



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica**

Dissertação de Mestrado

**Síntese de Nanopartículas de Óxidos Semicondutores
tipo Caroço-Casca em Ambiente Confinado**

**Mestrando: Deleon Nascimento Corrêa
Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali**

Campinas, fevereiro de 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP**

C817s	Corrêa, Deleon Nascimento. Síntese de nanopartículas de óxidos semicondutores tipo caroço-casca em ambiente confinado / Deleon Nascimento Corrêa. -- Campinas, SP: [s.n], 2009. Orientador: Ítalo Odone Mazali. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Caroço-casca. 2. Efeitos quânticos de tamanho. 3. Espectroscopia Raman. 4. Óxidos semicondutores. I. Mazali, Ítalo Odone. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Synthesis of semiconductors oxides core-shell nanoparticles into confined
ambient

Palavras-chaves em inglês: Core-shell, Quantum size effects, Raman spectroscopy,
Semiconductors oxides

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali (orientador), Prof. Dr. André Galembeck
(DQ-UFPE), Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 16/02/2009

Eu dedico esta dissertação...

***... a minha família, em especial
aos meus pais, Célio e Lureni e
aos meus irmãos, Gabriel e
Jaqueline pelo apoio, amor e
carinho.***

***A vocês meu eterno amor e
gratidão.***

***“Uma vida sem desafios não vale a
pena ser vivida.”***

Sócrates

“A razão da sua vida é você mesmo.”

***Aristóteles, Revolução da Alma
em 360 a.C.***

***“Não há nada que substitua o
trabalho árduo.”***

Thomas A. Edison

***“A educação é a arma mais poderosa que
você pode usar para mudar o mundo.”***

Nelson Mandela

***“Nós poderemos fazer do século XXI o
século do Brasil.”***

Lula

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à UNICAMP e ao IQ-UNICAMP, pelo suporte e pela estrutura.

Ao meu orientador, Prof. Italo Odone Mazali, pelo constante apoio, orientação e paciência, tanto profissional como amigo.

À minha namorada, Tatiane, pelo apoio, amor e força em todos os momentos de dificuldades e felicidades.

Aos queridos amigos do Laboratório D-250, Nathália, Thalita, Gabriela, Tábita, Cristine, Emille, Prof. Sigoli, Rafael, Elias, Luiz e Mathias pelas discussões tanto científicas quanto descontração.

Aos amigos do LQES, Prof. Oswaldo, Paulo, Diego, Flávio, Rafael, Larissa, Natália, Rafaela, Andréia, José Mateus, Odair, Ricardo, Luciana e Felipe pelos cafés e companheirismo.

A todos os funcionários do IQ que me ajudaram durante este trabalho, em especial aos técnicos: Raquel (XRD) e Claudia (DRS), pela ajuda na obtenção dos dados apresentados nesta dissertação.

Ao Dr. Carlos Alberto Leite, pela obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e ao Elias pela obtenção das imagens HRTEM.

Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, em especial às Profa. Dalva Lúcia A. de Faria e Profa. Márcia L. A. Temperini, pela receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman.

Ao prezado amigo da física, Diogo (Torão), pelas discussões sobre os modelos de confinamento quântico.

Ao João, amigo que construí no decorrer deste trabalho, o qual sou grato pelas caronas todos finais de semana para Poços de Caldas, durante estes dois anos de trabalho.

Aos amigos da UNICAMP, em especial os amigos André Murari, Thiago, Paulo, Caio (Moitinha), Werickson (Nokia), Marco (Prof. de Gramática), Joyce, Alana e Richieli.

Aos amigos de Poços de Caldas que de alguma forma contribuíram para o andamento deste trabalho me dando força e apoio, em especial a Ana Paula Marquezine, a Daniela Stivanin, a Damiane Stivanin, a Alessandra, o Iuri, o Daivid, o Barbosa, o Gregório e o Diegão.

Ao Pink Floyd, ao Bezerra da Silva, ao Fatboy Slin, ao Tiesto e todos, do gênero, que em algum momento me acompanharam enquanto eu estava sozinho compilando este trabalho.

À CPG, que me deu apoio financeiro e orientação acadêmica durante todo o mestrado, em especial a Profa. Solange Cadore, a Bel, a Isabel e o Miguel.

À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual eu não teria a presente oportunidade.

CURRÍCULO

1. Dados pessoais

- 1.1 – **Nome:** Deleon Nascimento Corrêa
- 1.2 – **Filiação:** Célio Gabriel Corrêa e Lureni do Nascimento Corrêa
- 1.3 - **Data de Nascimento:** 17/03/1983
- 1.4 - **Naturalidade:** Campestre - MG
- 1.5 – **Nacionalidade:** Brasileiro

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

2.1. Curso de Nível Superior:

- ❖ **Graduação** – Química modalidade Bacharel com Atribuições Tecnológicas (2003 – 2006). Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.
- ❖ **Graduação** – Química modalidade Licenciatura (2003 – 2008). Instituto de Química e Faculdade de Educação – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

2.2. Pós – Graduação:

- ❖ **Mestrado em Química (2007 -2008):**

Projeto: Síntese de Nanopartículas de Óxidos Semicondutores tipo Carço-Casca em Ambiente Confinado.

Instituição Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali

Local: Laboratório D-250 - Departamento de Química Inorgânica (DQI) - Instituto de Química (IQ) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Brasil.

3. Produção científica

3.1. Iniciação científica

Projeto: Obtenção de vidros tungsteno-fosfato: Caracterização estrutural, óptica e estudo do comportamento de devitrificação direcionado à obtenção de vitrocerâmicas.

Instituição Financiadora: FAPESP.

Processo: 05/56426-0.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves.

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) - Departamento de Química Inorgânica (DQI) - Instituto de Química (IQ) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Brasil.

3.2. Resumo dos trabalhos científicos apresentados em congressos:

- CORREA, D. N.; COSTA, L. P.; DOMINGOS, R. R.; MAZALI, I. O.; Obtenção de vitrocerâmicas porosas funcionais a partir do sistema $\text{Li}_2\text{O-SnO-CaO-P}_2\text{O}_5$. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2008, Porto de Galinhas PE Brasil. 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECiMat – v. 102-74, p. 31-31, 2008.
- CORREA, D. N.; MAZALI, I. O.; Size confinement of nanostructured core@shell nanoparticles: $\text{PVG/TiO}_2\text{@CeO}_2$. In: 9th International Conference on Nanostructured Materials, Rio de Janeiro. Proceedings of 9th International Conference on Nanostructured Materials, v. Único. p. ThuPO003, 2008.
- CORREA, D. N.; MAZALI, I. O.; Quantum size effects on the exciton energy of SnO_2 quantum dots impregnated into PVG support. In: 9th International Conference on Nanostructured Materials, 2008, Rio de Janeiro. Proceedings of 9th International Conference on Nanostructured Materials, v. Único. p. ThuPO014, 2008.
- DOMINGOS, R. R.; CORREA, D. N.; ALVES, O. L.; MAZALI, I. O.; Obtenção de eletrólitos sólidos via cristalização controlada de vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O-}$

SnO-CaO-P₂O₅. In: 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo, v. Único, p. QM063, 2008

- CORREA, D. N.; MAZALI, I. O.; Efeito de confinamento quântico na energia dos éxcitons de nanopartículas de SnO₂ impregnados em suporte mesoporoso de sílica. In: 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, v. Único, p. QM112, 2008.
- CORREA, D. N.; MAZALI, I. O.; Obtenção de nanopartículas caroço@casca em ambiente confinado: PVG/TiO₂@SnO₂. In: 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, v. Único, p. QM113, 2008.
- CORREA, D. N.; ALVES, O. L.; MAZALI, I. O.; Porous Tungstenphosphate Glass Obtained Using a Template-Free Route Based on Controlled Devitrification. In: XXI International Congress on Glass - ICG, 2007, Strasbourg - France. Proceedings of XXI International Conference on Glass. Strasbourg - France, 2007.
- CORREA, D. N.; ALVES, O. L.; MAZALI, I. O.; Fabrication of Porous W-Rich Phosphate Glass - A SEM, EDX and Micro-Raman Study. In: XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Armação de Búzios. CD do Livro de Resumos do XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2007.
- CORREA, D. N.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L.; Estabilidade térmica de vidros niobotungstenofosfato visando a obtenção de vitrocerâmicas funcionais. In: 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. Livro de Resumos da XXX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo : Sociedade Brasileira de Química, 2007.
- CORREA, D. N.; ALVES, O. L.; MAZALI, I. O.; Thermal Stability of the niobium-tungstenphosphate glasses. In: 8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials and 4th International Symposium on Non-Crystalline Solids -

ISNCS, Aracajú. IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials - Abstracts - Poster Session 2 - Glass Structure - ISNCS, 2007.

- CORREA, D. N.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L.; Preparação de monólitos não-cristalino porosos tungsteno-fosfato via devitrificação controlada de vidros precursores.. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. Caderno de Resumos - 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo : Sociedade Brasileira de Química, 2006.
- CORREA, D. N.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L.; Estudo espectroscópico e de estabilidade térmica de vidros tungstênio-fosfato visando a obtenção de suportes porosos funcionais. In: XIV Congresso Interno de Iniciação Científica, 2006, Campinas. CD do Livro de Resumos do XIV Congresso Interno de Iniciação Científica, 2006.

3.3. Publicações:

- CORREA, D. N. ; ALVES, O. L. ; MAZALI, I. O., Functional Glass/Porous Glass with a Core/Shell-Like Structure from Tungstenphosphate Glass, The European Ceramic Society, submetido, 2009.

4. Outros:

4.1. Cursos científicos:

- Extensão universitária em Characterization of Porous Solids and Powders. (Carga horária: 30h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
- Fundamentos de Catálise. (Carga horária: 6h). 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30ª RASBQ, Brasil.
- Microscopia Digital, Processamento e Análise. (Carga horária: 3h). Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, SBMM, Brasil.

-
- Espectroscopia Vibracional - IV e Raman - Prof. Oswaldo Sala. (Carga horária: 4h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
 - Capacitação Avançada em Propriedade Intelectual. (Carga horária: 30h). Instituto Nacional da Propriedade Industrial e INOVA-UNICAMP, INPI E INOVA, Brasil.
 - Supervisor de Radioproteção na Área Industrial. (Carga horária: 8h). CETRE do Brasil, CETRE, Brasil.
 - Ressonância Magnética Nuclear de amostras sólidas. (Carga horária: 6h). 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 29ª RASBQ, Brasil
 - Capacitação em Propriedade Intelectual. (Carga horária: 40h). Instituto Nacional da Propriedade Industrial e INOVA-UNICAMP, INPI E INOVA, Brasil

4.2. Experiência profissional na área (ensino, pesquisa, técnica, etc.):

- Estágio supervisionado - Laboratório de pesquisa e desenvolvimento na aplicação de produtos nas áreas de silanos, tintas, adesivos, selantes industriais, hard coatings, weather strip coatings, incluindo desenvolvimento de formulações para aplicações. General Electric Company, GE - Silanos, Itatiba, SP, Brasil (segundo semestre de 2006).
- Estágio supervisionado – Sala de aula, ensino médio. Escola Estadual Prof. Hilton Federici. Rua Eduardo Modesto, 91. Vila Santa Isabel - Barão Geraldo, Campinas - SP – BRASIL, (2008).

4.3. Premiações acadêmicas:

- Prêmio Lavoisier, CRQ IV região - Melhor Aluno do Curso de Química modalidade Bacharel com Atribuições Tecnológicas, IQ/UNICAMP, turma 2003. Premiação após conclusão do curso de Química modalidade Bacharel com Atribuições Tecnológicas, IQ-UNICAMP, 2006.

RESUMO

Síntese de Nanopartículas de Óxidos Semicondutores tipo Caroço-Casca em Ambiente Confinado

Este trabalho reporta o estudo e o desenvolvimento da metodologia de síntese e de caracterização de nanopartículas isoladas e nanopartículas heteroestruturadas caroço@casca (NCC) envolvendo os óxidos semicondutores (TiO_2 , CeO_2 e SnO_2) impregnados em suporte poroso funcional (vidro poroso Vycor – PVG). Empregou-se a metodologia de Ciclos de Impregnação-Decomposição (CID) alternados de compostos metalorgânicos, a partir da técnica de decomposição de precursores metalorgânicos (MOD). A metodologia CID prosseguiu com a impregnação dos compostos metalorgânicos di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) $[\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2]$, 2-etilhexanoato de cério (III) $[\text{Ce}(\text{hex})_2]$ e 2-etilhexanoato de estanho (II) $[\text{Sn}(\text{hex})_2]$ no PVG em condições controladas. Os estudos das curvas de ganho de massa cumulativo em função de cada CID evidenciaram que para 3 CID os sistemas responderam com um ganho cumulativo de massa de 17,5% (PVG/ 3SnO_2), 4,3% (PVG/ 3CeO_2) e 2,5% (PVG/ 3TiO_2) com a concentração inicial dos precursores de partida de $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. O efeito de confinamento quântico foi descrito pelo Modelo da Aproximação da Massa Efetiva (MAME), observado experimentalmente na borda de absorção dos espectros de refletância difusa, DRS, e pelo Modelo de Confinamento de Fônons (MCF), no deslocamento dos modos vibracionais nos espectros Raman. O tamanho de cristalito para a amostra PVG/ 3TiO_2 por TEM e Raman/MCF foi de 4,7 e 4,9 nm, respectivamente, mostrando boa aproximação. O sistema PVG/ $x\text{TiO}_2$ apresentou variações sistemáticas (*blue shift*) da energia da banda proibida (E_g^*) do TiO_2^A (óxido de titânio anatásio) nos espectros DRS, evidenciando que E_g^* é uma função direta do tamanho de partícula ($E_g^* = f(2r)$) e da metodologia CID. O raio de Bohr, a_B , descrito na literatura para a aplicabilidade do MAME ao sistema PVG/ $x\text{TiO}_2$ não reproduziu a função $E_g^* = f(2r)$ de acordo com os resultados TEM. A Partir dos espectros Raman e DRS e os dados teóricos MCF, realizou-se a determinação empírica do a_B de 6,4 nm para os cristalitos de TiO_2^A impregnados no PVG, constituindo nova metodologia para determinação do tamanho de cristalito das amostras PVG/ $x\text{TiO}_2$. A aplicabilidade do

MAME ao sistema PVG/xCeO₂ não ofereceu sucesso, pois os cristalitos de CeO₂ sofrem acoplamento elétrons-fônons sofrendo um *red shift* da borda de absorção do espectro DRS. A média de tamanho de cristalito obtida por TEM e estimado por espectroscopia Raman e associado ao MCF está em torno de 5,0 nm para amostras de PVG/5CeO₂ 0,75-1,0 molL⁻¹ do precursor Ce(hex)₃. Os resultados obtidos por DRS para o sistema PVG/xSnO₂ demonstraram que o efeito de confinamento quântico ocorre apenas para precursores de concentração abaixo de 0,25 molL⁻¹. A média de tamanho encontrado para as imagens TEM das amostras PVG/1SnO₂ 0,10 molL⁻¹ e PVG/1SnO₂ 0,25 molL⁻¹ é de 3,5 e 5,8 nm e a associação DRS/MAME 3,8 e 4,6 nm, respectivamente. Sobre a obtenção das NCC, as amostras PVG/xTiO₂@yCeO₂ e PVG/xCeO₂@TiO₂ (x = 3, 5 e 7 e y = 3, 5 e 7) demonstraram mudança da inclinação da reta de ganho de massa cumulativo após a alternância dos precursores Ti(OnPr)₂(hex)₂ e Ce(hex)₃. A partir das estimativas das E_g^* para as amostras PVG/3TiO₂@xCeO₂ (x = 1, 2 e 3) comparadas com as amostras PVG@xCeO₂, relacionou-se tais energias com a formação das NCC. A NCC PVG/3TiO₂@3CeO₂, 0,75 molL⁻¹ apresentou tamanho de cristalito de 6,9 nm, constituindo um caroço de TiO₂ de até 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 MCF) nucleando sobre o caroço PVG/3TiO₂ corroborando com os dados descritos pelo ganho de massa cumulativo com a mudança da inclinação da reta. Observou-se que o sistema PVG/5CeO₂@3TiO₂ constituiu uma borda de absorção em torno 3,23 eV, sendo uma evidência qualitativa do recobrimento e a formação de NCC PVG/5CeO₂@3TiO₂, 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 do modo vibracional E_g do TiO₂^A dependentes da espessura da casca e a estabilização da banda T_{2g} do CeO₂ no caroço. Espectros Raman do 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.

ABSTRACT

Synthesis of Semiconductors Oxides Core-Shell Nanoparticles into Confined Ambient

This work reports the development of a synthesis and characterization methodology for isolated nanoparticles and core-shell heterostructures nanoparticles (CSN), involving the semiconducting oxides (TiO_2 , CeO_2 and SnO_2) impregnated into a functional porous support (porous Vycor glass - PVG). The alternated impregnation–decomposition cycle (ICD) methodology was applied from metallo-organic precursors by the used metalloorganic decomposition (MOD) technique. The ICD methodology used Ti (IV) di-(n-propoxy)-di-(2-ethylhexanoate) $[\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2]$, Ce(III) 2-ethylhexanoate $[\text{Ce}(\text{hex})_3]$ and Sn(II) 2-ethylhexanoate $[\text{Sn}(\text{hex})_2]$ impregnation into PVG in controlled conditions. The studies of the cumulative mass gain curves as functions of each ICD evidenced that, for 3 ICD, the systems had cumulative mass gains of 17.5% (PVG/3 SnO_2), 4.3% (PVG/3 CeO_2) e 2.5% (PVG/3 TiO_2) with initial precursor concentrations of 0.75 mol L^{-1} . The quantum size effect was described by the effective mass approximation model (EMAM), observed experimentally in the absorption edge of the diffuse reflectance spectra (DRS), and by the phonon confinement model (PCM), in the vibrational modes of the Raman shift. The PVG/3 TiO_2 sample crystallite size was determined by TEM and Raman/PCM to be 4.7 and 4.9 nm, respectively, showing a good approach. The PVG/x TiO_2 system showed systematic blue shift variations in the band gap energies (E_g^*) in DRS spectra, showing that E_g^* is a particle size function ($E_g^* = f(2r)$) and ICD methodology. The Bohr radius (a_B), described in literature for the EMAM application, did not describe the $E_g^* = f(2r)$ function for the PVG/x TiO_2 system, in concordance with TEM data. From Raman and DRS spectra associated with PCM data, followed by the empirical a_B determination for TiO_2^A (anatase titanium oxide) crystallites impregnated in PVG found to be 6.4 nm, constituting important methodology for crystallite size determination in PVG/x TiO_2 samples. The EMAM on the PVG/x CeO_2 system was not successful, the CeO_2 crystallites suffers a red-shift in the DRS absorption edge as a result of effects arising from electron–phonon coupling. The average crystallite size from TEM data and estimated by Raman spectroscopy

associated with PCM are found to be around 5.0 nm for PVG/5CeO₂ (0.75-1.0 mol L⁻¹ precursor concentration) samples. The DRS results for the PVG/xSnO₂ system demonstrates that the quantum size effects occurs only below 0.25 mol L⁻¹ precursors concentrations. The PVG/1SnO₂ 0.10 mol L⁻¹ and PVG/1SnO₂ 0.25 mol L⁻¹ average size found from TEM images were 3.5 and 5.8 nm, respectively, and the DRS/EMAM showed 3.8 and 4.6 nm, respectively. The PVG/xTiO₂@yCeO₂ and PVG/xCeO₂@TiO₂ (x = 3, 5 e 7 and y = 3, 5 e 7) CSN samples demonstrated an inclination change of the cumulative mass gain line with the Ti(OnPr)₂(hex)₂ and Ce(hex)₃ precursor alternation. From the estimated E_g^* for the PVG/3TiO₂@xCeO₂ (x = 1, 2 e 3) samples compared with PVG@xCeO₂ samples, it was possible to relate the energies with the CSN formation. The PVG/3TiO₂@3CeO₂, 0.75 mol L⁻¹ CSN present a particles size of 6.9 nm, constituting a TiO₂^A core around 4.7 nm (Raman/PCM, TEM and DRS/EMAM) and a CeO₂ shell insert from 3 ICD from cerium precursor (PVG/3CeO₂ presents 4.12 nm by PCM). The data suggest that the CeO₂ shell nucleated around the PVG/3TiO₂ core, corroborating with the inclination change of the cumulative mass gain line. It was observed that the PVG/5CeO₂@3TiO₂ system presents an absorption edge around 3.23 eV. This shows qualitative evidence about the PVG/5CeO₂@3TiO₂ CSN formation. Therefore, if the PVG/5CeO₂ core is not covered, it will show an absorption edge around 3.17 eV. The PVG/xCeO₂@yTiO₂ (x = 3, 5 e 7 e y = 3, 5 e 7) system was studied by Raman spectroscopy. The results showed systematic shifts in TiO₂^A E_g band dependent for the TiO₂ shell thickness and the CeO₂ T_{2g} band stabilization related to the CeO₂ covered in the core. Raman spectra on the PVG/xTiO₂@yCeO₂ (x = 3, 5 e 7 e y = 3, 5 e 7) system showed a big band shift when CeO₂ was in the shell.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxix
LISTA DE ABREVIATURAS	xxxi
LISTA DE SÍMBOLOS	xxxiii
LISTA DE UNIDADES E CONSTANTES	xxxv
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. NANOPARTÍCULAS	1
I.2. NANOPARTÍCULAS CAROÇO@CASCA.....	2
I.3. SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS: SUPORTE POROSO/NCC.....	5
I.4. SUPORTE POROSO FUNCIONAL: VIDRO POROSO VYCOR.....	10
I.5. ESPÉCIES CONVIDADAS – ÓXIDOS SEMICONDUTORES.....	12
I.5.1. ÓXIDO DE TITÂNIO – TiO_2	13
I.5.2. ÓXIDO DE CÉRIO – CeO_2	15
I.5.3. ÓXIDO DE ESTANHO – SnO_2	15
I.5.4. SISTEMA $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$	16
I.5.5. SISTEMA $\text{TiO}_2@\text{CeO}_2$	18
II. OBJETIVOS	19
II.1. OBJETIVOS GERAIS.....	19
II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
III. PARTE EXPERIMENTAL	20
III.1. REAGENTES UTILIZADOS	20
III.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
III.2.1. DI-(PROPÓXIDO)-DI-(2-ETILHEXANOATO) DE TITÂNIO (IV).....	21
III.2.2. PREPARAÇÃO DO VIDRO POROSO VYCOR	22
III.2.3. NANOPARTÍCULAS CAROÇO@CASCA OBTIDAS IN SITU NO PVG.....	23
III.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	25
III.3.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	25
III.3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)	25

III.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (IR).....	26
III.3.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS).....	26
III.3.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	26
III.3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	27
III.3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM).....	27
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
IV.1. CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO METALORGÂNICO DE Ti	27
IV.2. CID: PVG/xTiO ₂ , PVG/xCeO ₂ e PVG/xSnO ₂	28
IV.3. SISTEMAS NANOESTRUTURADOS PVG/xMO ₂ (M = Ti, Ce e Sn)	31
IV.3.1. SISTEMA NANOESTRUTURADO PVG/xTiO ₂	31
IV.3.2. SISTEMA NANOESTRUTURADO PVG/xCeO ₂	50
IV.3.3. SISTEMA NANOESTRUTURADO PVG/xSnO ₂	58
IV.4. SISTEMAS NANOESTRUTURADOS NCC	65
IV.4.1. OBTENÇÃO DAS NCC: PVG/xTiO ₂ @yCeO ₂	65
IV.4.2. OBTENÇÃO DAS NCC: PVG/xCeO ₂ @yTiO ₂	71
IV.5. ESTUDO DO ESPALHAMENTO RAMAN DOS SISTEMAS PVG/xCeO ₂ @yTiO ₂ PVG/xTiO ₂ @yCeO ₂	75
V. CONCLUSÕES	90
VII. APÊNDICE A - CONFINAMENTO QUÂNTICO	92
VIII. APÊNDICE B - MODELO DA APROXIMAÇÃO DA MASSA EFETIVA – MAME	94
IX. APÊNDICE C - MODELO DO CONFINAMENTO DE FÔNONS	102
X. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Idealização da secção transversal das NCC $\text{TiO}_2\text{-(MoO}_3)_x$ (a proporção da espessura da casca e do tamanho do caroço são exatos) e o arranjo das bandas proibidas do caroço TiO_2 e da casca MoO_3 na faixa de heteroconjugação interfacial, onde se tem bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) ⁽³⁷⁾	5
Figura 2. Ilustração esquemática dos estágios de nucleação e crescimento de cristalitos monodispersos: a) em solução e b) no interior de uma matriz porosa (adaptado da referência ⁽⁵³⁾). (D = diâmetro e t = tempo).	7
Figura 3 . a) Etapas de preparação de óxido de nióbio suportado em sílica a partir da reação entre um composto organometálico e os grupos Si-OH da superfície da sílica ⁽⁷⁰⁾ e (b) preparação de óxido de nióbio suportado em sílica via impregnação de alcóxido ⁽⁷¹⁾	11
Figura 4. Modelo da energia das bandas proibidas para NCC composta por dois semicondutores distintos: a) caroço (semicondutor de banda proibida estreita) e casca (semicondutor de banda proibida larga); b) caroço (semicondutor de banda proibida larga) e casca (semicondutor de banda proibida estreita). 1) banda de valência (BV), 2) banda proibida (BP), 3) banda de condução (BC) ⁽¹¹⁹⁾	17
Figura 5. Metátese entre um alcóxido metálico e um ácido carboxílico.....	21
Figura 6. Reação de síntese do di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV).....	22
Figura 7. Ciclo de Impregnação-Decomposição (CID) alternado para a síntese das NCC.....	24
Figura 8. Espectro IR do (a) H(hex) e (b) $\text{Ti(OnPr)}_2(\text{hex})_2$	28
Figura 9. Ganho de massa cumulativo em função do número de CID dos compostos metalorgânicos (soluções $0,75 \text{ mol L}^{-1}$): PVG/xTiO_2 , PVG/xCeO_2 e PVG/xSnO_2	29
Figura 10. Ganho de massa cumulativo de um 1CID em função da concentração do composto metalorgânico PVG/xSnO_2	30
Figura 11. Aproximação analítica da dependência da variação da energia da banda de valência (ΔE_{BV}) e banda de condução (ΔE_{BC}) pelo tamanho de cristalito ($2r$), $\Delta E_{BV} = f(2r)$ e $\Delta E_{BC} = f(2r)$, para o TiO_2^A aplicando-se as Equações 4, 5 e 6 de acordo com a proposição de Enright e Fitzmaurice ⁽⁸²⁾	33

Figura 12. Aproximação analítica da dependência da energia da banda de proibida (E_g^*) e do comprimento de onda (λ) pelo tamanho de cristalito ($2r$), $E_g^* = f(2r)$ e $\lambda = f(2r)$, para o TiO_2^A , aplicando-se a Equação 3 de acordo com a proposição de Toyoda e Tsuboya ⁽⁸¹⁾ .	34
Figura 13. Espectros de DRS das amostras PVG/xTiO ₂ (x = 1, 2 e 3) 0,75 molL ⁻¹ , PVG/1TiO ₂ 0,10 molL ⁻¹ e PVG/1TiO ₂ 0,01 molL ⁻¹ .	35
Figura 14. Estimativas das E_g^* da BP de acordo com a proposição de Karvaly e Hevesi ⁽¹⁴²⁾ para o sistema PVG/xTiO ₂ (x = 1, 2 e 3) 0,75 molL ⁻¹ , PVG/1TiO ₂ 0,10 molL ⁻¹ e PVG/1TiO ₂ 0,01 molL ⁻¹ .	36
Figura 15. Relação entre a energia da BP e a concentração do precursor para as amostras PVG/xTiO ₂ (x = 1) solução 0,75 molL ⁻¹ , 0,10 molL ⁻¹ e solução 0,01 molL ⁻¹ .	37
Figura 16. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/3TiO ₂ , 1,00 molL ⁻¹ , e a respectiva distribuição de tamanho ⁽⁶¹⁾ .	38
Figura 17. Modelagem dos deslocamentos δE_g para o TiO_2^A pela resolução numérica da integral da Equação 7 (aplicação do MCF).	40
Figura 18. Primeira derivada das respectivas bandas E_g do TiO_2^A indicando os máximos dos deslocamentos δE_g e os coeficientes angulares.	40
Figura 19. Função do deslocamento da banda E_g do TiO_2^A pelo tamanho de cristalito d , $\delta E_g = f(d)$, aplicando-se o MCF, e os respectivos tamanho de cristalito para as amostras PVG/xTiO ₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL ⁻¹ .	42
Figura 20. Espectros Raman das amostras PVG/xTiO ₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL ⁻¹ e seus respectivos deslocamentos δE_g associados às respectivas primeira derivadas.	42
Figura 21. Espectros de DRS das amostras PVG/xTiO ₂ (x = 3, 5 e 7) 0,75 molL ⁻¹ e a determinação da E_g^* da BP.	44
Figura 22. $\Delta E_{BV} = f(1/r)$, Equação 10, a partir dos dados extraídos da Tabela 6.	45
Figura 23. Aproximação analítica da dependência da variação da energia da banda de valência (ΔE_{BV}) e banda de condução (ΔE_{BC}) pelo tamanho de cristalito ($2r$), $\Delta E_{BV} = f(2r)$ e $\Delta E_{BC} = f(2r)$, para o TiO_2^A aplicando-se as Equações 4, 5 e 6 de acordo com a proposição descrita neste trabalho: $m_e = 10m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\varepsilon_R = 12,0$.	46

Figura 24. Aproximação analítica da dependência da E_g^* da BP pelo tamanho de cristalito ($2r$), $E_g^* = f(2r)$, para o TiO_2^A , de acordo com a legenda: ● Experimental (Tabela 6 e Figura 21); (—) Toyoda e Tsuboya ⁽⁸¹⁾ ($m_e = 1,0m_0$, $m_h = 0,01m_0$ e $\varepsilon_R = 31,0$); (—) Determinado neste trabalho ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\varepsilon_R = 12,0$); (—) Enright e Fitzmaurice ⁽⁸²⁾ ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$ e $\varepsilon_R = 12,0$).....	47
Figura 25. Espectros DRS das amostras PVG/xCeO ₂ (x = 1, 2, 3 e 5) 0,75 molL ⁻¹ e 0,01 molL ⁻¹	50
Figura 26. Estimativas das E_g^* da BP de acordo com a proposição de Karvaly e Hevesi ⁽¹⁴²⁾ para o sistema PVG/xCeO ₂ (x = 1, 2, 3 e 5) 0,75 molL ⁻¹ e 0,01 molL ⁻¹	50
Figura 27. Aproximação analítica da dependência da E_g^* da BP e do comprimento de onda (λ) pelo raio do cristalito (r), $E_g^* = f(r)$ e $\lambda = f(r)$, para o CeO ₂ , aplicando-se a Equação 3 e os parâmetros $E_g^{bulk} = 3,15$ eV, $\mu_{eff} = 0,42$ e $\varepsilon_R = 21,2$ ⁽⁸⁰⁾	52
Figura 28. Difratoograma de XRD das amostras PVG/3CeO ₂ e PVG/5CeO ₂ , ambas 0,75 molL ⁻¹ , e os respectivos cálculos de tamanho de cristalito por Scherrer ⁽¹⁴⁵⁾	53
Figura 29. Modelagem dos deslocamentos δT_{2g} para o CeO ₂ em diferentes tamanhos de cristalito, d , aplicando-se o MCF pela resolução numérica da integral da Equação 7.	55
Figura 30. Primeira derivada das respectivas bandas T_{2g} do CeO ₂ indicando os máximos dos deslocamentos δT_{2g} e os coeficientes angulares, b	55
Figura 31. Função do deslocamento da banda T_{2g} do CeO ₂ pelo tamanho de cristalito d , $\delta T_{2g} = f(d)$	56
Figura 32. Espectro Raman experimental das amostras PVG/xCeO ₂ (x = 1, 2, 3 e 5), solução 0,75 molL ⁻¹	56
Figura 33. Primeiras derivadas com o resultado para os máximos dos δT_{2g} para o CeO ₂	57
Figura 34. Difratoogramas de XRD das amostras de SnO ₂ Aldrich e sistema PVG/xSnO ₂ (x = 1 e 3) com concentrações de 0,01, 0,10, 0,25 e 0,75 molL ⁻¹	58
Figura 35. Pico em que foi aplicado a equação de Scherrer ⁽¹⁴⁵⁾ e a estimativa do tamanho médio de cristalito, τ , para a Figura 34.	59
Figura 36. Espectros de DRS para as amostras de SnO ₂ (Aldrich), PVG/xSnO ₂ (x = 1 e 3) 0,75 molL ⁻¹ e PVG/1SnO ₂ soluções 0,25, 0,10 e 0,01 molL ⁻¹	59

Figura 37. Estimativas das E_g^* da BP de acordo com a proposição de Karvaly e Hevesi ⁽¹⁴²⁾ para as amostras SnO ₂ (Aldrich), PVG/xSnO ₂ (x = 1 e 3) 0,75 molL ⁻¹ e PVG/1SnO ₂ soluções 0,25, 0,10 e 0,01 molL ⁻¹	60
Figura 38. Aproximação analítica da dependência da E_g^* da BP pelo tamanho de cristalito $2r$, $E_g^* = f(2r)$, para o SnO ₂ , aplicando-se a Equação 3 e os parâmetros $E_g^{bulk} = 3,60$ eV, $\mu_{eff} = 0,275$ e $\varepsilon_R = 14$ ⁽¹⁴⁶⁾	61
Figura 39. Imagem de campo claro TEM para a amostra PVG/1SnO ₂ 0,10 molL ⁻¹ com aproximação de 100 nm e a respectiva distribuição de tamanho.....	62
Figura 40. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/1SnO ₂ 0,10 molL ⁻¹ com aproximação de 50 nm e as respectiva distribuição de tamanho.	62
Figura 41. Imagem de campo claro e a respectiva imagem de campo escuro TEM para amostra PVG/1SnO ₂ 0,25 molL ⁻¹ com aproximação dada em 100 nm.....	63
Figura 42. Relação entre a banda proibida e a concentração do precursor para as amostras PVG/xSnO ₂ (x = 1) 0,01 molL ⁻¹ , 0,10 molL ⁻¹ , 0,25 molL ⁻¹ e 0,75 molL ⁻¹	64
Figura 43. Tamanho de cristalito dado pelo Modelo da Aproximação da Massa Efetiva para o SnO ₂ ⁽¹⁴⁶⁾ e dado por TEM.....	65
Figura 44. Ganho cumulativo de massa em função dos CID para a amostra PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ (0,75 molL ⁻¹).	66
Figura 45. Difratogramas de XRD para a amostra PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ (0,75 molL ⁻¹), TiO ₂ ^A e CeO ₂ padrão.....	66
Figura 46. Espectros de DRS das amostras: (1) PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ , (2) PVG/3TiO ₂ @2CeO ₂ , (3) PVG/3TiO ₂ @1CeO ₂ e dos sistemas PVG/xTiO ₂ (x = 1, 2 e 3) e PVG/xCeO ₂ (x = 1, 2, 3 e 5), ambas 0,75 molL ⁻¹	67
Figura 47. Estimativa das energias das BP das amostras PVG/3TiO ₂ @yCeO ₂ (y = 1, 2 e 3), PVG/3TiO ₂ e PVG/xCeO ₂ (x = 3 e 5), 0,75 molL ⁻¹	68
Figura 48. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ com aproximação de 100 nm e a respectiva distribuição de tamanho.....	69
Figura 49. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ com aproximação 100 nm e a respectiva distribuição de tamanho.....	70

Figura 50. a) Imagem de campo claro e a b) imagem de campo escuro TEM para amostra PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ com aproximação de 100 nm e a respectiva distribuição de tamanho.....	70
Figura 51. Porcentagem de ganho de massa cumulativo em função do número de CID para a amostra PVG/5CeO ₂ @3TiO ₂ (0,75 molL ⁻¹).	71
Figura 52. Difratogramas de XRD para a amostra PVG/5CeO ₂ @3TiO ₂ , TiO ₂ ^A e CeO ₂ padrão.....	72
Figura 53. Espectros de DRS das amostras: (1) PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ , (2) PVG/5CeO ₂ @3TiO ₂ e dos sistemas PVG/xTiO ₂ (x = 1, 2 e 3) e PVG/xCeO ₂ (x = 1, 2, 3 e 5), ambas 0,75 molL ⁻¹	72
Figura 54. Estimativa das energias das BP das amostras PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ , PVG/5CeO ₂ @3TiO ₂ , PVG/xCeO ₂ (x = 5 e 3) e PVG/3TiO ₂ , 0,75 molL ⁻¹ , e as respectivas legendas.	73
Figura 55. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/5CeO ₂ @3TiO ₂ com aproximação de 100 nm e sua respectiva distribuição de tamanho.	74
Figura 56. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/5CeO ₂ @3TiO ₂ com aproximação de 50 nm e sua respectiva distribuição de tamanho.	74
Figura 57. Espectros Raman das amostras de TiO ₂ ^A (P25 degussa), CeO ₂ comercial e PVG.....	76
Figura 58. Espectros Raman do sistema PVG/7CeO ₂ @yTiO ₂ (y = 3, 5 e 7), 0,75 molL ⁻¹	78
Figura 59. Deconvoluções das bandas E _g do TiO ₂ ^A e T _{2g} do CeO ₂ para o sistema PVG/7CeO ₂ @yTiO ₂ (y = 3, 5 e 7), 0,75 molL ⁻¹	78
Figura 60. Espectros Raman do sistema PVG/5CeO ₂ @yTiO ₂ (y = 3, 5 e 7), 0,75 molL ⁻¹	79
Figura 61. Deconvoluções das bandas E _g do TiO ₂ ^A e T _{2g} do CeO ₂ para o sistema PVG/5CeO ₂ @yTiO ₂ (y = 3, 5 e 7), 0,75 molL ⁻¹	80
Figura 62. Espectros Raman do sistema PVG/3CeO ₂ @yTiO ₂ (y = 3, 5 e 7), 0,75 molL ⁻¹	80
Figura 63. Deconvoluções das bandas E _g do TiO ₂ ^A e T _{2g} do CeO ₂ para o sistema PVG/3CeO ₂ @yTiO ₂ (y = 3, 5 e 7), 0,75 molL ⁻¹	81
Figura 64. ω obtidos para os modos vibracionais E _g do TiO ₂ ^A e T _{2g} do CeO ₂ para o sistema PVG/xCeO ₂ @yTiO ₂ (x = 3, 5, 7 e y = 3, 5 e 7).	82

Figura 65. Imagem por HRTEM com aproximação de 10 nm, e 2 nm e a respectiva distribuição de tamanho para a amostra PVG/5CeO ₂ @7TiO ₂	83
Figura 66. Espectros Raman do sistema PVG/xTiO ₂ @yCeO ₂ (x = 3, 5 e 7; y = 3, 5 e 7). ...	85
Figura 67. Espectro Raman das amostras PVG/xTiO ₂ @5CeO ₂ (x = 7, 5, 3 e 0); e a progressão das bandas na região T_{2g} do CeO ₂	85
Figura 68. Espectro Raman das amostras: PVG/ 7TiO ₂ @5CeO ₂ , PVG/5CeO ₂ @7CeO ₂ e PVG/5CeO ₂ ; e a progressão das bandas na região T_{2g} do CeO ₂	86
Figura 69. Espectros Raman das amostras PVG/3CeO ₂ @3TiO ₂ , PVG/3CeO ₂ e PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂ e a progressão das bandas na região T_{2g} do CeO ₂	87
Figura 70. Idealização da densidade de estados eletrônicos para a estrutura eletrônica de bandas em 3, 2, 1, e “0” dimensões. No caso dos sólidos semicondutores em 3d os níveis de energias são contínuos, enquanto para os sólidos “0d” têm-se níveis discretos de energia ⁽⁵⁾	92
Figura 71. Efeitos de confinamento quântico sobre a estrutura eletrônica nos estados eletrônicos e vibracionais, adaptado da referência 157.....	93
Figura 72. Poço de potencial quadrado.....	98
Figura 73 Aproximação analítica da dependência da variação da energia da banda de valência (ΔE_{BV}) e banda de condução (ΔE_{BC}) pelo tamanho de cristalito ($2r$), $\Delta E_{BV} = f(2r)$ e $\Delta E_{BC} = f(2r)$, para o ZnO aplicando-se as Equações 28, 29 e 30 ⁽⁸²⁾	101
Figura 74. Diagrama de níveis de energia (n = 0, 1, ...) para o espalhamento Rayleigh (elástico) e espalhamento Raman (inelástico).....	103
Figura 75. Aplicação do MCF: a) deslocamentos δE_g para o TiO ₂ ^{A(88)} , b) deslocamentos δT_{2g} para o CeO ₂ ⁽⁸⁷⁾ e c) deslocamentos δA_{1g} para o SnO ₂ ⁽⁸⁶⁾	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes empregados neste trabalho.	20
Tabela 2. Concentrações das soluções individuais, em hexano, dos compostos metalorgânicos empregados neste trabalho.....	23
Tabela 3. E_g^* (eV) e $2r$ (nm) estimado pelo MAME ^(28,29) para o sistema PVG/xTiO ₂	37
Tabela 4. Derivada igual à zero da Figura 18, e os valores adicionais dos máximos da modelagem para o TiO ₂ 40 e 80 nm.....	41
Tabela 5. Estimativa do tamanho de cristalito aplicando o MCF descrito na Figura 19 sobre os resultados experimentais da Figura 20, , PVG/xTiO ₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL ⁻¹	43
Tabela 6. Resultados experimentais de E_g^* (Figura 23) e os resultados Raman/ MCF (Figura 20 e Tabela 5) para as amostras PVG/xTiO ₂ (x = 3, 5 e 7), 0,75 molL ⁻¹	44
Tabela 7. MCF e MAME para as amostras PVG/xTiO ₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL ⁻¹ , aplicando-se os parâmetros, $m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$	48
Tabela 8. E_g^* da BP experimental (Figuras 13 e 23) e $2r$ estimado pelo MAME ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$, $\epsilon_R = 12,0$ e $a_B = 6,4\text{nm}$) para o sistema PVG/xTiO ₂	49
Tabela 9. E_g^* (eV) e $2r$ (nm) estimado pelo MAME para o sistema PVG/xCeO ₂	52
Tabela 10. Estimativa do tamanho de cristalito aplicando o MCF descrito da Figura 26.....	57
Tabela 11. E_g^* (eV), $2r$ (nm) estimado pelo MAME, τ (nm) estimado Lei de Scherrer e TEM (nm) para o sistema PVG/xSnO ₂	63
Tabela 12. BP: PVG/3TiO ₂ @yCeO ₂ (y = 1, 2 e 3), PVG/3TiO ₂ e PVG/xCeO ₂ (x = 3 e 5).....	68
Tabela 13. Sistemas PVG/CeO ₂ @TiO ₂ e PVG/TiO ₂ @CeO ₂ dado por PVG/x-caroço@y-casca (coeficientes x e y correspondem ao número de CID).	77

LISTA DE ABREVIATURAS

u. a.		Unidades arbitrárias
u. r.		Unidades relativas
MCF		Modelo do Confinamento de Fônons
MAME		Modelo da Aproximação da Massa Efetiva
MOD		Decomposição de Compostos metalorgânicos
CID		Ciclos de Impregnação-Decomposição
H(hex)		Ácido 2-etilhexanoico
Ti(OnPr) ₂ (hex) ₂		di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV)
Ce(hex) ₃		2-etilhexanoato de cério (III)
Sn(hex) ₂		2-etilhexanoato de estanho (II)
PVG		Vidro poroso Vycor
NCC		Nanopartículas Carço@Casca
TiO ₂ ^A		Óxido de titânio anatásio;
TiO ₂ ^R		Óxido de titânio rutilo
Conc.		Concentração
x		Número de CID no carço
y		Número de CID na casca
XRD		Difratometria de raios X
DRS		Espectroscopia eletrônica de refletância difusa
IR		Espectroscopia Infravermelho
TEM		Microscopia eletrônica de transmissão
HRTEM		Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
UV-VIS		Região ultra-violeta e visível do espectro eletromagnético
P. A.		Para análise
0d		Zero dimensional
1d		Unidimensional
2d		Bidimensional

3d Tridimensional

LISTA DE SÍMBOLOS

@		Nanopartícula caroço encapado por uma casca
%		Porcentagem
θ		Ângulo de difração
λ		Comprimento de onda
ω		Número de onda
ν		Frequência
ν_{as}		Modo vibracional assimétrico
ν_s		Modo vibracional simétrico
ϵ_R		Constante dielétrica relativa
$\Psi(x,t)$		Onda como uma função de x no instante t = 0
κ		Vetor de onda
q		Vetor função de onda do fônon
∇		Operador Laplaciana
δ		Deslocamento
Δ		Variação
$\hat{H}$		Operador Hamiltoniano
a_B		Raio de Bohr
μ_{eff}		Massa reduzida
e^-		Elétron
h^+		Buraco
m_e		Massa efetiva do elétron
m_h		Massa efetiva do buraco
E_g^*		Energia da banda proibida
E_g^{bulk}		Energia da banda proibida para o sólido estendido
$f()$		Função
$\lim_{x \rightarrow y}$		Limite
∂		Derivada parcial
$\int f(x)dx$		Integral da função f(x)

$f(d)$		Função do tamanho de cristalito pelo MCF
$f(2r)$		Função do tamanho de cristalito pelo MAME
$F(R)$		Função da refletância difusa
r		Raio do cristalito
d		Diâmetro do cristalito
BP		Banda proibida
BC		Banda de condução
BV		Banda de valência
ΔE_{BV}		Variação da energia da banda de valência
ΔE_{BC}		Variação da energia da banda de condução
P		Dipolo elétrico linear induzido
α_k		Polarizabilidade
E_g		Modo vibracional do TiO_2^A ($E_g = 144,0 \text{ cm}^{-1}$)
T_{2g}		Modo vibracional do CeO_2 ($T_{2g} = 464,0 \text{ cm}^{-1}$)
A_{1g}		Modo vibracional do SnO_2 ($A_{1g} = 631,0 \text{ cm}^{-1}$)
δE_g		Deslocamento do E_g
δT_{2g}		Deslocamento do T_{2g}
a_L		Constante do retículo
Γ_0		Largura intrínseca da linha Raman
$\omega(q)$		Função de dispersão de fônons
ω_0		Banda Raman para o óxido estendido no volume infinito
$I(\omega)$		Intensidade da banda Raman
R		Erro associado à linearização
b		Coeficiente angular da linearização
a		Coeficiente linear da linearização
τ		Tamanho de cristalito pela equação de Scherrer
$B\tau$		Largura a meia-altura (em radianos) na equação de Scherrer
B		Largura a meia altura do pico de difração (111) do Si policristalino (padrão)

LISTA DE UNIDADES E CONSTANTES

m		Metro
cm		Centímetro ($1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$)
μm		Micrômetro ($1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$)
nm		Nanômetro ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$)
Å		Angstrom ($1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$)
cm^{-1}		Número de onda
g		Grama
kg		Quilograma
L		Litro ($1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$)
mol		$1 \text{ mol} = 6,023 \times 10^{23}$
mol L^{-1}		Concentração
h		Hora
min		Minuto
s		Segundo
$\vec{F}$		Vetor força (N)
J		Joule ($1 \text{ J} = 1 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 6,242 \times 10^{18} \text{ eV}$)
eV		Elétron volt ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$)
$^{\circ}\text{C}$		Graus Celsius
C		Coulomb
kV		Quilo-volt
F		Faraday
mA		Miliampère
c		Velocidade da luz no vácuo ($c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
$\hbar$		($\hbar = h/2\pi = 1,055 \times 10^{-34} \text{ Js} = 0,658 \times 10^{-15} \text{ eVs}$)
h		Constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$)
e		Carga do elétron ($e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$)
ϵ_0		Constante dielétrica no vácuo ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$)
$1/4\pi\epsilon_0$		Constante da Lei de Coulomb ($1/4\pi\epsilon_0 = 8,988 \times 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$)
N_a		Número de Avogrado ($N_a = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_0		Raio do H ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_0e^2 = 0,0529 \text{ nm}$)
E_1		Energia de Bohr ($E_1 = -m_0e^4/(4\pi\epsilon_0)^22\hbar^2 = -2,17 \times 10^{-18} \text{ J}$)
m_0		Massa do elétron livre ($m_0 = 9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}$)
$\kappa\alpha$		Linha de emissão de radiação X para o Cu ($\lambda = 1,542 \text{ Å}$)
K		Fator de forma na equação de Scherrer ($K = 0,09$)

I. INTRODUÇÃO

I.1. NANOPARTÍCULAS

O desenho e a síntese de materiais **nanoestruturados**, com propriedades funcionais moduladas, passam pelo controle de três parâmetros: tamanho, morfologia e estruturação^(1,2,3). O controle do tamanho físico associado à morfologia e a hierarquia estrutural dos materiais na escala de 0,1 a 100 nm, caracterizando o regime de tamanho **nanométrico**, é tratado pela **Nanociência** no sentido de modular fenômenos mesoscópicos característicos destas dimensões de tamanho. Tais características levam às propriedades químicas e físicas (eletrônicas, ópticas, magnéticas) diferentes e/ou intensificadas se comparado aos seus respectivos sólidos estendidos.

O parâmetro tamanho das nanopartículas acarreta em elevada razão área/volume e efeitos de confinamento quântico (Apêndice A) devido à restrição de movimento dos elétrons condicionado pelo confinamento espacial. Com relação à área superficial, quando uma partícula diminui em tamanho, uma maior porção de seus átomos é encontrada na superfície. Por exemplo, uma partícula esférica de 30 nm de diâmetro tem 5% de seus átomos na sua superfície, com 10 nm apresenta 20 % dos átomos na superfície, enquanto, uma partícula com 3 nm apresenta 50 % de seus átomos na superfície. Desta forma, nanopartículas apresentam uma razão de aspecto muito maior se comparado ao sólido estendido, podendo alterar as propriedades que dependem da superfície⁽⁴⁾.

Por outro lado, efeitos quânticos podem aparecer devido à restrição de movimento dos elétrons em uma, duas ou três direções, dependendo da morfologia do material. O parâmetro dimensionalidade reflete a natureza do efeito quântico, pois a dimensionalidade do sólido classificada em tridimensional ($3d$, nenhuma restrição espacial), bidimensional ($2d$, restrição em uma direção), unidimensional ($1d$, restrição e duas direções) e zero dimensional ($0d$, restrição em três direções do espaço) evidencia a direção da restrição espacial sofrida pelos elétrons⁽⁵⁾.

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. Como exemplo de nanopartículas hierarquicamente estruturadas, tem-se as nanopartículas caroço@casca⁽⁶⁾, as quais representam emergente e ativa área das ciências dos materiais^(7,8,9,10).

I.2. NANOPARTÍCULAS CAROÇO@CASCA

Consideráveis esforços têm sido empregados para o desenho e a síntese de materiais nanoestruturados com propriedades funcionais. Neste contexto o preparo de nanopartículas compostas por um caroço envolto por uma casca de diferente natureza, definido no presente trabalho como nanopartículas caroço@casca (NCC), vem se destacado nos últimos anos como importante e crescente área de pesquisa frente à química dos materiais avançados. As NCC apresentam propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas, catalíticas e fenômenos químico/biológicos diferenciadas, em decorrência da ação sinérgica entre os componentes, justificando as perspectivas de emergente e ativa área das ciências dos materiais avançados. Nesta direção uma grande variedade de materiais funcionais NCC tem sido recentemente reportada nas áreas da microeletrônica, pontos quânticos, óptica, magnética, fotoativos e área médica⁽¹¹⁾.

A extensa variedade de NCC passíveis de síntese constitui uma plataforma, pois permite a obtenção de nanomateriais com funcionalidades diversas, em consequência das múltiplas possibilidades de combinações caroço@casca e diâmetro/espessura. As NCC podem ser classificadas de acordo com as diferentes composições do caroço e da casca. Os caroços freqüentemente apresentam componentes tais como: semicondutores, metais, óxidos magnéticos, moléculas encapsuladas, enquanto a casca estabiliza o caroço criando compatibilidade entre o caroço e o ambiente, ou trocando carga, funcionalidade ou reatividade com a superfície. Podem-se classificar as NCC de acordo com a composição química da estrutura caroço@casca, tal como: inorgânico@inorgânico; inorgânico@orgânico, orgânico@orgânico, orgânico@inorgânico e inorgânico@biomoléculas⁽⁶⁾.

Morriss e Collins⁽¹²⁾ foram pioneiros na síntese de NCC inorgânicos Au@Ag com diâmetro de caroço constante e variando a espessura da casca composta por Ag. Extensivos estudos sobre NCC bimetálicas de metais nobres foram conduzidos por Henglein e colaboradores⁽¹³⁻¹⁹⁾, usando γ -radiólise como meio de geração de radicais em solução aquosa, permitindo o controle adequado da redução de sais metálicos. Exemplos de NCC bimetálicas incluem Au@Cd e Au@Ti⁽¹³⁾, Au@Pb⁽¹⁴⁾, Au@Sn⁽¹⁵⁾, Ag@In⁽¹⁶⁾, Ag@Pb⁽¹⁷⁾, Ag@Cd⁽¹⁸⁾, sendo reportado sucessivas reduções radiolíticas produzindo a nanopartícula trimetálica Pd@Au@Ag⁽¹⁹⁾ (constituída por uma monocamada de cada componente) com interessantes características ópticas.

No campo das nanopartículas magnéticas existe um grande horizonte de aplicações destacando-se seu emprego em dispositivos de novos refrigeradores que utilizam o efeito magneto-calórico⁽²⁰⁾, aplicação em novas tintas para impressoras a jato de tinta⁽²¹⁾, imagem⁽²²⁾, novas válvulas magnéticas⁽²³⁾, aplicações médicas como entrega controlada de drogas⁽²⁴⁾, em novos tratamentos contra o câncer⁽²⁵⁾ e em filmes finos basicamente para armazenamento magnético de informação⁽²⁶⁾. A principal dificuldade para o emprego de nanopartículas magnéticas tais como de Co, Ni e Fe, advém da sua instabilidade frente à oxidação provocada pelo ar atmosférico. Portanto, com a introdução do conceito de NCC, muito se pode fazer para o avanço desta área. Neste sentido, inicialmente Rivas e colaboradores⁽²⁷⁾ reportaram a síntese de nanopartículas de cobalto recobertas com prata, baseando-se em sucessivas reduções do Fe^{2+} ou Co^{2+} e Ag^+ empregando o método de microemulsão. Um procedimento similar empregando-se surfactantes catiônicos foi realizado posteriormente por Seip e O'Connor⁽²⁸⁾ para a síntese de Fe@Au, no qual medidas magnéticas realizadas demonstraram o comportamento superparamagnético das NCC.

Teng e colaboradores⁽²⁹⁾ reportaram NCC Pt@(Fe_2O_3) obtido pela decomposição térmica de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Com o subsequente tratamento térmico, observou-se a conversão desta NCC em uma liga, na mesma escala nanométrica, composta por uma solução sólida FePt⁽³⁰⁾. Zeng e colaboradores⁽³¹⁾ utilizaram similar estratégia para produzir NCC (FePt)@(Fe_3O_4). Inicialmente foi isolado FePt seguindo com crescimento da casca Fe_3O_4 mediante a deposição térmica de acetilacetato de ferro, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, na presença do redutor alquidilol e de surfactantes⁽³¹⁾. Este protocolo foi estendido para

a obtenção da NCC $\text{CoFe@Fe}_3\text{O}_4$ empregando CoFe . Kim e colaboradores⁽³²⁾ reportaram que o método de decomposição térmica seqüencial pode ser aplicado para se obter NCC Co@CdSe . Tais NCC exibiram propriedades bifuncionais, ou seja, magnética e fluorescência óptica. A coercividade magnética da NCC Co@CdSe apresentou-se idêntica a da nanopartícula de Co , enquanto que no espectro óptico um largo deslocamento Stokes foi observado para as NCC Co@CdSe comparado as nanopartículas de CdSe , sendo atribuído este efeito à forma anisotrópica da casca CdSe . Além da referida decomposição térmica seqüencial foi demonstrado que o emprego da transmetalização redutiva é uma boa estratégia para a obtenção de NCC magnéticas compostas por Co@Au , Co@Pd e Co@Cu ⁽³³⁾, sendo reportado por Mandal e Krishnan⁽³⁴⁾ a síntese de NCC Co@Au via transmetalização redutiva sem a presença de agentes redutores, constituindo a rota mais recente reportada na literatura para a síntese NCC magnéticas.

Pesquisas voltadas para o preparo de NCC a partir da deposição de óxidos sobre nanopartículas têm sido reportadas, particularmente empregando nanopartículas com caroço metálico. Neste sentido, pretendeu-se usar as propriedades de alguns óxidos como TiO_2 ou SnO_2 em combinação com as propriedades de condução do caroço, explorando potenciais aplicações biológicas e eletrônicas⁽⁶⁾.

Um exemplo é a síntese da NCC Ag@TiO_2 por Pastoriza-Santos e colaboradores⁽³⁵⁾ através da redução do AgNO_3 em mistura de DMF/etanol, na presença de tetrabutóxido de titânio, o qual é condensado na superfície dos caroços de prata. A deposição camada sobre camada resulta em uma NCC, que seguido por dissolução dos caroços de Ag com amônia, permite subsequente o desenvolvimento de filmes, íon-seletivos e biocompatíveis, compostos por nanocascas de TiO_2 ⁽³⁶⁾, os quais foram reportados para o monitoramento da difusão da dopamina, importante composto envolvido nos processos neuroquímicos.

No campo da catálise, Elder e colaboradores⁽³⁷⁾ reportaram a síntese de nanopartículas caroço@casca, $\text{TiO}_2\text{-(MoO}_3)_x$ em que as propriedades de fotoabsorção estão relacionadas ao tamanho e o grau de interação química entre ambos, caroço de TiO_2 e casca de MoO_3 . Foi mostrado que as propriedades de absorção ótica exibidas pelos materiais $\text{TiO}_2\text{-(MoO}_3)_x$ estão associados ao processo de transferência de

portadores de carga devido à heteroconjugação das bandas proibidas dos semicondutores estabelecida em consequência da ligação química na interface entre o caroço TiO_2 e a casca MoO_3 . Isto permite que as funções de onda do núcleo sobreponham às funções da casca na faixa da heteroconjugação (Figura 1).

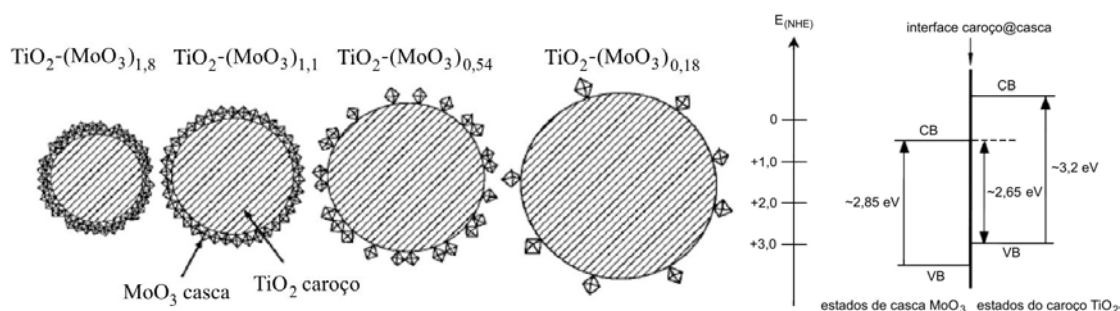


Figura 1. Idealização da secção transversal das NCC $\text{TiO}_2-(\text{MoO}_3)_x$ (a proporção da espessura da casca e do tamanho do caroço são exatos) e o arranjo das bandas proibidas do caroço TiO_2 e da casca MoO_3 na faixa de heteroconjugação interfacial, onde se tem bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC)⁽³⁷⁾.

Reporta-se a aplicação de nanopartículas metálicas recobertas por uma casca semicondutora na fabricação de NCC com ampla capacitância eletrônica. Oldfield e colaboradores⁽³⁸⁾ exploraram essa possibilidade empregando Au encapsulado com uma casca de SnO_2 policristalino. A idéia consiste na grande diferença entre a energia do nível de Fermi do caroço e da energia da banda de condução da casca, assim os elétrons difundem através da casca podendo ser presos no caroço por um longo período de tempo⁽³⁸⁾.

1.3. SISTEMAS QUÍMICOS INTEGRADOS: SUPORTE POROSO/NCC

O procedimento e a rota adotada para a síntese das NCC constituem alvo de grande importância dentro do conjunto de estratégias para obtenção destes materiais, pois as variáveis: composição, tamanho de cristalito, morfologia, estruturação pela

razão caroço/casca das NCC são dependentes do protocolo de síntese, que determinarão as propriedades finais do material.

Dentro destas perspectivas, várias rotas de síntese de NCC visando os mais diversos objetivos são reportadas na literatura. Entre os principais métodos de obtenção das NCC pode-se citar o emprego de óxido de trioctil-fosfina (TOPO) para obtenção NCC ‘*quantum dots*’ (CdSe@ZnS⁽³⁹⁾, CdSe@CdS⁽⁴⁰⁾, LnAs@CdSe e LnAs@LnP⁽⁴¹⁾); o método de síntese por microemulsão (CdSe@CdS⁽⁴²⁾, CdSe@CdS⁽⁴⁰⁾, Fe@Ag e Co@Ag⁽²⁷⁾); o emprego de γ -radiólise para se obter Au@Sb⁽¹³⁾, Au@Sn⁽¹⁵⁾, Ag@Cd⁽¹⁸⁾, Ag@Hg⁽⁴³⁾; redução química (Au@Ag⁽⁴⁴⁾, Ag@Au⁽⁴⁴⁾, PS@Ag⁽⁴⁵⁾), redução em etanol (Pd@Pt⁽⁴⁶⁾); o processo sol-gel (Fe₂O₃@SiO₂⁽⁴⁷⁾, Au@SiO₂⁽⁴⁸⁾); decomposição térmica seguida de transmetalção (Ag@Co⁽⁴⁹⁾), entre outros procedimentos com citação mais restrita como transmetalção redutiva⁽⁵⁰⁾, precipitação química⁽⁵¹⁾ e deposição camada sobre camada pela complexação polieletrólítica do precursor⁽⁵²⁾.

Em todos os sistemas citados, as NCC encontram-se no regime nanométrico, no qual apresentam elevada instabilidade devido às suas altas tensões superficiais. Sob condições normais de nucleação e crescimento, tais partículas tendem a crescer acima do domínio nanométrico. Portanto, mesmo que as nanopartículas sejam formadas, elas tendem a se agregar ou a sofrer o ‘*ripening*’ de Ostwald^(53,54).

Quando um sistema, multicomponente e multifásico, é arranjado de maneira a apresentar efeitos cooperativos, de modo que o sistema, como um todo, passa a desempenhar uma função específica, a qual difere dos componentes individuais, é o que denominamos modernamente de sistemas químicos integrados (SQI)⁽⁵⁵⁾. Um SQI, também denominado de nanoestrutura ou microssistema, pode ser, por exemplo, um conjunto de enzimas com uma função específica ou um complexo sistema eletrônico envolvendo compostos semicondutores, dopantes, interfaces, entre outros.

Portanto, de acordo com Bard⁽⁵⁵⁾, em um SQI, os materiais suporte porosos podem ser utilizados para controlar o tamanho do material sintetizado ‘*in situ*’. Dentro desse contexto, um método utilizado com sucesso para interromper o crescimento dos cristalitos, bem como estabilizá-los, envolve o uso de matrizes sólidas que controlam o tamanho do cristalito por meio da sua estrutura porosa, sendo capazes de prevenir o

'ripening' de Ostwald, visto que a dimensão dos poros irá determinar o tamanho máximo do cristalito⁽⁵⁴⁾ (Figura 2).

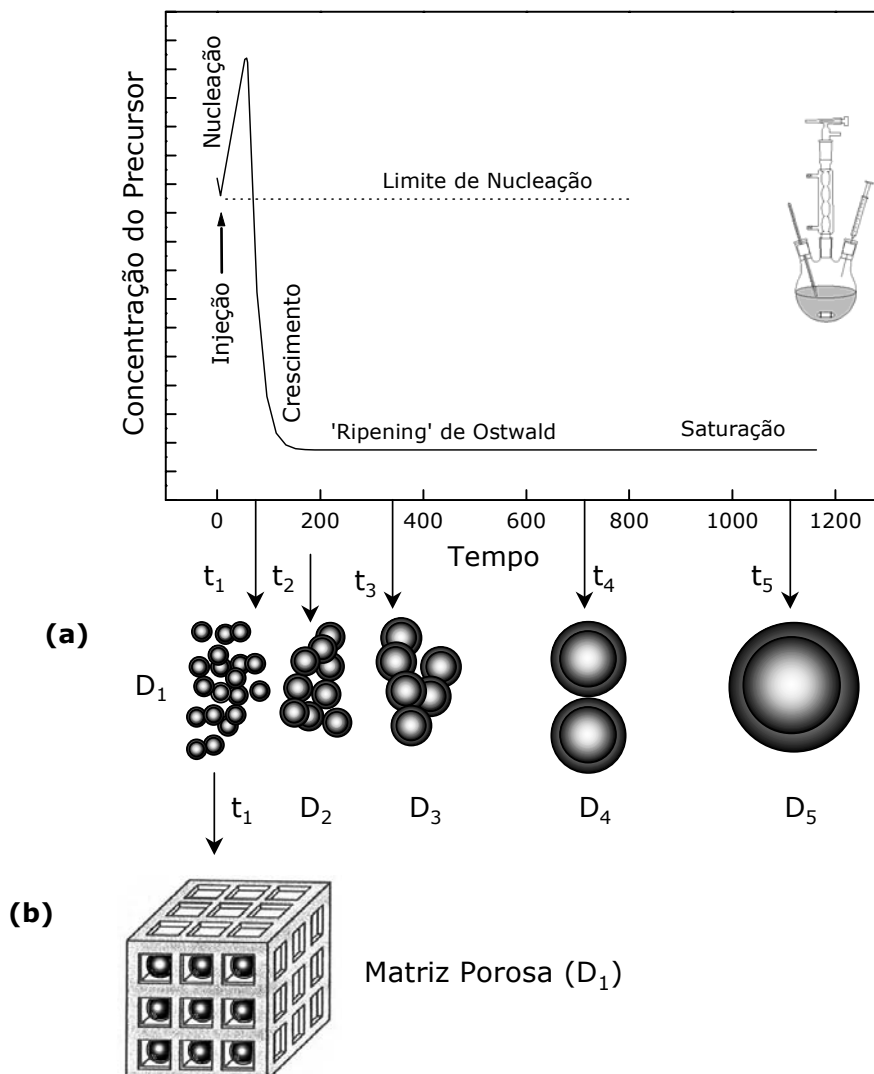


Figura 2. Ilustração esquemática dos estágios de nucleação e crescimento de cristalitos monodispersos: **a)** em solução e **b)** no interior de uma matriz porosa (adaptado da referência⁽⁵³⁾). (D = diâmetro e t = tempo).

De uma maneira geral, os SQI podem apresentar os seguintes componentes⁽⁵⁵⁾:

- *suportes*: classificados pelas suas propriedades elétricas (isolantes, semicondutores, condutores), ópticas ou mecânicas. Como suportes típicos têm-se: metais, polímeros, vidros, materiais bidimensionais, argilas, zeólitas, vidros porosos, entre outros;
- *catalisadores*: metais, compostos semicondutores e organometálicos, enzimas;
- *portadores de carga*: condutores eletrônicos como pares redox, polímeros condutores e condutores iônicos;
- *ligantes e agentes de acoplamento*: silanos;
- *centros fotossensíveis*: semicondutores inorgânicos, pigmentos, compostos orgânicos e organometálicos fotossensíveis;
- *centros eletroativos*: pares redox;
- *centros quimicamente sensíveis*: receptores biológicos (anticorpos, enzimas), ligantes metálicos seletivos e centros estéreo-específicos.

As possibilidades de estudo do efeito de tamanho sobre as propriedades dos materiais é um campo de pesquisa bastante amplo. Entretanto, a maioria dos trabalhos sobre óxidos semicondutores, que podem ser classificados como cerâmicas avançadas, ainda, se referem a sistemas constituídos por um único metal de transição, ou seja, a óxidos simples. Entretanto, dentro da classe das cerâmicas eletrônicas avançadas existe um grande leque de oportunidades de estudo passando pelos óxidos binários ou ternários e semicondutores obtidos por dopagem extrínseca.

A literatura reporta várias rotas de obtenção de cristalitos '*in situ*' no interior dos poros de matrizes hospedeiras tais como: impregnação/decomposição de carbonilos metálicos, compostos organometálicos, alcóxidos e via processo sol-gel, e o processo de decomposição de compostos metalorgânicos (*MOD*)⁽⁵⁶⁾, rota de síntese das nanopartículas adotada no presente trabalho.

Aspecto relevante a ser destacado e motivação importante que enquadra a proposição da síntese de NCC, advém de estudos da decomposição térmica de precursores no interior de suportes porosos funcionais (PVG – vidro poroso Vycor⁽⁵⁷⁾ e vitrocerâmica com esqueleto de fosfato de nióbio⁽⁵⁸⁾, em que tais estudos mostraram que os sítios de interação da superfície dos poros foram regenerados após a decomposição térmica⁽⁵⁹⁾. Tal fato abriu a possibilidade da realização de ciclos de impregnação-decomposição (CID) sucessivos, o que acarretou em um ganho de massa

linear no interior dos poros⁽⁶⁰⁾, permitindo o controle da quantidade da espécie convidada que se deseja inserir no interior dos poros, constituindo uma nova metodologia de controle de tamanho, além da capacidade de alternância dos componentes envolvidos, abrindo a possibilidade de estruturação das NCC. Portanto, os ciclos de impregnação-decomposição, CID, consistem em repetir, empregando o mesmo monólito poroso, o procedimento de impregnação do composto metalorgânico e sua posterior decomposição.

As potencialidades da metodologia de controle de tamanho de cristalito e obtenção de sistemas químicos integrados são sustentadas pelos dados descritos para o TiO_2 . A decomposição térmica do precursor di-(n-propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) realizada a 500 °C e 600 °C leva a uma mistura das fases TiO_2^{A} (anatásio) e TiO_2^{R} (rutilo) enquanto a 700 °C, ocorre unicamente a fase TiO_2^{R} . Quando a decomposição é realizada ‘*in situ*’ em uma vitrocerâmica com esqueleto $\alpha\text{-NbPO}_5$ a 750 °C⁽⁶⁰⁾ e no PVG a 1000 °C⁽⁶¹⁾, há ocorrência unicamente da fase TiO_2^{A} , a mais importante do ponto de vista da atividade fotocatalítica.

Outro aspecto extremamente importante a ser destacado é o fato que os cristalitos de TiO_2^{A} obtidos ‘*in situ*’ são menores em relação aos obtidos quando da decomposição do precursor metalorgânico ‘livre’ ($\sim 32 \text{ nm}$)⁽⁶⁰⁾. Tal fato merece destaque, haja vista, que a redução no tamanho do cristalito aumenta a taxa de coalescência das partículas e, no caso particular do TiO_2 , também favorece a redução da temperatura de transição de fase anatásio-rutilo⁽⁶²⁾. No sistema TiO_2^{A} /PVG, após 3 ciclos de impregnação-decomposição (tratamento térmico total de 24 h a 750 °C), obteve-se cristalitos com tamanho médio de 4 nm⁽⁶¹⁾. No sistema TiO_2^{A} /vitrocerâmica porosa com esqueleto $\alpha\text{-NbPO}_5$ (10 ciclos de impregnação-decomposição perfazendo 80 h a 750 °C) são inferiores a 20 nm⁽⁶⁰⁾. A relevância desses resultados pode ser evidenciada comparando-se com os dados descritos por Ding e Liu⁽⁶³⁾. Esses autores obtiveram pós de TiO_2^{A} e TiO_2^{R} pelo método sol-gel com tamanho de cristalito $\cong 13 \text{ nm}$ e verificaram que após tratamento térmico a 750 °C por 2 h, os cristalitos de TiO_2^{A} passaram a apresentar tamanho de cristalito superior a 100 nm.

Os sucessivos CID produzindo um incremento de massa linear, associado à não ocorrência de processos de coalescência, sinalizando no sentido do crescimento dos

cristalitos por incremento de massa, ou seja, o tamanho dos cristalitos seria função do número de ciclos de impregnação-decomposição⁽⁶¹⁾. Tal fato foi confirmado para os sistemas PVG/TiO₂ e PVG/CeO₂ empregando espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão^(61,64).

Um aspecto importante ainda a ser ressaltado é a estabilidade da fase dos compostos semicondutores obtidos *'in situ'* frente aos sucessivos eventos de decomposição e de tratamento térmico, assim como a não ocorrência de reação de estado sólido entre as matrizes hospedeiras e os óxidos convidados^(60,61,64). Adicionalmente, temos a observância do controle da quantidade e do tamanho dos cristalitos dos óxidos convidados bem como a capacidade de regeneração dos sítios de interação da superfície.

I.4. SUPORTE POROSO FUNCIONAL: VIDRO POROSO VYCOR

Os estudos de sistemas em que óxidos semicondutores são imobilizados (ancorados) em um suporte de vidro poroso Vycor (PVG) têm despertado muito interesse principalmente quando aplicados em catálise⁽⁶⁵⁾, por apresentarem uma atividade fotocatalítica específica por unidade de massa maior em relação aos óxidos não suportados⁽⁶⁶⁾. As vantagens deste suporte são as de um produto tecnologicamente bem desenvolvido, disponível no mercado (Corning Glass) com poros abertos e excelentes propriedades de absorção. Devido à sua porosidade, a sua área interna é de aproximadamente 250 m² g⁻¹ com um diâmetro de poros variando entre 4 e 20 nm, sendo que o volume dos mesmos chega a 28% do volume total. Além disso, é bastante resistente a ataques químicos, tem rigidez e suporta temperaturas de até 1000 °C, exibindo elevada transmitância na região do UV-VIS. Outra característica importante do vidro poroso Vycor refere-se à alta reatividade dos grupos ácidos silanóis (-Si-OH) presentes na superfície dos poros que atuam como sítios de interação para os materiais incluídos (convidados).

É importante mencionar que o aquecimento do vidro poroso Vycor leva à condensação dos grupos Si-OH vizinhos, no interior dos poros, com a eliminação de H₂O⁽⁶⁷⁾. O número de grupos OH na superfície dos poros pode ser controlado pela

variação da temperatura de desgaseificação do vidro poroso Vycor, já que existe uma correlação bem estabelecida entre a quantidade dos grupos OH remanescentes na superfície e a temperatura de tratamento⁽⁶⁸⁾. Considerando a natureza química dos poros, o PVG apresenta quantidades substanciais de grupamentos silanóis (Si-OH), cujos hidrogênios possuem valor de $pK_a = 9$, o que possibilita seu uso como trocador iônico. Além disso, devido ao método de preparação, que utiliza um vidro borosilicato como precursor, ele apresenta também sítios ácidos de Lewis B_2O_3 , cuja quantidade depende diretamente da extensão da lixiviação⁽⁵⁷⁾.

Reações heterogêneas utilizando os sítios ácidos de Brønsted-Lowry da superfície da sílica (grupos -OH) são descritas para uma grande variedade de compostos (sensíveis a interação com prótons) visando, por exemplo, a preparação de óxidos suportados com finalidade catalítica⁽⁶⁹⁾. Ichikuni e colaboradores⁽⁷⁰⁾ estudaram a obtenção de catalisadores de óxido de nióbio suportados em SiO_2 , utilizando como método de preparação a reação entre complexos organometálicos e os grupos OH da superfície da sílica, com posterior decomposição do complexo. Apresentou-se ainda, uma discussão sobre a interação dos complexos com a superfície da sílica, a qual está representada de forma esquemática na Figura 3.

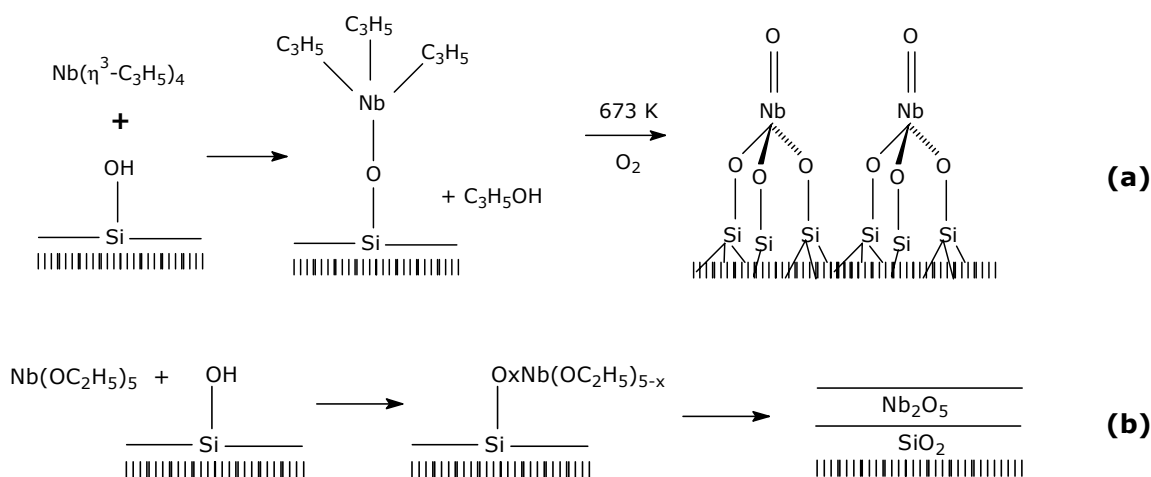


Figura 3 . a) Etapas de preparação de óxido de nióbio suportado em sílica a partir da reação entre um composto organometálico e os grupos Si-OH da superfície da sílica⁽⁷⁰⁾ e **(b)** preparação de óxido de nióbio suportado em sílica via impregnação de alcóxido⁽⁷¹⁾.

Chun e colaboradores⁽⁷²⁾ impregnaram $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ em sílica gel e propuseram, por XPS, a formação de ligação Si-O-Ti na superfície, a qual não pode ser evidenciada por IR. Anpo e colaboradores⁽⁷³⁾ descreveram a obtenção de TiO_2 ancorado no PVG via reação do TiCl_4 com os grupos hidroxila presentes na superfície dos poros. Propuseram, ainda, que o TiCl_4 reage com dois grupos OH, liberando HCl.

Adaptando-se os modelos descritos ao nosso contexto e aos precursores usados neste trabalho, sugere-se que a interação dos compostos metalorgânicos, com os sítios Si-OH (PVG), envolvem a eliminação de ligantes do tipo ácido 2-etilhexanóico, H(hex), formando ligações Si-O-M (M = Ti, Ce e Sn), ou seja, ancorando-se as nanopartículas na superfície do PVG.

1.5. ESPÉCIES CONVIDADAS – ÓXIDOS SEMICONDUTORES

Foram escolhidos os óxidos semicondutores TiO_2 , CeO_2 e SnO_2 para composição das nanopartículas caroço@casca (*core-shell*) inorgânica@inorgânica do tipo $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ (ou $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$), em que os coeficientes x e y correspondem ao número de CID do caroço e da casca, respectivamente. A escolha dos respectivos óxidos se baseou na importância científica e tecnológica destes materiais.

São citadas na literatura inúmeras aplicações tecnológicas do TiO_2 , CeO_2 e SnO_2 , como exemplo, a fotocatalise heterogênea^(74,75) e o sensoriamento de gases^(76,77). Do ponto de vista científico, os estudos espectroscópicos, na região UV-VIS e Raman, apresentam grande campo para o entendimento dos efeitos de confinamento quântico devido à restrição espacial causada pelo regime nanométrico de tamanho. O Modelo da Aproximação da Massa Efetiva (MAME - Apêndice B), desenvolvido por Louis Brus^(78,79) em 1984, relaciona-se os *blue shift* dos espectros eletrônicos como uma função do tamanho de cristalito obtido, para os respectivos óxidos semicondutores: SnO_2 ⁽¹⁴⁶⁾, CeO_2 ⁽⁸⁰⁾ e TiO_2^A ^(81,82,83). Aplicando-se o Modelo do Confinamento de Fônons (MCF – Apêndice C), o qual foi introduzido por Richter e colaboradores em 1981⁽⁸⁴⁾, têm-se na literatura que os modos vibracionais no espectro Raman, A_{1g} do SnO_2 ^(85,86) e T_{2g} do CeO_2 ^(85,87), sofrem *red shift* em função da diminuição do tamanho de cristalito enquanto o modo vibracional E_g do TiO_2^A sofre um *blue shift*^(61,88).

I.5.1. ÓXIDO DE TITÂNIO – TiO_2

Entre os óxidos semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e a sua viabilidade de custo. Somam-se ainda propriedades especiais tal como alta constante dielétrica, excelente transmitância óptica, alto índice de refração e energia de banda proibida de 3,2 eV, permitindo absorção de radiação até 385 nm. Tais propriedades tornam o TiO_2 adequado para as mais diversas aplicações ópticas, elétricas e eletroquímicas, destacando seu emprego como capacitor dielétrico⁽⁸⁹⁾, em células solares⁽⁹⁰⁾, revestimentos ópticos⁽⁹¹⁾, sensoriamento de gases e umidade⁽⁹²⁾ e aplicação em um grande número de processos catalíticos⁽⁹³⁾.

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, anátasio (tetragonal, $I4_1/amd$), rutilo (tetragonal, $P4_2/mnm$) e brucita (ortorrômbica, $Pcab$), sendo as duas primeiras formas mais comuns e de maior importância tecnológica. A fase rutilo é a única fase estável, enquanto que as fases anátasio e brucita são metaestáveis em qualquer temperatura.

Dentre as diversas aplicações relacionadas ao semicondutor TiO_2 , tem-se a fotocatalise heterogênea, a qual tem se mostrado como uma boa opção para descontaminação de águas residuárias, dependendo de características como tipo de poluente, carga orgânica e concentração⁽⁹⁴⁾. Além da possibilidade de fotodegradação de moléculas persistentes no ambiente, como por exemplo, os organoclorados, o que chama atenção na fotocatalise heterogênea é o fato da mesma ser considerada uma tecnologia solar (emergente) e, portanto, uma tecnologia ambientalmente sustentável (economia de energia)^(,95), pelo fato de se poder utilizar a luz solar como fonte de fótons para ativar o catalisador. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 iluminado com luz solar⁽⁹⁶⁾.

Entretanto, o TiO_2 enquanto fotocatalisador apresenta limitações, pois como já mencionado, possui banda proibida com energia de 3,2 eV, assim maiores rendimentos no processo fotocatalítico são limitados pela absorção, de radiações somente até 385

nm, que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar ao nível do mar⁽⁹³⁾. Portanto, a eficiência do processo fotocatalítico é relativamente baixa e estratégias para aumentar a performance da fotoatividade do TiO_2 têm sido estudados: i) otimização da separação elétron/buraco pelo emprego de armadilhas de elétrons, ii) extensão da absorção da luz para a faixa do espectro visível e a iii) modificação da superfície do fotocatalisador. Estes estudos incluem a dopagem do retículo do TiO_2 por íons metálicos⁽⁹⁷⁾, corantes fotossensibilizadores da superfície do TiO_2 ⁽⁹⁸⁾, adição de suportes inertes⁽¹¹⁵⁾ e a deposição de metais nobres⁽⁹⁹⁾.

O trabalho com o TiO_2 na escala nanométrica, aplicado à catálise, fornece a dificuldade de que com o confinamento espacial, o TiO_2 sofre efeitos de tamanho, deslocando a energia de sua borda de absorção para a região de mais altas energias, ou seja, sofrendo *blue shift*. Uma proposta para driblar este efeito seria acoplar a banda proibida do TiO_2 à banda proibida de outro óxido, ou seja, realizar uma estruturação caroço@casca, com níveis de dependência hierárquicos, tal que possibilite na interface das bandas proibidas a transferência de carga entre as bandas dos semicondutores deslocando a borda de absorção para menores energias, ou seja, para região do visível e favorecendo a catálise, tal como descrito por Elder e colaboradores⁽³⁷⁾ (Figura 1).

Mitadera e Hinode⁽¹⁰⁰⁾ prepararam Nb/TiO_2 usando método de impregnação e reportaram a alta atividade e seletividade do catalisador Nb/TiO_2 na redução de NO para N_2 , em que a máxima conversão de NO para N_2 ocorre para a composição de 10% em massa de Nb em TiO_2 . Song e colaboradores⁽¹⁰¹⁾ modificaram a superfície de TiO_2 comercial com WO_3 , reportando que a atividade fotocatalítica na decomposição do 2-propanol em fase gasosa é otimizado cerca de 3 vezes em relação ao TiO_2 puro.

1.5.2. ÓXIDO DE CÉRIO – CeO_2

Óxidos de cério têm atraído interesse devido às suas propriedades características que o tornam adequado para várias aplicações. O estado de oxidação do Ce é muito importante para a estrutura do óxido: Ce(III) forma o sesquióxido de cério

(Ce_2O_3), o qual possui retículo hexagonal⁽¹⁰²⁾, enquanto o Ce(IV) forma o dióxido de cério (CeO_2), comumente chamado de céria, apresentando estrutura do tipo fluorita.

Os óxidos de cério destacam-se por apresentar alta estabilidade e baixa reatividade em temperaturas elevadas, constituindo compostos refratários, com transparência óptica no espectro visível, possuindo alto índice de refração, além de grande capacidade de absorção de radiação na região do ultravioleta⁽¹⁰³⁾. O CeO_2 apresenta não-estequiometria por deficiência de oxigênios, o que torna sua condutividade iônica elevada⁽¹⁰⁴⁾, sendo sua condutividade eletrônica dependente da pressão de oxigênio e também da temperatura⁽¹⁰⁵⁾. A presença do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, nos óxidos de cério, o torna um material de importante aplicação como catalisador^(104,105), sendo reportado o emprego do CeO_2 em materiais empregados na remediação e diminuição de poluentes de veículos automotores⁽¹⁰⁶⁾; na catálise redutiva de SO_2 ⁽¹⁰⁷⁾ e como sensor de oxigênio tipo resistivo. Os materiais a base de CeO_2 são apropriados para as mais diversas aplicações, destacando-se, ainda, em estruturas metal-isolante-metal⁽¹⁰⁸⁾, dispositivos ópticos⁽¹⁰⁹⁾, microeletrônicos⁽¹¹⁰⁾, eletro-ópticos⁽¹¹¹⁾, optoeletrônicos⁽¹¹²⁾, sendo reportado na literatura extensivo estudos das propriedades eletrônicas de filmes finos de CeO_2 nanoestruturados⁽¹¹³⁾.

I.5.3. ÓXIDO DE ESTANHO – SnO_2

O dióxido de estanho (SnO_2) é um composto semicondutor de banda larga (banda proibida de 3,6 eV) destacando-se como material mais empregado no campo do sensoriamento resistivo de gases⁽¹¹⁴⁾, em decorrência, também, de sua estrutura não-estequiométrica. O SnO_2 , além de ser um bom elemento sensor, vem sendo aplicado em muitos campos por apresentar algumas propriedades características, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química. As aplicações tecnológicas deste material incluem o desenvolvimento de eletrodos transparentes para células solares, dispositivos optoeletrônicos e fotoeletroquímicos, displays de cristal líquido, catalisadores, e sensor de gases⁽¹¹⁵⁾, sendo esta última uma das principais aplicações deste material.

A propriedade de sensoriamento de gases exibida pela superfície de materiais semicondutores é baseada no fato de que esta pode apresentar mudança significativa na sua resistência elétrica quando o gás é adsorvido na sua superfície⁽¹¹⁶⁾. O desenvolvimento de sensores deste tipo é muito importante para muitas aplicações, devido suas vantagens tais como tamanho reduzido, alta estabilidade, sensibilidade e longa vida útil. Várias pesquisas estão concentradas nos mais diferentes métodos de obtenção de SnO₂ nanocristalino, principalmente com o intuito de melhorar as suas propriedades físico-químicas. Entre os métodos mais empregados pode-se citar coprecipitação, sol-gel, condensação de fase gasosa, “spraypirólise”, micro-emulsão, microondas, oxidação de estanho metálico, precursor polimérico, rotas hidrotérmicas, entre outras⁽¹¹⁷⁾.

I.5.4. SISTEMA TiO₂@SnO₂

Um grande número de estudos tem focado o sistema TiO₂@SnO₂. As bandas proibidas do SnO₂ e TiO₂ são de 3,6 e 3,2 eV, respectivamente, e a banda de condução do SnO₂ é de aproximadamente 0,5 eV mais positivo que o TiO₂⁽¹¹⁸⁾. A Figura 4 apresenta um modelo da energia das bandas proibidas para NCC constituída por dois óxidos semicondutores distintos⁽¹¹⁹⁾. Quando as duas partículas semicondutoras são acopladas a banda de condução do SnO₂ atua como uma armadilha que aprisiona os elétrons foto gerados. Uma vez que os buracos foto gerados movem na direção oposta, eles acumulam na banda de valência da partícula de TiO₂, portanto aumentando a eficiência da separação de cargas, responsável pelo efeito fotocatalítico^(118,120).

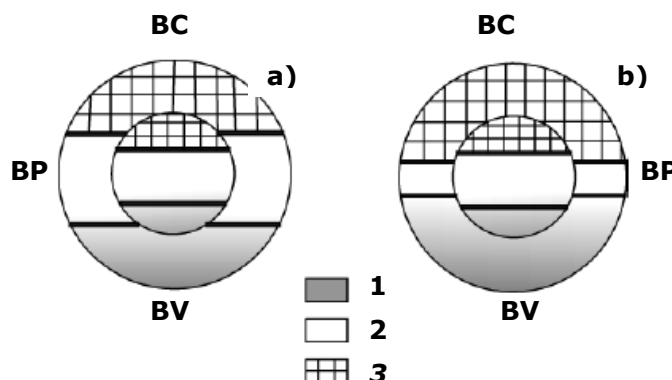


Figura 4. Modelo da energia das bandas proibidas para NCC composta por dois semicondutores distintos: **a)** carço (semicondutor de banda proibida estreita) e casca (semicondutor de banda proibida larga); **b)** carço (semicondutor de banda proibida larga) e casca (semicondutor de banda proibida estreita). **1)** banda de valência (BV), **2)** banda proibida (BP), **3)** banda de condução (BC)⁽¹¹⁹⁾.

Os estudos do sistema $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ para aplicações fotoeletroquímicas procede-se com o recobrimento de um eletrodo opticamente transparente com suspensão coloidal de SnO_2 seguido do pó de TiO_2 P-25 Degussa⁽¹²¹⁾, ou recobrimento do TiO_2 com partículas de SnO_2 preparado pela adição de isopropóxido de titânio em uma suspensão coloidal e SnO_2 ⁽¹²²⁾. Tem sido reportado que a oxidação fotoeletroquímica de tinturas azo, laranja ácido 7, naftol azul e negro, tem-se apresentado mais efetivo para mistura $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ do que para os respectivos óxidos isolados.

O catalisador composto pela bicamada $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$ depositado sobre a superfície de um vidro *soda-lime* mostrou-se mais efetivo que o TiO_2 puro na fotoxidação do acetaldeído em fase gasosa⁽¹²³⁾, e na fotoxidação em fase líquida do ácido fórmico e do metanol⁽¹²⁴⁾. Outros estudos evidenciaram que $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ ultrafino recobrindo partículas preparadas por precipitação homogênea em solução⁽¹²⁵⁾, e filmes bicomponentes $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ depositado em lâminas de vidros por Deposição de Vapor Químico (CVD) de SnCl_4 e TiCl_4 ⁽¹²⁶⁾, conduziram ao aumento da atividade fotocatalítica comparado com TiO_2 puro. Em cada um destes casos a estrutura do SnO_2 e do TiO_2 se apresentou rutilo e anatásio, respectivamente.

Dentro do contexto da obtenção de nanopartículas caroço-casca em ambiente confinado, Pilkenton e Raftery⁽¹²⁷⁾ reportaram a síntese de NCC $\text{SnO}_2@\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2@\text{SnO}_2$ no interior do vidro poroso Vycor utilizando como metodologia de síntese a hidrólise em fase gasosa do tetracloreto de titânio e de estanho (TiCl_4 e SnCl_4 , respectivamente). Por esta metodologia, os autores obtêm, primeiramente, uma monocamada de SnO_2 a qual é posteriormente revestida por uma monocamada de TiO_2 e vice-versa. Tais materiais foram aplicados na foto-oxidação de etanol e o sistema caroço-casca ($\text{SnO}_2\text{-TiO}_2@\text{PVG}$) apresentou comportamento similar ao $\text{TiO}_2@\text{PVG}$. Segundo os autores, a inabilidade do sistema caroço-casca em aumentar a atividade fotocatalítica foi devido à estrutura de banda obtida no arranjo de monocamadas e a natureza amorfa (não-cristalina) do catalisador. Os autores sugerem que seria interessante a investigação de sistemas $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2@\text{PVG}$ multicamadas onde uma estrutura de bandas bem definida pode ser obtida. Como será mais bem detalhada adiante, a metodologia proposta neste trabalho permite atender essa proposição.

1.5.5. SISTEMA $\text{TiO}_2@\text{CeO}_2$

O CeO_2 é conhecido por inibir a transição da fase anatásio (fase ativa) para a fase rutilo com o aumento da temperatura de calcinação, estabilizar e dispersar a fase ativa e também melhorar a atividade catalítica^(128,129). Além dessas características, o óxido de cério adicionado à matriz de TiO_2 apresenta um efeito promotor nas reações de oxidação⁽¹³⁰⁾ que está relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio e a aspectos estruturais. Como resultado da diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} , Ce^{3+} ($r \approx 0.90 \text{ \AA}$ e $r = 1,06 \text{ \AA}$, respectivamente) e do Ti^{4+} ($r = 0.68 \text{ \AA}$), as fases $\text{CeO}_{(2-y)}$ e TiO_2 coexistem formando um óxido misto, ocorrendo apenas na interface entre as duas fases do óxido misto uma terceira fase composto pela solução sólida $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{(2-y)}$.

Nanopartículas de CeO_2 recobrindo nanopartículas de TiO_2 tem sido sintetizadas pelo método sol-gel, apresentando maior sensibilidade que nanopartículas de TiO_2 puro e NCC $\text{TiO}_2@\text{CeO}_2$ ⁽¹³¹⁾. Zhang e colaboradores⁽¹³¹⁾ sintetizaram a NCC $\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ com tamanho de aproximadamente 70 nm, empregando o método sol-gel, e reportaram

que 4.9 mol% de CeO_2 é quantidade ótima para aumentar as propriedades de sensoriamento do TiO_2 .

II. OBJETIVOS

II.1. OBJETIVOS GERAIS

A dissertação tem como foco principal de estudo o desenvolvimento de metodologia de síntese e de caracterização de nanopartículas caroço@casca (*core-shell*) inorgânica@inorgânica envolvendo os óxidos semicondutores TiO_2 , CeO_2 e SnO_2 no interior de suportes porosos funcionais empregando a metodologia de CID sucessivos de compostos metalorgânicos. Tal metodologia visa possibilitar a alternância dos precursores envolvidos em cada ciclo podendo levar a construção de materiais multifásicos e *n*-componentes nanoestruturados hierarquicamente com elevada cristalinidade bem como ao controle da razão caroço@casca nas NCC bicomponentes.

II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos da dissertação são:

1. Obtenção e caracterização das nanopartículas isoladas PVG/ $x\text{TiO}_2$, PVG/ $x\text{CeO}_2$ e PVG/ $x\text{SnO}_2$ aplicando-se a metodologia de sucessivos números *x* de CID.
2. Estudo do tamanho das nanopartículas isoladas no PVG considerando o efeito de confinamento quântico com a aplicação do Modelo da Aproximação da Massa Efetiva (MAME) a partir dos dados experimentais dos espectros de DRS.
3. Estudo do tamanho dos cristalitos isolados no PVG considerando o efeito de confinamento quântico e a aplicação do Modelo de Confinamento de Fônons (MCF) observado experimentalmente no espectro vibracional Raman
4. Desenvolvimento de uma rota de síntese e obtenção das NCC PVG/*x*-caroço@*y*-casca com os óxidos semicondutores TiO_2 e CeO_2 , aplicando-se a nova metodologia de *x* CID nos caroços alternados para *y* CID na casca.

5. Caracterização estrutural e do tamanho das NCC sintetizadas, empregando-se técnicas espectroscópicas (DRS e Raman), difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (TEM e HRTEM).
6. Aplicação da espectroscopia Raman e MCF para a descrição dos efeitos quânticos de tamanho e entendimento da nanoestruturação do caroço e da casca nas NCC.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. REAGENTES UTILIZADOS

A Tabela 1 descreve o conjunto dos reagentes utilizados no trabalho bem como sua procedência e teor.

Tabela 1. Reagentes empregados neste trabalho.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Hexano	C_7H_{16}	ECIBRA	PA
ácido 2-etilhexanóico	$C_8H_{16}O_2$	ACROS	99,0
n-propóxido de titânio (IV)	$Ti(OC_3H_7)_4$	Aldrich	98,0
2-etilhexanoato de cério (III)	$Ce(C_8H_{15}O_2)_3$	STREM	49,0
2-etilhexanoato de estanho (II)	$Sn(C_8H_{15}O_2)_2$	STREM	90,0
ácido clorídrico	HCl	Merck	PA
álcool n-propílico	C_3H_8O	Synth	99,5
acetona	$CH_3(CO)CH_3$	Synth	99,5
óxido de titânio	TiO_2	Degussa	99,9
óxido de estanho	SnO_2	Aldrich	99,99
óxido de cério	CeO_2	Erba	98,0

Foram empregados compostos metalorgânicos comerciais de cério e estanho, sendo utilizado o 2-etilhexanoato de cério (III) 49% em ácido 2-etilhexanóico (12% teor de Ce) e o 2-etilhexanoato de estanho (II) 90% em ácido 2-etilhexanóico (28% teor de Sn). Para a síntese do di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) foi utilizado o procedimento descrito a seguir.

III.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.2.1. DI-(PROPÓXIDO)-DI-(2-ETILHEXANOATO) DE TITÂNIO (IV)

O composto de titânio foi sintetizado pela adaptação do método descrito por Vest e Singaram⁽⁵⁶⁾ que consiste na reação de metátese entre um alcóxido metálico e um ácido carboxílico (Figura 5):

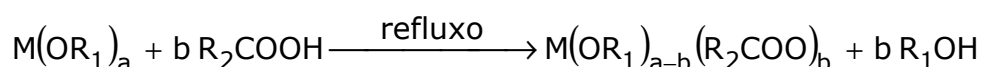


Figura 5. Metátese entre um alcóxido metálico e um ácido carboxílico.

Como solvente para o meio reacional utilizou-se o álcool n-propílico, na síntese do composto de titânio, o qual foi previamente submetido a um processo de secagem. Para a secagem dos álcoois utilizou-se o método de Young, que consistiu em adicionar 30 g de CaO recém-aquecido (900 °C por 2 h) para 100 mL de álcool n-propílico e deixou-se refluxar durante 24 h⁽¹³²⁾. Em seguida, foi realizada uma destilação fracionada e o álcool destilado foi recolhido em um balão volumétrico contendo peneira molecular e vedado utilizando-se um septo.

Para a síntese do di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) (Figura 6) partiu-se de 10 mL (0,036 mols) de n-propóxido de titânio (IV), 11,5 mL (0,072 mols) de ácido 2-etilhexanóico e 2,7 mL (0,036 mols) de álcool n-propílico anidro e o refluxo foi realizado a 100 °C por 5 h. O álcool n-propílico adicionado e o subproduto da síntese do composto de titânio foram removidos por destilação a vácuo.

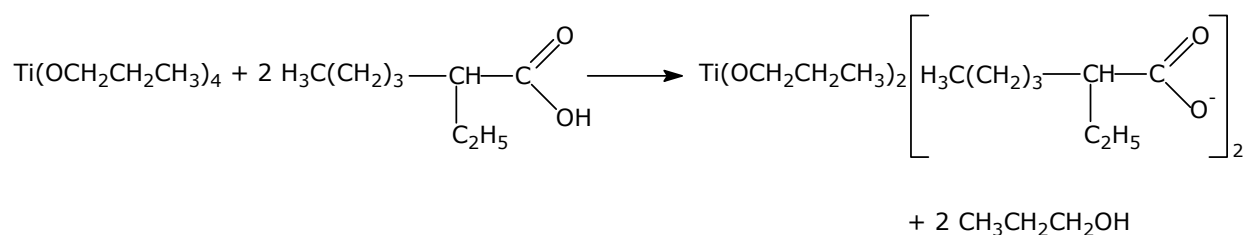


Figura 6. Reação de síntese do di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV).

III.2.2. PREPARAÇÃO DO VIDRO POROSO VYCOR

O vidro poroso Vycor 7930 (PVG), produzido pela Corning Glass, foi cortado em lâminas (0,8 x 0,8 x 0,1) cm³ com o auxílio de disco diamantado em equipamento de corte usando água como líquido de trabalho. Posteriormente, a superfície das lâminas foi polida com a utilização de lixas de carbetto de silício em uma politriz.

Antes da utilização, as lâminas de PVG foram tratadas com solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ por 30 min e em acetona por 30 min para a eliminação de vapores de compostos indesejáveis. Posteriormente, as lâminas foram aquecidas em estufa a vácuo a 120 °C por 2 h, seguido de tratamento térmico, sob atmosfera anidra, a 550 °C por 72 h em forno tipo mufla e transferidas para um dessecador a vácuo onde foram armazenadas⁽¹³³⁾. Este procedimento garante que os sítios de interação da superfície dos poros do PVG (Si—OH) permaneçam livres de água ou impurezas, permitindo a inicialização dos CID.

III.2.3. NANOPARTÍCULAS CAROÇO@CASCA OBTIDAS IN SITU NO PVG

Para a síntese das nanopartículas individuais (PVG/x-caroço) e das NCC (PVG/x-caroço@y-casca), em que os coeficientes x e y correspondem ao número de CID do caroço e da casca respectivamente, as lâminas de PVG foram imersas na solução dos compostos metalorgânicos em hexano, constituindo a etapa de impregnação. As lâminas de PVG permaneceram nas soluções sob agitação com período de impregnação de 24 h a temperatura ambiente e lacradas para não haver perdas do solvente. A Tabela 2 apresenta as concentrações das soluções individuais dos compostos metalorgânicos empregadas neste trabalho.

Tabela 2. Concentrações das soluções individuais, em hexano, dos compostos metalorgânicos empregados neste trabalho.

Ti(OnPr) ₂ (hex) ₂ (molL ⁻¹)	Ce(hex) ₃ (molL ⁻¹)	Sn(hex) ₂ (molL ⁻¹)
0,75	0,75	0,75
0,10	---	0,25
---	---	0,10
0,01	0,01	0,01

Foram empregadas diferentes concentrações dos precursores Ti(OnPr)₂(hex)₂, Ce(hex)₃ e Sn(hex)₂, a fim de ajustar o tamanho de cristalito obtido. Tem-se em vista a obtenção de nanopartículas com dimensões próximas ao raio de Bohr, a_B , em que os fenômenos de confinamento quântico são aparentes e mensuráveis por técnicas espectroscópicas.

Após a impregnação do precursor metalorgânico, as lâminas de PVG foram lavadas com hexano para garantir que o composto metalorgânico ficasse apenas no interior da matriz porosa, evitando assim a formação de filmes na superfície das lâminas. A etapa de decomposição térmica do precursor consistiu em uma etapa de

eliminação de resíduos de solvente ($140^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, rampa $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) seguido da etapa de pirólise a 600°C para o precursor de $\text{Ce}(\text{hex})_3$ e 750°C para os precursores de $\text{Sn}(\text{hex})_2$ e $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$ empregando taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Todas as etapas de pirólise foram conduzidas sob atmosfera ambiente por um período de 8h. Os tempos e as temperaturas de pirólise, estipulados neste trabalho para cada precursor, foram determinados por análise térmica diferencial (DTA), constituindo temperaturas e tempos, os quais garantem a não ocorrência de resíduos de carbono ao final do processo.

A remoção das amostras do forno foi realizada com o forno a 100°C , realizando-se a pesagem da amostra após estabilizar a balança por 10s, fechando um CID (Figura 7). Este procedimento evitou a absorção de umidade pelo PVG, garantindo maior reprodutibilidade das medidas.

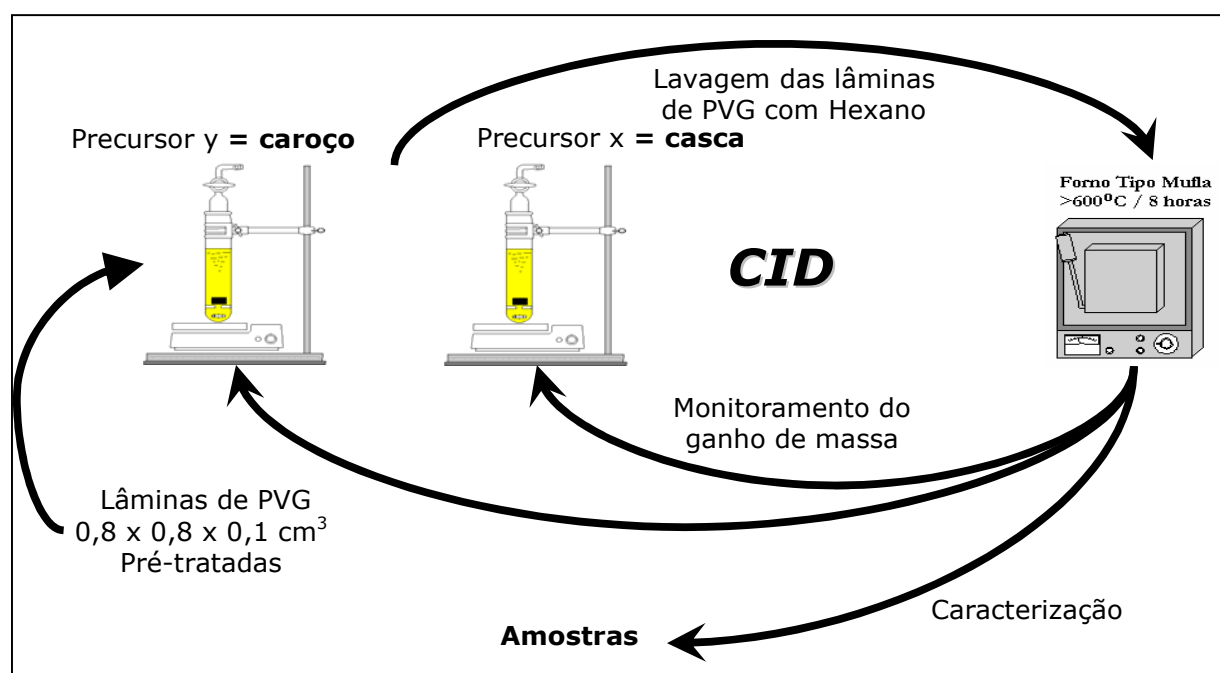


Figura 7. Ciclo de Impregnação-Decomposição (CID) alternado para a síntese das NCC.

Sucessivos ciclos de impregnação-decomposição foram realizados sendo obtidas amostras de várias naturezas, resultado da tomada de decisão de interromper o CID,

prosseguir com o número de CID ou alternar o precursor metalorgânico nos CID sequenciais a fim de se obter a estrutura do tipo PVG/x-caroço@y-casca.

O número de CID e a concentração do precursor metalorgânico determinaram o ganho cumulativo de massa no sistema sugerindo-se também o controle dos diâmetros dos caroços e as espessuras das cascas obtidas no PVG. Após cada CID as amostras foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica de refletância difusa na região UV-Vis (DRS) para se determinar a variação do valor da banda proibida em função do tamanho, bem como caracterizado por espectroscopia Raman, difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O protocolo consiste, portanto, em controlar todas as possíveis variáveis do processo a fim de conduzir a obtenção da estrutura PVG/x-caroço@y-casca.

III.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Nas medidas físico-químicas, cuja amostragem necessitasse de amostras na forma de pó, as mesmas foram trituradas em almofariz de ágata, até atingir uma granulometria inferior a 0,250 mm, controlada utilizando-se uma peneira ABNT 60.

III.3.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em um equipamento TA Instruments Modelo 2050. Utilizou-se cadinhos de alumina, sob atmosfera de ar sintético (20 mL min^{-1}), taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa de $\sim 10 \text{ mg}$ para os compostos metalorgânicos puros (amostras líquidas).

III.3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XDA, em modo de passo, com velocidade de $0,02^{\circ} (2\theta) / 10 \text{ s}$. Todos os difratogramas foram

obtidos com amostra na forma de pó, utilizando-se radiação Cu $\kappa\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV com corrente de 30 mA, utilizando um filtro de níquel. A calibração do ângulo de varredura (2θ) foi feita usando-se Si policristalino ($2\theta = 28,44^\circ$, referente ao pico de intensidade 100%).

III.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (IR)

Foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 FTIR, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 64 acumulações. Utilizaram-se pastilhas preparadas a partir da dispersão dos sólidos em KBr, na proporção de 1:100.

III.3.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

Utilizou-se um espectrofotômetro marca Varian, modelo DMS-100, de duplo feixe, no intervalo de 200 a 800 nm realizando a análise sobre as amostras na forma de pó. Na técnica DRS foi usado BaSO_4 como referência e obtendo-se os dados a partir das transformações de Kubelka-Munk por um software de rotina.

III.3.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de $1,5 \mu\text{m}$ e laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), com uma potência de 8 mW e resolução de 2 cm^{-1} . Utilizaram-se as amostras no formato original de lâminas, sendo que as análises foram realizadas na superfície de fratura, utilizando o recurso da resolução espacial.

III.3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas no equipamento Zeiss CEM 902 operando a 80 kV. A amostra pulverizada, após suspensão em água por sonicação, foi depositada em uma grade de cobre para a obtenção das imagens.

III.3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram obtidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando o equipamento JEM 3010, operando a 300 kV. A amostra pulverizada, após suspensão em água por sonicação, foi depositada em uma grade de amostragem para a obtenção das imagens.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO METALORGÂNICO DE TI

A síntese do composto metalorgânico de titânio é descrita na literatura⁽¹³⁴⁾. A Figura 8 ilustra os espectros IR do ácido 2-etilhexanóico, H(hex), e do composto metalorgânico de titânio sintetizado neste trabalho, $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$. A reação do ácido carboxílico com o alcóxido metálico, formando o composto metalorgânico, implica formação do ânion carboxilato, o qual exibe bandas no IR devido aos modos $[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)]$ e $[\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ ⁽¹³⁵⁾. Tais bandas foram identificadas no espectro IR do composto sintetizado: $[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1580 \text{ cm}^{-1}$ e 1540 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1425 \text{ cm}^{-1}]$, indicando a obtenção do precursor de $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$.

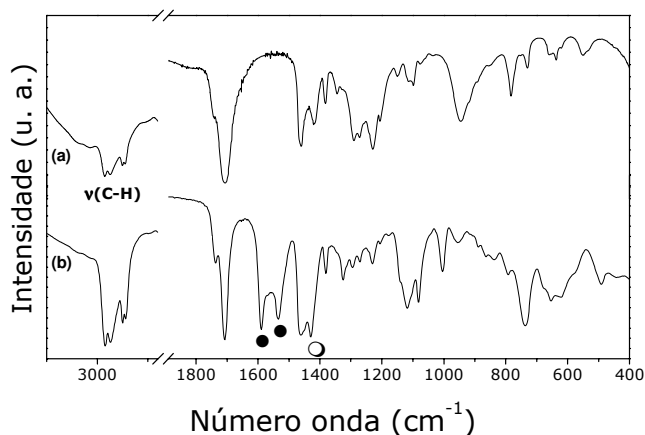


Figura 8. Espectro IR do (a) H(hex) e (b) Ti(OnPr)₂(hex)₂: ● $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1580 \text{ cm}^{-1}$ e 1540 cm^{-1} ; ○ $\nu_s(\text{COO}^-) = 1425 \text{ cm}^{-1}$.

IV.2. CID: PVG/xTiO₂, PVG/xCeO₂ e PVG/xSnO₂

A obtenção dos óxidos semicondutores ‘in situ’ na estrutura porosa, via decomposição dos compostos metalorgânicos, pressupõe que os mesmos venham a ocupar toda a superfície dos poros durante a etapa de impregnação. O mecanismo aceito para a inclusão de soluções no interior de estruturas porosas é o mecanismo de difusão, que pode ser definido, de maneira simplificada, como a migração de matéria para um gradiente de concentração menor^(136,137). Por esta razão, a solução de impregnação foi mantida sob agitação e empregada lâminas finas de PVG (0,8 x 0,8 x 0,1) cm³, a fim de se evitar um gradiente de concentração próximo à superfície das lâminas. O tempo de impregnação de 24 h foi estabelecido visando possibilitar que o sistema atingisse uma condição de equilíbrio. A Figura 9 apresenta as curvas de ganho de massa cumulativo para os sistemas descritos usando-se soluções de 0,75 mol L⁻¹ dos precursores Ti(OnPr)₂(hex)₂, Ce(hex)₃ e Sn(hex)₂.

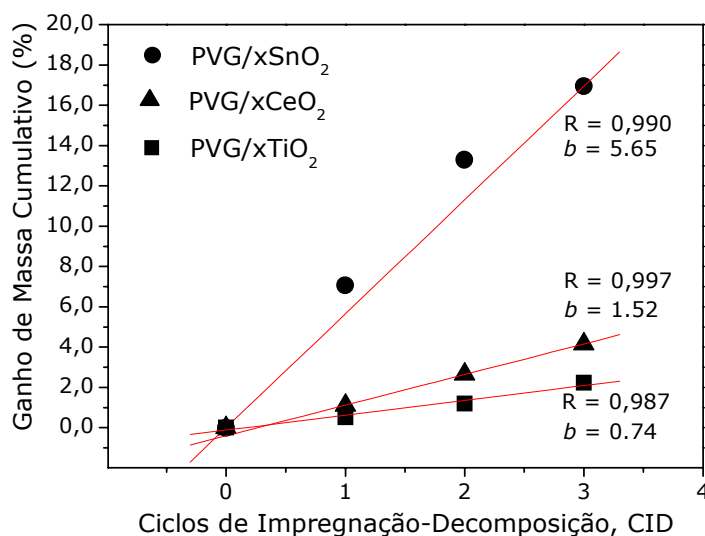


Figura 9. Ganho de massa cumulativo em função do número de CID dos compostos metalorgânicos (soluções $0,75 \text{ mol L}^{-1}$): PVG/xTiO₂, PVG/xCeO₂ e PVG/xSnO₂.

Observa-se pela Figura 9 que após três CID ($x = 3$) o sistema respondeu com ganho cumulativo de massa total de 2,5, 4,3 e 17,5% para os sistemas PVG/3TiO₂, PVG/3CeO₂ e PVG/3SnO₂, respectivamente.

A resposta do sistema PVG/TiO₂ com o ganho cumulativo de massa de 2,5% se deve à menor razão metal/carbono ($\text{Ti/C} = 0,18$) no precursor $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$. Baseando-se no modelo de interação dos complexos com a superfície da sílica por sítios de interação (Tópico I.4.), ainda podemos sugerir, que no caso do precursor $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$, fatores espaciais de impedimento devido ao maior volume desta molécula metalorgânica contribuem para um menor recobrimento da superfície dos poros do PVG, as quais tendem a interagir com os sítios em menor quantidade do que o $\text{Ce}(\text{hex})_3$ ou $\text{Sn}(\text{hex})_2$ de menor volume molecular, respectivamente. Considera-se ainda que o TiO₂ possui menor massa molar, somando-se para refletir na curva de ganho de massa cumulativo para o sistema PVG/TiO₂.

No caso do sistema PVG/CeO₂ o ganho de massa de 4,3%, maior que para o sistema PVG/TiO₂, foi obedecido, uma vez que a razão metal/carbono ($\text{Ce/C} = 0,49$) para o precursor $\text{Ce}(\text{hex})_3$ é maior do que para o $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$. O volume da molécula do precursor de $\text{Ce}(\text{hex})_3$ é menor, contribuindo para um maior recobrimento

dos poros do PVG acarretando um maior ganho de massa cumulativo do que o $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$.

Para o sistema PVG/xSnO_2 , a observação do ganho de massa de 17,5% é devido à associação da alta razão metal/carbono ($\text{Sn}/\text{C} = 0,62$) e o baixo volume molecular do precursor, resultando na maior eficiência no número de moléculas precursoras interagindo com os sítios Si-OH do PVG. Para efeito de discussão sobre o comportamento do $\text{Sn}(\text{hex})_2$ ter maior ganho de massa cumulativa na Figura 9, pode-se dizer que $\text{Sn}(\text{hex})_2$ é comercial com 90% de massa em ácido 2-etilhexanóico e teor de Sn de 28%. No caso do $\text{Ce}(\text{hex})_3$ tem-se 48% de massa em ácido 2-etilhexanóico e teor do metal Ce de 12%, sendo que o $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$ sintetizado possui um teor de metal Ti de 12% em ácido 2-etilhexanóico. Embora os precursores possuam mesma concentração molar, para o $\text{Sn}(\text{hex})_2$, soma-se maior razão metal/carbono intrínseca à molécula precursora e maior pureza do precursor de partida, 90%. A Figura 10 mostra o ganho cumulativo de massa para o precursor $\text{Sn}(\text{hex})_2$ em diversas concentrações.

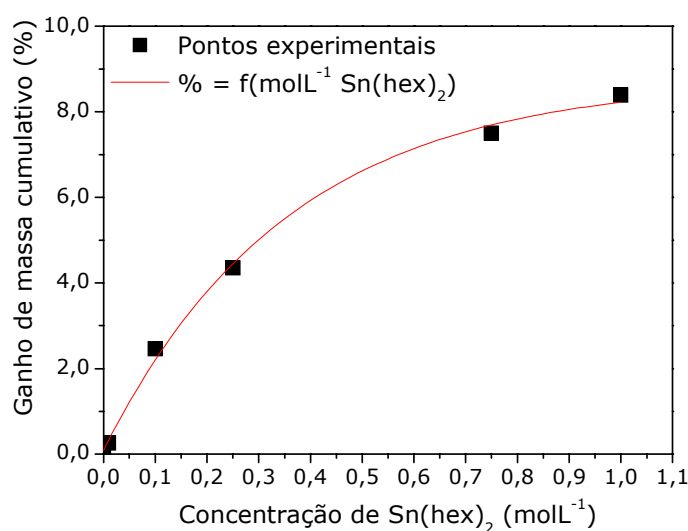


Figura 10. Ganho de massa cumulativo de um 1CID em função da concentração do composto metalorgânico PVG/xSnO_2 .

Observa-se pela Figura 10 que a taxa de ganho de massa tende a diminuir à medida que se tem o aumento da concentração do precursor $\text{Sn}(\text{hex})_2$.

IV.3. SISTEMAS NANOESTRUTURADOS PVG/xMO₂ (M = Ti, Ce e Sn)

Inicialmente, realizou-se um estudo das nanopartículas isoladas, PVG/xTiO₂, PVG/xCeO₂ e PVG/xSnO₂, com o objetivo de avaliar a concentração do precursor de partida e o número de CID, em função do ganho cumulativo de massa, os quais são diretamente proporcionais ao tamanho de cristalito obtido. Uma vez que o objetivo geral da dissertação é a obtenção de sistemas nanoestruturados, NCC, o estudo inicial das nanopartículas isoladas visou avaliar o tamanho de cristalito, tendo-se em vista que a obtenção de nanopartículas com dimensões próximas ao raio de Bohr, a_B , exibem fenômenos de confinamento quântico aparentes, logo o tamanho de cristalito nestas dimensões podem ser sondados por métodos espectroscópicos, portanto constituindo estratégia para estruturação dos caroços, o que serão posteriormente recobertos pela casca de TiO₂^A, SnO₂ ou CeO₂, respectivamente.

IV.3.1. SISTEMA NANOESTRUTURADO PVG/xTiO₂

Para a caracterização do tamanho de cristalito das amostras do sistema PVG/xTiO₂ 0,75 molL⁻¹ a partir dos resultados experimentais de DRS, realizou-se um estudo sobre os conceitos acerca da estrutura eletrônica do TiO₂^A associado ao efeito de confinamento quântico. A teoria geral de absorção pelos éxcitons de semicondutores foi desenvolvida por Elliot⁽¹³⁸⁾, em 1957, baseado na teoria da aproximação da massa efetiva. O raio de Bohr, a_B , para o primeiro estado eletrônico excitado ($n = 1$) ou primeiro autovalor correspondendo ao primeiro éxciton do sistema é dado pela Equação 1.

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_R\hbar^2}{\mu_{eff}e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_R\hbar^2}{m_0e^2} \frac{m_h + m_e}{m_h m_e} = a_0\epsilon_R \frac{m_h + m_e}{m_h m_e} \quad \text{eq.(1)}$$

em que, $\hbar = h/2\pi$; h : constante de Planck ($h=6,626 \times 10^{-34}$ Js); e : carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C); ϵ_R : constante dielétrica relativa; ϵ_0 : constante dielétrica no vácuo (8,854

$\times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$); a_0 : raio do átomo de hidrogênio (0,0529 nm); m_e : massa efetiva do elétron; m_h : massa efetiva do buraco; m_0 : massa do elétron livre ($9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}$) ⁽¹³⁹⁾
 μ_{eff} : massa reduzida do par elétron (e^-) e buraco (h^+) expressa pela Equação 2.

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right) \text{ ou } \mu_{eff} = \frac{m_e m_h m_0}{m_h + m_e} \quad \text{eq.(2)}$$

Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾ descreveram um estudo que propõe para o TiO_2^A os parâmetros $m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$, logo constituindo um a_B de aproximadamente 0,8 nm pela aplicação da Equação 1.

Louis Brus^(78,79) em 1984 descreveu o tratamento da teoria da aproximação da massa efetiva de Elliott, sendo conhecido como Modelo da Aproximação da Massa Efetiva, MAME (Apêndice B, tópico VIII.). O MAME descreve o efeito de confinamento quântico e aproxima a energia da banda proibida (BP) como função do tamanho da partícula estudada, $E_g^* = f(2r)$, adotando-se como condição de contorno geometria esférica. O tamanho de cristalito médio pode ser obtido pelo espectro de absorção para partículas dispersas em uma suspensão⁽¹⁴⁰⁾ ou pelo espectro de refletância difusa (DRS) para partículas dispersa em uma matriz sólida⁽¹⁴¹⁾, metodologia que se insere no presente trabalho. A aproximação analítica da dependência da energia da BP pelo tamanho da partícula para o autovalor mais baixo, isto é, para o primeiro estado eletrônico excitado (primeiro éxciton) é dado pela Equação 3^(78,79):

$$E_g^* = \underbrace{E_g^{bulk}}_{1^\circ \text{ termo}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right)}_{2^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_R r}}_{3^\circ \text{ termo}} \quad \text{eq.(3)}$$

onde, E_g^* (eV) é a energia da BP determinada a partir da borda de absorção do espectro de DRS, E_g^{bulk} (eV) é a energia da BP para o sólido estendido e r o raio da partícula a ser calculado (Å), descrendo-se a função $E_g^* = f(2r)$.

A Equação 3 pode ser reescrita em termos das contribuições da variação da banda de valência (ΔE_{BV}) e da variação banda de condução (ΔE_{BC}) com a diminuição do tamanho de cristalito, Equações 4, 5 e 6.

$$E_g^* = E_g^{bulk} + \Delta E_{BV} + \Delta E_{BC} \quad \text{eq.(4)}$$

$$\Delta E_{BC} = \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 r^2} \frac{1}{m_e}}_{2^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{0,9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}}_{3^\circ \text{ termo}} \quad \text{eq.(5)}$$

$$\Delta E_{BV} = \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 r^2} \frac{1}{m_h}}_{2^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{0,9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}}_{3^\circ \text{ termo}} \quad \text{eq.(6)}$$

Assumindo os valores propostos por Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾ para TiO_2^A (parâmetros: $m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$) pode-se estimar a dependência da variação da energia da banda de valência e da banda de condução pela tamanho de cristalito de TiO_2^A obtido, $\Delta E_{BV} = f(2r)$ e $\Delta E_{BC} = f(2r)$ (Figura 11).

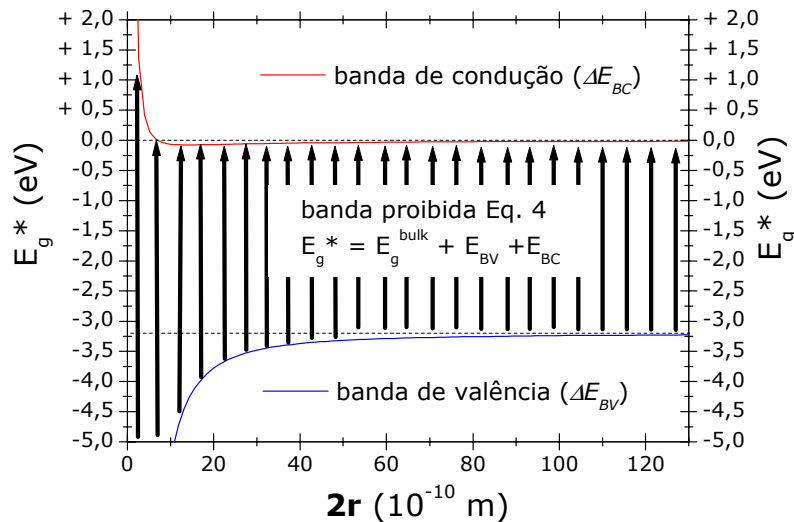


Figura 11. Aproximação analítica da dependência da variação da energia da banda de valência (ΔE_{BV}) e banda de condução (ΔE_{BC}) pelo tamanho de cristalito ($2r$), $\Delta E_{BV} = f(2r)$ e $\Delta E_{BC} = f(2r)$, para o TiO_2^A aplicando-se as Equações 4, 5 e 6 de acordo com a proposição de Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾.

A Figura 11 mostra as funções que descrevem a dependência da energia da estrutura eletrônica do TiO_2^A pelo tamanho de cristalito, em que $2r$ significa o tamanho de cristalito ou diâmetro de cristalito descrito pelo MAME.

Resolvendo-se a Equação 3 para o TiO_2^A a partir dos parâmetros propostos por Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾: $E_g^{\text{bulk}} = 3,20$ eV, $m_e = 1,0m_0$, $m_h = 0,01m_0$ ($\mu_{\text{eff}} = 0,0099$) e $\epsilon_R = 31$, tem-se o gráfico de aproximação da energia da BP como uma função do tamanho de cristalito, $E_g^* = f(2r)$, e operando a simples relação $E_g^* = h\nu = \left(1239/\lambda(\text{nm})\right)(\text{eV})$, tem-se o recíproco $\lambda(\text{nm}) = f(2r)$ relacionado à borda de absorção do espectro de DRS obtido (Figura 12).

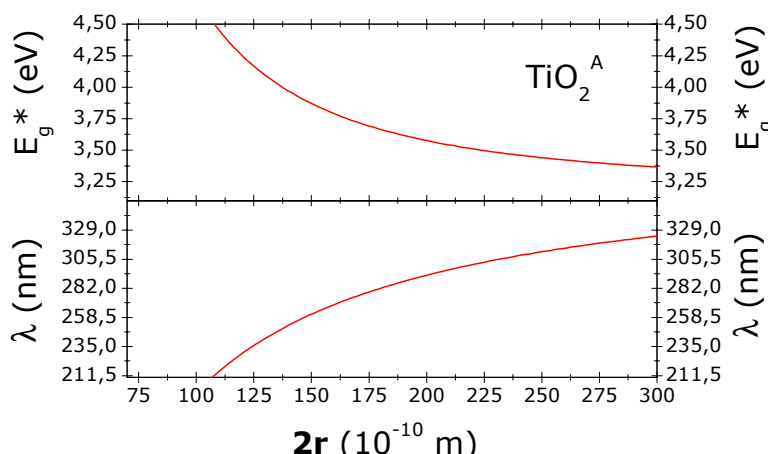


Figura 12. Aproximação analítica da dependência da energia da banda de proibida (E_g^*) e do comprimento de onda (λ) pelo tamanho de cristalito ($2r$), $E_g^* = f(2r)$ e $\lambda = f(2r)$, para o TiO_2^A , aplicando-se a Equação 3 de acordo com a proposição de Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾.

Para o sistema PVG/ $x\text{TiO}_2$ as medidas experimentais de DRS foram realizadas com amostras TiO_2 puras (P25 - Degussa), PVG/ $x\text{TiO}_2$ ($x = 1, 2$ e 3) solução $0,75 \text{ molL}^{-1}$, PVG/ 1TiO_2 solução $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e PVG/ 1TiO_2 solução $0,01 \text{ molL}^{-1}$ do precursor $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$, além da medida da amostra de PVG puro (Figura 13).

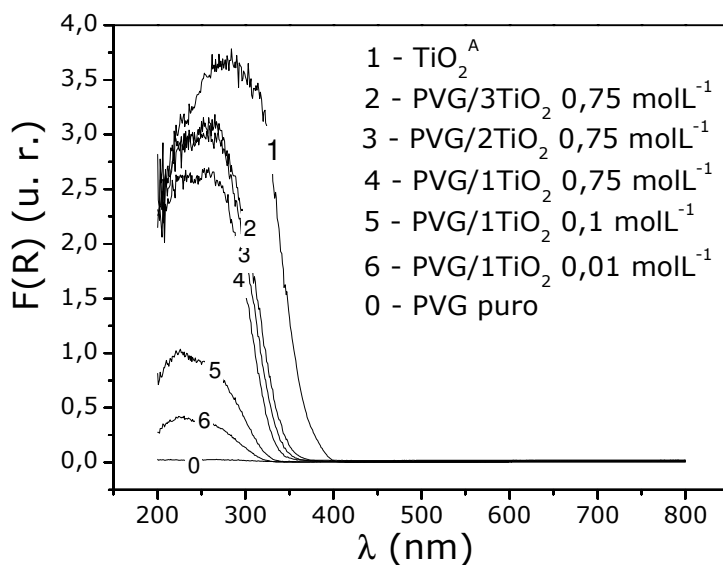


Figura 13. Espectros de DRS das amostras $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 1, 2$ e 3) $0,75 \text{ molL}^{-1}$, $\text{PVG}/1\text{TiO}_2$ $0,10 \text{ molL}^{-1}$ e $\text{PVG}/1\text{TiO}_2$ $0,01 \text{ molL}^{-1}$.

A Figura 14 ilustra a estimativa das energias da BP (E_g^*). A estimativa da E_g^* seguiu a proposição de Karvaly e Hevesi⁽¹⁴²⁾, que reportaram a conexão teórica entre a borda de absorção e o formato do espectro de DRS com a energia da BP do óxido semiconductor. Assim, a borda de absorção do espectro UV-VIS corresponde à energia da BP dos semicondutores medidos, podendo ser avaliado pela função $[F(R)hv]^2 = f(hv)$, sendo $E_g^* = hv = \left(1239/\lambda(\text{nm})\right)(\text{eV})$, para transições interbandas diretas⁽¹⁴²⁾. Os valores das energias da BP determinados na Figura 14 estão organizados na Tabela 3 em dados experimentais.

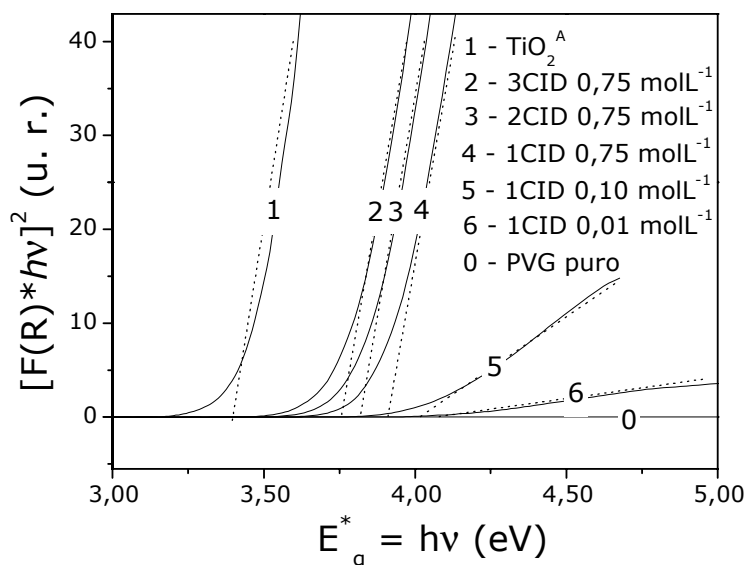


Figura 14. Estimativas das E_g^* da BP de acordo com a proposição de Karvaly e Hevesi⁽¹⁴²⁾ para o sistema PVG/xTiO₂ ($x = 1, 2$ e 3) $0,75 \text{ molL}^{-1}$, PVG/1TiO₂ $0,10 \text{ molL}^{-1}$ e PVG/1TiO₂ $0,01 \text{ molL}^{-1}$.

Pode-se observar um deslocamento das bordas de absorção do espectro DRS da amostra TiO₂^A (número 1) até a amostra PVG/1TiO₂ obtida com concentração menor do precursor, Ti(OnPr)₂(hex)₂ $0,01 \text{ molL}^{-1}$ (número 6), Figura 13. Tal deslocamento da borda de absorção associa a energia da BP do óxido semiconductor TiO₂^A ao seu tamanho de cristalito, devido ao efeito de confinamento quântico^(81,82,83).

A Figura 15 evidencia que o deslocamento da energia da BP, associado ao tamanho de partícula ($E_g^* = f(2r)$) pelo efeito de confinamento quântico, é uma função inversa da concentração do precursor de partida.

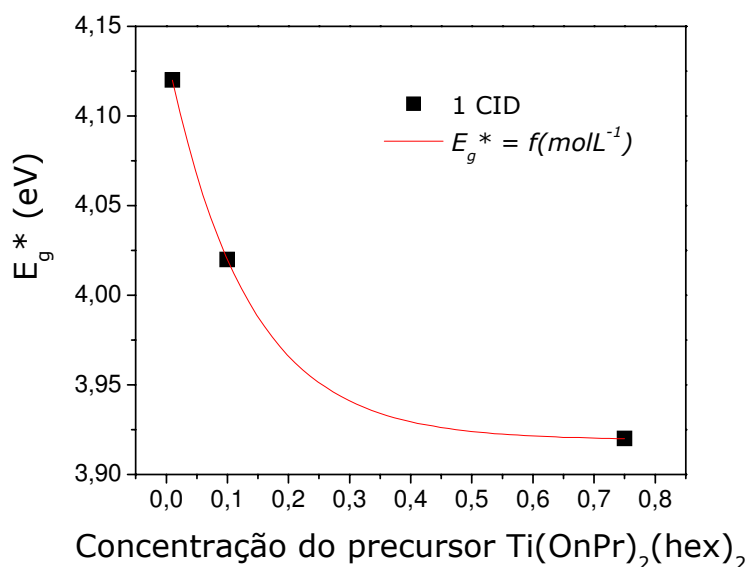


Figura 15. Relação entre a energia da BP e a concentração do precursor para as amostras PVG/xTiO₂ (x = 1) solução 0,75 molL⁻¹, 0,10 molL⁻¹ e solução 0,01 molL⁻¹.

Os deslocamentos no espectro de DRS associados ao efeito de confinamento quântico (Figuras 13, 14 e 15) e o tamanho de cristalito estimado pelo MAME para o TiO₂^A dado pela Figura 11 (Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾) e Figura 12 (Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾) estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. E_g^* (eV) e $2r$ (nm) estimado pelo MAME^(28,29) para o sistema PVG/xTiO₂.

Dados experimentais				$a_B = 6,0 \text{ nm}^{(81)}$	$a_B = 0,8 \text{ nm}^{(82)}$
Amostra	Conc. (mol L^{-1})	E_g^* (eV)	$\lambda(\text{nm})$	$2r$ (nm)	$2r$ (nm)
TiO ₂ ^A $\lim_{V \rightarrow \infty} 2r$	-	3,20	387,2	-	-
PVG/3TiO ₂	0,75	3,76	328,6	16,2	2,0
PVG/2TiO ₂	0,75	3,84	322,6	15,4	1,9
PVG/1TiO ₂	0,75	3,92	316,1	14,4	1,8
PVG/1TiO ₂	0,10	4,02	308,2	13,4	1,7
PVG/1TiO ₂	0,01	4,12	300,7	12,8	1,6

Quando o raio do nanocristalito semicondutor se aproxima ao raio de Bohr, a_B , do éxciton, a quantização das bandas de energia se torna aparente e a transição da energia do éxciton se desloca para o azul, *blue shift*, corroborando os dados experimentais observados nas Figuras 13, 14 e 15.

Para o cálculo do efeito de confinamento quântico para o TiO_2^A aproximando a energia da BP como função do tamanho da partícula estudada, $E_g^* = f(2r)$, utilizou-se os parâmetros propostos na literatura e resumidos na Tabela 3. Os parâmetros propostos por Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾, quando ajustados pelo MAME, condicionam um tamanho de cristalito que respeita um raio de Bohr, a_B , de 6,0 nm⁽⁶¹⁾. Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾ propõe serem os primeiros a determinarem a massa efetiva e constante dielétrica relativa para o TiO_2^A , a partir de dados experimentais, fornecendo um a_B 0,8 nm.

De acordo com a literatura⁽⁶¹⁾, as dimensões sugeridas para o tamanho de cristalito descrito na Tabela 3 não estão de acordo, podendo-se ser conferido pela imagem TEM da Figura 16, a qual mostra um tamanho médio de cristalito de TiO_2^A de 4,7 nm disperso no PVG, para 3 CID 1,00 molL⁻¹, muito diferente do tamanho de 16,2 ou 2,0 nm para o mesmo sistema PVG/3TiO₂ 0,75 molL⁻¹ descrito na Tabela 3.

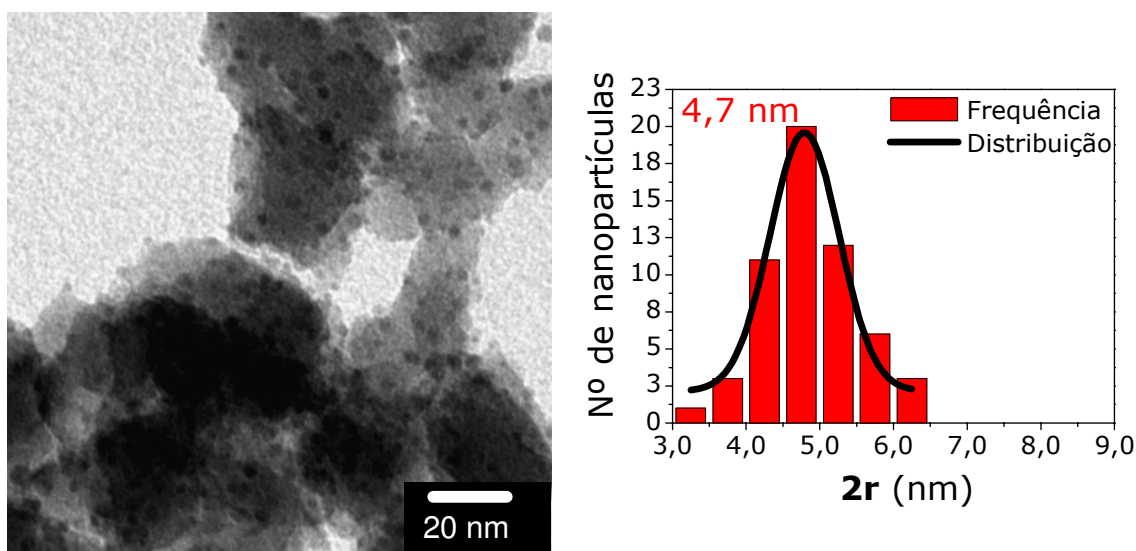


Figura 16. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/3TiO₂, 1,00 molL⁻¹, e a respectiva distribuição de tamanho⁽⁶¹⁾.

Embora os parâmetros m_e , m_h , ε_r , μ_{eff} e a_B para o TiO_2^A ainda sejam objeto de estudo e controvérsia na literatura como é discutido por Monticone e colaboradores⁽⁸³⁾, os valores dos deslocamentos observados nos espectros DRS da Figura 13 evidenciam claramente o efeito de confinamento quântico, permitindo avaliar qualitativamente o tamanho de cristalito em função dos CID.

O Modelo do Confinamento de Fônons (MCF)⁽⁸⁴⁾, demonstrado no Apêndice C, descreve que o modo vibracional E_g do TiO_2^A no espectro Raman sofre um *blue shift*^(61,88) com a diminuição do tamanho de cristalito. A aproximação da dependência do deslocamento da banda E_g do TiO_2^A pelo tamanho de cristalito d , $\delta E_g = f(d)$, é dada pela Equação 7, em que para o TiO_2^A foi aplicada a função de dispersão de fônons da Equação 8⁽⁸⁸⁾.

$$I(\omega)\alpha \int_{BZ} \frac{|C(0, q)|^2 d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad \text{eq.(7)}$$

$$\omega(q) = \omega_0 + 20[1 - \cos(0.3768 q)] \quad \text{eq.(8)}$$

O parâmetro q é expresso em unidades de π/a_L (a_L é a constante do retículo do TiO_2^A , 0,3768), Γ_0 é a largura intrínseca da linha Raman (14 cm^{-1}) e $\omega(q)$ é a função de dispersão de fônons, em que o parâmetro ω_0 é a banda E_g do TiO_2^A estendido sendo igual a $\lim_{V \rightarrow \infty} E_g(\text{TiO}_2) = 144 \text{ cm}^{-1}$. Analisando a função de dispersão de fônons da Equação 8 nota-se que o ω_0 do TiO_2^A soma, logo constituindo um *blue shift*. O parâmetro $|C(0, q)|^2$ pode ser aproximado pela Equação 9⁽⁶¹⁾.

$$|C(0, q)|^2 = \text{EXP}\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right) \quad \text{eq.(9)}$$

onde d é o diâmetro do cristalito de TiO_2^A . A integração da Equação 7 foi realizada sobre toda zona de Brillouin (BZ) para o TiO_2^A estendido, sendo resolvida numericamente para cada tamanho de cristalito d .

A Figura 17 exibe a modelagem dos deslocamentos da banda E_g pela resolução numérica da integral da Equação 7 e a Figura 18 mostra a primeira derivada das respectivas bandas E_g do TiO_2^A evidenciando o deslocamento δE_g das derivadas igual a zero (relacionado ao tamanho de cristalito) e o coeficiente angular, b , da primeira derivada em torno de zero (relacionado com a largura a meia altura da banda).

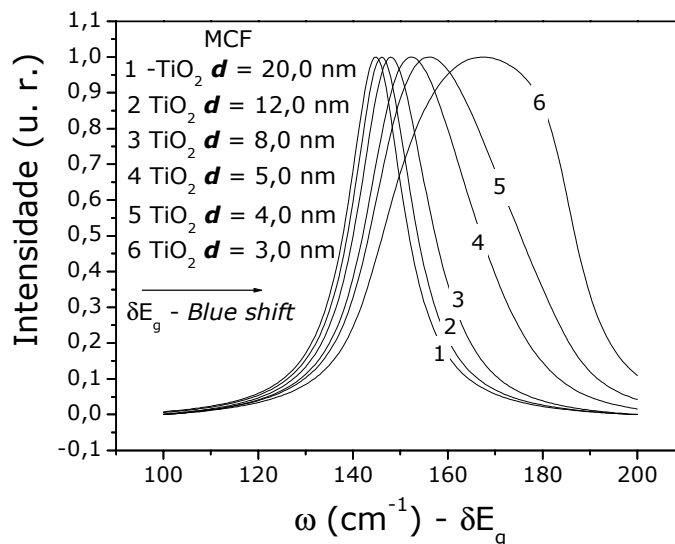


Figura 17. Modelagem dos deslocamentos δE_g para o TiO_2^A pela resolução numérica da integral da Equação 7 (aplicação do MCF).

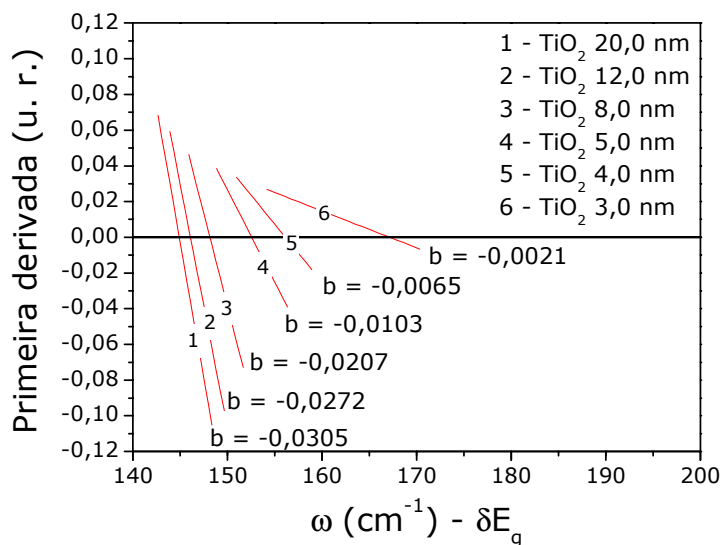


Figura 18. Primeira derivada das respectivas bandas E_g do TiO_2^A indicando os máximos dos deslocamentos δE_g e os coeficientes angulares.

Pode-se observar pela Figura 18 e Tabela 4 que à medida que o tamanho de cristalito diminui, [1 – TiO₂ 20,0 nm] até [6 – TiO₂ 3,0 nm], ocorre um deslocamento positivo da derivada igual à zero (de 144,8 cm⁻¹ para maiores ω , *blue shift*) e um aumento do coeficiente angular da derivada, devido ao alargamento à meia altura da banda com a diminuição do tamanho de cristalito (de $b = -0,0305$ para [1 – TiO₂ 20,0 nm] até $b = -0,0021$ para [6 – TiO₂ 3,0 nm]). A Tabela 4 resume todos os valores dos máximos das Figuras 17 e 18, e os valores adicionais dos máximos da modelagem para o TiO₂ 40 e 80 nm, estes valores serão úteis à frente.

Tabela 4. Derivada igual à zero da Figura 18, e os valores adicionais dos máximos da modelagem para o TiO₂ 40 e 80 nm.

<i>modelagem</i>	<i>d</i> (nm)	<i>d/2</i>	δE_g (cm ⁻¹)
-	$\lim_{V \rightarrow \infty} 2r$	$\lim_{V \rightarrow \infty} r$	144,0
-	80,0	40,0	144,1
-	40,0	20,0	144,2
1	20,0	10,0	144,8
2	12,0	6,0	146,1
3	8,0	4,0	148,0
4	5,0	2,5	152,5
5	4,0	2,0	155,9
6	3,0	1,5	167,0

A Figura 19 exibe a função do deslocamento da banda E_g do TiO₂^A pelo tamanho de cristalito d , $\delta E_g = f(d)$, e a estimativa do tamanho de cristalito para as amostras PVG/xTiO₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL⁻¹ considerando os deslocamentos Raman da Figura 20.

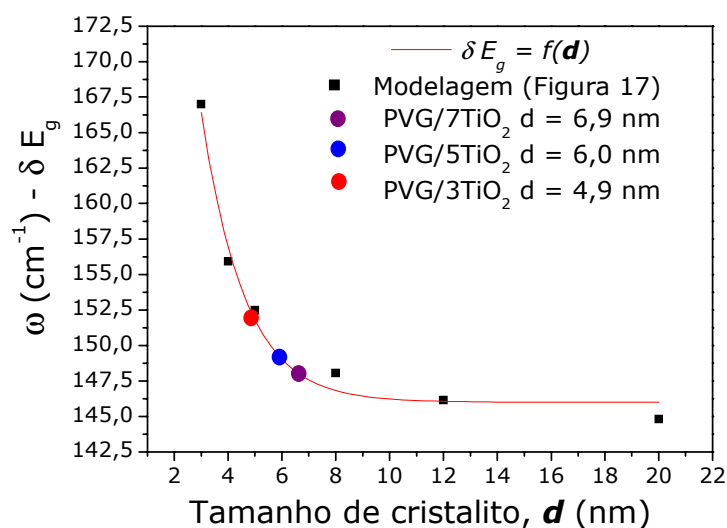


Figura 19. Função do deslocamento da banda E_g do TiO_2^A pelo tamanho de cristalito d , $\delta E_g = f(d)$, aplicando-se o MCF, e os respectivos tamanho de cristalito para as amostras $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7) solução $0,75 \text{ molL}^{-1}$.

A Figura 20 exibe o resultado experimental de espalhamento Raman obtido para as amostras $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e $7, 0,75 \text{ molL}^{-1}$) e seus respectivos deslocamentos, δE_g , associados às respectivas primeiras derivadas. O MCF aplicado ao TiO_2^A (Figura 19) e aos resultados experimentais da Figura 20 estão descritos na Tabela 5.

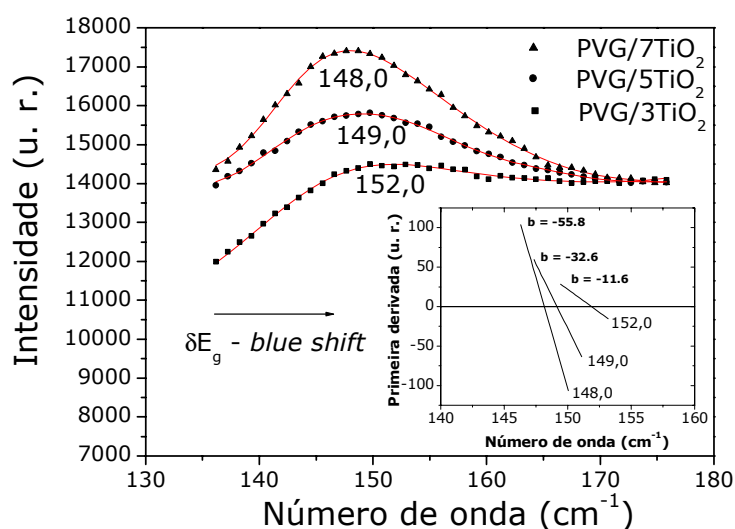


Figura 20. Espectros Raman das amostras $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7) solução $0,75 \text{ molL}^{-1}$ e seus respectivos deslocamentos δE_g associados às respectivas primeira derivadas.

Tabela 5. Estimativa do tamanho de cristalito aplicando o MCF descrito na Figura 19 sobre os resultados experimentais da Figura 20, PVG/xTiO₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL⁻¹.

amostras	$\delta E_g = f(d)(\text{cm}^{-1})$	d (nm)
PVG/7TiO ₂	148,0	6,9
PVG/5TiO ₂	149,0	6,0
PVG/3TiO ₂	152,0	4,9

O tamanho de cristalito descrito pelo MCF na Tabela 5 a partir dos resultados experimentais da Figura 20 corroboram com os dados propostos na literatura⁽⁶¹⁾ e com a microscopia eletrônica de transmissão da Figura 16. Agora que se tem o tamanho de cristalito de TiO₂^A resolvido por TEM e Raman associado ao MCF, pode-se retornar ao resultado proposto por Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾ ($m_e = 1,0m_0$, $m_h = 0,01m_0$ e $\varepsilon_R = 31,0$) e Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾ ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$, $\varepsilon_R = 12,0$ e $a_B = 0,8$ nm). Como descrito anteriormente o raio de Bohr, a_B , expressa o efeito de confinamento quântico e a curva dado pelo MAME. Antes de se pensar em estimar o a_B deve-se determinar e analisar os valores de m_e , m_h e ε_r , pois a_B é dependente destes parâmetros como descrito na Equação 1.

Como se pode observar na Figura 11, com a diminuição do diâmetro do cristalito de TiO₂^A, tem-se um aumento da energia da BP, e este aumento de energia se manifesta predominantemente na BV, não ocorrendo aumento significativo na BC. Partindo dessa análise podemos rearranjar a Equação 6, de forma a obter a Equação 10⁽⁸²⁾.

$$\underbrace{\Delta E_{BV} r}_{\text{eVnm}} = \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 m_h} \left(\frac{1}{r} \right)}_{\substack{\text{1º termo} \\ \text{eVnm}^2}} - \underbrace{\frac{0,9e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}}_{\substack{\text{2º termo} \\ \text{eVnm}}} \quad \text{eq.(10)}$$

A Figura 21 mostra o resultado experimental de DRS e as respectivas energias E_g^* da BP obtidas para as amostras PVG/xTiO₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL⁻¹.

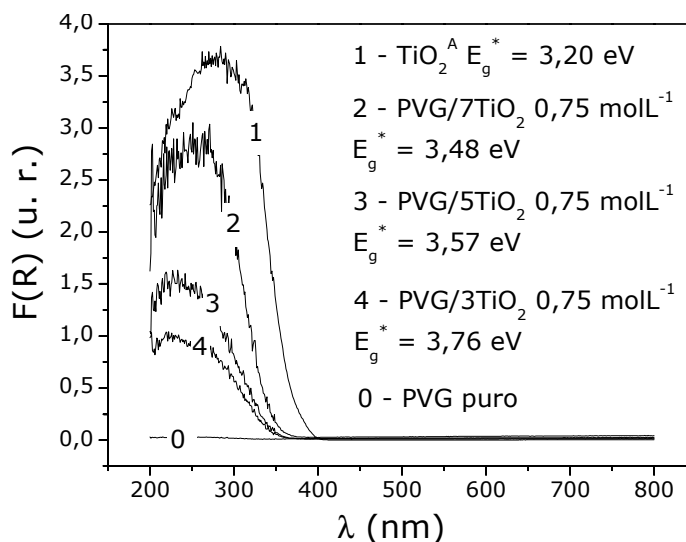


Figura 21. Espectros de DRS das amostras PVG/ $x\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7) $0,75 \text{ molL}^{-1}$ e a determinação da E_g^* da BP.

Pode-se construir a Tabela 6, a qual reúne os resultados experimentais de E_g^* (Figura 21), os quais são aproximados para a energia da BV como descrito na Figura 14, e os resultados fornecidos por Raman e MCF (Figura 20 e Tabela 5) para as amostras PVG/ $x\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7) a $0,75 \text{ molL}^{-1}$.

Tabela 6. Resultados experimentais de E_g^* (Figura 23) e os resultados Raman/ MCF (Figura 20 e Tabela 5) para as amostras PVG/ $x\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7), $0,75 \text{ molL}^{-1}$.

Experimental		MCF $\delta E_g = f(d)$				$\Delta E_{BV}r = f(1/r)$	
Amostras	$E_g^* = E_{BV}$ (eV)	ΔE_{BV} (eV)	δE_g (cm^{-1})	d (nm)	$d/2 = r$ (nm)	$\Delta E_{BV}r$ (eVnm)	$1/r$ (nm^{-1})
TiO_2^A $\lim_{V \rightarrow \infty} 2r$	3,20	0	144,1	80	40	0	0,0250
PVG/7TiO ₂	3,48	0,28	148,0	6,9	3,4	0,96	0,2898
PVG/5TiO ₂	3,57	0,37	149,0	6,0	3,0	1,11	0,3333
PVG/3TiO ₂	3,76	0,56	152,0	4,9	2,4	1,38	0,4082

Resolvendo-se a Equação 10 com os dados da Tabela 6 obtém-se o gráfico da Figura 22. Os pontos experimentais da Tabela 6 descritos na Figura 22 pela função $\Delta E_{BV}r = f(1/r)$ (eVnm) foram linearizados. O coeficiente angular b correspondente à linearização é igual ao coeficiente angular do primeiro termo da Equação 10, de onde se extrai m_h , e o coeficiente linear, a , corresponde ao segundo termo, de onde se retira ε_R . O valor de a foi de -0,0889 eVnm, respeitando o valor negativo do segundo termo da Equação 10. Fazendo-se a igual ao segundo termo da Equação 10, não esquecendo que a está em eVnm, teremos $\varepsilon_R = 14,5678$. O valor de B foi de 3,6030 eVnm², assim se fazendo b igual ao coeficiente angular do primeiro termo da Equação 10 teremos $m_h = 0,1043m_0$.

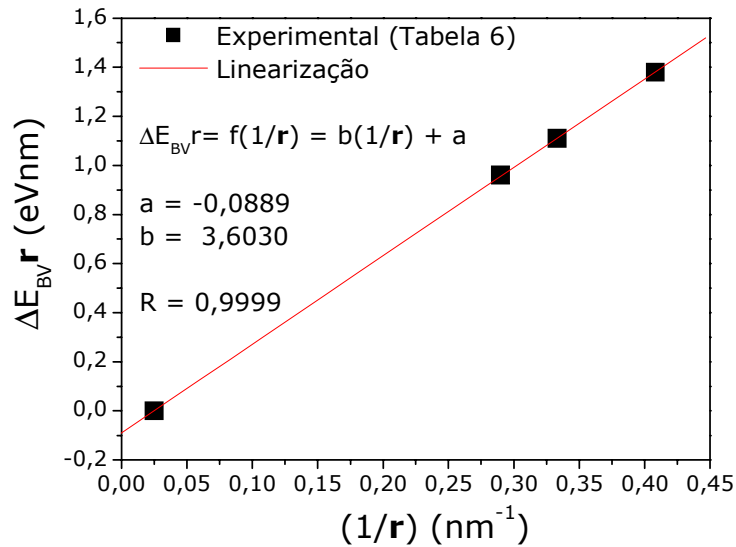


Figura 22. $\Delta E_{BV}r = f(1/r)$, Equação 10, a partir dos dados extraídos da Tabela 6.

O resultado experimental $\varepsilon_R = 14,5678$ está de acordo com aos dados da literatura sendo descrito $\varepsilon_R = 12 \pm 4$ ⁽⁸²⁾. A partir da inclinação da reta da Figura 22 determinou-se $m_h = 0,1$, resultado diferente do que é proposto por Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾ ($m_h = 0,01m_0$) e Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾ ($m_h = 0,8m_0$).

Uma gama de valores tem sido reportada na literatura para a massa efetiva do elétron para o TiO_2^R . Kormann e colaboradores⁽¹⁴³⁾ referem-se a valores de m_e entre $5m_0$ e $13m_0$, sendo usado no MAME a média $9m_0$ para a descrição do efeito de

confinamento quântico em uma suspensão coloidal de nanopartículas de $\text{TiO}_2^A(143)$. Outros autores sugerem valores de m_e entre $30m_0$ e $100m_0^{(82,143)}$. É descrito na literatura que os altos valores de massa efetiva m_e para o TiO_2 são atribuídos ao caráter d da banda de condução e o conseqüente mecanismo de transporte polarizado⁽⁸²⁾. Sobre a massa efetiva do buraco, m_h , Kormann e colaboradores⁽¹⁴³⁾ estimaram o valor aproximado de $2m_0$, sendo que a sugestão para o atual valor é provavelmente menor que $1m_0$.

A medida da mudança da energia da BC não é significativa, impedido a determinação de m_e (Figura 11), entretanto usando-se os valores de $m_h = 0,1$ e $\varepsilon_R = 12,0$, o baixo valor de ΔE_{BC} é consistente para um $m_e \geq 10m_0$. Para se chegar a esta conclusão basta substituir $m_e \geq 10m_0$ na Equação 3 e conferir, o que está de acordo com a literatura⁽¹⁴³⁾. Assim, tomando-se o valor de $m_e = 10m_0$ e os valores determinados experimentalmente $m_h = 0,1m_0$ e $\varepsilon_R = 12,0$, a partir da Equação 10, Tabela 6 e Figura 22, estimou-se, para este trabalho, a dependência do tamanho de cristalito pela variação da energia da BC e da BV descrito na Figura 23.

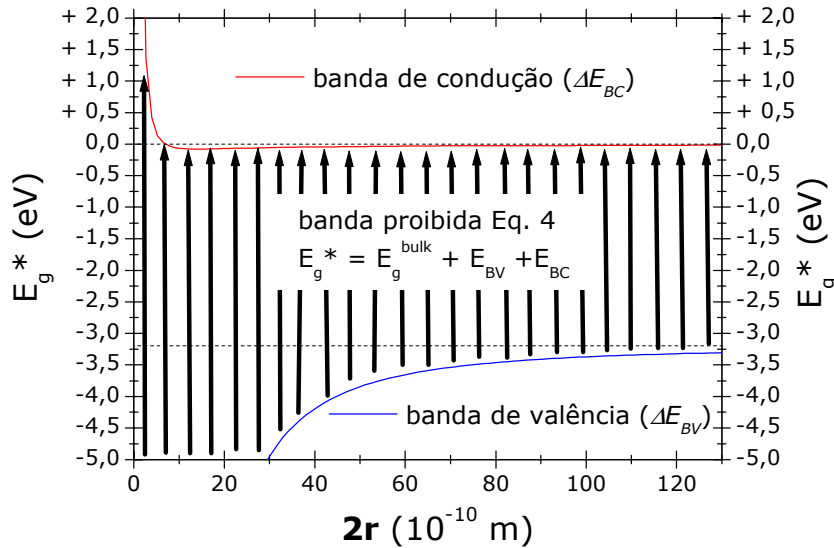


Figura 23. Aproximação analítica da dependência da variação da energia da banda de valência (ΔE_{BV}) e banda de condução (ΔE_{BC}) pelo tamanho de cristalito ($2r$), $\Delta E_{BV} = f(2r)$ e $\Delta E_{BC} = f(2r)$, para o TiO_2^A aplicando-se as Equações 4, 5 e 6 de acordo com a proposição descrita neste trabalho: $m_e = 10m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\varepsilon_R = 12,0$.

Comparando-se a Figura 23 com a Figura 11, observa-se a mudança na curvatura da BV, em decorrência de se trocar $m_h = 0,8$ (proposto por Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾) por $m_h = 0,1$ (a partir dos estudos aqui apresentados).

Aplicando os parâmetros estimados por Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾ ($m_e = 1,0m_0$, $m_h = 0,01m_0$ e $\varepsilon_R = 31,0$), os determinados neste trabalho ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$, $\varepsilon_R = 12,0$) e os determinados por Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾ ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$, $\varepsilon_R = 12,0$), teremos a Figura 24. Podemos observar que os dados experimentais (Tabela 6 e Figura 21) se ajustam à curva do MAME, a qual se estimou $m_h = 0,1$. O a_B determinado por Enright e Fitzmaurice⁽³³⁾ pela Equação 1 é de 0,8 nm. O a_B estimado para reproduzir o efeito de confinamento quântico das nanopartículas de TiO_2^A no presente trabalho, de acordo com a Equação 1, é de 6,4 nm. Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾ citam em seu trabalho que seu a_B é de 6,0 nm, mas este valor não é consistente com a Equação 1, como pode ser conferido^(81,82).

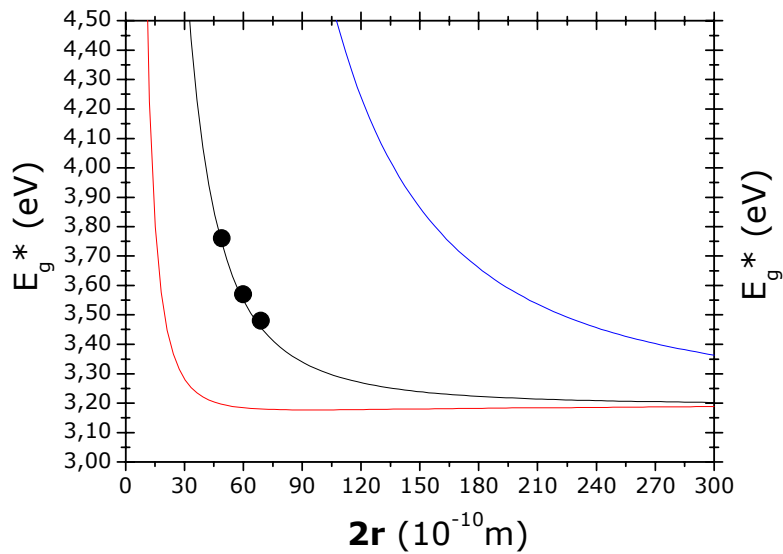


Figura 24. Aproximação analítica da dependência da E_g^* da BP pelo tamanho de cristalito ($2r$), $E_g^* = f(2r)$, para o TiO_2^A , de acordo com a legenda: ● Experimental (Tabela 6 e Figura 21); (—) Toyoda e Tsuboya⁽⁸¹⁾ ($m_e = 1,0m_0$, $m_h = 0,01m_0$ e $\varepsilon_R = 31,0$); (—) Determinado neste trabalho ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\varepsilon_R = 12,0$); (—) Enright e Fitzmaurice⁽⁸²⁾ ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$ e $\varepsilon_R = 12,0$).

A Tabela 7 exibe os valores do MCF relacionados ao MAME para as amostras PVG/xTiO₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL⁻¹, e os parâmetros determinados neste trabalho.

Tabela 7. MCF e MAME para as amostras PVG/xTiO₂ (x = 3, 5 e 7) solução 0,75 molL⁻¹, aplicando-se os parâmetros, $m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$, descrito neste trabalho.

experimental	MCF - $\delta E_g = f(d)$		MAME - $E_g^* = f(r)$	
Amostras	δE_g (cm ⁻¹)	d (nm)	E_g^* (eV)	$2r$ (nm)
PVG/7TiO ₂	148,0	6,9	3,48	6,9
PVG/5TiO ₂	149,0	6,0	3,57	6,0
PVG/3TiO ₂	152,0	4,9	3,76	4,9

A associação dos resultados experimentais Raman e DRS com o MCF e o MAME para as amostras PVG/xTiO₂ permitiu uma estimativa dos parâmetros m_h e ϵ_R , logo permitindo a determinação do raio de Bohr de 6,4 nm e a descrição da dependência do tamanho pelo efeito de confinamento quântico. Assim conclui-se que aplicabilidade do MAME constitui um método com boa aproximação para a estimativa do tamanho de cristalito de TiO₂^A obtido nos poros do PVG.

A Tabela 8 exibe todos os tamanhos de cristalito aplicando-se o MAME (Figura 24) a partir dos resultados experimentais da E_g^* da BP obtidos através dos espectros de DRS listados nas Figuras 13 e 21.

Tabela 8. E_g^* da BP experimental (Figuras 13 e 23) e $2r$ estimado pelo MAME ($m_e = 10,0m_0$, $m_h = 0,1m_0$, $\epsilon_R = 12,0$ e $a_B = 6,4\text{nm}$) para o sistema PVG/xTiO₂.

Amostra	Conc. (MolL ⁻¹)	E_g^* (eV)	$2r$ (nm)
TiO ₂ ^A	-	3,20	-
PVG/7TiO ₂	0,75	3,48	6,9
PVG/5TiO ₂	0,75	3,57	6,0
PVG/3TiO ₂	0,75	3,76	4,9
PVG/2TiO ₂	0,75	3,84	4,5
PVG/1TiO ₂	0,75	3,92	4,2
PVG/1TiO ₂	0,10	4,02	3,9
PVG/1TiO ₂	0,01	4,12	3,6

Todo o esforço em descrever e quantificar o fenômeno de confinamento quântico está diretamente relacionado à caracterização do tamanho de cristalito obtido no regime de espaço restrito ou regime nanométrico, propondo-se, assim, um embasamento que justifique o enquadramento do presente trabalho na área de **Nanociência**.

Conclui-se para o sistema PVG/xTiO₂, que de 3 a 5 CID de Ti(OnPr)₂(hex)₂ 0,75 - 1,0 molL⁻¹, no PVG, constitui um bom procedimento para obtenção de nanopartículas caroço ou casca de TiO₂^A, uma vez que o tamanho médio de cristalitos seria de até 6 nm, dado pelo Raman/MCF (Figura 18), DRS/MAME (Figura 24) e por TEM (Figura 16). Assim, foi obtido cristalitos de TiO₂^A dentro do regime de confinamento quântico, observado na região espectroscópica de energias de transições eletrônicas, éxcitons (Figura 24), e na região espectroscópica de energias de transições vibracionais, fônons (Figura 18). A difração de raios X não contribuiu para a caracterização do sistema, uma vez que o principal pico de difração do TiO₂^A está centrado em 25,2° (2θ), assim sofrendo influência do halo correspondente ao sistema não cristalino do PVG.

IV.3.2. SISTEMA NANOESTRUTURADO PVG/xCeO₂

Para o sistema PVG/xCeO₂ foram realizadas medidas DRS para as amostras CeO₂ comercial, PVG/xCeO₂ (x = 1, 2, 3 e 5) solução 0,75 molL⁻¹ e PVG/1CeO₂ solução 0,01 molL⁻¹ do precursor Ce(hex)₃, além da medida da amostra de PVG puro. As Figuras 25 e 26 ilustram, respectivamente, os espectros de DRS e a estimativa da energia da BP do óxido CeO₂ impregnado no PVG.

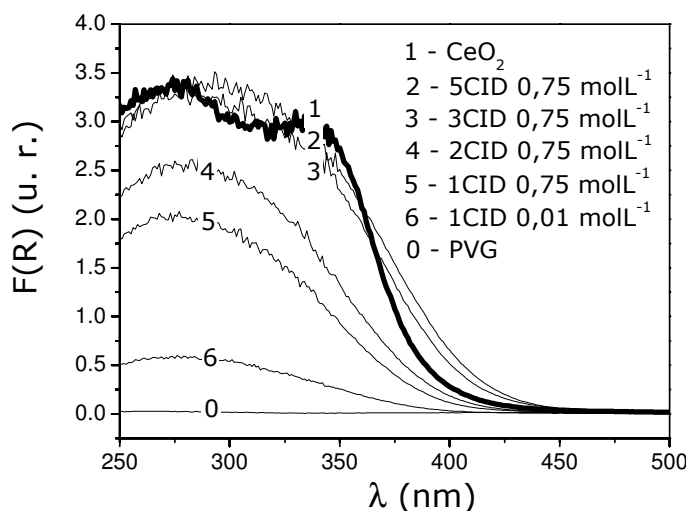


Figura 25. Espectros DRS das amostras PVG/xCeO₂ (x = 1, 2, 3 e 5) 0,75 molL⁻¹ e 0,01 molL⁻¹.

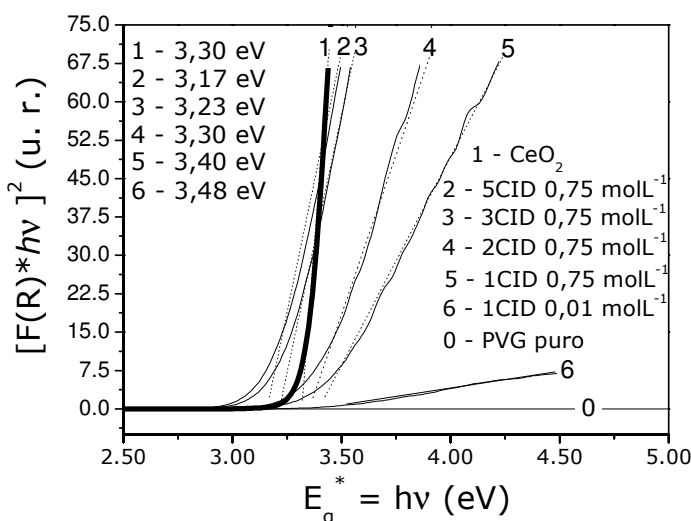


Figura 26. Estimativas das E_g^* da BP de acordo com a proposição de Karvaly e Hevesi⁽¹⁴²⁾ para o sistema PVG/xCeO₂ (x = 1, 2, 3 e 5) 0,75 molL⁻¹ e 0,01 molL⁻¹.

Os espectros DRS mostrados na Figura 25 demonstram que à medida que se aumenta o número de CID ocorre um deslocamento da borda de absorção para menores energias, descrito na literatura como *red shift*⁽⁸⁰⁾. Observou-se que o aumento da quantidade de CeO₂ impregnado no PVG intensifica a coloração amarela da peça até uma situação de saturação espectroscópica, ou seja, mesmo que a nanopartícula de CeO₂ cresça, não haveria *red shift* no espectro de DRS. A cor do CeO₂ estendido é branca e sua absorção está localizada em torno de 390 nm com a energia da BP igual a 3,15 eV.

Comparando-se os espectros de absorção e de emissão de materiais semicondutores estendidos, o efeito de deslocamento das bordas de absorção para altas energias, *blue shift*, devido ao efeito de confinamento quântico é conhecido e estabelecido teoricamente. Entretanto, para nanopartículas de CeO₂ é observado o *red shift* das bordas de absorção do espectro. Neste caso, o *red shift* é estudado como o resultado do efeito de polarização interfacial advindo do acoplamento das transições eletrônicas com os fônons de rede, conhecido como acoplamento elétron-fônon^(80,144).

Propõe-se que o coeficiente de acoplamento elétron-fônon aumenta com a diminuição do tamanho da partícula do semicondutor^(80,144). Em certos sistemas o acoplamento elétron-fônon pode ser forte suficiente para superar o confinamento espacial que determina a energia dos éxcitons, determinando ou modificando a massa efetiva dos portadores de carga e tipo de espalhamento dos portadores de carga pela cela unitária caracterizando o *red shift* da banda de absorção. O CeO₂ é um semicondutor com forte caráter de acoplamento elétron-fônon. Nanopartículas esféricas de CeO₂ podem constituir uma geometria com significativa dependência para o processo de relaxação elétron-fônon devido à existência de um amplo número de defeitos na estrutura destas nanopartículas. Portanto o fato de o CeO₂ ser um óxido não estequiométrico explica o *red shift* nas bordas de absorção do espectro de DRS para a amostra de CeO₂ estudada. Vale dizer que tais mecanismos ainda são frutos de estudos e ainda estão sendo elucidados^(80,144).

Tomando-se o espectro de DRS da Figura 25, observa-se que com o número de CID e a variação da concentração do precursor Ce(hex)₃, têm-se os deslocamentos devido ao efeito de confinamento quântico, indicando o aumento do tamanho de

cristalito em concordância com o ganho de massa cumulativo descrito na Figura 9. Resolvendo-se a Equação 3 para o $\text{CeO}_2^{(80)}$: $E_g^{\text{bulk}} = 3,15 \text{ eV}$; $\mu_{\text{eff}} = 0,42$; $\varepsilon_R = 21,2$, tem-se o gráfico de aproximação da E_g^* da BP como uma função do tamanho de cristalito, $E_g^* = f(2r)$, e fazendo a relação $E_g^* = h\nu = (1239 / \lambda(\text{nm}))(\text{eV})$, tem-se o recíproco $\lambda(\text{nm}) = f(2r)$ (Figura 27).

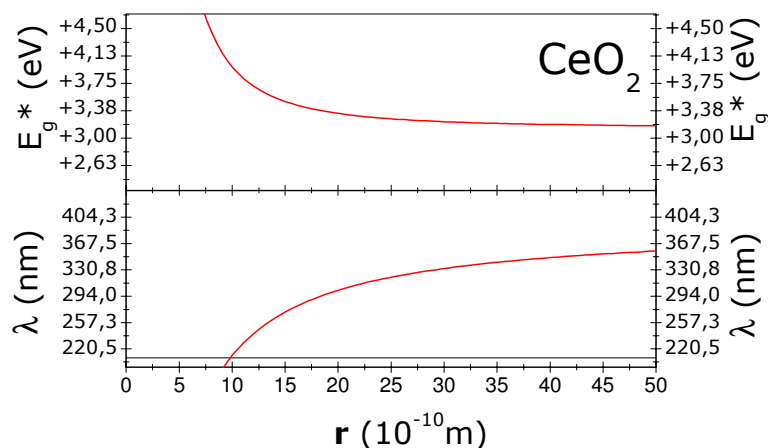


Figura 27. Aproximação analítica da dependência da E_g^* da BP e do comprimento de onda (λ) pelo raio do cristalito (r), $E_g^* = f(r)$ e $\lambda = f(r)$, para o CeO_2 , aplicando-se a Equação 3 e os parâmetros $E_g^{\text{bulk}} = 3,15 \text{ eV}$, $\mu_{\text{eff}} = 0,42$ e $\varepsilon_R = 21,2^{(80)}$.

Considerando a E_g^* da BP determinada pela função $[F(R) \cdot h\nu]^2 = f(h\nu)$, Figura 26, e o raio do cristalito, r , descrito pelo MAME (Figura 27), segue-se a Tabela 9.

Tabela 9. E_g^* (eV) e $2r$ (nm) estimado pelo MAME para o sistema PVG/x CeO_2 .

Amostra	Conc. (MolL^{-1})	E_g^* (eV)	λ (nm)	$2r$ (nm)
$\text{CeO}_2 \lim_{V \rightarrow \infty}$	-	3,15	393,3	-
PVG/5 CeO_2	0,75	3,17	390,8	9,8
PVG/3 CeO_2	0,75	3,23	383,6	6,0
PVG/2 CeO_2	0,75	3,30	375,4	4,4
PVG/1 CeO_2	0,75	3,40	364,4	3,4
PVG/1 CeO_2	0,01	3,48	356,0	3,0

Cristalitos inferiores a 1 μm são responsáveis pelo alargamento das linhas de difração de raios X, cuja largura a meia altura é utilizada para estimar o tamanho médio de cristalito (τ), a partir da equação de Scherrer dado pela Equação 11⁽¹⁴⁵⁾.

$$\tau = \frac{K\lambda}{(B_r - B) \cos \theta} \quad \text{eq. (11)}$$

onde B_r e B são a largura a meia-altura (em radianos) do pico de difração de maior intensidade da amostra e de um padrão [Si policristalino $B = 0,08^\circ$ (θ)], respectivamente. O parâmetro θ é o ângulo do máximo do pico de difração de maior intensidade e K é uma constante, cujo valor depende da forma do cristalito. Adotando como condição de contorno que os cristalitos são esféricos, temos $K = 0,9$. Os resultados obtidos para as amostras PVG/5CeO₂ e PVG/3CeO₂ estão apresentados na Figura 28. A medida foi realizada na janela de 40 a 55° (2θ), região onde não recebe influências do halo não cristalino do PVG.

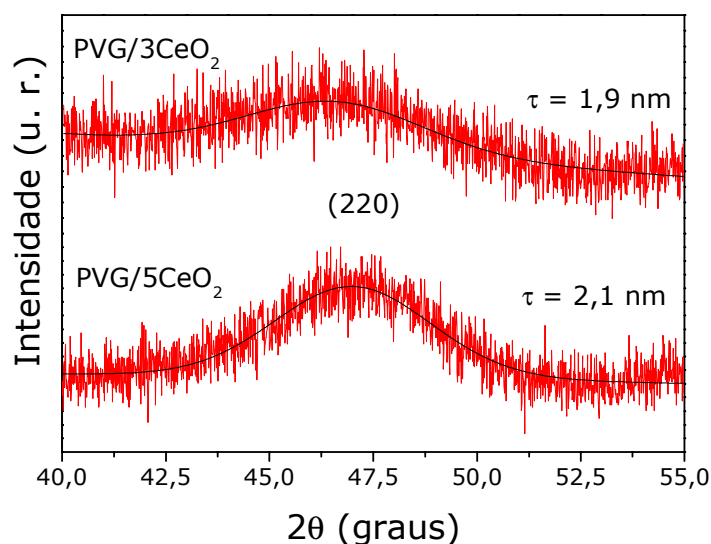


Figura 28. Difratograma de XRD das amostras PVG/3CeO₂ e PVG/5CeO₂, ambas 0,75 molL⁻¹, e os respectivos cálculos de tamanho de cristalito por Scherrer⁽¹⁴⁵⁾.

O MCF⁽⁸⁴⁾ (Apêndice C) descreve que o modo vibracional T_{2g} do CeO_2 no espectro Raman sofre um *red shift*^(64,87) com a diminuição do tamanho de cristalito. A aproximação da dependência do deslocamento da banda T_{2g} do CeO_2 pelo tamanho de cristalito é dada pela Equação 7, em que para o CeO_2 foi aplicada a função de dispersão de fônons da Equação 12⁽⁸⁷⁾.

$$\varpi(q) = \omega_0 - 32[1 - \cos(0.5411q/2)] \quad \text{eq.(12)}$$

O parâmetro q é expresso em unidades de π/a_L (a_L é a constante do retículo do CeO_2 , 0,35411/2), Γ_0 é a largura intrínseca da linha Raman ($31,5 \text{ cm}^{-1}$) e $\omega(q)$ é a função de dispersão de fônons, em que o parâmetro ω_0 é a banda T_{2g} do CeO_2 estendido sendo igual ao $\lim_{V \rightarrow \infty} T_{2g}(\text{CeO}_2) = 464,0 \text{ cm}^{-1}$. A função de dispersão de fônons da Equação 12 mostra que o ω_0 do CeO_2 subtrai, logo corroborando um *red shift*. O parâmetro $|C(0,q)|^2$ foi aproximado pela Equação 9⁽⁶⁴⁾. A integração da Equação 7 foi realizada sobre toda zona de Brillouin numericamente para cada tamanho de cristalito d .

A Figura 29 exhibe a modelagem dos deslocamentos da banda T_{2g} pela resolução numérica da integral da Equação 7 para cada tamanho de cristalito, d . A Figura 30 mostra a primeira derivada das respectivas bandas T_{2g} evidenciando o deslocamento, δT_{2g} , das derivadas = 0 (relacionado ao tamanho de cristalito, d , de CeO_2) e o coeficiente angular, b , da primeira derivada em torno de zero (relacionado com a largura meia altura da banda T_{2g}).

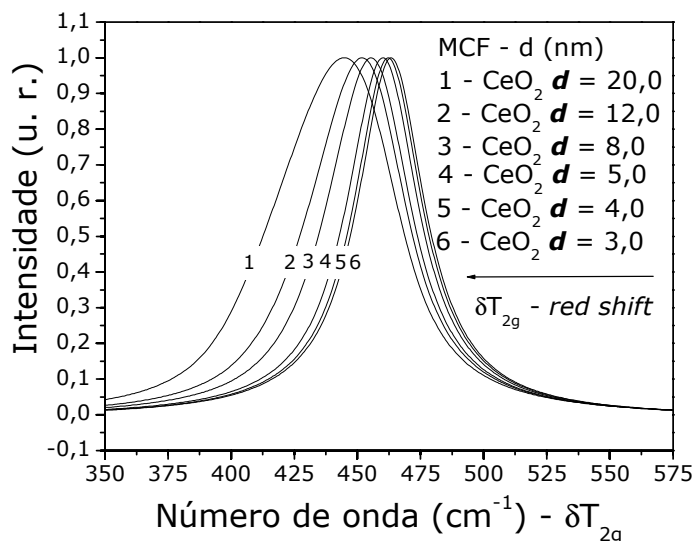


Figura 29. Modelagem dos deslocamentos δT_{2g} para o CeO_2 em diferentes tamanhos de cristalito, d , aplicando-se o MCF pela resolução numérica da integral da Equação 7.

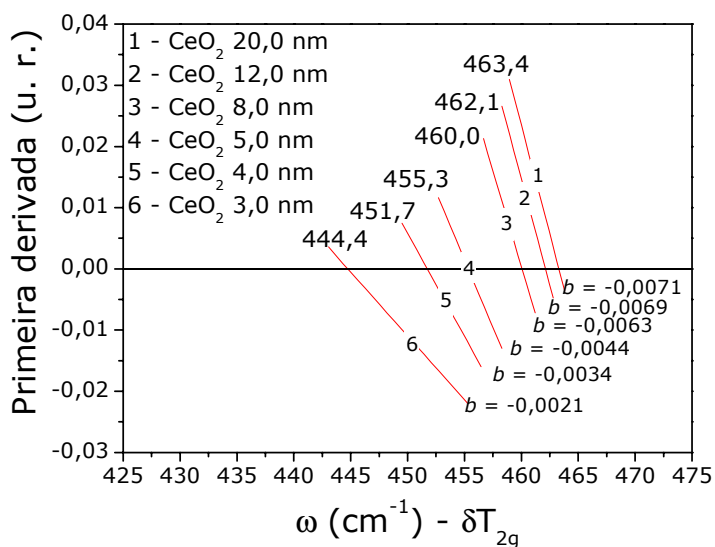


Figura 30. Primeira derivada das respectivas bandas T_{2g} do CeO_2 indicando os máximos dos deslocamentos δT_{2g} e os coeficientes angulares, b .

Pode-se observar na Figura 30 que à medida que o tamanho de cristalito diminui, [1 – CeO_2 $d = 20,0$ nm] até [6 – CeO_2 $d = 3,0$ nm], ocorre um deslocamento negativo da derivada igual à zero (de $464,0 \text{ cm}^{-1}$ para menores ω , *red shift*) e um aumento do coeficiente angular da derivada, devido ao alargamento da meia altura da banda com a

diminuição do tamanho de cristalito. A Figura 31 exibe a função do deslocamento da banda T_{2g} do CeO_2 pelo tamanho de cristalito d , $\delta T_{2g} = f(d)$.

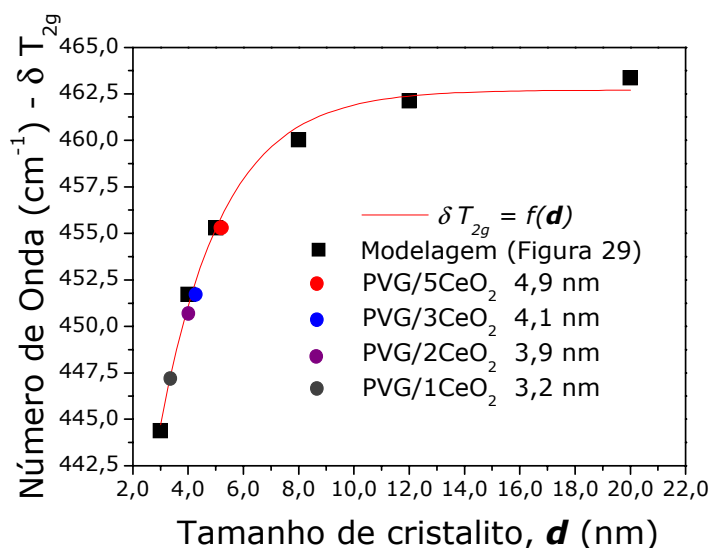


Figura 31. Função do deslocamento da banda T_{2g} do CeO_2 pelo tamanho de cristalito d , $\delta T_{2g} = f(d)$.

A Figura 32 mostra o resultado experimental obtido para as amostras PVG/ $x\text{CeO}_2$ ($x = 1, 2, 3$ e 5) solução $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ e seus respectivos deslocamentos, δT_{2g} .

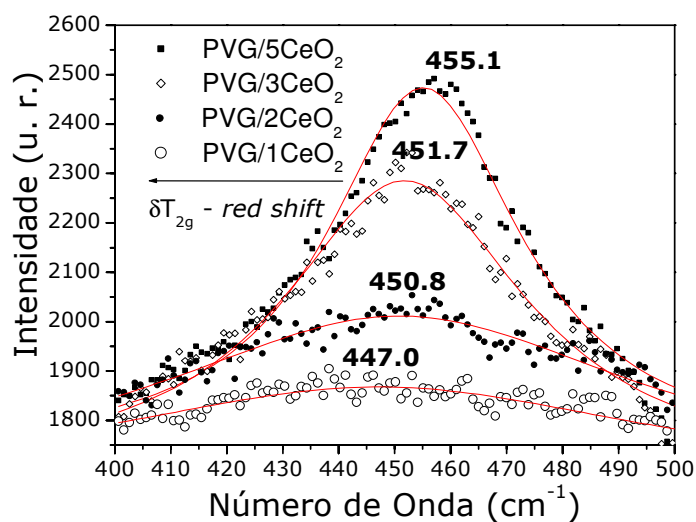


Figura 32. Espectro Raman experimental das amostras PVG/ $x\text{CeO}_2$ ($x = 1, 2, 3$ e 5), solução $0,75 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 33 exibe as respectivas primeira derivadas com o resultado para os máximos das bandas T_{2g} . Quando aplicamos o MCF para o CeO_2 descrito pela função $\delta T_{2g} = f(d)$ (Figura 31) e aos resultados experimentais da Figura 32 e 33 se obtêm os tamanhos de cristalitos descritos na Tabela 10.

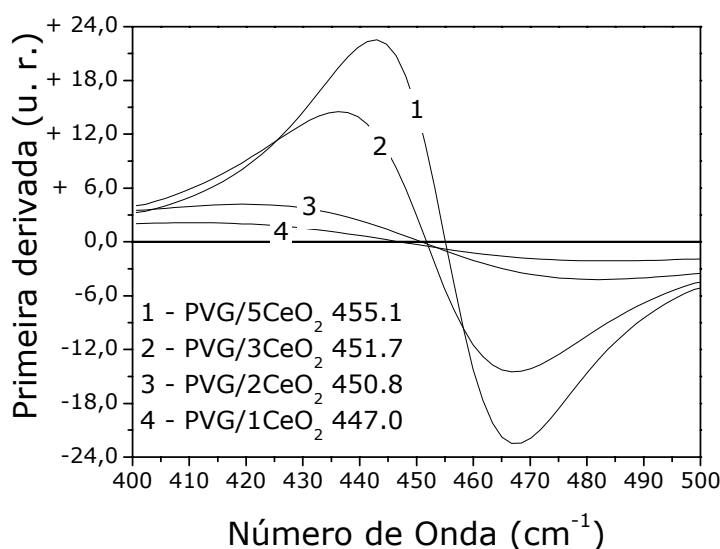


Figura 33. Primeiras derivadas com o resultado para os máximos dos δT_{2g} para o CeO_2 .

Tabela 10. Estimativa do tamanho de cristalito aplicando o MCF descrito da Figura 26.

amostras	$\delta T_{2g} = f(d)$ (cm^{-1})	d (nm)
PVG/5 CeO_2	455,1	4,9
PVG/3 CeO_2	451,7	4,1
PVG/2 CeO_2	450,8	3,9
PVG/1 CeO_2	447,0	3,2

A média de tamanho de cristalito obtida por TEM⁽⁶⁴⁾ e estimado por espectroscopia Raman e associado ao MCF esta em torno de 5,0 nm para amostras de PVG/5 CeO_2 0,75-1,0 mol L^{-1} do precursor $\text{Ce}(\text{hex})_3$ ⁽⁶⁴⁾, e como demonstrado, dentro do regime de confinamento quântico. Sobre XRD, não existe uma boa aproximação dada

pela Lei de Scherrer, $\tau = 2,1$ nm, para o tamanho de cristalito obtido para a amostra PVG/5CeO₂ 0,75 molL⁻¹, Figura 28.

IV.3.3. SISTEMA NANOESTRUTURADO PVG/xSnO₂

Para o sistema PVG/xSnO₂, inicialmente foram realizadas medidas de XRD para as amostras SnO₂ estendidas (SnO₂ Aldrich), PVG/xSnO₂ ($x = 1$ e 3, 0,75 molL⁻¹), PVG/1SnO₂ soluções 0,25, 0,1 e 0,01 molL⁻¹ (Figura 34).

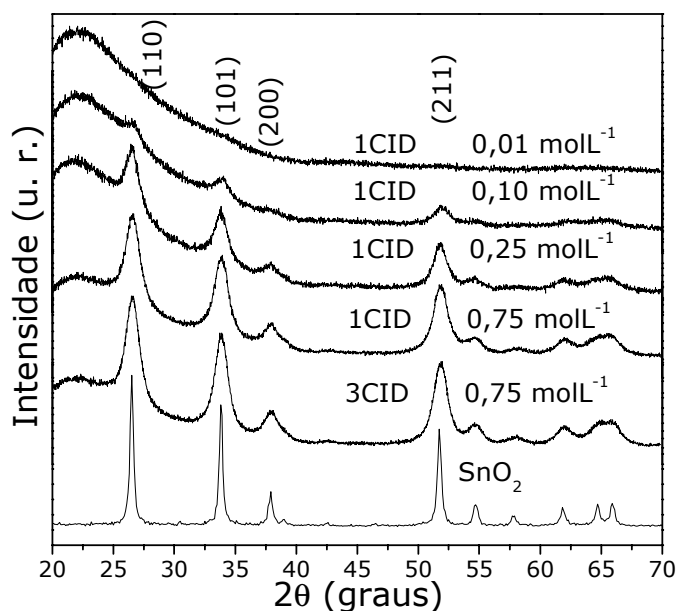


Figura 34. Difratogramas de XRD das amostras de SnO₂ Aldrich e sistema PVG/xSnO₂ ($x = 1$ e 3) com concentrações de 0,01, 0,10, 0,25 e 0,75 molL⁻¹.

A Figura 35 exibe o pico (211) tratado pela Equação 11, Lei de Scherrer⁽¹⁴⁵⁾, e a estimativa do tamanho médio de cristalito, τ .

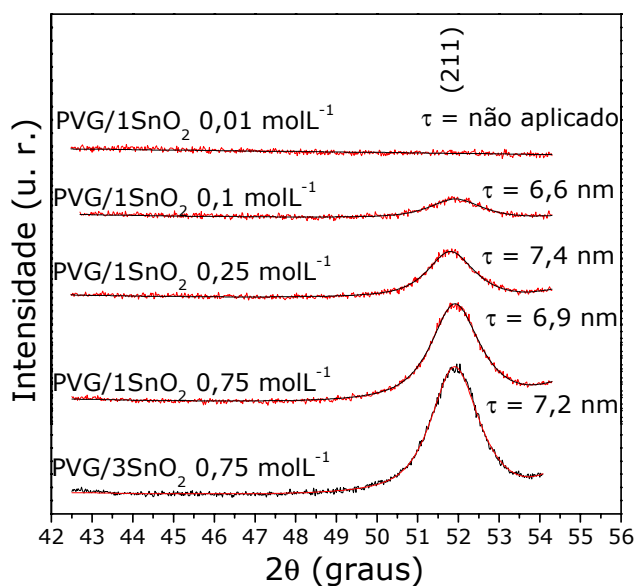


Figura 35. Pico em que foi aplicado a equação de Scherrer⁽¹⁴⁵⁾ e a estimativa do tamanho médio de cristalito, τ , para a Figura 34.

A Lei de Scherrer⁽¹⁴⁵⁾ foi aplicada ao pico de $52,0^\circ$ (2θ) referente ao plano cristalino (211). Pode-se observar pelas Figuras 34 e 35 que este não apresenta influência do halo referente ao sistema não cristalino do PVG. Obteve-se um tamanho médio de cristalito, τ , igual a 7,0 nm para todos os sistemas PVG/ x SnO₂. A Figura 36 exibe os espectros de DRS.

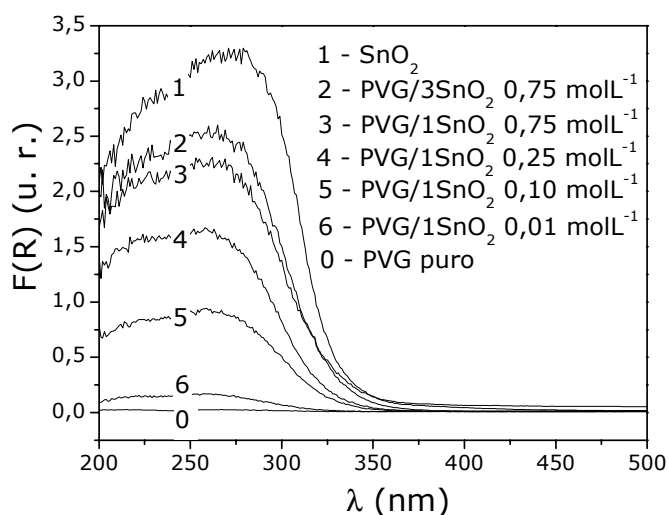


Figura 36. Espectros de DRS para as amostras de SnO₂ (Aldrich), PVG/ x SnO₂ ($x = 1$ e 3) $0,75 \text{ molL}^{-1}$ e PVG/1SnO₂ soluções $0,25$, $0,10$ e $0,01 \text{ molL}^{-1}$.

A Figura 37 ilustra a estimativa das energias da BP (E_g^*) de acordo com a proposição de Karvaly e Hevesi⁽¹⁴²⁾.

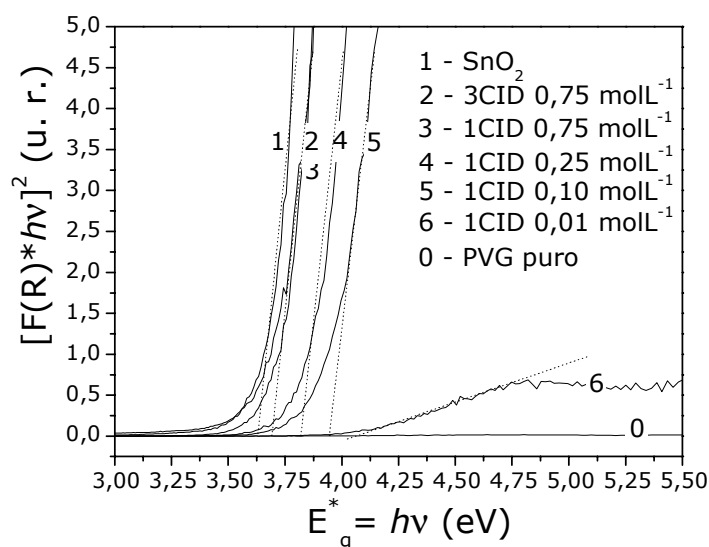


Figura 37. Estimativas das E_g^* da BP de acordo com a proposição de Karvaly e Hevesi⁽¹⁴²⁾ para as amostras SnO_2 (Aldrich), $\text{PVG}/x\text{SnO}_2$ ($x = 1$ e 3) $0,75 \text{ molL}^{-1}$ e $\text{PVG}/1\text{SnO}_2$ soluções $0,25$, $0,10$ e $0,01 \text{ molL}^{-1}$.

A partir dos espectros de DRS da Figura 36 podem-se observar os deslocamentos das bordas de absorção devido ao efeito de confinamento espacial. Através da curva de ganho de massa cumulativo (Figura 9) observou-se que o precursor $\text{Sn}(\text{hex})_2$ condiciona um maior ganho de massa em SnO_2 com a impregnação, em relação aos outros óxidos em estudo. Este efeito é evidenciado no espectro de DRS, pois se observa que o efeito de confinamento quântico ocorre para as amostras com 1 CID de $\text{Sn}(\text{hex})_2$ $0,25 \text{ molL}^{-1}$ ou de menor concentração. As soluções do precursor $\text{Sn}(\text{hex})_2$ mais concentradas e a aplicação de muitos CID aumentam o tamanho de cristalito para dimensões que não se observa o efeito de confinamento quântico para este sistema. As amostras de $\text{Sn}(\text{hex})_2$ de concentração $0,75 \text{ molL}^{-1}$, quando impregnadas no PVG, apresentam energia de borda de absorção bem próximo ao SnO_2 estendido.

Resolvendo-se a Equação 3 para o $\text{SnO}_2^{(146)}$ a partir dos parâmetros $E_g^{bulk} = 3,60$ eV, $\mu_{eff} = 0,275$ e $\varepsilon_R = 14$, tem-se o gráfico de aproximação da E_g^* da BP como uma função do tamanho de cristalito, $E_g^* = f(2r)$, Figura 38.

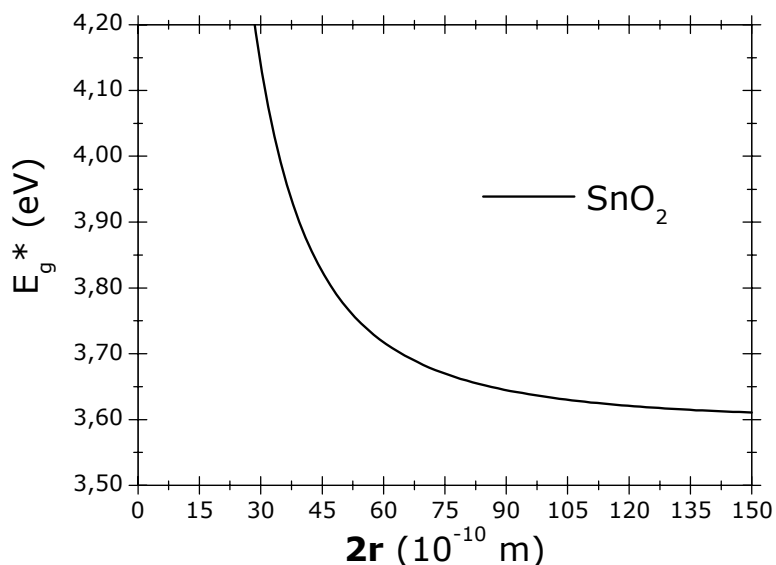


Figura 38. Aproximação analítica da dependência da E_g^* da BP pelo tamanho de cristalito $2r$, $E_g^* = f(2r)$, para o SnO_2 , aplicando-se a Equação 3 e os parâmetros $E_g^{bulk} = 3,60$ eV, $\mu_{eff} = 0,275$ e $\varepsilon_R = 14^{(146)}$.

As Figuras 39 e 40 apresentam as imagens TEM e a respectiva distribuição de tamanho para a amostra $\text{PVG}/1\text{SnO}_2$ $0,10 \text{ molL}^{-1}$ em diferentes aproximações. As nanopartículas de SnO_2 contadas em cada um das imagens das Figuras 39 e 40 e descritas nas respectivas distribuições estão contidas sobre a massa vítrea do PVG.

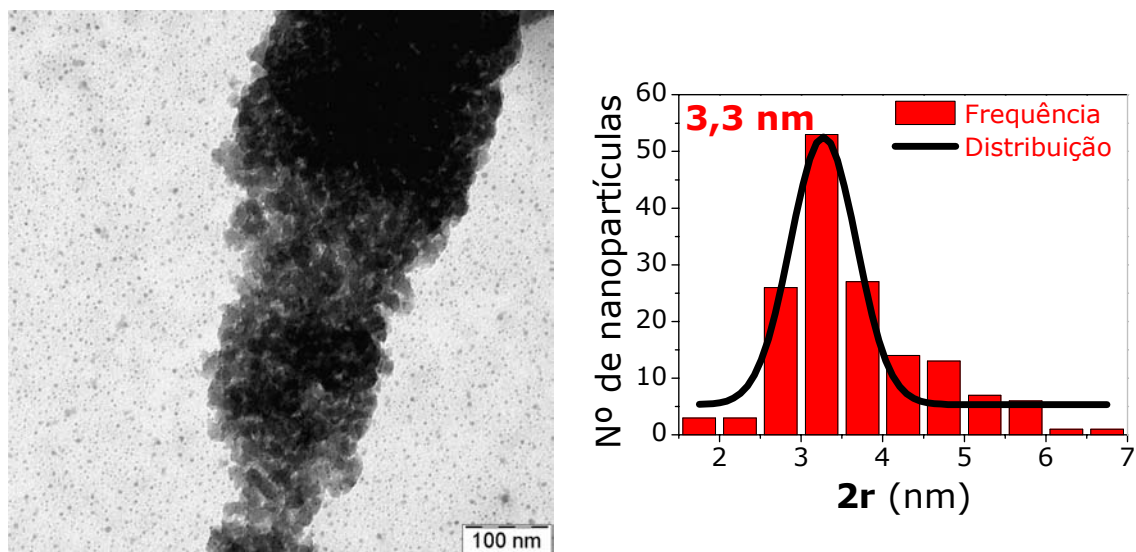


Figura 39. Imagem de campo claro TEM para a amostra PVG/1SnO₂ 0,10 molL⁻¹ com aproximação de 100 nm e a respectiva distribuição de tamanho.

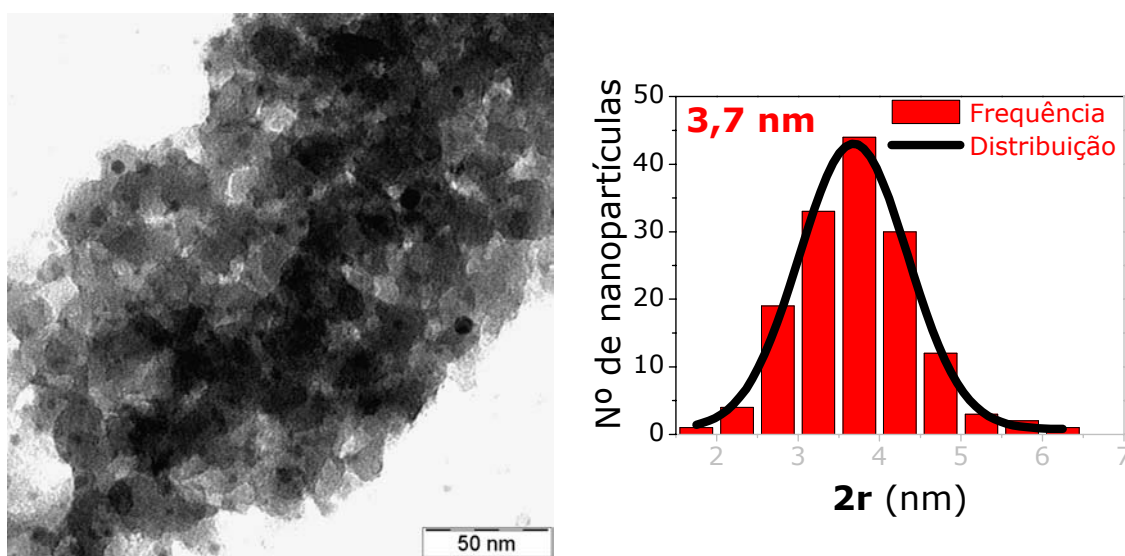


Figura 40. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/1SnO₂ 0,10 molL⁻¹ com aproximação de 50 nm e as respectiva distribuição de tamanho.

A Figura 41 exibe a imagem de campo claro com a distribuição de tamanho e sua respectiva imagem de campo escuro em energia (25 eV) por TEM para a amostra PVG/1SnO₂ 0,25 molL⁻¹ confirmando a cristalinidade das nanopartículas de SnO₂ em concordância com o XRD.

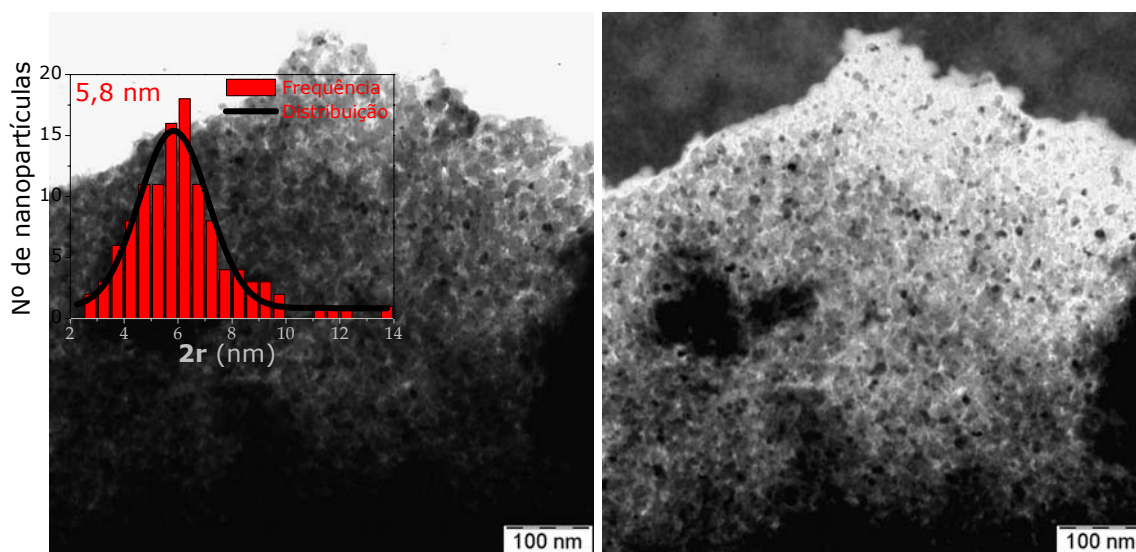


Figura 41. Imagem, de campo claro e a respectiva imagem de campo escuro em energia (25 eV), TEM para amostra PVG/1SnO₂ 0,25 molL⁻¹ com aproximação dada em 100 nm.

A Tabela 11 apresenta os valores estimados pelo MAME, Equação 3 e Figura 38, e o tamanho de cristalito por XRD, aplicando-se a Lei de Scherrer (Figura 35) para o sistema PVG/xSnO₂.

Tabela 11. E_g^* (eV), $2r$ (nm) estimado pelo MAME, τ (nm) estimado Lei de Scherrer e TEM (nm) para o sistema PVG/xSnO₂.

Amostra	Conc. (molL ⁻¹)	E_g^* (eV)	λ (nm)	$2r$ (nm)	τ (nm)	TEM (nm)
SnO ₂ $\lim_{V \rightarrow \infty} 2r$	-	3,60	344,1	-	-	-
PVG/3SnO ₂	0,75	3,70	355,1	6,4	7,2	-
PVG/1SnO ₂	0,75	3,70	355,1	6,4	6,9	-
PVG/1SnO ₂	0,25	3,87	320,1	4,6	7,4	5,8
PVG/1SnO ₂	0,10	3,92	316,0	3,8	6,6	3,5
PVG/1SnO ₂	0,01	4,00	309,7	3,2	-	-

Observa-se pela Tabela 11 a diferença entre o tamanho de cristalito obtido pelo MAME e pela aplicação da Lei de Scherrer, em que este apresenta valores bem superiores àquele.

A aplicação do MAME oferece um bom resultado para a determinação do tamanho dos cristalitos de SnO_2 impregnado no PVG. A média de tamanho de cristalito encontrado para as imagens TEM das amostras PVG/ 1SnO_2 $0,10 \text{ molL}^{-1}$ e PVG/ 1SnO_2 $0,25 \text{ molL}^{-1}$ é de 3,5 e 5,8 nm (Figuras 39, 40 e 41), respectivamente, estando de acordo com as energias da BP e a associação com a função $E_g^* = f(r)$, Tabela 11. A Figura 42 exhibe a relação entre a banda proibida e a concentração do precursor para as amostras PVG/ $x\text{SnO}_2$ ($x = 1$ e 3) $0,01$, $0,10$, $0,25$ e $0,75 \text{ molL}^{-1}$ e a Figura 43 o tamanho de cristalito pelo MAME e TEM para o $\text{SnO}_2^{(146)}$.

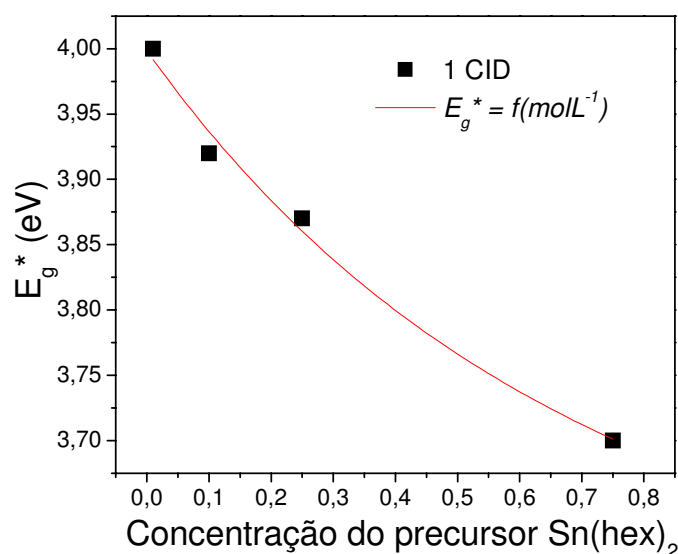


Figura 42. Relação entre a banda proibida e a concentração do precursor para as amostras PVG/ $x\text{SnO}_2$ ($x = 1$) $0,01 \text{ molL}^{-1}$, $0,10 \text{ molL}^{-1}$, $0,25 \text{ molL}^{-1}$ e $0,75 \text{ molL}^{-1}$.

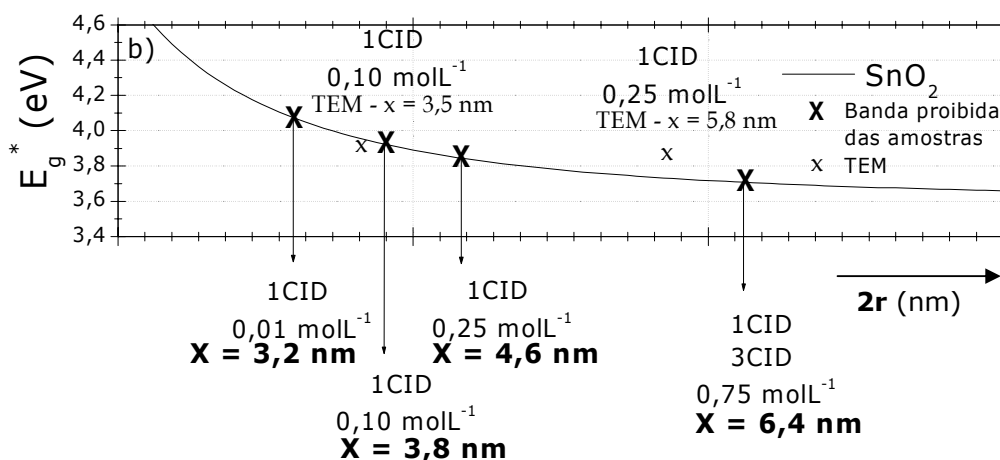


Figura 43. Tamanho de cristalito dado pelo Modelo da Aproximação da Massa Efetiva para o SnO_2 ⁽¹⁴⁶⁾ e dado por TEM.

O SnO_2 apresenta um a_B aproximadamente $2,7 \text{ nm}^{(146)}$, portanto as partículas obtidas neste trabalho estão abaixo do raio de Bohr e sofrendo o fenômeno de tamanho de cristalito ou confinamento quântico^(78,79). A partir destes resultados, pode-se sugerir que o sistema $\text{PVG}/1\text{SnO}_2$ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ constituirá um caroço de aproximadamente $5,0 \text{ nm}$ apto a ser encapsulado por outros óxidos para a obtenção das NCC.

IV.4. SISTEMAS NANOESTRUTURADOS NCC

Realizado o estudo das nanopartículas isoladas, $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$, $\text{PVG}/x\text{CeO}_2$ e $\text{PVG}/x\text{SnO}_2$, partiu-se para a obtenção dos sistemas nanoestruturados, NCC. A obtenção das NCC seguiu o protocolo descrito na Parte Experimental (Tópico III.2.3).

IV.4.1. OBTENÇÃO DAS NCC: $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$

Baseado nos resultados preliminares para as nanopartículas dos óxidos obtidos isoladamente, iniciou-se a alternância dos precursores metalorgânicos para obtenção

das NCC binárias. A Figura 44 evidencia o ganho cumulativo de massa e a Figura 45 o XRD para a amostra PVG/3TiO₂@3CeO₂, solução dos precursores 0,75 molL⁻¹.

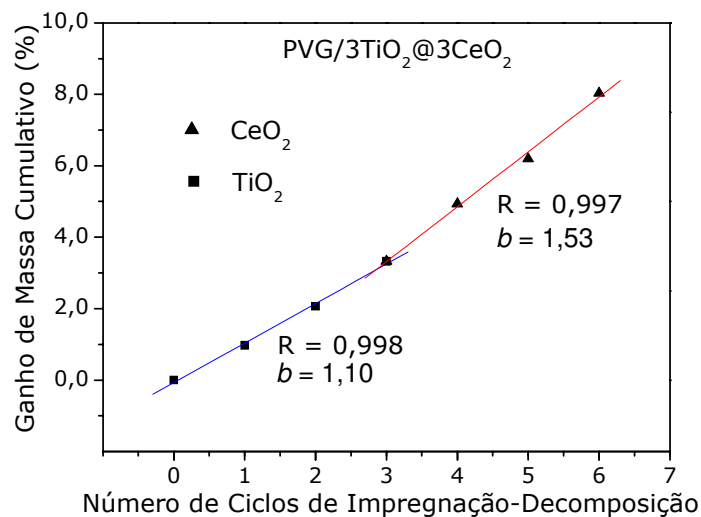


Figura 44. Ganho cumulativo de massa em função dos CID para a amostra PVG/3TiO₂@3CeO₂ (0,75 molL⁻¹).

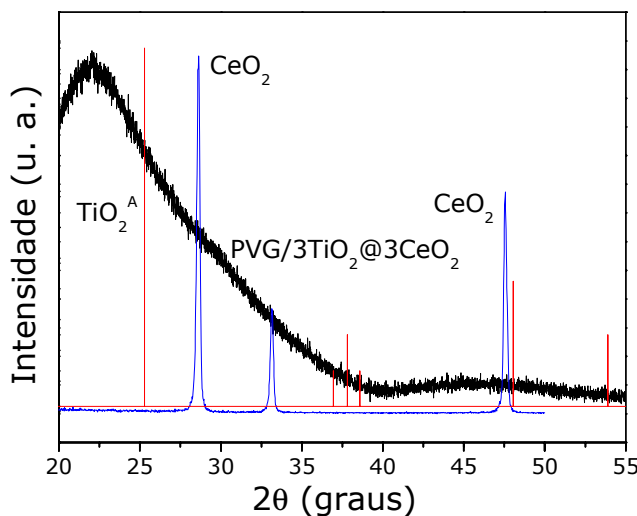


Figura 45. Difratogramas de XRD para a amostra PVG/3TiO₂@3CeO₂ (0,75 molL⁻¹), TiO₂^A e CeO₂ padrão.

O menor coeficiente angular 1,10 para o ganho de massa cumulativo com a impregnação do TiO₂ respeita a tendência do precursor de Ti em produzir menor massa do que o CeO₂ (coeficiente angular 1,53). Aqui podemos observar uma consequência

dos CID sobre a síntese da NCC, pois a mudança da inclinação da reta de ganho de massa cumulativo na Figura 44 após a alternância do precursor $\text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2$ para $\text{Ce}(\text{hex})_3$, e a manutenção do ganho de massa de CeO_2 fornece indícios da síntese das NCC.

O baixo ganho de massa cumulativo reflete no XRD o qual não exibe picos associados às fases cristalinas de TiO_2^A e CeO_2 , Figura 45. A Figura 46 exibe os DRS das amostras $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ ($y = 1, 2$ e 3), $\text{PVG}/x\text{CeO}_2$ ($x = 5, 3, 2$ e 1) e $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 1, 2$ e 3), ambas concentrações de $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se que o sistema $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ sofreu um *red shift* em função dos CID de CeO_2 . A Figura 47 e a Tabela 12 exibem a estimativa da E_g^* das amostras $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ ($y = 1, 2$ e 3), $\text{PVG}/3\text{TiO}_2$ e $\text{PVG}/x\text{CeO}_2$ ($x = 3$ e 5).

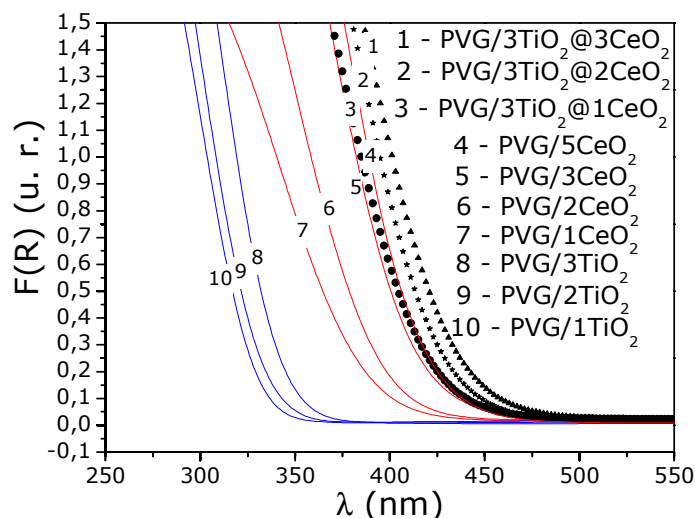


Figura 46. Espectros de DRS das amostras: (1) $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@3\text{CeO}_2$, (2) $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@2\text{CeO}_2$, (3) $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@1\text{CeO}_2$ e dos sistemas $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 1, 2$ e 3) e $\text{PVG}/x\text{CeO}_2$ ($x = 1, 2, 3$ e 5), ambas $0,75 \text{ mol L}^{-1}$.

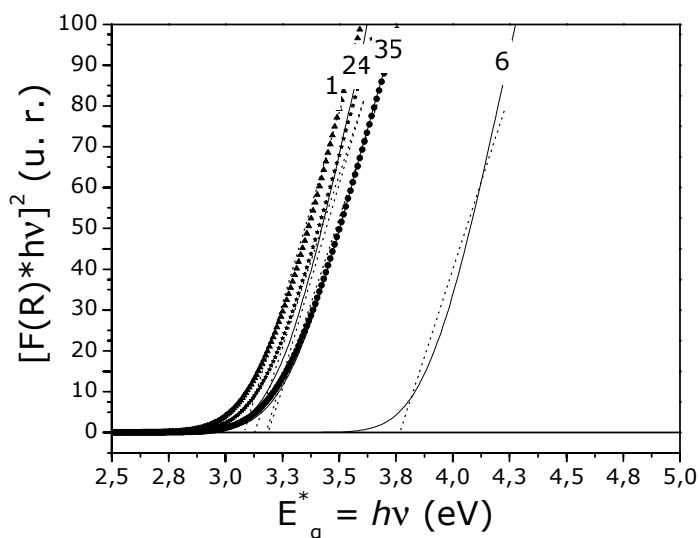


Figura 47. Estimativa das energias das BP das amostras PVG/3TiO₂@yCeO₂ (y = 1, 2 e 3), PVG/3TiO₂ e PVG/xCeO₂ (x = 3 e 5), 0,75 molL⁻¹.

Tabela 12. BP: PVG/3TiO₂@yCeO₂ (y = 1, 2 e 3), PVG/3TiO₂ e PVG/xCeO₂ (x = 3 e 5).

Amostras	Conc. (molL ⁻¹)	medida	E_g^* (eV)
PVG/3TiO ₂ @3CeO ₂	0,75	1	3,10
PVG/3TiO ₂ @2CeO ₂	0,75	2	3,14
PVG/3TiO ₂ @1CeO ₂	0,75	3	3,24
PVG/5CeO ₂	0,75	4	3,17
PVG/3CeO ₂	0,75	5	3,23
PVG/3TiO ₂	0,75	6	3,76

A estimativa das energias das BP fornece o resultado de que a amostra PVG@3CeO₂ e a amostra PVG/3TiO₂@1CeO₂ possuem energias muito próximas. Para os sistemas PVG/5CeO₂ e PVG/3TiO₂@2CeO₂ observa-se a mesma aproximação das energias das BP (Tabela 12). Considerando o efeito de confinamento quântico tem-se a aproximação da energia da BP como função do tamanho da partícula estudada, $E_g^* = f(2r)$, dado pela Equação 3.

Embasado por essa teoria e considerando o comportamento do sistema PVG/CeO₂ em sofrer *red shift* com o aumento do tamanho, pode-se sugerir que as referidas amostras possuem tamanho aproximado e o sistema PVG/3TiO₂@1CeO₂ se comportaria como PVG@3CeO₂, notando-se o respeito aos ganhos de massa e os respectivos CID. Na mesma linha observa-se que o sistema PVG/3TiO₂@2CeO₂, energia da BP de 3,14 eV, comporta-se aproximadamente ao sistema PVG/5CeO₂, energia da BP de 3,17 eV, e que o sistema PVG/3TiO₂@3CeO₂ comporta-se como se tivesse tamanho maior que o sistema PVG/5CeO₂, podendo-se sugerir um comportamento que deve ser muito próximo ao que seria o sistema PVG/6CeO₂.

As imagens TEM das Figuras 48, 49 e 50 mostram que o tamanho médio de cristalitos para a amostra PVG/3TiO₂@3CeO₂, estão em torno de 6,75 nm.

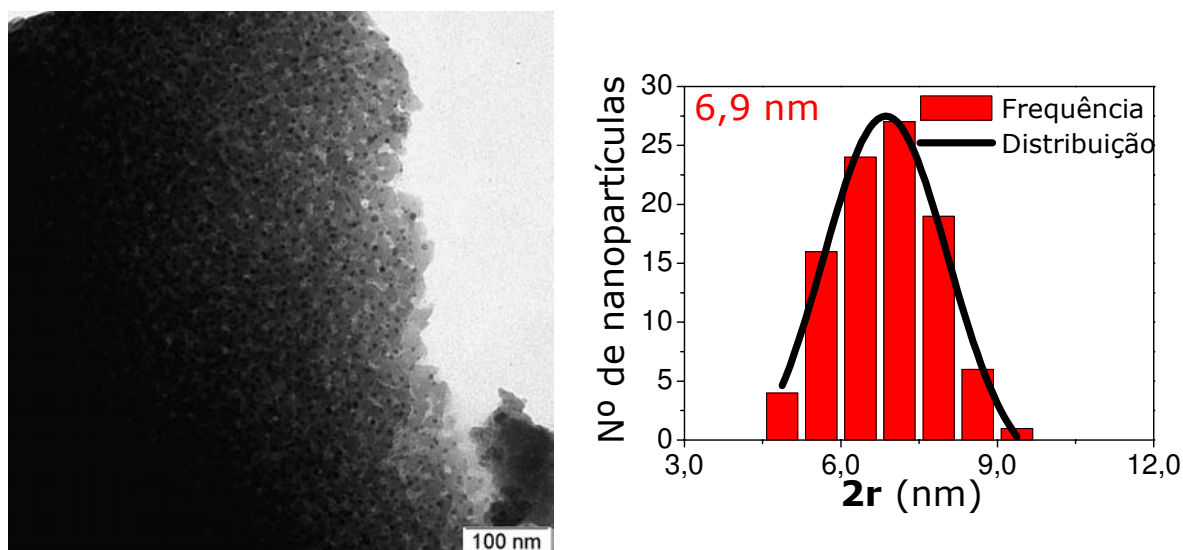


Figura 48. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/3TiO₂@3CeO₂ e a respectiva distribuição de tamanho.

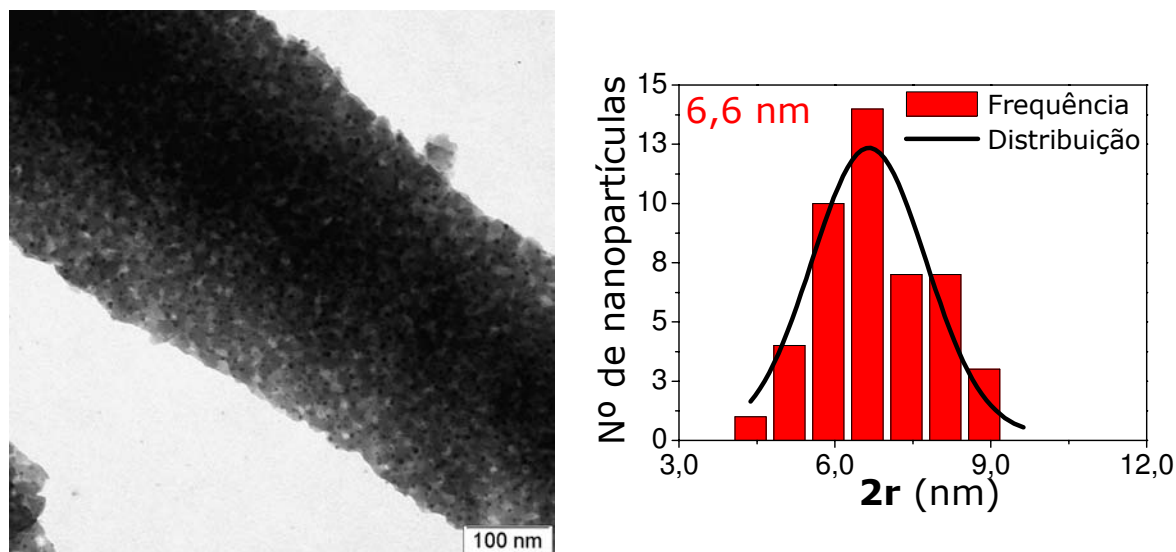


Figura 49. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/3TiO₂@3CeO₂ e a respectiva distribuição de tamanho.

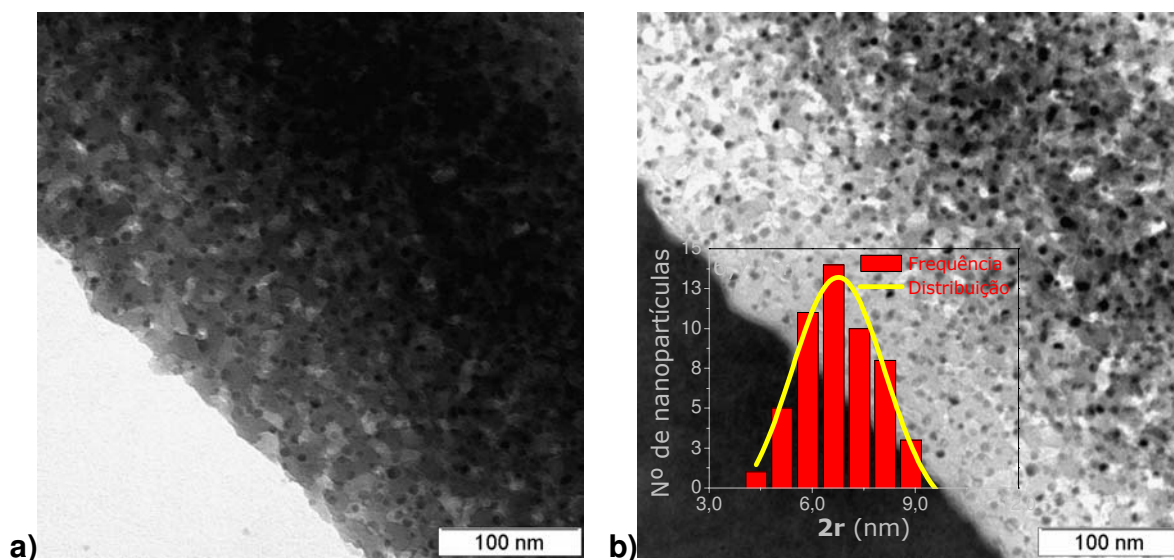


Figura 50. a) Imagem, de campo claro e **a b)** imagem de campo escuro em energia (25 eV), TEM para amostra PVG/3TiO₂@3CeO₂ e a respectiva distribuição de tamanho.

A NCC PVG/3TiO₂@3CeO₂ possui um caroço PVG/3TiO₂ de até 4,7 nm dada pela Figura 17. e uma casca @3CeO₂ (PVG/3CeO₂ constitui 4,12 nm, Tabela 10) formando um tamanho de partícula total para a NCC PVG/3TiO₂@3CeO₂ de 6,9 nm.

Conclui-se que a casca de CeO_2 foi inserida pelos 3 CID do precursor de cério nucleando sobre o caroço $\text{PVG}/3\text{TiO}_2$ e formando a NCC $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@3\text{CeO}_2$ de 6,9 nm. Portanto, os resultados são consistentes com a obtenção da NCC $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@3\text{CeO}_2$.

IV.4.2. OBTENÇÃO DAS NCC: $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$

Sobre o sistema $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$, representado pela amostra $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$, a Figura 51 ilustra o ganho de massa cumulativo e a Figura 52 o XRD. No XRD observa-se a ocorrência de picos associados ao CeO_2 . O cálculo do tamanho de cristalito pela Lei de Scherrer, no pico de indexação (220), indica um τ igual a 2,1 nm.

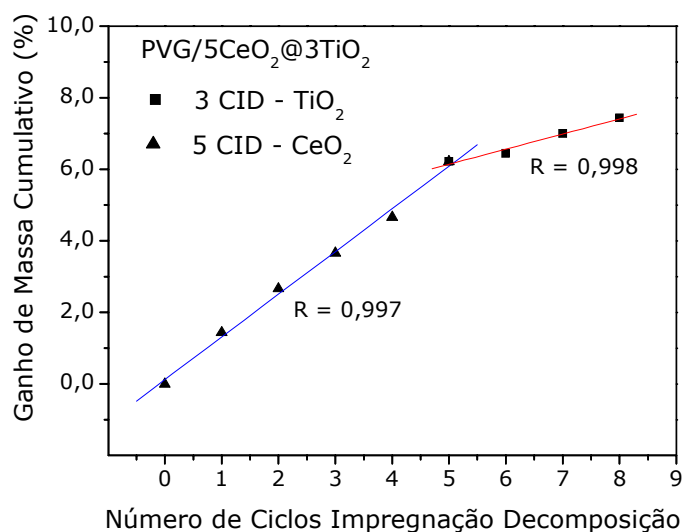


Figura 51. Porcentagem de ganho de massa cumulativo em função do número de CID para a amostra $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$ ($0,75 \text{ molL}^{-1}$).

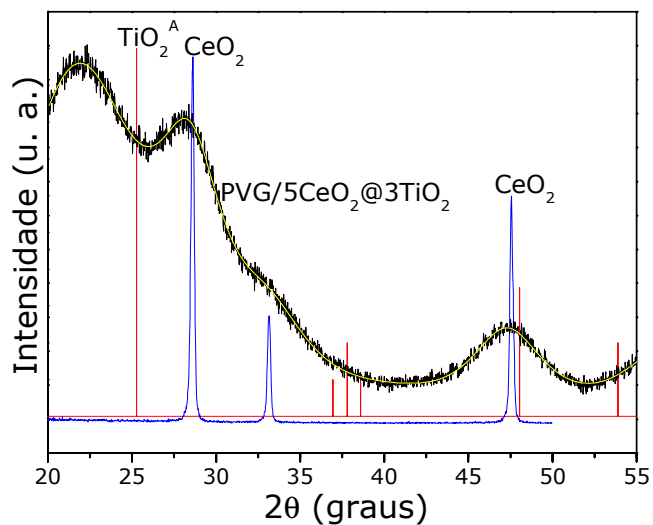


Figura 52. Difrátogramas de XRD para a amostra $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$, TiO_2^A e CeO_2 padrão.

Na Figura 53 tem-se as medidas de DRS para a amostra $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$ e, para efeito de comparação, da amostra $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@3\text{CeO}_2$ e dos sistemas $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 1, 2$ e 3) e $\text{PVG}/x\text{CeO}_2$ ($x = 1, 2, 3$ e 5).

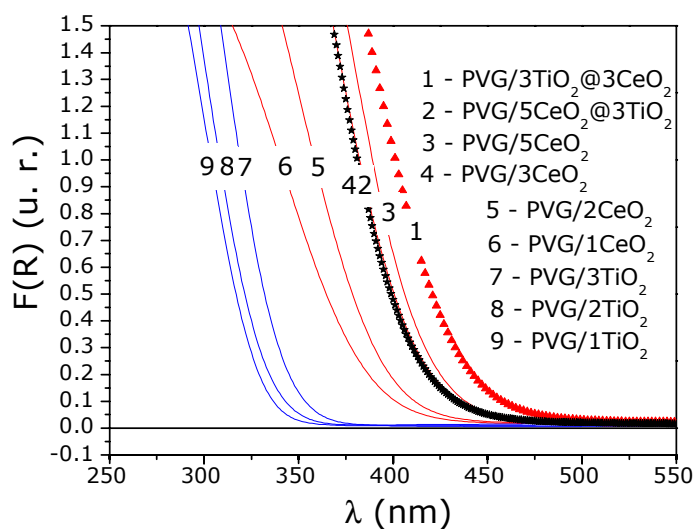


Figura 53. Espectros de DRS das amostras: (1) $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@3\text{CeO}_2$, (2) $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$ e dos sistemas $\text{PVG}/x\text{TiO}_2$ ($x = 1, 2$ e 3) e $\text{PVG}/x\text{CeO}_2$ ($x = 1, 2, 3$ e 5), ambas $0,75 \text{ molL}^{-1}$.

A Figura 54 exibe a estimativa das energias das BP para as amostras PVG/3TiO₂@3CeO₂, PVG/5CeO₂@3TiO₂, PVG/xCeO₂ (x = 5 e 3) e PVG/3TiO₂.

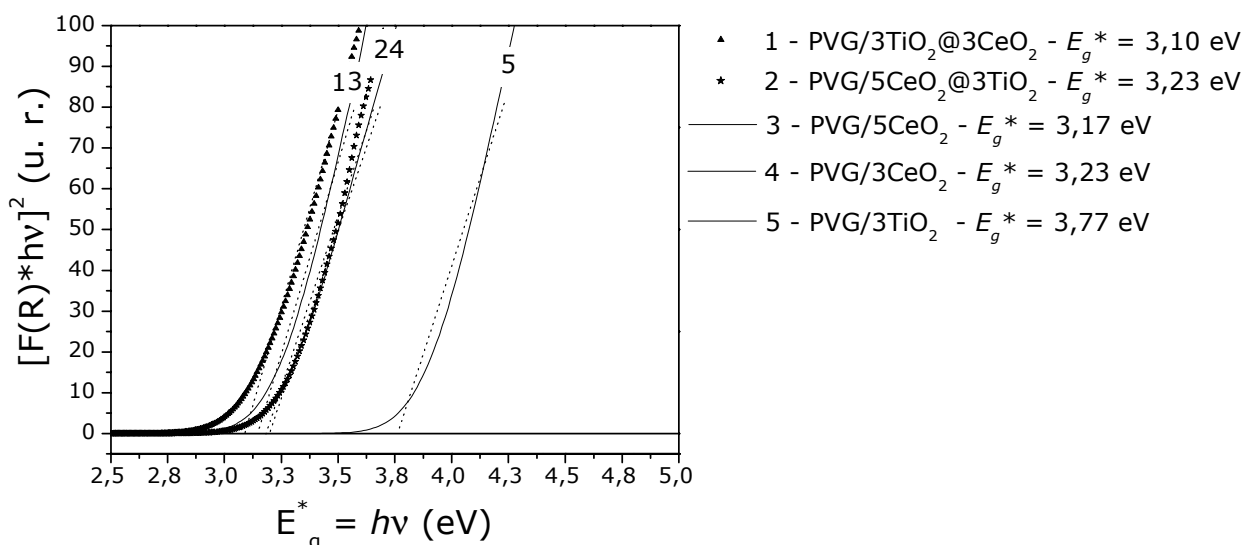


Figura 54. Estimativa das energias das BP das amostras PVG/3TiO₂@3CeO₂, PVG/5CeO₂@3TiO₂, PVG/xCeO₂ (x = 5 e 3) e PVG/3TiO₂, 0,75 molL⁻¹.

Observa-se pelas Figuras 53 e 54 que o sistema PVG/5CeO₂@3TiO₂ constituiu uma borda de absorção em torno 3,23 eV. Este resultado é uma evidência qualitativa do encapsamento e a formação de NCC PVG/5CeO₂@3TiO₂, pois, se as nanopartículas PVG/5CeO₂ não estivessem sido recobertas ver-se-ia uma borda de absorção correspondendo a PVG/5CeO₂ em torno de 3,17 eV (Tabela 9).

A aproximação do éxciton para o Hamiltoniano do átomo de hidrogênio ($\hat{H}\psi(x,t) = E_g^*\psi(x,t)$) fornece o resultado de que o menor autovalor obtido correspondente à energia do primeiro estado eletrônico excitado ou o primeiro éxciton do sistema^(78,79), o qual é observado na borda de absorção dos espectros coletados para as amostras⁽¹⁴²⁾. Assim, pode-se propor, qualitativamente, a partir dos resultados de espectroscopia eletrônica de refletância difusa e pelos dados do MAME a formação das NCC dos sistemas PVG/TiO₂@CeO₂ e PVG/CeO₂@TiO₂. As Figuras 55 e 56 ilustram as imagens TEM para a amostra PVG/5CeO₂@3TiO₂.

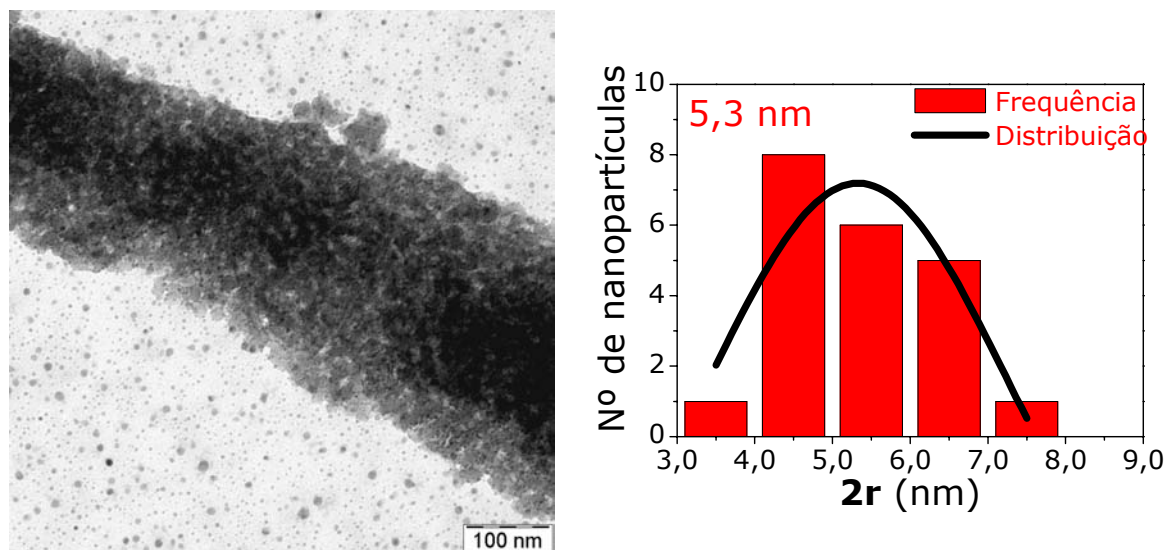


Figura 55. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/5CeO₂@3TiO₂ com aproximação de 100 nm e sua respectiva distribuição de tamanho.

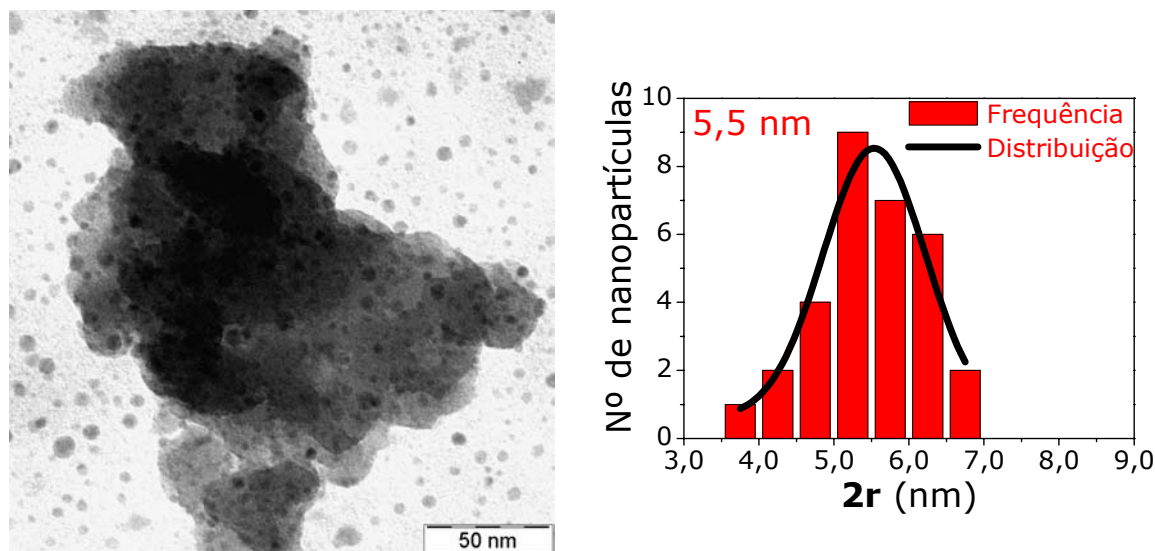


Figura 56. Imagem de campo claro TEM para amostra PVG/5CeO₂@3TiO₂ com aproximação de 50 nm e sua respectiva distribuição de tamanho.

Analisando as imagens TEM mostradas nas Figuras 55 e 56, obteve-se um tamanho de cristalito médio de 5,4 nm, a qual está associada uma energia da BP de 3,23 eV (Figura 54). Este valor para a NCC PVG/5CeO₂@3TiO₂ é próximo ao obtido

para o sistema PVG/3CeO₂ (Tabela 9), o qual através do MAME fornece um tamanho médio de cristalito próximo de 6,0 nm.

IV.5. ESTUDO DO ESPALHAMENTO RAMAN DOS SISTEMAS PVG/xCeO₂@yTiO₂ PVG/xTiO₂@yCeO₂

Tem sido demonstrado que o espalhamento Raman pode ser empregado como uma técnica simples, rápida e eficaz para avaliar o tamanho de cristalitos nanométricos. O fenômeno de confinamento quântico nos níveis vibracionais da estrutura eletrônica de sólidos tem sido descritos pelo Modelo do Confinamento de Fônons (MCF), o qual foi introduzido por Richter e colaboradores⁽⁸⁴⁾ e está descrito no Apêndice C. O óxido TiO₂^A exibe *blue-shift* de certos modos vibracionais ativos no espectro Raman com a redução do tamanho do cristalito enquanto o óxido CeO₂ exibe *red-shift*.

Antes de discutir os espectros Raman dos nanocristais dos óxidos de CeO₂ e TiO₂^A impregnados na matriz PVG, deve-se revisar as propriedades vibracionais destes óxidos no seu estado estendido.

O CeO₂ possui estrutura fluorita, pertencendo ao grupo espacial Fm3m, possuindo apenas um modo vibracional

ativo no espectro infravermelho (T_{1u}) e um modo vibracional simétrico ativo no espectro Raman (T_{2g}), o qual ocorre em 464 cm⁻¹ para o CeO₂ estendido⁽¹⁴⁷⁾.

O TiO₂ apresenta-se nas estruturas brucita, anatásio e rutilo, pertencentes ao sistema cristalino tetragonal e ao grupo pontual D_{4h}. Uma análise por teoria de grupo evidencia que a estrutura anatásio apresenta os modos vibracionais $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ enquanto que a estrutura rutilo os modos vibracionais $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$, ativos no Raman, respectivamente⁽⁸⁸⁾. Os espectros do óxido de titânio anatásio (TiO₂^A) e do óxido de titânio rutilo (TiO₂^R) são distintos, portanto, o espectro Raman pode distinguir ambas as estruturas. Mazali e colaboradores⁽⁶¹⁾ descrevem que a matriz PVG não afeta as bandas E_g do TiO₂^A estendido (144 cm⁻¹) e T_{2g} do CeO₂ estendido (464 cm⁻¹), as quais são os alvos de estudo constituindo as bandas sonda do estudo. A Figura 57 exibe os espectros Raman de uma amostra de TiO₂^A, CeO₂ comercial e PVG.

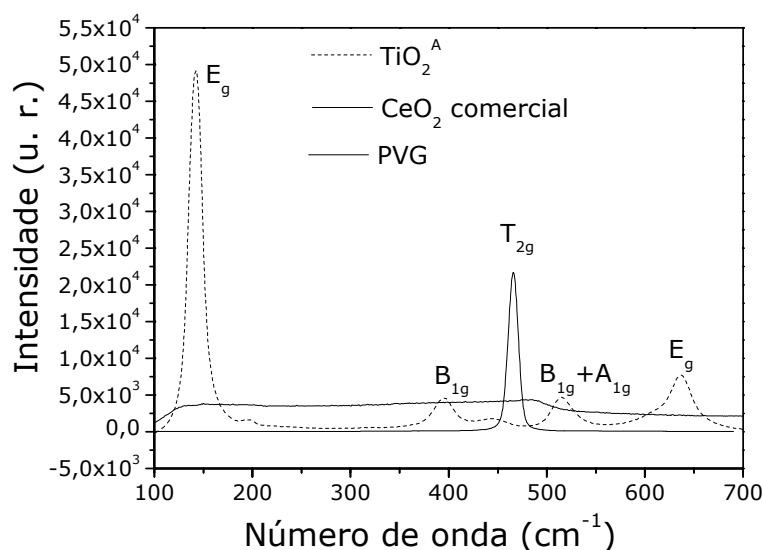


Figura 57. Espectros Raman das amostras de TiO_2^A , CeO_2 comercial e PVG.

O experimento consistindo na síntese das amostras seguido da caracterização Raman foi concebido considerando que os óxidos TiO_2^A e CeO_2 possuem frequências dos seus modos de rede E_g e T_{2g} ativos no espectro Raman, respectivamente, e dependentes do tamanho^(61,64).

Para o estudo do comportamento do espalhamento Raman, em função do tamanho do caroço e espessura da casca, foram realizadas sínteses de amostras para os sistemas $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ e $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ varrendo as diversas possibilidades de combinação $\text{PVG}/x\text{-caroço}@y\text{-casca}$, em que os coeficientes x e y correspondem ao número de CID. Como se pode observar pela Tabela 13 o sistema $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 e $y = 3, 5$ e 7) constitui o óxido CeO_2 como caroço, primeiro conjunto de amostras, e o sistema $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 e $y = 3, 5$ e 7) constitui o óxido TiO_2^A como caroço, segundo conjunto de amostras. Nas medidas Raman as amostras foram analisadas na região de fratura da amostra, próximo à superfície, utilizando o recurso da resolução espacial do equipamento micro-Raman.

Tabela 13. Sistemas PVG/CeO₂@TiO₂ e PVG/TiO₂@CeO₂ dado por PVG/x-carço@y-casca (coeficientes x e y correspondem ao número de CID).

1º Conjunto de amostras	Carço CeO ₂	PVG/xCeO ₂	7CeO ₂ @yTiO ₂	5CeO ₂ @yTiO ₂	3CeO ₂ @yTiO ₂
		xCeO ₂	7CeO ₂ @7TiO ₂	5CeO ₂ @7TiO ₂	3CeO ₂ @7TiO ₂
		xCeO ₂	7CeO ₂ @5TiO ₂	5CeO ₂ @5TiO ₂	3CeO ₂ @5TiO ₂
		xCeO ₂	7CeO ₂ @3TiO ₂	5CeO ₂ @3TiO ₂	3CeO ₂ @3TiO ₂
2º Conjunto de amostras	Carço TiO ₂ ^A	PVG/xTiO ₂ ^A	7TiO ₂ @yCeO ₂	5TiO ₂ @yCeO ₂	3TiO ₂ @yCeO ₂
		xCeO ₂ ^A	7TiO ₂ @7CeO ₂	5TiO ₂ @7CeO ₂	3TiO ₂ @7CeO ₂
		xCeO ₂ ^A	7TiO ₂ @5CeO ₂	5TiO ₂ @5CeO ₂	3TiO ₂ @5CeO ₂
		xCeO ₂ ^A	7TiO ₂ @3CeO ₂	5TiO ₂ @3CeO ₂	3TiO ₂ @3CeO ₂

No primeiro conjunto de amostras da Tabela 13, o número de CID do precursor do CeO₂ foi mantido constante esperando-se que a posição da banda do modo T_{2g} do CeO₂ não sofra variação em função do número de CID do precursor de titânio. Portanto, no primeiro conjunto descrito na Tabela 13 espera-se que variação deve ser observada somente na posição da banda E_g do TiO₂^A, que deve deslocar-se para maior número de onda (ω) com o decréscimo do número de CID e a diminuição do tamanho de cristalito, ou seja, da casca de TiO₂^A.

As Figuras 58, 60 e 62 apresentam, respectivamente, os espectros Raman dos sistemas PVG/7CeO₂@yTiO₂ (y = 3, 5 e 7), PVG/5CeO₂@yTiO₂ (y = 3, 5 e 7) e PVG/3CeO₂@yTiO₂ (y = 3, 5 e 7) e os respectivos ajustes Lorentziano das bandas E_g do TiO₂^A e T_{2g} do CeO₂, Figuras 59, 61 e 63.

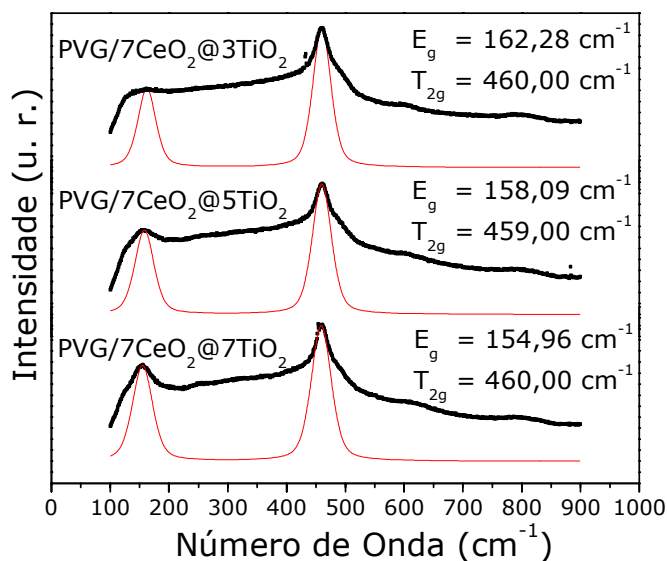


Figura 58. Espectros Raman do sistema $\text{PVG}/7\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), $0,75 \text{ molL}^{-1}$: (—) pontos experimentais; (—) ajustes Lorentziano.

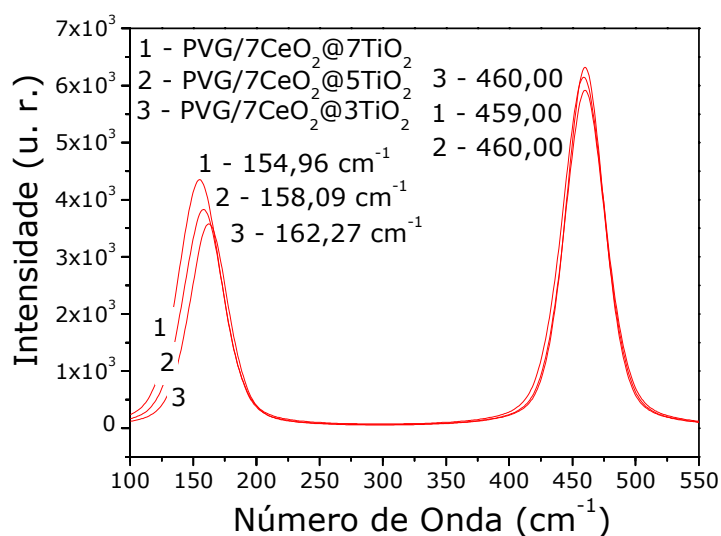


Figura 59. Ajustes Lorentziano das bandas E_g do TiO_2^A e T_{2g} do CeO_2 para o sistema $\text{PVG}/7\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), $0,75 \text{ molL}^{-1}$.

Para o primeiro sistema estudado $\text{PVG}/7\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), Figura 58, o óxido CeO_2 está atuando como caroço com número de CID constante e igual a 7. Os espectros Raman demonstram o compromisso da ocorrência das bandas E_g do TiO_2^A e

T_{2g} do CeO_2 . Como se pode observar pelos ajustes Lorentziano das respectivas bandas, Figura 59, o modo vibracional T_{2g} do CeO_2 permanece constante em torno do número de onda ($\omega = 460 \text{ cm}^{-1}$), indicando que os CID do precursor de Ti não alteram o caroço de CeO_2 , permanecendo com tamanho constante. Em contrapartida, à medida que se decresce o número de CID do precursor de Ti em torno do caroço de CeO_2 , obtém-se uma casca mais fina de TiO_2^A , deslocando-se a banda E_g do TiO_2^A para energias maiores devido à diminuição do tamanho de cristalito.

O sistema $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), Figura 60, o caroço CeO_2 possui número de CID constante e igual a 5 e variou-se o CID do precursor de Ti. Os espectros Raman mostram a manutenção das bandas E_g do TiO_2 e T_{2g} do CeO_2 , e os ajustes Lorentziano das bandas (Figura 61) evidenciam que a posição da banda atribuído o modo vibracional T_{2g} do CeO_2 permanece inalterado ($\omega \approx 460,00 \text{ cm}^{-1}$).

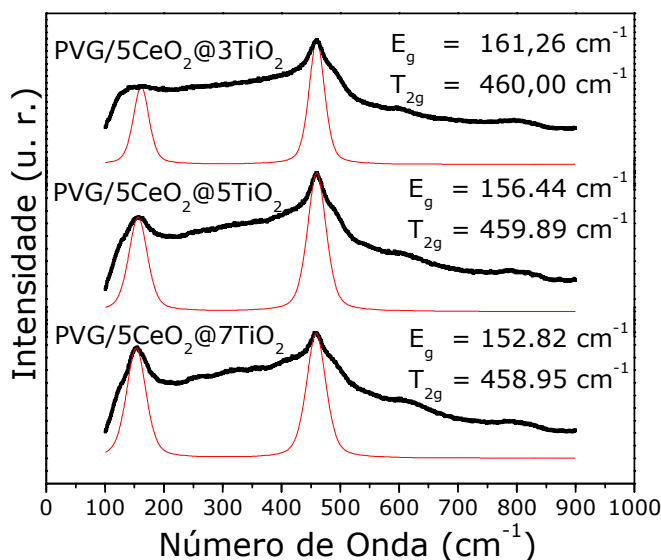


Figura 60. Espectros Raman do sistema $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), $0,75 \text{ molL}^{-1}$: (—) pontos experimentais; (—) ajustes Lorentziano.

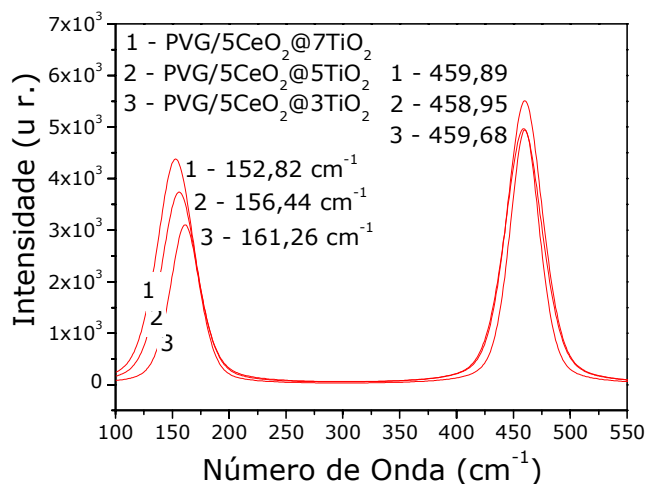


Figura 61. Ajustes Lorentziano das bandas E_g do TiO_2^A e T_{2g} do CeO_2 para o sistema $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), $0,75 \text{ molL}^{-1}$.

Pela Figura 61, observa-se que à medida que diminui o número de CID do precursor de Ti em torno do caroço 5CeO_2 , sugere-se a obtenção de uma casca mais fina de TiO_2^A devido ao deslocamento do modo E_g . Qualitativamente a banda E_g do TiO_2^A no sistema $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@7\text{TiO}_2$, $\omega \approx 152,82 \text{ cm}^{-1}$, sugere maior valor de espessura de casca, para $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@5\text{TiO}_2$, $\omega \approx 156,44 \text{ cm}^{-1}$, espessura de casca média e $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$, $\omega \approx 161,26 \text{ cm}^{-1}$, constituindo casca de TiO_2^A mais fina.

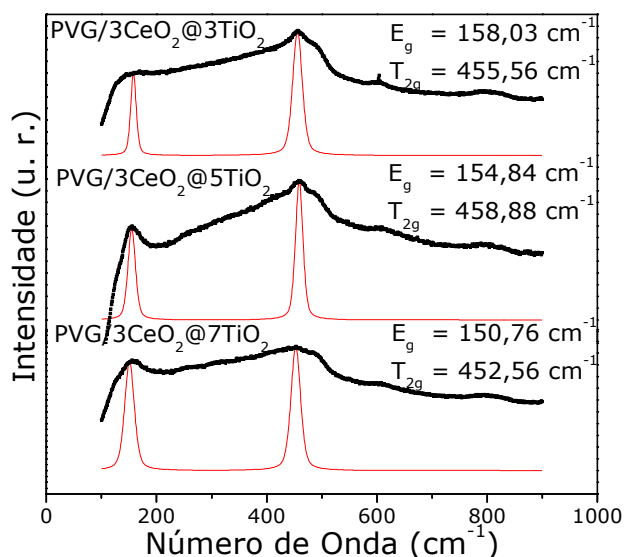


Figura 62. Espectros Raman do sistema $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), $0,75 \text{ molL}^{-1}$: (—) pontos experimentais; (—) ajustes Lorentziano.

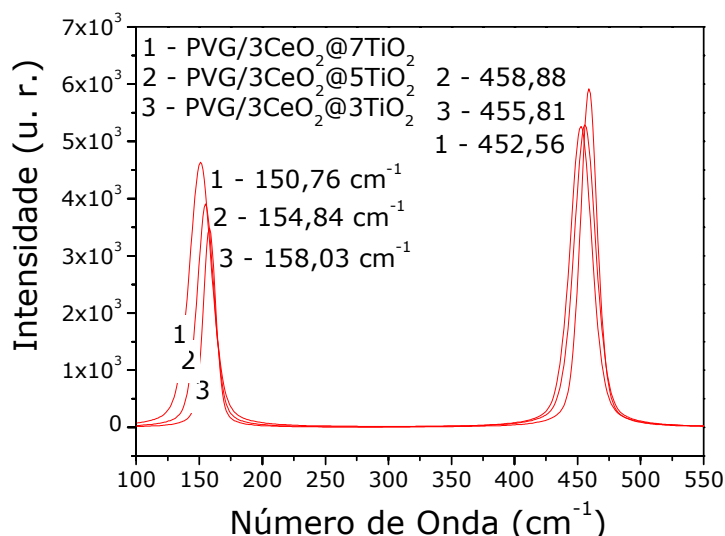


Figura 63. Ajustes Lorentziano das bandas E_g do TiO_2^A e T_{2g} do CeO_2 para o sistema $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), $0,75 \text{ molL}^{-1}$.

Sobre o sistema $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7) o caroço CeO_2 possui 3 CID constante, variando-se apenas o CID do precursor de Ti. As bandas E_g do TiO_2^A e T_{2g} do CeO_2 estão apresentadas na Figura 62. Os ajustes Lorentziano das bandas (Figura 63) evidenciam que o modo vibracional T_{2g} do CeO_2 sofre variações. Para os sistema da Figura 63 em que se tem o caroço composto por 3 CID de CeO_2 , $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), as variações observadas na banda T_{2g} do CeO_2 são consistentes com o baixo número de CID no caroço, pois um baixo número de CID evidencia um maior alargamento na distribuição de tamanhos de partícula, devido à formação de partículas muito pequenas. À medida que diminui o número de CID do precursor de Ti em torno de caroço $\text{PVG}/3\text{CeO}_2$, sugere-se a obtenção de uma casca mais fina de TiO_2^A , deslocando-se a banda E_g do TiO_2^A para energias maiores devido à diminuição do tamanho de cristalito.

Para uma visão geral dos sistemas estudados $\text{PVG}/7\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$, $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ e $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), a Figura 67 engloba todas as ω discutidas até aqui. De acordo com a Figura 64 se observam um comportamento em que os caroços maiores de CeO_2 , ou seja, que apresentam maior CID (x variando, y fixo), exibem cascas de TiO_2^A mais finas, primeiramente devido ao fator espacial

relacionado ao maior volume e maior área de recobrimento dos caroços de CeO_2 , e em segundo lugar devido à observação do maior deslocamento das bandas E_g do TiO_2^A nestes sistemas constituídos de CeO_2 com maior coeficiente x . O comportamento das bandas T_{2g} do CeO_2 permaneceram constantes, embora o sistema $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@\text{yTiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7) apresente desvios devido à maior dispersão da distribuição de tamanhos obtidas com 3 CID do precursor $\text{Ce}(\text{hex})_3$.

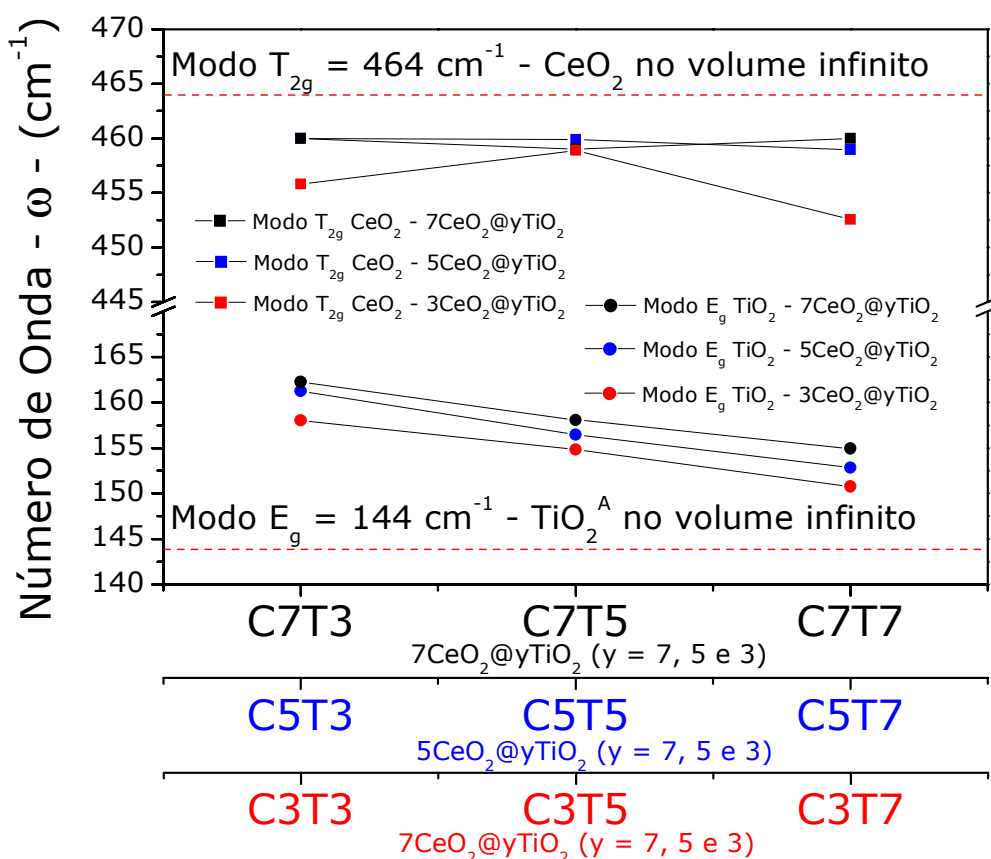


Figura 64. ω obtidos para os modos vibracionais E_g do TiO_2^A e T_{2g} do CeO_2 para o sistema $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@\text{yTiO}_2$ ($x = 3, 5, 7$ e $y = 3, 5$ e 7).

Nota-se que, embora haja variação da banda T_{2g} do CeO_2 no sistema $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@\text{yTiO}_2$ ($y = 3, 5$ e 7), as cascas de TiO_2^A descritas pelo modo vibracional E_g do TiO_2^A continuaram seguindo as tendências observadas em todos os sistemas. Esses resultados fornecem evidências qualitativas de que a casca e o caroço constituem uma unidade bifásica nanoestruturada hierarquicamente como partes

acopladas de composição distintas, caroço de CeO_2 e a casca de TiO_2^A com tamanhos diferentes, descritos no espectro Raman e dependentes do número de CID. No caso da banda T_{2g} do CeO_2 , centrada em 464 cm^{-1} para o sólido estendido, tem-se um deslocamento de ω constante em todos os espectros (x fixo, y variando), confirmando que a variação no número de CID do precursor de Ti não afetou a posição da banda característica do CeO_2 . Tal resultado evidencia a manutenção do tamanho do caroço de CeO_2 e a variação da espessura da casca de TiO_2^A , confirmando a obtenção das estruturas NCC.

A Figura 65 exibe as imagens obtidas por HRTEM para a amostra $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@7\text{TiO}_2$, e a respectiva distribuição de tamanho.

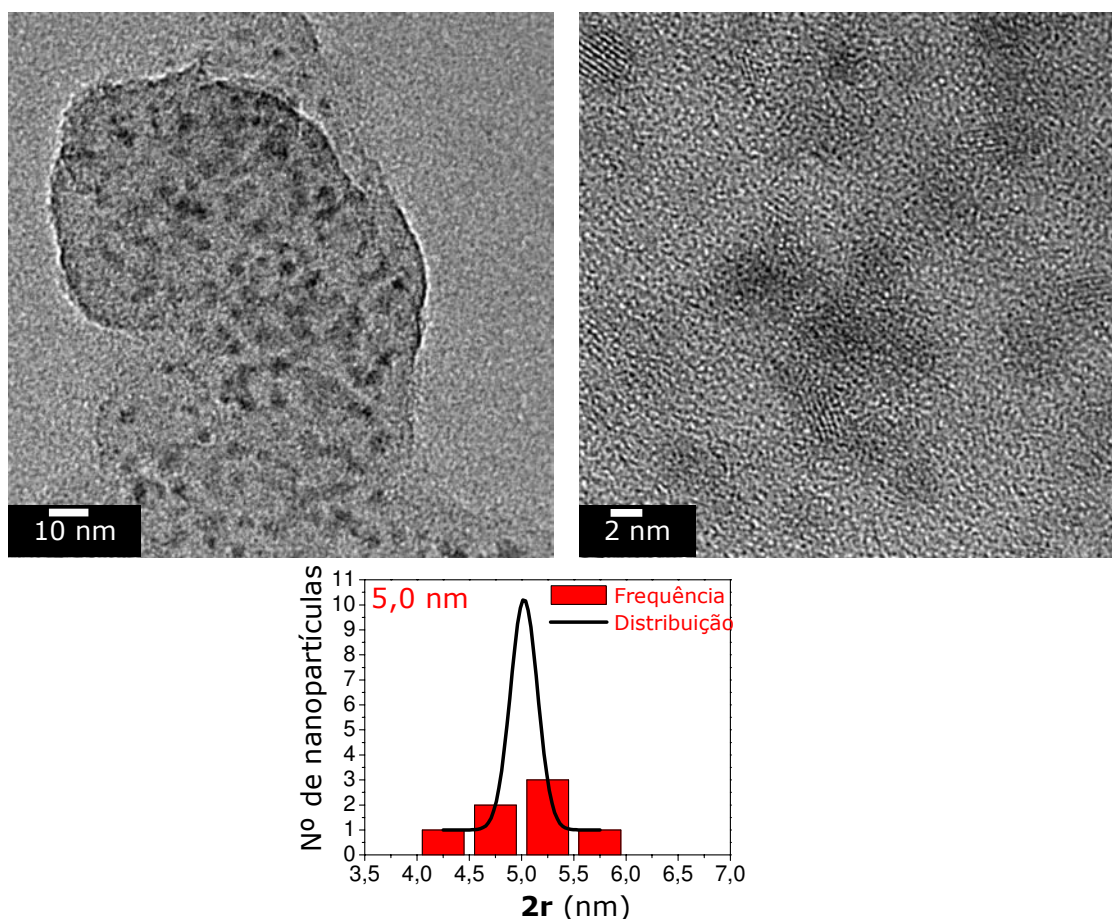


Figura 65. Imagem por HRTEM com aproximação de 10 nm, e 2 nm e a respectiva distribuição de tamanho para a amostra $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@7\text{TiO}_2$.

O tamanho de cristalito médio determinado por HRTEM, na Figura 65, para a amostra PVG/5CeO₂@7TiO₂ foi de 5,0 nm. É possível observar o caráter altamente cristalino das nanopartículas na amostra PVG/5CeO₂@7TiO₂ a partir da observação dos planos cristalinos, entretanto não foi possível observar a estruturação NCC. A observação das estruturas cristalinas esféricas valida os modelos de confinamento quântico (Apêndices B e C) trabalhados nesta dissertação, pois as estruturas cristalinas estão associadas à formação de um poço de potencial esférico tridimensional periódico, o qual quando o seu raio r se aproxima do a_B , observa-se a ocorrência dos efeitos de confinamento quântico, o que foi demonstrado ao longo deste trabalho.

O estudo sobre o sistema PVG/ x TiO₂@ y CeO₂ ($x = 3, 5$ e 7 e $y = 3, 5$ e 7) em que o óxido TiO₂^A constitui o caroço, segundo o conjunto de amostras da Tabela 13, prosseguiu-se da mesma forma, entretanto, tem-se o fato de o óxido CeO₂ atuar como casca. Será mostrado que fatores de não estequiometria do CeO₂, os quais causam defeitos de rede, impactam diretamente no comportamento banda T_{2g} do CeO₂.

No segundo conjunto de dados da Tabela 13, observa-se que o número de CID do precursor do óxido de titânio foi mantido constante, esperando-se que a posição da banda sonda E_g do TiO₂^A não sofra variação em função do número de CID do precursor de cério que compõe a casca. A Figura 66 apresenta os espectros Raman dos sistemas PVG/7TiO₂@ y CeO₂ ($y = 3, 5$ e 7), PVG/5TiO₂@ y CeO₂ ($y = 3, 5$ e 7) e PVG/3TiO₂@ y CeO₂ ($y = 3, 5$ e 7).

A primeira observação que podemos obter dos espectros da Figura 66 para o sistema PVG/ x TiO₂@ y CeO₂ ($x = 3, 5$ e 7 e $y = 3, 5$ e 7) é que para caroços de TiO₂^A com coeficiente x constante, a banda E_g do TiO₂^A manteve-se constante em torno de 148 e 152 cm⁻¹ para $x = 7$ e 5 , respectivamente, e não determinado para $x = 3$. A relação de ocorrência das bandas E_g do TiO₂^A e T_{2g} do CeO₂ não seguiram uma sistemática como observado para o sistema PVG/ x CeO₂@ y TiO₂. Observando os espectros, pode-se ainda notar que os sistemas com maiores números de CID para o caroço de TiO₂^A apresentam a região da banda T_{2g} do CeO₂ com grandes desvios do que seria esperado para CeO₂ estendido, e que à medida que o caroço de TiO₂^A diminui a banda T_{2g} do CeO₂ começa a se evidenciar.

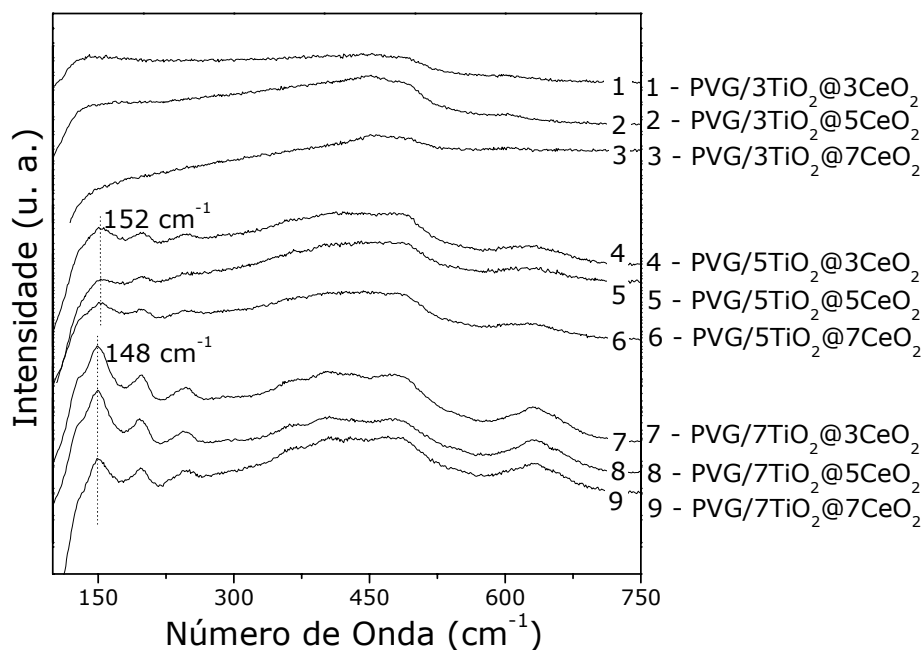


Figura 66. Espectros Raman do sistema $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 ; $y = 3, 5$ e 7).

A Figura 67 ilustra o espectro Raman das amostras $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@5\text{CeO}_2$ ($x = 7, 5, 3$ e 0) e a progressão das bandas na região T_{2g} do CeO_2 com obtenção dos respectivos sistemas.

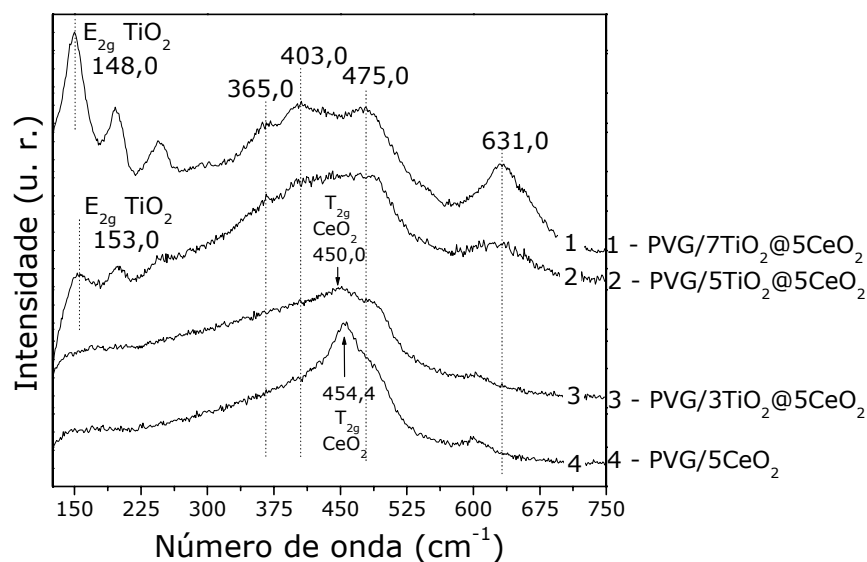


Figura 67. Espectro Raman das amostras $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@5\text{CeO}_2$ ($x = 7, 5, 3$ e 0); e a progressão das bandas na região T_{2g} do CeO_2 .

Na Figura 67 a amostra PVG/5CeO₂ exibe uma banda T_{2g} do CeO₂ condizente com o *red shift* relacionado ao confinamento espacial. Quando o óxido CeO₂ está recobrindo o óxido TiO₂^A, a banda T_{2g} do CeO₂ no sistema PVG/xTiO₂@5CeO₂ (x = 7, 5 e 3) sofre variações importantes, aparecendo com baixa intensidade no espectro da amostra PVG/3TiO₂@5CeO₂ e suprimida à medida que se aumenta o CID do caroço interno de TiO₂^A. Para a amostra em que se tem x = 7 CID do precursor de TiO₂^A, a banda na região de 464 cm⁻¹ do CeO₂ é suprimida e ocorre aparecimento de bandas em torno de 365, 403 e 475 cm⁻¹. A Figura 68 mostra o espectro Raman das amostras PVG/7TiO₂@5CeO₂, PVG/5CeO₂@7TiO₂ e PVG/5CeO₂.

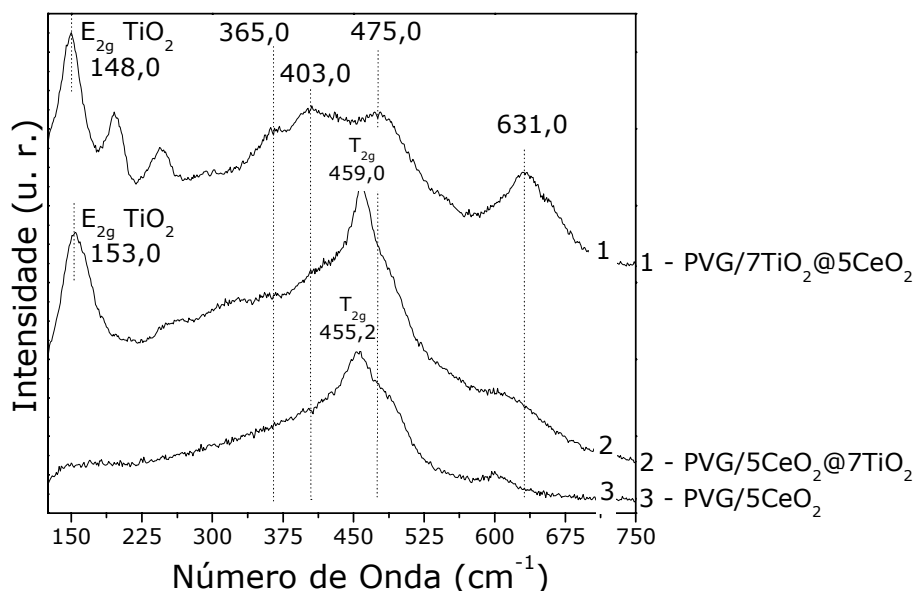


Figura 68. Espectro Raman das amostras: PVG/ 7TiO₂@5CeO₂, PVG/5CeO₂@7TiO₂ e PVG/5CeO₂; e a progressão das bandas na região T_{2g} do CeO₂.

A partir da Figura 68 se pode observar a grande diferença do modo T_{2g} do CeO₂ na região de 464 cm⁻¹ quando o CeO₂ encontra-se no caroço, na casca e, quando, partícula isolada no PVG. Vários fatores podem contribuir para mudanças da posição da banda e da sua largura a meia altura para o modo T_{2g} do CeO₂ em 464 cm⁻¹. Entre estes se incluem o confinamento de fônons, tensões estruturais, mudanças nos parâmetros de rede com a diminuição do tamanho, alargamento associado com a

distribuição dos tamanhos, defeitos (causados por vacâncias de oxigênio e não estequiometria) e ainda variações na relaxação dos fônons com o tamanho de cristalito⁽⁸⁷⁾.

Com mesmo comportamento observa-se a Figura 69, em que se tem o CeO_2 nas amostras $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$, $\text{PVG}/3\text{CeO}_2$ e $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@3\text{CeO}_2$. Quando o CeO_2 está no caroço possui a banda T_{2g} mais intensificada e resolvida ($457,0\text{ cm}^{-1}$), e quando o CeO_2 localiza-se na casca possui maiores deslocamentos ($447,0\text{ cm}^{-1}$) devido à menor espessura, evidenciando a formação das estruturas NCC.

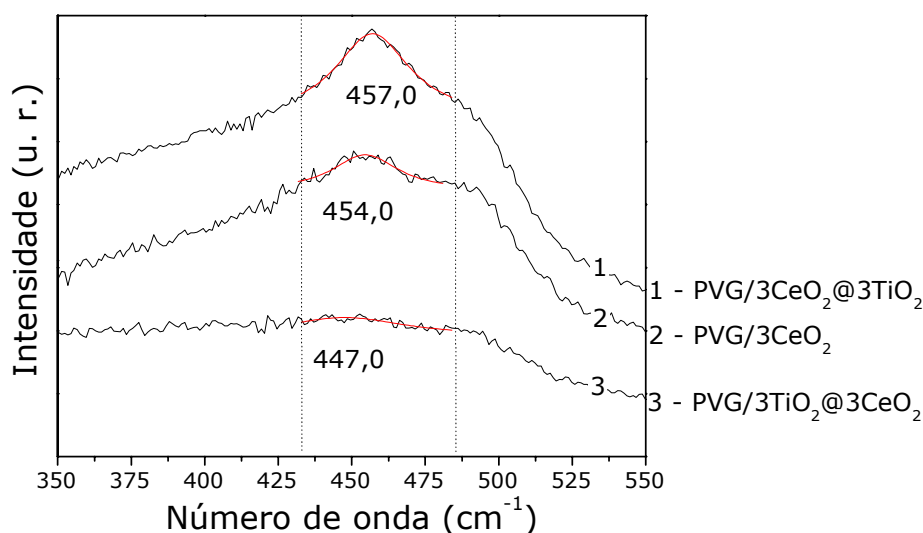


Figura 69. Espectros Raman das amostras $\text{PVG}/3\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$, $\text{PVG}/3\text{CeO}_2$ e $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@3\text{CeO}_2$ e a progressão das bandas na região T_{2g} do CeO_2 .

A estabilização da banda T_{2g} do CeO_2 , quando este se encontra no caroço, e a formação de bandas muito deslocadas, quando o CeO_2 se encontra na casca, é uma evidência espectroscópica e estrutural da formação de estruturas $\text{PVG}/\text{xcaroço}@\text{ycasca}$, pois, se o CeO_2 encontra-se no caroço os defeitos de rede são estabilizados pelo TiO_2 ancorando-se em sua superfície, e se o CeO_2 encontra-se na casca os defeitos são maximizados e sentidos no espectro Raman.

Foi estudado que a espectroscopia Raman pode ser aplicada na identificação da concentração de vacâncias de oxigênio em CeO_2 induzido pela dopagem com terras raras⁽¹⁴⁸⁾. Em trabalho mais recente, Kosacki e colaboradores⁽¹⁴⁹⁾ realizaram estudos de espalhamento Raman sobre filmes finos nanocristalinos de CeO_2 e relacionaram o

tamanho de cristalito obtido por espectroscopia Raman à concentração de vacâncias de oxigênio. O espectro Raman foi descrito usando-se o MCF e foi encontrada uma relação direta da concentração de defeitos de rede determinado pelo MCF e a concentração de vacâncias de oxigênio a partir de medidas de condutividade elétrica. Foi demonstrado que o espectro Raman é influenciado pelos defeitos de rede gerados como resultado da reduzida entalpia de formação de vacâncias de oxigênio nas estruturas nanocristalinas de CeO_2 ⁽¹⁴⁹⁾.

Kosacki e colaboradores⁽¹⁴⁹⁾ ainda mostraram que em partículas de CeO_2 de 15 nm a concentração de defeitos de oxigênio é da ordem de $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sendo descrita uma função da concentração de vacâncias de oxigênio pelo tamanho de cristalito, em que quanto menor o tamanho de cristalito de CeO_2 maior a concentração de vacâncias de O e maior é a resposta no espectro Raman sentida pela banda T_{2g} .

O CeO_2 apresenta não-estequiometria por deficiência de oxigênios devido à presença do par redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, constituindo, assim, um dos fatores que contribuem para mudanças da posição da banda T_{2g} do respectivo óxido e da sua largura a meia altura no espectro Raman⁽⁴²⁾. Portanto, aqui se descreve tal evidência, confrontando as estruturas $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ e $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ ($x = 3, 5, 7$ e $y = 3, 5, 7$), as quais possuem respostas diferentes dado no espectro Raman, logo provando que as estruturas caroço@casca estão sendo formadas.

Prosseguindo com a discussão, faz-se necessário discutir, também, sobre a possibilidade da formação de solução sólida entre os óxidos CeO_2 e TiO_2^A . Forma-se uma solução sólida à medida que os átomos do soluto ou átomos de impurezas tomam o lugar dos átomos hospedeiros ou os substituem. Alguns requisitos orientam a extensão da substituição dos átomos de solvente pelo átomo de soluto, sendo citado fator de tamanho atômico, estrutura cristalina, eletronegatividade e valências.

Diferença de tamanhos atômicos acima de 15% não favorece a substituição. O resultado da diferença entre os raios iônicos do Ce^{4+} , Ce^{3+} ($r \approx 0,90 \text{ \AA}$ e $r = 1,06 \text{ \AA}$, respectivamente) e do Ti^{4+} ($r = 0,68 \text{ \AA}$) é de pelo menos 25%, essa diferença não favorece solução sólida CeO_2 e TiO_2^A . Nas NCC, o CeO_2 possui estrutura fluorita, sistema cristalino cúbico, enquanto o TiO_2^A apresenta-se na estrutura anatásio,

pertencentes ao sistema cristalino tetragonal, ocorrendo incompatibilidade de estruturas cristalinas.

A literatura cita que as fases $\text{CeO}_{(2-y)}$ e TiO_2 coexistem formando um óxido misto, ocorrendo apenas na interface entre as duas fases do óxido misto uma terceira fase composto pela solução sólida $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{(2-y)}$ ⁽¹⁵⁰⁾. Andersson e colaboradores⁽¹⁵¹⁾ descreveram que CeO_2 e TiO_2 possuem solubilidade limitada para formação de solução sólida e que usualmente os respectivos óxidos coexistem em uma mistura de fases CeO_2 e TiO_2^A , corroborando com os requisitos conceituais de fator de tamanho atômico e estrutura cristalina.

Um efeito de interface importante para o sistema CeO_2 e TiO_2^A é a estabilização da fase anatásio do TiO_2 pela fase CeO_2 no óxido misto, sendo explicado pelo fenômeno de vizinhança dos íons cério que formam as ligações Ce—O—Ti . Neste caso íons titânio que substituem íons de cério na rede do CeO_2 formam sítios octaédricos. A interação entre os átomos de Ti tetraédricos da rede do TiO_2^A , e os Ti octaédricos substituídos na rede do CeO_2 retardam a transformação da fase anatásio para a fase rutilo do TiO_2 .

Ainda para enfatizar o efeito de interface entre as fases CeO_2 e TiO_2 , Xu e colaboradore⁽¹⁵²⁾ reportaram um *red shift* no espectro de DRS de amostras de TiO_2 dopadas com terras raras, entre elas Ce^{3+} . Tal efeito de deslocamento da energia de transição eletrônica é atribuído à substituição de íons $\text{Ce}^{4+/3+}$ por íons Ti^{4+} que formam uma solução sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti(IV)}_x\text{O}_{2-y}$ constituindo uma interface semicondutora do tipo n entre as fases TiO_2 e o CeO_2 . *Red shift* desta natureza pode ser atribuído à transferência de carga entre a banda da solução sólida interfacial e a banda de condução do TiO_2 ⁽¹⁵³⁾.

A estrutura interfacial e superficial na mistura dos óxidos CeO_2 e TiO_2 foram discutidas por Fang e colaboradores^(154,155). Nestes trabalhos os autores mostraram que os átomos de Ce na mistura $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ inicialmente nucleiam na estrutura poliédrica cúbica $[\text{CeO}_8]$ com a formação da ligação Ce—O—Ti junto às vacâncias de O na interface com o TiO_2 anatásio. O poliedro $[\text{CeO}_8]$ gradualmente se desenvolve para a estrutura cúbica fluorita CeO_2 com o aumento da concentração de Ce na mistura dos óxidos. Este estudo desenvolvido por Fang e colaboradores^(154,155) é particularmente

relevante para o presente trabalho, pois se pode extrapolar o ancoramento dos poliedros de $[\text{CeO}_8]$ na superfície das nanopartículas caroço de TiO_2^{A} até a formação de uma estrutura casca cúbica fluorita de CeO_2 para o sistema $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ ($x = 3, 5, 7$ e $y = 3, 5, 7$), constituindo sistema similar ao proposto por Elder e colaboradores⁽³⁷⁾ para as NCC $\text{TiO}_2-(\text{MoO}_3)_x$.

A existência de cério efetivamente estabiliza o TiO_2^{A} , e nestas misturas de CeO_2 - TiO_2 a região da superfície é rica em TiO_2 sendo que na interface dos óxidos o Ce não substitui Ti^{4+} na rede anatásio do TiO_2 , entretanto o Ti^{4+} pode substituir o Ce na rede cúbica do CeO_2 ⁽¹⁵³⁾. Estes dados mostram que se tem uma situação mais favorável para a formação de um caroço de CeO_2 e uma casca de TiO_2^{A} , o que foi observado nos espectros Raman para o sistema $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 e $y = 3, 5$ e 7).

Portanto, tem-se para a mistura dos óxidos CeO_2 e TiO_2^{A} a citação de estudos na literatura que demonstram a limitação da formação de soluções sólidas entre os respectivos óxidos até temperaturas de calcinação de 800°C ⁽¹⁵³⁾ e a manutenção da fase anatásio do TiO_2 . Os íons $\text{Ce}^{4+/3+}$ não entram no retículo do TiO_2 por substituição de íons Ti^{4+} , entretanto íons Ti^{4+} podem formar sítios octaédricos na superfície externa da rede do CeO_2 , logo a formação de solução sólida deve se restringir apenas à interface entre os dois óxidos, dado relevante para a avaliação das NCC estudadas no presente trabalho⁽¹⁵⁶⁾.

V. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1. A natureza dos precursores metalorgânicos demonstrou impacto direto no ganho de massa cumulativo nos sistemas $\text{PVG}/x\text{MO}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{Ce}$ e Sn).
2. O ganho de massa cumulativo linear está associado ao aumento do tamanho de cristalito e foi demonstrado a dependência da concentração dos precursores metalorgânicos de partida.
3. O efeito de confinamento quântico dependente do tamanho de cristalito, mostrando-se diretamente relacionado ao protocolo de síntese, CID.

4. O efeito de confinamento quântico foi caracterizado como função inversa do número de CID e da concentração dos precursores de partida.
5. A descrição do efeito de confinamento quântico se mostrou viável através dos modelos MAME e MCF, possibilitando a determinação do tamanho de cristalito a partir de técnicas espectroscópicas acessíveis e não destrutíveis como Raman e DRS, em contrapartida às técnicas de alto custo e difícil acessibilidade como TEM e HRTEM.
6. Foi obtido as nanopartículas de TiO_2^A , CeO_2 e SnO_2 impregnadas no PVG, com dimensões de tamanho caracterizadas dentro do regime de confinamento quântico.
7. A partir do estudo e entendimento do MAME foi possível determinar experimentalmente o a_B e os parâmetros m_h e ϵ_R para os cristalitos de TiO_2^A impregnados no PVG.
8. Os sistemas $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ e $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ foram obtidos e as curvas de ganho de massa cumulativo demonstraram respeito à natureza do precursor metalorgânico, mudando-se o coeficiente angular com a alternância do precursor.
9. Os dados relacionados à energia de BP, E_g^* , demonstram evidências qualitativas da formação dos cristalitos $\text{PVG}/3\text{TiO}_2@3\text{CeO}_2$ e $\text{PVG}/5\text{CeO}_2@3\text{TiO}_2$.
10. O efeito de confinamento quântico nos modos vibracionais Raman demonstrou a formação das NCC $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ e $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 e $y = 3, 5$ e 7)
11. Deslocamentos sistemáticos da banda E_g do TiO_2^A demonstraram dependência direta com a espessura da casca no sistema $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 e $y = 3, 5$ e 7);
12. A estabilização da banda T_{2g} do CeO_2 no caroço, $\text{PVG}/x\text{CeO}_2@y\text{TiO}_2$, e a formação de bandas muito deslocadas, quando o CeO_2 se encontra na casca, $\text{PVG}/x\text{TiO}_2@y\text{CeO}_2$, sugeriram a formação das NCC devido à estabilização ou maximização dos defeitos de rede do CeO_2 , respectivamente.

VII. APÊNDICE A - CONFINAMENTO QUÂNTICO

Efeitos de confinamento quântico podem aparecer devido às restrições de movimento dos elétrons em uma, duas ou três direções. As características eletrônicas dos sólidos nanométricos podem ser alteradas, se comparado ao sólido estendido, quando o confinamento dos elétrons ocorre em pelo menos uma direção espacial.

Neste sentido um fator que tem revolucionado a pesquisa de materiais é a dependência das propriedades eletrônicas dos semicondutores com a dimensionalidade dos cristais. A Figura 70⁽⁵⁾ descreve o progressivo estreitamento da densidade de estados eletrônicos frente à redução da dimensionalidade do cristal, desde o sólido estendido (tridimensional) ao nanocristal ou cristalito (zero-dimensional) no qual o confinamento de portadores de carga se dá nos três eixos cristalinos.

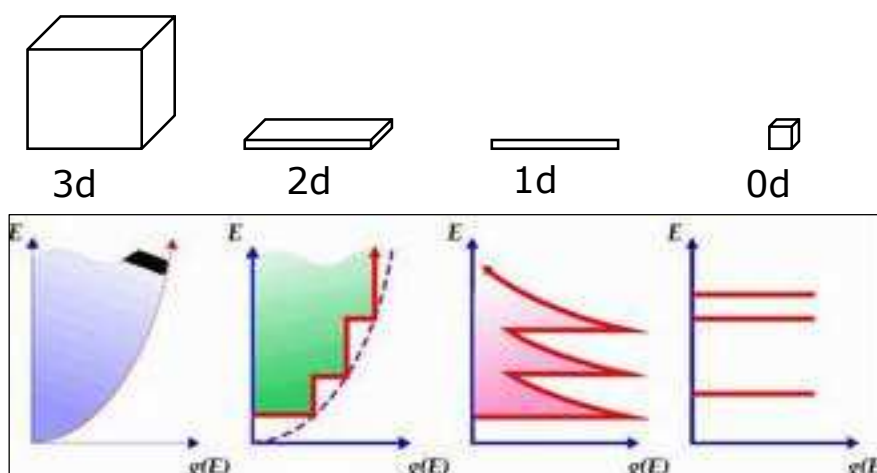


Figura 70. Idealização da densidade de estados eletrônicos para a estrutura eletrônica de bandas em 3, 2, 1, e “0” dimensões. No caso dos sólidos semicondutores em 3d os níveis de energias são contínuos, enquanto para os sólidos “0d” têm-se níveis discretos de energia⁽⁵⁾.

Alivisatos⁽⁵⁾ descreve que com relação à dimensionalidade dos sólidos, estes podem ser classificados como: tridimensional (3d, nenhuma restrição), bidimensional

($2d$, restrição em uma direção), unidimensional ($1d$, restrição em duas direções) e zero dimensional ($0d$, restrição em três direções), demonstrando a importância da dimensionalidade nas propriedades dos nanomateriais.

Enquanto nos materiais semicondutores estendidos, a modulação da banda proibida pode ser realizada variando-se a proporção atômica dos seus constituintes ou pela adição de dopantes, no regime de confinamento quântico, tal modulação pode ser realizada pelo tamanho e forma dos nanocristais. Na Figura 71 observa-se o efeito de restrição espacial sobre a estrutura eletrônica afetando a estrutura de bandas, em especial a banda proibida na região de transições eletrônicas e conseqüentemente sobre a estrutura dos modos vibracionais.

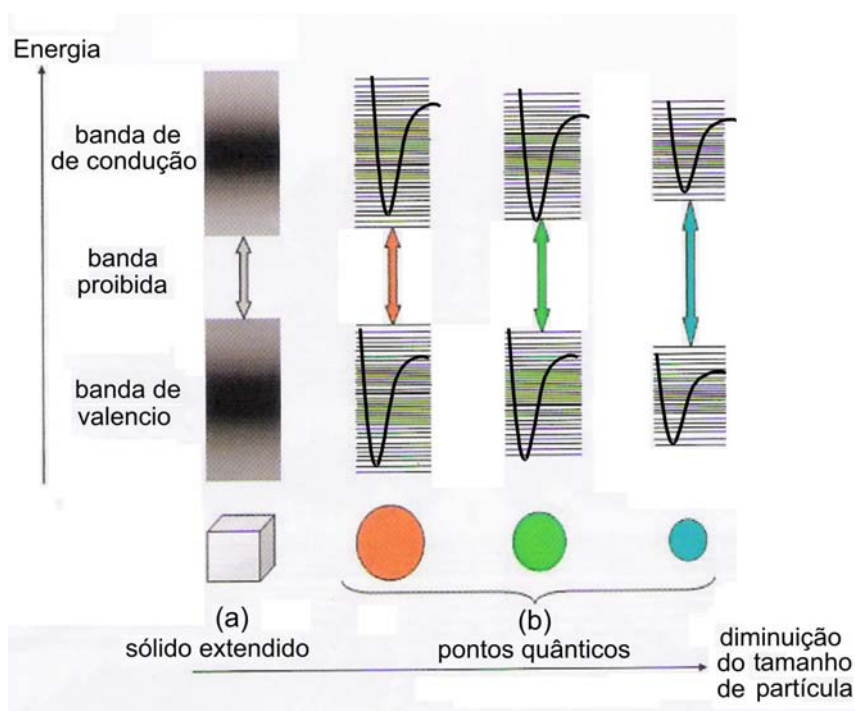


Figura 71. Efeitos de confinamento quântico sobre a estrutura eletrônica nos estados eletrônicos e vibracionais, adaptado da referência 157.

Portanto no regime de restrição espacial podem-se observar efeitos de confinamento quântico nos espectros eletrônicos, causado pelo efeito do confinamento espacial sobre os estados eletrônicos, e efeitos de confinamento quântico nos espectros vibracionais, causados pela restrição espacial sobre os estados vibracionais.

Nas seções que se seguem tratou-se dos modelos: 1) Modelo da Aproximação da Massa Efetiva - MAME^(78,79) sobre confinamento de estados eletrônicos e, 2) Modelo de Confinamento de Fônons - MCF⁽⁸⁴⁾ sobre confinamento de estados vibracionais.

VIII. APÊNDICE B - MODELO DA APROXIMAÇÃO DA MASSA EFETIVA - MAME

A banda proibida de um semiconductor pode ser definida como a energia necessária para criar um buraco (h^+) na banda de valência e o respectivo elétron (e^-) na banda de condução, sendo a ligação entre este par h^+/e^- conhecido na literatura como éxciton. Os éxcitons podem ser entendidos em dois casos limites dependendo do material a ser tratado, isolante ou semiconductor. Nos semicondutores a constante dielétrica normalmente é grande, e conseqüentemente existe uma tendência de redução da interação Coulombica entre h^+/e^- , formando portadores de carga livres. Os portadores de carga em um semiconductor podem ser descritos aproximadamente pelo Hamiltoniano do átomo de Hidrogênio, propondo-se, assim, uma aproximação para éxcitons⁽⁷⁸⁾, de acordo com a Equação 13.

$$\hat{H} = - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2}_{\text{Energia Cinética, } p^2/2m} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2}_{\text{Energia Potencial, } V} - \underbrace{\frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|}}_{\text{Energia Potencial, } V} + \text{termos de polarização} \quad \text{eq.(13)}$$

em que, $\hbar = h/2\pi$; h : constante de Planck ($h=6,626 \times 10^{-34}$ Js); e : carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C)⁽¹³⁹⁾; ϵ : constante dielétrica; m_e : massa efetiva do elétron; m_h : massa efetiva do buraco; r_e : raio do elétron; r_h : raio do buraco; ∇_h : Operador Laplaciana para o buraco; ∇_e : Operador Laplaciana para o elétron.

A Equação 13 corresponde a uma energia ligeiramente abaixo da banda proibida⁽⁷⁸⁾. Os termos de polarização entram porque se considera a forma correta da interação coulômbica na presença de uma superfície cristalina, m_h e m_e são as massas efetivas do buraco, h^+ , e do elétron, e^- , e ϵ_R é a constante dielétrica do semiconductor

tratado. A massa efetivas dos pares portadores h^+/e^- normalmente é uma pequena fração da massa do elétron. Massa efetivas pequenas implicam energia de localização h^+/e^- grande. Analogamente ao átomo de hidrogênio, a banda proibida (BP) é o limite da ionização da ligação hidrogeniônica constituindo o par h^+/e^- . A absorção de fótons para certas energias cria elétrons livres e buracos com alta energia cinética nos semicondutores^(78,79).

A teoria geral de absorção de fótons pelos éxcitons de semicondutores foi desenvolvida por Elliott⁽¹³⁸⁾, em 1957, baseado na Teoria da Aproximação da Massa Efetiva⁽¹³⁸⁾. O raio de Bohr, a_B , para o primeiro estado eletrônico excitado ($n = 1$) ou primeiro autovalor correspondendo ao primeiro éxciton do sistema é dado pela Equação 14⁽⁸²⁾.

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu_{eff}e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{m_0e^2} \frac{m_h + m_e}{m_h m_e} = a_0\epsilon_r \frac{m_h + m_e}{m_h m_e} \quad \text{eq.(14)}$$

Em que ϵ_r : constante dielétrica relativa; ϵ_0 : constante dielétrica no vácuo (8.854×10^{-14} F cm^{-1}); a_0 : raio do átomo de hidrogênio ($0,0529$ nm)⁽¹³⁹⁾; μ_{eff} : massa reduzida do par elétron (e^-) e buraco (h^+) expressa pela Equação 15.

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right) \text{ ou } \mu_{eff} = \frac{m_e m_h m_0}{m_h + m_e} \quad \text{eq.(15)}$$

m_e : massa efetiva do elétron; m_h : massa efetiva do buraco; m_0 : massa do elétron livre ($9,110 \times 10^{-31}$ kg)⁽¹³⁹⁾.

Em uma **esfera cristalina**, quando o seu raio r se aproxima do a_B , pode-se esperar a ocorrência dos efeitos de confinamento quântico. Especificamente, o par h^+/e^- formado, devido à absorção de um fóton mais energético que E_g^* (energia da BP), esta espacialmente confinado em um poço de potencial esférico tridimensional. O par h^+/e^- não forma um éxciton, ou seja, a ligação entre elétron e buraco é quebrada pela dissociação térmica formando portadores de carga livres. Entretanto, o par h^+/e^- permitem a formação de estados discretos de energia^(78,79).

Louis Brus^(78,79) em 1985 descreveu o tratamento da Teoria da Aproximação da Massa Efetiva de Elliott⁽¹³⁸⁾, sendo conhecido como Modelo da Aproximação da Massa Efetiva, MAME^(78,79). O autor descreveu que é possível estimar as energias associadas aos orbitais moleculares (MOs) para um único elétron e um único buraco, descrito pelas Equações 16 e 17.

$$E_{nl}^{BC}(r) = E_{BC} + \frac{h^2}{2\pi^2 m_e r^2} \Phi_{nl} \quad \text{eq.(16)}$$

$$E_{nl}^{BV}(r) = E_{BV} + \frac{h^2}{2\pi^2 m_h r^2} \Phi_{nl} \quad \text{eq.(17)}$$

os coeficientes Φ_{nl} são tabulados por Flugge⁽¹⁵⁸⁾.

O MAME descreve que a energia da banda proibida, E_g^* da BP, é uma função do raio da partícula ou cristalito, $E_g^* = f(r)$, adotando-se como condição de contorno geometria esférica. O tamanho de cristalito médio pode ser obtido pelo espectro de absorção para partículas dispersas em uma suspensão⁽¹⁴⁰⁾ ou pelo espectro de refletância difusa (DRS) para partículas dispersa em uma matriz sólida⁽¹⁴¹⁾.

Para o par h^+/e^- livre de interação Coulômbica, como já descrito, pode-se resolver o Hamiltoniano do átomo de hidrogênio, que corresponde à equação de Schrodinger tridimensional (Equação 13). O operador laplaciano ∇^2 definido em coordenadas retangulares é dado pela Equação 18⁽¹⁵⁹⁾.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{eq.(18)}$$

Entretanto a aplicação da laplaciana da Equação 18 se dá na forma de coordenadas esféricas respeitando-se a resolução para o átomo hidrogeniônico tridimensional com geometria esférica. A conversão da ∇^2 de coordenadas retangulares (Equação 18) para coordenadas esféricas pode ser procedida aplicando

sucessivas regras da cadeia de derivadas parciais, o que constitui um dos métodos para tal transformação, fornecendo como resultado a Equação 19⁽¹⁵⁹⁾.

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad \text{eq.(19)}$$

O primeiro termo da equação 19 pode ser, entretanto, obtido sem muito esforço, se considerarmos o caso em que a laplaciana opera sobre uma função de onda de de Broglie, $\psi = \psi(r)$, função apenas da coordenada radial. Nessa circunstância, as derivadas existentes nos dois últimos termos da Equação 19 são nulas e então temos a Equação 20.

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad \text{eq.(20)}$$

Aplicando-se o operador laplaciana da Equação 20 à Equação 13 tem-se uma aproximação analítica da dependência da energia da banda proibida pelo tamanho da partícula para o autovalor mais baixo, isto é, para o primeiro estado eletrônico excitado dado pela Equação 21, descrição de Brus^(78,79).

$$E_g^* = \underbrace{E_g^{bulk}}_{1^\circ \text{ termo}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right)}_{2^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r}}_{3^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{0,124e^3}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right)}_{4^\circ \text{ termo}} \quad \text{eq.(21)}$$

onde, E_g^{bulk} : energia da BP para o sólido estendido; r : raio da partícula a ser calculado (Å).

A Equação 21, $E_g^* = f(r)$, possui fórmula simples porque a correlação entre a posição do par h^+/e^- induzido pela interação Coulômbica não é forte^(78,79). O primeiro termo da Equação 21, E_g^{bulk} , corresponde à energia da BP do semiconductor estendido para a constituição estrutura do potencial periódico.

O segundo termo está relacionado à energia cinética e ao comprimento de onda de de Broglie, podendo-se ser calculado aplicando o Modelo da Partícula Confinada na Caixa, o qual consiste em uma partícula de massa m confinada em uma caixa de potencial bem definido com tamanho L , descrito na Figura 72.

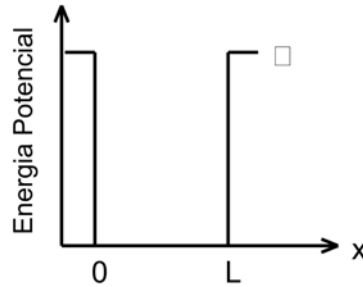


Figura 72. Poço de potencial quadrado.

O poço de potencial quadrado como ilustrado na Figura 72 tem a característica de ser capaz de ligar uma partícula que tenha qualquer energia total finita $E \geq 0$. Na mecânica clássica, quaisquer dessas energias são possíveis, mas na mecânica quântica, apenas certos autovalores discretos E_n são possíveis. Escrevendo-se a solução geral da equação de Schroedinger independente do tempo para um poço de potencial quadrado, como a onda estacionária $\Psi(x)$, tem-se que o número quântico n , o qual indexa os autovalores correspondentes, indicando que apenas certos valores da energia total E_n são possíveis⁽¹³⁹⁾. Portanto a energia total de uma partícula na caixa é quantizada, dado pela Equação 22 e relacionada ao segundo termo da Equação 6.

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad \text{eq.(23).}$$

O tamanho L da caixa, descrito Equação 23, é o análogo tamanho de cristalito, r , descrito na Equação 21. O termo 3 da Equação 21 está relacionado à interação Coulômbica fraca entre o par h^+/e^- . A força eletrostática, $\vec{F}$, entre duas cargas é descrito pela Lei de Coulomb⁽¹⁶⁰⁾ dado pela Equação 24.

$$\vec{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} \quad \text{eq.(24)}$$

Na Equação 24, $\vec{F}$ é o vetor força eletrostática, em Newtons (N), ϵ_0 e ϵ_R são constantes dielétricas no vácuo e do material tratado, respectivamente em $C^2 N^{-1} m^{-2}$ (ou $F m^{-1}$), r é a distância entre as duas cargas pontuais, em metros (m) sendo q_1 e q_2 , os respectivos valores das cargas, em Coulombs (C). Considerando um elétron ($q_1 = e^-$) e um buraco ($q_2 = h^+$) com a carga elétrica e (C), o abaixamento da energia entre uma carga pontual positiva e uma carga pontual negativa de distância r é dado pela Equação 25⁽¹⁶⁰⁾.

$$w = \Delta E = \int F d(r) = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} d(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad \text{eq.(25)}$$

O que corresponde exatamente ao terceiro termo da Equação 21. O quarto termo da Equação 21 está embutida o resultante do efeito de correlação, o qual é descrito pela energia efetiva de Rydberg⁽¹³⁹⁾ dado pela Equação 26.

$$E_{Ry}^* = \frac{e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad \text{eq.(26)}$$

Os níveis eletrônicos no átomo de hidrogênio e dos íons hidrogenóides como no caso da aproximação para o éxciton de um semiconductor, são corretamente descritos pela equação de Rydberg, Equação 26, o qual descreve a última energia de ionização de todos os átomos. A última energia de ionização (E_{Ry}^*) corresponde à energia de retirada do elétron 1s, depois que todos os outros foram retirados⁽¹³⁹⁾.

É usual representar a aproximação analítica da dependência da E_g^* da BP pelo r do cristalito, para o autovalor mais baixo, desconsiderando o quarto termo da Equação 21 devido à sua baixa contribuição, usando-se a Equação 27⁽⁷⁸⁾:

$$E_g^* = \underbrace{E_g^{bulk}}_{1^\circ \text{ termo}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right)}_{2^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}}_{3^\circ \text{ termo}} \quad \text{eq.(27)}$$

A Equação 27 pode ser reescrita, de modo prático, em termos das contribuições da variação banda de valência (ΔE_{BV}) e da variação banda de condução (ΔE_{BC}) com a diminuição do tamanho de cristalito⁽⁸²⁾, Equações 28, 29, 30.

$$E_g^* = E_g^{bulk} + \Delta E_{BV} + \Delta E_{BC} \quad \text{eq.(28)}$$

$$\Delta E_{BV} = \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 r^2} \frac{1}{m_h}}_{2^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{0,9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}}_{3^\circ \text{ termo}} \quad \text{eq.(29)}$$

$$\Delta E_{BC} = \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 r^2} \frac{1}{m_e}}_{2^\circ \text{ termo}} - \underbrace{\frac{0,9e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}}_{3^\circ \text{ termo}} \quad \text{eq.(30)}$$

Como exemplo de aplicação, assumindo os parâmetros para ZnO: $m_e = 0,3m_0$, $m_h = 0,8m_0$ e $\epsilon_r = 6,0$ ⁽⁸²⁾, e usando-se a Equações 29 e 30 com a devida análise dimensional dos respectivos parâmetros, pode-se estimar a dependência da variação da energia da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) pela tamanho de cristalito de ZnO obtido, $\Delta E_{BV} = f(2r)$ e $\Delta E_{BC} = f(2r)$, dado pela Figura 73⁽⁸²⁾.

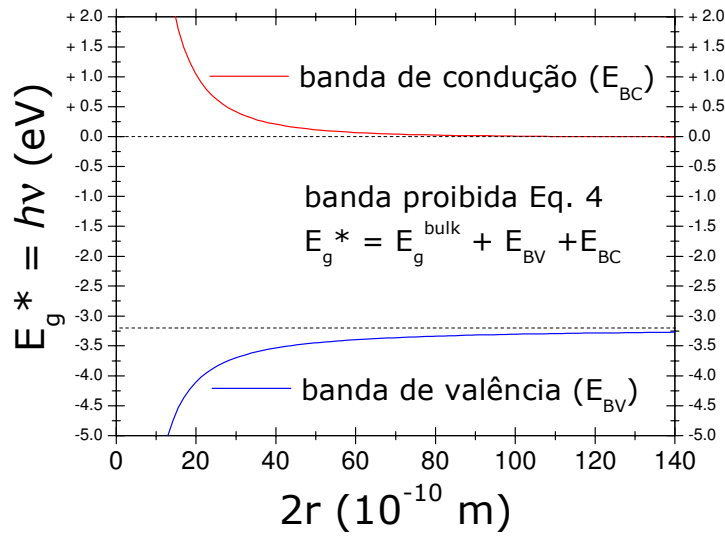


Figura 73 Aproximação analítica da dependência da variação da energia da banda de valência (ΔE_{BV}) e banda de condução (ΔE_{BC}) pelo tamanho de cristalito ($2r$), $\Delta E_{BV} = f(2r)$ e $\Delta E_{BC} = f(2r)$, para o ZnO aplicando-se as Equações 28, 29 e 30⁽⁸²⁾.

Como mostrado o MAME é uma poderosa e simples ferramenta teórica aplicado diretamente a resultados espectroscópicos experimentais, para a determinação de tamanho de cristalito. Gu e colaboradores⁽¹⁶¹⁾ aplicaram o MAME para a determinação do efeito de confinamento quântico em nanobastões de ZnO, entretanto usou-se a Equação 31 para descrever o fenômeno.

$$E_{ns} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{ns}^2}{2r^2} \frac{1}{m_e} + \frac{\hbar^2 \chi_{ns}^2}{2r^2} \frac{1}{m_h} - E_B^{1D}(r) \quad \text{eq.(31)}$$

onde, χ_{ns} esta associado à função de Bessel, $J_n(\chi)$; $m_e = 0,028m_0$, $m_h = 0,59m_0$; $E_B^{1D}(r)$ é energia de ligação do éxciton $1d$, o qual depende do tamanho e da geometria dos nanobastões⁽¹⁶¹⁾.

O Trabalho de Gu e colaboradores⁽¹⁶¹⁾, e muitos outros trabalhos, mostram que o MAME pode ser aplicado a sólidos $1d$ (bastões) e $2d$ (filmes finos), dependendo apenas de fatores de condição de contorno para o respectivo problema, sendo que no presente trabalho apresentou-se o MAME aplicado à sólidos $0d$ (pontos quânticos)⁽⁵⁾.

IX. APÊNDICE C - MODELO DO CONFINAMENTO DE FÔNSONS

No espalhamento elástico da radiação (chamado de Rayleigh), a frequência da radiação incidente é igual à radiação espalhada. Para o espalhamento inelástico (Raman), a frequência da radiação incidente e espalhada são diferentes. Os espectros Raman são espectros de emissões excitados por radiação monocromática nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho⁽¹⁶²⁾.

A radiação espalhada possui frequência ν_0 (espalhamento elástico) e frequência $\nu_0 \pm \nu_k$ (espalhamento inelástico). Os fótons com frequência $\nu_0 \pm \nu_k$ propagam-se na direção dada pelo vetor de onda $k_0 \pm k_k$. Quando ν_k é uma frequência ótica da rede, o processo de espalhamento é referido como efeito Raman. As frequências dadas por $\nu_0 \pm \nu_k$ são chamadas de frequências Stokes ($\nu_0 - \nu_k$) e anti Stokes ($\nu_0 + \nu_k$).

Para a maioria dos sistemas, precisa-se somente considerar o momento de dipolo induzido, P , no sistema devido ao campo elétrico, E , da radiação incidente. O dipolo elétrico linear induzido no sistema é dado pela Equação 32.

$$P = \alpha_k E \quad \text{eq.(32)}$$

onde, α_k é o tensor polarizabilidade dependente do tempo.

Uma vibração molecular pode ser observada no espectro Raman se há uma modulação da polarizabilidade molecular pela vibração, Equação 33.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0 \quad \text{eq.(33)}$$

A quantidade dada pela Equação 33 é chamada de tensor Raman⁽¹⁶²⁾, cuja intensidade depende da simetria do sistema. A Figura 74 mostra o diagrama de níveis de energia para o espalhamento Rayleigh (elástico) e espalhamento Raman (inelástico).

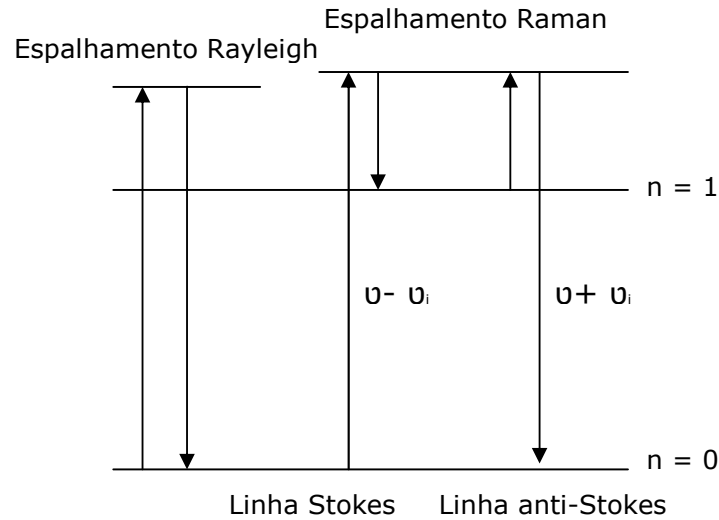


Figura 74. Diagrama de níveis de energia ($n = 0, 1, \dots$) para o espalhamento Rayleigh (elástico) e espalhamento Raman (inelástico).

A radiação incidente de momento $\hbar k_i$ e energia E_i , após interagir com a amostra, é espalhada com momento $\hbar k_e$ e energia E_e . Neste processo, um fóton de energia E_i é destruído e outro fóton de energia E_e é criado. Esse processo é regido por leis de conservação da energia e do movimento. Assim, pode-se escrever equação de conservação do momento para o espalhamento Raman de primeira ordem pela Equação 34.

$$\hbar k_i = \hbar k_0 \pm \hbar q \quad \text{eq.(34)}$$

onde, k_i é o vetor de onda da radiação incidente, k_0 é o vetor de onda da radiação espalhada e q é o vetor de onda do fônon da rede. Os fônons são excitações elementares em sistemas com periodicidade. O sinal + é associado à criação de fônons (processo Raman Stokes) e o sinal – é associado à aniquilação de fônons (Processo Raman anti Stokes). A conservação da energia implica na Equação 35.

$$E_i = E_e \pm E_f \quad \text{eq.(35)}$$

onde, E_i é a energia da radiação incidente, E_e é a energia da radiação espalhada e E_f é a energia do fônon.

A equação de conservação do momento limita a região da zona de Brillouin que contribuirá para o espalhamento Raman de primeira ordem. A maior variação de momento ocorre no centro da zona de Brillouin, onde o vetor de onda do fônon é $q \approx 0$, pois a diferença entre os momentos da radiação incidente e espalhada é aproximadamente igual à zero.

Para um cristal perfeito, a conservação do momento q requer que no espalhamento de primeira ordem, somente os fônons óticos próximos do centro da zona de Brillouin ($q \approx 0$) estejam contribuindo para o espalhamento Raman. Em materiais que não são cristalinos, devido à ausência de ordem a longa distância, a regra de seleção do vetor não é aplicada, e o espectro Raman assemelha-se à densidade de estado de fônons.

Nanocristais apresentam um caso intermediário, onde somente uma faixa de vetores $\Delta q \approx 1/d$, onde d é o tamanho característico (diâmetro médio do nanocristal para a forma esférica), estão acessíveis devido ao Princípio da Incerteza. Com isso tem-se uma relaxação na regra de conservação do momento para cristais com tamanho finito para excitação de fônons óticos ativos no espalhamento Raman.

Tem sido demonstrado que o espalhamento Raman pode ser empregado como uma técnica simples, rápida e eficaz para avaliar o tamanho de cristalitos nanométricos. O fenômeno de confinamento quântico nos níveis vibracionais de energia tem sido descritos pelo Modelo do Confinamento de Fônons (MCF) introduzido por Richter e colaboradores em 1981⁽⁸⁴⁾.

O MCF explica muito bem os deslocamentos, alargamentos e assimetrias observados no espectro Raman de sistemas nanoestruturados^(84,163). Quando se diminui o tamanho do cristal, em uma ou mais direções, pode-se considerar a função de onda do fônon como estando parcialmente confinada no volume, $\mathbf{v}$, do cristal.

Bersani e colaboradores⁽⁸⁸⁾ descrevem que a função de onda para um fônon de vetor de onda q_0 em um cristal finito pode ser descrita pela Equação 36.

$$\Phi(q_0, r) = u(q_0, r) \exp[-i(q_0 r)] \quad \text{eq.(36)}$$

onde $u(q_0, r)$ é uma função que representa a periodicidade da rede cristalina.

A função de onda para o fônon em um nanocristal de diâmetro d é dada pela Equação 37⁽¹⁹⁾.

$$\Psi(q_0, r) = W(r, d) \Phi(q_0, r) = \Psi'(q_0, r) u(q_0, r) \quad \text{eq.(37)}$$

onde, $W(r, d)$ é uma função peso que localiza o fônon na região limitada pelo nanocristal. Uma função Gaussiana é a que melhor satisfaz as condições de contorno e os resultados para diferentes nanocristais, sendo dada pela Equação 38. O que se tem é o confinamento do fônon por uma Gaussiana de confinamento em uma esfera de diâmetro d ⁽⁸⁸⁾.

$$w(r, d) = \exp\left(-\frac{8\pi^2 r^2}{d^2}\right) \quad \text{eq.(38)}$$

Expandindo $\Psi'(q_0, r)$ em série de Fourier, tem-se a Equação 39:

$$\Psi'(q_0, r) = \int C(q_0, q) \exp[i(qr)] d^3 q \quad \text{eq.(39)}$$

O termo $C(q_0, q)$ pode ser obtido pela transformada inversa de Fourier, Equação 40.

$$C(q_0, q) = \left(\frac{1}{(2\pi)^3}\right) \int \Psi'(q_0, r) \exp[-i(qr)] d^3 r \quad \text{eq.(40)}$$

A função de onda do fônon no nanocristal é uma superposição de autofunções com vetores q centrados em q_0 .

Para nanocristais com diferentes morfologias, os coeficientes de Fourier têm diferentes valores assumindo a função peso como uma Gaussiana. O resultado para diferentes formas é mostrado abaixo⁽¹⁶⁴⁾:

Para um nanocristal esférico segue a Equação 41.

$$|C(0, q)|^2 \approx \exp\left(\frac{-q^2 d^2}{16\pi^2}\right) \quad \text{eq.(41)}$$

onde, d é o diâmetro do nanocristal⁽¹⁶⁴⁾.

Para um nanocristal cilíndrico (fio quântico), tem-se a Equação 42.

$$|C(0, q)|^2 \approx \exp\left(\frac{-q_1^2 d_1^2}{16\pi^2}\right) \exp\left(\frac{-q_2^2 d_2^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-iq_2 d_2}{\sqrt{32\pi}}\right)\right|^2 \quad \text{eq.(42)}$$

onde, d_1 é o diâmetro da base e d_2 é a altura do cilindro⁽²⁰⁾.

Para um filme fino, tem-se a Equação 43.

$$|C(0, q)|^2 \approx \exp\left(\frac{-q_1^2 d_1^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-iq_1 d_1}{\sqrt{32\pi}}\right)\right|^2 \quad \text{eq.(43)}$$

onde, d_1 é a espessura do plano. Desprezam-se as constantes de proporcionalidade e assume-se que o vetor $q_0 = 0$, o qual é apropriado para o espalhamento Raman de um fônon no cristal estendido.

O modelo básico devido à relaxação da regra de seleção ($q \approx 0$) para cristais de tamanho finito resulta na expressão da Equação 44, isto é, a intensidade do Espalhamento Raman, I , é uma função da frequência ω ⁽⁸⁴⁾.

$$I(\omega) \propto \int_{BZ} \frac{|C(0, q)|^2 d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad \text{eq.(44)}$$

o parâmetro q é expresso em unidades de π/a_L (a_L é a constante do retículo), Γ_0 é a largura intrínseca a meia altura da linha Raman e $\omega(q)$ é a função de dispersão de fônons. O parâmetro $|C(0, q)|^2$ pode ser aproximado pela Equação 44 para o nanocristal assumindo geometria esférica, e que d é o diâmetro do cristal. A integração da Equação 44 foi realizada sobre toda zona de Brillouin (BZ) para o TiO_2 estendido, $\int_{BZ} \lim_{V \rightarrow \infty} \text{TiO}_2^{(84)}$.

Para propósitos analíticos, a curva de dispersão de fônon na Equação 45, é considerada como esfericamente simétrica e pode ser aproximada pelo Modelo da Cadeia Linear Simples⁽⁸⁸⁾.

$$\omega(q)^2 = A + \{A^2 - B[1 - \cos(qa)]\}^{1/2} \quad \text{eq.(45)}$$

o parâmetro A está relacionado com a frequência de fônons no centro da zona de Brillouin ($\lim_{V \rightarrow \infty} \omega_0$), em que ω_0 é banda do sólido estendido e B determina a quantidade de dispersão em ω , ou $\partial\omega/\partial q$.

Assim, podem-se modelar os deslocamentos, assimetrias e alargamentos do espectro Raman, com o tamanho de cristalito, ajustando-se os parâmetros citados acima com os dados experimentais. Se $\partial\omega/\partial q = B$ for positivo, produz uma dispersão de fônons negativa da frequência, e no caso de um valor negativo de B , uma dispersão de fônons positiva da frequência com o tamanho do cristalito (Observar que $\partial\omega/\partial q = B$, e na Equação 19, $\omega(q)\alpha - B = \partial\omega/\partial q$). Portanto, com o decréscimo do tamanho de cristalito, para o caso de uma dispersão positiva, a Equação 17 prevê um alargamento assimétrico para o lado de alta frequência e um deslocamento da primeira derivada igual à zero para um maior valor de número de onda (cm^{-1}), constituindo um *blue shift*. Se a dispersão for negativa, tem-se um alargamento assimétrico para menores frequências, logo constituindo um *red shift*.

Bersani e colaboradores⁽⁸⁸⁾ demonstraram com detalhes o MCF aplicado ao TiO_2 , Figura 75a, usando-se o modo de dispersão de fonôns da Equação 46. Spanier e

colaboradores⁽⁸⁷⁾ descreveram o MCF para o CeO_2 (modo de dispersão de fônons descrito pela Equação 47 e Figura 75b), enquanto Diéguez e colaboradores⁽⁸⁶⁾ descreveram o MCF para aplicado ao SnO_2 (Figura 75c), entretanto, aplicando-se o modo de dispersão de fônons para o modo vibracional A_{1g} do SnO_2 a partir do polinomial de quinta ordem dada pela Equação 48.

$$\varpi(q) = \omega_0 + 20[1 - \cos(0.3768q)] \quad \text{eq.(46)}$$

$$\varpi(q) = \omega_0 - 32[1 - \cos(0.5411q/2)] \quad \text{eq.(47)}$$

$$\varpi(q) = \omega_0 - 2.81(q\pi) + 6.52(q\pi)^2 - 7.25(q\pi)^3 + 0.27(q\pi)^4 + 0.21(q\pi)^5 \quad \text{eq.(48)}$$

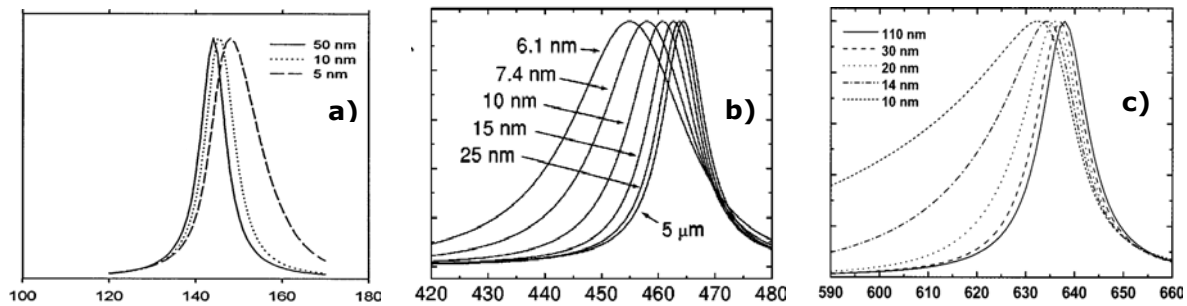


Figura 75. Aplicação do MCF: **a)** deslocamentos δE_g para o TiO_2 ⁽⁸⁸⁾, **b)** deslocamentos δT_{2g} para o CeO_2 ⁽⁸⁷⁾ e **c)** deslocamentos δA_{1g} para o SnO_2 ⁽⁸⁶⁾.

Em contraste com outros mecanismos que poderiam produzir um deslocamento e/ou alargamento das bandas no espectro Raman (pressão, temperatura...), o MCF descrito pela Equação 44 evidencia que há uma única relação entre o tamanho de cristalito, d , e o deslocamento $\delta\omega_0$, o alargamento e a assimetria associada (para uma dada dispersão relacionada àquele sólido cristalino). O equilíbrio entre o alargamento e o deslocamento da banda devido à relaxação do vetor q desempenha um papel de destaque na análise da distribuição de tamanhos de cristalitos.

X. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Shrivastava, K. N., *Nano Lett.*, v.2, n.5, p.519, 2002.
- (2) Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A., *Chem. Rev.*, v. 105, p.1025, 2005.
- (3) Alayoglu, S., Nilekar, A. U., Mavrikakis, M., Eichhorn, B., *Nat. Mater.*, v.7, n.4, p.333, 2008.
- (4) Trindade, T., O'Brien, P., Pickett, N. L., *Chem. Mater.* v. 13, p. 3843, 2001.
- (5) Alivisatos, A. P., *J. Phys. Chem.*, v.100, p.13226, 1996.
- (6) Nalwa, H. S., Ed., *"Encyclopedia of Nanoscience and NanoTechnology."* American Scientific Publisher, Stevenson Ranch CA, 2003.
- (7) Lin, Y., Xiaoming, Z., *Mater. Lett.*, v.62, p.3764, 2008.
- (8) Jun, S., Jang, E., Lim, J. E., *Nanotechnol.*, v.17, p.3892, 2006.
- (9) Gubin, S. P., Kataeva, N. A., Khomutov, G. B., *Russ. Chem. Bull.*, v.54, n.4, p.827, 2005.
- (10) Tripathy, S. K., Sahoo, Y., *Mater. Lett.*, v.61, p.4690, 2007.
- (11) Zhong, C. J., Maye, M. M., *Adv. Mater.*, v. 13, n. 19, p. 1507, 2001.
- (12) Morriss, R.H., Collins L. F., *J. Chem. Phys.*, v. 41, p. 3357, 1964.
- (13) Henglein, A., Henglein, F., Mulvaney, P., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 98, p. 180, 1994.
- (14) Mulvaney, P., Giersig, M., Henglein, A., *J. Phys. Chem.*, v. 97, p. 7061, 1993.
- (15) Henglein, A., Giersig, M., *J. Phys. Chem.*, v. 98, p. 6931, 1994.
- (16) Henglein, A., Mulvaney, P., Holzwarth, A., Sosebee, T. E., Fojtik, A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 96, p. 754, 1992.
- (17) Henglein, A., Holzwarth, A., Mulvaney, P., *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 8700, 1992.
- (18) Henglein, A., Mulvaney, P., Holzwarth, A., *J. Phys. Chem.*, v. 96, p. 2411, 1992.
- (19) Henglein, A., *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 6683, 2000.
- (20) Pecharsky, V. K., Gschneidner Jr., K. A., *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 200, p. 44, 1999.
- (21) Kormann, C., Schwab, E., Raulfs, F.-W., Beck, K. H., U. S. Patent 5, 500, p. 141, 1996.
- (22) Ziolo, R. F., U.S. Pat. 4, 474, 866, 1984.
- (23) Lodder, J. C., Monsma, D. J., Vlutters, R., Shimatsu, T., *J. Magn. Magn. Mater.* v. 119, p. 198, 1999.
- (24) Bhatnagar, S. P., Rosensweig, R. E., *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 149, p. 1995, 1998.
- (25) Jordam, A., Scholz, R., Wust, P., Schirra, H., Schiestel, T., Schimdt, H., Felix, R., *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 194, p. 185, 1999.
- (26) Fried, T., Shemer, G., Markovch, G., *Adv. Mater.*, v. 11, p. 1006, 2001.
- (27) Rivas, J., Sanchez, R. D., Fondado, A., Izco, C., Garciabastida A. J., Garciaotero, J., Mira, J., Baldomir, D., Gonzalez A., Lado, I., Quintela, M. A. L., Oseroff, S. B., *J. Appl. Phys.*, v. 76, p. 6564, 1994.
- (28) Seip, C. T., O' Connor, C., *J. Nanostruct. Mater.*, v. 12, p. 183, 1999.
- (29) Teng, X., Black, D., Watkins, N. J., Gao, Y., Yang, H., *Nano Lett.*, v. 3, p. 261, 2003.

- (30) Teng, X., Yang, H., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, p. 14559, 2003.
- (31) Zeng, H., Li, J., Wang, Z. L., Liu, J. P., Sun, S., *Nano Lett.*, v. 187, 2004.
- (32) Kim, H., Achermann, M., Balet, L. P., Hollingsworth, J. A., Klimov, V. I., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 127, p. 544, 2005.
- (33) Park, J.-I., Cheon, J., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 123, p. 5743, 2001.
- (34) Mandal, S., Krishnan, K. M., *J. Mater. Chem.*, 17, 372-376, 2007.
- (35) Pastoriza-Santos, I., Joksytch, D., Mamedov, A., Kotov, N. A., Liz-Marzan, L. M., *Langmuir*, v. 16, n. 6, p. 2731, 2000.
- (36) Koktysh, D. S., Liang, X., Yun, B.-G., Pastoriza-Santos, I., Matts, R. L., Giersig, M., Serra-Rodriguez, C., Liz-Marzán, L. M., Kotov, N. A., *Adv. Funct. Mater.*, v. 12, p. 255, 2002.
- (37) Elder, S. H., Cot, F. M., Su, Y., Heald, S. M., Tyryshkin, A. M., Bowman, M. K., Gao, Y., Joly, A. G., Balmer, M. L., Kolwaite, A. C., Magrini, K. A., Blake, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, v.122, p.5138, 2000.
- (38) Oldfield, G., Ung, T., Mulvaney, P., *Adv. Mater.*, v. 12, p. 1519, 2000.
- (39) Dabbousi, B. O., Rodriguez Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F., Bawendi, M. G., *J. Phys. Chem. B*, v. 101, n. 46, p. 9643, 1997.
- (40) Peng, X., Schlamp, M. C., Kadavanich, A. V., Alivisatos, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 119, p. 7019, 1997.
- (41) Cao, Y. -W., Banin, U., *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 38, p. 3692, 1999.
- (42) Tian, Y., Newton, T., Kotov, N. A., *J. Phys. Chem. B*, v. 100, p. 8927, 1996.
- (43) Katsikas, L., Guitierrez, M., Henglein, A., *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 11203, 1996.
- (44) Rivas, L., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J. V., Morcillo, G., *Langmuir*, v. 16, n. 25, p. 9722, 2000.
- (45) Barnickel, P., Wokaun, A., *Mol. Phys.*, v. 67, n. 6, p. 1355, 1989.
- (46) Toshima, N., Kushihashi, K., Yonezawa, T., Hirai, H., *Chem. Lett.*, n. 10, p. 1769, 1989.
- (47) Ohmori, M., Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, v. 150, p. 594, 1992.
- (48) Liz-Marzán, L. M., Philipse, A. P., *J. Colloid Interface Sci.*, v. 176, p. 459, 1995.
- (49) Sobal, N. S., Hilgendorff, M., Mohwald, H., Giersig, M., Spasova, M., Radetic, T., Farle, M., *Nano Lett.*, v. 2, n. 6, p. 621, 2002.
- (50) Park, J.-I., Cheon, J., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 123, p. 5743, 2001.
- (51) Kamat, P. V., Shanghavi, B., *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 7675, 1997.
- (52) Mayya, K. S., Gittins, D. I., Caruso, F., *Chem. Mater.*, v. 13, n. 11, p. 3833, 2001.
- (53) Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v.30, p.545, 2000.
- (54) Slezov, V. V., Schmelzer, J., Moller, J., *J. Crystal Growth*, v.132, p.419, 1993.
- (55) Bard, A. J., *Integrated chemical systems – A chemical approach to nanotechnology*. New York : John Wiley & Sons, p.324, 1994.
- (56) Vest, R.W., Singaram, S. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.60, p.35, 1986.
- (57) Low, M. J. D., Ramasubramanian, N., *J. Phys. Chem.*, v. 70, n. 9, p. 2740, 1966.
- (58) Mazali, I. O., Alves, O. L., *J. Mater. Sci. Lett.*, v.20, n.23, p.2113, 2001.
- (59) Oliveira, M. M. Obtenção de nanocompósitos de óxidos semicondutores inseridos em vidro poroso Vycor via decomposição de precursores metalorgânicos. Campinas, dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Instituto de Química - Universidade de Campinas, p. 109, 2000.

- (60) Mazali, I. O., Alves, O. L., *J. Phys. Chem. Solids*, v.66, p.37, 2005.
- (61) Mazali, I. O., Souza Filho, A. G., Neto, B. C. V., Mendes Filho, J., Alves, O. L., *J. Nanoparticle Res.*, v. 8, n. 1, p. 141, 2006.
- (62) Zhang, Y. H., Chan, C.K., Porter, J. F., Guo, W., *J. Mater. Res.*, v. 13, n.9, p. 2602, 1998.
- (63) Ding, X. Z., Liu, X. H., *J. Mater. Res.*, v. 13, n. 9, p. 2556, 1998.
- (64) Mazali, I. O., Viana, B. C., Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J., Alves, O. L., *J. Phys. Chem. Solids*, v. 68, p. 622, 2007.
- (65) Anpo, M., Aikawa, N., Kubokawa, Y., Che, M., Louis, C., Giamello, E., *J. Phys. Chem.*, v. 89, p. 5017, 1985.
- (66) Yamashita, H., Ichihashi, Y., Harada, M., Stewart, G., Fox, M.A., Anpo, M., *J. Catal.*, 158, 97, 1996.
- (67) Elmer, T. H., *Am.Ceram.Soc. Bull.*, v. 62, p. 513, 1983.
- (68) Low, M. J. D., Ramasubramanian, N., *J. Phys. Chem.*, v. 71, n. 3, p. 730, 1967.
- (69) Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H. *Inorganic Chemistry*. 2 ed. Oxford : Oxford University Press, p.819, 1998.
- (70) Ichikuni, N., Shirai, M., Iwasawa, Y., *Catal. Today*, v. 28, n. 1-2, p. 49, 1996.
- (71) Asakura, K., Iwasawa, Y., *J. Phys. Chem.*, v. 95, p. 1771, 1991.
- (72) Chun, h., Yizhong, W., Hongxiao, T., *Appl. Catal. B*, v. 30, p. 277, 2001.
- (73) Anpo, M., Wada, T., Kubokawa, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 48, p. 2663, 1975.
- (74) Stafford, U., Gray, K. A., Kamat, P. V., *Heterog. Chem. Rev.*, v. 3, p. 77, 1996.
- (75) Gubin, S. P., Kataeva, N. A., Khomutov G. B., *Russ. Chem. Bull.*, v. 54, n. 4, p. 827, 2005.
- (76) Butta, N., Cinquengrani, L., Mugno, E., Tagliente, A., Pizzini, S., *Sens. Actuators B6*, p. 253, 1992.
- (77) Teterycz, H., Licznarski, B.W., Nitsch, K., Wisniewski, K., Golonka, L. J., *Sens. Actuators B*, B47(1–3), p. 153, 1998.
- (78) Brus, L., *J. Chem. Phys.*, v. 80, p. 4403, 1984.
- (79) Brus, L., *J. Phys. Chem.*, v. 90, p. 2555, 1986.
- (80) Zhang, Y., Cheng. T., Hu, Q., Fang, Z., Han, K., *J. Mater Res.*, v. 22, n.6, p. 1472, 2007.
- (81) Toyoda, T., Tsuboya, I., *Rev. Sci. Instrum.*, v. 74, p. 782, 2003.
- (82) Enright, B., Fitzmaurice, D., *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 1027, 1996.
- (83) Monticone, S., Tufeu, R., Kanaev, A. V., Scolan, E., Sanchez, C., *Appl. Surf. Sci.*, v. 162–163, p. 565, 2000.
- (84) Richter H., Wang, Z.P., Ley, L., *Solid State Comm.*, v. 39, p. 625, 1981.
- (85) Yang, C. C., Li, S., *J. Phys. Chem. B*, DOI 10.1021/jp804621v, Web Release Date: October 14, 2008.
- (86) Diéguez, A., Romano-Rodríguez, A., Vilà, A., Morante, J. R., *J. Appl. Phys.*, v. 90, n. 3, p. 1550, 2001.
- (87) Spanier, J. E., Robinson, R. D., Zhang, F., Chan, S. W., Herman, I. P., *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 245407, 2001.
- (88) Bersani, D., Lottici P. P., Ding X. Z., *Appl. Phys. Lett.*, v. 72, n. 1, p. 73, 1998.
- (89) Ding, X. Z., Liu, X. H., *J Mater Lett (Chinese)*, v. 11, n. 4, p. 1, 1997.
- (90) Diamant, Y., Chappel, S., Chen, S. G., Malamed, O., Zaban, A., *Coord. Chem. Rev.*, v. 2748, p. 1271, 2004.

- (91) Huang, J.H., Gao, L., Chen, J.Y., Yan, D.S., *J Inorg Mater (Chinese)*, v. 11, n. 1, p. 51, 1996.
- (92) Schreibaum, K. D., Kirner, U. K., Geiger, J. F., Gopel W., *Sens. Actuat. B*, v. 4, p. 87, 1991.
- (93) Nogueira, R. F. P., Jardim, W. F., *Quím. Nova.*, v. 21, p. 1, 1998.
- (94) Galvez, J. B., Rodriguez, S. M., *Solar Detoxificatio.Unesco Document*, p. 246, 2003.
- (95) Robert, D., Malato, S., *Sci. Total Environ.*, v. 291, p. 85, 2002.
- (96) Matthews, R. W., *Water Res.*, v. 25, p. 1169, 1991.
- (97) Mo, S. D., Lin, L. B., *J. Phys. Chem. Solids*, v. 55, p.309, 1994.
- (98) Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., *J. Photochem. Photobiol Rev.*, v. 1, 2000.
- (99) Arana, J., Dona-Rodriguez, J. M., Gonzalez Diaz, O., Tello Rendon, E., Herrera Melian, J. A., Colon, G., Navio, J. A., Perez Pena, J., *J. Mol. Catal. Chem.* v. 215, p. 153, 2004.
- (100) Mitadera, J., Hinode, H., *Appl. Catal. B: Environ.* v. 39, p. 205, 2002.
- (101) Song, K. Y., Park, M. K., Kwon, Y. T., Lee, H. W., Chung, W. J., Lee, W. I., *Chem. Mater.*, v. 13, p. 2349, 2001.
- (102) Skorodumova, N. V., Ahuja, R., Simak, S. I., Abrikosov, I. A., Johansson, B., and Lundqvist, B. I., *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 115108, 2001.
- (103) Patsalas, P., Logothetidis, S., *Phy. Rev. B*, v. 68, p. 035104, 2003.
- (104) Tschope, A., Ying, J. Y., Tuller, H. L., *Sens.Actuators B*, v. 31, p. 111, 1996.
- (105) Veszelei, M., Kullman, L., Granqvist, C. G., Rottkay, N., Rubin, M., *Appl. Opt.*, 37, p. 5993, 1998.
- (106) Yamagushi, T., Hatori, H., Ykeda, N., Tanabe, K., *J. Catal.*, v. 67, p. 324, 1981.
- (107) Nikolaou, K., *Sci. Total Environ.*, v. 235, p. 771, 1999.
- (108) Sundaram, K. B., Wahid, P. F., Sisk, P. J., *Thin Solid Films*, v. 221, p. 13, 1991.
- (109) Tsunekawa, S., Fukuda, T., Kassuya, V., *J. Appl. Phys.*, v. 87, p. 1318, 2000.
- (110) Ami, T., Suzuki, M., *Mater. Sci. Eng. B*, v. 54, p. 84, 1998.
- (111) Ozer, N., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 68, p. 391, 2001.
- (112) Morshed, A. H., Moussa, M. E., Bedair, M., Leonard, R., Liu, S. X. and El-Masry, N., *Appl. Phys. Lett.*, v. 70, p. 1647, 1997.
- (113) Tsunekawa, S., Fukuda, T. and Kassuya, A., *J. Appl. Phys.* v. 87, p. 1318, 2000.
- (114) Ong, N. S., Venkatesh, V. C., *J. Mater. Proc. Tech.*, v. 83, p. 261, 1998.
- (115) Mcaleer, J. F., Mosely, P. T., Norris, J. O. W., Williams, D. E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 83, p. 1323, 1987.
- (116) Cukrov, L. M., McCormick, P. G., Galatsis, K., Wlodarski, W., *Sens. Actuators B*, v. 77, p. 491, 2001.
- (117) Nayral, C., Ould-Ely, T., Maisonnat, A., Chaudret, A., Fau, P., Lescouzères, L., Peyre-Lavigne, A., *Adv. Mater.*, v. 11, p. 61, 1999.
- (118) Stafford, U., Gray, K. A., Kamat, P. V., *Heterog. Chem. Rev.*, v. 3, p. 77, 1996.
- (119) Gubin, S. P., Kataeva, N. A., Khomutov G. B., *Russian Chemical Bulletin*, v. 54, n. 4, p. 827, 2005.
- (120) Kamat, P. V., Vinodgopal, K., Environmental photochemistry with semiconductor nanoparticles, in: V. Ramamurthy, K.S. chanze (Eds.), *Organic and Inorganic Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- (121) Vinodgopal, K., Kamat, P V., *Chemtech*, v. 26, n. 4, p. 18, 1996.

- (122) Bedja, I., Kamat, P. V., *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 9182, 1995.
- (123) Tada, H., Hattori, A., Tokihisa, Y., Imai, K., Tohge, N., Ito, S., *J. Phys. Chem. B*, v. 104, n. 19, p. 4585, 2000.
- (124) Hattori, A., Tokihisa, Y., Tada, H., Ito, S., *J. Electrochem. Soc.*, v. 147, p. 2279, 2000.
- (125) Shi, L., Li, C., Gu, H., Fang, D., *Mater. Chem. Phys.*, v. 62, p. 62, 2000.
- (126) Cao, Y., Zhang, X., Yang, W., Du, H., Bai, Y., Li, T., Yao, J., *Chem. Mater.*, v. 12, p. 3445, 2000.
- (127) Pilkenton, S., Raftery, D., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, v. 24, p. 236, 2003.
- (128) Trovarelli, A., Zamar, F., Llorca, J., Leitenburg, C., Docetti, G., Kiss, J. T., *J. Catal.*, v. 169, p. 490, 1997.
- (129) Zhang, Y., Anderson, S., Muhammed, M., *Applied Catalysis B*, v. 6, p. 325, 1995.
- (130) Mongkhonsi, T., Kershenbaun, L., *Appl. Catal. A*, v. 170, p. 33, 1998.
- (131) Zhang, M., Wang, H., Wang, X., Li, W., *Materials and Design*, v. 27, p. 489, 2006.
- (132) Assumpção, R. M. V., Morita, T. Manual de soluções, reagentes e solventes. São Paulo : Editora Edgard Blücher, 1968.
- (133) Disponível em: < http://www.corning.com/assets/0/965/989/1081/12302EB_D-F007-467E-9FF9-345176E93D1E.pdf > Acesso em: fev. 2009.
- (134) Ousi-Benomer, W., Xue, S.S., Lessard, R.A., Singh, A., Wu, Z.L., Kuo, P.K., *J. Mater. Res.*, v. 9, n. 4, p. 970, 1994.
- (135) Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Tradução por ALENCASTRO, R.B., WIRCKER, L.F., SAN GIL, R.A. 5 ed. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan. Tradução de Spectrometric identification of organic compounds, p. 387, 1994.
- (136) Gafney, H.D. Spectral., *Coord. Chem. Rev.*, v. 104, p. 113, 1990.
- (137) Atkins, P.W. Physical-Chemistry. 4 ed. Oxford : Oxford University Press, p. 995, 1990.
- (138) Elliot, R. J., *Phys. Rev.*, v. 108, p. 1384, 1957.
- (139) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D., *Physical Chemistry - A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, 1997.
- (140) Pankove, J. I., *Optical Processes in Semiconductors*: Dover: New York, p. 412, 1971.
- (141) Fochs, P. D., *Proc. Phys. Soc.B69*, v.70, p.363, 1956.
- (142) Karvaly, B., Hevesi, I., *Z. Naturforsch.*, A26, p.245, 1971.
- (143) Kormann, C., Bahnemann, D., Hoffmann, M., *J. Phys. Chem.*, v. 92, p. 5196, 1988.
- (144) Oshiro, K., Akai, K., Matsuura, M., *Phys. Rev. B*, v.59, n.16, p.10850, 1998.
- (145) Johnson, J. W., Jacobson, A. J., Rody, .F, Rich, S. M., *Inorg. Chem.*, v.21, p.3820, 1982.
- (146) Lee, E. J. H., Ribeiro, C., Giraldi, T. R., Longo, E., Leite, E. R., Varela, J. A., *Appl. Phys. Lett.*, v.84, n.10, p.8, 2004.
- (147) V.G. Keramidias, W.B. White, *J. Chem. Phys.*, v. 59, p. 1561, 1973.
- (148) McBride, J. R., Hass, K. C., Poindexter, B. D., Weber, W. H., *J. Appl. Phys.*, v. 76, n. 4, p.2435, 1994.

- (149) Kosacki, I., Suzuki, T., Anderson, H. U., Colomban, P., *Solid State Ionics*, v. 149, p. 99-105, 2002.
- (150) Liu, Z., Guo, B., Hong, L., Jiang, H., *J. Phys. Chem. Solid*, v. 66, p. 161, 2005
- (151) Andersson, D. A., Simak, S. I., Skorodumova, N. V., Abrikosov, I. A., Johansson, B., *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, p. 031909-1, 2007.
- (152) Xu, A. W., Gao, Y., Liu, H. Q., *J. Catal.*, v. 207, p.151, 2002.
- (153) Borgarello, E., Kiwi, J., Gratzel, M., Pelizzetti, E., Visca, M., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 104, p. 2996, 1982.
- (154) Fang, J., Bao, H., He, B., Wang, F., Si, D., Jiang, Z., Pan, Z., Wei, S., Huang W., *Am. Chem. Soc.*, v. 111, p. 19078, 2007.
- (155) Fang, J., Bi, X., Si, D., Jiang, Z., Huang W., *Appl. Surf. Scienc.*, v. 253, p. 8952, 2007.
- (156) Dutta, G., Waghmare, U. V., Baidya, T., Hegde, T. B., Priolkar K. R., Sarode, P. R., *Chem. Mater.*, v. 18, p. 3249, 2006.
- (157) Smart, L. E., Moore, E. A., *Solid State Chemistry*, CRC Press, 3ª. Edição, p. 356, 2005.
- (158) Flugge, S., *Practical Quantum Mechanics*; Springer: Berlin, Vol I, p. 155, 1971.
- (159) Eisberg, R., Resnick, R., *Física Quântica*,. Editora Campus, 7ª Edição, p. 895, 1988.
- (160) Halliday, D., Resnick, R., Walker, J., *Fundamentos de Física 3: Eletromagnetismo*, São Paulo: LTC, 4ª. Edição, 2003.
- (161) Gu, Y., Kuskovsky, I. L., O'Brien, M. Y. S., Neumark, G. F., *Appl. Phys. Lett.*, v.85, n.17, p.3833, 2004.
- (162) Sala, O., *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*, Editora da UNESP, ISBN 85-7139-111-4, 1996.
- (163) Campbell, I. H., Fauchet, P. M., *Solid State Commum.*, v.58, n. 10 p. 739, 1986.