De e J. N. Coleman, “The effects of percolation in nanostructured transparent conductors”, *MRS Bull*, vol. 36, nº 10, p. 774–781, out. 2011, doi: 10.1557/mrs.2011.236.
- [7] H. Tian *et al.*, “Transparent, flexible, ultrathin sound source devices using Indium Tin oxide films”, *Appl Phys Lett*, vol. 99, nº 4, jul. 2011, doi: 10.1063/1.3617462.
- [8] H. Kim, J. S. Horwitz, G. P. Kushto, Z. H. Kafafi, e D. B. Chrisey, “Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes”, *Appl Phys Lett*, vol. 79, nº 3, p. 284–286, jul. 2001, doi: 10.1063/1.1383568.
- [9] Y. Shi *et al.*, “Synthesis and applications of silver nanowires for transparent conductive films”, *Micromachines*, vol. 10, nº 5. MDPI AG, maio 01, 2019. doi: 10.3390/mi10050330.
- [10] X. Hu e C. T. Chan, “Photonic crystals with silver nanowires as a near-infrared superlens”, *Appl Phys Lett*, vol. 85, nº 9, p. 1520–1522, ago. 2004, doi: 10.1063/1.1784883.

- [11] Z. A. Hu, Y. X. Wang, Y. L. Xie, Y. Y. Yang, Z. Y. Zhang, e H. Y. Wu, "Ag nanowires and its application as electrode materials in electrochemical capacitor", *J Appl Electrochem*, vol. 40, n° 2, p. 341–344, fev. 2010, doi: 10.1007/s10800-009-0002-4.
- [12] P. Zhang *et al.*, "Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications", *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 223. Elsevier Ltd, p. 1–23, set. 01, 2017. doi: 10.1016/j.mseb.2017.05.002.
- [13] R. Banica, D. Ursu, T. Nyari, e A. Kellenberger, "Two step polyol-solvothermal growth of thick silver nanowires", *Mater Lett*, vol. 194, p. 181–184, maio 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.02.045.
- [14] C. Prabukumar, K. Udaya Bhat, "Purification of Silver Nanowires Synthesised by Polyol Method", *Materials Today: Proceedings*, vol 5, p. 22487-22493, 2018. doi:10.1016/j.matpr.2018.06.620.
- [15] S. M. Bergin, Y. H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z. Y. Li, e B. J. Wiley, "The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films", *Nanoscale*, vol. 4, n° 6, p. 1996–2004, mar. 2012, doi: 10.1039/c2nr30126a.
- [16] Y. Li, D. Lu, e C. P. Wong, "Nanotechnology", em *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*, Boston, MA: Springer US, p. 25–79, 2010. doi: 10.1007/978-0-387-88783-8\_2.
- [17] M. Roco, "Nanoparticles and Nanotechnology Research". *Journal of Nanoparticle Research* 1, p. 1–6, 1999. doi:10.1023/A:1010093308079.
- [18] G. Guisbiers, S. Mejía-Rosales, e F. Leonard Deepak, "Nanomaterial properties: Size and shape dependencies", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, 2012. doi: 10.1155/2012/180976.
- [19] M. A. A. Pimenta, & C. P. Melo, *Nanociências e Nanotecnologia. Ciência E Natura*, 9–20, 2007. doi: 10.5902/2179460X9701.
- [20] P. Iqbal, J. A. Preece, e P. M. Mendes, "Nanotechnology: The 'Top-Down' and 'Bottom-Up' Approaches", em *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012. doi: 10.1002/9780470661345.smc195.
- [21] N. Sharma, N. M. Nair, G. Nagasarvari, D. Ray, e P. Swaminathan, "A review of silver nanowire-based composites for flexible electronic applications", *Flexible*



- and Printed Electronics*, vol. 7, n° 1. IOP Publishing Ltd, 2022. doi: 10.1088/2058-8585/ac5214.
- [22] F. Fievet, J. P. Lagier, e M. Figlarz, "Preparing Monodisperse Métal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process". *MRS Bulletin* 14, p. 29–34, 1989. doi:10.1557/S0883769400060930.
- [23] P.-Y. Silvert, Ronald0 Herrera-Urbina, N. Duvauchelle, V. Vijayakrishnan, K. T. Elhsissen, "Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 1-Synthesis and characterization", vol. 6, p. 573-577, 1996. doi: 10.1039/JM9960600573.
- [24] P.-Y. Silvert, K. Tekaiia-Elhsissen, "Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process", *Solid State Ionics*, vol. 82, p. 53-60 1995. doi: 10.1016/0167-2738(95)00198-F.
- [25] F. Fievet *et al.*, "The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions", *Chem Soc Rev*, vol. 47, n° 14, p. 5187–5233, 2018, doi: 10.1039/c7cs00777a.
- [26] G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, "Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols", *Solid State Ionics*, vol. 84, p.259-270, 1996. doi: 10.1016/0167-2738(96)00005-7.
- [27] Y. Xia, X. Xia, e H. C. Peng, "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, n° 25. American Chemical Society, p. 7947–7966, 2015. doi: 10.1021/jacs.5b04641.
- [28] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, e Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver", *Chemistry - A European Journal*, vol. 11, n° 2. p. 454–463, 2005. doi: 10.1002/chem.200400927.
- [29] A. Kumar, M. O. Shaikh, e C. H. Chuang, "Silver nanowire synthesis and strategies for fabricating transparent conducting electrodes", *Nanomaterials*, vol. 11, n° 3. MDPI AG, p. 1–51, 2021. doi: 10.3390/nano11030693.
- [30] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, e Y. Xia, "Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing", *Nano Lett*, vol. 2, n° 2, p. 165–168, 2002, doi: 10.1021/nl010093y.
- [31] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, e Y. Xia, "Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO<sub>3</sub> with ethylene glycol in the presence of seeds and

- poly(vinyl pyrrolidone)", *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 11, p. 4736–4745, 2002, doi: 10.1021/cm020587b.
- [32] Y. Sun, Y. Xia, "Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding", *Polyol Process. Adv. Mater.*, vol. 14: p. 833-837, 2002 doi: 10.1002/1521-4095(20020605)14:11<833::AID-ADMA833>3.0.CO;2-K.
- [33] G. H. Wang, J. J. Zhu, C. X. Kan, J. G. Wan, e M. Han, "High-yield synthesis of uniform Ag nanowires with high aspect ratios by introducing the long-chain PVP in an improved polyol process", *J Nanomater*, vol. 2011, 2011, doi: 10.1155/2011/982547.
- [34] S. Coskun, B. Aksoy, e H. E. Unalan, "Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study", *Cryst Growth Des*, vol. 11, n° 11, p. 4963–4969, nov. 2011, doi: 10.1021/cg200874g.
- [35] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, e Y. Xia, "Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence", *Nano Lett*, vol. 3, n° 7, p. 955–960, 2003, doi: 10.1021/nl034312m.
- [36] B. Liu e H. C. Zeng, "Symmetric and asymmetric ostwald ripening in the fabrication of homogeneous core-shell semiconductors", *Small*, vol. 1, n° 5, p. 566–571, 2005, doi: 10.1002/smll.200500020.
- [37] O. Schäf, H. Ghobarkar, P. Knauth, "Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials". In: Knauth, P., Schoonman, J. (eds) *Nanostructured Materials. Electronic Materials: Science & Technology*, vol 8. Springer, Boston, MA, 2004. doi: 10.1007/0-306-47722-X\_2.
- [38] Z. Yang, H. Qian, H. Chen, e J. N. Anker, "One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction", *J Colloid Interface Sci*, vol. 352, n° 2, p. 285–291, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.072.
- [39] X. Z. Xiang, W. Y. Gong, M. S. Kuang, e L. Wang, "Progress in application and preparation of silver nanowires", *Rare Metals*, vol. 35, n° 4, p. 289–298, 2016, doi: 10.1007/s12598-016-0695-6.
- [40] Y. H. Lin, K. T. Chen, e J. R. Ho, "Rapid fabrication of silver nanowires through photoreduction of silver nitrate from an anodic-aluminum-oxide template", *Jpn J Appl Phys*, vol. 50, n° 6 PART 1, 2011, doi: 10.1143/JJAP.50.065002.
- [41] B. Li, S. Ye, I. E. Stewart, S. Alvarez, e B. J. Wiley, "Synthesis and Purification of Silver Nanowires to Make Conducting Films with a Transmittance of 99%",

- Nano Lett*, vol. 15, n° 10, p. 6722–6726, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02582.
- [42] Y. Zhu, Y. Deng, P. Yi, L. Peng, X. Lai, e Z. Lin, “Flexible Transparent Electrodes Based on Silver Nanowires: Material Synthesis, Fabrication, Performance, and Applications”, *Advanced Materials Technologies*, vol. 4, n° 10. Wiley-Blackwell, 2019. doi: 10.1002/admt.201900413.
- [43] Tissue, B. M. “Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy. In Characterization of Materials”, E.N. Kaufmann (Ed.), 2012. doi: 10.1002/0471266965.com059.pub”.
- [44] J. N. T. Nguyen e A. M. Harbison, “Scanning electron microscopy sample preparation and imaging”, em *Methods in Molecular Biology*, vol. 1606, Humana Press Inc., 2017, p. 71–84. doi: 10.1007/978-1-4939-6990-6\_5.
- [45] D. A. Clayton, D. M. Benoist, Y. Zhu, e S. Pan, “Photoluminescence and spectroelectrochemistry of single Ag nanowires”, *ACS Nano*, vol. 4, n° 4, p. 2363–2373. 2010, doi: 10.1021/nn100102k.
- [46] J. R. Daniel, L. A. McCarthy, E. Ringe, e D. Boudreau, “Enhanced control of plasmonic properties of silver-gold hollow nanoparticles via a reduction-assisted galvanic replacement approach”, *RSC Adv*, vol. 9, n° 1, p. 389–396, 2019, doi: 10.1039/C8RA09364D.
- [47] D. Huo, M. J. Kim, Z. Lyu, Y. Shi, B. J. Wiley, e Y. Xia, “One-Dimensional Metal Nanostructures: From Colloidal Syntheses to Applications”, *Chemical Reviews*, vol. 119, n° 15. American Chemical Society, p. 8972–9073, 2019. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00745.
- [48] P. Zhang *et al.*, “Behind the role of bromide ions in the synthesis of ultrathin silver nanowires”, *Mater Lett*, vol. 213, p. 23–26, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2017.10.128.
- [49] C. Wang *et al.*, “Probing the seeded protocol for high-concentration preparation of silver nanowires”, *Nano Res*, vol. 9, n° 5, p. 1532–1542, 2016, doi: 10.1007/s12274-016-1049-2.
- [50] Y. Rui *et al.*, “Understanding the effects of NaCl, NaBr and their mixtures on silver nanowire nucleation and growth in terms of the distribution of electron traps in silver halide crystals”, *Nanomaterials*, vol. 8, n° 3, 2018, doi: 10.3390/nano8030161.

- [51] S. Hemmati e D. P. Barkey, "Parametric Study, Sensitivity Analysis, and Optimization of Polyol Synthesis of Silver Nanowires", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, n° 4, p. 132–137, 2017, doi: 10.1149/2.0141704jss.