

**“Síntese e Caracterização de
Nanomateriais”**

Frank N. Crespilho

**Aula2: Caracterização de
Nanoestruturas Metálicas**

Algumas Técnicas

- Técnicas Microscópicas: TEM, MEV, AFM, STM
- Espectroscópicas: FTIR, UV-Vis, Fluorescência
- Eletroquímica: EIS, CV
- Difração de Raios X (XRD)

Aula de Hoje

- Técnicas Microscópicas: TEM, MEV
- Espectroscópicas: UV-Vis
- Difração de Raios X (XRD)

Técnicas Microscópicas

Microscopia: interação da radiação com a matéria e técnicas de sonda

As técnicas microscópicas mais utilizadas são:

Interação da radiação com a matéria: Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Técnica de Sonda: Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM).

Microscopia: SEM

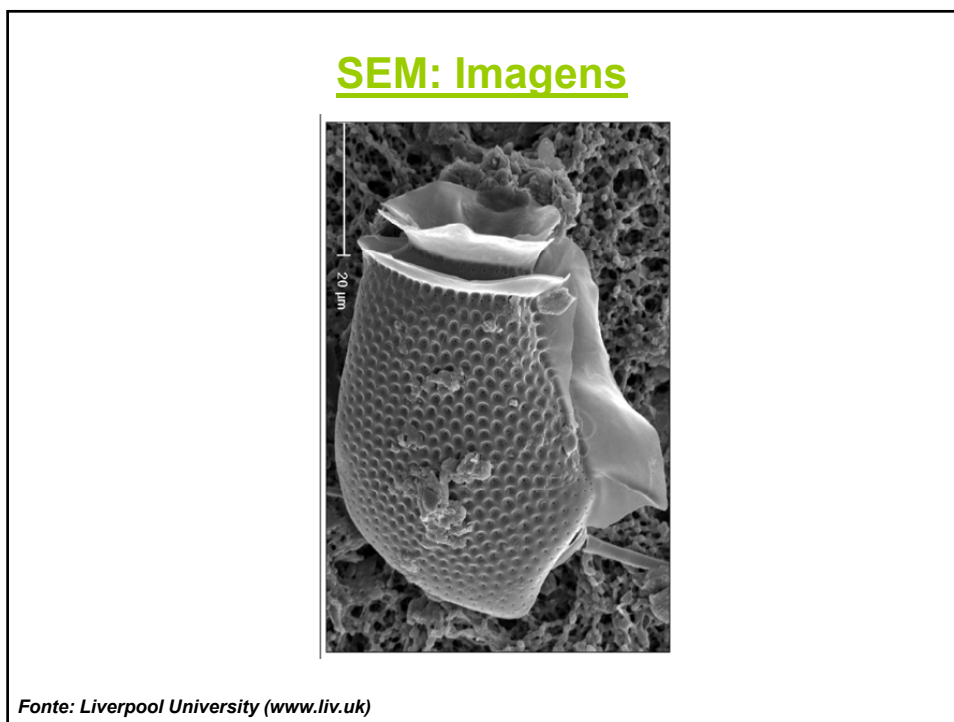
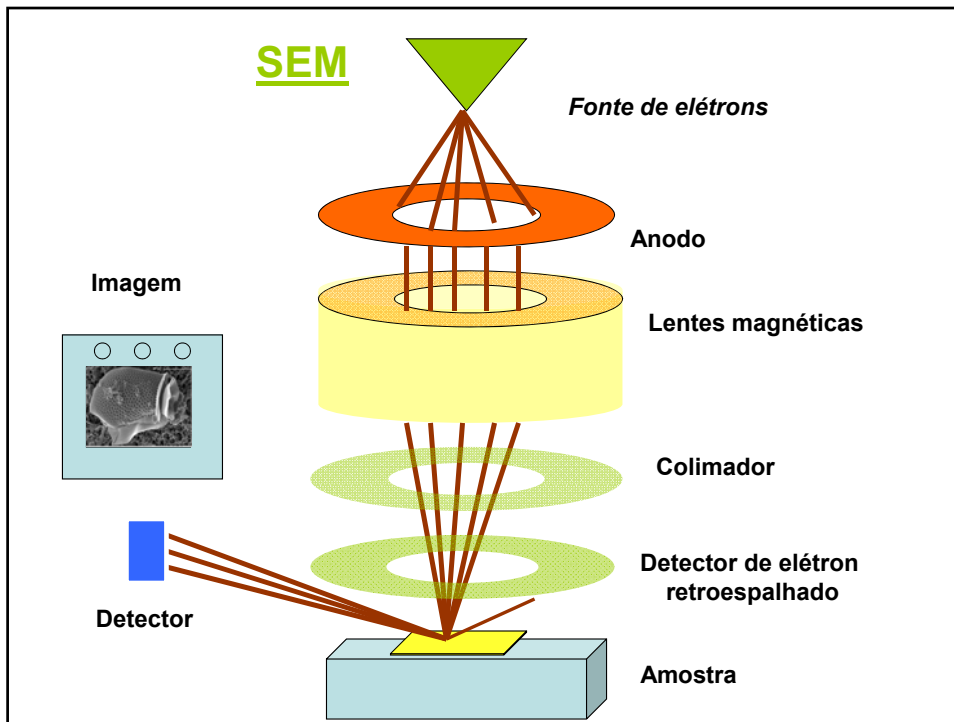
A SEM é uma das mais utilizadas, pois os microscópios possuem baixo custo quando comparados com a TEM

Possui magnificação de ~ 10 a 300.000

Pode-se obter informação topográfica e da composição química da superfície

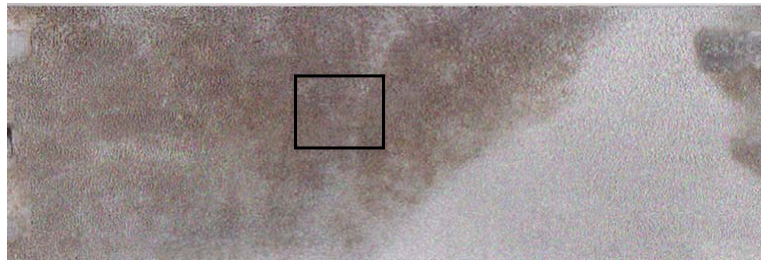
SEM: princípio

- Uma fonte de elétrons gera um feixe de ~ 5 mm, com energia de centenas de eV a 50 KeV
- O feixe varre a amostra penetrando-a superficialmente, resultando na emissão de elétrons e fótons oriundo da amostra
- A imagem é gerada coletando-se os elétrons emitidos em um detector (tubo de raios catódicos)
- A formação da imagem é devido aos elétrons secundários da amostra oriundos da interação com o feixe de elétrons inserido (colisão inelástica)
- Também são gerados elétrons retroespalhados de alta energia (colisão elástica). A probabilidade de ocorrer retroespalhamento em uma amostra é proporcional ao número de atômico dos elementos. Isso pode ser utilizado para gerar espectros Dispersão de Raios-X (EDS).



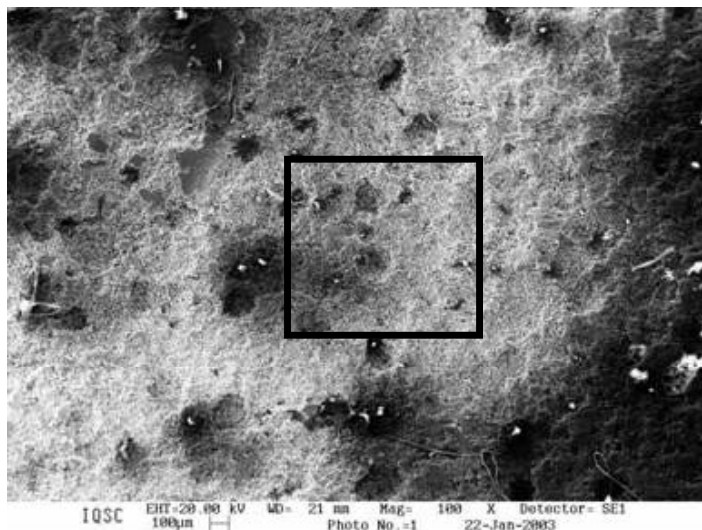
SEM: Imagens

Alumínio oxidado



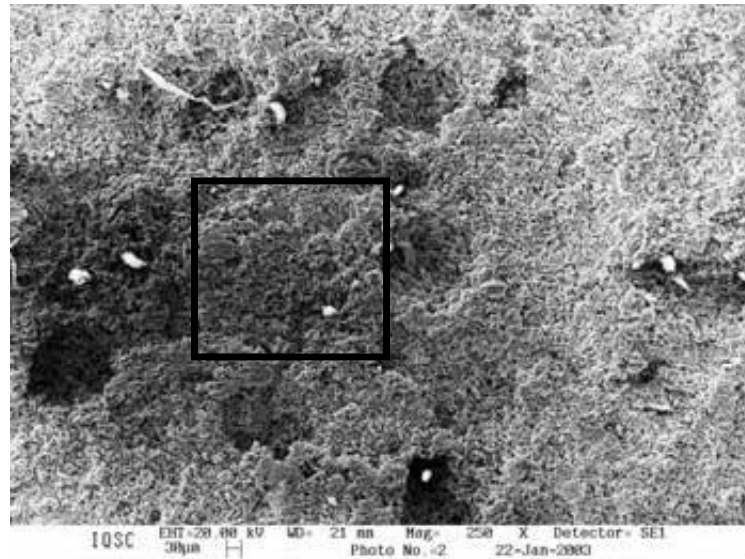
Fonte: Crespilho, F. N.

SEM: Imagens



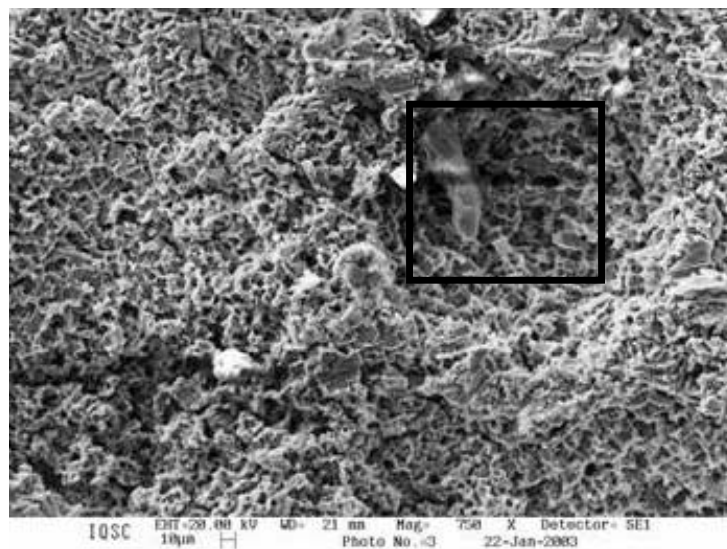
Fonte: Crespilho, F. N.

SEM: Imagens



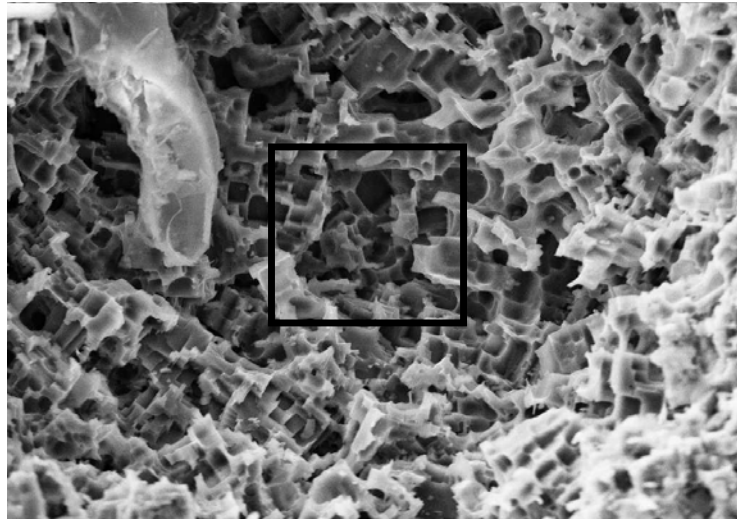
Fonte: Crespilho, F. N.

SEM: Imagens



Fonte: Crespilho, F. N.

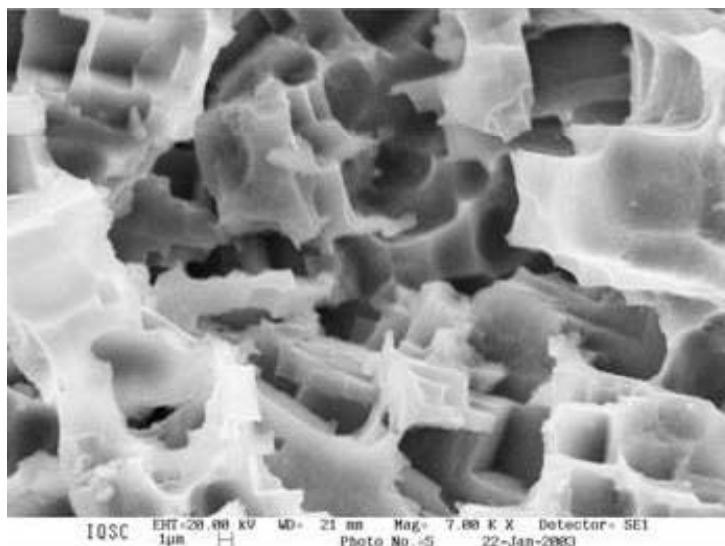
SEM: Imagens



IQSC EHT=20.00 kV WD= 21 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1
3µm H Photo No.=4 22-Jan-2003

Fonte: Crespilho, F. N.

SEM: Imagens

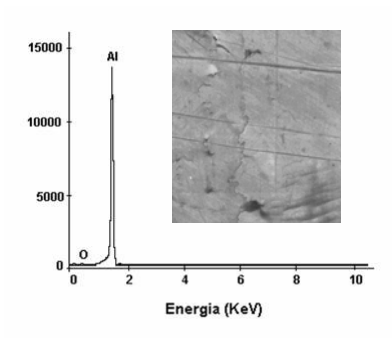


IQSC EHT=20.00 kV WD= 21 nm Mag= 7.00 K X Detector= SE1
1µm H Photo No.=5 22-Jan-2003

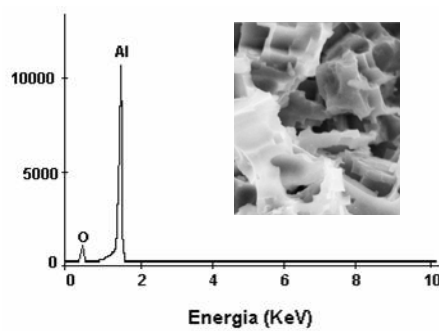
Fonte: Crespilho, F. N.

Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS)

Placa de alumínio



Placa de alumínio oxidada



Fonte: Crespiho, F. N.

TEM: princípio

- Na TEM os elétrons são acelerados, com uma energia de 100 KeV ou mais (1 MeV) e são projetados na amostra por um sistema de lentes densas
- O feixe penetra na amostra, podendo sofrer desvios ou não
- A magnificação pode ser de 50 a 10^6
- A TEM também traz informação sobre os elétrons difratados, revelando a estrutura e o tipo de material observado
- Espalhamento elástico traz informações sobre os padrões de difração da amostra
- Interações inelásticas entre os elétrons primários e os elétrons da amostra traz informações sobre os contornos de grão, defeitos, fases e etc.

Microscopia: TEM

- A alta magnificação e resolução é resultado do baixo comprimento de onda do elétron (λ) que podemos obter pela equação de de Broglie:

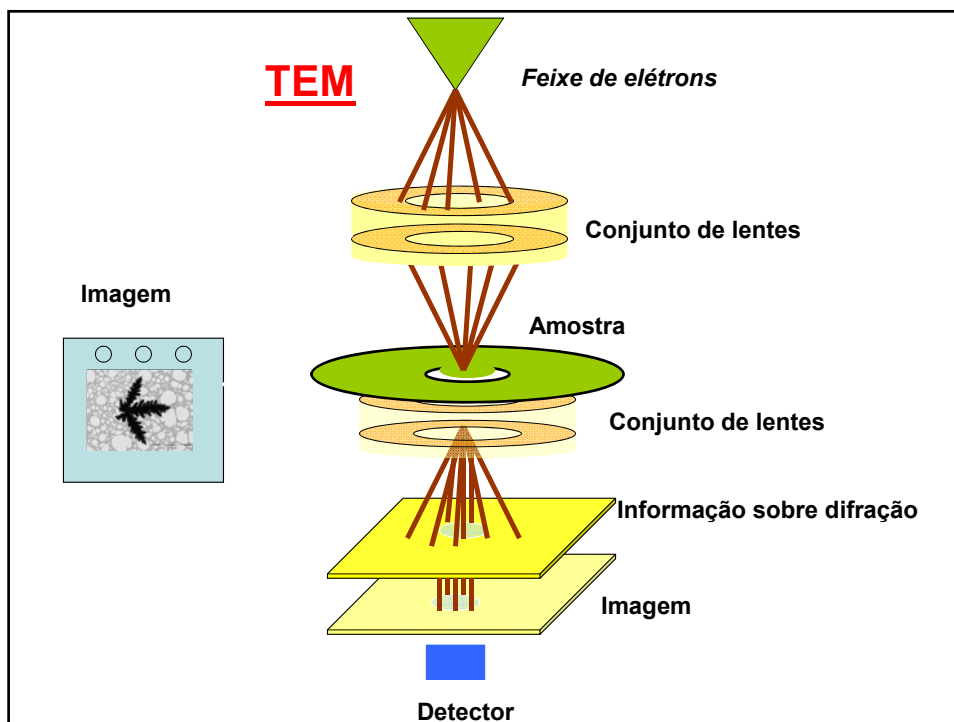
$$\lambda = h/(2mqV)^{1/2}$$

m = massa do elétron

q = carga do elétron

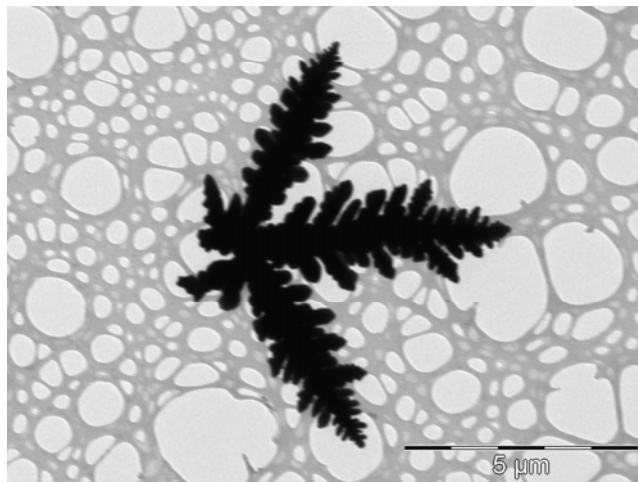
h = constante de Planck

V = ddp no qual o elétron é acelerado



TEM: Imagens

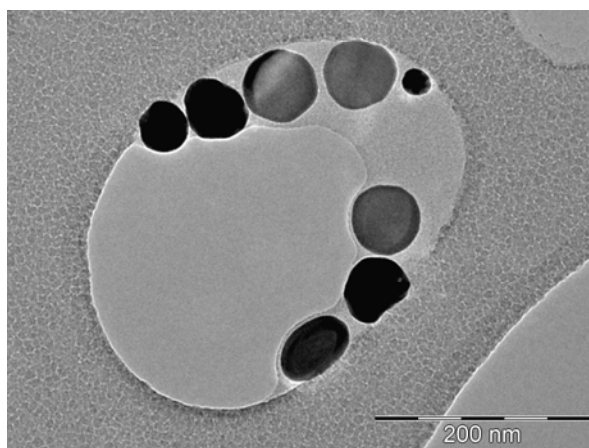
Nanoestrutura de prata



Fonte: Crespilho, F. N.

TEM: Imagens

Nanocompósito de PVA-Ag



Fonte: Crespilho, F. N.

TEM: Imagens

Nanotubo de PPy modificado com PtNP



Fonte: Crespilho, F. N.

TEM: Imagens

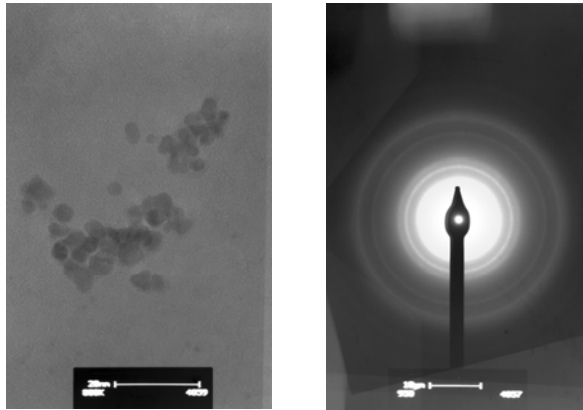
Nanotubo de PPy modificado com PtNP



Fonte: Crespilho, F. N.

TEM: Imagens

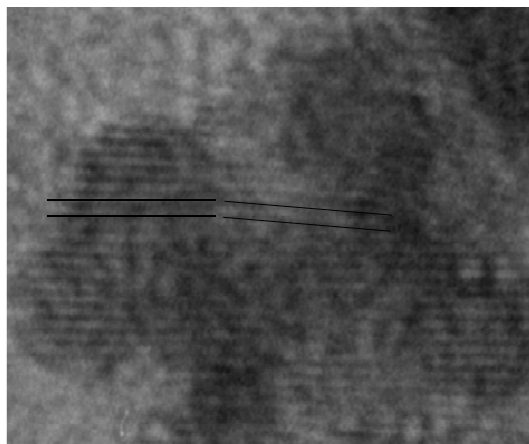
Nanopartículas de ouro



Fonte: Crespilho, F. N.

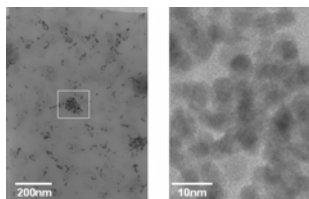
TEM: Imagens

Nanopartículas de ouro

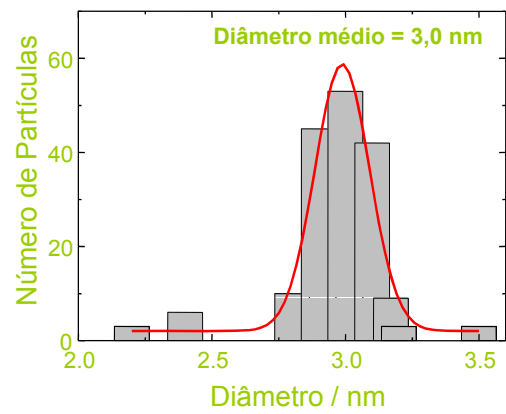


Fonte: Crespilho, F. N.

TEM: Distribuição do Tamanho de Partícula



Imagens de TEM em campo escuro para suspensão de PtNP



Histograma com a contagem de 200 nanopartículas de Pt

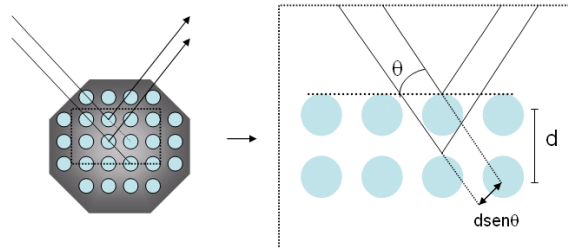
Difração de Raios X (XRD)

XRD: Princípios

- Por difração de raios X é possível estudar a estrutura cristalina, composição e o tamanho das nanopartículas
- A amostra é submetida ao um feixe de raios X gerado a partir de uma fonte monocromática de $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å)
- A técnica consiste em incidir um feixe de raios X com ângulo de incidência θ sobre o conjunto de planos cristalinos das nanopartículas, cuja distância interplanar é d
- Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentam difração. Caso a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá interferência construtiva e um sinal será observado. Caso contrário haverá interferência destrutiva, onde não se observará qualquer sinal de raios X

Por que Utilizar XDR em Estudos com Nanopartículas Metálicas?

- Materiais sólidos: **crystalinos** ou **amorfo**s
- Disposição dos átomos ou íons em relação à seus vizinhos
- **Material cristalino**: átomos encontram-se ordenados em 3D sobre distâncias (longas) atômicas originando a rede cristalina
- **Materiais cristalinos**: metais, algumas cerâmicas e alguns polímeros
- **Material amorfo**: não existe ordem de longo alcance entre os átomos

XRD

Difração de raios X em um plano cristalino de uma nanopartícula metálica. Cada átomo de metal na estrutura cristalina age como espelho refletindo o feixe de raios X. O feixe refletido pode ser descrito pela lei de Bragg **$2d\text{sen}\theta = n\lambda$** , onde λ é o comprimento de onda do feixe e n é um inteiro.

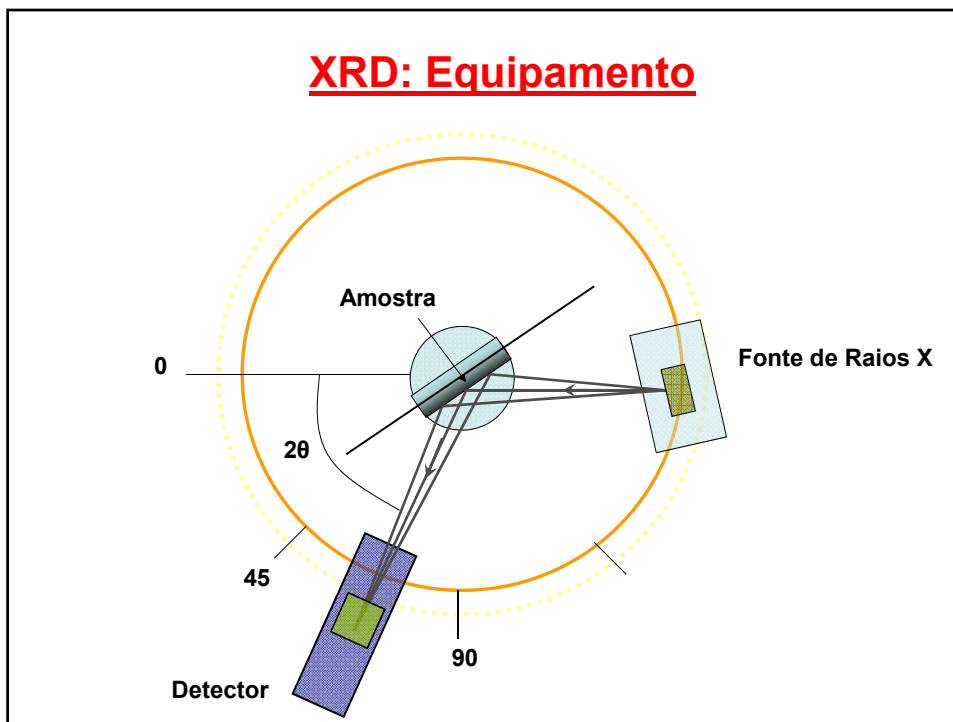
XRD

Nota: Raios X tem comprimento de onda similar a distância interplanar !!!

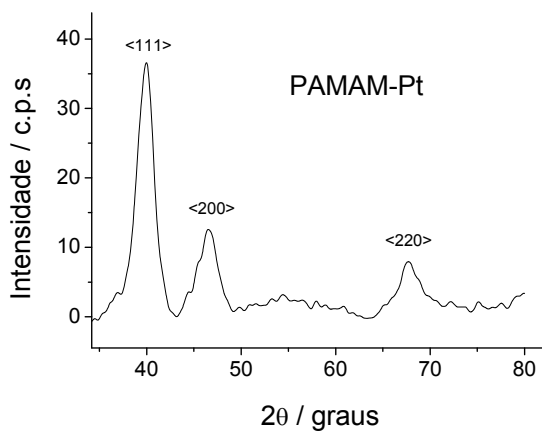
~ 0,1nm

Lei de Bragg $2d\text{sen}\theta = n\lambda$

XRD: Equipamento



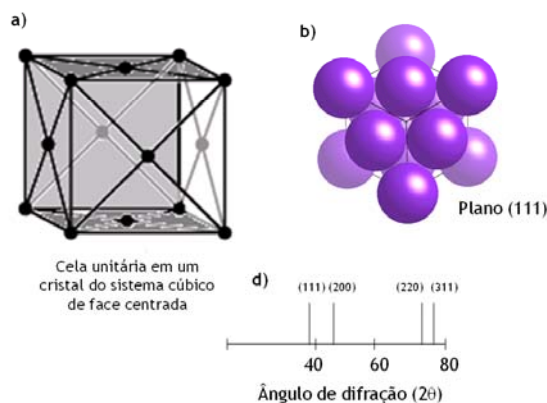
XRD: Nanopartículas de Platina



Difração de raios X para PtNP suportadas em polímero

Fonte: Crespiho, F. N.

XRD



Cela unitária de um sistema cúbico de face centrada (a), onde o índice de Miller (111) é apresentado em destaque (b). Note que o difratograma teórico em (c) representa um sistema cúbico de face centrada.

XRD

- A representação das faces de Miller (111) no sistema cúbico de face centrada prevê um pico em $2\theta = 39^\circ$, como ocorreu nos difratogramas para PtNP.
- O modelo de esferas rígidas foi utilizado para representar a distribuição atômica correspondente à orientação cristalográfica superficial (111).
- Com a equação de Scherrer é possível estimar o tamanho do cristal formado, ou seja, se aproximarmos a forma das nanopartículas como esféricas, pode-se determinar o diâmetro médio das nanopartículas.
- Embora **não muito preciso**, este método serve para comparação com os dados obtidos por TEM. Além disso, a aproximação para forma esférica não acrescenta grandes erros, pois tal forma foi observada por TEM.
- Utilizando a equação de Scherrer e os parâmetros do pico (111), pode-se estimar o diâmetro médio das nanopartículas de Pt.

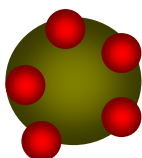
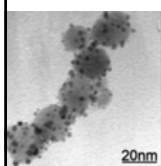
XRD

Equação de Scherrer

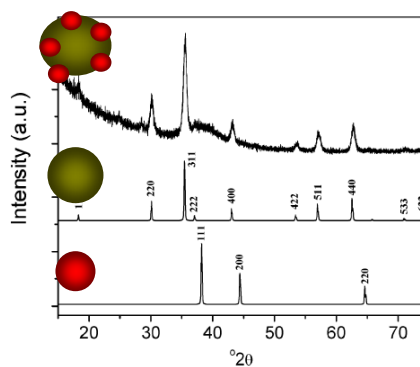
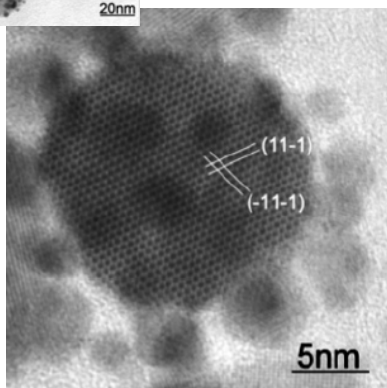
$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

- t é o tamanho médio das partículas em Å
- λ é o comprimento de onda dos raios X (1.5406 Å)
- B é a largura do pico de difração na meia altura (111) em radianos
- θ_B é o ângulo do pico (111).

XRD: Exemplo



Nanopartículas de Au ancoradas em Fe_2O_3



Fonte: Caruntu, D. et al. Chem. Mater. 2005, 17, 3398-3402

Técnicas Espectroscópicas

Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-VIS)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

Aproximação de Born-Oppenheimer

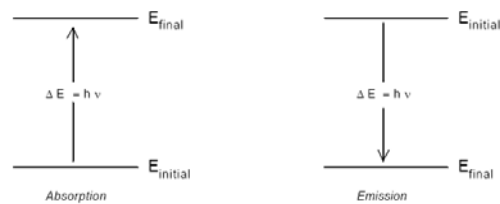
estado total de energia tratados independentemente

Mudanças na energia total

$$\Delta E_{\text{eletrônica}} \approx 1000 * \Delta E_{\text{vibracional}} \approx 1\,000\,000 * \Delta E_{\text{rotacional}}$$

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-VIS)

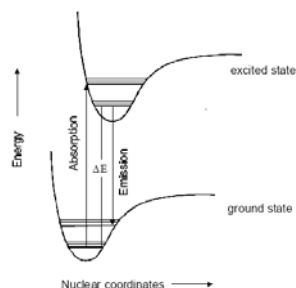
$$\tilde{\nu} = \frac{|E_{\text{tot}_{\text{final}}} - E_{\text{tot}_{\text{inicial}}}|}{hc} = |\tilde{\nu}_{\text{tot}_{\text{final}}} - \tilde{\nu}_{\text{tot}_{\text{inicial}}}|$$



Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-VIS)

Integral de sobreposição

$$\int \psi_{v'}^*(R) \psi_{v''}(R) dR$$



Princípio de Franck Condon

O Princípio de Franck-Condon diz que quando uma molécula é excitada do estado fundamental ao estado excitado, a distância internuclear não muda porque o processo é muito mais rápido do que a escala de tempo de vibração. A probabilidade de achar a molécula numa distância internuclear r é proporcional a $|\psi(r)|^2$, o quadrado da função de onda vibracional. A Figura 1 mostra esta função para alguns estados vibracionais. A probabilidade de transição, que determina a intensidade do pico de absorção, é proporcional a superposição das funções de onda vibracional do estado fundamental e do estado excitado.

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-VIS)

Types of electronic transitions:

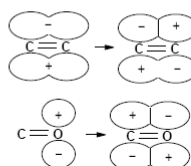
Organics: Involving π , σ , n electrons

Saturated compounds

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$: deep UV (<250 nm)

Double bonds/unsaturated systems—
less energy to π^*

$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ transitions: UV and visible (200-700 nm)



Inorganics: Additionally, transitions between d orbitals split by presence of ligand field.

d-d transition

Charge transfer transition: Electron moves between ligand and metal.
One must act as donor and other as acceptor



Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-VIS)

Para moléculas cromóforas

•A absorção de fótons por um sistema qualquer que exige presença do campo de radiação é sempre denominada **absorção induzida**. A absorção do fóton de radiação excita as moléculas para um estado eletrônico de energia maior e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. Este espectro de absorção, portanto, é composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e depende das regras de seleção espectroscópicas para cada caso.

•Como o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. A intensidade de absorção está definida a partir de uma grandeza chamada **transmitância**. A transmitância e a concentração de uma amostra estão intimamente correlacionadas e podem ser descritas pela Lei de **Beer-Lambert**.

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)

T = transmitância
A = absorbância
 I_0 = intensidade da luz incidente
 I_1 = intensidade da luz que atravessa o meio
b = distância que a luz atravessa pelo corpo
c = concentração
a = absorbtividade molar

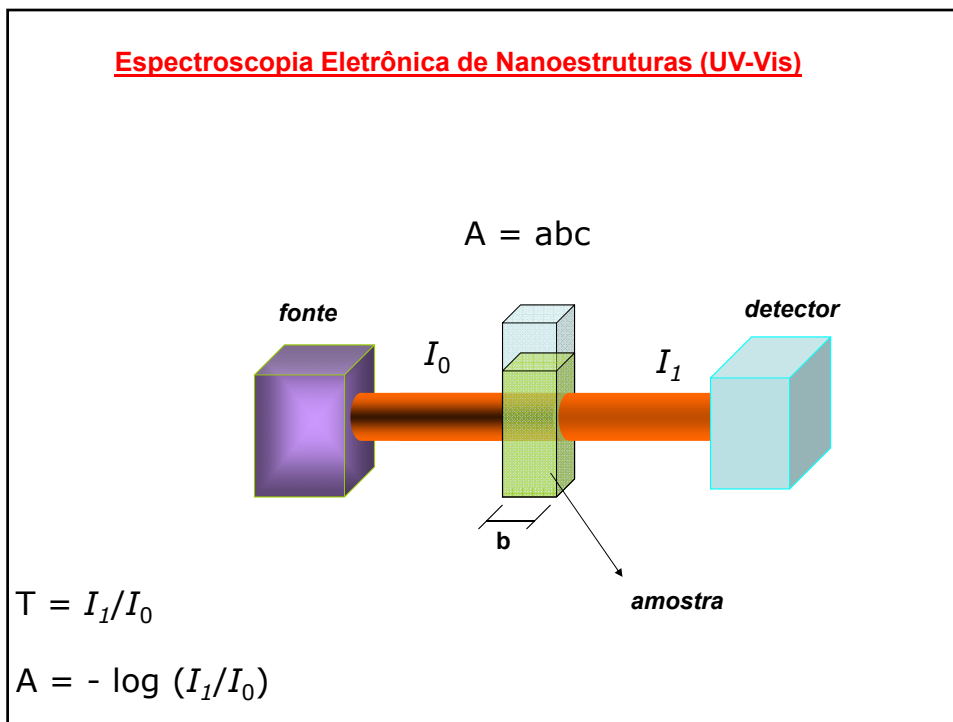
Lei de Beer-Lambert

$$A = abc$$

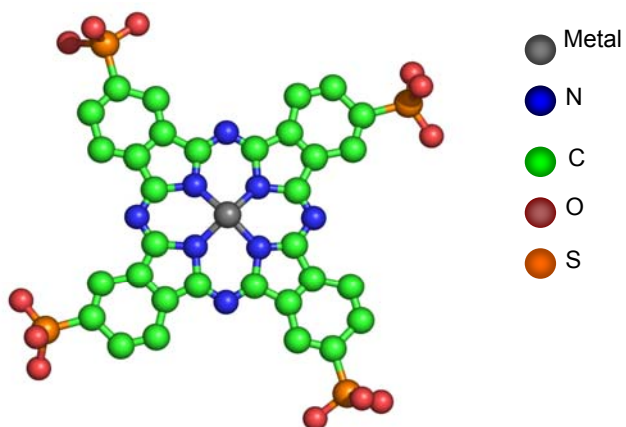
$$T = I_1/I_0$$

$$A = - \log (I_1/I_0)$$

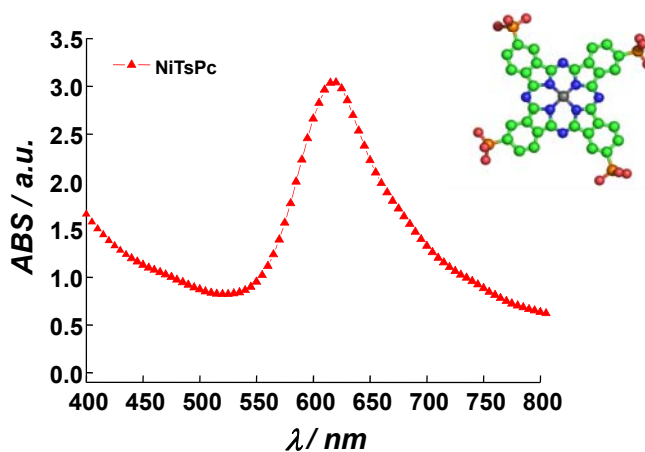
Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)



Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)



Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)



Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)

Para nanopartículas metálicas

- Um tipo especial de absorção de luz ocorre nas nanopartículas, diferentemente de moléculas cromóforas
- Quando nanopartículas interagem com a radiação luminosa, prevalecem as **leis de Mie** para interpretação dos espectros eletrônicos.
- Num sistema ideal, pode-se dizer que os elétrons das nanopartículas metálicas podem se mover livremente em um “mar eletrônico”, com o sistema tratado como um “gás” de elétrons

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)

- As partículas negativamente carregadas são “misturadas” com os núcleos, dando formato de gases de um estado contínuo. A frequência de ressonância deste plásmon é relacionada diretamente à densidade dos elétrons no sólido
- A oscilação do plásmon foi proposta porque uma lei universal descreve a excitação de elétrons de valência nos sólidos, embora fosse definida primeiramente para metais livres de elétron: a estrutura da camada de valência é determinada unicamente pela estrutura do estado contínuo do material.

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)

- A teoria de Mie foi desenvolvida a partir das leis do eletromagnetismo clássico de Maxwell e tem sido utilizada em excelente concordância com resultados experimentais
- Embora grande parte dos autores considere o termo absorção (A) de luz, a teoria de Mie trata dessa unidade como extinção (σ_{ext} ou Q_{ext}), ou seja, a quantidade de luz que chega ao detector de um espectrofotômetro após a mesma passar através de uma suspensão diluída de nanopartícula é uma contribuição da radiação absorvida pela nanopartícula (σ_{abs}) e da radiação espalhada (dispersada) (σ_{sca}), onde a extinção (absorbância total) é dada por $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}}$. Em alguns casos a extinção é descrita como a atenuação da onda propagada em um meio contendo nanopartículas
- A extinção está intimamente relacionada com a secção transversal das nanopartículas esféricas, logo σ_{ext} pode ser calculado em função do tamanho da nanopartícula

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)

$$\sigma = \frac{2\pi}{\epsilon_m k_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n)$$

$k_0 = 2\pi/\lambda$, ϵ_m é a função dielétrica

a_n e b_n são os coeficientes de Mie e n é a ordem da excitação do multipolo esférico das nanopartículas.

Os coeficientes de Mie estão relacionados com a parte real das funções de Riccati-Bessel, em que são considerados o tamanho da partícula e constante dielétrica do meio.

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)

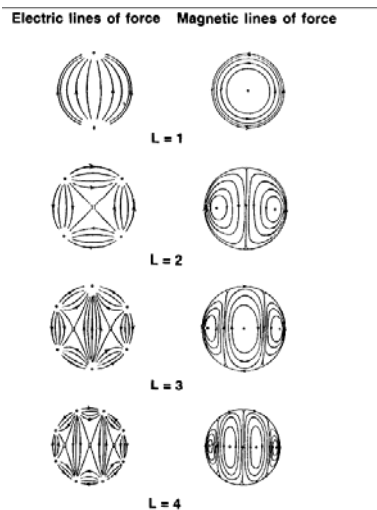
Micron, Vol. 27, No. 3-4, pp. 265-299, 1996
Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd
Printed in Great Britain. All rights reserved
0968-4328/96 \$32.00

PII: S0968-4328(96)00011-X

**Valence Electron Excitations and Plasmon Oscillations in
Thin Films, Surfaces, Interfaces and Small Particles**

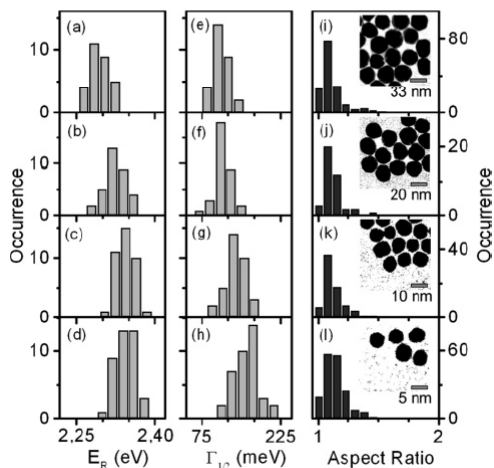
Z. L. WANG

Espectroscopia Eletrônica de Nanoestruturas (UV-Vis)



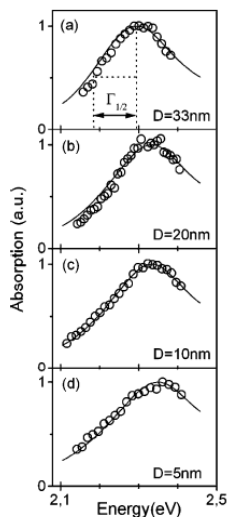
Fonte: Wang, Z. L.

Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas Esféricas



Fonte: Berciaud, S. Nano Lett., Vol. 5, No. 3, 2005

Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas Esféricas



Fonte: Berciaud, S. *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 3, 2005

Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas Esféricas

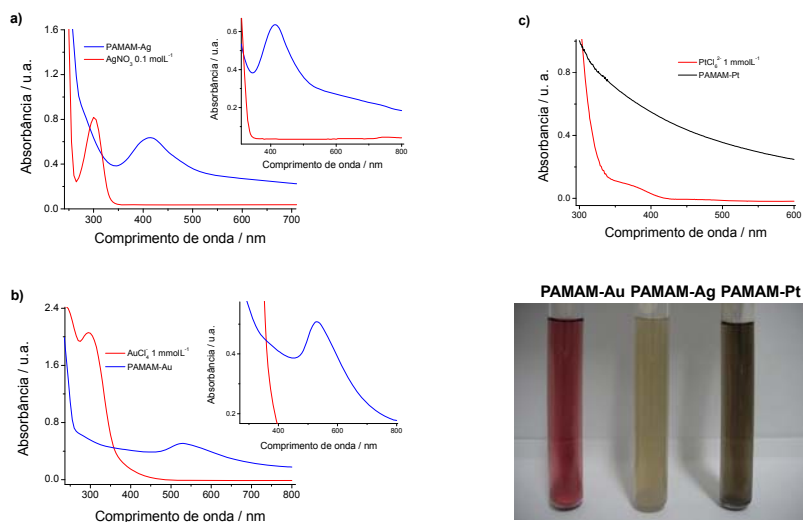
- Propriedades ópticas das nanopartículas podem ser caracterizadas por espectroscopia ultravioleta-visível, pois exibem uma faixa de absorção intensa nesta região.

- **Para a reação $xM^{+n} + ne^- \rightarrow xM^0 \rightarrow M\text{-NPs}$** : após a redução do íon metálico a metal, aparecem bandas de absorção, conhecidas como *surface plasmon absorption band* (SPAB).

- As bandas são produzidas pelo movimento dos elétrons da banda de condução nas partículas em consequência do campo elétrico da luz incidente, que resulta em deslocamento das cargas negativas e positivas no metal. Este deslocamento dá a origem à polarização da partícula, porque a carga positiva age com uma força restaurando as oscilações dos elétrons.

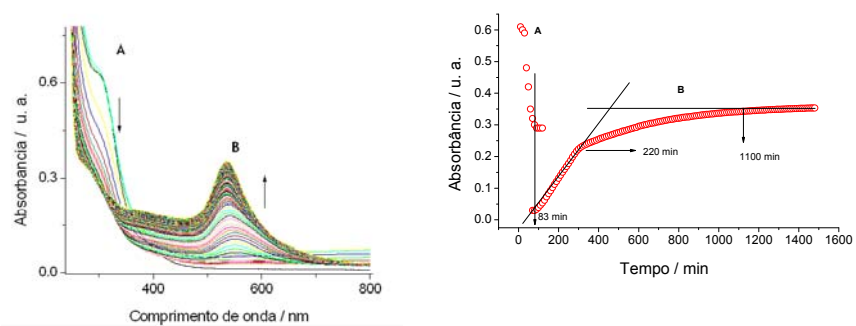
- As propriedades de SPAB das nanopartículas dependem do tamanho, forma, meio dielétrico circunvizinho, acoplamento dos colóides e adsorção de solutos. O SPAB pode ser usado também para monitorar a evolução do tamanho de partícula e prever os mecanismos do crescimento e formação dos nanopartículas.

Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas Esféricas



Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas Esféricas

Evolução Temporal na Formação de AuNPs



Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas

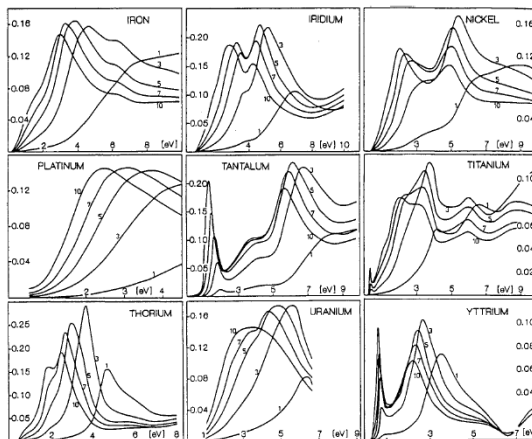
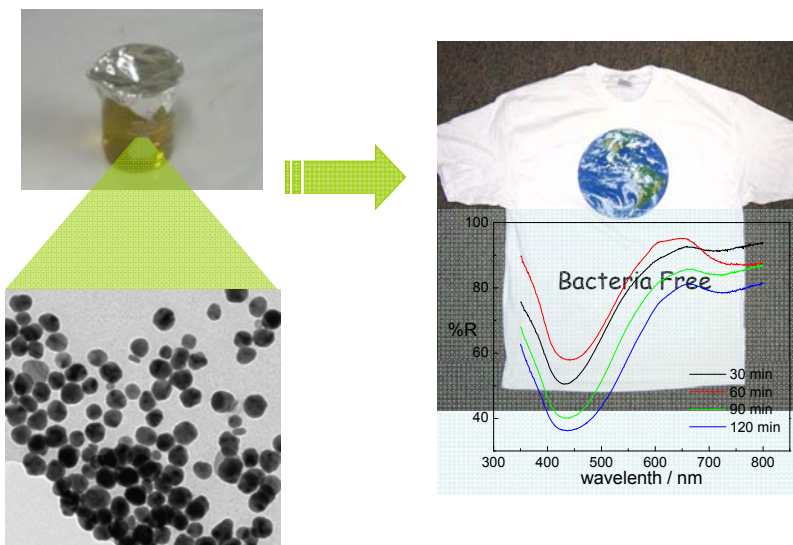


Fig. 1. Mie extinction spectra of less common particle materials $2R = 10$ nm. The clusters are embedded into matrix materials of different dielectric constants ϵ_m between 1 and 10

Fonte: Wang, Z. L.

Aplicação: high-tech clothes



Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas

nanorods

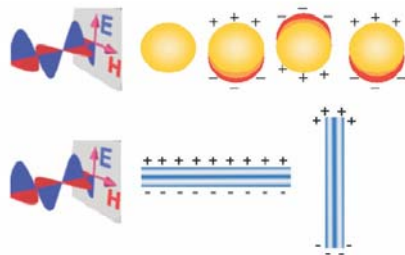
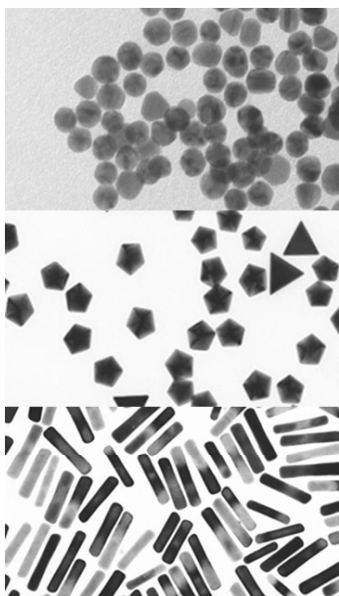
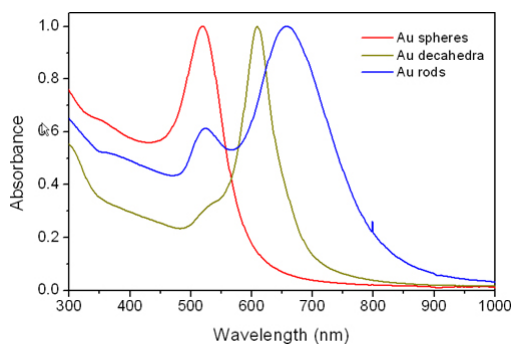


Fig. 2 (Top) Schematic drawing of the interaction of an electromagnetic radiation with a metal nanosphere. A dipole is induced, which oscillates in phase with the electric field of the incoming light. (Bottom) Transverse and longitudinal oscillation of electrons in a metal nanorod.

FONTE: Luis M. Liz-Marzán, Materials Today, Feb., 2004



nanorods



FONTE: Luis M. Liz-Marzán, Materials Today, Feb., 2004

Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas

nanorods

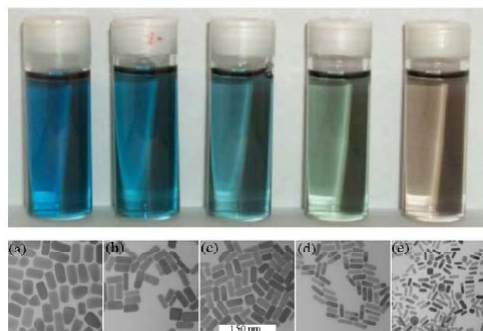
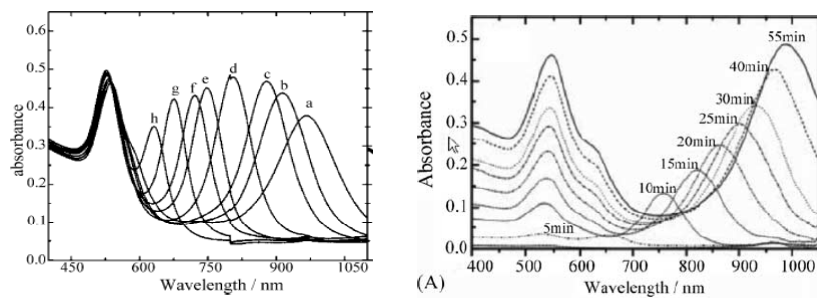


Fig. 2.4. The color of gold rods and the respective micrographs. The color changes take place for very small changes in mean aspect ratio.

FONTE: Pérez-Juste, J Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 1870–1901.

Espectroscopia Eletrônica: Nanopartículas

nanorods



FONTE: Pérez-Juste, J Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 1870–1901.

Aplicação: Um típico estudo de síntese e caracterização de nanopartículas metálicas

Journal of The Electrochemical Society, 153 (8) D129-D133 (2006)
0013-4651/2006/153(8)/D129/D129\$520.00 © The Electrochemical Society

Synthesis of the Gold Nanocubes by Electrochemical Technique

Chien-Jung Huang,^{a,z} Pin-Hsiang Chin,^b Yeong-Her Wang,^{b,c} Wen Ray Chen,^d
and Teen Hang Meen^d

Aplicação: Um típico estudo de síntese e caracterização de nanopartículas metálicas

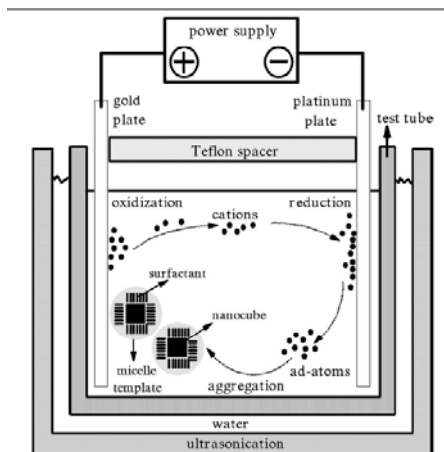
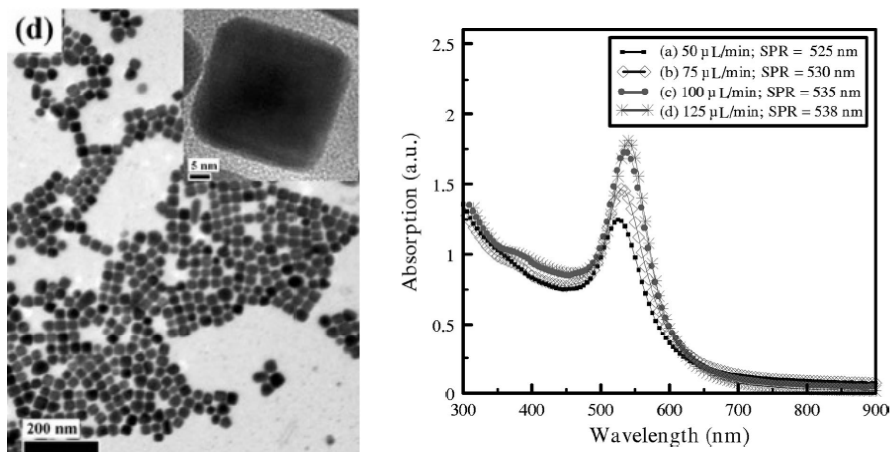


Figure 1. Schematic diagram of the electrochemical apparatus for the synthesis of gold nanocubes.

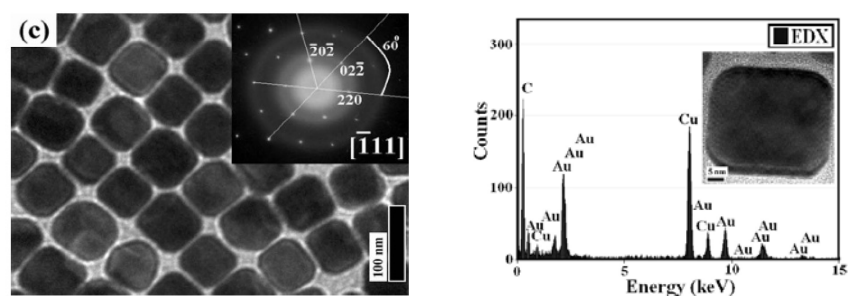
Fonte: Jung, C. et al. *JES*, 153 8 D129-D133 2006

Aplicação: Um típico estudo de síntese e caracterização de nanopartículas metálicas



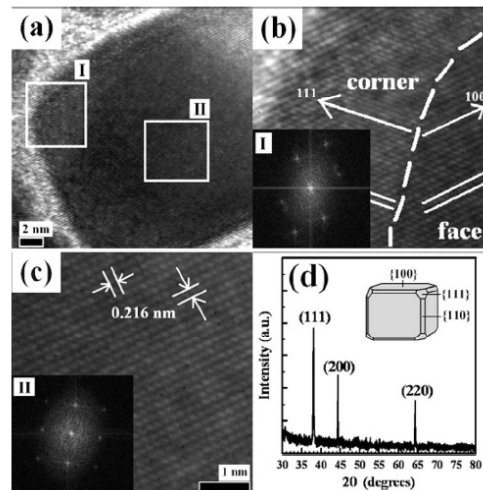
Fonte: Jung, C. et al. JES, 153 8 D129-D133 2006

Aplicação: Um típico estudo de síntese e caracterização de nanopartículas metálicas



Fonte: Jung, C. et al. JES, 153 8 D129-D133 2006

Aplicação: Um típico estudo de síntese e caracterização de nanopartículas metálicas



Fonte: Jung, C. et al. JES, 153 8 D129-D133 2006

Sumário

- Técnicas Microscópicas: TEM, MEV
- Espectroscópicas: UV-Vis
- Difração de Raios X (XRD)

Bibliografia

Livros:

1. Nanotechnology - Gregory Timp (Springer 1998).
2. Transport in Nanostructures - David K. Ferry (Cambridge Press 1999).
3. Nanoelectronics and Information Technology - R. Waser (Wiley-UCM 2003).
4. Nanotechnology - M. Ratner and D. Ratner (Prentice Hall - 2003).
5. Introduction to Solid State Physics - C. Kittel 8a. Edição (John Wiley)
6. West, A.R. Solid State Chemistry and its Applications. New York: Wiley, 1984. 320 p.
7. Lee, E.J.H. Síntese e caracterização de nanocompósitos de estanho (SnO₂) a partir de suspensões coloidais. 2003. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
8. Crespihlo, F.N. Membranas Eletroativas Nanoestruturadas: Estudo de Transporte de Carga e Imobilização Enzimática, 2007. 130 f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
9. Suryanarayana, C.; Norton, M.G. X-ray diffraction: a practical approach. New York: Plenum Press, 1998. 273 p.
10. Bohren, C. Absorption and scattering of light by small particles. New York: John Wiley, 1983. 530 p.
11. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectroscopy of inorganic coordination Compounds. 3. ed., New York: John Wiley, 1978. 338 p.
12. Skoog, D.A., Holler, F.J.; Nieman, T.A. Princípios de Análise Instrumental 5. ed. Porto Alegre/São Paulo: Artmed – Bookman, 2002, 836 p.

Bibliografia

Artigos:

1. Crooks, R. M.; Zhao, M. Q.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung L. K. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis. *Accounts of Chemical Research*, v. 34, p. 181-190, 2001.
2. Zhao, M. Q.; Sun, L.; Crooks, R. M. Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, p. 4877-4878, 1998.
3. Zhao, M. Q.; Crooks, R. M. Homogeneous hydrogenation catalysis with monodisperse, dendrimer-encapsulated Pd and Pt nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 38, p. 364-366, 1999.
4. Wells, M.; Crooks, R. M. Interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 10. Preparation and properties of chemically sensitive dendrimer surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, p. 3988-3989, 1996.
5. Zhao, M. Q.; Crooks, R. M. Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis. *Advanced Materials*, v. 11, p. 217-220, 1999.
6. Crespihlo, F. N.; Ghica, M. E.; Florescu, M.; Nart, F. C.; Oliveira Jr., O. N.; Brett, C. M. A. A strategy for enzyme immobilization on Layer-by-Layer dendrimer-gold nanoparticle electrocatalytic membrane incorporating redox mediator. *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 1665-1670, 2006.
7. Crespihlo, F. N.; Zucolotto, V.; Brett, C. M. A.; Oliveira Junior, O. N.; Nart, F. C. Enhanced charge transport and incorporation of redox mediators in Layer-By-Layer films containing PAMAM encapsulated-gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 17478-17483, 2006.
8. Crespihlo, F. N.; Huguenin, F.; Zucolotto, V.; Olivi, P.; Nart, F. C.; Oliveira Junior, O. N. Dendrimers as nanoreactors to produce platinum nanoparticles embedded in Layer-by-Layer films for methanol-tolerant cathodes. *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 348-352, 2006.
9. Crespihlo, F. N.; Borges, T. F.; Zucolotto, V.; Leite, E. R.; Nart, F. C.; Oliveira Jr., O. N. Synthesis of core-shell Au@polypyrrole nanocomposite using a dendrimer-template approach. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 6, p. 2588-2590, 2006.