# Preparação de nanopartículas caroço@casca de TiO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub> em vidro poroso Vycor pelo método de deposição camada por camada.

## Elias de Barros Santos (PG), Italo Odone Mazali<sup>\*</sup> (PQ)

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

Palavras Chave: Nanopartículas caroço@casca, Confinamento quântico, Raman.

#### Introdução

Consideráveis esforcos têm sido empregados para o desenho e a síntese de materiais nanoestruturados com propriedades funcionais.<sup>1</sup> Neste contexto estão as nanopartículas composta por um caroço envolto por uma casca, definidas como nanopartículas caroço@casca (NCC).<sup>2</sup> Neste trabalho foram sintetizadas NCC de TiO<sub>2</sub>@MoO<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub>, a partir de vários ciclos de impregnação e posterior decomposição (CIDs), deposição camada por camada, dos precursores di-(própoxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) e 2etilhexanoato de molibdênio (VI) no interior do vidro poroso Vycor (PVG) (0,8x0,8x0,1) cm<sup>3</sup>. As NCC foram caracterizadas por Espectroscopias de Refletância Difusa (DRS) e Raman.

#### **Resultados e Discussão**

Os dados de espectroscopia Raman indicam que há alterações nas posições das bandas principais do  $TiO_2$  anatásio ( $E_g$  em 144 cm<sup>-1</sup>) e do MoO<sub>3</sub> ( $B_{1g}$  em 820 cm<sup>-1</sup>), para maiores números de onda, em função da diminuição do tamanho das partículas, evidenciando a presença de efeito de confinamento quântico de tamanho. Também é observado a ausência da banda A<sub>g</sub> (996 cm<sup>-1</sup>), atribuída ao grupo terminal Mo=O, quando o MoO<sub>3</sub> é recoberto com TiO<sub>2</sub>, evidenciando a formação das NCC a partir deste grupo. Na Figura 1 são apresentadas imagens das peças de PVG contendo as nanopartículas caroço@casca.



Figura 1. Fotos das NCC. Os números indicam a quantidade de CIDs.

As NCC, MoO<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@MoO<sub>3</sub>, apresentam cores diferentes do caroço indicando que há alterações no mecanismo de transferência dos portadores de carga (elétron e buraco) ao serem excitados. Isto ocorre devido ao alinhamento das bandas de energia quando os óxidos são combinados para formar as NCC. Este fenômeno é

diretamente influenciado pela espessura da casca, o que pode ser observado com o aumento de CIDs. Os dados de DRS são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Energia da banda proibida  $(\ensuremath{\textit{gap}})$  em função do número de CIDs

CID	<i>gap /</i> eV	CID	<i>gap /</i> eV
ЗМо	3,66	3Ti	3,90
5Mo	3,51	5Ti	3,78
7Mo	3,44	7Ti	3,68
5Mo@3Ti	3,74	5Ti@3Mo	3,74
5Mo@5Ti	3,70	5Ti@5Mo	3,69
5Mo@7TI	3,65	5Ti@7Mo	3,64

A partir da análise dos dados da Tabela 1 é possível observar que há deslocamento da banda proibida em função do tamanho das partículas, o que caracteriza a presença de efeito de confinamento quântico de tamanho. Além disso, todas as partículas dos óxidos apresentam energias da banda proibida maiores do que os respectivos sólidos estendidos: TiO<sub>2</sub> anatásio (3,2 eV) e MoO<sub>3</sub> (3,0 eV). Nos sistemas caroço@casca são determinados valores intermediários de energias entre os valores individuais dos óxidos, o que está coerente com as mudancas de cores com a variação do tamanho das partículas. Isto é uma forte evidência do acoplamento dos dois óxidos, formando as NCC, e alinhamento das bandas de energia, favorecendo a ocorrência de diferentes mecanismos dos portadores de carga.

#### Conclusões

A partir das análises dos dados é possível observar que ocorreu a formação das NCC no interior dos poros do Vycor, exibindo forte indício da presença de confinamento quântico devido ao ambiente restrito para o crescimento das partículas.

### Agradecimentos

A FAPESP pela bolsa de doutorado, ao Instituto de química da Unicamp.

32<sup>ª</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Elder, S. H. et al. J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122, 5138.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Mazali, I. O.; Souza Filho, A. G.; Viana, B .C.; Mendes Filho, J.; Alves, O. L. *J. Nanopart.Res.***2006**, 8, 141.