

Heteroestruturas hierárquicas funcionais: nanopartículas caroço-casca de óxidos semicondutores

Elias B. Santos* (PG) e Ítalo O. Mazali (PQ).

Laboratório de Materiais Funcionais - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas – SP, Brasil. e-mail: esantos@iqm.unicamp.br.

Palavras Chave: Nanopartículas caroço-casca, TiO_2 , WO_3 , Espectroscopia Raman.

Introdução

Nanopartículas possuem propriedades físicas únicas como uma consequência da redução dimensional. Tais partículas podem ser estruturas monocomponentes ou bicomponentes do tipo caroço-casca.¹ O controle do diâmetro do caroço e da espessura da casca tem sido alvo de estudo em muitos trabalhos. Com este controle torna-se possível modular as propriedades dos materiais componentes em função do tamanho das nanopartículas, permitindo projetar materiais mais eficientes.² No presente trabalho foram preparadas nanopartículas monocomponentes e caroço-casca dos óxidos TiO_2 e WO_3 impregnadas em vidro poroso Vycor® (PVG), a partir de vários ciclos de impregnação e posterior decomposição (CID) de precursores metalorgânicos. Os materiais resultantes foram caracterizados por difração de raios X (XRD), espectroscopia Raman, espectroscopia de refletância difusa (DRS) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

Resultados e Discussão

O ganho de massa cumulativo (GMC) dos óxidos TiO_2 e WO_3 dentro do PVG foram diretamente afetados pelas características físicas e concentração das soluções dos precursores metalorgânicos. O GMC para os três óxidos apresentou-se linear em função do aumento do número de CID e está associado ao aumento do diâmetro das partículas. A partir de medidas de espectroscopia Raman e contagem de partículas em imagens de HRTEM foram estimados os diâmetros médios das partículas monocomponentes, Tabela 1. Os dados de energia da banda proibida (*Gap*) foram calculados a partir de dados de DRS, Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro médio das partículas e *Gap*

Sistema (x=3, 5 e 7 CID)	Diâmetro (nm) e <i>Gap</i> (eV)		
	3 CID	5 CID	7 CID
PVG/x. TiO_2	3,4 3,68	4,3 3,56	5,1 3,50
PVG/x. WO_3	2,9 4,31	4,6 4,18	5,7 3,77

As partículas apresentam tamanhos no regime nanométrico o que é coerente com os efeitos de confinamento quântico observados nos dados de

DRS, os quais exibem valores de *Gap* maiores do que o dos respectivos sólidos estendidos. Dados de XRD e espectroscopia Raman indicam que os óxidos estão na fase TiO_2 anatásio, enquanto WO_3 apresenta mistura das fases δ -triclínica e γ -monoclinica. Analisando imagens de HRTEM observa-se que as partículas apresentam alta cristalinidade e morfologia esférica, além de crescerem de forma dispersa nos poros do PVG.

Os dados de XRD dos sistemas caroço-casca fornecem informações sobre a presença e as fases previamente identificadas dos óxidos de TiO_2 e WO_3 . A natureza caroço-casca das nanopartículas foi investigada por espectroscopia Raman. Para o sistema PVG/5 TiO_2 -x. WO_3 , caroço com diâmetro fixo e casca com espessura variável (x = 3, 5 e 7 CID), observa-se que o modo E_g do TiO_2 anatásio se mantém em 152 cm^{-1} , coerente com o número fixo de CID. As bandas em 904 e 960 cm^{-1} , atribuídas ao WO_3 , são observadas e aumentam de intensidade em função do aumento do número de CID, indicando um aumento de espessura da casa de WO_3 . Ao variar o número de CID do caroço e fixar o número de CID da casca, sistema PVG/x. TiO_2 -5 WO_3 , observou-se que o modo E_g do TiO_2 deslocou-se de 153 cm^{-1} para 148 cm^{-1} , coerente com o crescimento do caroço. O aumento do diâmetro do caroço contribui para formação de uma casca mais fina, visto que foi mantido o número fixo de 5 CID para o WO_3 na casca.³ Esta diminuição de espessura da casca é acompanhada, nos espectros Raman, por uma diminuição de intensidade e alargamento das bandas do WO_3 .

Conclusões

Nanopartículas monocomponentes e do tipo caroço-casca dos óxidos de TiO_2 e WO_3 foram preparadas nos poros do PVG. A metodologia de CID permitiu controlar o diâmetro do caroço e a espessura da casca, como indicado pelos resultados de espectroscopia Raman.

Agradecimentos

FAPESP, IQ/Unicamp, LNLS e ao LEM/IQ/USP.

¹ Cannas, C. et al. *Chem. Mater.* **2009**, 22, 3353-3361.

² Vaidya, S. et al. *J. Nanopart. Res.* **2009**, 12, 1033-1044.

³ Mazali, I. O. et al. Submetido em Setembro/2010 ao J. Nanopart. Res.