

Nanoestruturas caroço@casca: PVG/xTiO₂@yCeO₂ e PVG/xCeO₂@yTiO₂

Deleon Nascimento Correa¹ (PG), Diogo Burigo Almeida² (PG), Italo Odone Mazali^{1,*} (PQ)

¹ Instituto de Química, CP: 6154, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, CEP: 13083-970, Campinas, SP, Brasil, *mazali@iqm.unicamp.br.

² Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Palavras Chave: confinamento quântico, nanopartículas caroço-casca, vidro poroso Vycor.

Introdução

O desenho e a síntese de materiais nanoestruturados, com propriedades funcionais moduladas, passam pelo controle de três parâmetros: tamanho, morfologia e estruturação. O parâmetro hierarquia estrutural, trabalhada na escala de tamanho nanométrico, reflete um sistema multicomponente e multifásico, arranjado de maneira a exibir efeitos sinérgicos, apresentando funções ou propriedades específicas decorrentes desta estruturação. As nanopartículas caroço@casca (NCC) representam sistemas hierarquicamente estruturados, as quais constituem emergente e ativa área dentro da Nanociência, por apresentarem propriedades físicas e fenômenos químico/biológicos diferenciados. A extensa variedade de NCC passíveis de síntese constitui uma plataforma, que nas perspectivas do presente trabalho permite a obtenção de nanomateriais com funcionalidades diversas, em consequência das múltiplas possibilidades de combinações caroço@casca e diâmetro/espessura. Este trabalho destaca o estudo da obtenção e caracterização das NCC TiO₂@CeO₂ e CeO₂@TiO₂ disperso em vidro poroso Vycor (PVG), preparado via técnica de decomposição de precursores metalorgânicos.

Resultados e Discussão

O PVG foi usado como suporte para a síntese das NCC. A decomposição dos compostos metalorgânicos, Ti(OnPr)₂(Hex)₂ e Ce(Hex)₃, ambos 0,75 molL⁻¹, impregnados no PVG por 24 h foi realizada a 750°C e 600 por 8h, respectivamente, sob atmosfera ambiente, sendo removidas do forno a 100 °C e a massa monitorada para observação do ganho de massa no sistema, constituindo a metodologia de ciclos de impregnação-decomposição (CID) alternados. As amostras PVG/xTiO₂@yCeO₂ e PVG/xCeO₂@yTiO₂ (x = 3, 5, 7 e y = 3, 5 e 7 CID) foram obtidas e caracterizadas pelas espectroscopias Raman e de refletância difusa (DRS – Kubelka-Munk) e por TEM e HRTEM. Foi implementada a aplicação do Modelo da Aproximação da Massa Efetiva¹ (MAME) relacionando os deslocamentos *blue shift* dos espectros eletrônicos como uma função do tamanho de cristalito composto pelo caroço de TiO₂^A (anatásio). O Modelo do Confinamento de Fônons²

(MCF), o qual descreve os modos vibracionais no espectro Raman, *T*_{2g} do CeO₂, sofre um *red shift* em função da diminuição do tamanho de cristalito enquanto o modo vibracional *E*_g do TiO₂^A sofre um deslocamento *blue shift* dependentes da diminuição da espessura da casca ou do caroço. A NCC PVG/3TiO₂@3CeO₂ apresentou tamanho de cristalito de 6,9 nm, com um caroço de TiO₂^A de 4,7 nm (Raman/MCF, TEM e DRS/MAME) e uma casca de CeO₂ inseridos pelos 3 CID do precursor de cério (PVG/3CeO₂ constitui 4,1 nm pelo Raman/MCF) nucleando sobre o caroço PVG/3TiO₂. Observou-se que o sistema PVG/5CeO₂@3TiO₂ constituiu uma borda de absorção em torno 3,23 eV, sendo uma evidência qualitativa da formação da NCC, pois, se as nanopartículas PVG/5CeO₂ não estivessem sido encapadas, ver-se-ia uma borda de absorção correspondendo a PVG/5CeO₂ em torno de 3,17 eV. O sistema PVG/xCeO₂@yTiO₂ (x = 3, 5 e 7 e y = 3, 5 e 7) foi estudado por espectroscopia Raman. Os resultados mostraram deslocamentos sistemáticos da banda *E*_g do TiO₂^A dependentes da espessura da casca e a estabilização da banda *T*_{2g} do CeO₂ no caroço. Estudos espectroscópicos Raman sobre o sistema PVG/xTiO₂@yCeO₂ (x = 3, 5 e 7 e y = 3, 5 e 7) demonstraram a formação de bandas muitas deslocadas, quando o CeO₂ se encontra na casca. As evidências espectroscópicas sugeriram que quando o CeO₂ se encontra no caroço os defeitos de rede são estabilizados pelo TiO₂^A ancorando em sua superfície, entretanto, quando o CeO₂ encontra-se na casca, os defeitos são maximizados e detectados no espectro Raman.

Conclusões

A metodologia CID alternado permitiu a obtenção das nanoestruturas NCC PVG/xTiO₂@yCeO₂ e PVG/xCeO₂@yTiO₂ (x = 3, 5, 7 e y = 3, 5 e 7 CID) e a os métodos de caracterização adotados permitiu a demonstração da elevada hierarquia estrutural dos sistemas nanoestruturados.

Agradecimentos

CAPES

¹ Brus, L., *J. Chem. Phys.*, **1984**, v. 80, n. 9, 4403-4409.

² Richter H, Wang Z.P, Ley, L., *Solid State Commun.*, **1981**, v. 39, p. 625.