

# QFL 1566/5833 – Síntese e Caracterização de Materiais Inorgânicos

Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

[lucascvr@iq.usp.br](mailto:lucascvr@iq.usp.br)

Flávio Maron Vichi

[fmvichi@iq.usp.br](mailto:fmvichi@iq.usp.br)

# Cronograma

## Aulas Teóricas

Aula 1: Síntese de sólidos:

Aula 2: DRX e MEV

Aula 3: Métodos Espectroscópicos

Aula 4: Funcionalização e Modificação de Superfície

Aula 5: Área Superficial e Tamanho de Partículas

Aula 6: Sólidos em Escala Nanométrica

# Cronograma

## **Aulas Práticas**

**Prática 1:** Materiais luminescentes por rotas diferentes

**Prática 2:** Síntese de  $\text{SiO}_2$  pelo método Sol-Gel e  $\text{SiO}_2$  mesoestruturado

**Prática 3:** Vidros

**Prática 4:** Funcionalização e modificação de superfícies

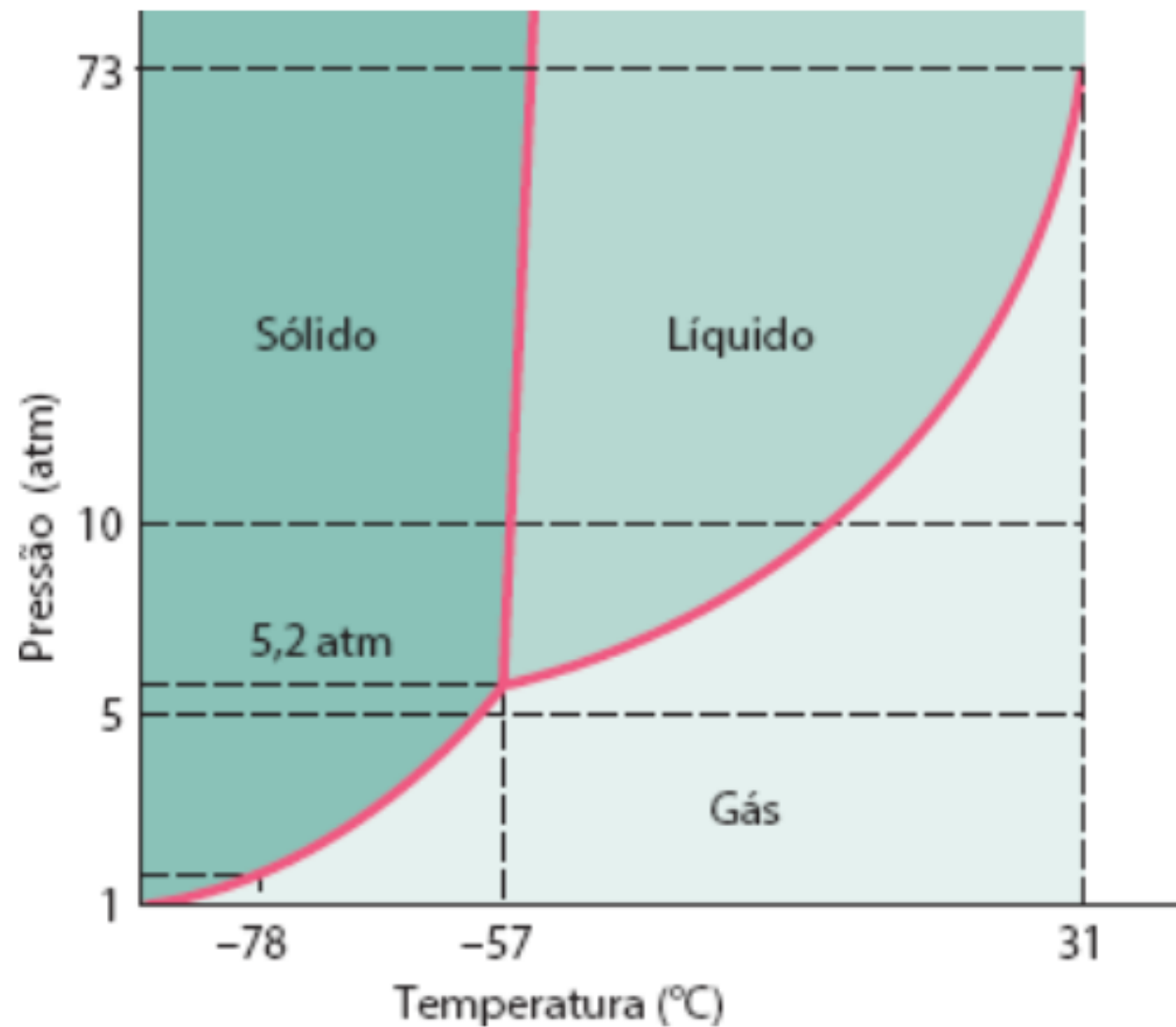
**Prática 5: Projeto**

**Prática 6: Projeto**

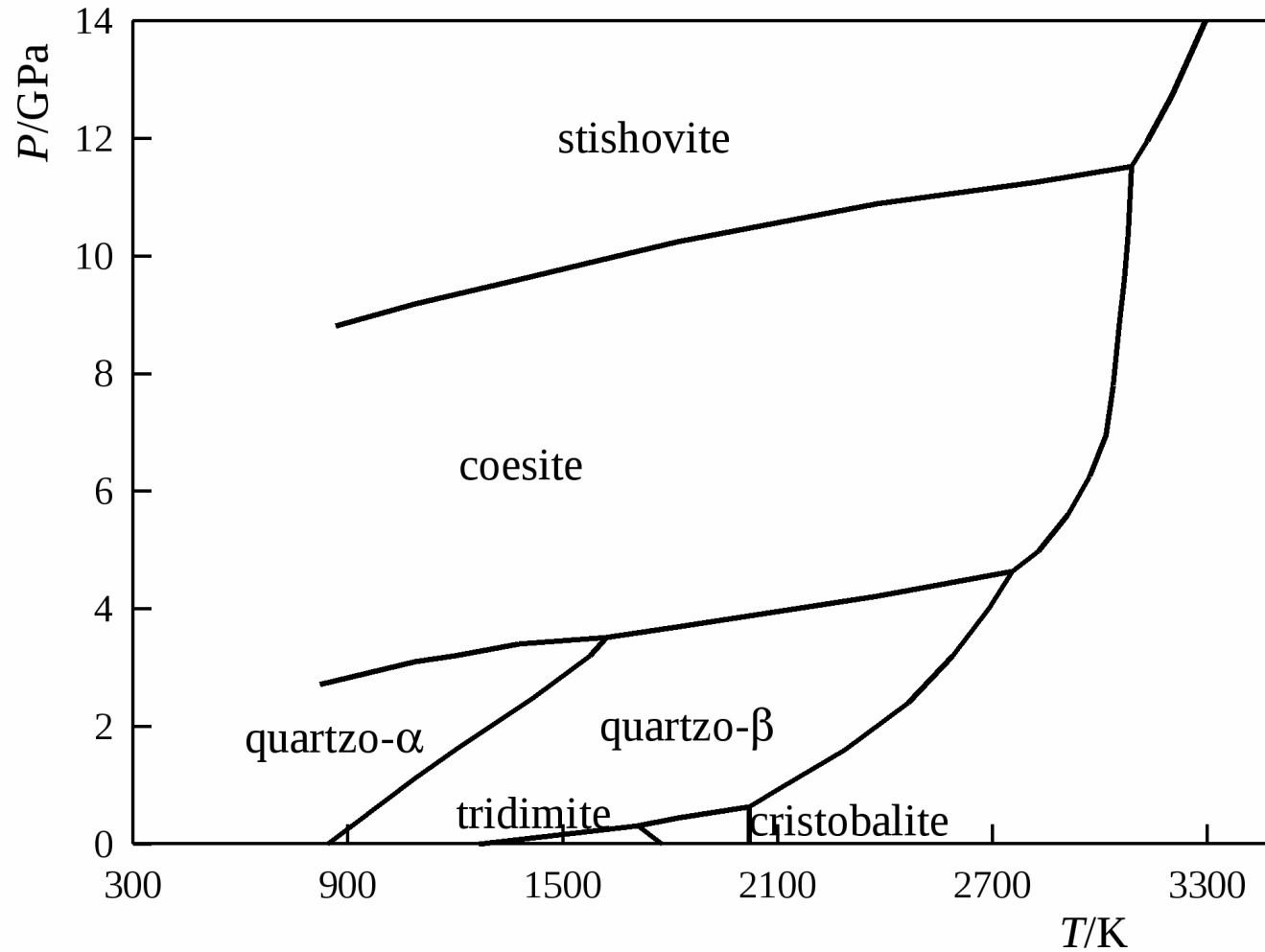
# Avaliação

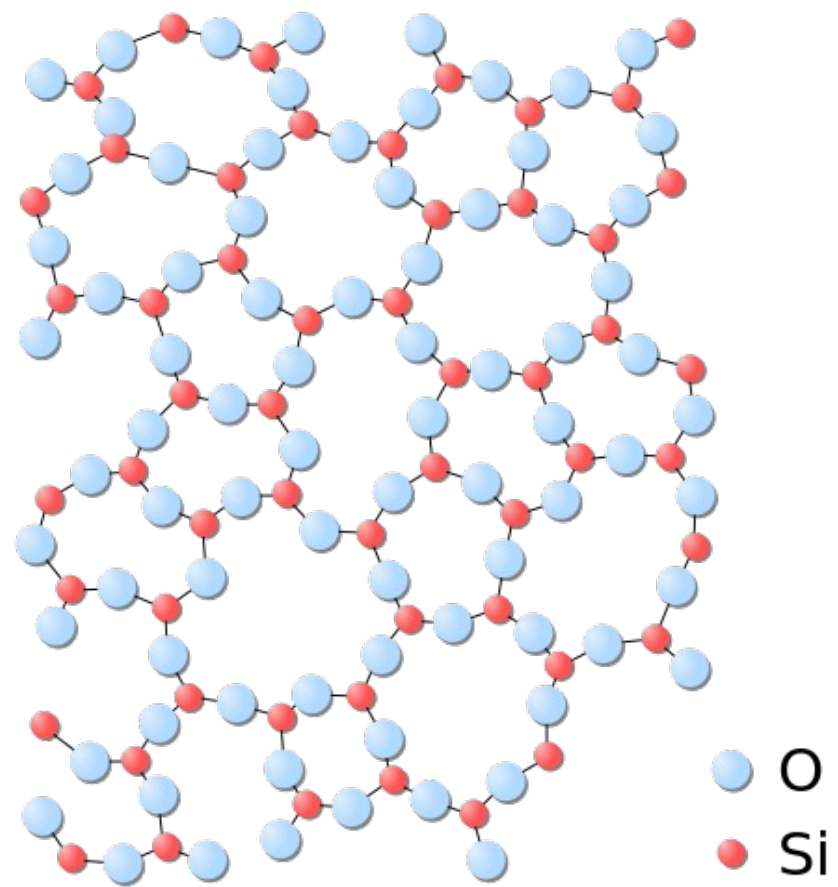
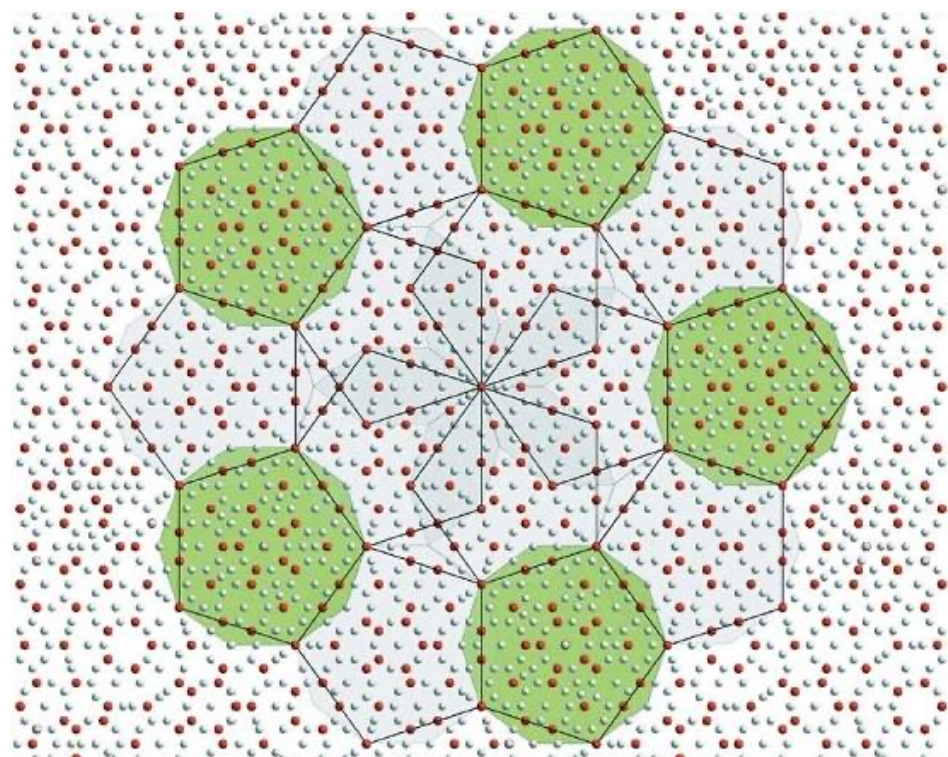
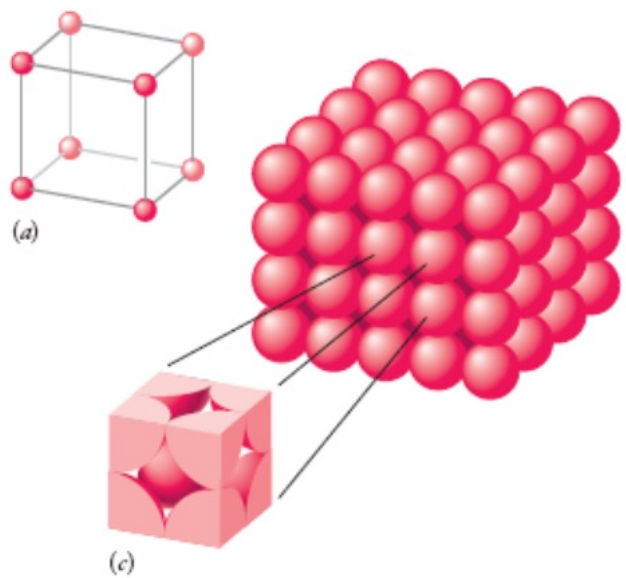
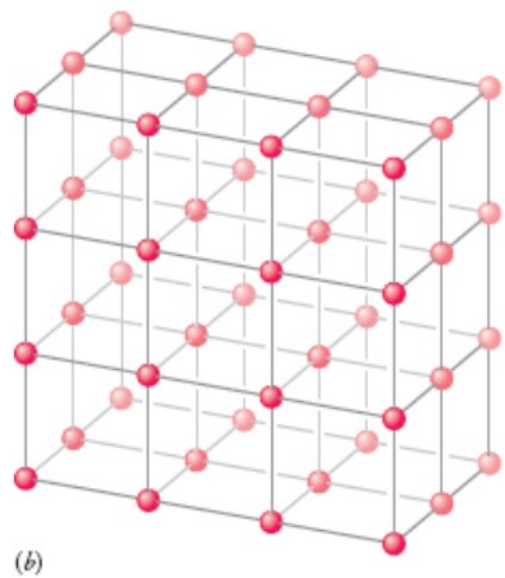
Planejamento, execução e apresentação dos resultados do projeto

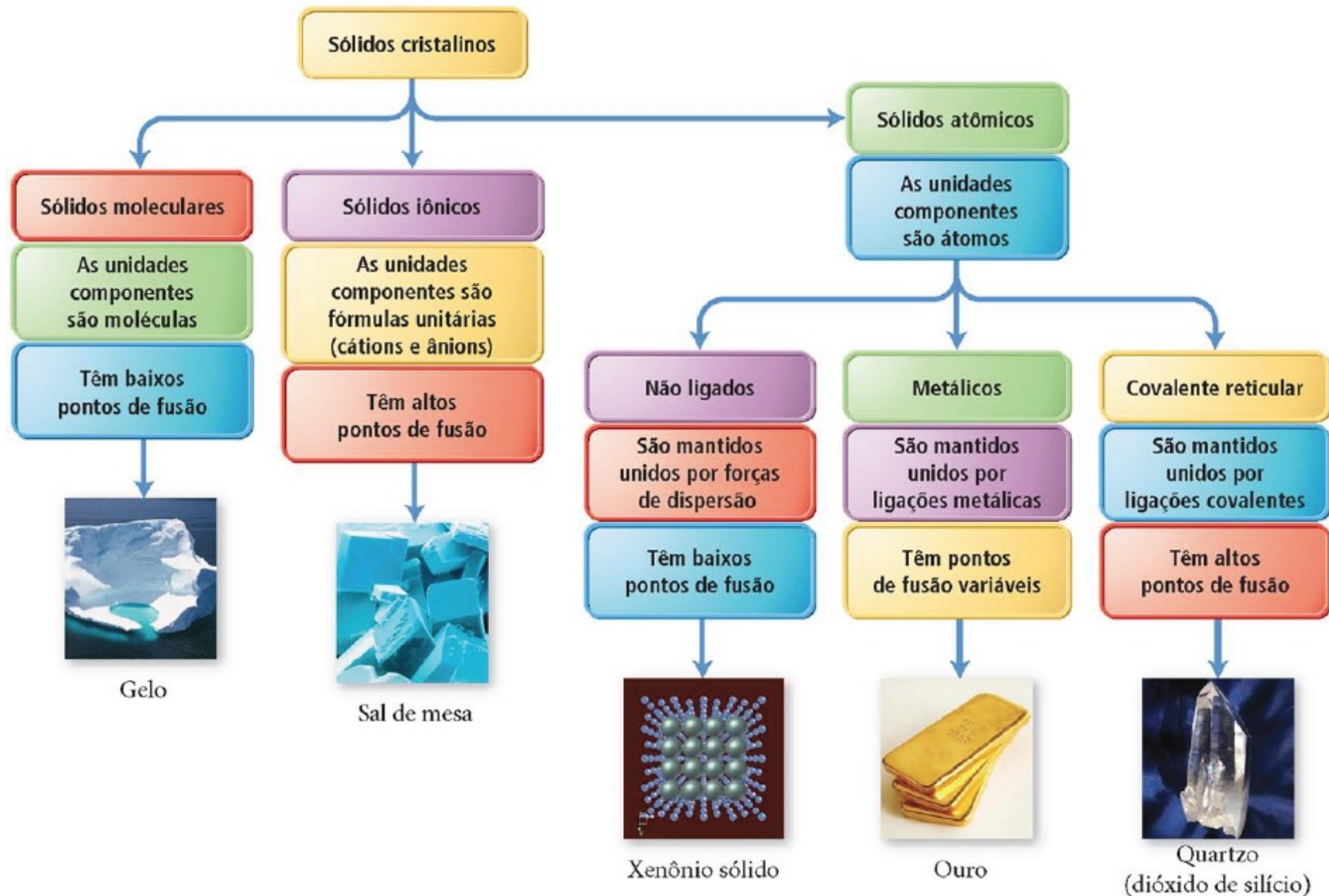
# O estado sólido



# Propriedades dos sólidos







▲ FIGURA 11.50 Tipos de Sólidos Cristalinos

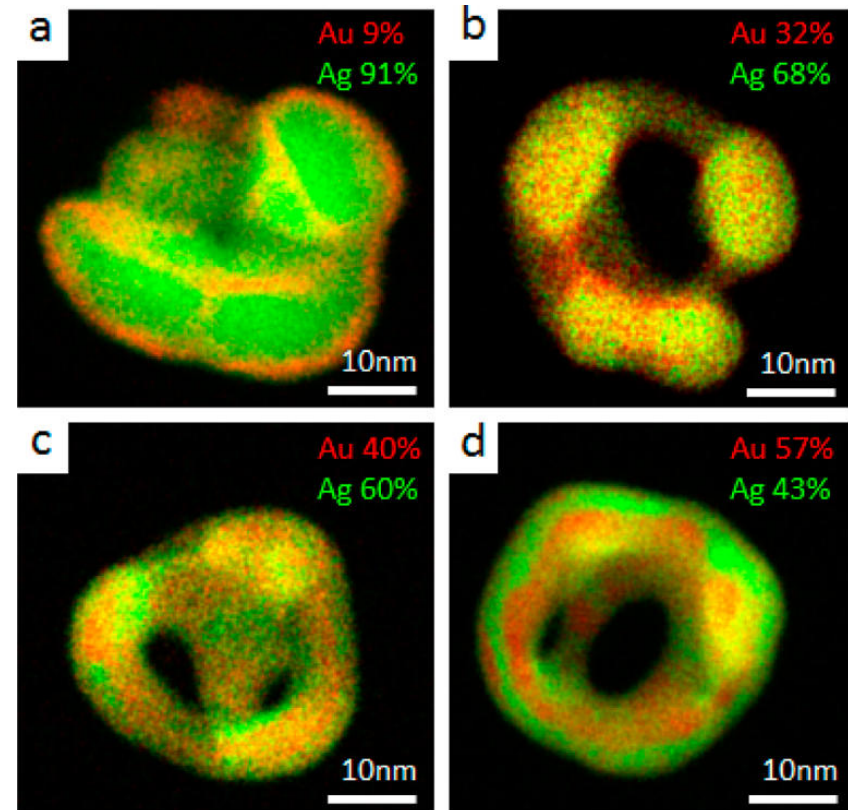


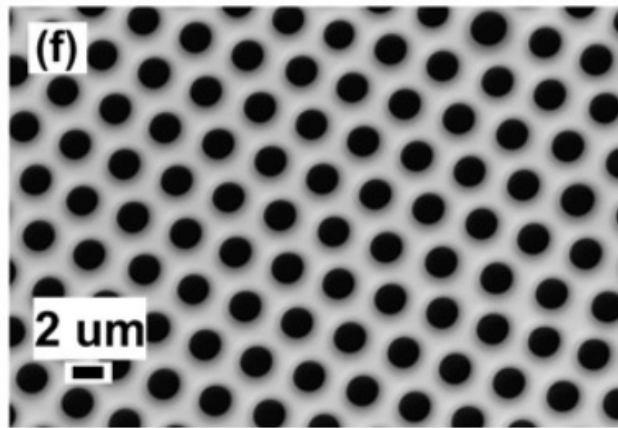
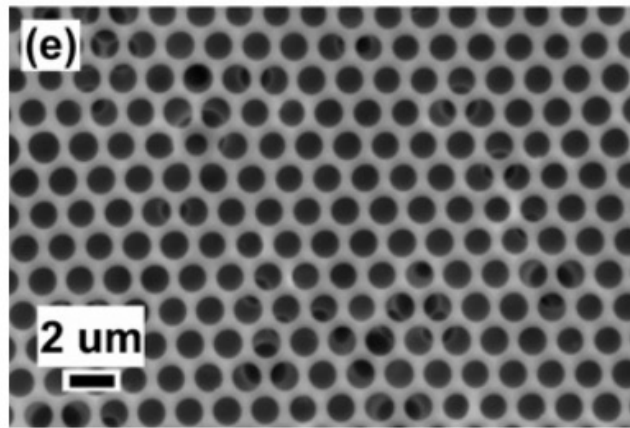
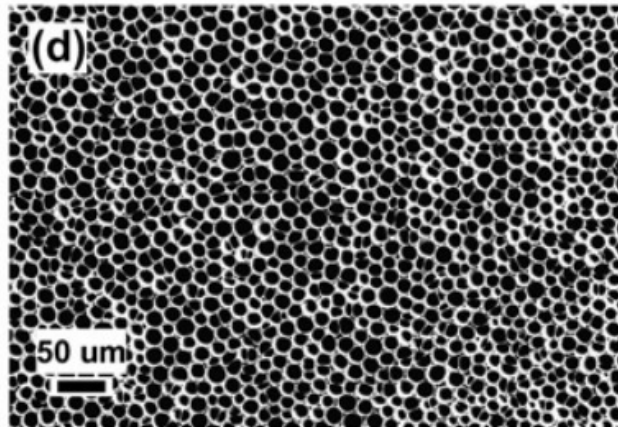
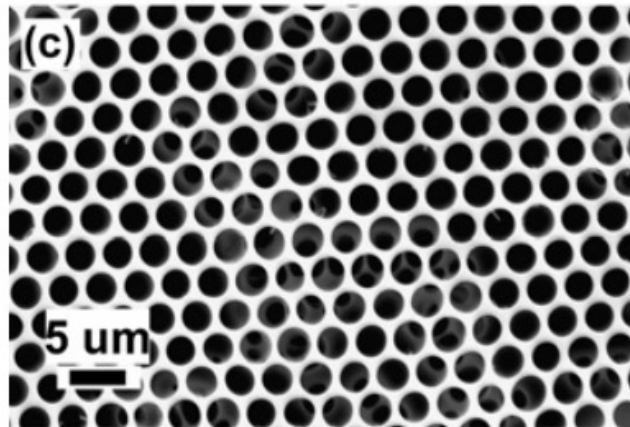
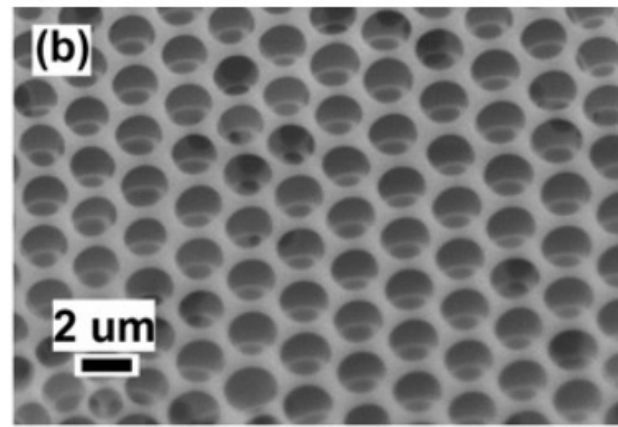
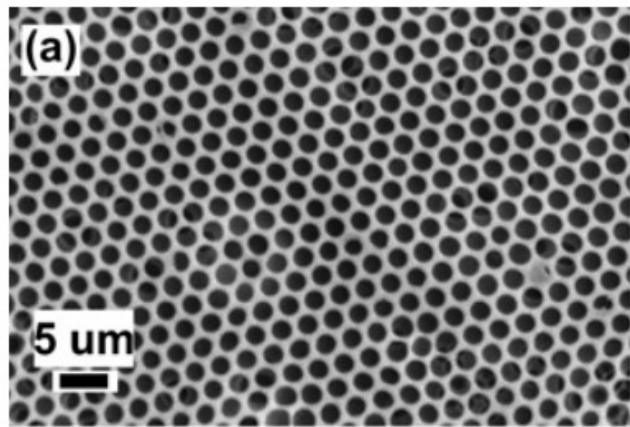
# Materials vs propriedades

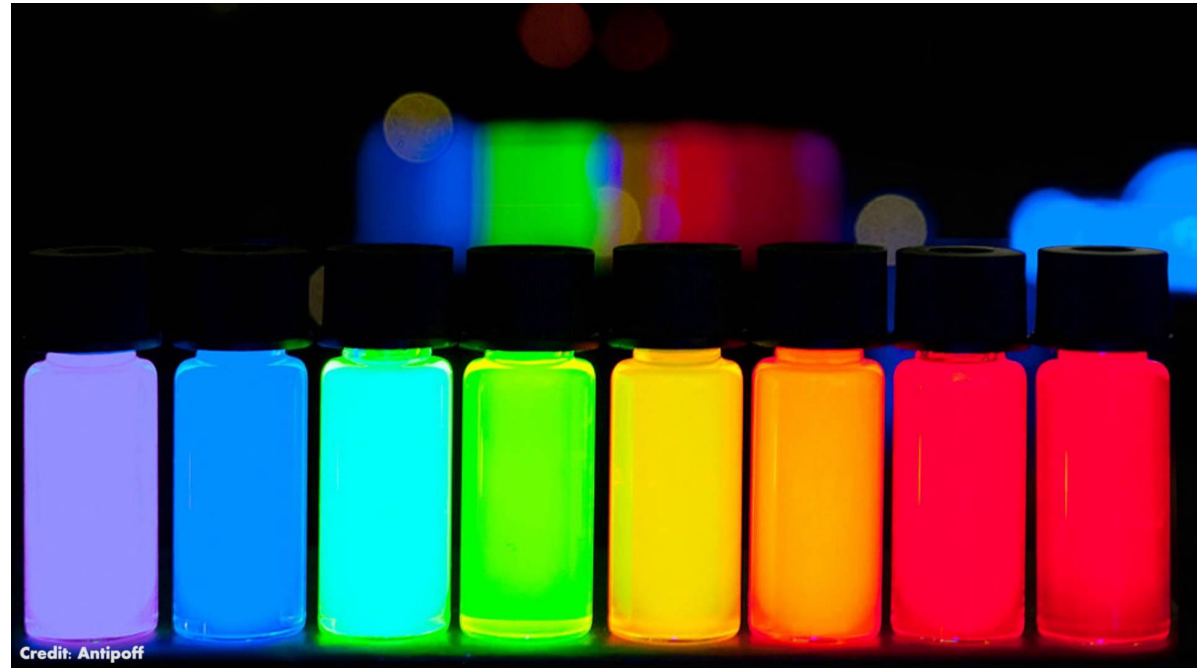
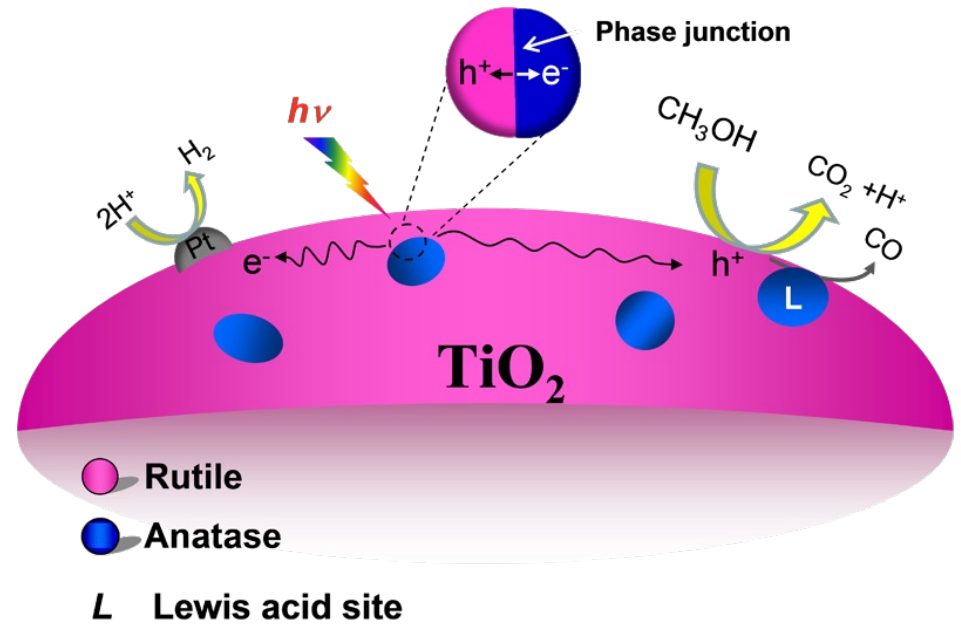


## Correlating Catalytic Activity of Ag–Au Nanoparticles with 3D Compositional Variations

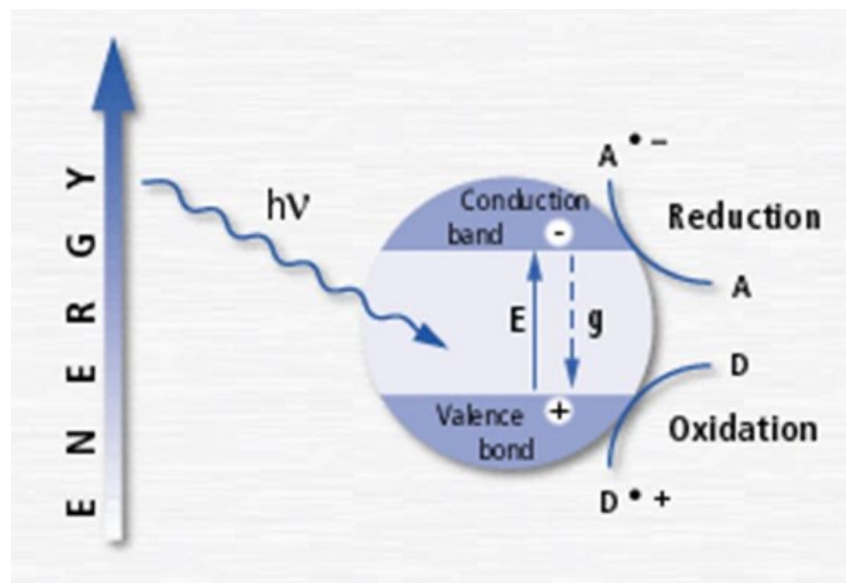
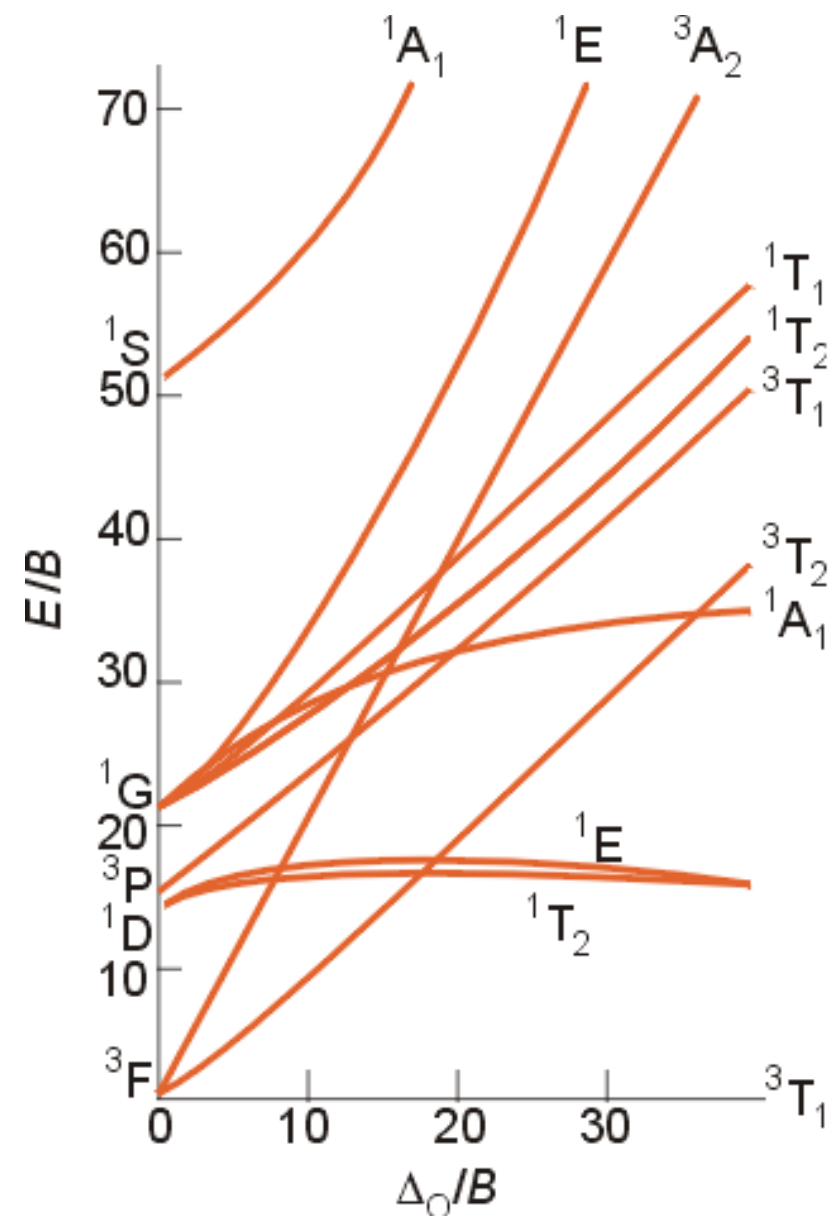
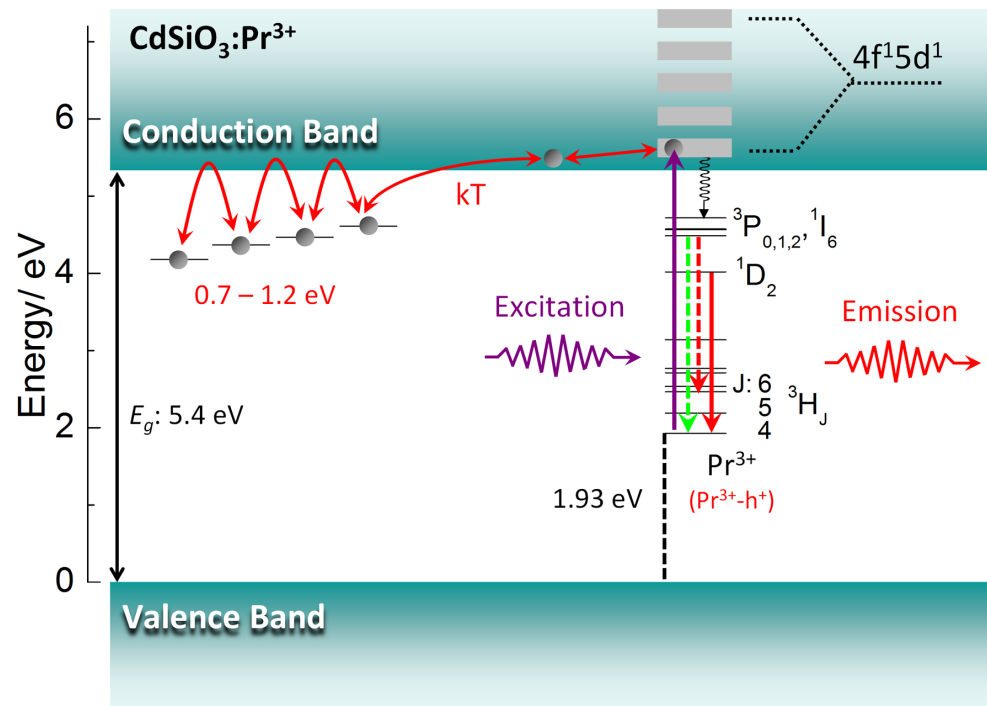
Thomas J. A. Slater,<sup>†</sup> Alexandra Macedo,<sup>‡</sup> Sven L. M. Schroeder,<sup>§,||</sup> M. Grace Burke,<sup>†</sup> Paul O'Brien,<sup>†,||</sup> Pedro H. C. Camargo,<sup>\*,‡</sup> and Sarah J. Haigh<sup>\*,†</sup>















# Como sintetizar um material?

Síntese de uma molécula vs sólido (iônico, metálico ou covalente)?

- Moléculas discretas
  - Sínteses em solução
  - Sínteses em fase gasosa
  - Síntese em fase sólida
- Sólidos
  - **Fase sólida**
  - Solução
  - Fase gasosa

# Métodos de síntese de sólidos inorgânicos

- Método Cerâmico ou do estado sólido
- Método do sal fundido
- Solvotérmico
- Sol-Gel
- Precipitação
- Direcionadores de Estrutura
- Deposição a vapor (induzida por Plasma, Laser, arco voltaico etc.)
- Outros (Combustão, Precursores Poliméricos (Pechini))

# Síntese de estado sólido - Difusão

Coeficientes de difusão à T ambiente:

Par soluto-solvente	Coeficiente de difusão (D) / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O(g) – Ar (N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	0,282
NH <sub>3</sub> (aq)-H <sub>2</sub> O(l)	1,64 x 10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub> (g)-Fe(s)	1,66 x 10 <sup>-9</sup>
Al(s)-Fe(s)	1,3 x 10 <sup>-30</sup>



# Coeficiente de difusão: como solucionar o problema do estado sólido?

- Primeiro: como funciona o processo de difusão em um gás? Em um líquido? Em um sólido?

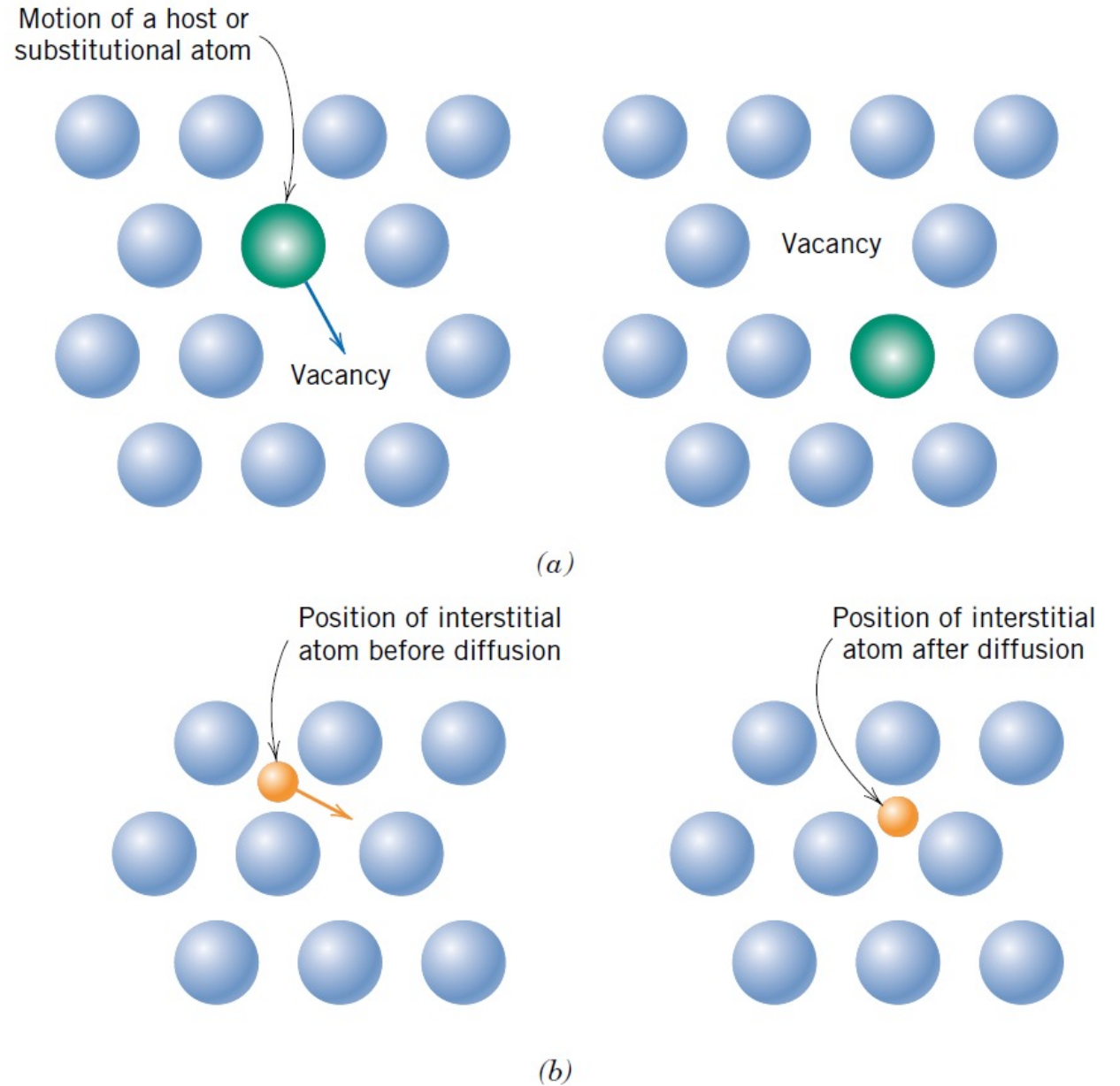
**Gases e líquidos:** Superação de interações intermoleculares!

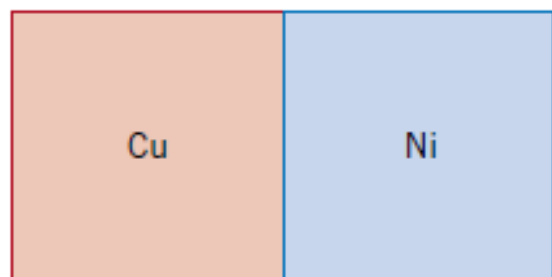
**Sólidos:** Superação de interações intermoleculares e ligações químicas!!!

# Difusão em sólidos

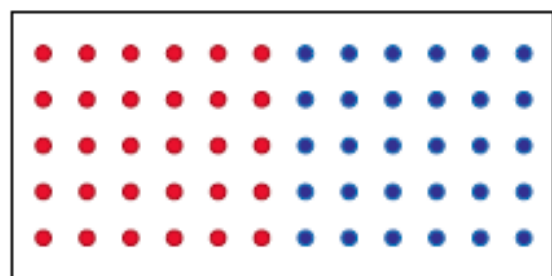
O átomo ou íon precisa de um espaço vazio para se acomodar.

Possibilidades: Vacâncias ou interstícios

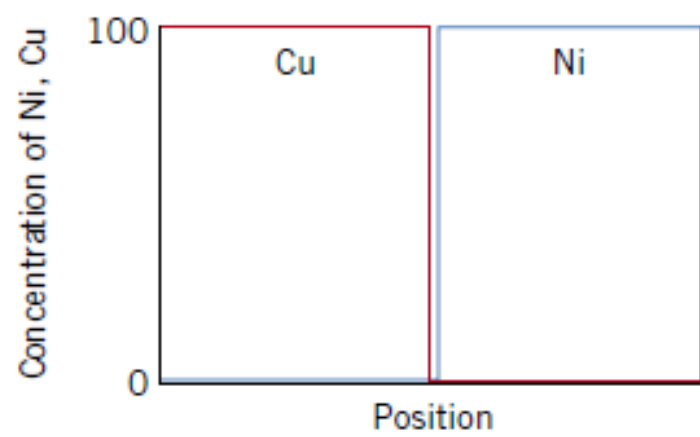




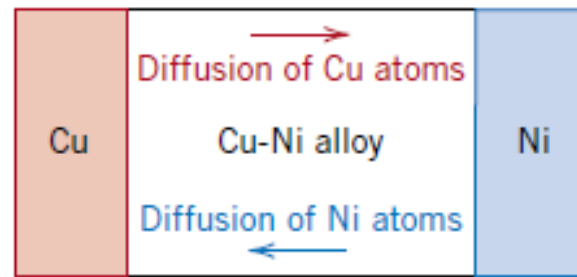
(a)



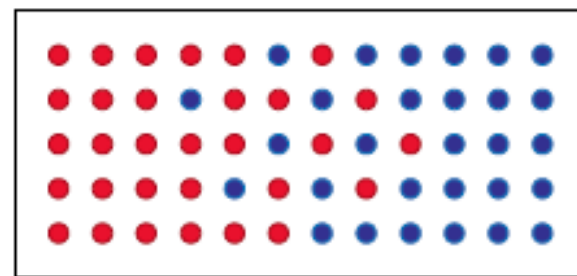
(b)



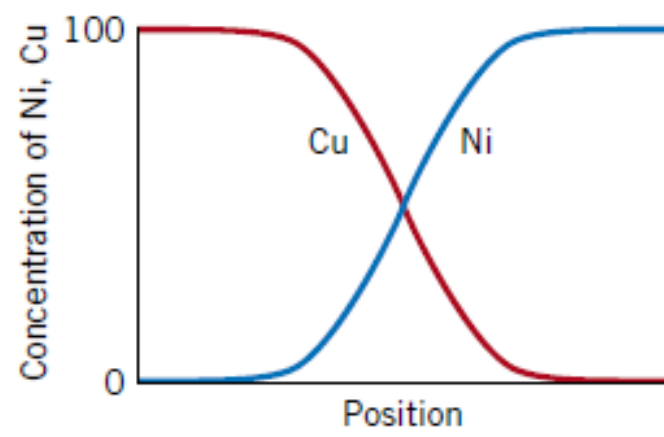
(c)



(a)



(b)



(c)

Como aumentar então o processo de difusão?

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

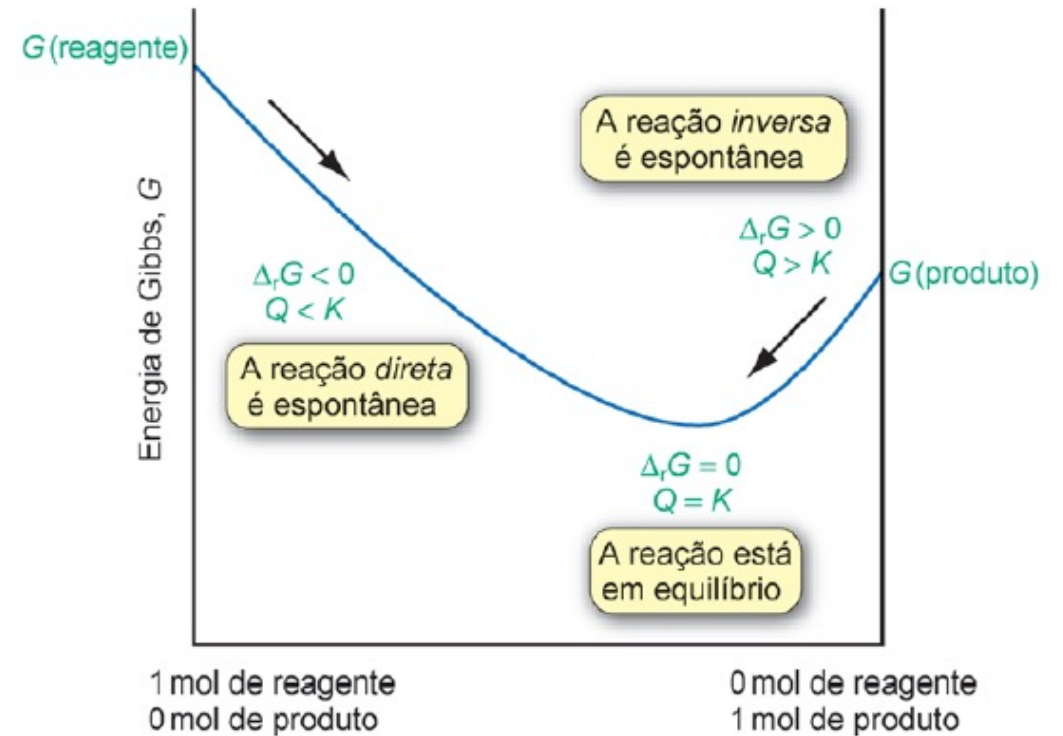
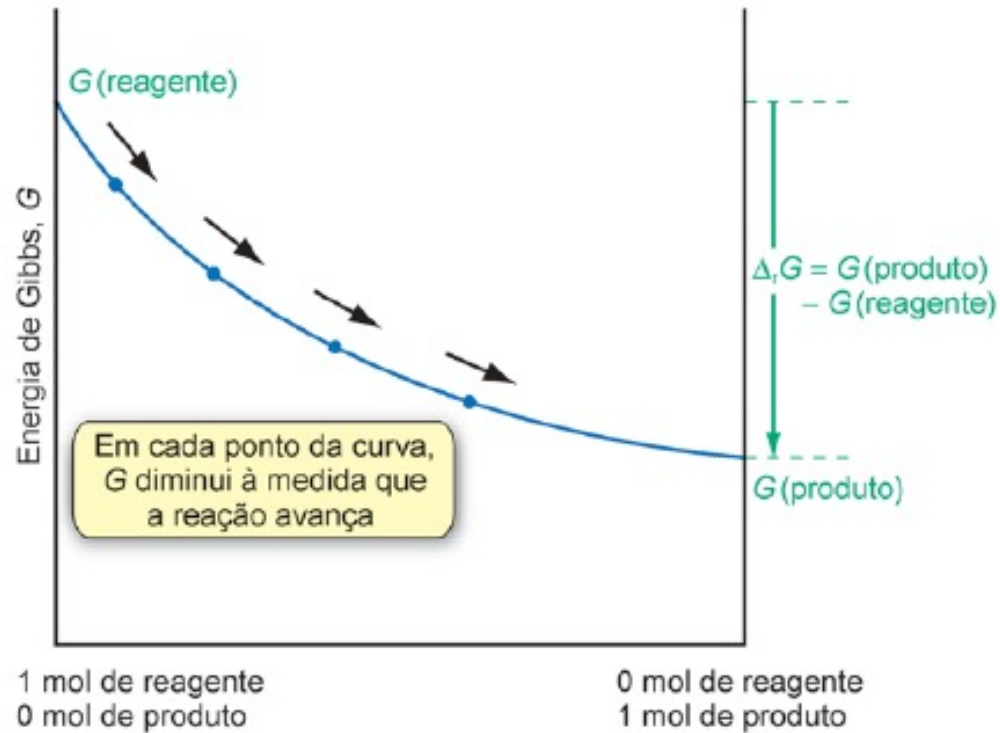
- Conseguem desenhar a curva de coordenada de reação e indicar qual o estado de transição?

**Table 5.2 A Tabulation of Diffusion Data**

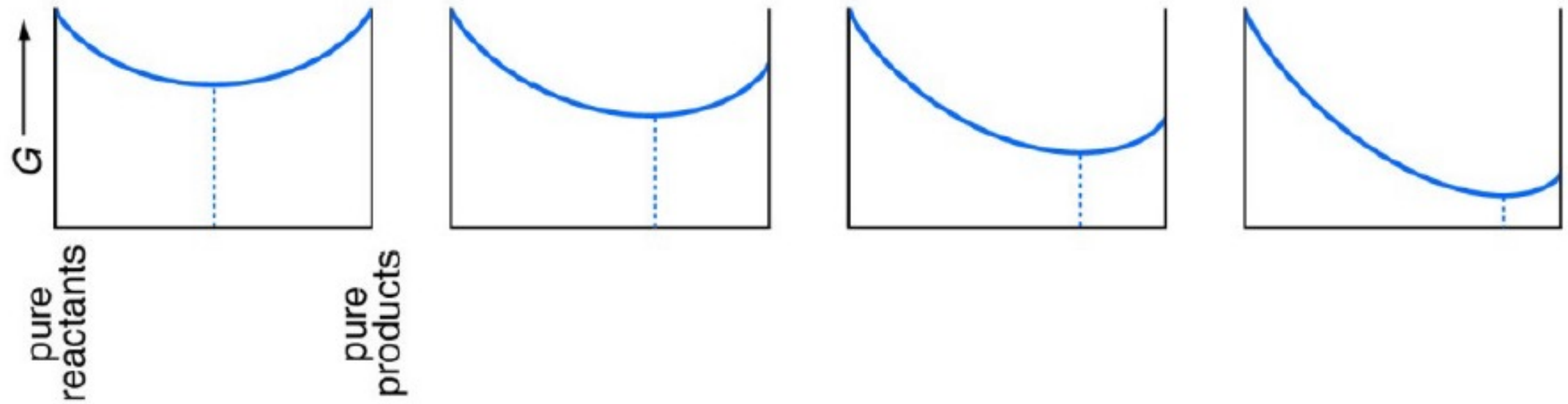
<i>Diffusing Species</i>	<i>Host Metal</i>	$D_0(m^2/s)$	<i>Activation Energy <math>Q_d</math></i>		<i>Calculated Values</i>	
			<i>kJ/mol</i>	<i>eV/atom</i>	<i>T(°C)</i>	<i>D(m<sup>2</sup>/s)</i>
Fe	$\alpha$ -Fe (BCC)	$2.8 \times 10^{-4}$	251	2.60	500	$3.0 \times 10^{-21}$
					900	$1.8 \times 10^{-15}$
Fe	$\gamma$ -Fe (FCC)	$5.0 \times 10^{-5}$	284	2.94	900	$1.1 \times 10^{-17}$
					1100	$7.8 \times 10^{-16}$
C	$\alpha$ -Fe	$6.2 \times 10^{-7}$	80	0.83	500	$2.4 \times 10^{-12}$
					900	$1.7 \times 10^{-10}$
C	$\gamma$ -Fe	$2.3 \times 10^{-5}$	148	1.53	900	$5.9 \times 10^{-12}$
					1100	$5.3 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7.8 \times 10^{-5}$	211	2.19	500	$4.2 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$2.4 \times 10^{-5}$	189	1.96	500	$4.0 \times 10^{-18}$
Al	Al	$2.3 \times 10^{-4}$	144	1.49	500	$4.2 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6.5 \times 10^{-5}$	136	1.41	500	$4.1 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1.2 \times 10^{-4}$	131	1.35	500	$1.9 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2.7 \times 10^{-5}$	256	2.65	500	$1.3 \times 10^{-22}$

**Source:** E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

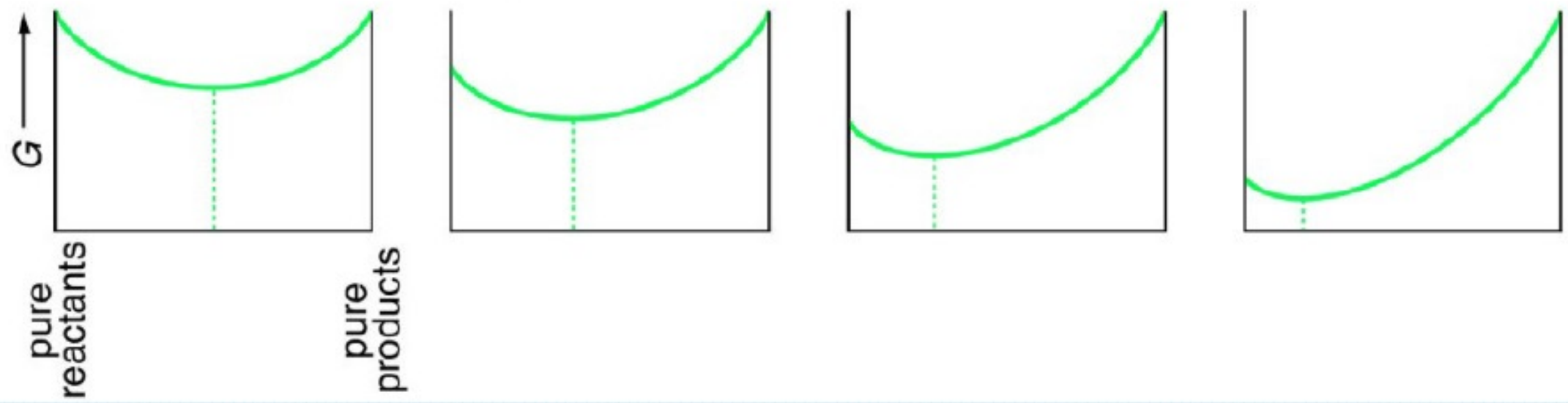
# Como seria a termodinâmica de uma reação em estado sólido?



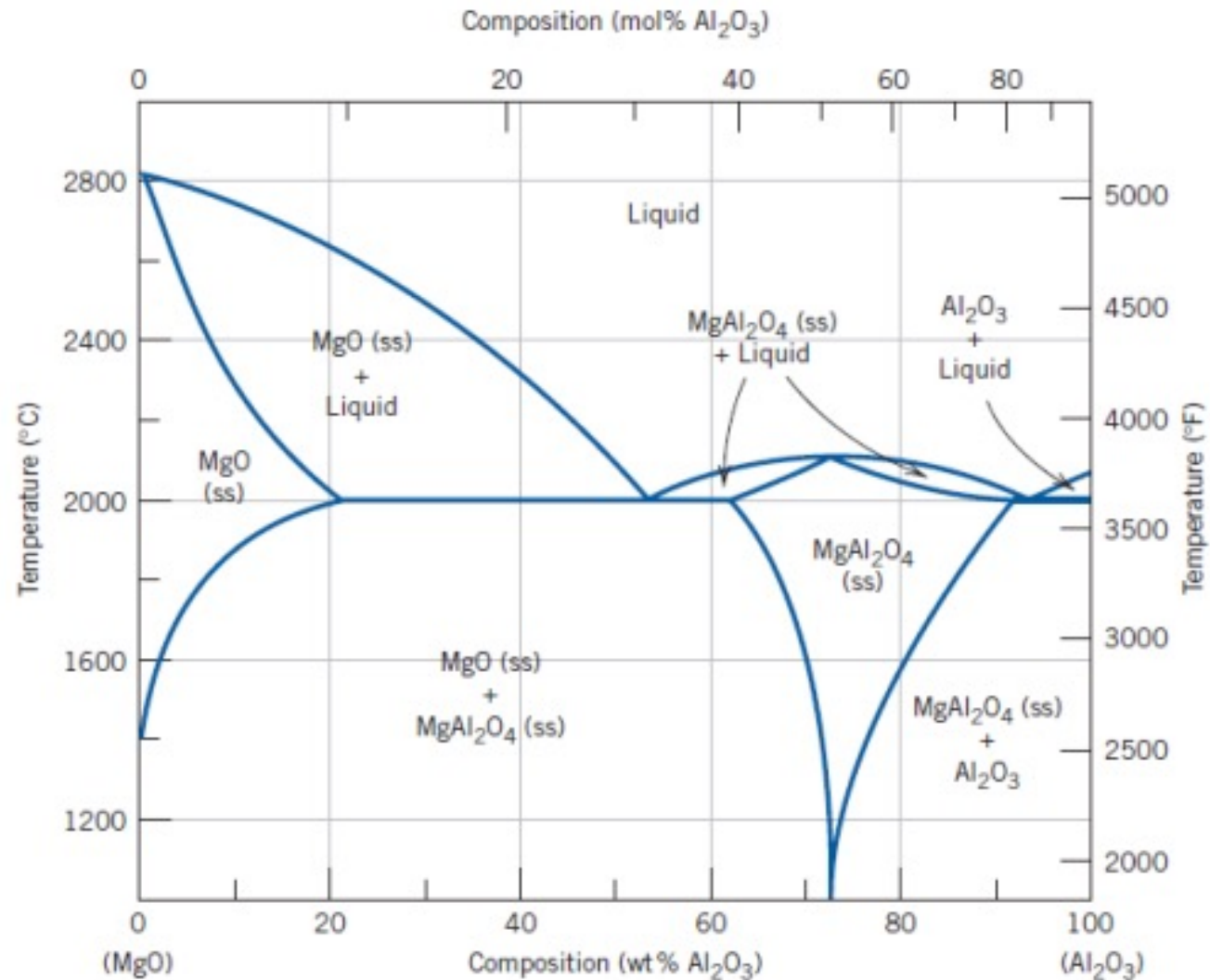
(a) decreasing Gibbs energy of pure products  $\longrightarrow$



(b) decreasing Gibbs energy of pure reactants  $\longrightarrow$



Qualquer proporção forma os mesmos produtos?





# Como realizamos então uma síntese em estado sólido?

- Pesagem estequiométrica (ou quase...) dos reagentes.
- Maceração
- Aquecimento a altas temperaturas por longos tempos.
- Maceração
- Aquecimento a altas temperaturas por longos tempos.
- Maceração
- Aquecimento a altas temperaturas por longos tempos.
- Maceração
- Aquecimento a altas temperaturas por longos tempos.
- Maceração

# Vantagens

- Alta homogeneidade no tamanho (grande) e morfologia das partículas
- Alta reprodutibilidade
- Alto controle da síntese
- Obtenção do produto termodinâmico da temperatura elevada

# Desvantagens

- Alto custo energético (ex:  $P = 7000 \text{ W}$ ,  $t > 12 \text{ h}$ )
- Partículas sempre grandes
- Dificuldade de modificar a morfologia
- Obtenção do produto termodinâmico da temperatura elevada

# Aula de laboratório da próxima semana

- Material:  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
- Método cerâmico:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$  temperaturas 500 – 1200 °C 12 h

# Reduzindo a temperatura e/ou tempo

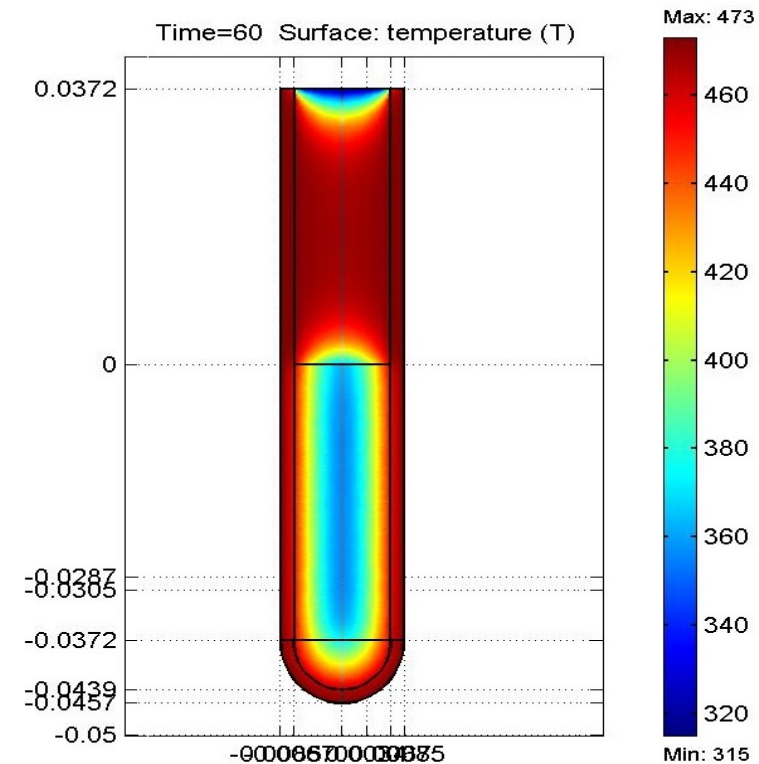
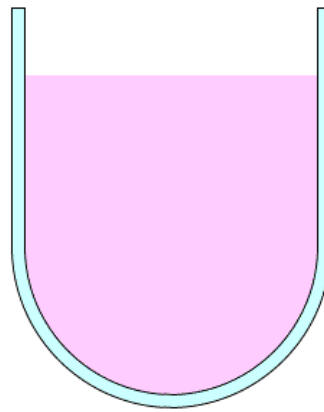
- Utilização de aquecimento com radiação micro-ondas (altíssimas temperaturas em tempos menores. Ex: 1000 W 20 min)
- Utilização de fundentes: síntese em solução! (Síntese dos sais fundidos)
- Pré-homogeneização dos elementos do produto desejado: co-precipitação (aula de lab...)

## Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing

Helen J. Kitchen,<sup>†</sup> Simon R. Vallance,<sup>†,‡</sup> Jennifer L. Kennedy,<sup>†,§</sup> Nuria Tapia-Ruiz,<sup>†</sup> Lucia Carassiti,<sup>†</sup> Andrew Harrison,<sup>||</sup> A. Gavin Whittaker,<sup>⊥</sup> Timothy D. Drysdale,<sup>§</sup> Samuel W. Kingman,<sup>‡</sup> and Duncan H. Gregory<sup>\*,†</sup>

# Aquecimento Convencional por Condução

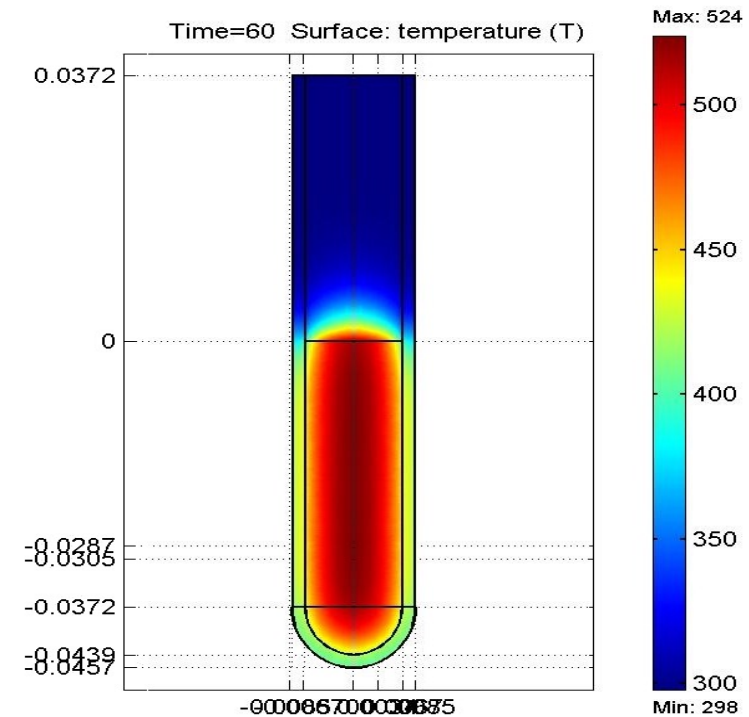
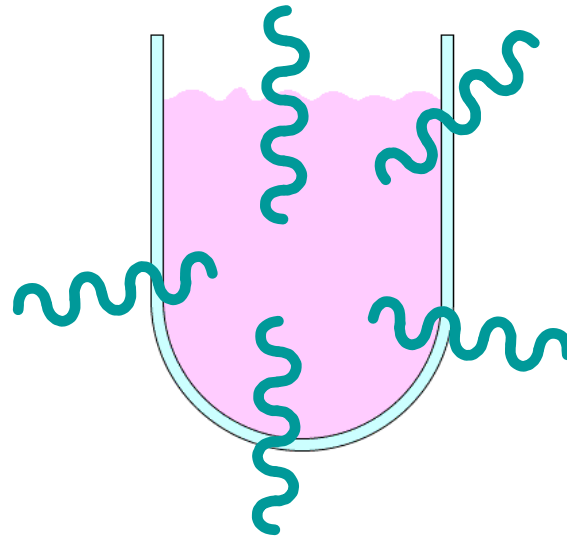
- Aquecimento por correntes de convecção
- Lento e ineficiente



*A temperature na superfície externa é muito superior ao ponto de ebulição do líquido*

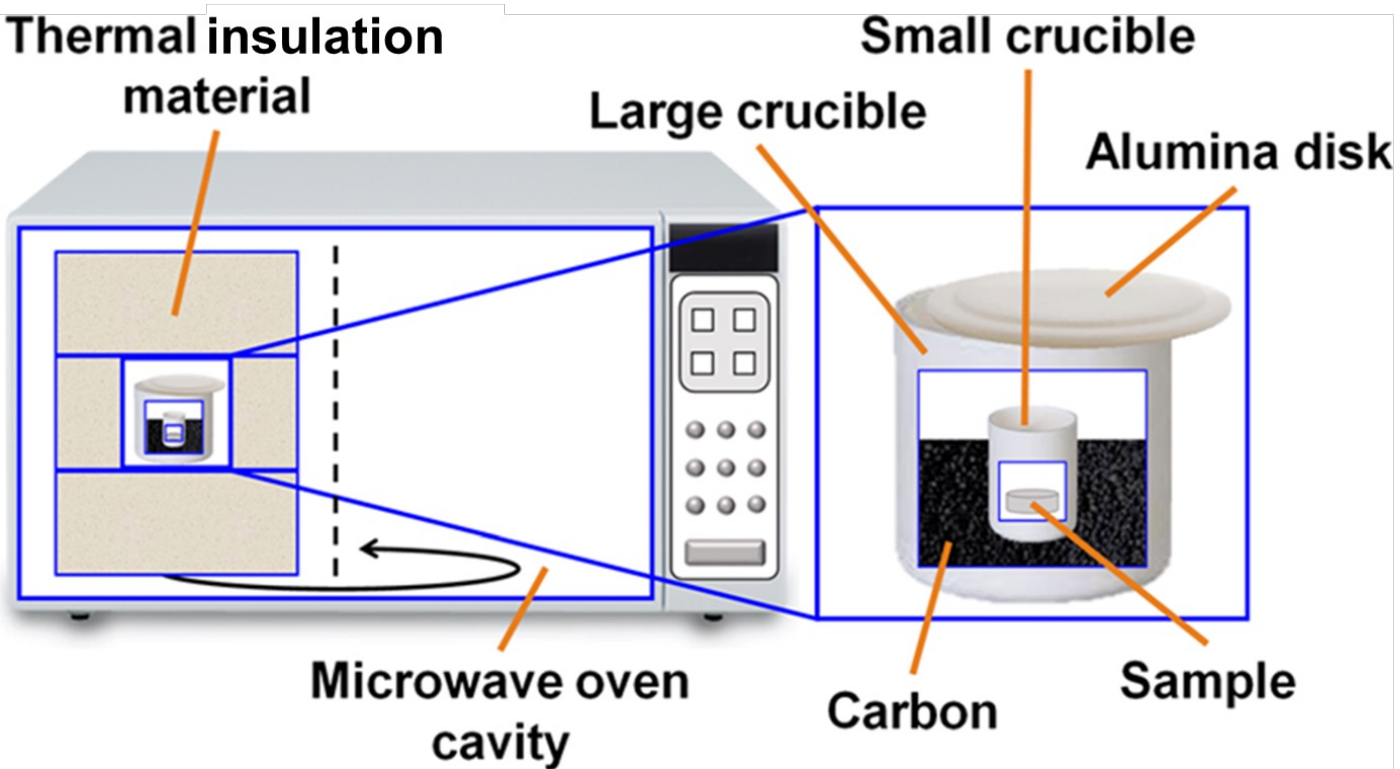
# Aquecimento dielétrico por micro-ondas

- Reagente absorve diretamente a radiação MO
- Muitos casos: recipiente transparente às MO
- Aquecimento direto
- Liga-desliga instantâneo



*Gradiente de temperatura invertido*





SrS: No forno: 1200 °C (~7000 W) 12-20 h  
No Micro-ondas 900 W 10 min + 1000 W 12 min

# Vantagens

- Permite obter partículas menores mesmo em temperaturas muito altas
- Tempo curto
- Menor custo energético

# Desvantagens

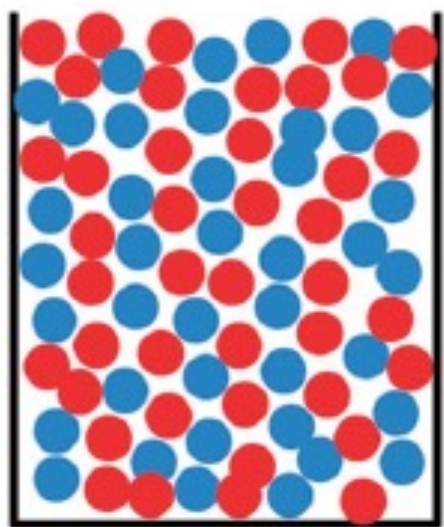
- Susceptibilidade às micro-ondas
- Controle de temperatura
- Controle da atmosfera

# Síntese de sais fundidos

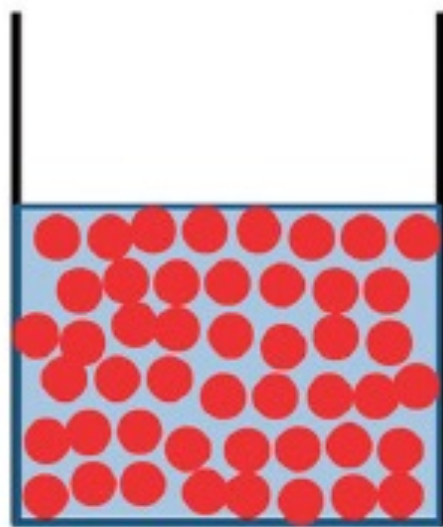
Um dos reagentes funde em baixas temperaturas e a reação acontece em solução. Ex:  $\text{CdSiO}_3$

Estado sólido:  $\text{CdO(s)} + \text{SiO}_2\text{(s)} \rightarrow \text{CdSiO}_3\text{(s)} - 950\text{ }^\circ\text{C}$

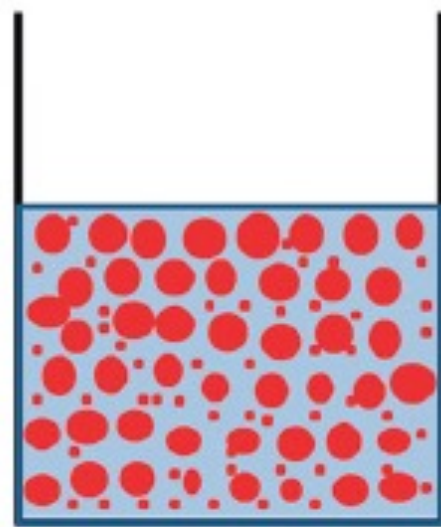
Solução:  $\text{CdCl}_2\text{(l)} + \text{Na}_2\text{SiO}_3\text{(solução)} \rightarrow \text{CdSiO}_3\text{(s)} + \text{NaCl(s)} - 564\text{ }^\circ\text{C}$  (PF  $\text{CdCl}_2$ )



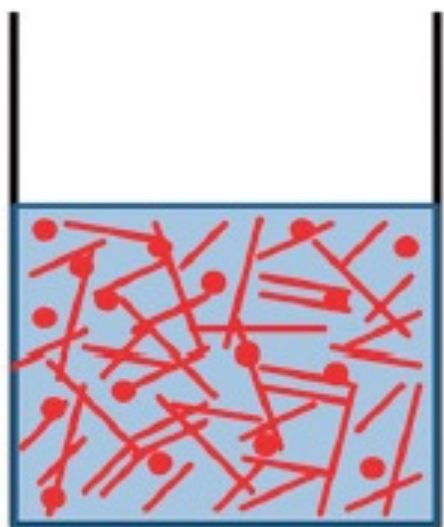
a) Solid mixture



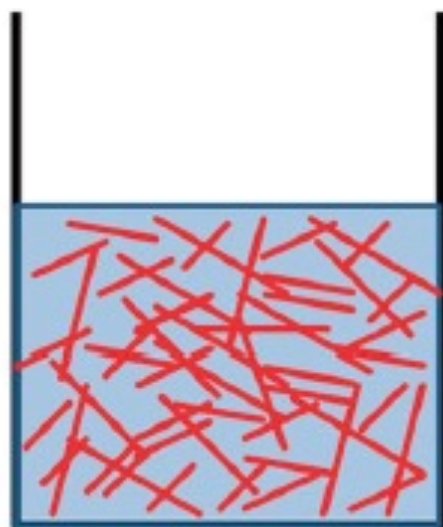
b) Salt melted



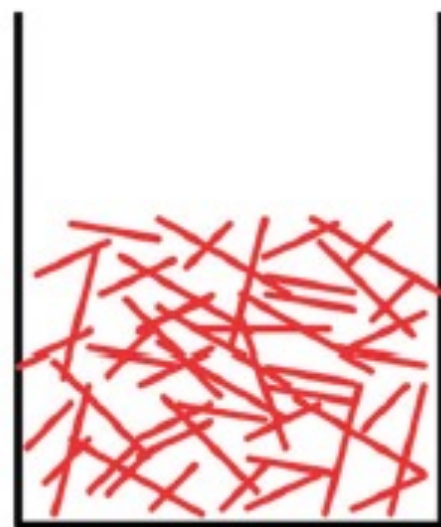
c) Nucleation



d) Growth



e) Cooled, solidified salt



f) After washing

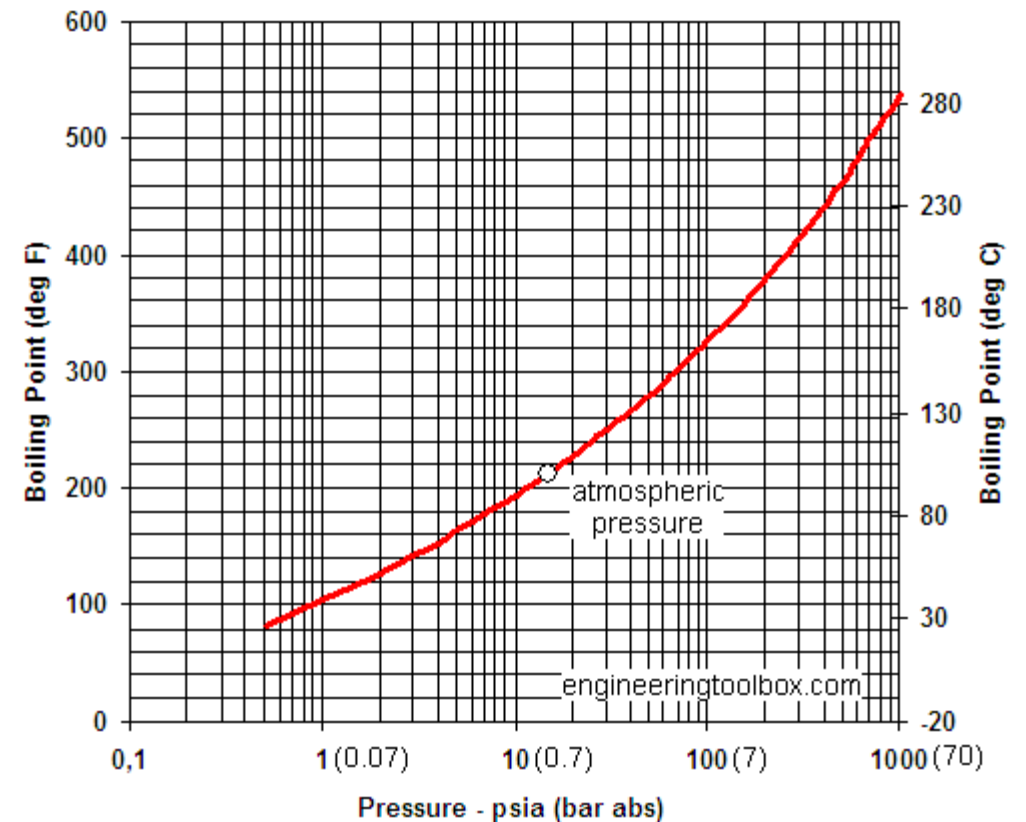
**Fig. 8** Illustration of the protocol for molten salt synthesis.

# Síntese solvotérmica

- Uso de um solvente em  $T >$  ebulição
- Alta pressão

Como fazer?

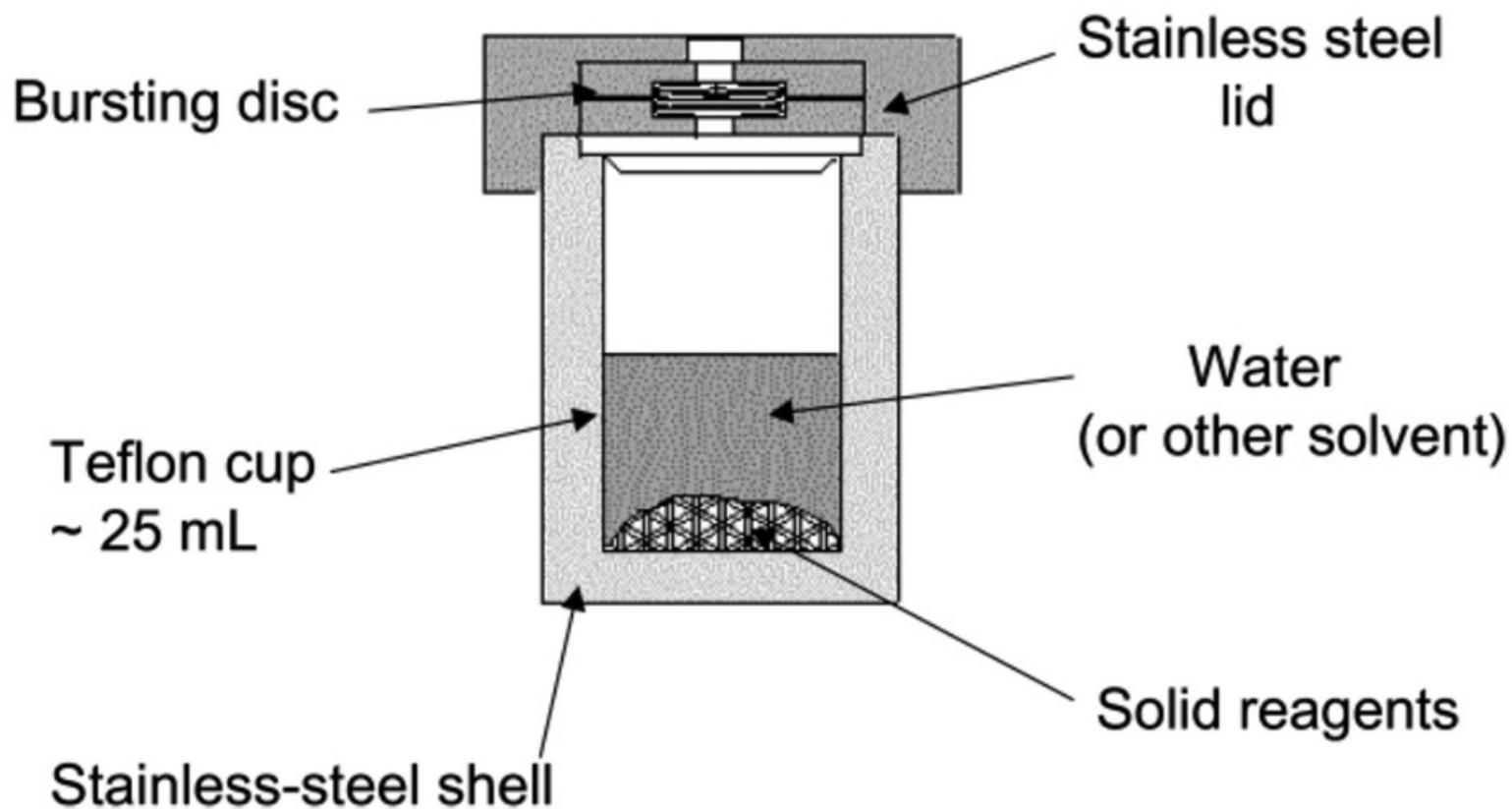
O que acontece?



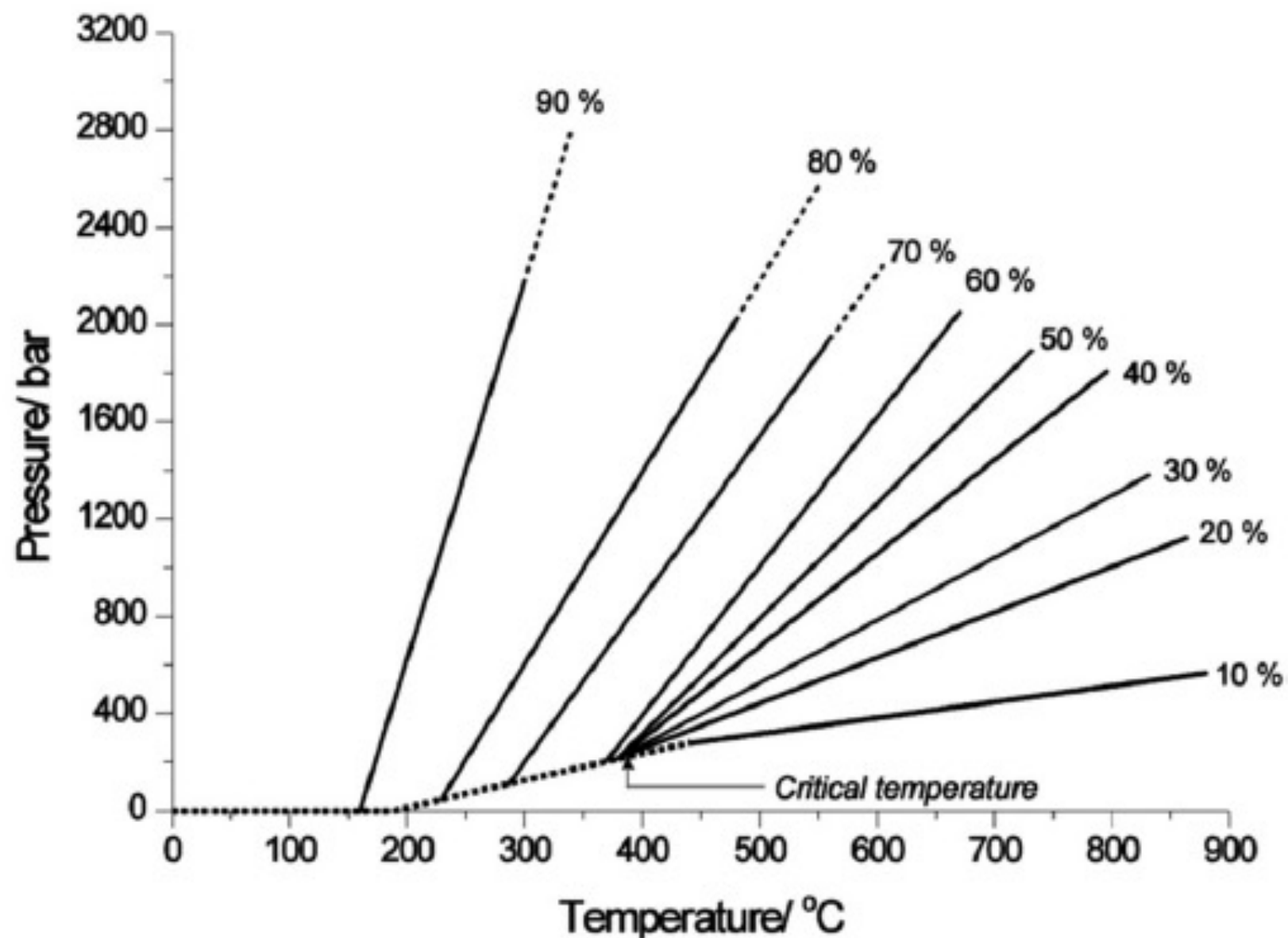
## 1D oxide nanostructures from chemical solutions

Cite this: DOI: 10.1039/c3cs60219b

Mari-Ann Einarsrud\* and Tor Grande







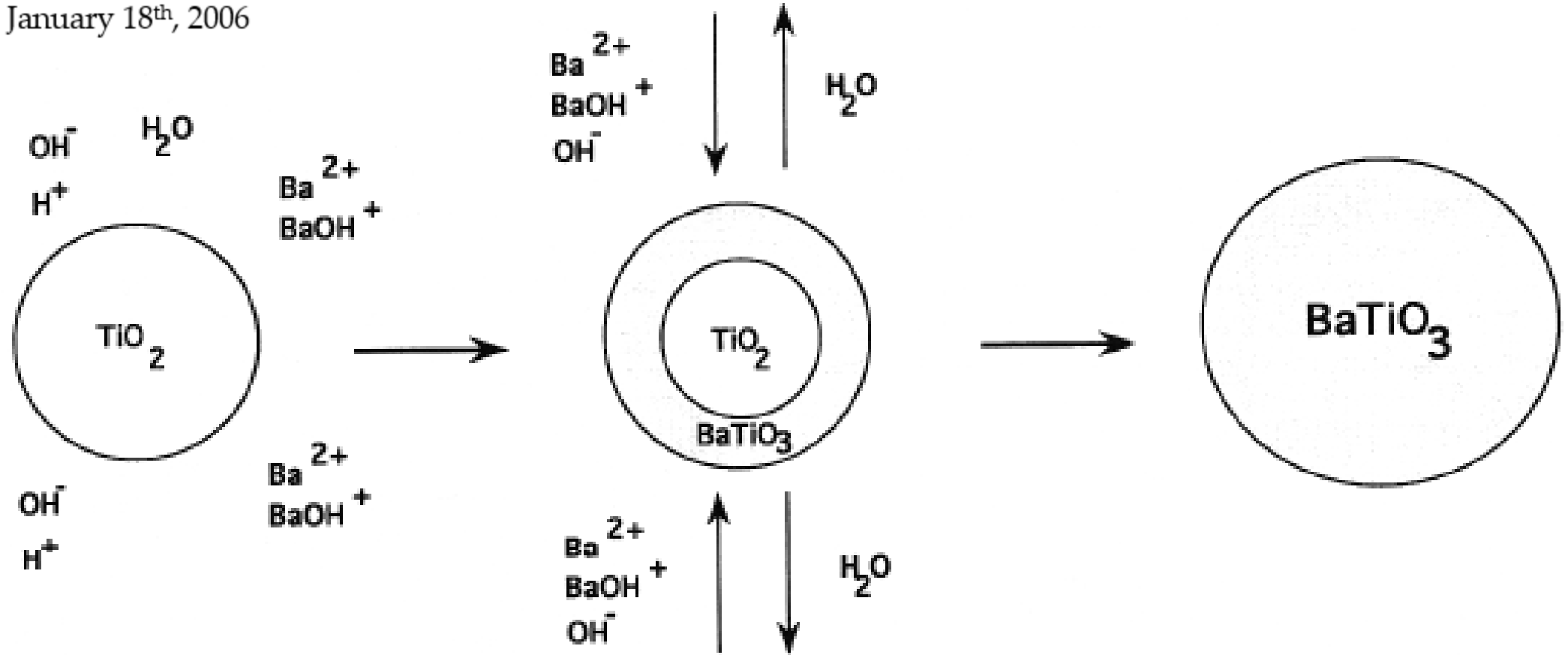
**Fig. 2** Pressure–temperature dependence of water for different degrees of filling of the autoclave during hydrothermal synthesis. Reproduced from ref. 10.



# Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials

Andrew van Bommel

January 18<sup>th</sup>, 2006



Diffusion and Reaction

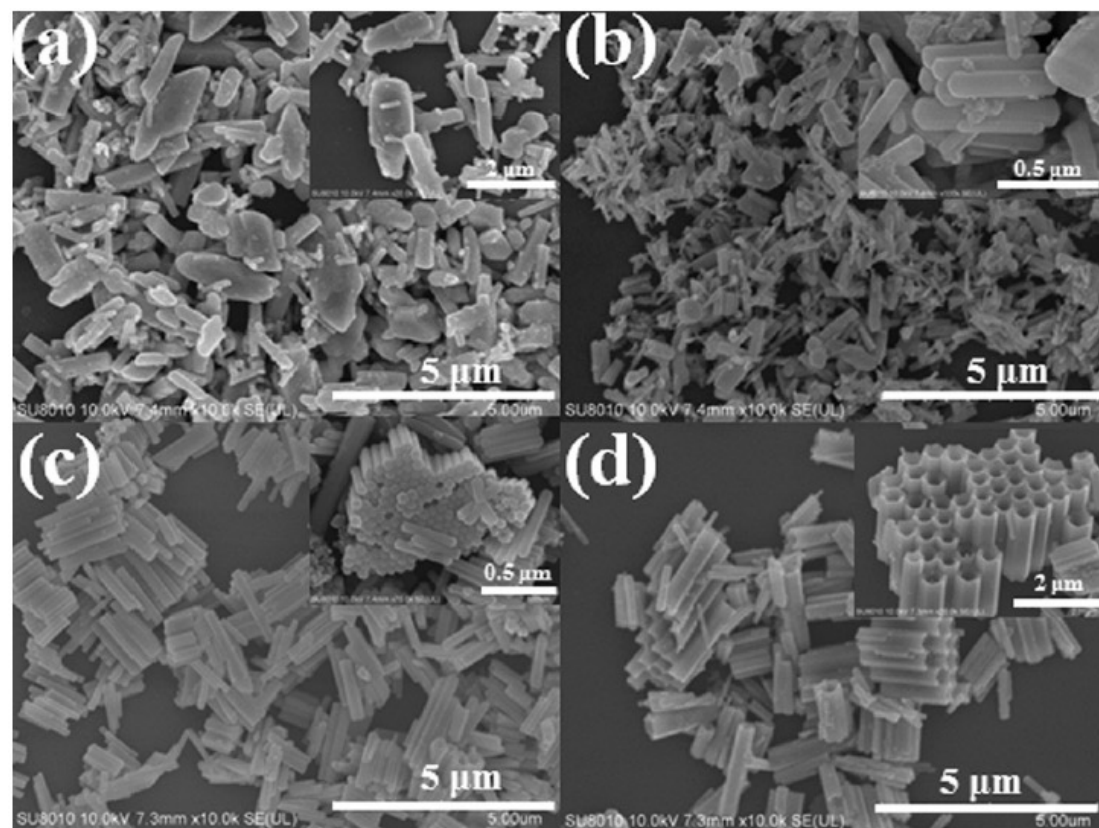
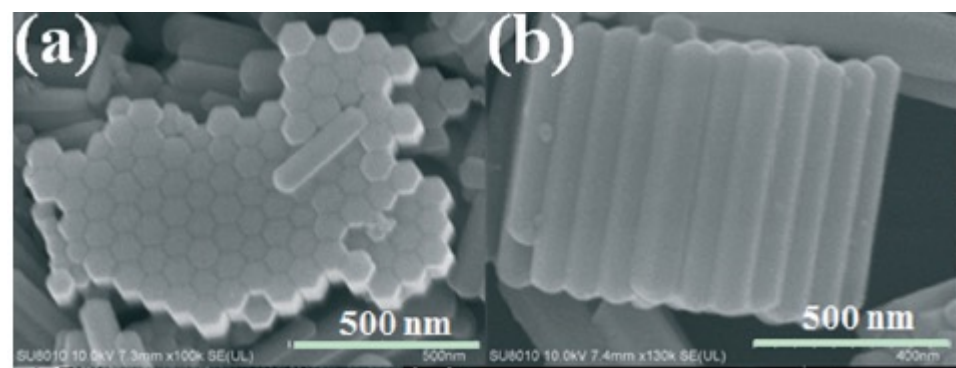
# Mecanismo proposto

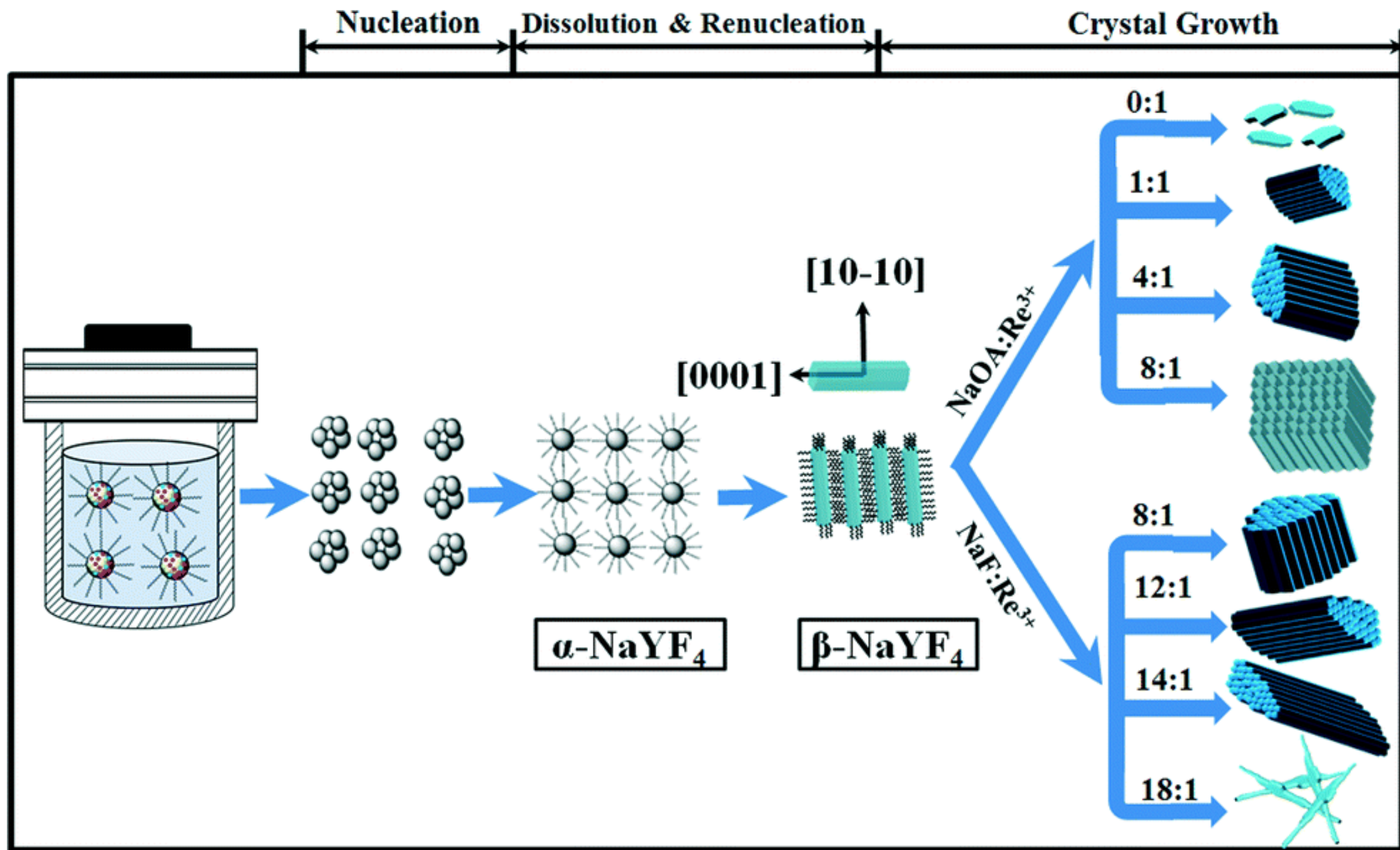
- Dissolução seguida por precipitação
- Crescimento controlado dos cristais

## Hydrothermal synthesis of ordered $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ nanorod self-assemblies with multicolor up- and down-conversions†

Mingye Ding, Chunhua Lu,\* Yan Song, Yaru Ni and Zhongzi Xu\*

Cite this: *CrystEngComm*, 2014, 16, 1163





# Vantagens

- Alto controle morfológico
- Temperaturas baixas

# Desvantagens

- Baixo controle do tamanho de partícula
- Segurança em altas pressões

# Síntese sol-gel

- O que é sol?

Meio dispersante: Líquido  
Fase dispersa: Sólida

- O que é gel?

Meio dispersante: Sólido  
Fase dispersa: Líquida

**Sistemas coloidais**



# Pra que fazer sol-gel?

- Controle morfológico
- Controle de tamanho
- Maior homogeneidade na distribuição (Síntese em solução)

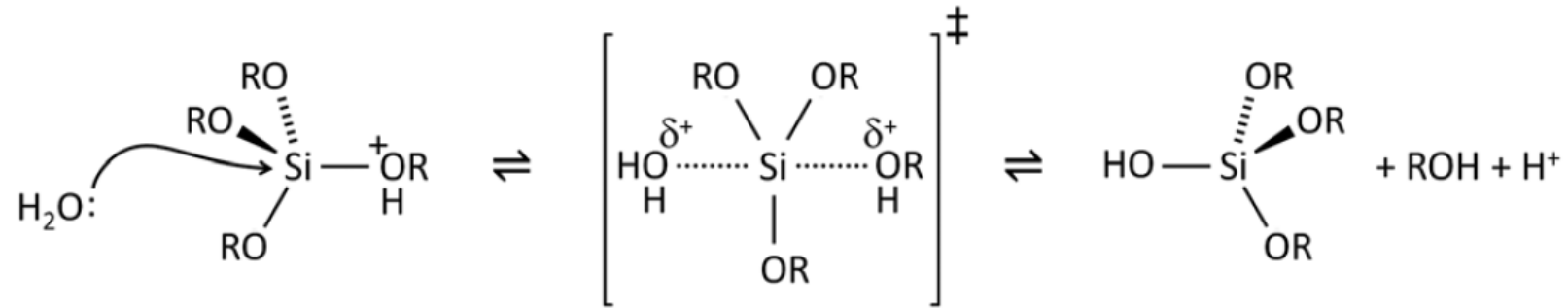
# Tipos de síntese sol-gel

- Hidrólise-Condensação-Policondensação
- Precursores poliméricos (*in situ* ou *ex situ*)
- Precursores complexos

# Etapas da síntese sol-gel

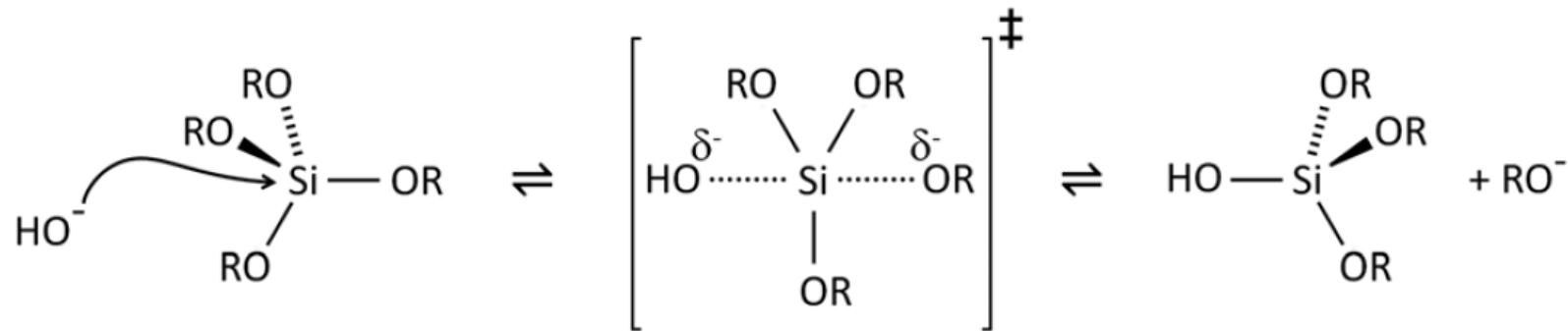
- Síntese do sol pela hidrólise e condensação parcial dos alcóxidos
- Formação do gel via policondensação formando ligações metal-oxo-metal ou metal-hidroxi-metal
- Envelhecimento onde a condensação continua para formar a rede do gel (normalmente com evaporação do solvente)
- Secagem do gel formando um Xerogel denso
- Se necessário: Aquecimento até max 800 °C para retirada das hidroxilas superficiais.

# Exemplo (lab 3) Sílica



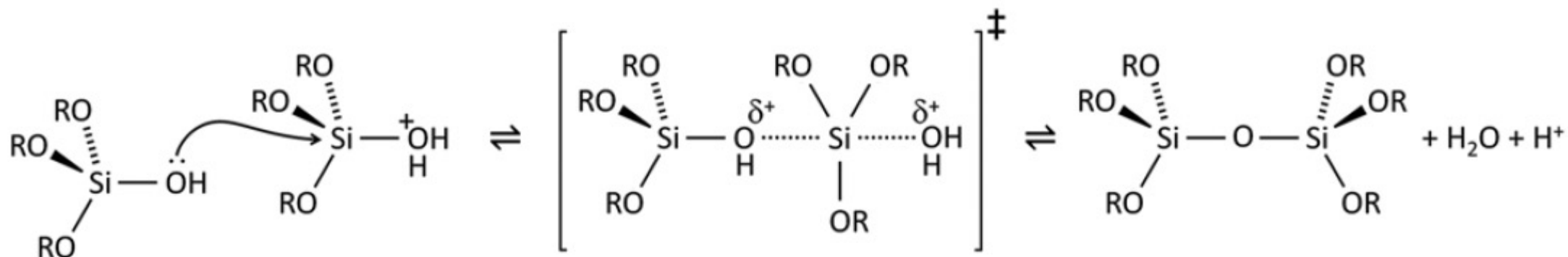
Scheme 1 Acid catalysed hydrolysis of silicon alkoxides.

---

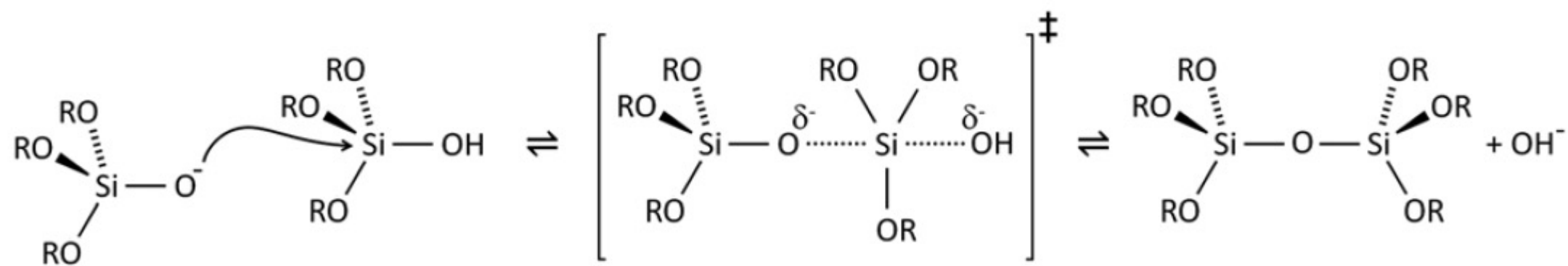


Scheme 2 Base catalysed hydrolysis of silicon alkoxides.

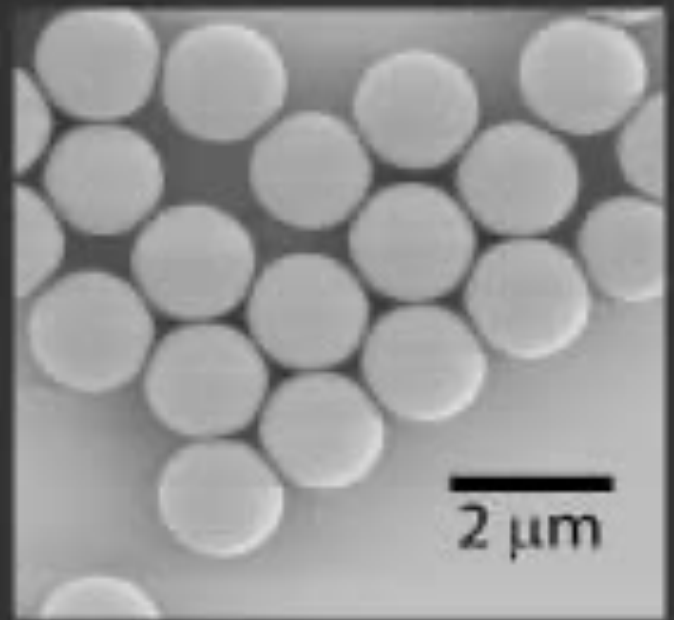
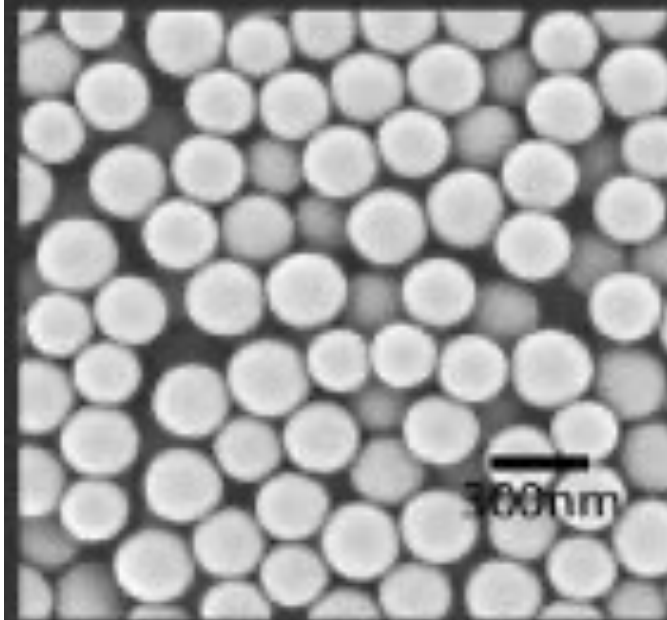
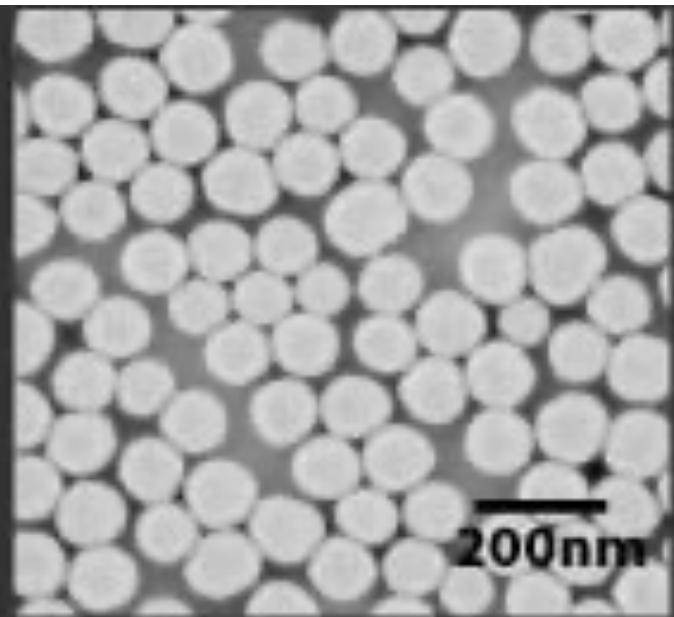
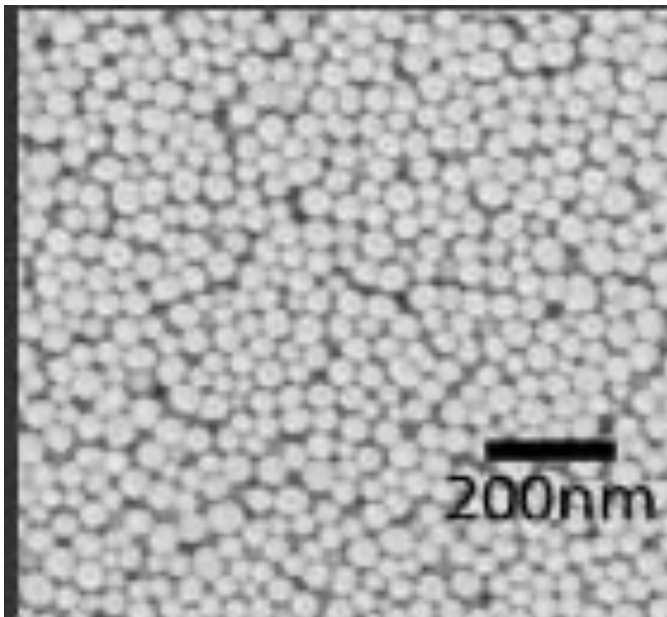
---



**Scheme 3** Acid catalysed condensation of silicon alkoxides.



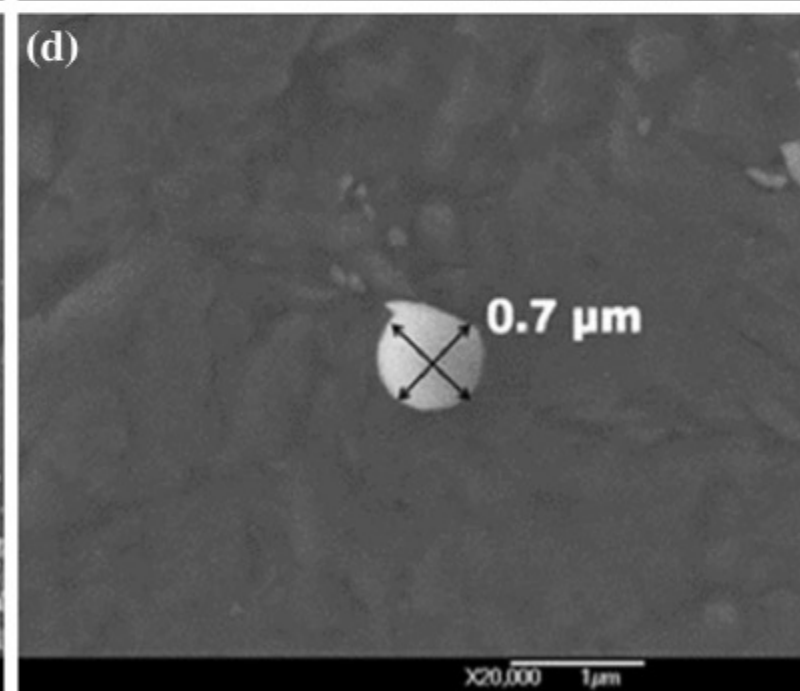
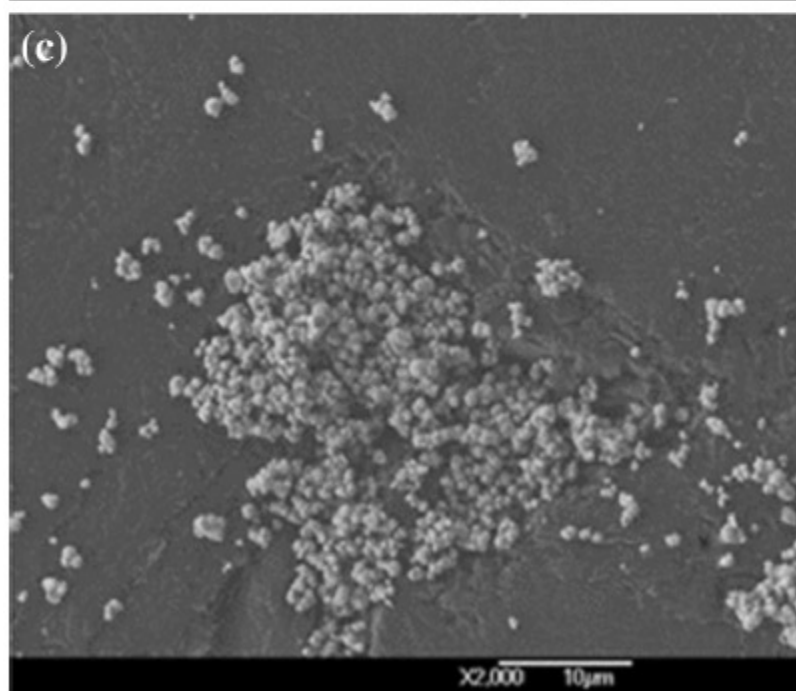
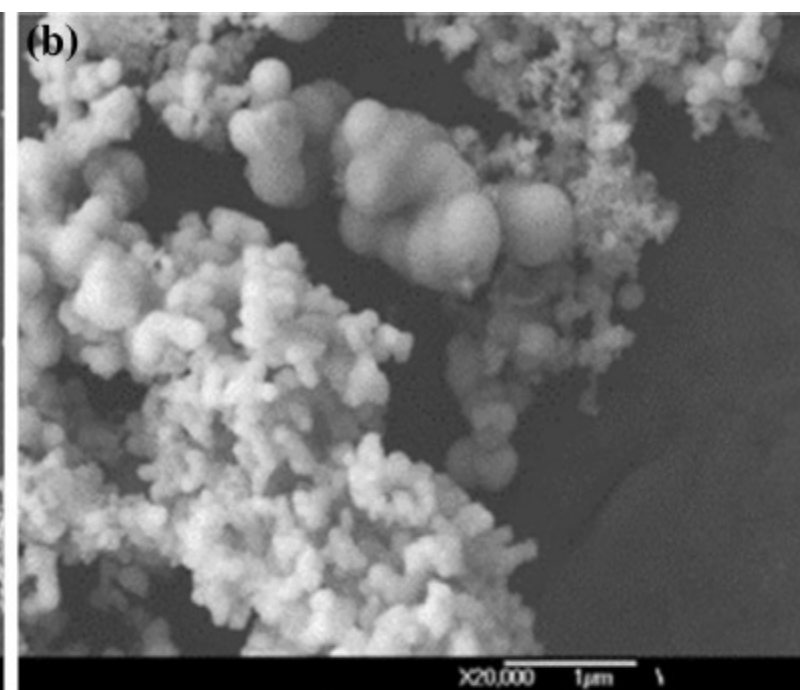
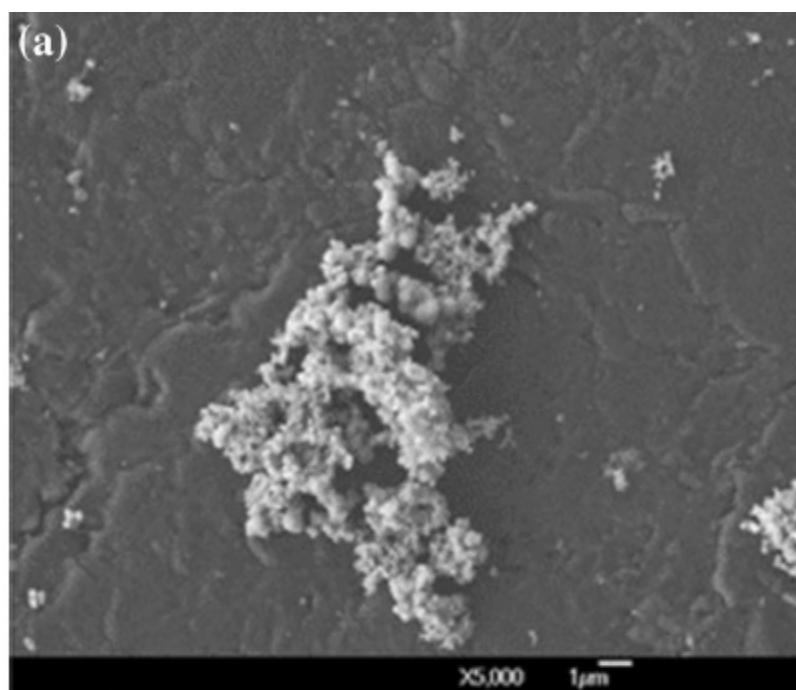
**Scheme 4** Base catalysed condensation of silicon alkoxides.



## **Structure–property relationship of luminescent zirconia nanomaterials obtained by sol–gel method**

**José M. Carvalho · Lucas C. V. Rodrigues ·  
Maria C. F. C. Felinto · Luiz A. O. Nunes ·  
Jorma Hölsä · Hermi F. Brito**

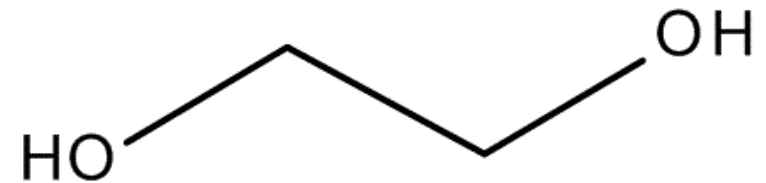
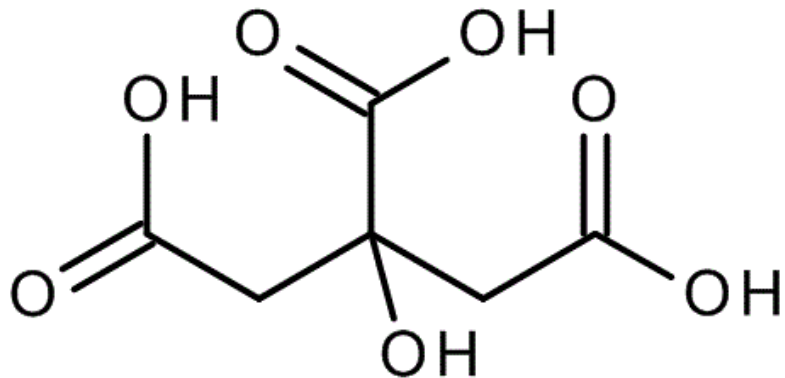




# Precursores poliméricos – *in situ*

## Método Pechini (Lab segunda)

- Complexação do metal com ácido cítrico
- Polimerização entre ácido cítrico e etileno glicol
- Queima do gel
- Nanopartículas!



REVIEW

[View Article Online](#)  
[View Journal](#) | [View Issue](#)



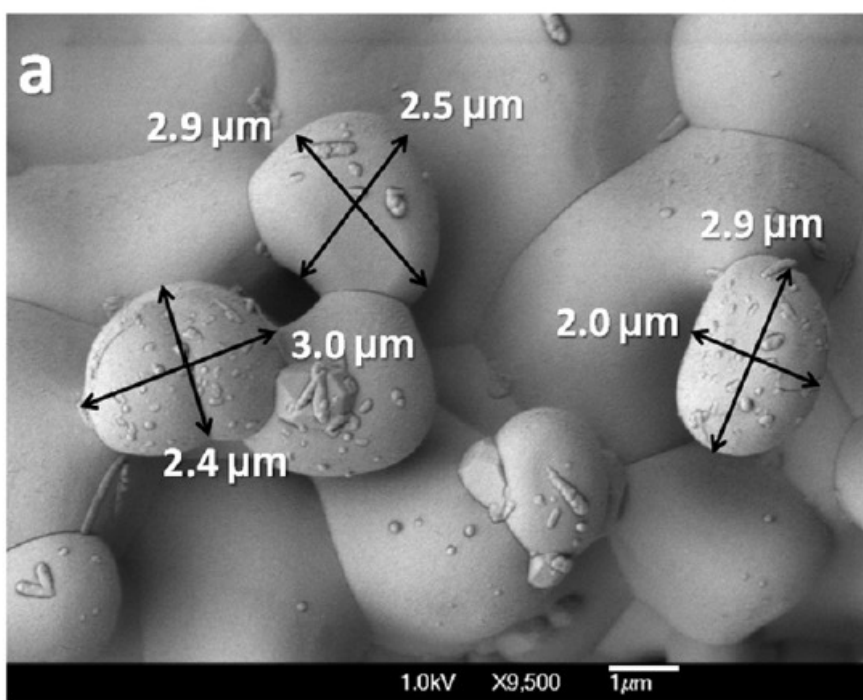
Cite this: *Mater. Horiz.*, 2016,  
3, 91

## The evolution of 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis

A. E. Danks,<sup>a</sup> S. R. Hall<sup>b</sup> and Z. Schnepf<sup>\*a</sup>

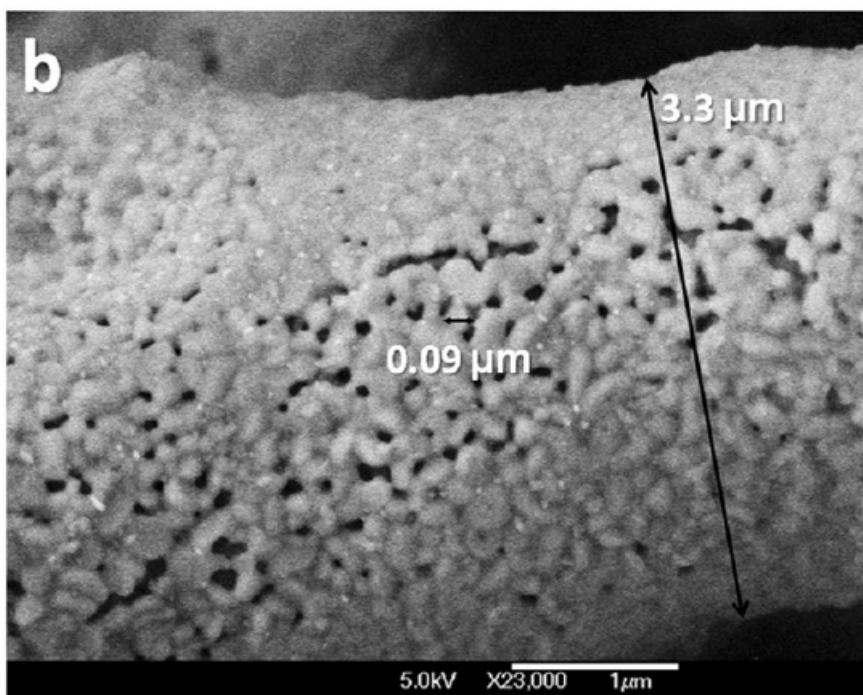
# Outros métodos: Combustão (Lab segunda)

- Adição de um comburente oxidante ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) e um combustível (uréia, hidrazida, glicina etc...) redutor em alta temperatura para geração de gases: KABUM!
- Altas temperaturas pontuais
- Nanopartículas
- Difícil controle e reprodutibilidade: impurezas
- Controle estequiométrico dos combustíveis comburentes afeta temperatura e tempo de chama.



BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>

Cerâmico



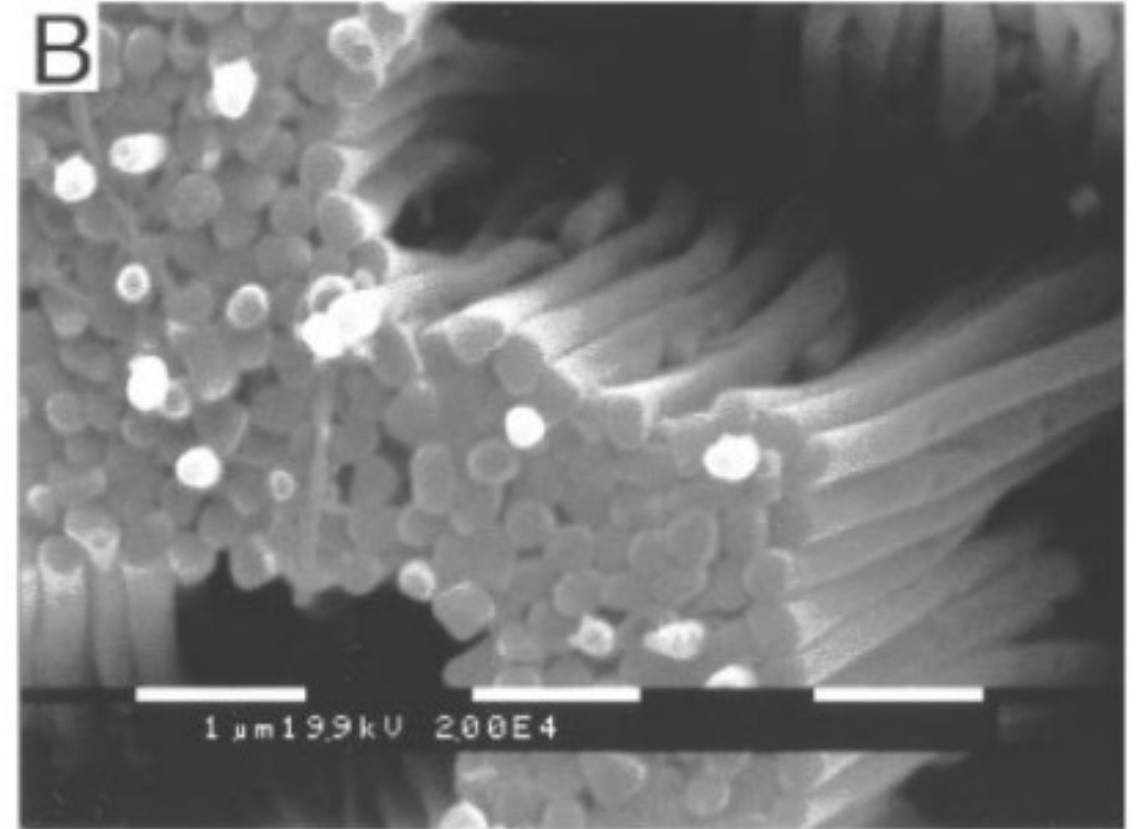
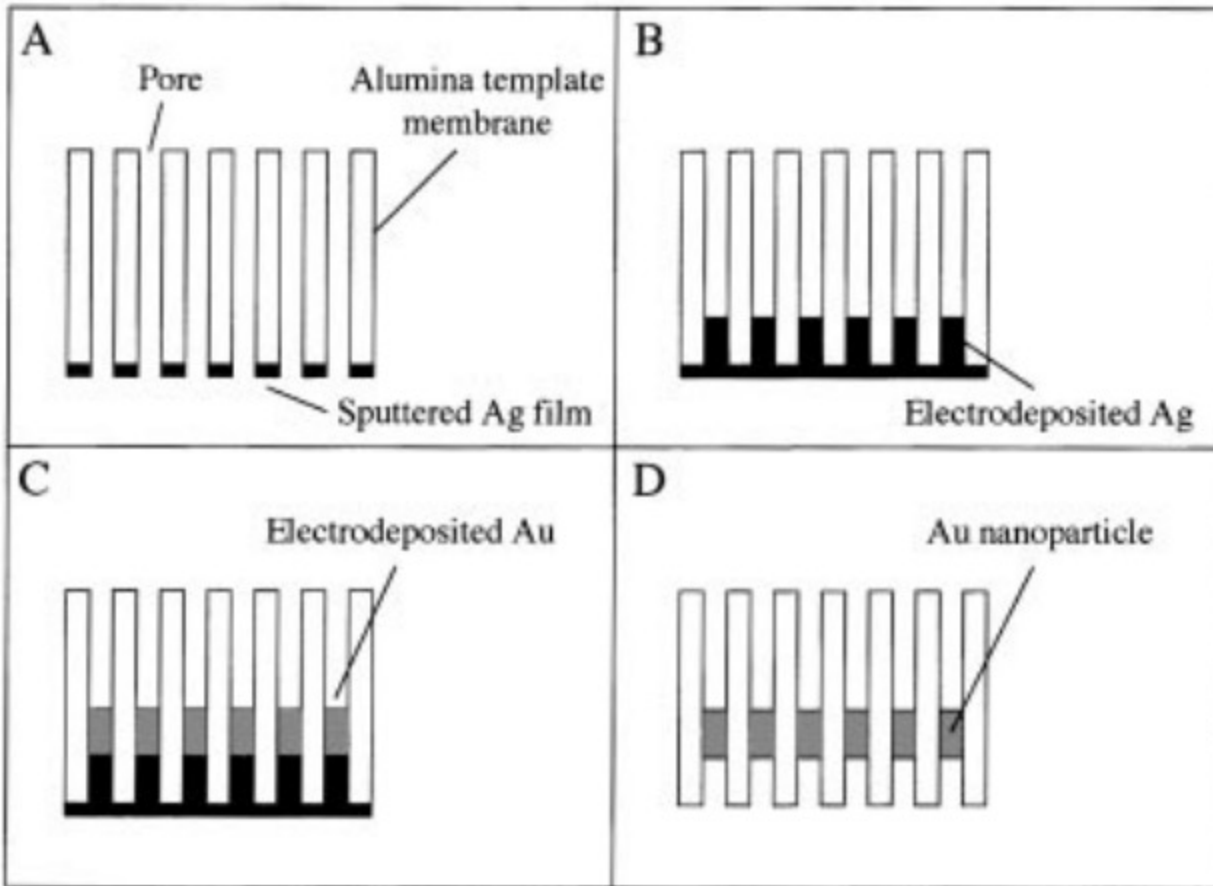
Combustão



# Uso de Templates (vários métodos)

- Uso de um template (macro ou micro) para direcionar a morfologia e o tamanho da partículas

# Barreiras físicas



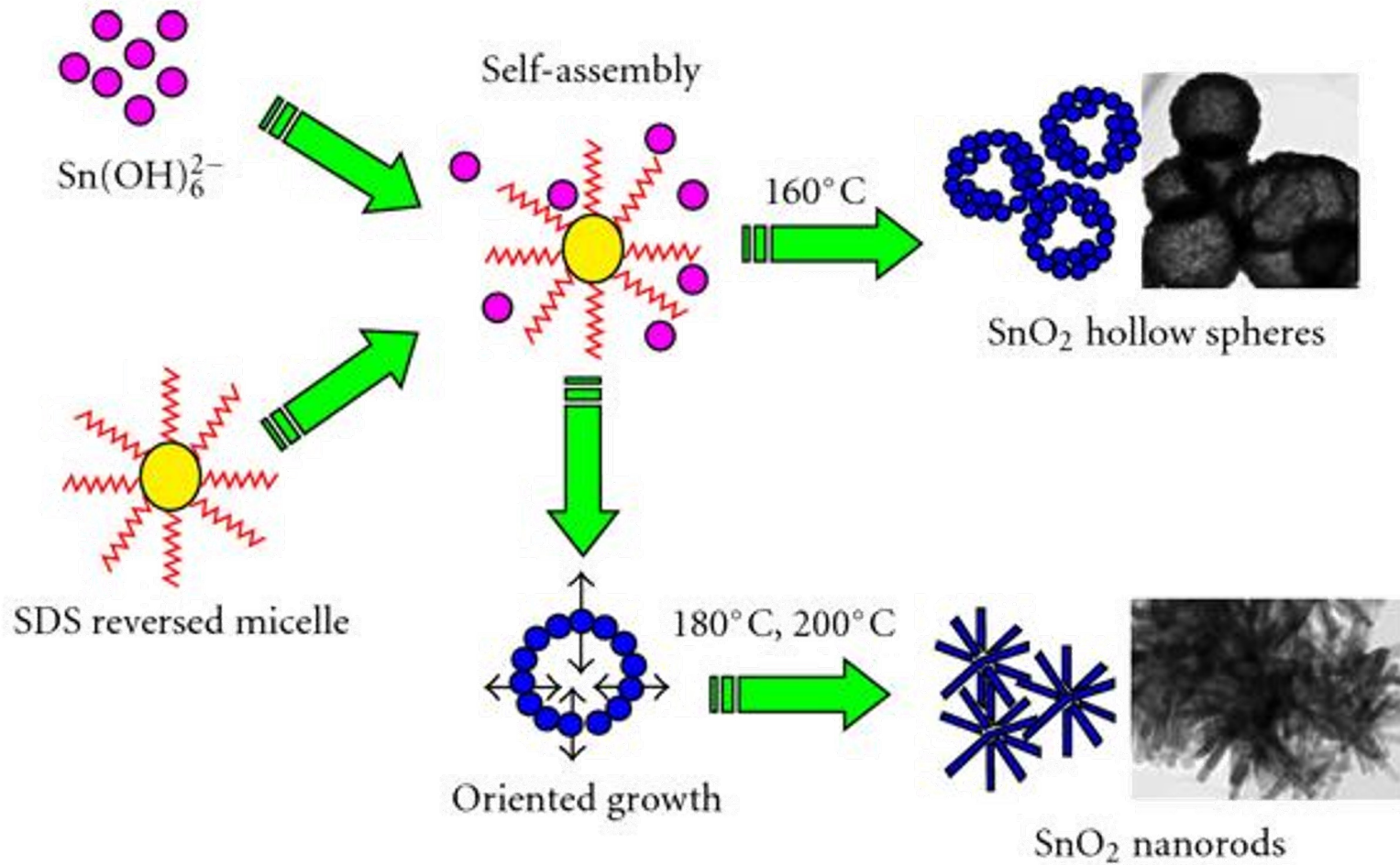
**A general template-based method for the preparation of nanomaterials**

John C. Hulteen and Charles R. Martin\*†

Department of Chemistry, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523, USA



# Uso de micelas (microemulsão)



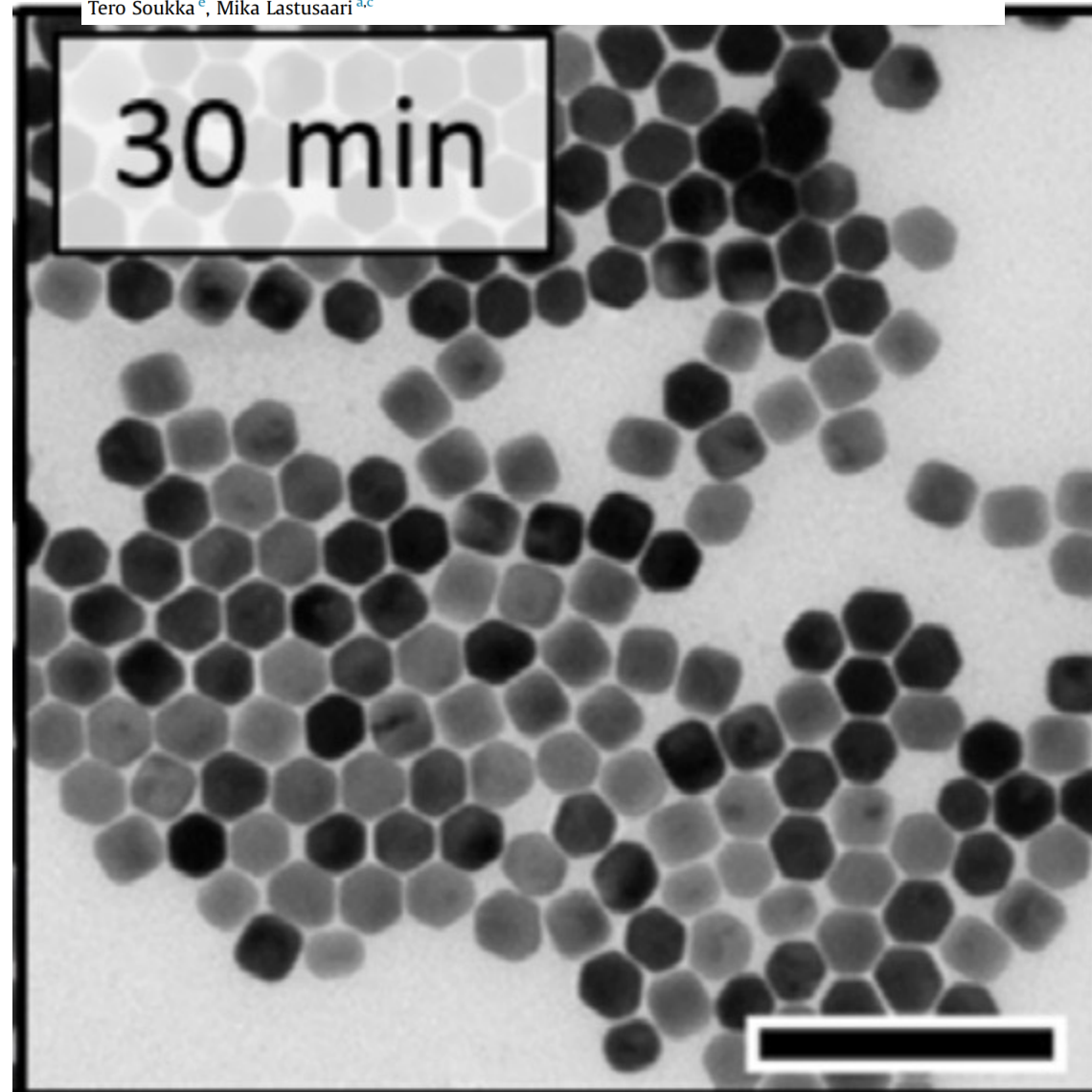
**Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties**

Full Length Article

## Highly uniform up-converting nanoparticles: Why you should control your synthesis even more



Emilia Palo<sup>a,b,c,\*</sup>, Minnea Tuomisto<sup>a,b,c</sup>, Iko Hyppänen<sup>a,c</sup>, Hendrik C. Swart<sup>d</sup>, Jorma Hölsä<sup>d</sup>, Tero Soukka<sup>e</sup>, Mika Lastusaari<sup>a,c</sup>



# Lab 3

Chem Soc Rev

RSC Publishing

REVIEW ARTICLE

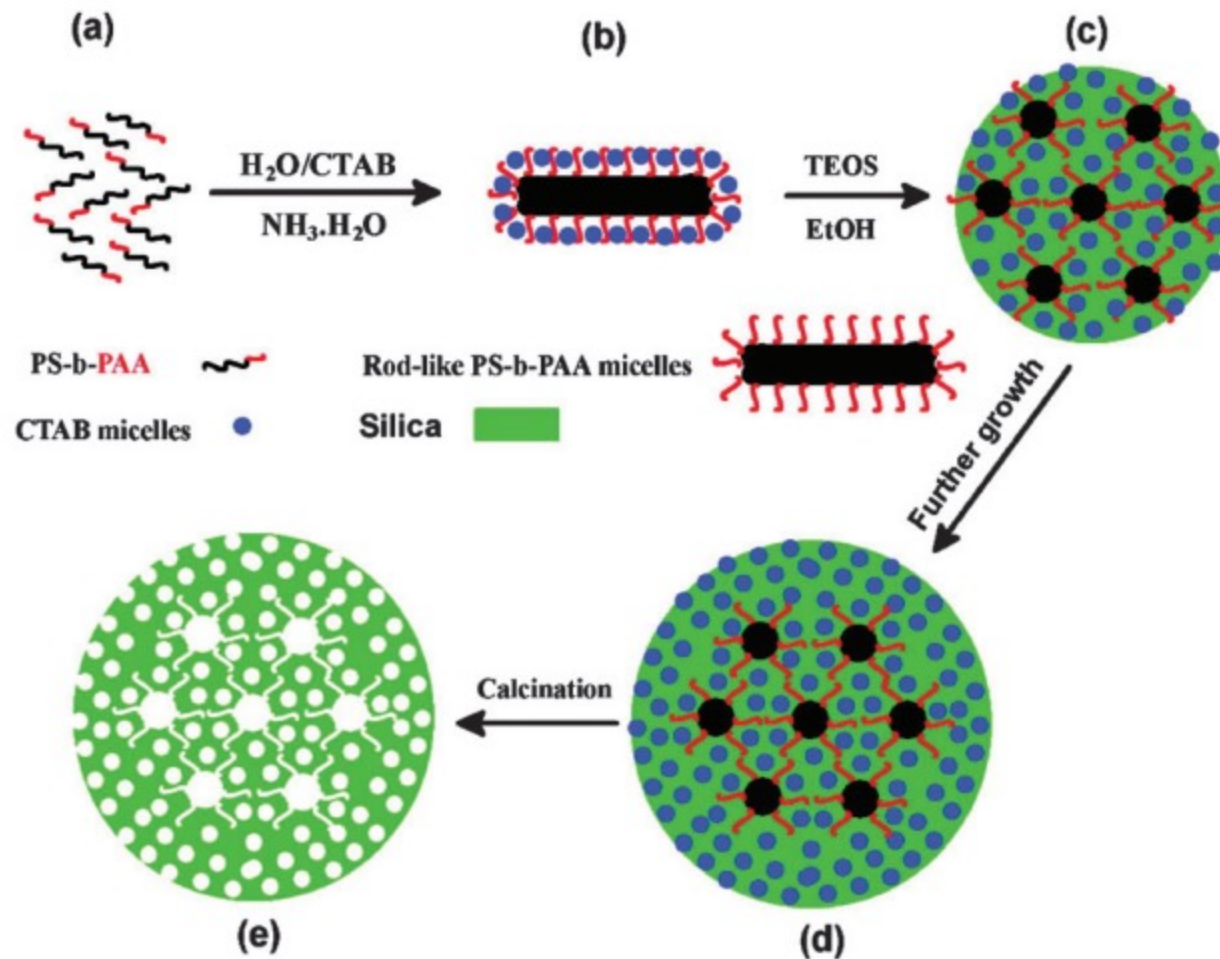
[View Article Online](#)

[View Journal](#) | [View Issue](#)

## Synthesis of mesoporous silica nanoparticles†

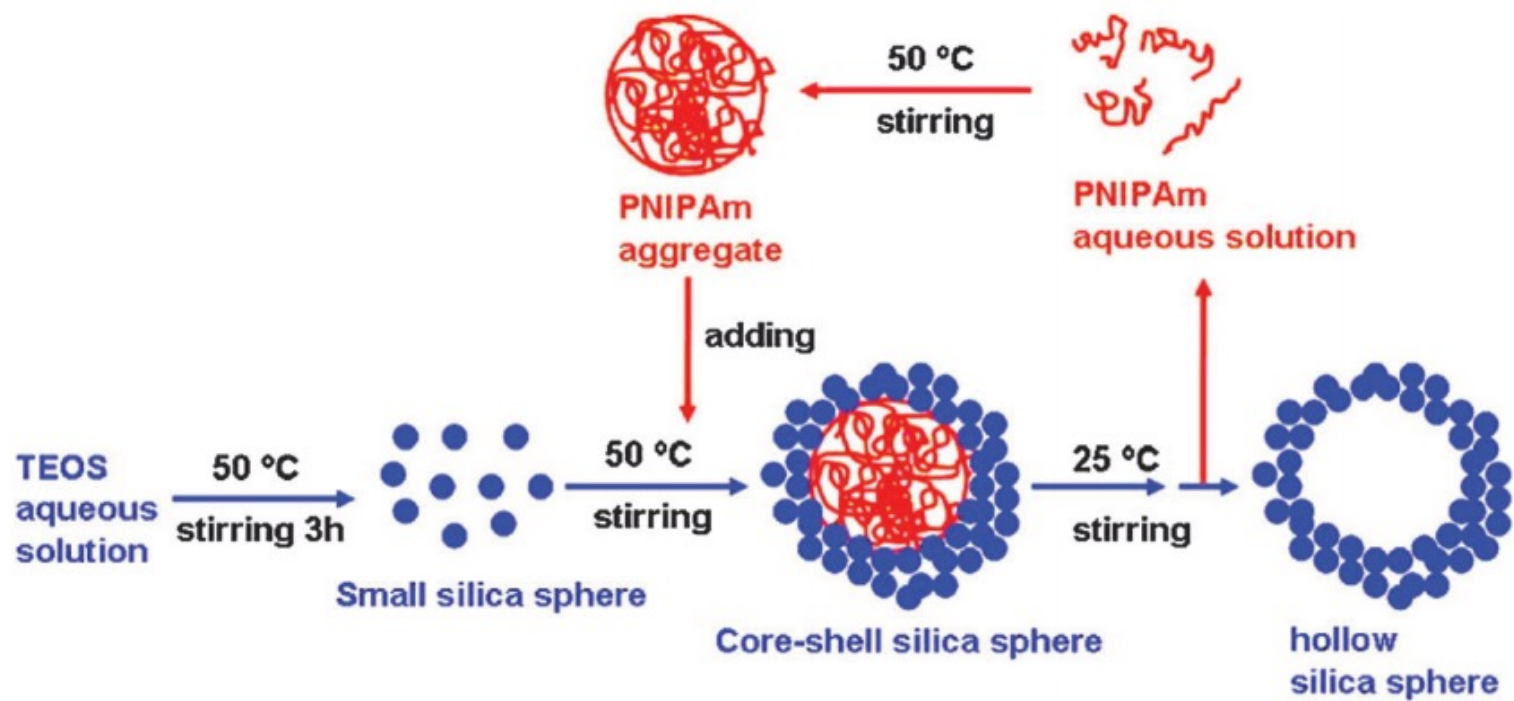
Si-Han Wu,<sup>a</sup> Chung-Yuan Mou<sup>a</sup> and Hong-Ping Lin<sup>\*b</sup>

Cite this: *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3862

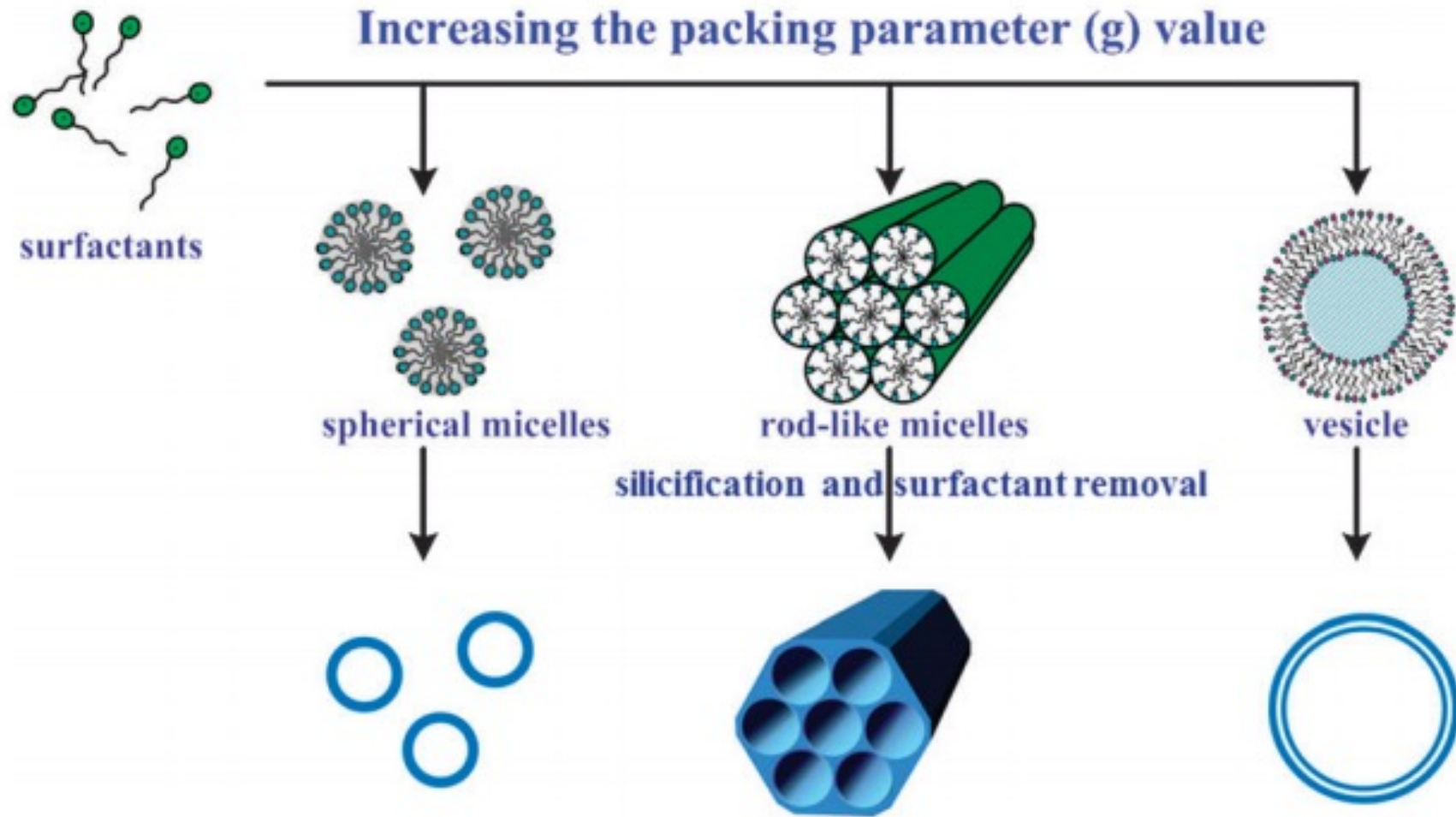


**Fig. 5** (a) THF solution of PS-*b*-PAA; (b) CTAB-coated PS-*b*-PAA aggregates formed by the electrostatic interaction between CTAB<sup>+</sup> and PAA<sup>-</sup>; (c) core part formed from the assembly between CTAB-coated PS-*b*-PAA aggregates and TEOS; (d) mesoporous shell formation via the self-assembly between the remaining CTAB and the additional TEOS; (e) final core-shell structured dual-mesoporous silica spheres after calcination. (Reproduced with permission from ref. 33. Copyright 2010, American Chemical Society.)

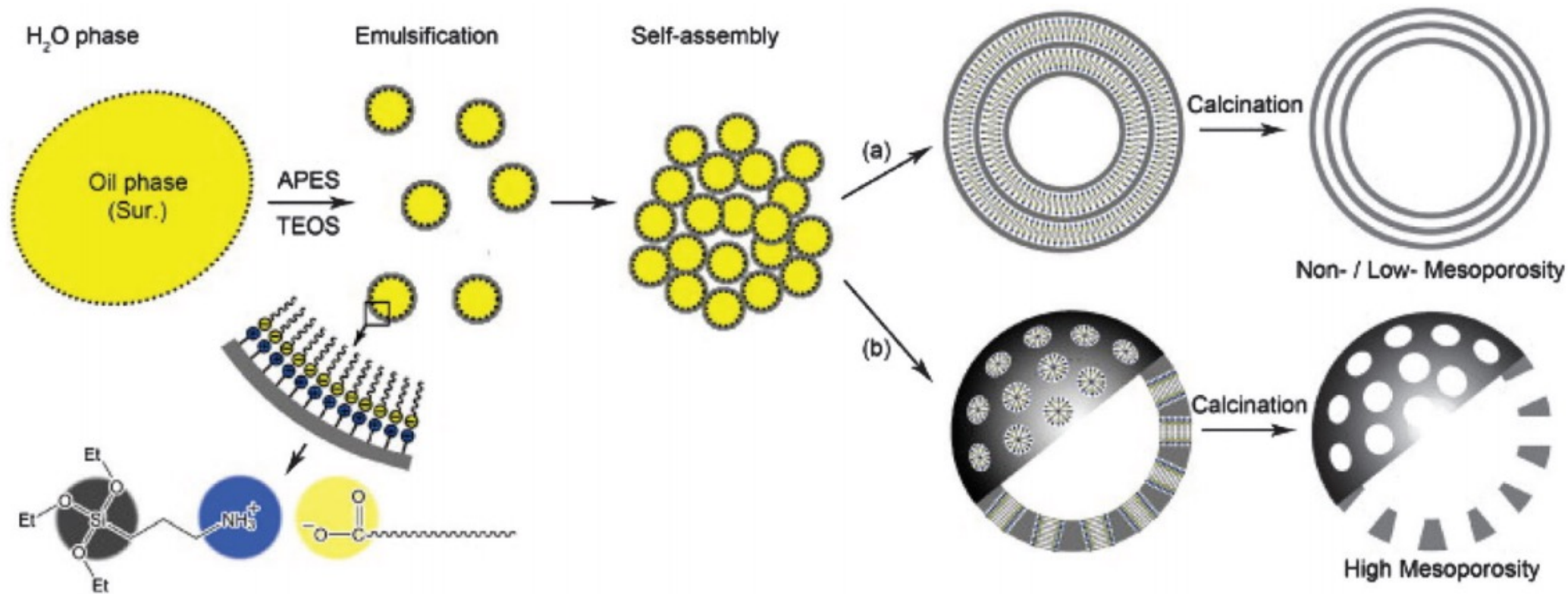




**Fig. 6** Schematic illustration of the new strategy for the one-pot fabrication of hollow silica spheres with a mesoporous shell by using thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) as a recyclable template. (Reproduced with permission from ref. 50. Copyright 2009, American Chemical Society.)



**Fig. 8** Soft surfactant-templating approaches to synthesize mesoporous silica hollow nanospheres, nanorods, and hollow spheres from spherical micelles, cylindrical micelles and vesicles, respectively.



**Fig. 7** A proposed formation mechanism of the nonporous/mesoporous silica hollow spheres. The lamellar structured (a) and mesostructured (b) silica hollow spheres were formed without and with adding an alcohol co-solvent, respectively. (Reproduced with permission from ref. 60. Copyright 2011, Elsevier Inc.)



# Ou seja

- Não faça uma síntese porque é a que todo mundo usa.
- Pense no porquê da síntese. Qual seu objetivo?
- Não siga simplesmente a receita. Pense no porquê de cada etapa e mude caso queira algo diferente.

# Para a aula de segunda

- Lab de inorgânica (B7 inf)
- Calculem as massas necessárias para a pesagem.
- Façam um fluxograma simples do experimento para maior controle.
- Dividam-se em grupos de 4 e enviem a lista completa dos grupos para meu email!