



**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica**

Elias de Barros Santos

Sistemas Químicos Nanoestruturados: Nanopartículas Carroço-Casca em Suporte Poroso Funcional e Filmes Finos Alternados de Óxidos Semicondutores (TiO_2 , MoO_3 , WO_3)

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali



Campinas, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

Sa59s Santos, Elias de Barros.
Sistemas químicos nanoestruturados: nanopartículas
caroço-casca em suporte poroso funcional e filmes finos
alternados de óxidos semicondutores (TiO₂, MoO₃, WO₃)
/ Elias de Barros Santos. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali.

Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Nanopartículas caroço-casca. 2. Filmes finos.
3. Espectroscopia de Raman. 4. Confinamento quântico.
I. Mazali, Ítalo Odone. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Nanostructured chemical systems: core-shell nanoparticles in functional porous support and alternate thin films of semiconductors oxide (TiO₂, MoO₃, WO₃)

Palavras-chaves em inglês: Core-shell nanoparticles, Thin films, Raman spectroscopy, Quantum confinement

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali (orientador), Profa. Márcia Laudelina Arruda Temperini (IQ-USP-SP), Prof. Dr. Flávio Maron Vichi (IQ-USP-SP), Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 29/07/2011

DEDICO ESTE TRABALHO DE TESE...

À minha família: meus pais, Maria Bernadete e Moacir, pelo amor e carinho, e minhas irmãs, Mônica e Verônica, que mesmo distantes sempre me apoiaram ao longo deste período.

FRASES E PENSAMENTOS

“A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isto fica sendo a minha última e mais elevada descoberta”

(Isaac Newton)

*“Pensamos demasiadamente
Sentimos muito pouco
Necessitamos mais de humildade
Que de máquinas.
Mais de bondade e ternura
Que de inteligência.
Sem isso,
A vida se tornará violenta e
Tudo se perderá”*

(Charles Chaplin)

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade”*

(Marie Curie)



AGRADECIMENTOS

A vida é igual ao teatro, tudo que fazemos tem sempre o suporte daqueles que ficam nos bastidores, mas nem por isso deixam de serem importantes. Quero agradecer aqueles que durante estes três anos e cinco meses de doutorado estiveram presentes na minha vida, diretamente ou indiretamente, e que deram suporte e incentivo para o colhimento deste fruto:

Ao Prof. Dr. Italo Odone Mazali, pelo apoio, incentivo e orientação da tese.

Ao Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli, pela convivência e discussão de resultados nas reuniões de grupo.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Funcionais, pela boa convivência e amizade: Deleon, Rafael, Nathália, Gabriela, Emille, Tábita, Luiz, Ernesto, Mathias, Juliana, Cristine, Jorge, Modelo (André), Danilo, Diego, Murilo, Ariadne, Natiara, Cecília, Renata, Naiara, Fabiana, Andréia e Laura.

Aos amigos do LQES: Paulo Amaral, Natália, Diego, Raphael, Larissa, Rafaela, Carolina e Amauri.

Aos amigos feitos ao longo da pós-graduação, alguns vinculados a UNICAMP: Fabiano, Ângela, Prof. Ricardo Aparício, Caroline, Eduardo Kyota, Aline Lima, Marcelo Reis, João, Débora, Ligia, Evandro, Cassiana, Valéria (my English teacher), Mariana, Fernando, Camila, Ogrinho (Márcio).

Aos parentes e amigos de Sergipe que sempre torceram por mim: Arinaldo, Roberto, Edelvan, Carlos Alberto, Fábio, tios: Zé Alves e David, tias: Lourdes e Izabel, Marlene, João Paulo, Edjane, Alane, Ana Paula, Márcia, Ruth e Maria José Carmo.

À Gisley Suely, pelo carinho e companheirismo desde 2010.

A todos os funcionários do IQ/UNICAMP, em especial aos técnicos: Daniel, Raquel, Márcia, Iveraldo e Claudia.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela disponibilidade da infraestrutura do LQES, principalmente no início do trabalho.

Ao LNLS, pela infraestrutura, em especial ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica: Jefferson, Luciano, Ramirez, Conrado, Paulo e Sidney.

As Profa. Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini e Dalva Lúcia Araújo de Faria e toda a equipe do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ/USP pela disponibilidade da infraestrutura e uso dos equipamentos de Espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga, pelo auxílio na síntese do precursor de WO_3 .

Ao Prof. Dr. Roy Eduard Bruns, pelas discussões de alguns tópicos de estatística durante a disciplina "Planejamento e Otimização de Experimentos".

Ao Prof. Dr. Antônio Gomes Souza Filho da UFC-CE, pelo auxílio nas discussões de alguns dados de Espectroscopia Raman.

À Dra. Carla Veríssimo, pelas medidas de Espectroscopia Raman Confocal no CCS/UNICAMP.

À Graça (CTI-Campinas), pelas medidas de Perfilometria Óptica.

Ao amigo Marcelo Leite (pelas discussões sobre modelagem molecular), a Jacqueline, Cleverton e Elaine pelo suporte inicial ao chegar a Campinas.

À Mara (CCS/UNICAMP) pelas medidas de Microscopia de Força Atômica

À Juliana Martins, pelo suporte na redação dos artigos em inglês.

À FAPESP, pela bolsa concedida.

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Elias de Barros Santos

Licenciado em Química pela UFS-SE

Filiação: Moacir dos Santos e Maria Bernadete de Barros

Nascimento: 04 de Julho de 1980.

Naturalidade: Itabaiana – SE

Nacionalidade: Brasileiro

Formação acadêmica

■ **Doutorado em Química (2008-2011).**

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP.

Título da tese: Sistemas químicos nanoestruturados: nanopartículas caroço-casca em suporte poroso funcional e filmes finos alternados de óxidos semicondutores (TiO_2 , MoO_3 e WO_3).

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali.

Área: Química Inorgânica Apoio: FAPESP

■ **Mestrado em Química (2006-2008).**

Instituição: Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristovão – SE.

Título da dissertação: Caracterização de escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de íons Cu(II) em meio aquoso.

Orientadora: Profa. Dra. Eunice Fragoso da Silva Vieira.

Área: Química Inorgânica Apoio: CAPES,

■ **Graduação em Química Licenciatura (2002-2006).**

Instituição: Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristovão – SE.

Artigos completos publicados em periódicos:

- Santos, E. B., de Souza e Silva, J. M., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. Size-controllable synthesis of functional heterostructured TiO₂-WO₃ core-shell nanoparticles. **J. Nanopart. Res.** DOI: 10.1007/s11051-011-0502-0, 2011.
- Corrêa, D. N., de Souza e Silva, J. M., Santos, E. B., Sigoli, F. A., Souza Filho, A. G., Mazali, I. O. TiO₂- and CeO₂-based biphasic core-shell nanoparticles with tunable core sizes and shell thickness. **J. Phys. Chem. C**, 115, 10380-10387, 2011.
- Santos, E. B., de Souza e Silva, J. M., Mazali, I. O. Morphology and phase modifications of MoO₃ obtained by metallo-organic decomposition processes. **Mater. Res. Bull.**, 45, 1707-1712, 2010.
- Santos, E. B., de Souza e Silva, J. M., Mazali, I. O. Raman spectroscopy as a tool for the elucidation of nanoparticles with core@shell structure of TiO₂ and MoO₃. **Vib. Spectrosc.**, 54, 89-92, 2010.
- Santos, E. B., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Barreto, L. S. Caracterização de Escamas do Peixe Piau (*Leporinus Elongatus*) e sua Aplicação na Remoção de Cu(II) em Meio Aquoso. **Quím. Nova**, 32, 134-138, 2009.
- Santos, E. B., Cestari, A. R., Resende, C. X., Vieira, E. F. S. Measurement of cation binding to immobilized vanillin by isothermal calorimetry. **J. Colloid Interface Sci.**, 298, 74-78, 2006.
- Santos, E. B., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Dias, F. S. Interaction of Ag(I), Hg(II) and Cu(II) with 1,2-ethanedithiol immobilized on chitosan: Thermochemical data from isothermal calorimetry. **J. Colloid Interface Sci.**, 289, 42-47, 2005.

Outras produções bibliográficas:

- Santos, E. B. Sinergismo de Propriedades em Semicondutores com Estrutura Hierárquica. Texto na internet: **Laboratório de Química do Estado Sólido** (http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/vivencia_lqes/vivencia_lqes_monografias) do Instituto de Química da UNICAMP, 2009. **ISSN 1677-5058**.

- Santos, E. B., Mazali, I. O. Size-controllable synthesis and characterization by HR-TEM of functional nanoparticles of TiO_2 , MoO_3 , and WO_3 . Campinas: **Activity Report - LNLS**, 2009.
- Mazali, I. O., Corrêa, D. N., Santos, E. B., Almeida, D. B. Optimization of parameters for the synthesis of TiO_2 - CeO_2 core-shell nanoparticle via layer-by-layer in mesoporous silica. Campinas: **Activity Report - LNLS**, 2008.

Participação em congressos com apresentação de trabalhos:

- Santos, E. B., Mazali, I. O. Heteroestruturas hierárquicas funcionais: nanopartículas caroço-casca de óxidos semicondutores. In: 34^a Reunião Anual da sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2011, Florianópolis – SC.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Nanostructured thin films of TiO_2 and MoO_3 prepared by layer-by-layer technique. In: European Materials Research Society Spring Meeting – E-MRS, 2011, Nice, França.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Synchrotron XRD and HRTEM of Heterostructured TiO_2 - WO_3 Nanoparticles. In: 21^a Reunião Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – RAU, 2011, Campinas – SP.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Size-controllable synthesis of functional heterostructured TiO_2 - WO_3 core-shell nanoparticles. In: X International Conference on Nanostructured Materials – NanoRoma, 2010, Roma, Itália.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Nanopartículas de MoO_3 com diâmetro controlado dispersas em matriz vítrea. In: 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2010, Águas de Lindóia – SP.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Characterization by High Resolution Transmission Electron Microscopy of Nanometric TiO_2 / MoO_3 Synthesized in Porous Vycor Glass. In: 20^a Reunião Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - RAU, 2010, Campinas – SP.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Uso de espectroscopia Raman como ferramenta na elucidação da formação de nanopartículas com estrutura caroço@casca (NCC) entre os óxidos TiO_2 e MoO_3 . Apresentação oral no I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman – ENBRAER, 2009, São Pedro – SP.

- Santos, E. B., Mazali, I. O. Characterization of Nanometric $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ Synthesized in Mesoporous Silica. In: XXII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise - SBMM, 2009, Belo Horizonte – MG.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Heterostructured Core@shell Nanoparticles: $\text{PVG}/\text{TiO}_2@/\text{MoO}_3$ and $\text{PVG}/\text{MoO}_3@/\text{TiO}_2$. In: 11th International Conference on Advanced Materials - ICAM, 2009, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Obtenção e caracterização de MoO_{3-x} com diferentes morfologias a partir da decomposição térmica do 2-etilhexanoato de molibdênio (VI). In: 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2009, Fortaleza - CE.
- Santos, E. B., Mazali, I. O. Preparação de nanopartículas caroço@casca de TiO_2 e MoO_3 em vidro poroso Vycor pelo método de deposição camada por camada. In: 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE.
- Santos, E. B., Cestari, A. R., Vieira, E. F. S. Caracterização de escamas de peixe piaú (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de íons $\text{Cu}(\text{II})$ em meio aquoso. In: 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2007, Águas de Lindóia – SP.
- Santos, E. B., Cestari, A. R., Vieira, E. F. S. Estudo cinético de interação de pastas de cimento especiais para poços de petróleo com agente ácido. In: 30^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2007, Águas de Lindóia - SP.
- Santos, E. B., Vieira, E. F. S. Efeito do contra-íon e pH no processo de extração de $\text{Hg}(\text{II})$ por sílica gel funcionalizada. Apresentação oral no VII Congresso de Iniciação Científica / XV Encontro de Iniciação Científica - UFS/CNPq, 2005, São Cristovão – SE.
- Santos, E. B., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Lopes, E. C. N. Termoquímica das interações de $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$ com quitosana modificada com 1,2-etanoditiol por microcalorimetria isotérmica. In: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2005, Poços de Caldas – MG.

- Santos, E. B., Vieira, E. F. S. Interação de 2-tiouracil com prata imobilizada em sílica gel - Obtenção de parâmetros cinéticos a partir de dados microcalorimétricos. Apresentação oral no VI Congresso de Iniciação Científica - UFS/CNPq, 2004, São Cristovão – SE.
- Santos, E. B., Vieira, E. F. S., Resende, C. X., Cestari, A. R. Uso da calorimetria isotérmica para medida direta da energia de interação de metais pesados com vanilina imobilizada. In: 26^o Congresso Latino-americano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2004, Salvador – BA.
- Santos, E. B., Cestari, A. R., Rocha, F. C., Silva, R. G. Uso da calorimetria para avaliar a resistência de pastas cimentantes ao ataque ácido. In: 26^o Congresso Latino-americano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2004, Salvador – BA.

Participação em cursos e eventos científicos:

- IV Fórum de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas – SP, 2010.
- Workshop: Dispersive Raman Microscope, Vinhedo – SP, 2010.
- Workshop International on Nanomaterials and Functional Materials, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2009.
- III Fórum de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas – SP, 2009.
- Curso de "Microscopia Digital, Processamento e Análise de Imagens (Teoria e Software), durante a SBMM, Belo Horizonte – MG, 2009.
- VII Semana Acadêmica de Química, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas – SP, 2008.
- I Workshop de Materiais e Química Verde, Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristovão – SE, 2007.
- Workshop: "Genômica e Biologia Estrutural para Aplicações Biotecnológicas e Médicas", Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas – SP, 2006.
- Curso "Vidros: Propriedades e aplicações", Departamento de Química da UFS, São Cristovão – SE, 2006.

- V Escola de Inverno em Sistemas Nanoestruturados, LNLS, Campinas – SP, 2004.
- Curso "Química Supramolecular", Departamento de Química da UFS, São Cristovão – SE, 2004.
- Curso "Métodos Semi-empíricos em Química Quântica: Novos Desenvolvimentos e Aplicações", Departamento de Química da UFS, São Cristovão – SE, 2004.
- Mini-curso "Tópicos Sobre Espectroscopia de íons Lantanídeos", durante a II Escola de Verão de Iniciação Científica, UFS, São Cristovão – SE, 2003.
- Mini-curso "Química de Produtos Naturais com Ênfase em Flavonóides", durante a II Escola de Verão de Iniciação Científica, UFS, São Cristovão – SE, 2003.
- Mini-curso "A Microscopia de Força Atômica e de Tunelamento Eletroquímico no Estudo de Sistemas de Interesse Biológico", durante o IV Congresso de Iniciação Científica, UFS, São Cristovão – SE, 2002.

Outras informações relevantes:

- Treinamento e operação do Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução (HRETM JEOL 300 kV) do LNLS. Projeto: **Síntese de nanopartículas híbridas inorgânica/inorgânica com estrutura caroço-casca em suportes porosos funcionais: otimização da nanoestruturação hierárquica caroço-casca**. Propostas aprovadas: TEM-HR 7867 (2008), TEM-HR 8393 (2009), TEM-HR 9568 (2010) e TEM-HR 11205 (2011).
- Aprovado em terceiro lugar no Processo Seletivo Simplificado para professor substituto de Química Inorgânica, Edital 15/2007, realizado pela Universidade Federal de Sergipe. Resultado este publicado no Diário Oficial da União - Seção 3, EDITAL número 21 em 9 de Março de 2007.
- Estágio docência na disciplina Química dos Compostos Inorgânicos I, Turmas T1 e T2 ofertadas pelo Departamento de Química/CCET da Universidade Federal de Sergipe no período 2006/2, com uma carga horária total de 120 horas. O estágio foi orientado pela professora Doutora Ledjane Silva Barreto, docente efetiva do Departamento de Química.

RESUMO

Este trabalho de tese é referente à preparação e caracterização de sistemas nanoestruturados na forma de nanopartículas caroço-casca e filmes finos alternados dos óxidos semicondutores: TiO_2 , MoO_3 e WO_3 . Para tal finalidade foram preparadas nanopartículas monocomponentes individuais dos três óxidos mencionados (PVG/TiO_2 , PVG/MoO_3 e PVG/WO_3) e nanopartículas caroço-casca bicomponentes ($\text{PVG}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{PVG}/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ e $\text{PVG}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$), usando o vidro poroso Vycor[®] (PVG) como suporte. Também foram preparados filmes finos individuais e alternados de TiO_2 e MoO_3 . Para a síntese das nanopartículas foram feitas impregnações do PVG com soluções precursoras dos compostos di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) em hexano, 2-etilhexanoato de molibdênio (VI) em hexano e do composto di-[hexaquis(μ -acetato)triacetato(μ_3 -oxo)tritungstato de hexaquis(μ -acetato)triaquo(μ_3 -oxo)tritungstênio(III,III,IV) em água. Foi empregado o procedimento de ciclos de impregnação-decomposição sucessivos, que consiste em repetir, empregando o mesmo suporte poroso, o procedimento de impregnação do composto e sua posterior decomposição térmica. Com este método foi possível controlar o tamanho das nanopartículas, que seguido da alternância dos precursores envolvidos em cada ciclo levou a obtenção de nanopartículas compostas por bicamadas (caroço-casca). Os sistemas de nanopartículas foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis no modo de refletância difusa, difração de raios X usando radiação síncrotron e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. As nanopartículas individuais PVG/TiO_2 , PVG/MoO_3 e PVG/WO_3 e as nanopartículas caroço-casca $\text{PVG}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{PVG}/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ e $\text{PVG}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ exibiram efeitos de confinamento quântico por tamanho. Os resultados de caracterização mostraram que a variação do número de ciclos de impregnação-decomposição permitiu controlar o diâmetro do caroço e a espessura da casca, evidenciando as potencialidades das técnicas de caracterização para tal finalidade. Este resultado mostrou que o método de decomposição de precursores metalorgânicos, aliado ao procedimento de ciclos de impregnação-decomposição,

mostrou-se eficiente na obtenção de nanopartículas caroço-casca hierarquicamente organizadas. Os filmes finos de TiO_2 e MoO_3 , individuais e alternados, foram depositados sobre substratos de quartzo a partir de ciclos sucessivos de deposição-decomposição alternados, empregando-se a técnica de *dip coating*. Os filmes finos foram caracterizados por perfilometria óptica, espectroscopia UV-Vis no modo de refletância difusa, espectroscopia Raman, microscopia Raman Confocal, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura com análise espectroscópica de dispersão de energia. Os filmes finos alternados bicomponentes são formados por uma estrutura bicamada entre os dois óxidos componentes. Apesar da maior dimensão dos filmes finos, escala micrométrica, em comparação com as nanopartículas caroço-casca, escala nanométrica, foi possível identificar por espectroscopia Raman a presença dos dois óxidos mostrando que a camada do componente superior não suprime o sinal Raman do componente inferior.

ABSTRACT

This work reports the synthesis and characterization of nanostructured systems - core-shell nanoparticles and alternate thin films - based on the semiconductor oxides: TiO_2 , MoO_3 and WO_3 . For this purpose, individual monocomponent nanoparticles (PVG/TiO_2 , PVG/MoO_3 and PVG/WO_3) and bicomponent core-shell nanoparticles ($\text{PVG}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{PVG}/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{PVG}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$) of the above mentioned oxides using porous Vycor[®] glass (PVG) as support were synthesized. Also, individual thin films and alternate thin films of TiO_2 and MoO_3 were prepared. For the nanoparticles synthesis, the procedure used was based on the impregnation of PVG pieces with titanium (IV) di-(n-propoxy)-di-(2-ethylhexanoate) in hexane, molybdenum (VI) 2-ethylhexanoate in hexane, or di-[hexakis(μ -acetato)triacetate(μ_3 -oxo)tritungstato of hexakis(μ -acetate)triaquo(μ_3 -oxo)tritungsten(III,III,IV) in water, followed by thermal decomposition. This procedure, successively repeated over the same PVG piece, was named impregnation-decomposition cycle. With this method it was possible to control the nanoparticles size, and by alternating the metallo-organic precursors used, it was possible to obtain nanoparticles with core-shell architecture. Nanoparticle-based systems were characterized by Raman and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopies, powder X-ray diffraction using synchrotron radiation and high resolution transmission electron microscopy. Individual nanoparticles PVG/TiO_2 , PVG/MoO_3 e PVG/WO_3 and the core-shell nanoparticles $\text{PVG}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{PVG}/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ e $\text{PVG}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ are under quantum confinement regime. Characterization showed that the change in the impregnation-decomposition cycle number enables one to control the core size and shell thickness, showing the potential characterization for this purpose. This result showed that metallo-organic decomposition method and impregnation-decomposition cycle procedure is efficient to prepare organized hierarchically core-shell nanoparticle. Thin films of individual and alternated TiO_2 and MoO_3 were prepared by dip coating of the Ti(IV) and Mo(VI) metallo-organic precursors listed above over quartz slides, followed by thermal decomposition. This procedure, successively repeated over the same

quartz slide, was named deposition-decomposition cycle. The thin films were characterized by optical profilometry, Raman and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopies, confocal Raman microscopy, atomic force microscopy and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopic analysis. The thin films formed by two-component show bilayered structure between the two oxide components. Despite the differences in dimension between thin films – in micrometer scale - and the supported core-shell nanoparticles - in nanometer scale - Raman spectroscopy was able to identify in both systems the presence of the two oxides, showing that the top layer component does not suppress the Raman signal of the lower component.

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS	xxv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxvii
LISTA DE TABELAS	xxix
LISTA DE FIGURAS	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
Prefácio	1
1.1. Sistemas Químicos Nanoestruturados	2
1.2. SQN Empregando Suportes Funcionais	5
1.3. SQN - Nanopartículas Carço-Casca (NCC)	7
1.4. SQN - Filmes Finos Alternados	10
1.5. Decomposição de Precursores Metalorgânicos (<i>MOD</i>)	14
1.6. Óxidos Semicondutores e Sistemas Heteroestruturados	16
1.6.1. Óxido de Titânio – TiO_2	16
1.6.2. Óxido de Molibdênio – MoO_3	18
1.6.3. Óxido de Tungstênio – WO_3	19
1.6.4. Sistemas Híbridos – $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ e $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	21
1.7. Técnicas de Caracterização	23
1.7.1. Espectroscopia na Região do UV-Vis no Modo de Refletância Difusa (DRS) e o Efeito de Confinamento Quântico	24
1.7.2. Espectroscopia Raman e o Efeito de Confinamento Quântico	26
2. OBJETIVOS	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Reagentes Utilizados	33
3.2. Síntese dos Precursores Metalorgânicos de Titânio e	

Tungstênio	34
3.2.1. Síntese do Di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de Titânio (IV), $Ti(Prop)_2(Hex)_2$	34
3.2.2. Síntese do Di-[hexaquis(μ -acetato)triacetato(μ_3 -oxo)tritungstato de Hexaquis(μ -acetato)triaqua(μ_3 -oxo)tritungstênio (III,III,IV), W_3X	34
3.3. Obtenção dos Sistemas Químicos Nanoestruturados	35
3.3.1. Tratamento do Vidro Poroso Vycor (PVG)	35
3.3.2. Obtenção das Nanopartículas Individuais e das Nanopartículas Carocó-Casca <i>In Situ</i> no PVG	36
3.4. Obtenção de Filmes Finos Alternados (FFA) de TiO_2 e MoO_3	37
3.4.1. Limpeza dos substratos	37
3.4.2. Deposição dos Filmes Finos	38
3.5. Métodos de Caracterização	40
3.5.1. Modelagem Computacional do $Ti(Prop)_2(Hex)_2$ e $Mo(Hex)_6$ Usando os Programas CAChe [®] 6.0 e VEGA ZZ	40
3.5.2. Difractometria de Raios X (XRD)	40
3.5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	41
3.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	41
3.5.5. Espectroscopia Raman	41
3.5.6. Perfilometria Óptica	42
3.5.7. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível no Modo de Refletância Difusa (DRS)	42
3.5.8. Espectroscopia no UV-Vis	42
3.5.9. Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	43
3.5.10. Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Raman Confocal (CRM)	43
3.5.11. Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise Espectroscópica de Dispersão de Energia (SEM/EDS)	43

3.5.12. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1. Caracterização dos Precursores Metalorgânicos de Titânio, Molibdênio e Tungstênio	45
4.1.1. Ti(Prop) ₂ (Hex) ₂	45
4.1.2. Mo(Hex) ₆	46
4.1.3. W ₃ X	52
4.2. Influência da Natureza do Precursor no Ganho de Massa Cumulativo durante os CID	58
4.3. Sistemas Nanoestruturados PVG/x.TiO ₂ , PVG/x.MoO ₃ , PVG/x.WO ₃ e PVG/NCC	62
4.3.1. Sistema PVG/x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	62
4.3.2. Sistema PVG/x.MoO ₃ (x = 3, 5, e 7 CID)	74
4.3.3. Sistema PVG/x.WO ₃ (x = 3, 5, e 7 CID)	84
4.3.4. Sistema com Carço Fixo e Casca Variável PVG/5TiO ₂ -x.MoO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	90
4.3.5. Sistema com Carço Variável e Casca Fixa PVG/x.TiO ₂ -5MoO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	100
4.3.6. Sistema com Carço Fixo e Casca Variável PVG/5MoO ₃ -x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	107
4.3.7. Sistema com Carço Variável e Casca Fixa PVG/x.MoO ₃ -5TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	112
4.3.8. Sistema com Carço Fixo e Casca Variável PVG/5TiO ₂ -x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	115
4.3.9. Sistema com Carço Variável e Casca Fixa PVG/x.TiO ₂ -5WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	120
4.4. Filmes Finos	123
4.4.1. Filmes Finos Individuais de TiO ₂	124
4.4.2. Filmes Finos Individuais de MoO ₃	129

4.4.3. Filmes Finos Alternados de $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$	133
5. CONCLUSÕES	143
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

LISTA DE SÍMBOLOS

A	frequência de fônon no centro da zona de Brillouin
B	parâmetro de dispersão de fônons
a_B	raio de Bohr
a_L	constante do reticulado cristalino
a_0	raio do átomo de hidrogênio
e	carga do elétron
e^-	representação do elétron
E_g^*	energia da banda proibida
h^+	representação do buraco (portador de carga positiva)
ϵ_R	constante dielétrica relativa
ϵ_0	constante dielétrica no vácuo
h	constante de Planck
I	Intensidade
L	tamanho do cristalito
m_e	massa efetiva do elétron
m_h	massa efetiva do buraco
m_0	massa do elétron livre
ω	frequência
$\omega(q)$	dispersão de fônons
q	vetor de onda
$\rho(L)$	distribuição de tamanho de cristalito
r	raio da partícula
Γ_0	largura da linha Raman
μ_{eff}	massa reduzida do par elétron e buraco
λ	comprimento de onda
θ	ângulo de difração

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CDD	Ciclos de deposição-decomposição
CID	Ciclos de impregnação-decomposição
cps	Contagens por segundo
CRM	Microscopia Raman confocal
DRS	Espectroscopia de refletância difusa
DTA	Análise térmica diferencial
EDS	Espectroscopia de dispersão de Energia
FFA	Filmes finos alternados
FFT	Fast Fourier transform
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MAME	Modelo da aproximação da massa efetiva
MCF	Modelo de confinamento de fônons
MOD	Decomposição de metalorgânico
NCC	Nanopartículas caroço-casca
P.A.	Para Análise
PVG	Porous Vycor glass
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SQI	Sistema químico integrado
SQN	Sistema químico nanoestruturado
TGA	Análise termogravimétrica
u.a.	Unidades arbitrárias
u.r.	Unidades relativas
UV-Vis	Ultravioleta-visível
XRD	Difração de raios X

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Lista de reagentes usados nos experimentos	33
Tabela 2. Variáveis utilizadas na preparação dos filmes individuais de TiO ₂ e MoO ₃	38
Tabela 3. Matriz de planejamento fatorial 2 ³ usada na preparação dos filmes individuais de TiO ₂ e MoO ₃	39
Tabela 4. Percentuais de elementos obtidos por CHN para o W ₃ X	54
Tabela 5. Parâmetros calculados e relação metal/carbono	60
Tabela 6. Diâmetros ($2r$) das nanopartículas de TiO ₂ ^A calculados com o MAME	74
Tabela 7. Relação entre as intensidades das bandas I ₈₂₀ / I ₉₉₅ do sistema PVG/x.MoO ₃	77
Tabela 8. Estimativa dos efeitos dos dados de espessura dos filmes finos de TiO ₂	126
Tabela 9. Estimativa dos efeitos nos dados de espessura dos filmes finos de MoO ₃	130

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Imagem de SEM de um SQL formado por filme fino multicamadas [5] 3
- Figura 2.** Ilustração esquemática dos estágios de nucleação e crescimento de cristalitos monodispersos (a) em solução (Modelo de La Mer) e (b) no interior de uma matriz porosa (adaptado da referência [25]). (D = diâmetro e t = tempo) 4
- Figura 3.** Representação da estrutura do PVG mostrando dois poros com grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície 6
- Figura 4.** Variação de energia na transição do elétron para diferentes espécies químicas (N é o número de entidades químicas). (Adaptada da referência [37]) 8
- Figura 5.** Representação esquemática de uma partícula com estrutura caroço-casca ideal 9
- Figura 6.** Representação esquemática dos tipos de crescimento de filmes finos. (a) crescimento *layer-by-layer* ou Frank-Van der Merwer, (b) crescimento Volmer-Weber, (c) crescimento Stranski-Krastanov ou *layer-plus-island*. A parte inferior (em preto) representa o substrato, a primeira camada ou ilha (em vermelho) representa o primeiro componente do filme e a segunda camada ou ilha (em azul) representa o segundo componente do filme (adaptada da referência [74]) 13
- Figura 7.** Representação da formação do filme fino heteroestruturado a partir da deposição de um material sobre o outro. A ilustração mostra também que é possível combinar matérias com parâmetro de redes diferentes a partir das ligações pendentes nos átomos da superfície 13
- Figura 8 -** Modelo da energia da banda proibida para NCC composta por dois semicondutores distintos: **(a)** caroço (semicondutor com 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, **(2)** banda proibida, **(3)**

banda de condução [136]	22
Figura 9. Relação de dispersão para rede linear com dois átomos diferentes mostrando os ramos ópticos e acústicos	27
Figura 10. Representação esquemática de um ciclo de impregnação-decomposição alternado para a síntese das NCC no PVG (M = Mo ou W)	37
Figura 11. Espectros de FTIR do (a) H(Hex) e (b) Ti(Prop) ₂ (Hex) ₂	45
Figura 12. Difratograma de raios X do produto da decomposição térmica do Ti(Prop) ₂ (Hex) ₂ a 750 °C por 8 h	46
Figura 13. Curvas termogravimétricas do precursor de molibdênio livre (—) e impregnado no PVG (····): (a) curvas com escala de perda de massa real e (b) curvas com escala de perda de massa normalizada	47
Figura 14. Difratograma de raios X do produto da decomposição térmica do Mo(Hex) ₆ livre em 550 °C por 8 h	48
Figura 15. Espectros Raman da amostra de MoO ₃ livre obtida em atmosfera de ar estático a partir da decomposição térmica do Mo(Hex) ₆ a 550 °C	49
Figura 16. (a) Imagem de HRTEM com FFT do produto da decomposição térmica do Mo(Hex) ₆ livre em 550 °C por 8 h e (b) padrão de difração de elétrons	51
Figura 17. Espectros UV-Vis do W ₃ X em diferentes tempos reacionais	52
Figura 18. Curvas TGA (—) / DTA (····), em ar sintético, do composto W ₃ X	53
Figura 19. Curvas TGA (—) / DTA (····), em ar sintético, do composto W ₃ X impregnado no PVG a partir da imersão em solução 0,03 mol L ⁻¹ do precursor	54
Figura 20. Difratograma de raios X dos produtos da decomposição térmica do W ₃ X livre em diferentes temperaturas	55
Figura 21. Espectros Raman dos produtos da decomposição térmica do W ₃ X livre em diferentes temperaturas	56
Figura 22. Ganho de massa cumulativo dos três precursores em função do número de CID. Todas as medidas foram feitas em triplicata	59

Figura 23. Modelos das estruturas dos compostos metalorgânicos de Ti e Mo	60
Figura 24. Modelo da estrutura do composto trinuclear de tungstênio, W_3X , mostrando detalhadamente a estrutura do cátion e do ânion	61
Figura 25. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron da amostra PVG/5TiO ₂	63
Figura 26. Espectros Raman do sistema PVG/x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	64
Figura 27. Deslocamento da banda E_g do TiO ₂ ^A do sistema PVG/x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	65
Figura 28. Curva padrão do deslocamento da banda E_g do TiO ₂ ^A pelo diâmetro das nanopartículas d , $\delta E_g = f(d)$, aplicando-se o MCF para as amostras PVG/x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	66
Figura 29. Imagens de HRTEM (a), (c) e (e) e histograma da distribuição de diâmetro das partículas (b), (d) e (f) do sistema PVG/x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	67
Figura 30. Imagem de HRTEM da amostra PVG/7TiO ₂ com a FFT correspondente a partícula em destaque	69
Figura 31. Espectros de DRS do sistema PVG/x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID) e energias da banda proibida a partir do comprimento de onda da borda de absorção. $F(R)$ é a função Shuster-Kubelka-Munk para os dados de refletância	70
Figura 32. Espectros de DRS do sistema PVG/x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando $n = 1/2$	70
Figura 33. Espectros de DRS do sistema PVG/x.TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando $n = 2$	71
Figura 34. Transições ópticas interbandas em semicondutores (adaptada da referência 178). (a) transição direta permitida, (b) transição direta proibida, (c) transição indireta permitida, E_v : energia da banda de valência, E_c : energia da banda de condução e E_g : energia da banda proibida	72

- Figura 35.** Comparação dos valores de E_g^* calculados com os valores experimentais em função do número de CID e do diâmetro das partículas (estimados por HRTEM) para o sistema PVG/x.TiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID) 73
- Figura 36.** Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron e imagem de HRTEM do PVG/5MoO₃ 75
- Figura 37.** Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) 76
- Figura 38.** Etapas da preparação de nanopartículas de MoO₃ impregnadas em PVG a partir da reação entre o Mo(Hex)₆ e os grupos Si-OH da superfície do PVG 78
- Figura 39.** Imagens de HRTEM (a), (c) e (e) e histogramas da distribuição de diâmetro das partículas (b), (d) e (f) do sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) 79
- Figura 40.** Espectros de DRS do sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e energias da banda proibida a partir do comprimento de onda da borda de absorção. F(R) é a função Shuster-Kubelka-Munk para os dados de refletância 80
- Figura 41.** Espectros de DRS do sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando n = 1/2 81
- Figura 42.** Espectros de DRS do sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando n = 2 81
- Figura 43.** Comparação dos valores de E_g^* calculados com os valores experimentais em função do número de CID e do diâmetro das partículas (estimados por HRTEM) para o sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) 82
- Figura 44.** Teste de sensoriamento do PVG/3MoO₃ exposto a uma solução de permanganato de potássio (0,04 mol L⁻¹) 83
- Figura 45.** Teste de sensoriamento do PVG/3MoO₃ exposto a solução de hidrazina 2,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, em seguida, exposto a uma solução de permanganato de potássio (0,04 mol L⁻¹) 83

Figura 46. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron para PVG/7WO ₃ e PVG/10WO ₃ e imagem de HRTEM do PVG/7WO ₃ ; as letras M e T representam a fase cristalina monoclinica e triclinica, respectivamente	85
Figura 47. Espectros Raman do sistema PVG/x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	86
Figura 48. Imagens de HRTEM (a), (c) e (e) e histogramas da distribuição de diâmetro das partículas (b), (d) e (f) do sistema PVG/x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	87
Figura 49. Espectros de DRS do sistema PVG/x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e energias da banda proibida a partir do comprimento de onda da borda de absorção. F(R) é a função Shuster-Kubelka-Munk para os dados de refletância	88
Figura 50. Espectros de DRS do sistema PVG/x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando n = 1/2	88
Figura 51. Espectros de DRS do sistema PVG/x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando n = 2	89
Figura 52. Comparação dos valores de E _g [*] calculados com os valores experimentais em função do número de CID e do diâmetro das partículas (estimados por HRTEM) para o sistema PVG/x.MoO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	90
Figura 53. Ganho de massa cumulativo do sistema PVG/x.TiO ₂ -y.MoO ₃	91
Figura 54. Foto do sistema de nanopartículas PVG/5TiO ₂ -x.MoO ₃ (x = 0, 3, 5, e 7 CID)	91
Figura 55. Representação do sistema de nanopartículas caroço-casca, formado por caroços de diâmetro fixo e cascas de espessuras variáveis	93
Figura 56. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema PVG/5TiO ₂ -x.MoO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	93
Figura 57. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/5TiO ₂ -x.MoO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	94
Figura 58. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema PVG/5TiO ₂ -x.MoO ₃ (x= 3, 5 e 7 CID)	95

Figura 59. Alinhamento das bandas de valência (BV) e das bandas de condução (BC) na heterojunção entre TiO_2 e MoO_3 como sólidos estendidos. (Adaptada de referência 97)	97
Figura 60. (a) e (b) Imagens de HRTEM do $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-}7\text{MoO}_3$ com diferentes magnificações e (c) histograma da distribuição de diâmetro	98
Figura 61. Representação do sistema de nanopartículas caroço-casca, formado por caroços com diâmetros variáveis e cascas obtidas fixando o número de CID	100
Figura 62. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)	101
Figura 63. Conjunto de espectros Raman do sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)	102
Figura 64. Imagem de HRTEM com três transformadas de Fourier (FFT) das áreas selecionadas da amostra $\text{PVG}/3\text{TiO}_2\text{-}13\text{MoO}_3$	103
Figura 65. Imagem de HRTEM, em modo de campo escuro, da amostra $\text{PVG}/3\text{TiO}_2\text{-}13\text{MoO}_3$	104
Figura 66. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema $\text{PVG}/x\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)	105
Figura 67. Ganho de massa cumulativo para o sistema $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-}x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).	107
Figura 68. Fotografia do sistema de nanopartículas $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-}x.\text{TiO}_2$ ($x = 0, 3, 5,$ e 7 CID)	108
Figura 69. Padrão de difração de raios X, usando radiação síncrotron, do sistema $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-}x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)	109
Figura 70. Conjunto de espectros Raman do sistema $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-}x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)	110
Figura 71. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida para o sistema $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)	111
Figura 72. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema $\text{PVG}/x.\text{MoO}_3\text{-}5\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)	113

Figura 73. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/x.MoO ₃ -5TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	114
Figura 74. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema PVG/x.MoO ₃ -5TiO ₂ (x = 3, 5 e 7 CID)	114
Figura 75. Ganho de massa cumulativo para o sistema PVG/5TiO ₂ -x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID).	115
Figura 76. Imagem HRTEM de PVG/5TiO ₂ -7WO ₃ e transformadas de Fourier de cada área cristalina	116
Figura 77. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema PVG/5TiO ₂ -x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID).	117
Figura 78. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/5TiO ₂ -x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	118
Figura 79. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema PVG/5TiO ₂ -x.WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	119
Figura 80. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema PVG/x.TiO ₂ -5WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID).	121
Figura 81. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/x.TiO ₂ -5WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	122
Figura 82. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema PVG/x.TiO ₂ -5WO ₃ (x = 3, 5 e 7 CID)	122
Figura 83. Medida de espessura de filme fino. A região de menor relevo, de cor azul, no centro do filme é o ponto de referência para determinar o valor de espessura	124
Figura 84. Valores de espessura determinados para os filmes de TiO ₂	125
Figura 85. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis sobre a espessura dos filmes de TiO ₂ . Efeitos principais (●) e efeitos de interação (◐)	127
Figura 86. Espectros Raman dos filmes de TiO ₂ (E1 a E8 refere-se aos ensaios realizados)	128
Figura 87. Valores de espessura determinados para os filmes de MoO ₃	129

- Figura 88.** Gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis sobre a espessura dos filmes de MoO_3 . Efeitos principais (●) e efeitos de interação (•) 131
- Figura 89.** Espectros Raman dos filmes de MoO_3 (E1 a E8 refere-se aos ensaios realizados) 132
- Figura 90.** Espectros Raman dos filmes alternados de TiO_2 - MoO_3 (E1, E4 e E6 são referentes aos ensaios realizados) 134
- Figura 91.** Imagens de AFM (a) 2D e (b) 3D da amostra $\text{TiO}_2(\text{E4})$ - $\text{MoO}_3(\text{E4})$ 135
- Figura 92.** (a) Imagem de CRM e (b) espectros Raman da amostra $\text{TiO}_2(\text{E4})$ - $\text{MoO}_3(\text{E4})$. Os três espectros correspondem aos pontos P1, P2 e P3 indicados na imagem 137
- Figura 93.** Modelo da formação de filmes finos bicamadas de diferentes óxidos. A primeira camada (em azul) representa a deposição do primeiro óxido e a segunda camada (em vermelho) representa a deposição do segundo óxido 138
- Figura 94.** (a) e (b): Imagens de SEM. (c), (d) e (e): Análise EDS do filme $\text{TiO}_2(\text{E4})$ - $\text{MoO}_3(\text{E4})$ 139
- Figura 95.** Espectros Raman dos filmes alternados de MoO_3 - TiO_2 (E1, E4 e E8 são referentes aos ensaios realizados) 141

1. INTRODUÇÃO

Prefácio

Nos últimos anos a nanociência tem se tornado um dos mais importantes campos científicos. É uma área multidisciplinar que abrange conceitos de química, física, biologia, engenharias, entre outros. A apropriação de novos conceitos desta área da ciência, a partir do estudo da matéria, aliado ao desenvolvimento de novas técnicas de análise tem contribuído para o desenvolvimento de novos materiais. Muitos dos materiais desenvolvidos na escala nanométrica (1-100 nm) tem apresentado aplicabilidade em diversos tipos de dispositivos tornando-se novas tecnologias, levando assim, a criação dos termos nanotecnologia e nanomateriais [1]. Um dos feitos mais importantes para o desenvolvimento da nanociência foi o estudo de óptica eletrônica por Ruska e Knoll, a partir de 1932, que contribuíram para invenção, em 1936, do primeiro microscópio eletrônico de transmissão (TEM) e, em 1981, do microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (STM). Tais feitos foram retribuídos no ano de 1986, com a contemplação do Prêmio Nobel de Física a Ruska [2]. Estes microscópios aliados a outras técnicas instrumentais avançadas, como por exemplo, as que utilizam radiação síncrotron constituem as mais eficientes e versáteis ferramentas para caracterização de materiais, principalmente, quando estes materiais se encontram na escala nanométrica.

O estudo para compreender as alterações drásticas que as propriedades dos materiais e elementos químicos apresentam em escala nanométrica, caracterizando efeito quântico por tamanho, é essencial para o aproveitamento das novas propriedades. Esta compreensão torna-se necessária, visto que, alterações nas propriedades dos materiais também tem sido observadas quando nanoestruturas são combinadas, formando heteroestruturas multicomponentes. Nos últimos anos, estes materiais tem sido alvo de muitas pesquisas, devido os mesmos apresentarem propriedades diferentes, dos seus componentes individuais, resultantes do efeito cooperativo [3-6]. Porém, a literatura sobre a

química destes tipos de estruturas ainda é carente de informações, pois as propriedades destes materiais são dependentes de tamanho, estrutura e composição.

Neste contexto, foi proposto no presente trabalho o desenvolvimento de sistemas químicos nanoestruturados (SQN) de óxidos semicondutores (TiO_2 , MoO_3 e WO_3), na forma de nanopartículas caroço-casca e de filmes finos alternados. Para tal finalidade, os sistemas foram obtidos pelo método de decomposição de precursores metalorgânicos (MOD) nos poros do vidro poroso Vycor[®] ou depositados em substratos de quartzo. Os aspectos relacionados ao desenvolvimento do trabalho estão tematizados na introdução, a qual está dividida em sete tópicos. Os dois primeiros tópicos abordarão aspectos gerais sobre os SQN e os suportes usados na preparação destes sistemas, respectivamente. O terceiro e quarto tópicos, subsequentes, abordarão os tipos de SQN: nanopartículas caroço-casca e filmes finos alternados, respectivamente. O método empregado na preparação dos SQN será abordado no quinto tópico. Uma abordagem geral sobre os óxidos semicondutores usados no presente trabalho será feita no sexto tópico. O sétimo e último tópico é referente ao efeito de confinamento quântico por tamanho e as técnicas espectroscópicas, tais como, UV-Vis e Raman que permitem estudar este fenômeno a partir de dados experimentais.

1.1. Sistemas Químicos Nanoestruturados

O termo sistema químico nanoestruturado (SQN), dentro do contexto do presente trabalho, é referente a estruturas na escala nanométrica (1-100 nm), tanto na forma de nanopartículas caroço-casca (NCC) bem como de filmes finos n-componentes alternados (FFA). São sistemas formados por mais de um componente, dos quais se procura explorar as propriedades resultantes da combinação dos mesmos. Tais sistemas se enquadram na classe dos sistemas químicos integrados (SQI) descritos por Bard [5], os quais são constituídos por uma estrutura hierárquica, isto é: unidades funcionais formadas por unidades

menores e mais simples progressivamente organizadas. De uma forma geral os SQI abrangem uma ampla gama de sistemas, tais como, sistemas catalíticos [6-8], sensores de gases [9-11], biossensores [12,13], dispositivos eletrônicos [14-16], entre outros. Na Figura 1 é apresentado um exemplo de SQI, relatado na literatura por Rothschild e Tuller [9] como sensor de oxigênio, onde é possível observar a organização em camadas dos componentes do filme (Ti , Au e TiO_2) depositados sobre substrato de silício.

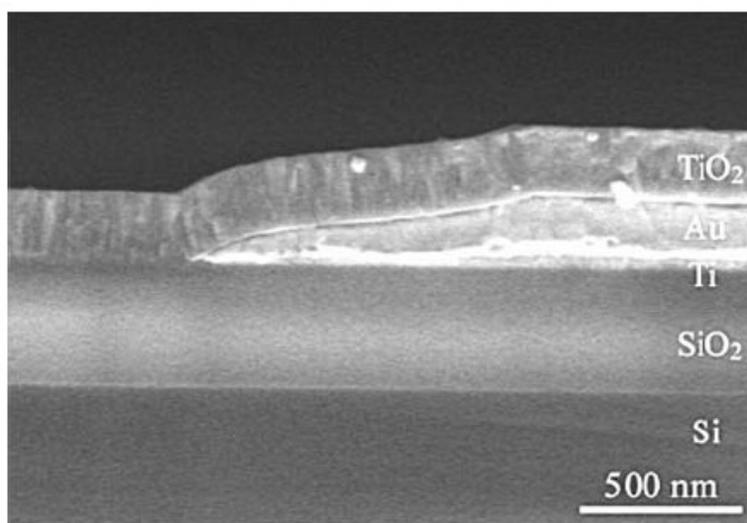


Figura 1. Imagem de SEM de um SQI formado por filme fino multicamadas [9].

O desenho e o desenvolvimento de métodos para a construção de SQI têm impulsionado várias pesquisas no campo dos materiais avançados. Tal interesse tem sido direcionado na confecção de materiais multicomponentes dos quais se pretende explorar as propriedades resultantes do efeito cooperativo entre os componentes. Muitos destes sistemas têm sido desenvolvidos no regime de tamanho nanométrico e se enquadram no campo da nanociência, definida por Peter Day como “a ciência que manipula a matéria na escala nanométrica”, utilizando-se de princípios da química, física e biologia, sendo assim, uma área interdisciplinar. A preparação e o desenvolvimento de SQI apresentam alguns aspectos experimentais específicos, como por exemplo, desenvolvimento de métodos reprodutíveis, técnicas de análise e suportes adequados que permitam

uma boa qualidade final. Estes sistemas podem ser confeccionados nos mais diversos tipos de suportes, como por exemplo, matrizes vítreas [10,14,17], argilas [18,19], matrizes porosas [20-22], entre outros. De acordo com Bard [5], as matrizes porosas apresentam a vantagem de poder controlar o tamanho do material sintetizado *in situ*, sendo uma excelente matriz na preparação de sistemas em pequena escala de tamanho. Este controle de tamanho está relacionado ao fato que em condições normais de nucleação e crescimento as nanopartículas tendem a crescer acima do domínio nanométrico, de acordo com o *ripening* de Ostwald [23,24] (Figura 2).

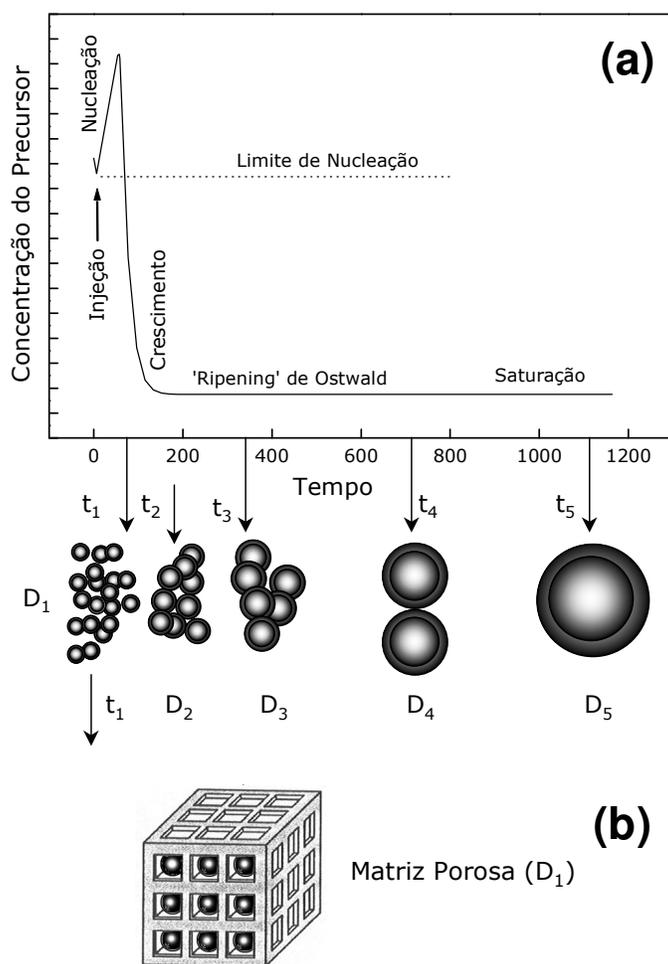


Figura 2. Ilustração esquemática dos estágios de nucleação e crescimento de cristaltos monodispersos (a) em solução (Modelo de La Mer) e (b) no interior de uma matriz porosa (adaptado da referência [25]). (D = diâmetro e t = tempo).

O crescimento natural das nanopartículas, a partir da agregação das mesmas até formar um sólido estendido, está relacionado à minimização da energia superficial na direção de uma situação energética mais estável [25]. Com o controle do crescimento é possível modular as propriedades referentes a cada tamanho, explorando aspectos relacionados a efeitos quânticos, e projetar sistemas mais eficientes em determinadas aplicações. Neste sentido, a escolha do suporte aparece como uma importante etapa do processo de preparação destes sistemas, variando com o tipo de sistema pretendido, como veremos a seguir.

1.2. SQN Empregando Suportes Funcionais

Os suportes empregados na preparação de SQN estão intrinsecamente relacionados à funcionalidade dos sistemas. Os mesmos podem se apresentar como inativos, quando atuam apenas como suportes, ou ativos, quando fazem parte do sistema tanto como suporte quanto também como componente. Na literatura científica são relatados vários tipos de suportes empregados na obtenção de SQI, tais como, sílica porosa, materiais lamelares, zeólitas, alumina, substratos de quartzo e de silício, entre outros. Os mesmos variam de acordo com o tipo de material a ser depositado e/ou o tipo de aplicação pretendida para o SQI. Em particular, o presente trabalho envolve a preparação de sistemas químicos formados por óxidos semicondutores, por esta razão, serão abordados, a seguir, aspectos relacionados a sistemas similares aos estudados neste trabalho. O estudo de sistemas onde óxidos semicondutores são imobilizados (ancorados) em suportes tem despertado muito interesse, principalmente, quando aplicados em catálise [6-8,26,27] por apresentarem uma atividade fotocatalítica específica por unidade de massa maior em relação aos óxidos não suportados [28,29]. Neste sentido, também pode-se destacar o desenvolvimento de dispositivos com excelentes propriedades de sensoriamento [9-11], entes outros.

O vidro poroso Vycor[®] (PVG) tem-se apresentado como um suporte promissor no preparo de SQN [20,21]. As vantagens deste suporte são as de um produto tecnologicamente bem desenvolvido e disponível no mercado (Corning

Glass). Sua composição consiste de 96 % de SiO_2 , 3 % de B_2O_3 , 0,40 % de Na_2O e traços de Al_2O_3 e ZrO_2 . Devido à sua porosidade, a sua área interna é de aproximadamente $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com diâmetro de poros variando entre 4 e 20 nm. Além disso, é bastante resistente a ataques químicos, tem rigidez e suporta temperaturas de até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, exibindo elevada transmitância na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) [30]. Outra característica importante do PVG refere-se à alta reatividade dos grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície dos poros (Figura 3), que atuam como sítios de interação para os materiais incluídos.

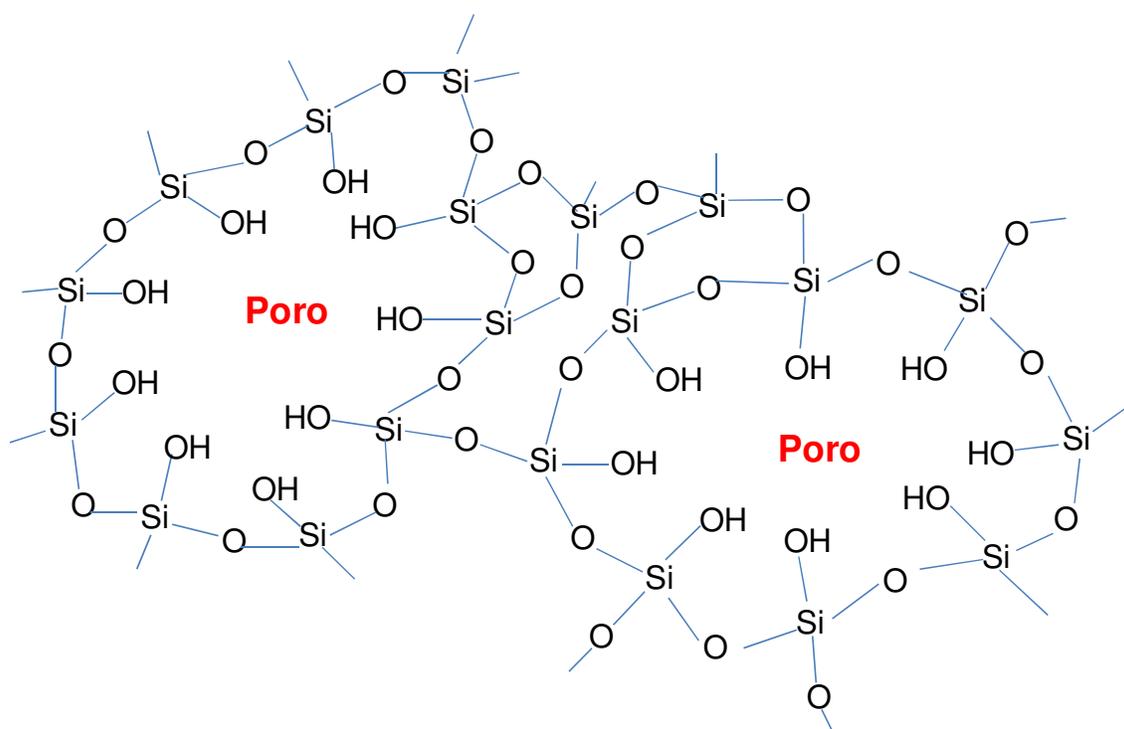


Figura 3. Representação da estrutura do PVG mostrando dois poros com grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície.

É importante mencionar que o aquecimento do PVG leva à condensação dos grupos Si-OH vizinhos, no interior dos poros, com a eliminação de H_2O [31]. O número de grupos OH na superfície dos poros pode ser controlado pela variação da temperatura de eliminação de vapores de H_2O do PVG, já que existe uma correlação bem estabelecida entre a quantidade dos grupos OH remanescentes na superfície e a temperatura de tratamento [32]. Devido as suas características

este material é apontado como um excelente suporte para obtenção de nanopartículas confinadas. O uso de matrizes sólidas, tais como o PVG, que controlam o tamanho do cristalito por meio da sua estrutura porosa, é capaz de prevenir o *ripening* de Ostwald, visto que, a dimensão e a separação dos poros irão determinar o tamanho máximo de crescimento das partículas [24], como está apresentado na Figura 2 (b).

Na preparação de SQI bidimensionais, como por exemplo, filmes finos requerem outros tipos de suportes. As propriedades superficiais destes suportes e suas interações com o material depositado são de fundamental importância neste processo. A escolha do substrato passa pelas seguintes considerações: (i) tipo de superfície; (ii) composição; (iii) estabilidade química, (iv) condutividade térmica; (v) estabilidade térmica; (vi) porosidade e (vii) custo [33-35]. Uma atenção maior deve ser voltada a primeira consideração, uma vez que a superfície do substrato formará a interface com o filme que terá um papel importante na sua adesão.

1.3. SQN - Nanopartículas Caroco-Casca (NCC)

Nanopartículas possuem propriedades físicas e químicas específicas como uma consequência da redução dimensional. Com a redução de tamanho pode ocorrer alterações nas propriedades dos materiais ou surgimento de novas propriedades quando comparadas ao sólido estendido (também chamado pelo termo inglês *bulk*). Esta dependência das propriedades em função do tamanho da nanoestrutura tem origem nas mudanças dos níveis de energia dos materiais quando os mesmos assumem um determinado tamanho. Este tamanho, que pode ser identificado como diâmetro de Bohr do material pode variar de aproximadamente 100 a 1 nm, ou até menor que 1 nm a depender do material. A quantização por tamanho é caracterizada por um aumento na energia da banda proibida (E_g^*), devido a um aumento na separação dos níveis de energia com a diminuição do tamanho do cristal (Figura 4). Este efeito nas propriedades de nanopartículas, consequentes da redução dimensional, é bem descrito por Hodes [36].

A mudança na quantidade de entidades químicas, por exemplo, de um semiconductor sólido para um átomo, passando pelas nanopartículas, deixa evidente que para ocorrer à transição do elétron necessita-se de mais energia nos materiais formados por um menor número de átomos em comparação com o sólido estendido (Figura 4). Num menor regime de tamanho os materiais são formados por um menor número de átomos, conseqüentemente, há um menor número de níveis eletrônicos para dar origem às bandas de energia, resultando numa maior separação entre as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC) [37], caracterizando o efeito quântico por tamanho [36].

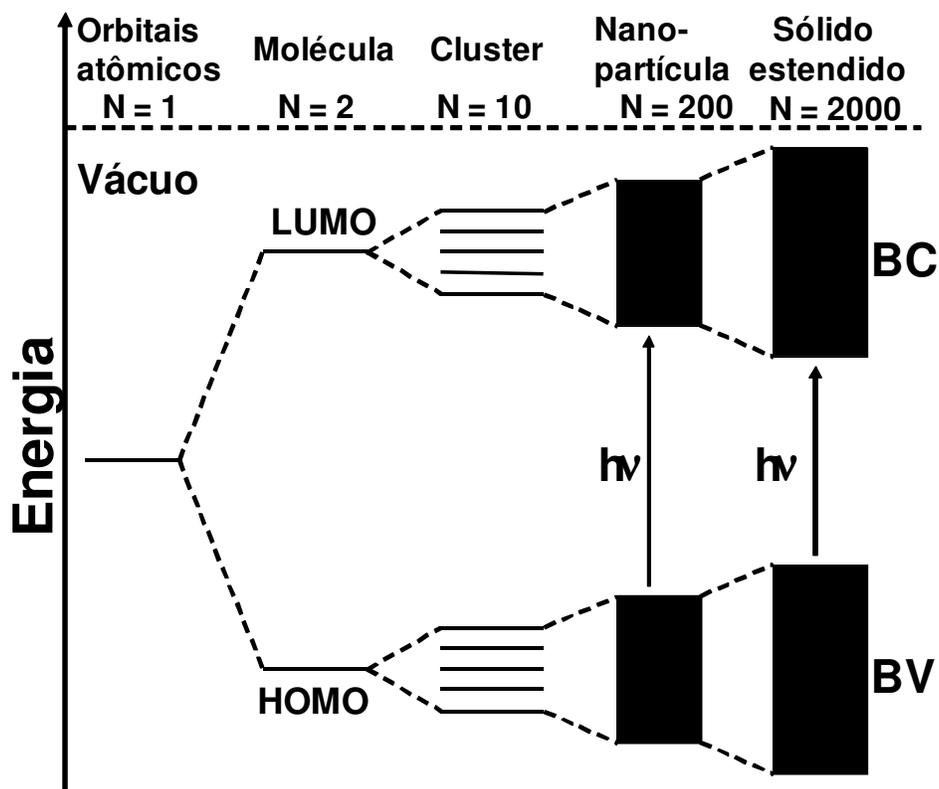


Figura 4. Variação de energia na transição do elétron para diferentes espécies químicas (N é o número de entidades químicas). (Adaptada da referência [37]).

Nanopartículas podem ser estruturas multicomponentes compostas de caroço e casca, sendo o grau de cristalinidade da casca dependente da espessura [38,39]. Há uma extensa variedade de NCC em conseqüência das múltiplas

possibilidades de combinações caroço-casca e diâmetro/espessura. Sendo possível modular as propriedades destes materiais a partir do controle do diâmetro do caroço e espessura da casca. As NCC podem ser classificadas de acordo com as diferentes composições do caroço e da casca em: inorgânico-inorgânico, inorgânico-orgânico, orgânico-orgânico, orgânico-inorgânico, metal-metal e metal-inorgânico [40]. Na Figura 5 é mostrada uma representação esquemática de uma partícula caroço-casca ideal.

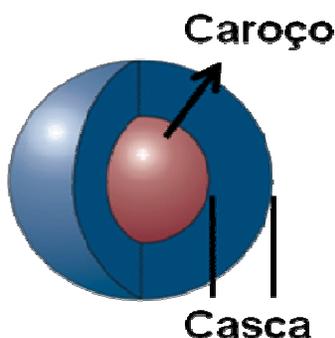


Figura 5. Representação esquemática de uma partícula com estrutura caroço-casca ideal.

O interesse neste tipo de estrutura vem do fato da possibilidade de combinar diferentes propriedades em uma única partícula baseado nas diferentes composições do caroço e da casca [40]. Geralmente o caroço exibe a propriedade de interesse, enquanto a casca pode servir apenas para estabilizar o caroço minimizando a energia superficial a partir da interação com as ligações pendentes (*dangling bonds*) [41,42]. Morriss e Collins [43] foram pioneiros na síntese de NCC metálicas Au-Ag com diâmetro de caroço constante e variando a espessura da casca composta por Ag. Desde então, extensivos estudos podem ser encontrados na literatura científica que mostram e explicam a formação de partículas caroço-casca a partir de dados experimentais de microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e fotoluminescência, porém, a síntese deste tipo de estrutura é complexa [38,39,43,44].

A síntese de nanopartículas compostas por um caroço envolto por uma casca, de diferente natureza química, vem se destacando nos últimos anos como

importante e crescente área de pesquisa frente à química dos materiais avançados, justificando as perspectivas da emergente e ativa área das ciências dos materiais contemporâneos [45,46]. Neste sentido, o controle do diâmetro do caroço e da espessura da casca tem sido alvo de estudo em muitos trabalhos [44,46,47]. Com este controle torna-se possível modular as propriedades dos materiais componentes em função do tamanho das nanopartículas, permitindo projetar materiais mais eficientes [44,46-48]. Isto é possível porque algumas propriedades são intrinsecamente dependentes da dimensão do material, como por exemplo, E_g^* podendo ser modulada em estruturas do tipo caroço-casca. Ohno *et al.* [44] relataram a síntese de nanopartículas de SiO_2 recoberta com casca de espessuras variáveis de TiO_2 (10 a 50 nm), formando um sistema híbrido do tipo caroço-casca. Medidas espectroscópicas na região do UV-Vis indicaram uma variação nos valores de E_g^* em função da espessura da casca de TiO_2 . Com estes resultados, os autores relatam a possibilidade de controlar os efeitos quânticos por tamanho para o referido sistema em função da espessura da casca de TiO_2 .

1.4. SQN - Filmes Finos Alternados

Os filmes finos são materiais bidimensionais que desempenham uma função essencial nos dispositivos eletrônicos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para dopagem [49,50]. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor. Estes materiais podem ser preparados por diversas técnicas, como segue:

- deposição de vapor químico (CVD): processo adotado na preparação de filmes a partir da deposição de um componente na fase vapor [51-53].

- deposição por *laser* pulsado (PLD): consiste na irradiação de um alvo sólido através de um *laser* pulsado, o material vaporizado é posteriormente condensado sobre o substrato [54-56].
- deposição epitaxial por feixe molecular (MBE): usada no crescimento de nanoestruturas a partir da evaporação de um material puro, sendo uma técnica que requer uma câmara com alto vácuo [57-59].
- *spin coating*: procedimento usado na deposição de filmes a partir da adição de gotas de solução sobre o substrato em rotação controlada [60-62].
- *dip coating*: procedimento usado na deposição de filmes finos a partir da imersão do substrato em uma solução contendo a matéria prima do componente do filme [63-67]. O procedimento pode ser todo automatizado com controle de vários parâmetros, como por exemplo, velocidade de imersão e número de deposições.

Cada uma das técnicas citadas apresenta características intrínsecas, incluindo vários fatores que influenciam na qualidade e propriedade dos filmes. A técnica de *dip coating* foi adotada no presente trabalho e apresenta-se como uma metodologia de baixo custo, pois requer aparatos menos sofisticados em relação às demais técnicas. Além disso, a mesma se adequa ao tipo de material estudado no presente projeto permitindo a deposição de filmes via camada por camada (comumente denominada pelo termo inglês *layer-by-layer*).

A obtenção de filmes formados de diferentes componentes alternados tem se mostrado muito promissora, pois o efeito cooperativo entre os componentes pode levar a um material mais eficiente, em determinada aplicação, em comparação com os seus componentes individuais [68-70]. Estas heteroestruturas são formadas de múltiplas heterojunções, possibilitando o surgimento de propriedades diferenciadas devido a manifestações na interface entre os componentes. Quando uma camada de um material é depositada sobre outro material, as propriedades eletrônicas e ópticas são alteradas, principalmente nas interfaces, com relação às propriedades do sólido estendido. Isto se deve as diferenças nas afinidades eletrônicas, função trabalho e energia da banda proibida [71,72]. Uma das conseqüências é o alinhamento da BV e da BC dos materiais

componentes, originando alterações nas propriedades eletrônicas e manifestando-se como um efeito sinérgico dos componentes da estrutura. Neste sentido pode-se destacar a síntese dos filmes finos alternados de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ [70] e CuO-ZnO [73], com excelentes propriedades eletrocromáticas e ferromagnéticas, respectivamente. Este tipo de estrutura é representado na Figura 1 para formação de filmes com camadas alternadas de diferentes componentes, como proposto neste trabalho de tese.

O mecanismo de crescimento de filmes finos pode assumir um dos três modelos a serem considerados: crescimento *layer-by-layer* ou Frank-Van der Merwer, crescimento Volmer-Weber, e o crescimento Stranski-Krastanov. Muitos fatores podem influenciar o tipo de crescimento, levando a um dos tipos citados acima. Fatores como temperatura de deposição, taxa de deposição, energia de superfície e diferença entre os parâmetros de rede dos componentes das diferentes camadas estão intrinsecamente relacionados aos tipos de crescimento. De uma forma resumida, o crescimento *layer-by-layer* ocorre quando os átomos ou moléculas do material depositado são fortemente atraídos pelos átomos do substrato, permitindo assim, que o filme se deposite uniformemente pelo substrato [74,75]. O crescimento Volmer-Weber ocorre de forma oposta ao *layer-by-layer*; os átomos ou moléculas depositadas se ligam mais fortemente entre si do que com os átomos do substrato formando “ilhas”. Entretanto, o crescimento Stranski-Krastanov é um caso intermediário, no qual ocorre formação de camadas e ilhas (*layer-plus-island*), sendo um crescimento comum na natureza e pode ocorrer em diversos tipos de materiais [74]. Na Figura 6 são mostrados os tipos de crescimentos de filmes discutidos.

Como mencionado anteriormente neste capítulo, a diferença nos parâmetros de rede entre os componentes das camadas dos filmes é um fator que pode influenciar na formação e no mecanismo de crescimento. Além disso, caso o interesse seja na interface filme-substrato é importante considerar também o parâmetro de rede do componente do substrato. Esta situação, na qual dois materiais com diferentes constantes de rede são interpostos a partir da deposição de um material sobre o outro pode ser avaliada pelo *mismatch* da rede [71,76,77].

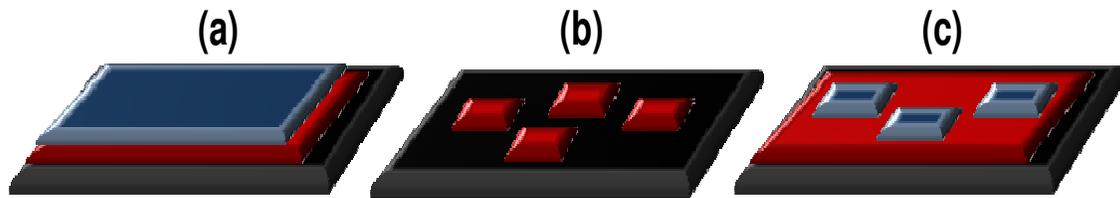


Figura 6. Representação esquemática dos tipos de crescimento de filmes finos. (a) crescimento *layer-by-layer* ou Frank-Van der Merwer, (b) crescimento Volmer-Weber, (c) crescimento Stranski-Krastanov ou layer-plus-island. A parte inferior (em preto) representa o substrato, a primeira camada ou ilha (em vermelho) representa o primeiro componente do filme e a segunda camada ou ilha (em azul) representa o segundo componente do filme (adaptada da referência [74]).

Em geral, um pequeno valor do *mismatch* da rede permitirá um crescimento epitaxial livre de defeitos ou uma interface com poucos defeitos, pois favorece a combinação das redes a partir das ligações pendentes nos átomos da superfície, como mostrado na Figura 7.

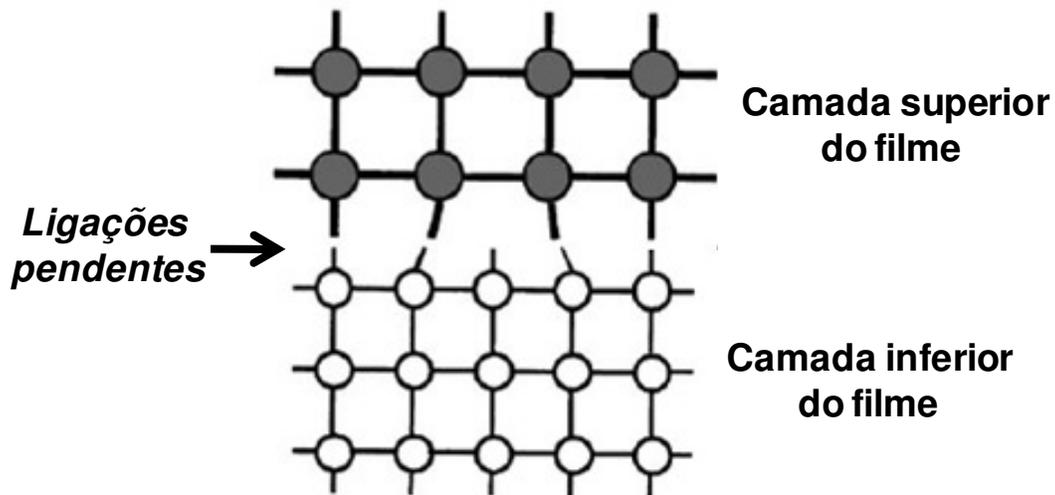


Figura 7. Representação da formação do filme fino heteroestruturado a partir da deposição de um material sobre o outro. A ilustração mostra também que é possível combinar matérias com parâmetro de redes diferentes a partir das ligações pendentes nos átomos da superfície.

Durante o crescimento do filme fino heteroestruturado a primeira camada depositada do segundo componente busca posições de equilíbrio de acordo com o parâmetro de rede do primeiro componente. Após a deposição de algumas camadas o filme relaxa, podendo surgir vários padrões de deformação relacionados ao *mismatch* da rede. É reportado na literatura que uma compatibilidade estrutural é favorável quando o *mismatch* é inferior a 12 %, indicando que não há diferença significativa entre os parâmetros da rede cristalina dos componentes do filme [76,77]. Este parâmetro é calculado a partir da relação entre o módulo da diferença entre os parâmetros das redes cristalinas dos diferentes componentes, sobre o parâmetro de rede do componente da primeira camada, geralmente expresso em percentual. Por exemplo, considerando a deposição de MoO₃ ortorrômbico (parâmetro de rede $a = 3,963 \text{ \AA}$) sobre TiO₂ anatásio (parâmetro de rede $a = 3,785 \text{ \AA}$), chega-se a um valor do *mismatch* de rede de 4,7 %, sendo uma compatibilidade estrutural favorável.

Esta discussão pode ser estendida para a formação de partículas caroço-casca, visto que a formação deste tipo de estrutura segue o mesmo princípio.

1.5. Decomposição de Precursores Metalorgânicos (*MOD*)

O procedimento e a rota adotada para a síntese das NCC e de filmes finos constituem alvo de grande importância dentro do conjunto de estratégias para obtenção destes materiais, pois as variáveis: composição, tamanho, razão caroço/casca, espessura e morfologia são dependentes do protocolo de síntese, conseqüentemente determinarão as propriedades finais do material [78-80].

Neste trabalho foi adotado o método *MOD* para obtenção dos sistemas químicos nanoestruturados, pois o mesmo pode ser aplicada à preparação de materiais sólidos tanto na forma de nanopartículas, quanto depositados na forma de filmes finos [81]. Este método consiste na decomposição térmica de um composto metalorgânico, aderido a um suporte, levando a formação do sólido pretendido. O sólido formado apresentará morfologia dependente da forma do substrato usado como suporte. São considerados como sendo precursores

metalorgânicos, compostos que apresentam um íon metálico ligado a um radical orgânico por meio de um heteroátomo [81]. Neste método os mesmos atuam como um precursor do tipo *single-source*.

Santos *et al.* [82] relataram a preparação de pós de MoO₃ a partir da decomposição do composto 2-etilhexanoato de molibdênio (VI), usando o método *MOD*. No referido trabalho, os autores discutem sobre a formação de óxidos de molibdênio com estequiometrias diferentes em função das condições experimentais. Cangussu *et al.* [83] relataram a síntese de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ suportada em PVG empregando o método *MOD*. No trabalho citado [83], os autores descrevem que o emprego do método permitiu obter nanopartículas com controle de tamanho, forma e dispersão na matriz porosa. Tal procedimento mostrou-se possível, devido à impregnação do precursor metalorgânico nos poros do PVG, sendo posteriormente decomposto termicamente gerando nanopartículas do óxido *in situ*. Em outro trabalho, fruto dos resultados deste projeto de doutorado, Santos *et al.* [84] relataram o uso da mesma metodologia na preparação de nanopartículas caroço-casca de TiO₂ e MoO₃. No referido trabalho [84], os autores relatam que a alternância dos precursores metalorgânicos permitiu formar NCC.

Nos dois últimos trabalhos citados [83,84], os autores empregaram a metodologia de ciclos de impregnação-decomposição (CID) para obtenção de nanopartículas *in situ*. Tal metodologia consiste em impregnar matrizes porosas com o respectivo precursor metalorgânico, seguido de um tratamento térmico em uma determinada temperatura. A repetição de sucessivos CID leva a um crescimento das nanopartículas embebidas na matriz, sendo que a alternância do precursor permite a obtenção de partículas bicomponentes do tipo caroço-casca. A metodologia de CID tem se apresentado muito promissora na obtenção deste tipo de material e foi adotada no presente trabalho de tese.

O método *MOD* também tem sido empregado na preparação de filmes finos, como relatado por Ronconi *et al.* [85]. Estes trabalhos recentemente publicados [82-85] apresentam resultados que demonstram o promissor emprego do método *MOD* na preparação de diversos tipos de materiais.

1.6. Óxidos Semicondutores e Sistemas Heteroestruturados

Óxidos semicondutores tais como SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , MoO_3 , WO_3 e CeO_2 , entre outros, são de extrema importância científica e tecnológica devido as suas várias possibilidades de aplicações. Dentre estes, foram selecionados para estudo TiO_2 , MoO_3 e WO_3 , os quais apresentam características diferentes, como por exemplo, energia da banda proibida, permitindo utilizá-los na obtenção de heteroestruturas a partir da combinação $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ e TiO_2/WO_3 . Além disso, a formação de vários polimorfos por parte do MoO_3 e WO_3 , exibindo comportamento semelhante frente a espectroscopia Raman, permite avaliar os dados explorando as potencialidades desta técnica. Na literatura científica é comum encontrar trabalhos que exploram a síntese dos óxidos TiO_2 [86,87], MoO_3 [88,89] e WO_3 [90,91] com diferentes morfologias e tamanhos. Tal interesse está relacionado a variações nas propriedades destes materiais, principalmente quando os mesmos estão no regime de tamanho nanométrico. Neste regime de tamanho é possível observar efeitos quânticos, os quais são associados por muitos autores, como a principal causa por melhores desempenhos destes materiais em certas aplicações [86,87].

1.6.1. Óxido de Titânio – TiO_2

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, anatásio (tetragonal, $I4_1/amd$), rutilo (tetragonal, $P4_2/mnm$) e brucita (ortorrômbica, $Pcab$), sendo os dois primeiros polimorfos mais comuns e de maior importância tecnológica [92]. A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente, enquanto que as fases anatásio e brucita são metaestáveis em qualquer temperatura.

O TiO_2 é um óxido amplamente estudado, principalmente na fase anatásio. Este interesse está relacionado às propriedades deste material, tais como, não toxicidade, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH , além de ser economicamente viável. Somam-se ainda propriedades especiais tais como alta constante dielétrica, excelente transmitância óptica e alto índice de refração.

Tais propriedades tornam o TiO_2 adequado para as mais diversas aplicações ópticas, elétricas e eletroquímicas, destacando seu emprego como capacitor dielétrico [92], em células solares [93,94], revestimentos ópticos [95], sensoriamento de gases e umidade [96] e aplicação em um grande número de processos catalíticos [97,98]. Entretanto, o TiO_2 enquanto fotocatalisador apresenta limitações, pois possui banda proibida com energia de 3,2 eV. Isto implica que maiores rendimentos no processo fotocatalítico são limitados pela absorção de radiações somente até 385 nm.

Portanto, a eficiência do processo fotocatalítico é relativamente baixa e estratégias para aumentar o desempenho da fotoatividade do TiO_2 têm sido estudadas: 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 [99,100], corantes fotosensibilizadores da superfície do TiO_2 [101,102], adição de suportes inertes [103] e a deposição de metais nobres [104].

Tem sido relatado na literatura a presença de efeito quântico por tamanho em nanoestruturas de TiO_2 [105-108], sendo ainda motivo de discussão quanto a determinação do raio de Bohr deste material. O confinamento quântico pode ocorrer quando pelo menos uma das dimensões da estrutura assume tamanho da ordem ou menor do que raio de Bohr do material, sendo assim, um efeito mais pronunciado em *quantum dots*, estruturas com restrição de crescimento tridimensional. O efeito da redução de tamanho contribui para o surgimento de alterações nas propriedades dos materiais. No caso do TiO_2 na fase anatásio, o efeito de confinamento quântico pode deslocar a borda de absorção, levando a valores de E_g^* acima de 3,2 eV e deslocamentos de bandas no espectro Raman, devido o confinamento de fônons [105-108]. Barborini *et al.* [105] relataram a presença de efeito quântico por tamanho em amostras de TiO_2 na forma de filmes finos e nanopartículas, contendo misturas das fases anatásio e rutilo. No referido trabalho os autores relataram a presença de deslocamentos e alargamentos de bandas nos espectros Raman, obtendo valores de E_g^* iguais a 3,22 eV para o

filme fino e de 3,52 eV para as nanopartículas de TiO₂. Em outro trabalho, estudando nanopartículas de TiO₂ na fase anatásio com tamanho médio de 6 nm, Reyes *et al.* [106] também relataram a presença de efeito quântico por tamanho, observando deslocamento na borda de absorção e energia da banda proibida de 3,31 eV.

1.6.2. Óxido de Molibdênio – MoO₃

O óxido de molibdênio é um material de grande interesse tecnológico e tem sido aplicado tanto na forma de partículas quanto na forma de filmes finos em dispositivos eletrônicos, microbaterias no estado sólido, sensoriamento de gases, materiais de gravação, também sendo um dos principais catalisadores em uso em processos de catálise heterogênea [109-111]. Estas aplicações são possíveis porque na fase ortorrômbica o MoO₃ apresenta uma estrutura de camada única, exibindo uma grande área superficial, alta estabilidade química e atividade eletroquímica [112,113]. Além disto, este material também exhibe propriedades fotocromáticas e termocrômicas [114,115]. É importante ressaltar também a importância deste óxido como precursor na síntese de muitos outros materiais importantes, tais como, MoS₂, MoSe₂, Mo e compostos do tipo hospedeiro-convidado [116,117]. Para aumentar a eficiência do MoO₃ em alguns processos é comum suportá-lo em matrizes porosas, de alta área superficial e inertes, como por exemplo, Al₂O₃ ou MgO usando o método de impregnação convencional [118].

O MoO₃ é semicondutor com energia da banda proibida igual 2,9 eV. Este óxido ao cristalizar forma placas hexagonais ou retangulares. A dimensão das placas retangulares apresenta espessura de poucas dezenas de micrometros a submicrons [82,119]. Termodinamicamente, a estabilidade das fases segue a seguinte ordem: MoO₃ amorfo < MoO₃ monoclinico (β , hexagonal) < MoO₃ ortorrômbico (α , retangular) [120]. As duas fases, β -MoO₃ e α -MoO₃, são formadas por octaedros de MoO₆ como unidade estrutural básica. Outro aspecto importante sobre este óxido é o fato do mesmo formar muitos polimorfos, inclusive dentro das próprias fases [121,122]. A transição de um polimorfo para outro ocorre a partir da

variação das condições físicas aplicadas, como por exemplo, variação de temperatura, pressão parcial de oxigênio, pressão mecânica, entre outros [82,121,122]. Do ponto de vista estrutural, a transição de um polimorfo para outro ocorre a partir de deslocamentos da estrutura de placas, levando a distorções nos octaedros de MoO_6 , conseqüentemente a formação de diferentes arranjos dos octaedros, inclusive com alterações nos comprimentos das ligações Mo-O [121,122].

O MoO_3 em regime de tamanho nanométrico também pode exibir efeitos quânticos por tamanho [123-125]. Os principais relatos são sobre deslocamentos da borda de absorção levando a valores de energia superiores a 2,9 eV. Dhanasankar *et al.* [124] relataram a síntese de filmes finos de MoO_3 na fase ortorrômbica com distribuição de tamanho de grãos de 45 nm e 43 nm. No referido trabalho, os autores obtiveram valores de E_g^* de 3,28 eV e 3,52 eV, indicando a presença de efeito quântico por tamanho. Efeito de confinamento quântico também foi observado por Bouzidi *et al.* [125] em filmes finos de MoO_3 , sendo observado valores de energia de 3,14 eV para MoO_3 na fase monoclinica e 3,34 eV para MoO_3 na fase ortorrômbica. Não é encontrado na literatura estudos sobre confinamento de fônons em MoO_3 a partir de dados de espectroscopia Raman. Tal fato pode ser atribuído a não-estequiometria e ao polimorfismo apresentado por este óxido, dificultando a estabilização das fases para este tipo de estudo.

1.6.3. Óxido de Tungstênio – WO_3

O trióxido de tungstênio é um semicondutor de banda larga (2,6-2,80 eV) do tipo n e se apresenta como um isolante quando os orbitais 5d estão vazios (estado de oxidação 6+). A presença de um sítio de cátion vacante e a não estequiometria causada pela presença de vacâncias de oxigênio, contribuindo para a presença de cátions W^{5+} , leva a alterações na estrutura eletrônica do óxido de tungstênio [126]. Esta mudança nas propriedades eletrônicas, aliada ao grau de cristalinidade, contribui para o surgimento de propriedades químicas e físicas distintas que o faz adequado para aplicações tecnológicas, como por exemplo, dispositivos

eletrocromicos transparentes [127] e catalisador seletivo para reações de oxidação e redução [128].

O WO_3 apresenta transições de fases complexas, as quais são fortemente dependentes da temperatura e pressão [129,130]. A sequência de transições de fases para o WO_3 *bulk* induzida pela variação de temperatura é a seguinte: monoclinica Pc ($\epsilon\text{-WO}_3$) $\xrightarrow{-43^\circ\text{C}}$ triclínica $P\bar{1}$ ($\delta\text{-WO}_3$) $\xrightarrow{27^\circ\text{C}}$ monoclinica $P2_1/n$ ($\gamma\text{-WO}_3$) $\xrightarrow{327^\circ\text{C}}$ ortorrômbica $Pmnb$ ($\beta\text{-WO}_3$) $\xrightarrow{747^\circ\text{C}}$ tetragonal $P4/ncc$ ($\alpha\text{-WO}_3$) $\xrightarrow{878^\circ\text{C}}$ $P4/nmm$. A partir desta sequência pode-se observar que na temperatura ambiente podem coexistir a fase triclínica $P\bar{1}$ ($\delta\text{-WO}_3$) e a fase monoclinica $P2_1/n$ ($\gamma\text{-WO}_3$). Além disso, a temperatura e a pressão de transição são fortemente deslocadas, em comparação com o sólido estendido, quando o sólido se encontra no regime nanométrico [130]. Semelhantemente ao MoO_3 , o WO_3 também apresenta vários polimorfos dependentes das condições físicas ambiente [131].

O WO_3 apresenta comportamento semelhante ao MoO_3 quanto ao polimorfismo e a formação de fases não-estequiométricas, sendo raro na literatura estudos sobre efeito quântico por tamanho relacionados a confinamento de fônons. Alguns trabalhos mencionam efeito quântico por tamanho a partir de observações espectroscópicas no UV-Vis, monitorando a borda de absorção em função do tamanho de cristais de WO_3 [132-134]. Lethy *et al.* [132] relataram um estudo sobre filmes finos nanoestruturados de WO_3 nas fases ortorrômbica e triclínica. No referido trabalho os autores evidenciaram a presença de efeito quântico por tamanho a partir do deslocamento da borda de absorção, sendo observado valores de energia da banda proibida de 3,24 eV e 3,13 eV. Asim *et al.* [133] relatam a presença de efeito quântico por tamanho em nanopartículas de WO_3 com distribuição de tamanho variando de 3 nm a 15 nm. No referido trabalho os autores não efetuaram cálculos de E_g^* , apenas mencionam o deslocamento da borda de absorção, em comparação com o sólido estendido, a partir da análise de espectros UV-Vis.

1.6.4. Sistemas Híbridos – $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ e $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$

Sistemas híbridos formados por dois ou mais componentes tem sido alvo de muitas pesquisas na área de materiais avançados. Muitos destes sistemas mostram-se bastante versáteis em determinadas aplicações, porém a análise e descrição dos fenômenos envolvidos são motivos de muitas pesquisas. Sistemas híbridos formados por $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ e TiO_2/WO_3 ainda são poucos discutidos na literatura, sendo necessário estudos mais aprofundados das suas propriedades físico-químicas. Distorções estruturais resultantes de substituições de íons e tensão interfacial resultantes do crescimento heteroepitaxial e de incompatibilidade de redes cristalinas em heteroestruturas, tais como, nanopartículas caroço-casca e filmes finos, são meios poderosos de controle das propriedades dos materiais. Esta condição pode ser atingida em sistemas híbridos formados a partir da combinação de diferentes óxidos componentes.

No caso do sistema híbrido $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, as bandas proibidas do TiO_2 e do MoO_3 são de 3,2 eV e 2,9 eV, respectivamente, apresentando um diferencial de energia de aproximadamente 0,3 eV [135]. Tais valores de energia referem-se ao sólido estendido, visto que este valor pode ser função do tamanho das partículas, principalmente quando as mesmas estão no regime nanométrico. Semelhante análise pode ser feita para o sistema $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$. Além disso, efeitos ópticos diferentes dos materiais de partida podem ser obtidos no material híbrido, como consequência do alinhamento da estrutura de bandas dos óxidos componentes e de interações na interface. Na Figura 8 é apresentado um modelo da energia da banda proibida para NCC ou filmes finos constituídos por dois óxidos semicondutores distintos [136]. Quando os dois materiais semicondutores são acoplados, formando um sistema híbrido, a banda de condução de um semicondutor 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 do outro semicondutor, portanto aumentando a eficiência da separação de cargas, responsável pelo efeito fotocatalítico [137-139].

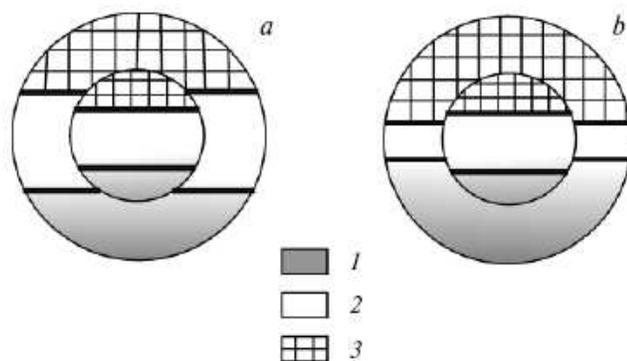


Figura 8 - Modelo da energia da banda proibida para NCC composta por dois semicondutores distintos: **(a)** caroço (semicondutor com banda proibida estreita) e casca (semicondutor de banda proibida larga); **(b)** caroço (semicondutor de banda proibida larga) e casca (semicondutor de banda proibida estreita). **(1)** banda de valência, **(2)** banda proibida, **(3)** banda de condução [136].

Dentro deste contexto, também têm sido produzido materiais com altos desempenhos a partir da combinação de diferentes espécies químicas tanto na forma de filmes finos quanto na forma de partículas caroço-casca [140-142]. O sistema formado por MoO_3 suportado sobre TiO_2 é reportado na literatura como um excelente catalisador. Esta afirmação foi confirmada por Al-Kandari *et al.* [143], que relataram a síntese de filmes de MoO_3 depositado sobre TiO_2 pelo método de crescimento de filmes em fase líquida. Tais materiais exibiram excelente atividade catalítica, atuando na isomerização do hexano a 2-metilpentano e 3-metilpentano, com conversão dos isômeros de 80 % e 90 %, respectivamente. Em outro trabalho, Natori e colaboradores [140] reportaram a síntese de filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ usando a técnica de Langmuir-Blodgett. Os resultados de caracterização indicaram que os filmes eram formados por camadas separadas de TiO_2 e MoO_3 . A atividade fotocatalítica foi avaliada a partir da decomposição de ácido esteárico sob irradiação de luz UV e Visível. Foi observada uma intensificação significativa da atividade catalítica do filme bicomponente em comparação com o filme individual de TiO_2 . Outro sistema interessante foi reportado por Miyauchi [142]. O referido autor descreveu a síntese de filmes finos

de WO_3 suportado sobre nanopartículas de TiO_2 pelo método de *spin coating*. Este sistema exibiu super-conversão hidrofílica, quando iluminado por luz visível, apresentando-se como um produto com potencial aplicação em sistemas auto-limpantes. A melhoria no desempenho destes materiais é associada ao efeito cooperativo entre as espécies químicas componentes.

Este contexto nos motivou a estudar sistemas híbridos bicomponentes de $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ e TiO_2/WO_3 , na forma de nanopartículas caroço-casca, explorando as propriedades físico-químicas exibidas por estes sistemas que permitam descrevê-los.

1.7. Técnicas de Caracterização

A caracterização é uma etapa na qual é possível obter informações detalhadas das espécies químicas analisadas além de informações do meio ao qual elas estão inseridas, permitindo assim, um entendimento e descrição dos materiais estudados. O corrente progresso da nanociência e nanotecnologia aliado a fabricação e desenvolvimento de novos materiais, principalmente na escala nanométrica, tem exigido um aperfeiçoamento e o desenvolvimento de novas técnicas instrumentais para análise. Muitas destas técnicas geralmente requerem pessoas preparadas para operá-las e interpretar os dados gerados, pois geralmente envolve a manipulação de novos conceitos e aspectos particulares das técnicas empregadas.

De uma forma geral, os sistemas químicos nanoestruturados podem ser caracterizados por técnicas convencionais, desde que as mesmas forneçam informações sobre morfologia, composição, estrutura cristalina e estrutura eletrônica. Porém, detalhes mais específicos, como por exemplo, alteração de propriedades em função de tamanho e composição requer uma análise mais apurada, visto que vários materiais na escala nanométrica apresentam comportamento diferenciado em relação ao sólido estendido. Neste trabalho destacamos o uso das técnicas de Espectroscopia na região do UV-Vis no modo de Refletância Difusa e Espectroscopia Raman, as quais serão abordadas de

forma breve e específica em seguida, relacionando-as ao efeito de confinamento quântico por tamanho.

1.7.1. Espectroscopia na Região do UV-Vis no Modo de Refletância Difusa (DRS) e o Efeito de Confinamento Quântico

A espectroscopia de refletância difusa baseia-se na refletividade da luz pelo material analisado de interesse (analíto) em comparação com a luz espalhada por um material usado como referência (não absorvedor de radiação). A razão entre a luz espalhada pelo analíto e a luz espalhada pela referência, registrada em função do comprimento de onda (λ), origina o espectro de refletância difusa. É uma técnica que permite uma análise rápida, não destrutiva e que pode ser empregada usando radiação na região do Ultravioleta (UV), Visível (Vis) ou Infravermelho próximo (NIR). Tal fato está relacionado à dimensão das partículas espalhadoras que são comparáveis ao λ da radiação empregada na análise [143]. Deste modo a DRS têm sido fortemente empregada no estudo das propriedades ópticas de vários materiais, inclusive materiais que exibem efeito quântico por tamanho, tais como nanopartículas e filmes finos.

Como mostrado anteriormente, na Figura 4, o número de níveis eletrônicos em um material é dependente da quantidade de átomos que o compõe. Esta variação de níveis eletrônicos afeta a estrutura de bandas do material, conseqüentemente, a energia da banda proibida. Esta dependência de tamanho das propriedades ópticas é uma conseqüência do efeito de confinamento quântico por tamanho. Este efeito contribui para formação de um maior espaçamento entre a BV e a BC, levando ao surgimento de estados eletrônicos discretos, e a dependência de tamanho das propriedades ópticas e eletrônicas torna-se mais pronunciadas. Este fenômeno é observado quando uma partícula torna-se igual ou menor do que o seu raio de Bohr, assim, efeitos quânticos por tamanho podem ocorrer por causa do confinamento dos portadores de carga. Isto contribui para que a taxa de transferência dos portadores de carga seja relativamente maior em nanopartículas quando comparado com o sólido estendido [144,145].

O fenômeno de confinamento quântico pode ser monitorado a partir de dados experimentais de DRS, empregando o Modelo da Aproximação da Massa Efetiva (MAME). A teoria geral de absorção pelos éxcitons de semicondutores foi desenvolvida por Elliot [146], 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.

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

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 ($8,854 \times 10^{-14}$ 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 ($9,110 \times 10^{-31}$ kg) [147]; μ_{eff} : massa reduzida do par elétron (e^-) e buraco (h^+) expressa pela equação 2.

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

Louis Brus [148,149], em 1984, descreveu o tratamento da teoria da aproximação da massa efetiva de Elliott, sendo conhecido como Modelo da Aproximação da Massa Efetiva. O MAME descreve o efeito de confinamento quântico e aproxima a energia da banda proibida 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 [150] ou pelo espectro de refletância difusa para partículas dispersas em uma matriz sólida [151], metodologia que se insere no presente trabalho. A aproximação analítica da dependência de E_g^* pelo

tamanho da partícula para o autovalor mais baixo, isto é, para o primeiro estado eletrônico excitado (primeiro éxciton) é dado pela equação 3 [148,149]:

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

onde, E_g^* (eV) é determinada a partir da borda de absorção do espectro de DRS, E_g^{bulk} (eV) é a energia da banda proibida para o sólido estendido no volume infinito e r o raio da partícula a ser calculado (Å), descrevendo-se a função $E_g^* = f(2r)$.

1.7.2. Espectroscopia Raman e o Efeito de Confinamento Quântico

A espectroscopia Raman tem como princípio físico fundamental o espalhamento inelástico da radiação eletromagnética após interação da componente do campo elétrico da radiação com a distribuição da nuvem eletrônica da molécula. É uma técnica baseada em uma fonte de radiação monocromática, que pode empregar comprimentos de onda do NIR (infravermelho próximo) até o UV, passando pela região do visível. No caso de materiais no estado sólido para ocorrer interação entre a radiação eletromagnética e as vibrações da rede cristalina é necessário que as vibrações da rede tenham λ comparáveis ao da radiação. Por exemplo, o comprimento de onda da radiação na região do visível é da ordem de 500 nm, enquanto as dimensões da célula unitária no cristal são da ordem de 1 a 10 nm. Neste caso, só haverá interações com vibrações de rede de longo λ . Estas vibrações entre células adjacentes, quando em fase, são os chamados “modos ópticos” e podem interagir com a radiação eletromagnética [152]. Para materiais no regime de tamanho do sólido estendido a regra de seleção prevê que para sistemas ordenados apenas os modos ópticos no centro da primeira zona de Brillouin, vetor de onda $q \approx 0$, são Raman ativos (Figura 9). Nesta condição os modos acústicos terão frequência zero.

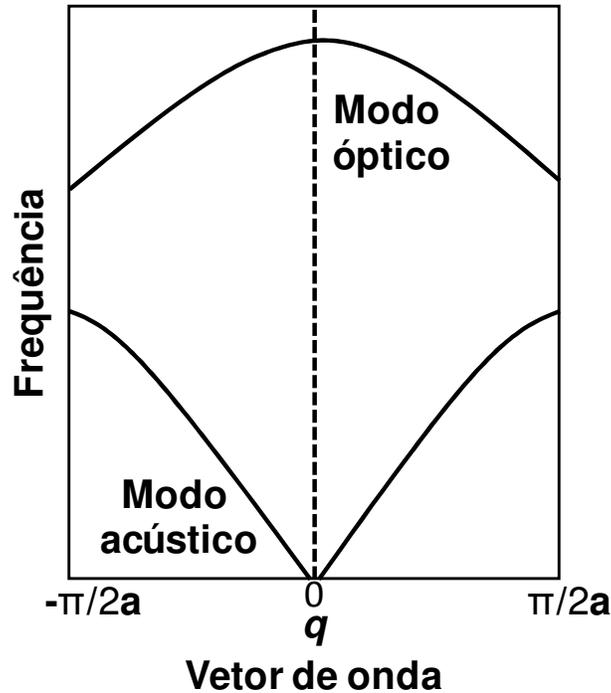


Figura 9. Relação de dispersão para rede linear com dois átomos diferentes mostrando os ramos ópticos e acústicos. Adaptada da referência [152].

Com a redução dimensional esta regra pode não ser totalmente válida, pois os fônons estão confinados num espaço restrito e todos os fônons da zona de Brillouin podem contribuir para o sinal Raman. A contribuição dos fônons fora da região central, $q \neq 0$, aumenta com a diminuição do tamanho dos cristais e a dispersão de fônons causa um alargamento assimétrico e um deslocamento da banda Raman [153]. O modelo básico devido à relaxação da regra de seleção $q \approx 0$ para cristais de tamanho finito resulta na seguinte expressão para a intensidade da banda Raman [154,155]:

$$I(\omega) \propto \int dL \rho(L) \times \int_{BZ} \exp(-q^2 L^2 / 8) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} \quad (4)$$

onde $\rho(L)$ é a distribuição de tamanho de cristalito; q é expresso em unidades de π/a_L (a_L é a constante do retículo); L é o tamanho do cristalito; $\omega(q)$ é a dispersão

de fônon; d é o diâmetro do nanocristal; Γ_0 é a largura intrínseca da banda Raman; ω é a frequência da radiação incidente e I a intensidade do espalhamento Raman. Para propósitos analíticos, a curva de dispersão de fônon na equação (4), é considerada como esfericamente simétrica e pode ser aproximada pelo modelo da cadeia linear simples:

$$\omega(q)^2 = A + \{A^2 - B[1 - \cos(qa)]\}^{1/2} \quad (5)$$

O parâmetro A está relacionado com a frequência de fônon no centro da zona de Brillouin e B determina a quantidade de dispersão em $\omega(q)$. Um valor positivo (negativo) para o parâmetro B produz uma dispersão negativa (positiva). Para o caso de uma dispersão (negativa, positiva) a equação (4) prevê um alargamento (baixa frequência, alta frequência) assimétrico e um deslocamento da banda Raman com o decréscimo do tamanho do cristalito. O equilíbrio entre o alargamento e o deslocamento da banda devido à relaxação do vetor q desempenha um papel importante na análise da distribuição de tamanho de cristalitos.

O MCF foi desenvolvido para caracterizar alterações nos fônons dependentes do tamanho no espalhamento Raman de primeira ordem em semicondutores com tamanho reduzido [155,156]. A redução de tamanho em nanocristais, tais como TiO_2 e SnO_2 pode provocar desvios nos parâmetros de rede (expansão ou contração da rede cristalina), que resulta na modificação da dinâmica da rede cristalina [156-158]. O espalhamento Raman em nanocristais de TiO_2 tem sido investigado e interpretado por efeitos de tamanho originários do confinamento de fônons e da não-estequiometria [157,159,160,161].

O grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Funcionais – LMF, tem usado a teoria de confinamento de fônons para avaliar alterações nas bandas Raman dependentes do tamanho em nanopartículas individuais de TiO_2 e CeO_2 , bem como em nanopartículas do tipo caroço-casca de outros materiais [84,154,162,163]. Além disso, também tem sido empregado o MCF para estimar

tamanho de partículas de TiO_2 na fase anatásio a partir do monitoramento da posição do modo E_g em 144 cm^{-1} nos espectros Raman. A análise da teoria de grupo indica que os modos Raman ativos do TiO_2 na fase anatásio apresentam a seguinte distribuição irreduzível: $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$. As bandas Raman atribuídas a estes modos são observadas nos espectros Raman nas seguintes posições: $3E_g$ ($144, 196$ e 638 cm^{-1}), B_{1g} (396 cm^{-1}) e $B_{1g} + A_{1g}$ (516 cm^{-1}) [105]. Santos *et al.* [84] relataram a presença de confinamento de fônons nos espectros Raman de TiO_2 na fase anatásio a partir do monitoramento da posição do modo E_g , o qual desloca da posição original (144 cm^{-1} para o sólido estendido) em função do tamanho das nanopartículas. No referido trabalho, os autores usaram o MCF para estimar o tamanho médio das partículas de TiO_2 em diferentes amostras: 3,9 nm, 4,6 nm e 5,7 nm. No trabalho citado, os autores também relataram sobre a formação de nanopartículas caroço-casca compostas de TiO_2 e MoO_3 a partir do monitoramento da região de fônons do TiO_2 e das bandas do MoO_3 nos espectros Raman. Corrêa *et al.* [162] também relataram sobre a formação de nanopartículas caroço-casca com diferentes diâmetros de caroço e espessura da casca, compostos de TiO_2 e CeO_2 , a partir da análise das bandas Raman dos dois óxidos. No referido trabalho os autores confirmaram a formação de estrutura caroço-casca por HRTEM.

O uso do MCF tem se mostrado eficiente quando aplicado a determinação de tamanho de partículas com geometria esférica e monocomponente, sendo necessário ajuste de parâmetros e modificações no modelo para aplicação em outros tipos de estrutura.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho consiste na preparação e caracterização de sistemas químicos nanoestruturados, na forma de nanopartículas caroço-casca e na forma de filmes finos alternados, dos óxidos semicondutores: TiO_2 , MoO_3 e WO_3 . Para tal finalidade pretende-se:

(i) Sintetizar e caracterizar os compostos a serem utilizados como precursores de TiO_2 , MoO_3 e WO_3 .

(ii) Obtenção dos sistemas caroço-casca com controle sobre o diâmetro do caroço e a espessura da casca empregando o método de decomposição de precursores metalorgânicos (*MOD*) aliado ao procedimento de ciclos de impregnação-decomposição (CID).

(iii) Utilização de técnicas dependentes do efeito de confinamento quântico, tais como espectroscopia UV-Vis no modo de refletância difusa (DRS) e espectroscopia Raman, na avaliação dos sistemas.

(iv) Preparar filmes finos individuais e alternados de TiO_2 e MoO_3 pela técnica de *dip coating* empregando o método *MOD*.

(v) Caracterizar os filmes finos por técnicas que permitam descrevê-los, tais como perfilometria óptica, DRS, espectroscopia Raman, entre outras. E explorar as potencialidades das técnicas de caracterização para inferir sobre a formação de filmes nanoestruturados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes Utilizados

Na Tabela 1 são apresentadas as características dos reagentes utilizados neste trabalho, empregados sem purificação prévia.

Tabela 1. Lista de reagentes usados nos experimentos

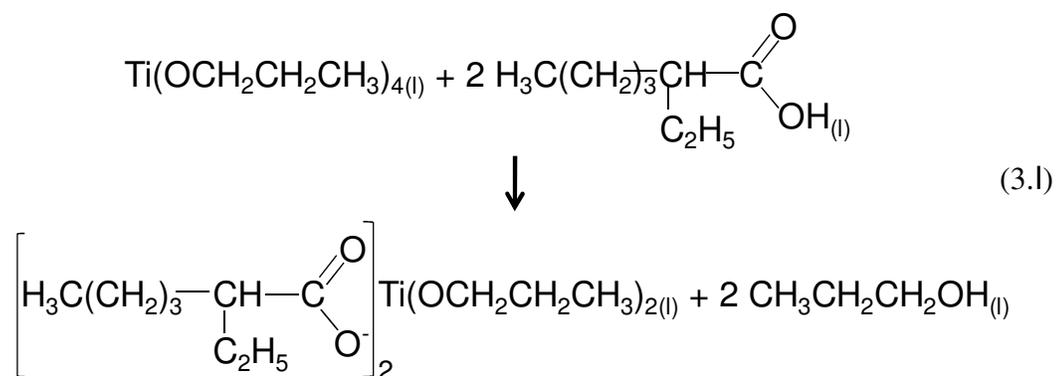
Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
2-etilhexanoato de molibdênio (VI)	$\text{Mo}[\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_6$	Strem	15 ^a
Tetrapropóxido de titânio (IV)	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	Aldrich	98,0
Ácido 2-etilhexanóico	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	Acros	99,0
Hexano	C_6H_{14}	Nuclear	P.A.
Metanol	CH_4O	Merck	99,9
Anidrido acético	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Carlo Erba	98,0
Álcool n-propílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Merck	99,5
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Synth	99,5
Zinco granulado	Zn	Synth	P.A.
Tungstato de sódio dihidratado	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99,0
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Merck	P.A.
Acetonitrila	CH_3CN	Aldrich	99,5
Ácido clorídrico	HCl	Merck	37 ^b

^aPercentual de Mo e ^bTeor dissolvido em água.

3.2. Síntese dos Precursores Metalorgânicos de Titânio e Tungstênio

3.2.1. Síntese do Di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de Titânio (IV), $Ti(Prop)_2(Hex)_2$

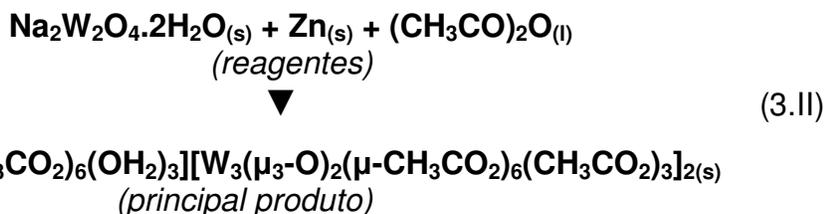
Para a síntese do composto metalorgânico $Ti(Prop)_2(Hex)_2$, equação 3.1, partiu-se de 20 mL (0,072 mols) de n-propóxido de titânio (IV), 23 mL (0,144 mols) de ácido 2-etilhexanóico e 5,4 mL (0,072 mols) de álcool n-propílico anidro. O sistema foi deixado sobre refluxo em aproximadamente 100 °C durante 5h.



O álcool n-propílico adicionado e o subproduto da síntese foram removidos por destilação a vácuo.

3.2.2. Síntese do Di-[hexaquis(μ -acetato)triacetato(μ_3 -oxo)tritungstato] de Hexaquis(μ -acetato)triaquo(μ_3 -oxo)tritungstênio (III,III,IV), W_3X .

Para a síntese do W_3X partiu-se de 5,0 g de tungstato de sódio, 5,0 g de zinco metálico e 60 mL de anidrido acético, esquema da equação (3.II). Esta mistura foi deixada em refluxo durante 10 h a temperatura de 120 °C.



A formação do composto foi acompanhada a partir de leituras de alíquotas da solução reacional, a cada 1 h, em um espectrofotômetro UV-Vis monitorando a banda em 668 nm no espectro de absorbância. Após o tempo de reação o produto final foi filtrado e lavado com etanol, sendo posteriormente seco em uma estufa sob vácuo a 60 °C. Foram feitos testes de solubilidade com vários solventes e o W_3X apresentou-se totalmente solúvel em água. Quando testado em metanol e acetona, apresentou-se solúvel e com deposição de resíduos da síntese, assim, foi escolhido o metanol como solvente de purificação. Uma massa de 9,603 g do produto da reação foi dissolvida em 150 mL de metanol, filtrado e posteriormente levado para um rota-evaporador para remoção do solvente. O material resultante, W_3X puro, foi seco em estufa sob vácuo a 60 °C durante 5 h, sendo posteriormente armazenado em um dessecador.

3.3. Obtenção dos Sistemas Químicos Nanoestruturados

3.3.1. Tratamento do Vidro Poroso Vycor (PVG)

O vidro poroso Vycor[®] 7930 (PVG), produzido pela Corning Glass, foi cortado com o auxílio de um disco diamantado em equipamento de corte usando água como líquido de trabalho, em placas de tamanho (0,8 x 0,8 x 0,1) cm³. Posteriormente, foi feito o polimento da superfície das placas com a utilização de lixas de carbetto de silício, em uma politriz. Antes da utilização, as placas de PVG foram tratadas com solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ por 30 min e, em acetona por 30 min sob agitação em ultrassom, para a eliminação de vapores de compostos indesejáveis. Em seguida, as placas foram tratadas em forno tipo mufla a 550 °C por 72 h, sendo transferidas para um dessecador e armazenadas sob vácuo.

3.3.2. Obtenção das Nanopartículas Individuais e das Nanopartículas Carocó-Casca *In Situ* no PVG

Para a síntese das nanopartículas individuais (PVG/x.carocó) e das NCC (PVG/x.carocó-y.casca), em que os coeficientes x e y correspondem ao número de CID do carocó 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 8 h a temperatura ambiente. Foram preparadas soluções de $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ e $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ nas concentrações de $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Para o precursor de tungstênio foi preparada solução aquosa $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Estas concentrações foram escolhidas para o desenvolvimento experimental, pois nestas condições foi possível observar variação do tamanho das nanopartículas preparadas com o número de CID e associá-las com o deslocamento da borda de absorção em espectros de DRS (ver resultados e discussões).

Após a impregnação do precursor, as lâminas de PVG foram lavadas com os respectivos solventes para garantir que o composto ficasse apenas no interior da matriz porosa, minimizando a possibilidade de formação de filmes na superfície das lâminas. A etapa de decomposição térmica do precursor consistiu em uma etapa de eliminação de resíduos de solvente ($140 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}$, rampa $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) seguido da etapa de pirólise a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ para o $\text{Mo}(\text{Hex})_6$, $750 \text{ }^\circ\text{C}$ para o $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ para o W_3X , empregando taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Todas as etapas de pirólise foram conduzidas sob atmosfera ambiente por um período de 8 h. A remoção das amostras do forno foi realizada com o forno a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ após o término do resfriamento, realizando-se a pesagem da amostra após estabilizar a balança por 10 s, fechando um CID (Figura 10). Este procedimento evitou a absorção de umidade pelo PVG, garantindo maior reprodutibilidade das medidas.

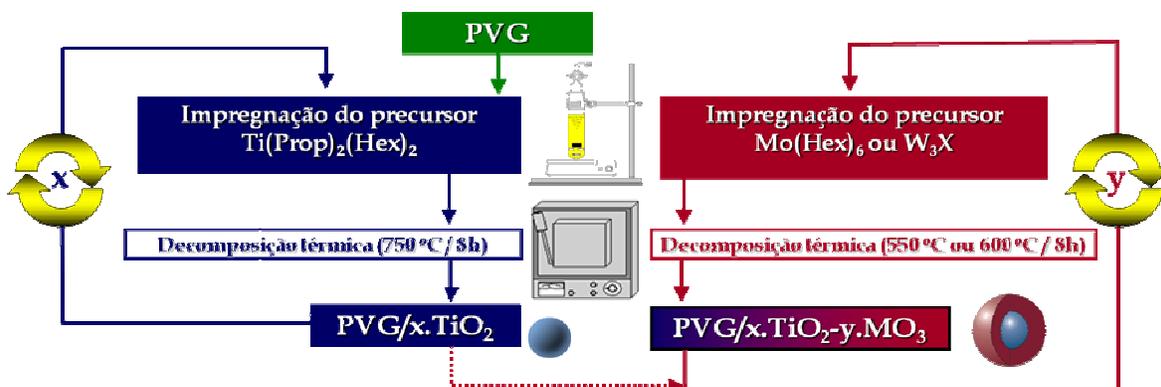


Figura 10. Representação esquemática de um ciclo de impregnação-decomposição alternado para a síntese das NCC no PVG (M = Mo ou W).

A repetição de sucessivos ciclos de impregnação-decomposição foi realizada sendo obtidas amostras de várias naturezas. A alternância do precursor *single-source* nos CID, por exemplo, levando a impregnação-decomposição do Mo(Hex)₆ nas peças de vidro contendo TiO₂ e da impregnação-decomposição do Ti(Prop)₂(Hex)₂ nas peças contendo MoO₃, permitiu obter a estrutura do tipo PVG/x.caroço-y.casca. O mesmo procedimento foi empregado na obtenção das NCC de TiO₂ e WO₃. Todas as amostras receberam o mesmo tempo de tratamento térmico, independentes do número de CID. Após finalizar o conjunto de CID todas as amostras foram armazenadas em dessecador sob vácuo.

3.4. Obtenção de Filmes Finos Alternados (FFA) de TiO₂ e MoO₃

3.4.1. Limpeza dos substratos

Os substratos de quartzo fundido foram cortados no formato de lâminas (1,0 x 2,0) cm². As lâminas foram lavadas com detergente comum e em seguida lavadas com detergente neutro Extran 10 % sob aquecimento por 2 h e, finalmente, submetidas ao tratamento com uma solução de HNO₃ 0,20 mol L⁻¹ sob aquecimento por 3 h. Os substratos foram armazenados em HNO₃ 0,20 mol L⁻¹ e

antes de serem utilizados, foram lavados com água destilada e acetona, sendo posteriormente secos com ar quente.

3.4.2. Deposição dos Filmes Finos

Foram preparadas soluções de $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ e $\text{Mo}(\text{Hex})_6$, objetivando as concentrações de 0,25 e 0,50 mol L⁻¹, usando hexano como solvente. Foram feitas análises termogravimétricas para calcular a concentração real das soluções a partir da massa residual da decomposição térmica (Tabela 2).

Tabela 2. Variáveis utilizadas na preparação dos filmes individuais de TiO_2 e MoO_3

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
Filmes Individuais de TiO_2		
A. Concentração real das soluções do precursor (mol L ⁻¹)	0,29 $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$	0,51 $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$
B. Número de ciclos de deposição-decomposição (CDD)	3	6
C. Velocidade de imersão (mm min ⁻¹)	50	100
Filmes Individuais de MoO_3		
A. Concentração real das soluções do precursor (mol L ⁻¹)	0,28 $\text{Mo}(\text{Hex})_6$	0,44 $\text{Mo}(\text{Hex})_6$
B. Número de ciclos de deposição-decomposição (CDD)	3	6
C. Velocidade de imersão (mm min ⁻¹)	50	100

As deposições foram feitas usando a técnica de *dip coating*, utilizando um equipamento MA 765 Marconi. Na Tabela 2 estão agrupados os fatores empregados na preparação dos filmes de TiO_2 e MoO_3 . A principal diferença são as concentrações das soluções dos precursores para cada óxido, porém cada tomada em dois níveis.

O número total de ensaios está listado na Tabela 3, denominada matriz de planejamento e os sinais (-) e (+) representam os níveis em que os fatores se encontram. Esta matriz foi construída empregando-se um planejamento fatorial completo 2^3 , com 3 fatores em 2 níveis cada, perfazendo um total de 8 ensaios, os quais foram realizados de forma aleatória. Cada ensaio leva a formação de uma amostra de filme fino, perfazendo um total de 16 amostras, 8 para cada óxido.

Tabela 3. Matriz de planejamento fatorial 2^3 usada na preparação dos filmes individuais de TiO_2 e MoO_3

Ordem	Ensaio	A	B	C
2º	1	-	-	-
8º	2	+	-	-
1º	3	-	+	-
5º	4	+	+	-
7º	5	-	-	+
6º	6	+	-	+
3º	7	-	+	+
4º	8	+	+	+

As deposições foram realizadas dos dois lados das lâminas de quartzo e posteriormente, removidas de um dos lados com papel umedecido com hexano. Após cada deposição as placas foram colocadas em forno tipo mufla para pirólise do precursor metalorgânico, a 500 °C para o $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ e 600 °C para $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$, durante 30 min a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C min^{-1} . Este procedimento foi chamado de ciclo de deposição-decomposição

(CDD). Ao final dos CDD as amostras foram tratadas termicamente por mais 5 h na mesma temperatura.

Após as medidas de espessura dos filmes de TiO_2 e MoO_3 foram realizados mais alguns ensaios de deposição. Usando o ensaio 4 foram preparadas mais 6 amostras de filmes, sendo 3 de TiO_2 e 3 de MoO_3 . Cada uma destas amostras recebeu uma cobertura do outro óxido. As amostras de TiO_2 foram cobertas com MoO_3 , seguindo os ensaios 1, 4 e 6. Entretanto, cada amostra de filme de MoO_3 recebeu uma cobertura de TiO_2 , seguindo os ensaios 1, 4 e 8. Estes ensaios foram escolhidos porque tanto para os filmes de TiO_2 quanto para os filmes de MoO_3 o ensaio 4 resultou num filme mais espesso e o ensaio 1 resultou num filme menos espesso. Nos ensaios 6 para MoO_3 e no ensaio 8 para o TiO_2 , os valores de espessura foram relativamente intermediários entre os ensaios 1 e 4.

A modelagem matemática com os valores de espessura dos filmes finos foi realizada usando o programa STATISTICA 6.0.

3.5. Métodos de Caracterização

3.5.1. Modelagem Computacional do $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ e $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ Usando os Programas CAChe[®] 6.0 e VEGA ZZ.

A estrutura dos dois precursores foram desenhadas no *CAChe* e depois suas geometrias foram ajustadas realizando cálculos semi-empíricos de mecânica molecular (MM3) e mecânica quântica (AM1). Os arquivos foram transferidos para o programa *VEGA ZZ*, no qual foi calculada a área superficial de van der Waals e o volume das moléculas usando um raio de sonda de 1,40 Å.

3.5.2. Difractometria de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos a temperatura ambiente em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000. Todos os difratogramas foram obtidos

com amostra na forma de pó, utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV com corrente de 30 mA.

As nanopartículas impregnadas no PVG foram analisadas na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP, que opera na faixa de raios X. As medidas foram realizadas no modo de alta intensidade usando um analisador de grafite (002). As amostras na forma de pó foram colocadas em porta-amostra de aço inox. As medidas foram coletadas em passos de $0,05^\circ$, no intervalo de 10° a 60° na escala 2θ , usando $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$.

O acesso a linha de luz ocorreu após aprovação das propostas D10B-XPD9092 e D10B-XPD9631 no LNLS.

3.5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier FTIR, modelo Spectrum BX, da Perkin Elmer. Utilizou-se a técnica de suspensão de nujol no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras.

3.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As medidas simultâneas de TGA/DTA foram realizadas em um equipamento de Análise Térmica TGA/DTA – TA Instruments, modelo SDT Q600, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar sintético a uma taxa de 100 mL min^{-1} . As amostras foram pesadas em porta-amostra de platina, usando-se uma massa constante de aproximadamente 20 mg por amostra.

3.5.5. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Raman Imaging

Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1,5 μm e *laser* de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), com uma potência de 8 mW e resolução espectral de 2 cm^{-1} . As amostras de óxidos livres (óxidos que não estão impregnados no PVG) foram analisadas na forma de pós, com incidência direta da radiação do *laser* nas mesmas. As amostras de nanopartículas individuais e na forma de caroço-casca, impregnadas no PVG, foram analisadas incidindo a radiação do *laser* sobre a região de fratura das peças próxima a superfície. As amostras de filmes finos foram analisadas incidindo a radiação do *laser* diretamente na superfície das amostras.

3.5.6. Perfilometria Óptica

Estas medidas foram realizadas no Centro de Tecnologia da Informação (CTI-Campinas). As medidas de espessura dos filmes finos foram realizadas no modo não-contato em um perfilometro óptico da ZYGO, modelo NewView 5000, com resolução vertical de 0,1 nm e resolução lateral de 0,45-11,8 μm .

3.5.7. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível no Modo de Refletância Difusa (DRS)

Utilizou-se um espectrofotômetro 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.

3.5.8. Espectroscopia no UV-Vis

Para monitorar a síntese do W_3X foram realizadas medidas em um espectrofotômetro UV-Vis modelo Agilent 8453 com arranjo de iodo, durante a síntese do composto trinuclear de tungstênio.

3.5.9. Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A análise do precursor de tungstênio foi realizada em um aparelho da Perkin-Elmer modelo 2400.

3.5.10. Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Raman Confocal (CRM)

As imagens de AFM e de CRM foram obtidas no Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP utilizando o equipamento NTEGRA spectra – AFM / CONFOCAL RAMAN. As medidas foram realizadas no modo de contato intermitente. Os espectros Raman foram coletados usando *laser* de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm).

3.5.11. Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise Espectroscópica de Dispersão de Energia (SEM/EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas em um microscópio JSM 6360 com voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram metalizadas com platina. Foram feitas imagens da secção transversal com análise de EDS do filme fino de TiO_2 e MoO_3 .

3.5.12. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

As imagens de HRTEM foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNLS), utilizando o equipamento JEM 3010 da JEOL, operando a 300 kV. A amostra pulverizada,

após suspensão em isopropanol por sonicação, foi depositada em uma grade de cobre de 400 mesh recoberta com filme de carbono.

O acesso ao microscópio eletrônico de transmissão ocorreu após aprovação das propostas TEM-HR 7867, TEM-HR 8393, TEM-HR 9568 e TEM-HR 11205 no LNLS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos Precursores Metalorgânicos de Titânio, Molibdênio e Tungstênio

4.1.1. $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$

O precursor de titânio não é disponível comercialmente e foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura [164]. A Figura 11 ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 2-etilhexanóico, H(Hex), e do composto metalorgânico de titânio sintetizado neste trabalho, $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$.

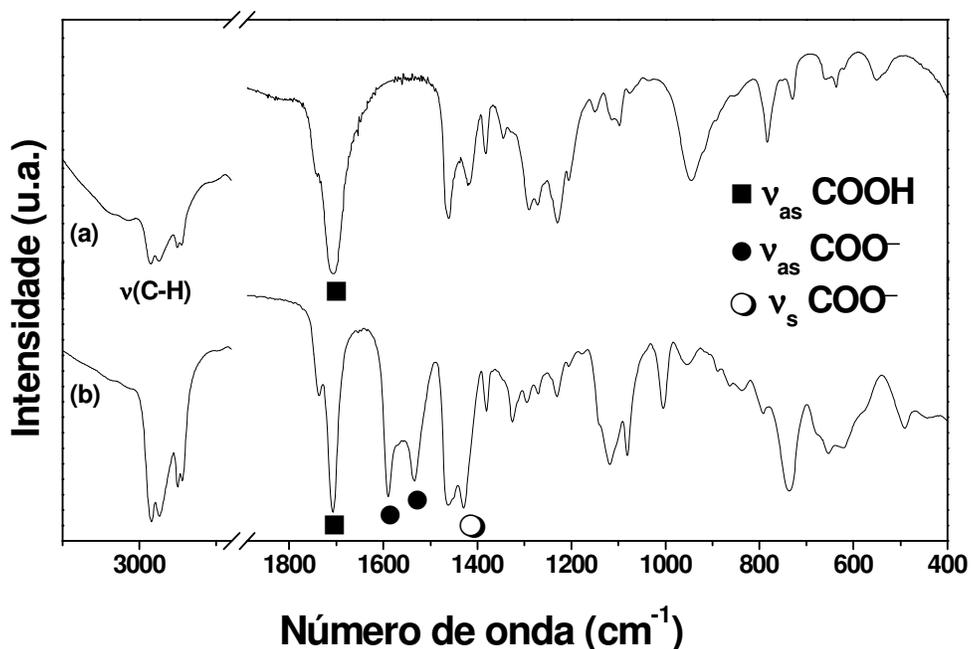


Figura 11. Espectros de FTIR do (a) H(Hex) e (b) $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$.

A reação do ácido carboxílico com o alcóxido metálico, formando o composto metalorgânico, implica na formação do ânion carboxilato, o qual exibe bandas no IR devido aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Tais bandas foram identificadas no espectro do composto sintetizado: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1580 \text{ cm}^{-1}$ e

1540 cm^{-1} e $\nu_s(\text{COO}^-) = 1425\text{ cm}^{-1}$, corroborando com os dados descritos na literatura [164,165] e confirmando a obtenção do precursor de titânio.

O composto metalorgânico $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ é usado no presente trabalho como precursor *single-source* de TiO_2 . É descrito na literatura que o produto de decomposição térmica do mesmo a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h impregnado em matrizes vítreas, como por exemplo, o PVG leva a formação de TiO_2 na fase anatásio [154,166]. Esta informação é importante para o andamento do presente trabalho, pois como pode ser observado por XRD (Figura 12), a decomposição do mesmo precursor livre a $750\text{ }^\circ\text{C}$ leva a formação de TiO_2 na fase rutilo (grupo espacial P42/mnm e ficha cristalográfica JCPDS número 21-1276).

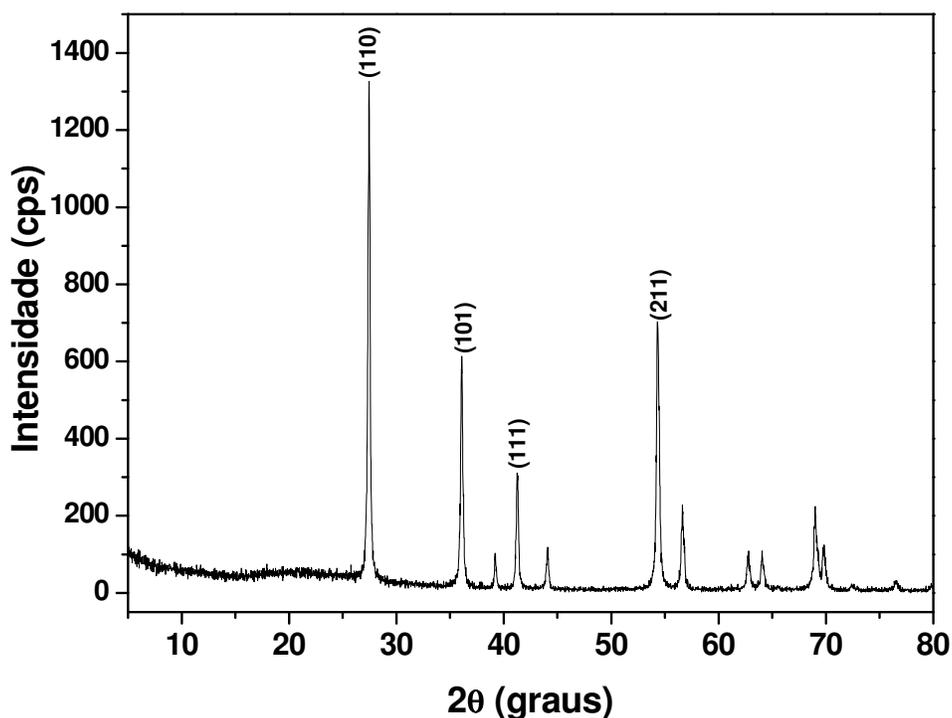


Figura 12. Difratoograma de raios X do produto da decomposição térmica do $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.

4.1.2. $\text{Mo}(\text{Hex})_6$

Os resultados das análises termogravimétricas do $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ livre e impregnado no PVG são apresentados na Figura 13.

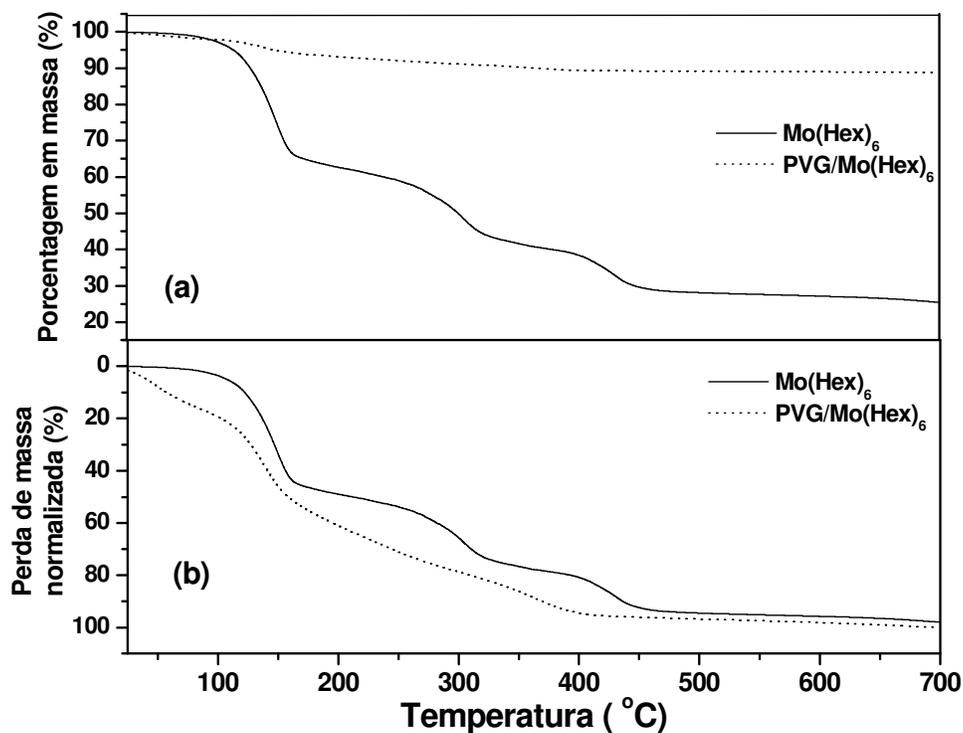


Figura 13. Curvas termogravimétricas do precursor de molibdênio livre (—) e impregnado no PVG (····): (a) curvas com escala de perda de massa real e (b) curvas com escala de perda de massa normalizada.

Em ambas as curvas termogravimétricas são observados três eventos de perda de massa. O primeiro evento, com término em 174 °C, corresponde a perda de 40,7 % em massa de ácido 2-etilhexanóico presente em excesso no reagente. Os outros dois eventos correspondem à perda dos grupos 2-etilhexanoato durante a degradação da parte orgânica. A diferença de perda de massa observada na Figura 13 (a) está relacionada à quantidade de amostra analisada, pois na que o PVG está impregnado com o Mo(Hex)₆, apenas ~ 5 % em massa é referente ao precursor. Ao analisar as curvas normalizadas, Figura 13 (b), observar-se que os mesmos eventos têm início em temperaturas um pouco menores quando o precursor de molibdênio está impregnado no PVG. Este deslocamento dos eventos térmicos para menores temperaturas ocorre devido à menor quantidade do precursor impregnado no PVG em comparação com a amostra de Mo(Hex)₆ livre. Todas as curvas exibem uma tendência a estabilização térmica após 500 °C, indicando uma provável formação do óxido livre de resíduo de carbono. O

resultado de medidas de XRD para o resíduo de decomposição térmica do $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h é mostrado na Figura 14. O padrão de XRD corresponde ao $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrômbico (Pbnm), relatado no banco de dados JCPDS2 número 5-508.

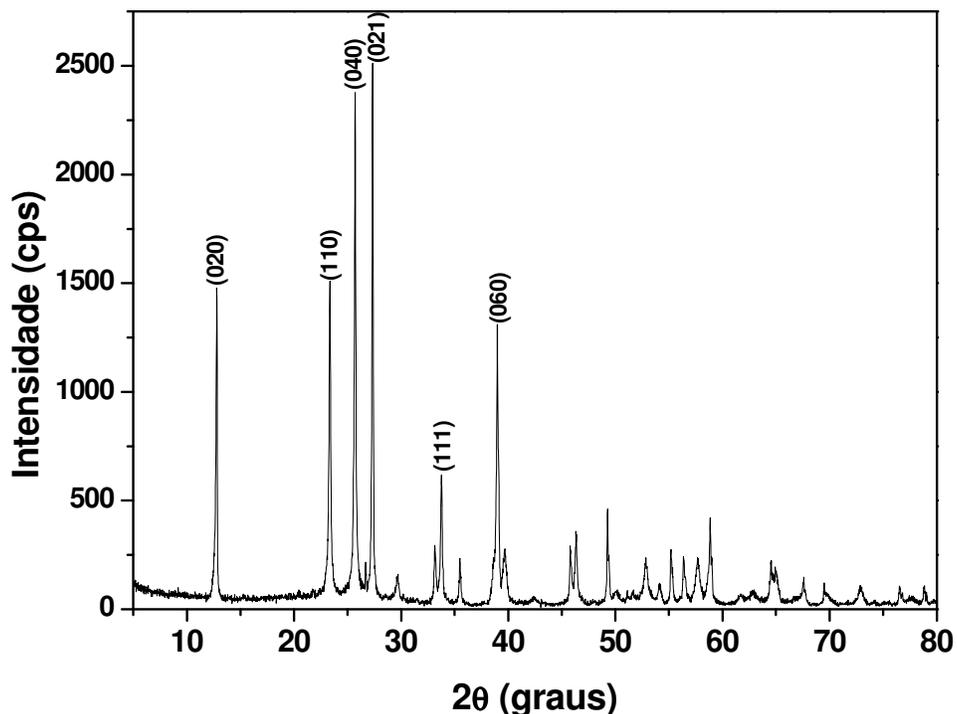


Figura 14. Difratoograma de raios X do produto da decomposição térmica do $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ livre em $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.

No espectro Raman é possível identificar as principais bandas características da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ com estrutura cristalina ortorrômbica em 994 cm^{-1} , 818 cm^{-1} , 665 cm^{-1} e 287 cm^{-1} indicadas na Figura 15 com seus respectivos modos de simetria. Estas bandas são atribuídas ao estiramento assimétrico com caráter de dupla ligação $\text{Mo}=\text{O}$ terminal, ao estiramento $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ simétrico e assimétrico, e a região dos fônons de rede, respectivamente [167,168]. Como a espectroscopia Raman é uma técnica de curta distância, podendo ser usada como sonda local da estrutura e ordem de ligação é possível afirmar que a amostra se

apresenta semelhante ao MoO_3 estequiométrico [168] no que diz respeito ao arranjo local.

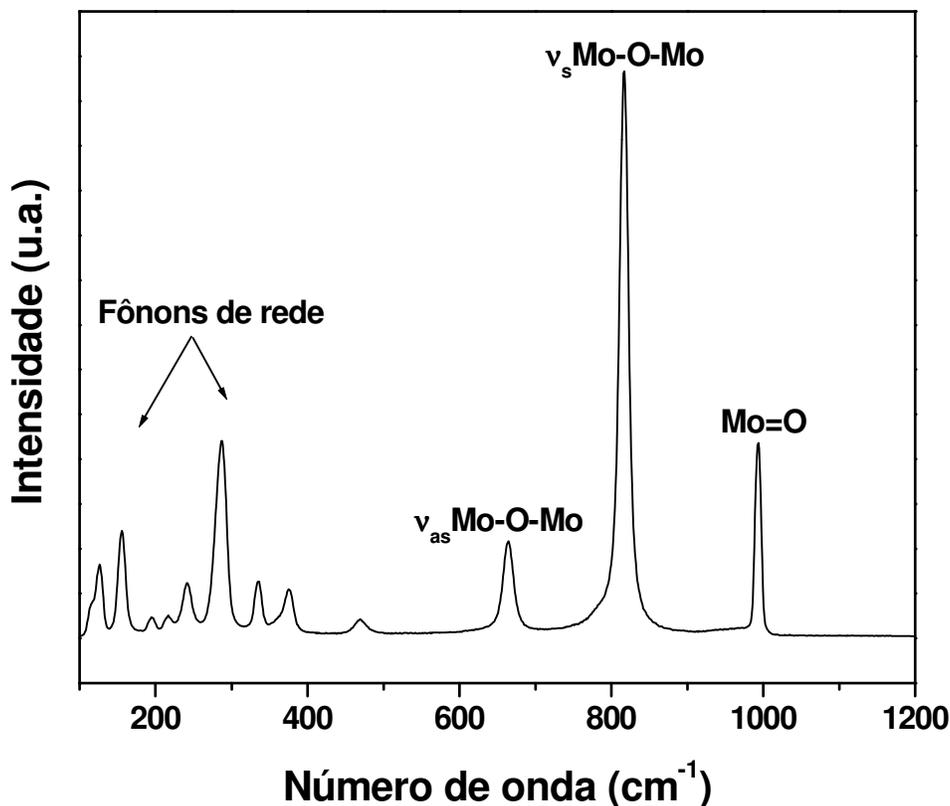


Figura 15. Espectros Raman da amostra de MoO_3 livre obtida em atmosfera de ar estático a partir da decomposição térmica do $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

A região entre 285 e 295 cm^{-1} do espectro Raman do MoO_3 é descrita na literatura como indicativa do grau de não-estequiometria do referido óxido. A relação entre as intensidades das bandas $285/295$ fornece a razão O/Mo , do referido óxido, desde que estejam separadas no espectro. Esta separação entre as bandas é comumente observada no espectro para razões O/Mo superior a $2,94$ [168]. Não foi observado no espectro Raman (Figura 15) esta separação das bandas, indicando que o óxido de molibdênio formado pode ser escrito como MoO_{3-x} , ou seja, é um óxido não-estequiométrico, apresentando vacâncias de oxigênio, com $x > 0,06$.

Outra forte evidência da formação da fase α - MoO_3 com estrutura ortorrômbica é obtida a partir da indexação dos planos cristalinos a esta fase obtidos a partir dos espaçamentos interplanar calculados usando os *spots* da Transformada de Fourier (FFT), denominada em inglês como *Fast Fourier Transform*, comparando com padrões de difração de elétrons (Figura 16). A FFT da parte cristalina da imagem (Figura 16), exibe um padrão octogonal igual ao padrão da difração de elétrons do MoO_3 ortorrômbico. Os planos cristalinos observados (020), (002) e (022) na FFT estão interligados no padrão de difração de elétrons, os quais estão orientados de acordo com o eixo de zona $[100]$, característicos do MoO_3 ortorrômbico.

A análise detalhada da fase formada de MoO_3 é de extrema relevância, pois o mesmo apresenta polimorfismo. A variação de um polimorfo para outro ocorre geralmente sob mudanças das condições experimentais, tais como, temperatura, pressão e atmosfera local. Além disso, nem sempre uma única técnica é suficiente para indicação da fase cristalina formada.

A partir destes resultados foi adotada a temperatura de 550 °C para decomposição do $\text{Mo}(\text{Hex})_6$, impregnado no PVG, nos experimentos de obtenção das nanopartículas de MoO_3 .

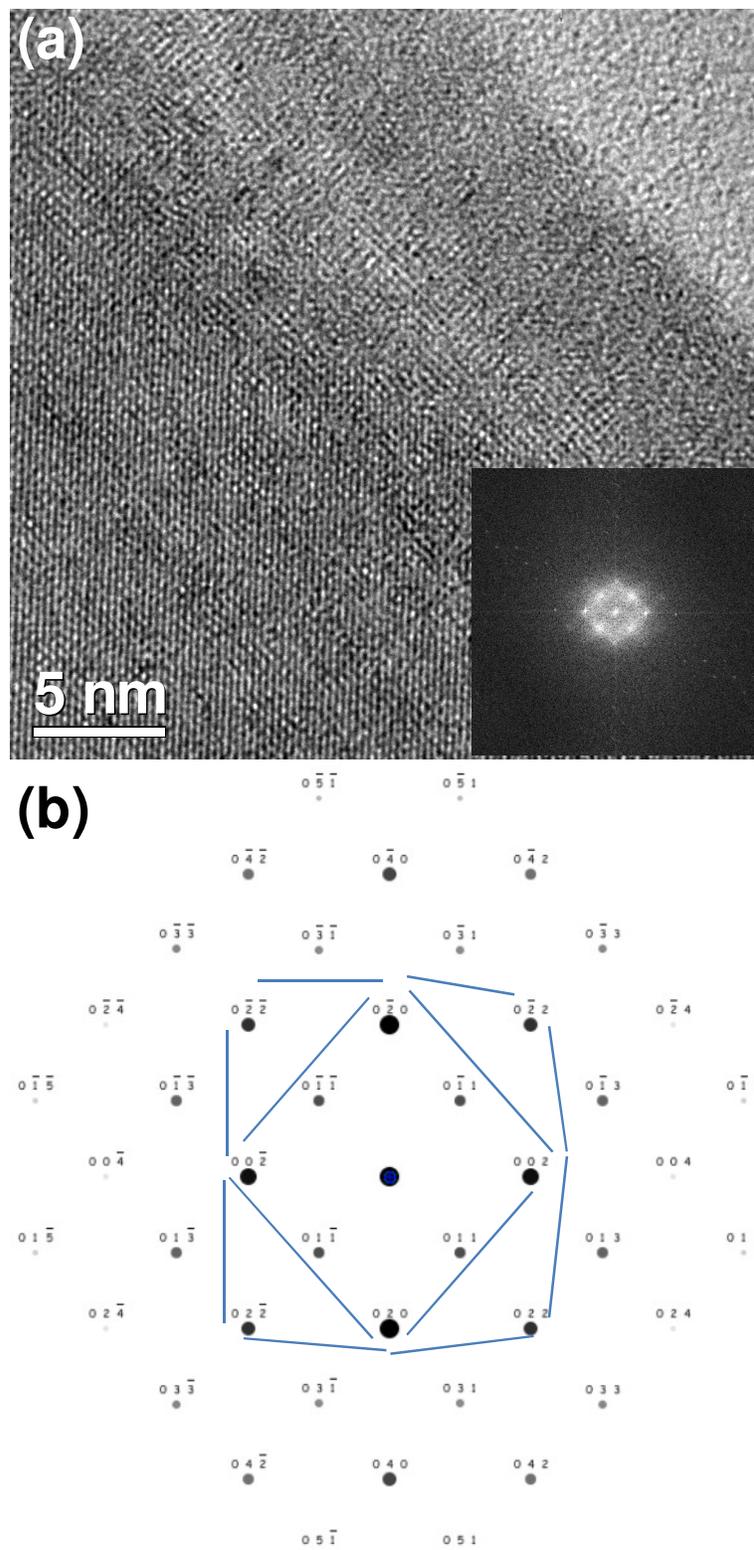


Figura 16. (a) Imagem de HRTEM com FFT do produto da decomposição térmica do $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ em $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h e (b) padrão de difração de elétrons.

4.1.3. W_3X

Na Figura 17 são mostrados os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis construído durante a síntese do composto trinuclear de tungstênio, a partir da leitura de alíquotas da mistura reacional após 10 tempos de reação. Este mesmo perfil de espectro, com a banda característica em 668 nm, foi observado por Richens e Powell [169] durante a síntese do composto trinuclear de tungstênio, sendo uma das principais evidências de formação deste composto.

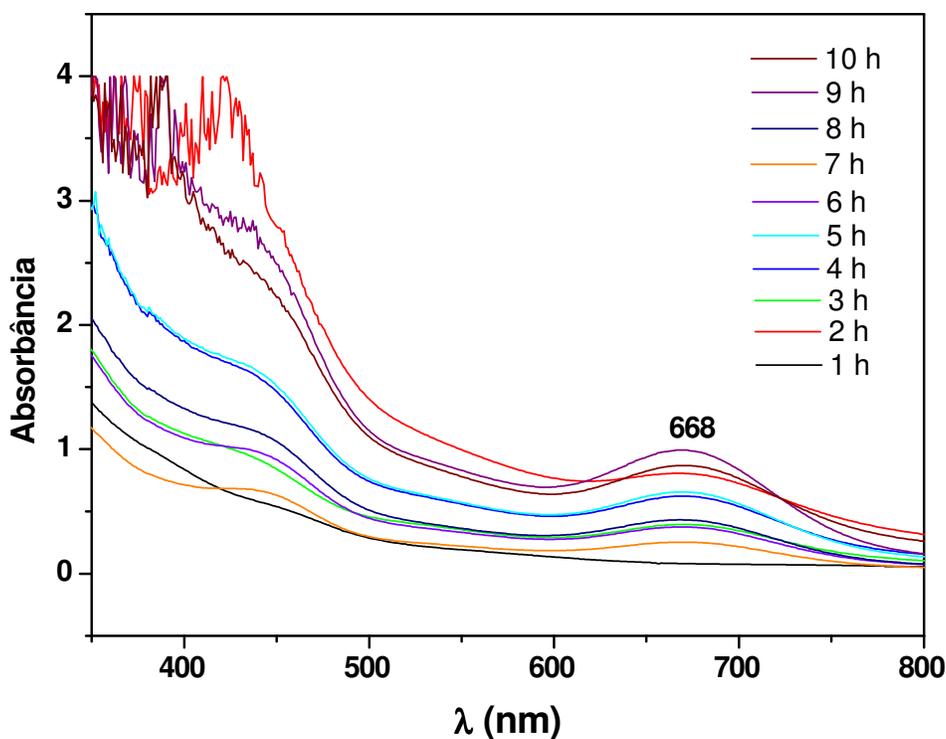


Figura 17. Espectros UV-Vis do W_3X em diferentes tempos reacionais.

O comportamento térmico do composto W_3X foi estudado a partir de medidas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TGA/DTA), sendo mostrado o resultado na Figura 18.

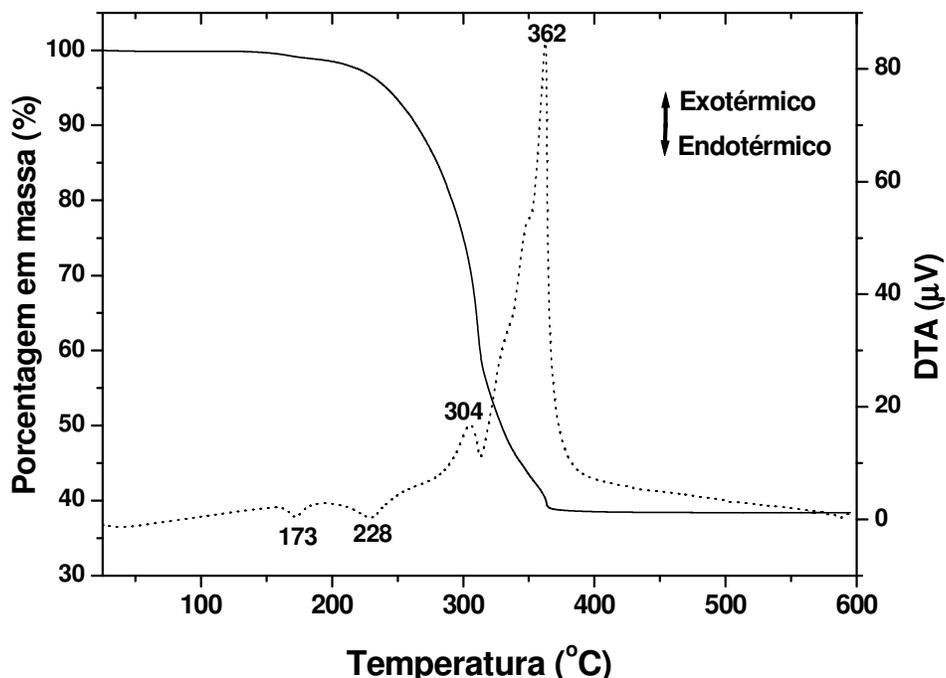


Figura 18. Curvas TGA (—) / DTA (.....), em ar sintético, do composto W_3X .

A partir da análise das curvas TGA/DTA observa-se quatro eventos, os quais são indicados pelos máximos e mínimos de temperatura na curva DTA (Figura 18). Os eventos endotérmicos da curva DTA em 173 °C e 228 °C são referentes a perda de água fisicamente adsorvida e a perda de 1,68 % de massa de água estrutural, respectivamente. Os dois eventos exotérmicos subsequentes em 304 °C e 362 °C são referentes a degradação da parte orgânica do W_3X .

Considerando uma estrutura estequiométrica, a decomposição térmica completa de 1 mol de W_3X levaria a formação de 9 mols de WO_3 . Os cálculos efetuados a partir do resíduo da decomposição térmica mostrada na Figura 18 indicam um valor de 4,9 mols de WO_3 . Este resultado sugere uma não-estequiometria do W_3X e/ou formação de outros compostos como subproduto da reação de síntese. Além disso, é importante mencionar que apesar de ser realizado o tempo de 10 h de reação, como sugerido pelos autores da referência [169], é possível que a mesma tenha sido incompleta. Estas observações são pertinentes, pois indicam a possibilidade de impureza da amostra, podendo ser impureza composta por substâncias rica em carbono e hidrogênio como indicado

pelos dados de CHN (Tabela 4). Os percentuais determinados experimentalmente para os elementos C, H e N apresentam-se um pouco divergentes dos valores estequiométricos, sendo que as diferenças podem está relacionada a erros experimentais das medidas, além da possível presença de impurezas. O composto não apresenta nitrogênio como pode ser observado pelo percentual nulo determinado (Tabela 4).

Tabela 4. Percentuais de elementos obtidos por CHN para o W_3X

Elemento	Percentual (%)	
	Estequiométrico	Experimental
Carbono	17,97	24,12 ± 0,07
Hidrogênio	2,43	3,22 ± 0,01
Nitrogênio	0	0,06 ± 0,07

O comportamento térmico do precursor W_3X impregnado no PVG também foi avaliado por TGA/DTA, sendo as curvas mostradas na Figura 19.

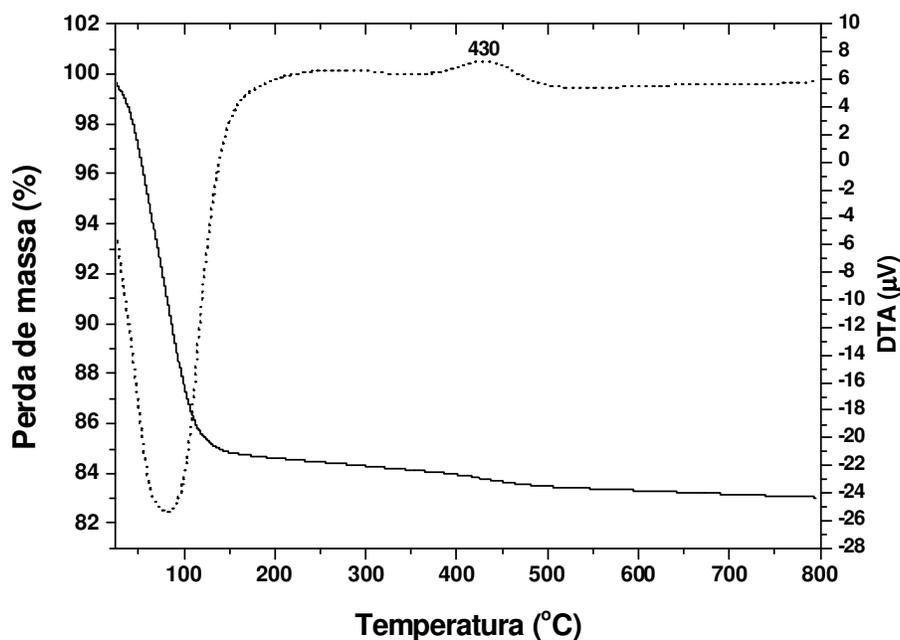


Figura 19. Curvas TGA (—) / DTA (---), em ar sintético, do composto W_3X impregnado no PVG a partir da imersão em solução $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ do precursor.

O primeiro evento de perda de massa, que se estende até aproximadamente 200 °C, é atribuído a perda de água usada como solvente do W_3X e também adsorvida na superfície do PVG. Nesta amostra há um predomínio de massa do PVG e isto dificulta visualizar os eventos de decomposição do precursor (1,3 % em massa). Entretanto, é possível observar que há uma perda de massa contínua, até aproximadamente 550 °C, com um máximo do pico exotérmico observado em 430 °C referente a decomposição da matéria orgânica.

Os produtos de decomposição térmica do W_3X livre em 400 °C, 500 °C e 600 °C foram caracterizados por XRD e espectroscopia Raman e são mostrados nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

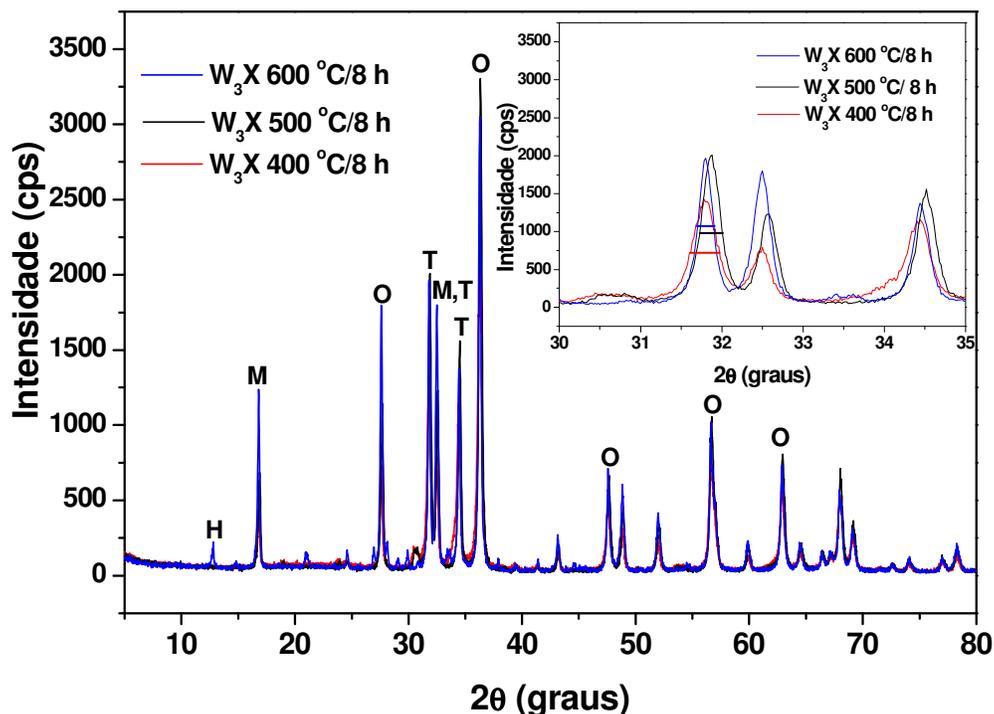


Figura 20. Difratoograma de raios X dos produtos da decomposição térmica do W_3X livre em diferentes temperaturas.

Os três padrões de difração de raios X, dos produtos resultantes da decomposição do W_3X em 400 °C, 500 °C e 600 °C são bem similares, observando-se sobreposição dos principais picos. Nota-se uma ligeira diferença

na intensidade de alguns picos (Figura 20), porém a maior parte dos difratogramas se sobrepõe.

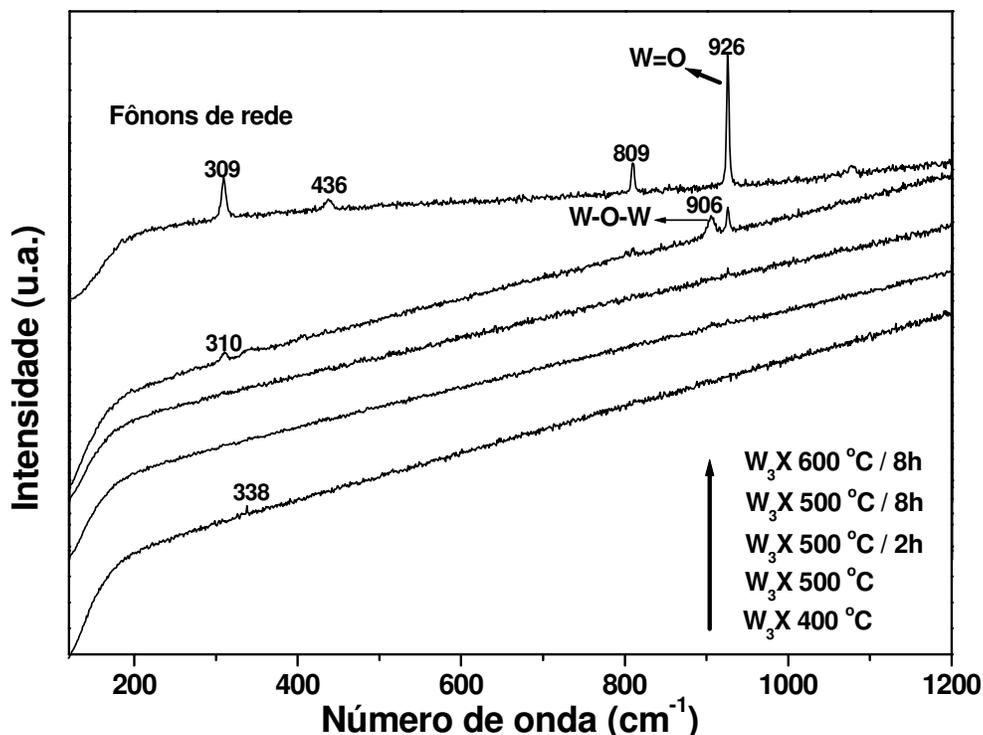


Figura 21. Espectros Raman dos produtos da decomposição térmica do W_3X livre em diferentes temperaturas.

Há uma pequena redução da largura a meia altura dos picos mostrados na inserção da Figura 20 em função do aumento da temperatura, sugerindo um aumento no grau de cristalinidade. Com exceção do pico em $12,8^\circ 2\theta$, típico da fase hexagonal referente ao plano cristalino (100), os demais picos são comuns a outras fases do WO_3 . Os dados de XRD indicam uma provável mistura das fases δ - WO_3 (triclínica), γ - WO_3 (monoclínica) e β - WO_3 (ortorrômbica), fichas cristalográficas JCPDS 32-1395, JCPDS 43-1035 e JCPDS 20-1324, respectivamente, com pequena quantidade da fase hexagonal. Resultado semelhante foi reportado por Cazzanelli *et al.* [170]. Segundo os autores, a diferença entre estas fases do WO_3 seria observada na região entre 31 e $34^\circ 2\theta$ a partir da diferença de intensidade e perfis dos picos. Nenhuma diferença

significativa nos perfis foi observada nesta região para as três amostras analisadas, como pode ser visualizado na inserção da Figura 20. Isto ocorre por causa das pequenas diferenças entre os parâmetros de rede das fases do WO_3 , sendo necessárias medidas de espectroscopia Raman abaixo de 100 cm^{-1} para distinção das fases [170]. As bandas nesta região de baixa frequência correspondem a modos de rede de natureza vibracional e são fortemente afetados pelas transições entre fases de baixa simetria do WO_3 , que envolvem principalmente rotações coletivas das unidades octaédricas básicas (WO_6). A espectroscopia Raman é sensível o suficiente para detectar estas vibrações que são características de cada fase [170].

Os produtos de decomposição térmica do W_3X foram analisados por espectroscopia Raman na região entre 120 e 1200 cm^{-1} em diferentes condições de tempo e temperatura (Figura 21). Nota-se nos espectros Raman uma evolução com a temperatura e com o tempo de tratamento térmico das bandas que podem ser atribuídas às fases triclinica, monoclinica e ortorrômbica, anteriormente mencionadas e identificadas por XRD [170,171]. Apesar da alta cristalinidade dos produtos de decomposição do precursor de tungstênio, observada por XRD (Figura 20), o perfil crescente da linha base nos quatro primeiros espectros Raman (Figura 21 de baixo para cima) é forte indicio da presença de resíduos de carbono responsáveis por absorver parte da radiação incidente na amostra. O resultado desta absorção é uma curva com perfil de fluorescência nos espectros. A decomposição do W_3X a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com posterior tratamento térmico nesta temperatura por 8 h, apresenta-se como a melhor condição experimental para decomposição do precursor de tungstênio. Observa-se no espectro Raman do material resultante deste tratamento térmico (Figura 21) uma maior definição das bandas do WO_3 e sem evidência da presença de resíduo de carbono.

Estes resultados sugerem que, usar uma temperatura igual a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ na decomposição do W_3X , com tratamento térmico por 8 h, é de fundamental importância para evitar a presença de resíduos de carbono, minimizando assim, o fenômeno de fluorescência. Neste trabalho foi adotada esta condição experimental na decomposição do W_3X impregnado no PVG. Diferentemente do observado

para os precursores de TiO_2 e de MoO_3 , dos quais se obteve evidência da formação de uma única fase cristalina após a decomposição térmica, os dados de XRD e espectroscopia Raman indicam uma provável mistura de fases resultante do produto de decomposição térmica do W_3X (Figuras 20 e 21). Todas as quatro fases observadas por XRD podem apresentar as bandas observadas nos espectros Raman da Figura 21, exibindo apenas variações de intensidade. Porém os dados de espectroscopia Raman sugerem maior evidência das fases triclinica, monoclinica e ortorrômbica, corroborando com os dados de XRD. A discriminação das diferentes fases por espectroscopia Raman só seria possível analisando a região de baixas frequências (abaixo de 100 cm^{-1}) o que não foi alvo de estudo no presente trabalho.

4.2. Influência da Natureza do Precursor no Ganho de Massa Cumulativo durante os CID

Este estudo foi muito importante para o entendimento de como ocorreu o ganho de massa cumulativo (GMC) dos óxidos formados dentro do PVG, a partir da decomposição térmica dos seus respectivos precursores, em função do número de ciclos de impregnação-decomposição. Na Figura 22 são mostradas as curvas de ganho de massa cumulativo em função do número de CID para 10 CID dos precursores de TiO_2 , MoO_3 e WO_3 .

A partir do gráfico da Figura 22 é possível observar que o ganho de massa cumulativo até 10 CID apresenta um comportamento linear para os três precursores. O ganho de massa segue a seguinte ordem: $\text{TiO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3$, como pode ser evidenciado pelas curvas e pelos valores dos coeficientes angulares (b). Este fenômeno pode ser associado diretamente às concentrações das soluções usadas nos experimentos de impregnação e a natureza física dos precursores. A concentração da solução de $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ foi $0,75 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto a solução do $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ foi $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e a solução do W_3X foi $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, o que leva a uma maior quantidade de matéria de TiO_2 por área de PVG. Além disso, outros fatores experimentais podem apresentar uma influência direta no

ganho de massa, tais como, massa molar do óxido, razão metal/carbono e tamanho da molécula, tendo este último influência de impedimento estérico e de difusão das moléculas na estrutura porosa do PVG.

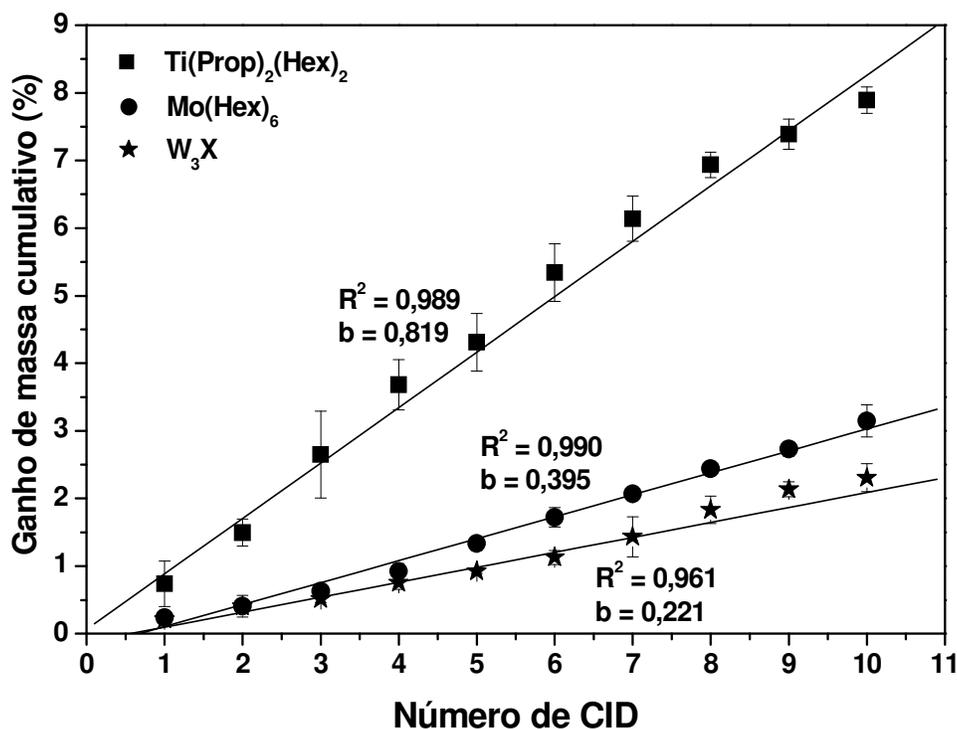


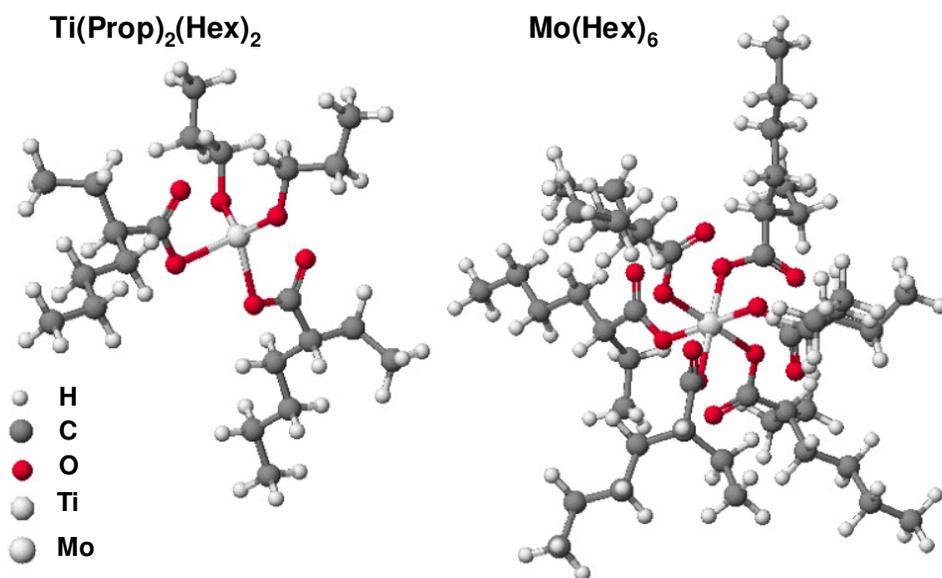
Figura 22. Ganho de massa cumulativo dos três precursores em função do número de CID. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

Os dados de modelagem computacional, Tabela 5, mostraram que a área superficial de van der Waals e o volume molecular do precursor de titânio (estrutura molecular na Figura 23) é menor do que a área e o volume do precursor de molibdênio (estrutura molecular na Figura 23), o que contribui para uma maior difusão de $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ nos poros do PVG e um menor impedimento estérico as moléculas adjacentes.

Tabela 5. Parâmetros calculados e relação metal/carbono

Composto	Área Superficial de van der Waals	Volume molecular	Relação M/C
Ti(Prop) ₂ (Hex) ₂	(88,87 ± 1,68) nm ²	(45,45 ± 0,95) nm ³	0,045
Mo(Hex) ₆	(134,85 ± 2,07) nm ²	(90,61 ± 1,2) nm ³	0,021
W ₃ X	-	-	0,187

Apesar da massa molar do TiO₂ (79,87 g mol⁻¹) ser menor do que a massa molar do MoO₃ (143,94 g mol⁻¹), a relação Ti/C (0,045) é maior do que a relação Mo/C (0,021), sendo um fator a mais favorável ao maior ganho de massa de TiO₂. A relação W/C é a maior dentre os três precursores (0,187), porém o precursor W₃X apresenta o menor ganho de massa de WO₃ em comparação aos outros óxidos (Figura 22). Este fato pode ser atribuído a menor concentração da solução deste precursor, como verificado anteriormente, em comparação com os demais, além do grande volume estrutural do precursor (Figura 24).

**Figura 23.** Modelos das estruturas dos compostos metalorgânicos de Ti e Mo.

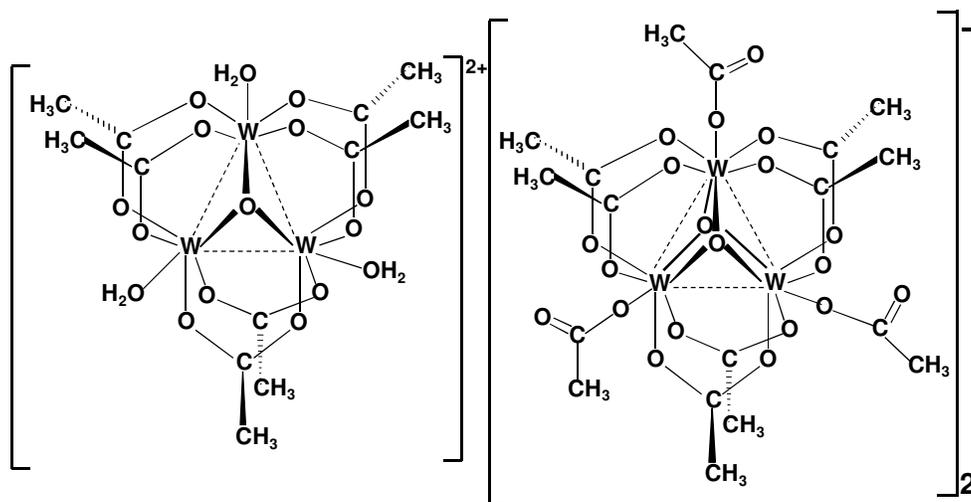


Figura 24. Modelo da estrutura do composto trinuclear de tungstênio, W_3X , mostrando detalhadamente a estrutura do cátion e do ânion.

O composto de titânio, formado por dois grupos propóxido e dois grupos 2-etilhexanoato ligados a um Ti^{4+} , apresenta moléculas com arranjo próximo de um tetraedro. Já, o composto de molibdênio, formado por seis grupos 2-etilhexanoato ligados a um Mo^{6+} , apresenta moléculas com arranjo octaédrico (Figura 23). Entretanto, a natureza química do W_3X é diferente dos precursores de titânio e de molibdênio. Trata-se de um complexo trinuclear de tungstênio formado por um cátion e dois ânions relativamente grandes (Figura 24). A impregnação no PVG, provavelmente, ocorre a partir da troca iônica entre os H^+ dos grupos Si-OH do PVG com a forma catiônica dos precursores.

O precursor de tungstênio é um composto de caráter iônico, tendo três ligantes H_2O como diferença principal dos seus íons (Figura 24). O ânion apresenta três grupos acetatos, cada grupo ligado a um tungstênio do anel trinuclear, em posições ocupadas por três moléculas de água na estrutura do cátion. O W_3X apresenta uma grande relação O/W, igual a 6, o que pode favorecer a formação de óxido de tungstênio com alto grau de estequiometria.

A opção em se trabalhar com baixas concentrações da solução de $Mo(Hex)_6$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, foi devido a possibilidade de controle do deslocamento da banda proibida em função do número de CID para as nanopartículas de MoO_3

confinadas no PVG. No caso do W_3X , solução de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, além deste aspecto foi também levado em conta a baixa solubilidade em água do precursor.

4.3. Sistemas Nanoestruturados PVG/x.TiO₂, PVG/x.MoO₃, PVG/x.WO₃ e PVG/NCC

4.3.1. Sistema PVG/x.TiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID)

Na Figura 25 é apresentado o difratograma de raios X da amostra PVG/5TiO₂, usada como representativa do sistema em destaque. As informações obtidas por difração de raios X, a partir de medidas realizadas na linha de luz XPD-10B do LNLS, são de extrema importância para este trabalho, visto que, medidas de difração de raios X em equipamentos convencionais não detectaram a presença das nanopartículas de TiO₂ no PVG. Como há uma diferença de intensidade significativa entre a região que surge o halo vítreo (10 a $30^\circ 2\theta$) e o restante do difratograma, o intervalo 35 - $60^\circ 2\theta$ é mostrado na inserção da Figura 25. Na posição $20,3^\circ 2\theta$ surge um ombro sobre o halo na posição correspondente ao conjunto de planos (101) do TiO₂ na fase anatásio (TiO₂^A). Apesar desta evidência, não é possível atribuir de maneira inequívoca que este sinal é do TiO₂ da amostra, pois o halo vítreo apresenta várias ondulações. Esta informação torna-se mais evidente ao analisar a segunda parte do difratograma (inserção da Figura 25). É possível observar o surgimento de picos em posições características do TiO₂^A, correspondentes à estrutura cristalina tetragonal com grupo espacial $I4_1/amd$ (JCPDS 21-1272) da fase anatásio. Não foi observada a presença de picos de difração correspondentes a fase rutilo, sugerindo que a fase anatásio das nanopartículas de TiO₂ são estabilizadas dentro do PVG. Este resultado corrobora com os dados de espectroscopia Raman, mostrados na Figura 26.

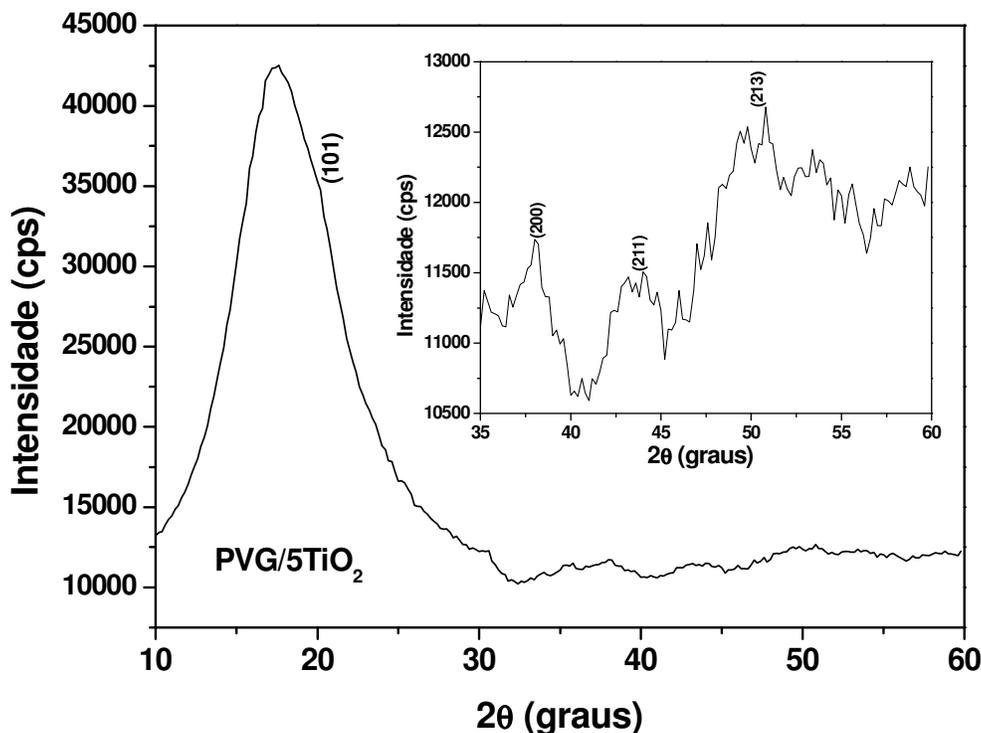


Figura 25. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron da amostra PVG/5TiO₂.

A banda em 144 cm^{-1} , atribuída ao modo E_g , é característica do TiO₂ *bulk* na fase anatásio, sendo a mais intensa do espectro. É possível observar nos espectros Raman o deslocamento desta banda em função do número de CID (Figura 26). Quanto menor é o número de CID maior é o deslocamento da banda E_g para maiores números de onda de acordo com o reportado na literatura [172,173]. Este resultado é uma forte evidência de que a variação no número de CID pode estar contribuindo para formação de partículas com tamanhos diferentes. O fenômeno apresentado pode ser explicado pelo princípio da técnica de espectroscopia Raman, a qual apresenta como regra de seleção para o espalhamento Raman em sistemas ordenados, que apenas os vetores de onda com $q \approx 0$, da Zona de Brillouin, são acessíveis [155,174]. No caso de nanopartículas esta regra não é totalmente válida, pois os fônons estão confinados no espaço e podem contribuir para o espectro Raman.

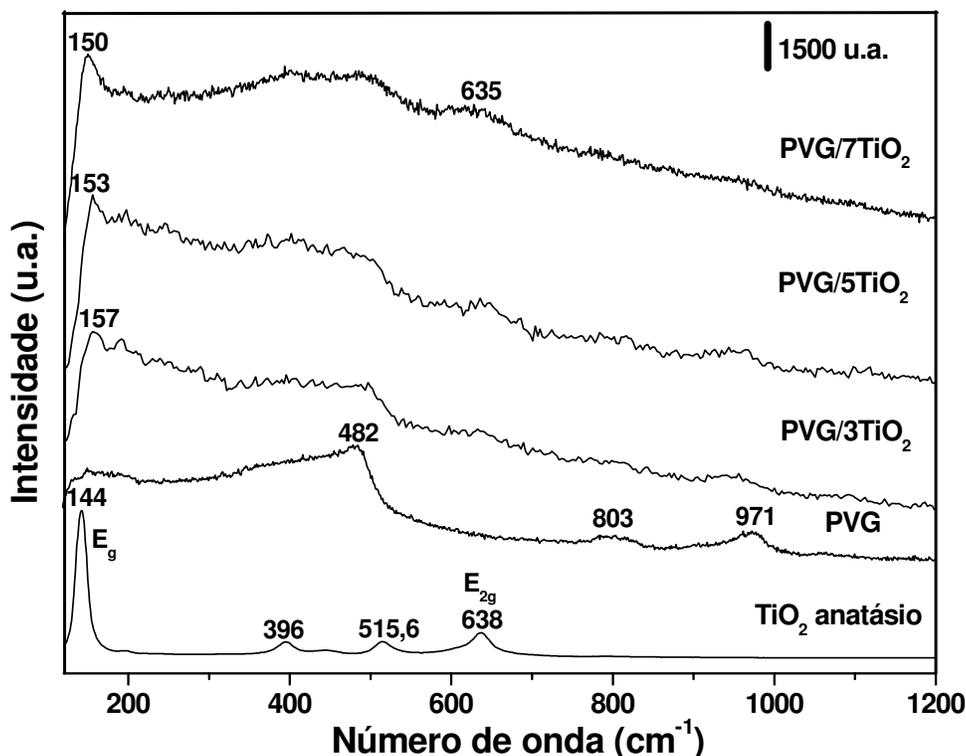


Figura 26. Espectros Raman do sistema PVG/ x .TiO₂ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

A contribuição dos fônons fora da região central, $q \neq 0$, aumenta com a diminuição do tamanho dos cristais e a dispersão de fônons causa um alargamento assimétrico e um deslocamento da banda Raman [174]. Este deslocamento foi observado com maiores detalhes construindo as curvas referentes às bandas E_g para o sistema PVG/ x .TiO₂ (Figura 27). Observa-se claramente um deslocamento para maiores números de onda da banda E_g do TiO₂^A em função da diminuição do número de CID. Os valores de número de onda foram obtidos a partir do cálculo da primeira derivada das respectivas curvas, como mostrado na inserção da Figura 27. O diâmetro das nanopartículas de TiO₂ foram calculados usando o MCF (173).

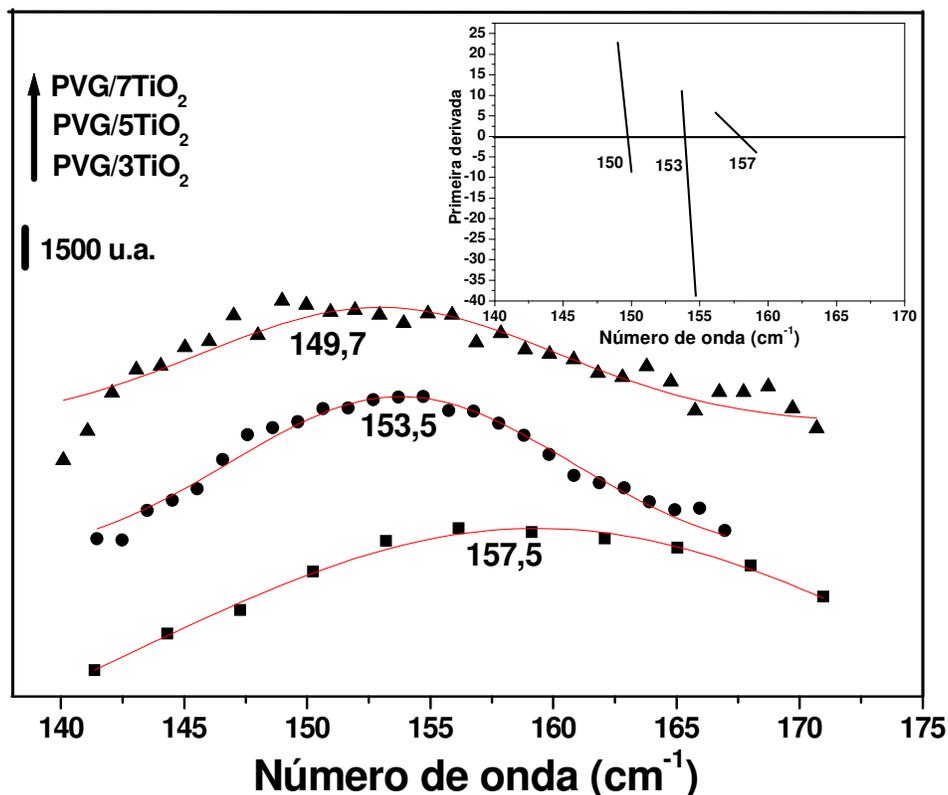


Figura 27. Deslocamento da banda E_g do TiO_2^A do sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

A Figura 28 exibe a função do deslocamento da banda E_g do TiO_2^A pelo diâmetro das nanopartículas d , $\delta E_g = f(d)$, para as amostras $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID) considerando os deslocamentos Raman da Figura 27. Os valores dos diâmetros mostram que as partículas estão no regime de tamanho nanométrico, compatível com os efeitos de confinamento de fônons observados, e aumentam de tamanho em função do aumento do número de CID. Este resultado mostra que a metodologia de CID adotada no trabalho permite controlar o tamanho das nanopartículas.

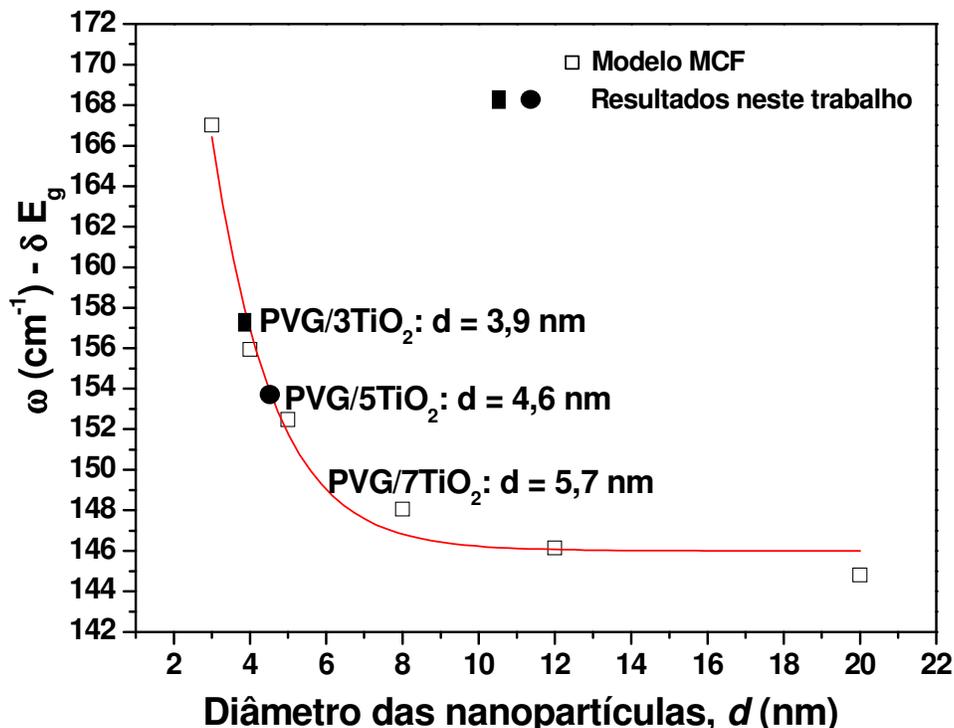


Figura 28. Curva padrão do deslocamento da banda E_g do TiO_2^A pelo diâmetro das nanopartículas d , $\delta E_g = f(d)$, aplicando-se o MCF para as amostras $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

Foram feitas uma série de imagens de HRTEM do sistema de nanopartículas $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2$ para contagem e determinação do tamanho médio. Na Figura 29 são mostradas imagens representativas para cada CID junto com os seus respectivos histogramas. Observa-se a partir das imagens de HRTEM que as partículas crescem de forma dispersa nos poros do PVG, apresentam forma esférica e possuem diâmetro médio de 3,4 nm para 3 CID (Figura 29 (b)); 4,3 nm para 5 CID (Figura 29 (d) e 5,1 nm para 7 CID (Figura 29 (f)). Estes resultados de HRTEM (Figura 29) corroboram com a determinação de tamanho obtida aplicando o MCF aos dados de espectroscopia Raman (Figura 28), validando a metodologia empregada.

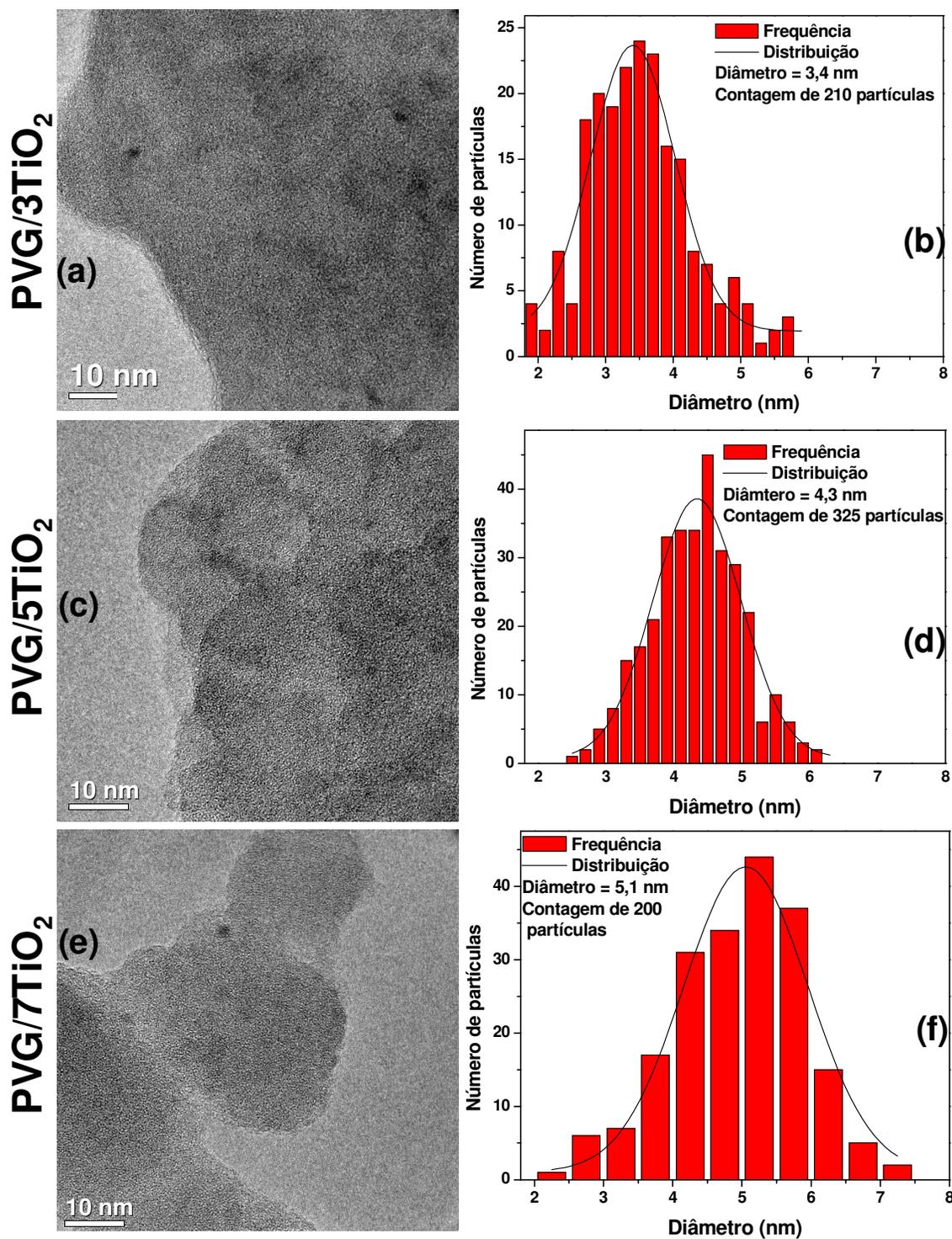


Figura 29. Imagens de HRTEM (a), (c) e (e) e histograma da distribuição de diâmetro das partículas (b), (d) e (f) do sistema PVG/x.TiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID).

Um aspecto interessante que pode ser observado nos histogramas da Figura 29 é o fato do aumento no número de CID levar a uma distribuição de tamanho cada vez maior, indicando que as partículas estão crescendo a partir de núcleos previamente formados nos primeiros ciclos. Mesmo no histograma para 5 e 7 CID observa-se a presença de partículas muito pequenas, da ordem de 2,5 nm, igual para 3 CID (Figura 29). Este aspecto pode está relacionado à distribuição dos poros do PVG que variam de 4 nm a 20 nm, mantendo as partículas que cresceram nos pequenos poros intactas, enquanto as que nuclearam em poros maiores serviram como sementes para o crescimento das partículas em função dos sucessivos CID. Na análise da imagem de HRTEM do sistema PVG/7TiO₂ (Figura 30), usada como representativa, é destacada uma partícula com diâmetro médio de ~ 5 nm. A indexação dos planos cristalinos indica que a partícula está orientada no eixo de zona $[111]$, exibindo os planos cristalinos (101) e (220) com espaçamento interplanar $d = 3,52 \text{ \AA}$ e $1,34 \text{ \AA}$, respectivamente, característicos do TiO₂ na fase anatásio.

Diferentemente da decomposição térmica do precursor de titânio livre que leva a formação de TiO₂ na fase rutilo, a decomposição térmica do Ti(Prop)₂(Hex)₂ impregnado nos poros do PVG leva a formação de TiO₂ na fase anatásio. Esta mesma observação foi anteriormente reportada por Mazali *et al.* [154] para sistema similar. Este deslocamento da temperatura de transição anatásio-rutilo tem influência da matriz vítrea usada como suporte, neste caso o PVG, que permite estabilizar a fase anatásio [154]. Li *et al.* [175] relataram que este deslocamento da temperatura de transição tem influência direta do tamanho das partículas. No referido trabalho os autores investigaram nanopartículas de TiO₂ de diferentes tamanhos, obtidas pelo método sol gel, sendo observado evidência da formação da fase rutilo acima de 700 °C para partículas com 21 nm de diâmetro. No presente trabalho os dados sugerem que esta temperatura de transição foi deslocada para maiores temperaturas de acordo com o observado no trabalho citado [154].

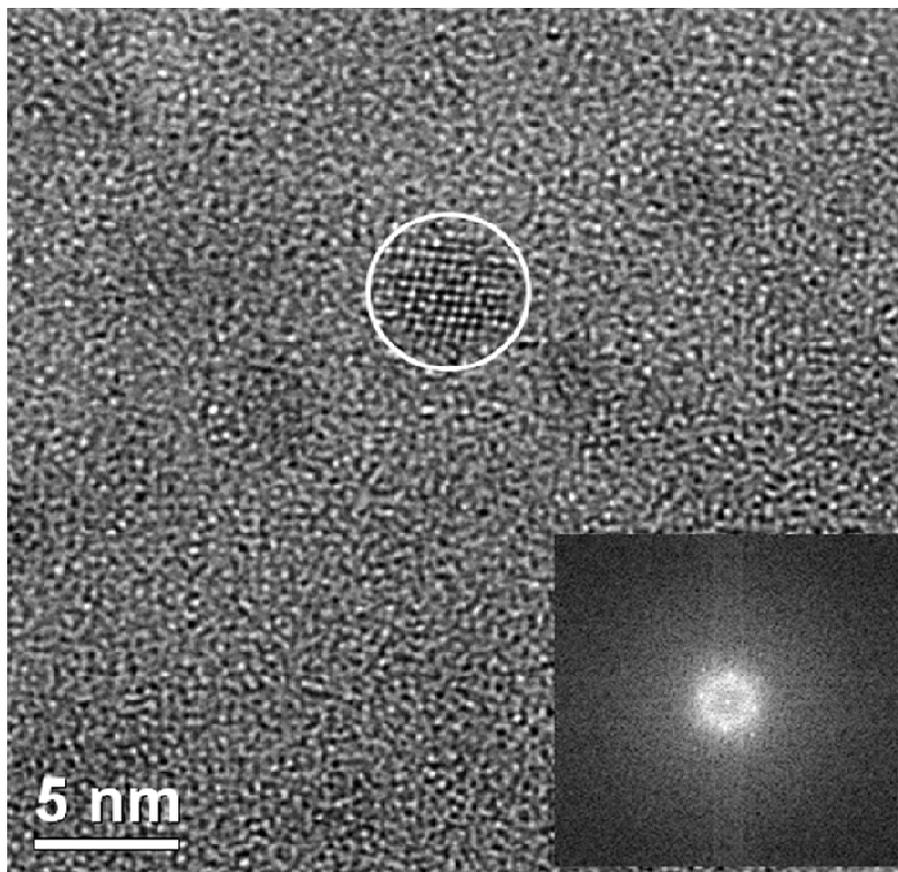


Figura 30. Imagem de HRTEM da amostra PVG/7TiO₂ com a FFT correspondente a partícula em destaque.

As Figuras 31-33 ilustram a estimativa das E_g^* para as nanopartículas de TiO₂^A dentro do PVG, seguindo a proposição de Karvaly e Hevesi [176], que relataram a conexão teórica entre a borda de absorção e o formato do espectro de DRS com a energia da banda proibida do óxido semiconductor. Assim, a borda de absorção do espectro UV-VIS corresponde à E_g^* dos semicondutores medidos, obtidas a partir da extrapolação linear da curva, podendo ser avaliada pela função $[F(R)hv]^n = f(hv)$, sendo $E_g^* = hv = \left(\frac{1239}{\lambda(nm)} \right) (eV)$, para transições interbandas [176].

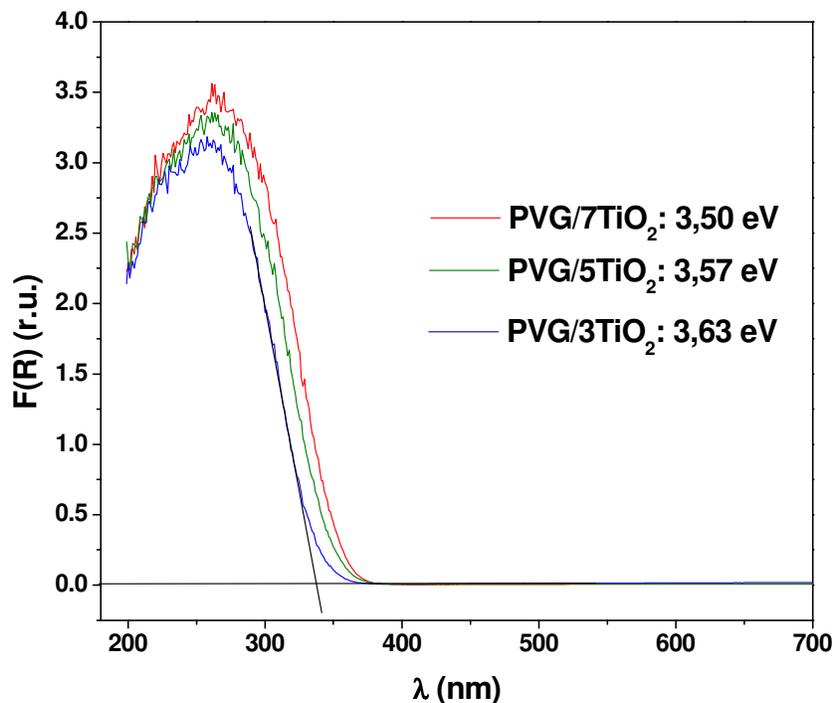


Figura 31. Espectros de DRS do sistema PVG/ x .TiO₂ ($x = 3, 5$ e 7 CID) e energias da banda proibida a partir do comprimento de onda da borda de absorção. $F(R)$ é a função Shuster-Kubelka-Munk para os dados de refletância.

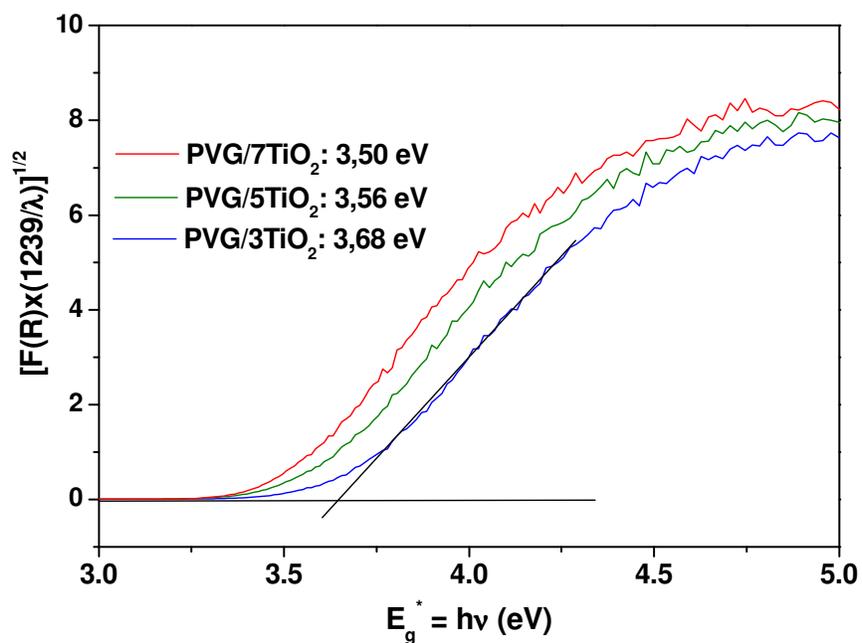


Figura 32. Espectros de DRS do sistema PVG/ x .TiO₂ ($x = 3, 5$ e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando $n = 1/2$.

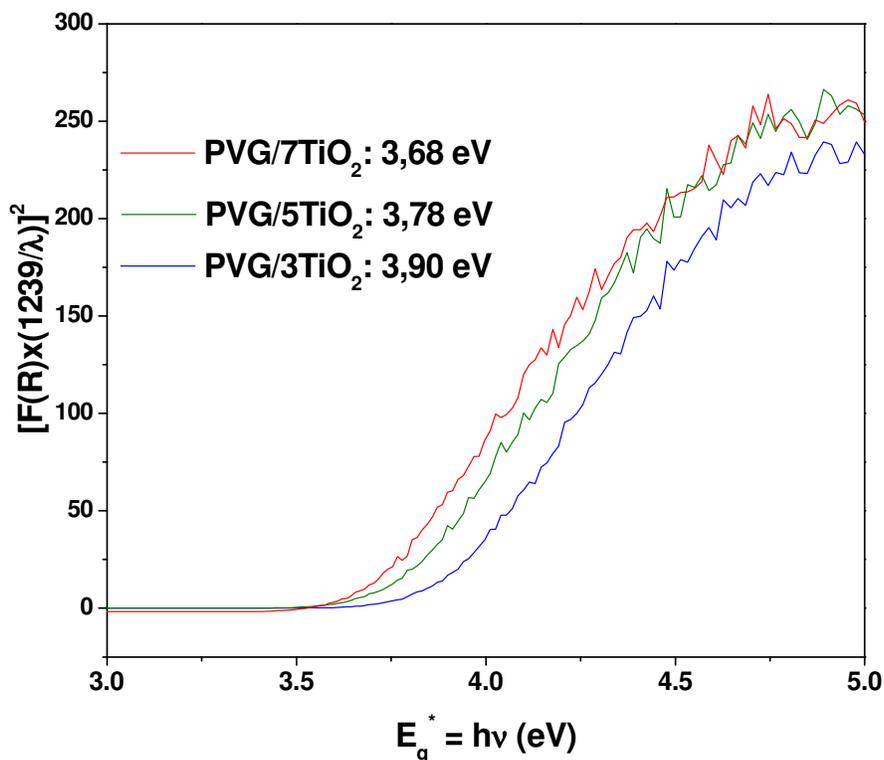


Figura 33. Espectros de DRS do sistema PVG/ x .TiO₂ ($x = 3, 5$ e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando $n = 2$.

O termo n é um número que caracteriza o processo de transição óptica envolvida [177,178]. Da teoria de semicondutores, n é igual a $1/2$ para transição direta permitida (Figura 34, transição (a)); para transição direta proibida $n = 3/2$ (Figura 34, transição (b)) e para transição indireta permitida $n = 2$ (Figura 34, transição com alteração do vetor de onda K (c)), transições envolvendo fônons [178]. Nos gráficos de $F(R)$ em função do comprimento de onda em nanômetros (nm), os valores de energia da banda proibida (chamados de dados experimentais) foram estimados a partir da extrapolação da porção linear das curvas de DRS cruzando com a linha horizontal para $F(R)$ igual a zero. Com a determinação do comprimento de onda da borda de absorção e usando a relação $1239/\lambda$ (nm) estima-se os valores de energia em eV. A partir dos perfis das curvas é possível observar claramente o deslocamento da borda de absorção em função do número de CID, ou seja, em função do diâmetro das nanopartículas (Figura 31).

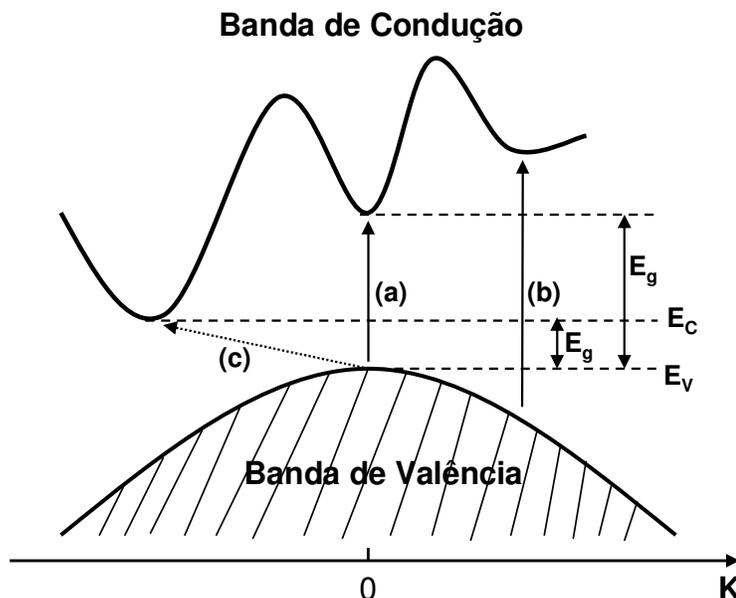


Figura 34. Transições ópticas interbandas em semicondutores (adaptada da referência 156). (a) transição direta permitida, (b) transição direta proibida, (c) transição indireta permitida, E_v : energia da banda de valência, E_c : energia da banda de condução e E_g : energia da banda proibida.

O aumento do número de CID leva a formação de partículas maiores, sendo necessário menos energia para promover a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução. Esta variação de energia em função do diâmetro das nanopartículas caracteriza a presença de efeito de confinamento quântico por tamanho

Observa-se na Figura 35 que os valores de energia calculados usando o parâmetro $n = 1/2$ (Figura 32) ajustam-se melhor aos valores experimentais, para todos os CID, do que os calculados para $n = 2$ (Figura 33). Este resultado evidencia que o fenômeno envolvido é uma transição do tipo direta permitida, de acordo com a teoria de semicondutores [178,179]. Neste caso, os valores de E_g^* calculados correspondem ao valor real de energia da banda proibida para as nanopartículas de TiO_2^A confinadas no PVG. Os valores calculados são bastante coerentes, pois as nanopartículas encontram-se sob efeito de confinamento quântico por tamanho e, portanto, possuem valores E_g^* maiores do que o sólido estendido (3,20 eV para o TiO_2^A) [180]. Nos espectros de DRS este fenômeno é

caracterizado pelo deslocamento da borda de absorção em função do tamanho das partículas (Figuras 31-33). As curvas da Figura 35 ilustram bem o efeito quântico por tamanho, mostrando a variação da energia da banda proibida em função do diâmetro médio das nanopartículas de TiO_2 .

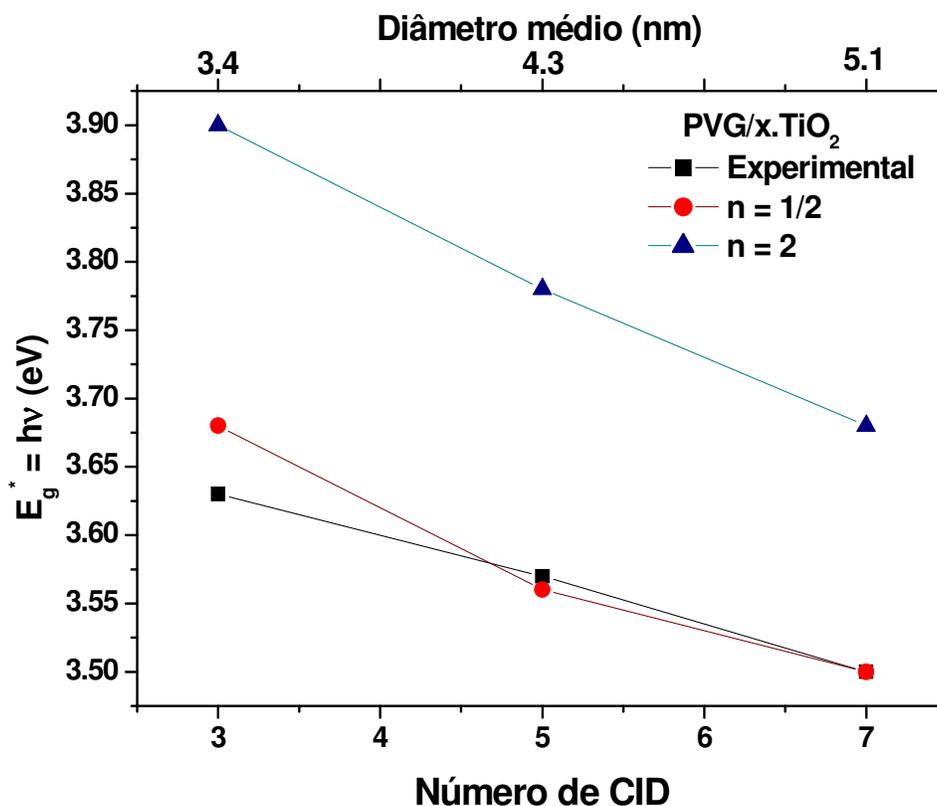


Figura 35. Comparação dos valores de E_g^* calculados com os valores experimentais em função do número de CID e do diâmetro das partículas (estimados por HRTEM) para o sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

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 *et al.* [181], os valores dos deslocamentos observados nos espectros DRS da Figura 31 evidenciam claramente o efeito de confinamento quântico. Assim, é possível fazer uma análise qualitativa do tamanho das nanopartículas em função do número de CID, ou seja, em função do diâmetro das nanopartículas. Enright e Fitzmaurice [182] descreveram um estudo que propõe para o TiO_2^A os parâmetros $m_e =$

$10,0m_0$, $m_h = 0,8m_0$ e $\epsilon_R = 12,0$, resultando num a_B de aproximadamente 0,8 nm. Em outro trabalho, estudando nanopartículas de TiO_2^A , Toyoda e Tsuboya [183] propõe os seguintes parâmetros $m_e = 1,0$, $m_h = 0,01$ e $\epsilon_R = 31$, resultando num $a_B = 6,0$ nm. Estes dados, junto com os valores experimentais de E_g^* , foram usados para calcular o diâmetro das nanopartículas, $2r$, de TiO_2 do sistema PVG/x. TiO_2 , usando o MAME (equação 3 descrita na introdução). Os valores encontrados são mostrados na Tabela 6 junto com os respectivos diâmetros determinados Pelo MCF e por HRTEM.

Tabela 6. Diâmetros ($2r$) das nanopartículas de TiO_2^A calculados com o MAME

Amostra	E_g^* (eV)	$2r$, Enright e	$2r$, Toyoda	$2r$, usando	$2r$, dados
		Fitzmaurice	e Tsuboya	o MCF	de HRTEM
		(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
PVG/3 TiO_2	3,63	2,3	18,7	3,9	3,4
PVG/5 TiO_2	3,57	2,6	20,0	4,6	4,3
PVG/7 TiO_2	3,50	2,9	22,2	5,7	5,1

Os dados apresentados na Tabela 6 são coerentes com a variação de tamanho das nanopartículas em função do número de CID, mas divergem muito entre os parâmetros. Os valores dos diâmetros estimados com o MCF e por HRTEM aproximam-se dos dados calculados com o MAME usando os parâmetros de Enright e Fitzmaurice (Tabela 6). Estes resultados indicam que o modelo de Enright e Fitzmaurice é mais adequado para descrever este sistema, pois se observa que os dados experimentais se ajustam bem aos parâmetros do modelo. Além disso, estes resultados validam a metodologia empregada, usando o MAME, para determinação do diâmetro das partículas a partir de medidas de DRS.

4.3.2. Sistema PVG/x. MoO_3 (x = 3, 5, e 7 CID)

Na inserção da Figura 36 é apresentada uma imagem típica de HRTEM junto com o difratograma de raios X da amostra PVG/5 MoO_3 .

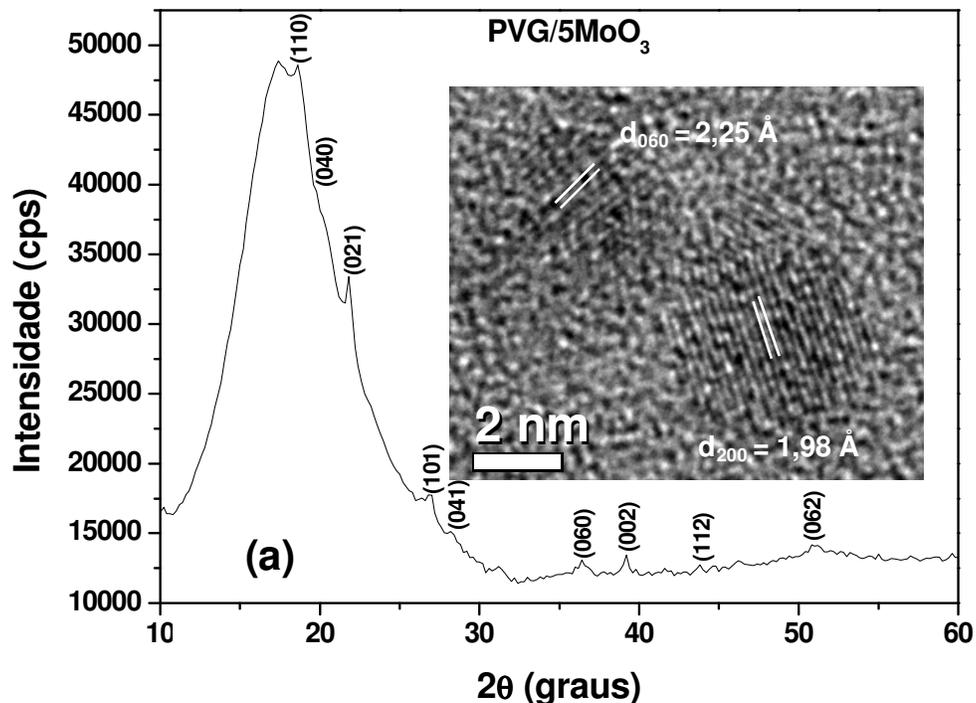


Figura 36. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron e imagem de HRTEM do PVG/5MoO₃.

A imagem de alta resolução mostra que as nanopartículas de MoO₃ são cristalinas, o que é confirmado por XRD (Figura 36). O padrão de XRD apresenta picos característicos da fase α -MoO₃ com estrutura ortorrômbica (JCPDS número 5-508) junto com o halo vítreo do PVG. Esta fase é uma fase metaestável do MoO₃, geralmente obtida em temperaturas acima de 400 °C [184]. Esta fase é a mesma obtida a partir da decomposição térmica do Mo(Hex)₆ livre reportada anteriormente, indicando que a estrutura do PVG não interfere na fase final do MoO₃.

O conjunto de espectros Raman das nanopartículas de MoO₃ impregnadas no PVG são apresentados junto com o espectro do MoO₃ livre obtido na temperatura de 550 °C e atmosfera de ar estático (Figura 37).

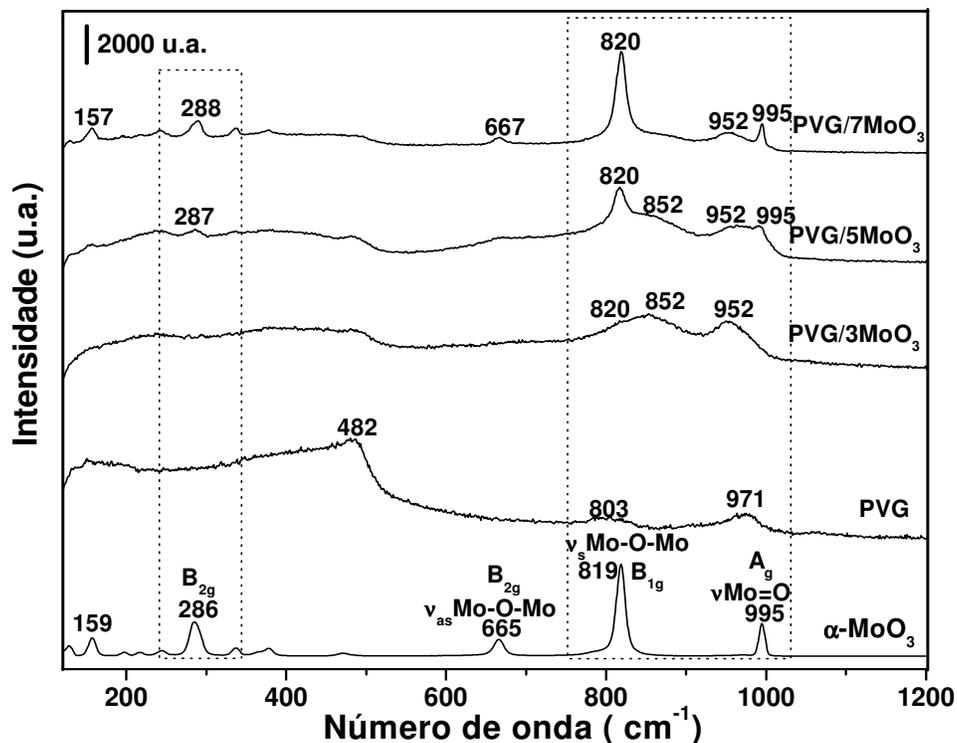


Figura 37. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/ x . MoO_3 ($x = 3, 5$ e 7 CID).

Os espectros Raman das nanopartículas impregnadas no PVG apresentam as principais bandas do α - MoO_3 atribuídas aos grupos terminais $\text{Mo}=\text{O}$ e ao estiramento simétrico $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Na amostra PVG/ 3MoO_3 estas bandas estão deslocadas e alargadas, o que está de acordo com a presença de nanopartículas muito pequenas e dispersas [185]. Nesta amostra a banda em 995 cm^{-1} está completamente deslocada para menor número de onda, em 952 cm^{-1} , isto é característico de baixa ordem de ligação, consequentemente elevado caráter de ligação simples pode ser associado a esta ligação [185]. À medida que o número de CID aumenta, aumentando o diâmetro das partículas, as bandas vão ficando mais bem definidas e mais intensas, aproximando-se do perfil exibido pelo sólido estendido. Isto é bem evidente ao observar o deslocamento da banda Raman atribuída ao modo A_g (952 cm^{-1}), para maior número de onda (995 cm^{-1}), com o aumento do número de CID, sendo um forte indício do crescimento das partículas. Este comportamento também pode ser observado a partir das relações entre as

intensidades das bandas em 820 e 995 cm^{-1} , mostradas na Tabela 7. O aumento da razão I_{820}/I_{995} em função do aumento do número de CID indica que há um aumento no número de ligações Mo-O-Mo e uma diminuição do número de ligações de superfície Mo=O, sugerindo uma maior relação volume/superfície. Outra evidência do crescimento das partículas é o aumento de intensidade da banda em $\sim 288 \text{ cm}^{-1}$, em função do aumento do número de CID, o que é coerente com a formação contínua da ligação simples Mo-O, que ao se estabelecer leva ao crescimento da rede cristalina. Entretanto, no caso em que as partículas são muito pequenas, para baixo número de CID, há uma maior contribuição das ligações terminais sugerindo uma estrutura não-compacta, sempre contendo vazios no regime nanométrico e um aumento da superfície em relação ao volume do sólido [186,187].

Tabela 7. Relação entre as intensidades das bandas I_{820} / I_{995} do sistema PVG/x.MoO₃

Amostra	Relação I_{820} / I_{995}
PVG/3MoO₃	1,33
PVG/5MoO₃	1,49
PVG/7MoO₃	2,41
α-MoO₃ (sólido estendido)	3,08

É importante destacar que a região de fônons do MoO₃ não é discutida na literatura. Isto pode estar associado à formação de polimorfos com fases diferentes deste óxido o que dificulta tal estudo.

A formação de MoO₃ nos poros do PVG pode ser compreendida a partir das reações heterogêneas nos sítios ácidos de Bronsted-Lowry, grupos silanóis da superfície da sílica (Si-OH), Figura 38. O ancoramento do precursor Mo(Hex)₆ na superfície dos poros do PVG pode ocorrer a partir da saída de um ou mais cátions H⁺ dos grupos silanóis, que se ligam a um ou mais grupos 2-etilhexanoato formando o ácido 2-etilhexanóico. Então, o molibdênio do precursor carregado positivamente interage eletrostaticamente com os grupos Si-O⁻. O tratamento térmico leva à decomposição da cadeia carbônica e formação do óxido de

molibdênio ancorado a superfície do PVG. Nos sucessivos CID o precursor pode ancorar nos grupos Si-OH ainda restantes ou nas ligações pendentes, pois a decomposição térmica pode levar a formação de óxido com ligações incompletas do tipo PVG-Mo-O-. Os resultados de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica mostrados em seguida (Figura 39) dão fortes indícios que sustentam esta hipótese, pois os sucessivos CID levam a formação de partículas cada vez maiores.

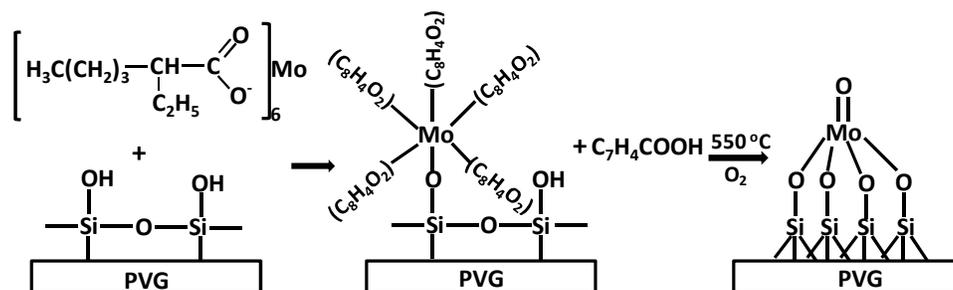


Figura 38. Etapas da preparação de nanopartículas de MoO₃ impregnadas em PVG a partir da reação entre o Mo(Hex)₆ e os grupos Si-OH da superfície do PVG.

O diâmetro médio das nanopartículas de MoO₃ no PVG foi determinado a partir da contagem de partículas em imagens de HRTEM (Figura 39). Em todas as amostras do sistema PVG/x.MoO₃ as partículas crescem de forma dispersa na matriz vítrea, mostrando que a estrutura porosa do PVG impede o crescimento por coalescência. Observa-se nos histogramas (Figura 39) que o tamanho médio das nanopartículas aumenta em função do aumento do número de CID. Sendo 3,2 nm para 3 CID (Figura 39 (b)), 3,6 nm para 5 CID (Figura 39 (d)) e 4,2 nm para 7 CID (Figura 39 (f)). O pequeno aumento no diâmetro das nanopartículas em função do número de CID pode ser atribuído ao baixo ganho de massa proporcionado pelo precursor de molibdênio. Este resultado também deixa evidente que, com a metodologia empregada na obtenção das nanopartículas é possível controlar o diâmetro de tais partículas independente do precursor. Isto se dá devido o crescimento das nanopartículas acontecer via deposição camada por camada de óxido, sendo o crescimento diretamente relacionado com o número de CID.

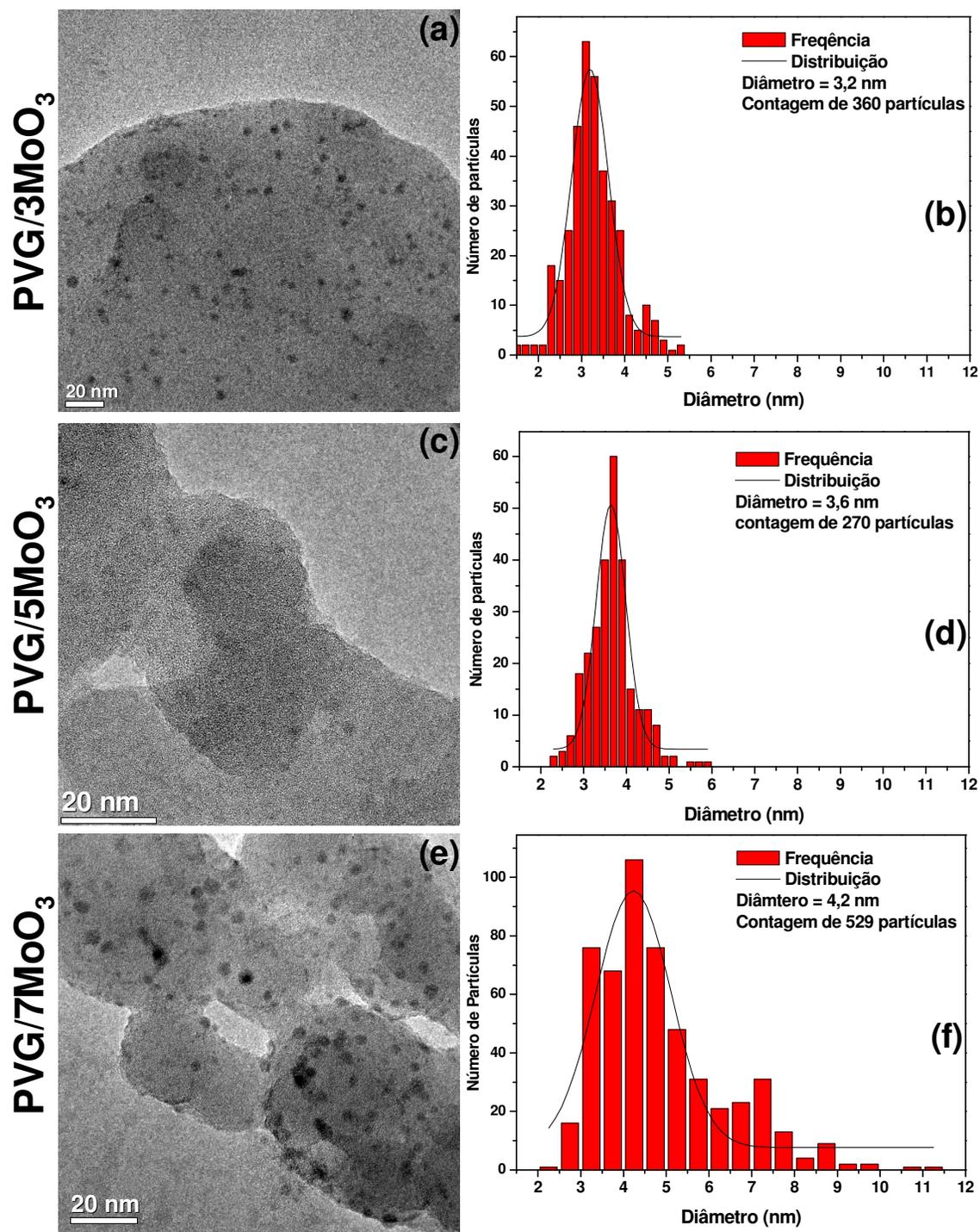


Figura 39. Imagens de HRTEM (a), (c) e (e) e histogramas da distribuição de diâmetro das partículas (b), (d) e (f) do sistema PVG/ x .MoO₃ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

As partículas de MoO_3 estão no regime de tamanho nanométrico apresentam efeito quântico por tamanho como pode ser observado ao analisar os espectros de DRS (Figura 40). Há um deslocamento da borda de absorção em função do diâmetro das partículas, resultando em valores diferentes de E_g^* (Figura 40).

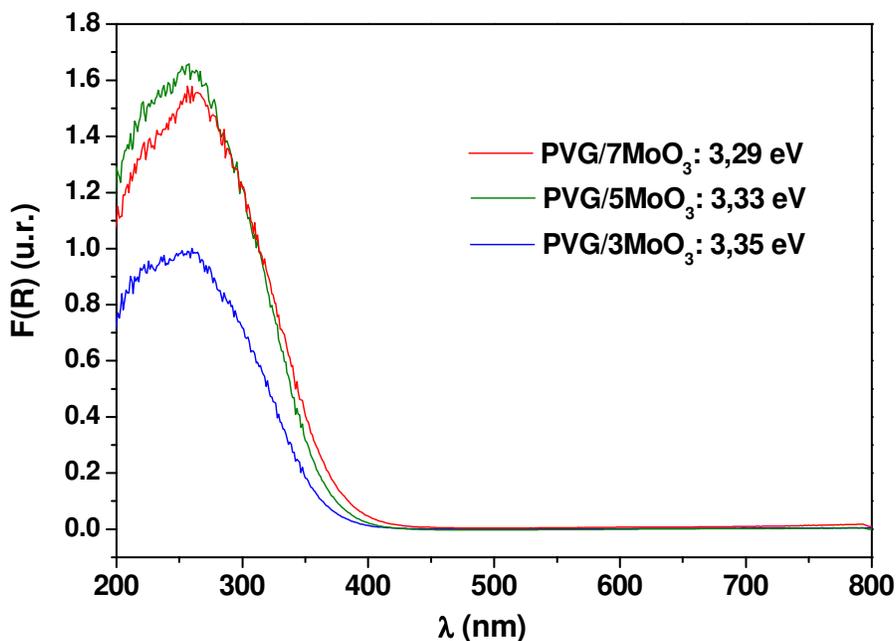


Figura 40. Espectros de DRS do sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e energias da banda proibida a partir do comprimento de onda da borda de absorção. F(R) é a função Shuster-Kubelka-Munk para os dados de refletância.

Para o presente sistema observa-se que os valores de E_g^* calculados usando o parâmetro $n = 1/2$ (Figura 41) divergem dos valores calculados para $n = 2$ (Figura 42). Como os dados de energia calculados para $n = 1/2$ se ajustam melhor aos dados experimentais (Figura 43), tem-se também para o presente sistema o fenômeno de transição do tipo direta permitida, de acordo com a teoria de semicondutores [178,188]. Os valores calculados são bastante coerentes, pois as nanopartículas encontram-se sob efeito de confinamento quântico por tamanho e, portanto, possuem valores de E_g^* maiores do que o sólido estendido (2,90 eV para o MoO_3). Além disso, também se observa uma diminuição nos valores de E_g^* em função do aumento do diâmetro médio das nanopartículas (Figura 43).

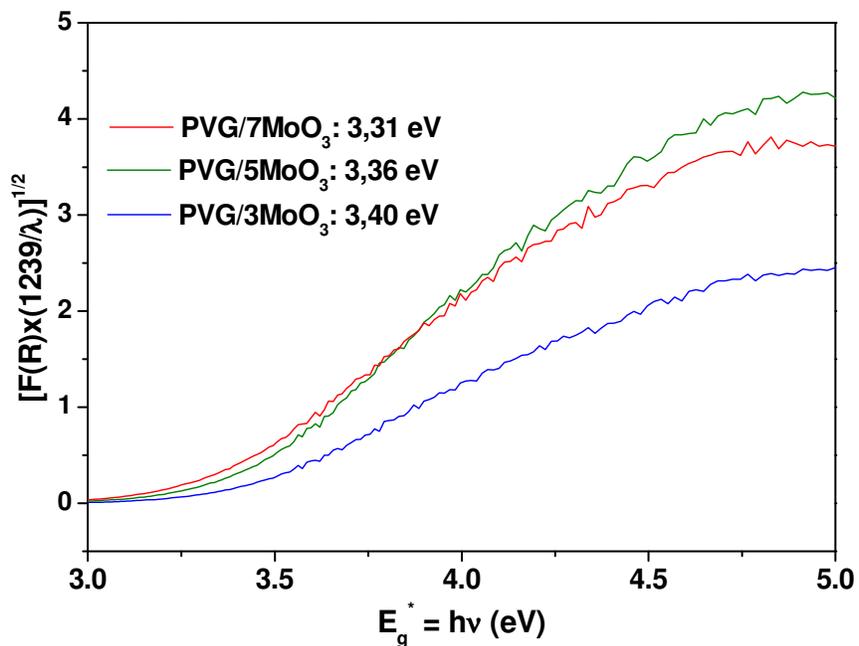


Figura 41. Espectros de DRS do sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando $n = 1/2$.

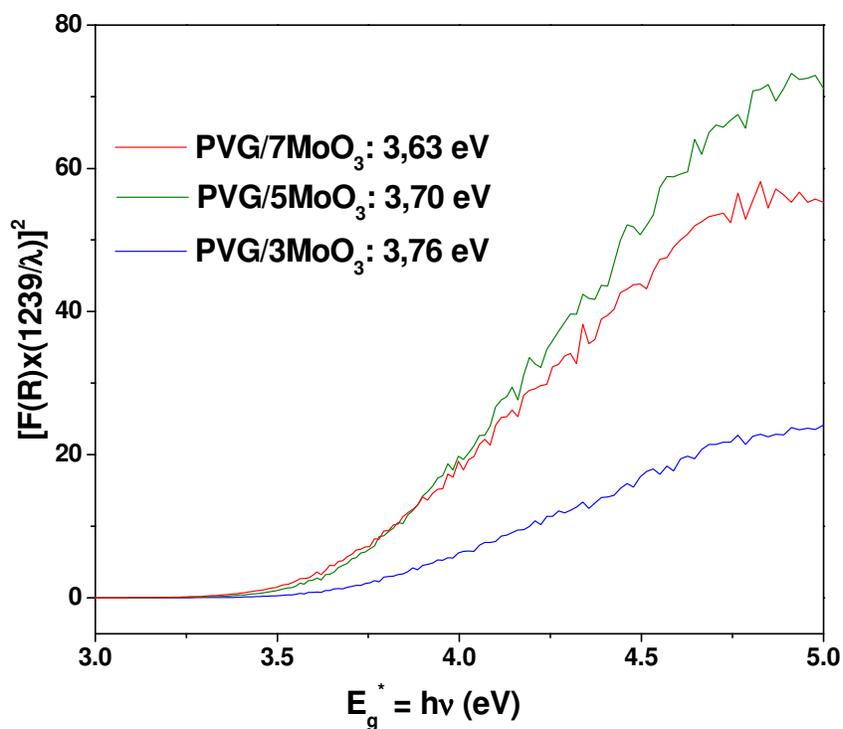


Figura 42. Espectros de DRS do sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando $n = 2$.

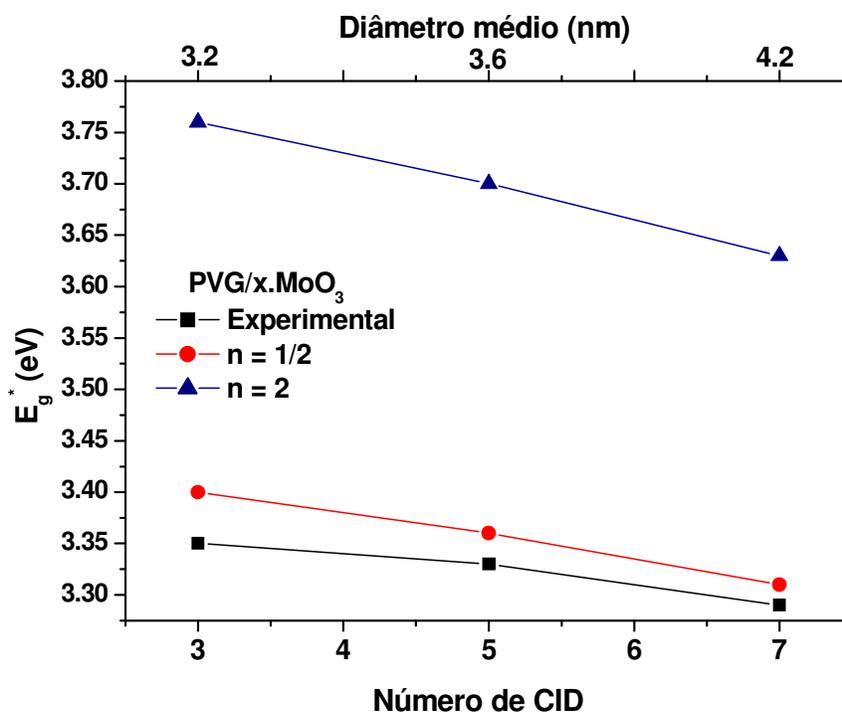


Figura 43. Comparação dos valores de E_g^* calculados com os valores experimentais em função do número de CID e do diâmetro das partículas (estimados por HRTEM) para o sistema PVG/ x .MoO₃ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

Uma observação importante sobre o sistema PVG/ x .MoO₃ foi o aspecto visual das peças de vidro (Figura 44). O PVG contendo as nanopartículas de MoO₃ confinadas em seus poros, apresenta cor verde claro o que não condiz com os valores de E_g^* calculados (Figuras 40-42). Os valores de energia acima de 2,90 eV indicam que a absorção de radiação eletromagnética ocorre na região do Ultravioleta, portanto, o sistema deveria apresentar-se incolor. A cor verde exibida pelo sistema PVG/ x .MoO₃ sugere a presença de vacâncias de oxigênio, devido à formação de óxido de molibdênio não-estequiométrico. A formação de óxido de molibdênio com vacância de oxigênio é favorecida no interior dos poros do PVG, pois se trata de um ambiente com atmosfera de caráter redutor, decorrente dos gases de decomposição térmica.

Devido à presença de defeitos, relacionados a vacâncias de oxigênio, as partículas podem apresentar tanto Mo⁶⁺ quanto Mo⁵⁺, ou até Mo⁴⁺, na composição do óxido, o que favorece a transferência de carga entre as espécies [Mo⁵⁺O₅]-

$[\text{Mo}^{6+}\text{O}_6] \rightarrow [\text{Mo}^{6+}\text{O}_5]-[\text{Mo}^{5+}\text{O}_6]$. Esta transferência ocorre com gasto de aproximadamente 2,0 eV de energia, a qual corresponde a região do vermelho no espectro eletromagnético [189,190]. Devido a absorção de luz vermelha, as nanopartículas de MoO_3 confinadas no PVG exibem verde como cor complementar. Dois testes de sensoriamento foram realizados com o sistema PVG/ 3MoO_3 frente a espécies químicas oxidante e redutoras (Figuras 44 e 45).

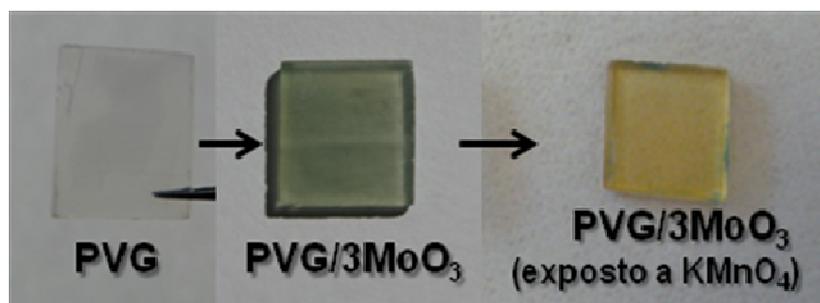


Figura 44. Teste de sensoriamento do PVG/ 3MoO_3 exposto a uma solução de permanganato de potássio ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$).

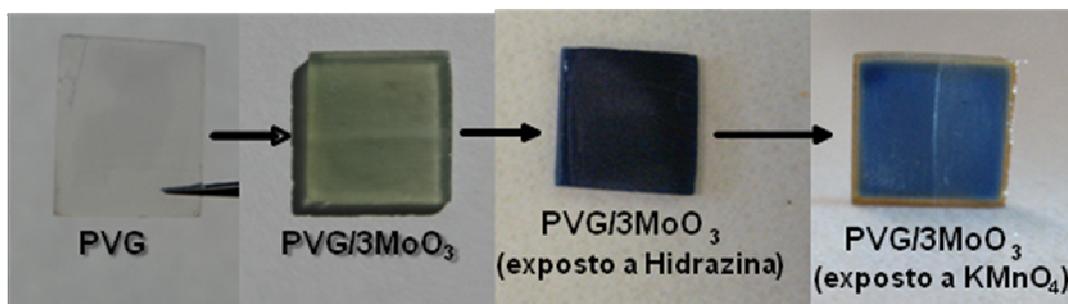


Figura 45. Teste de sensoriamento do PVG/ 3MoO_3 exposto a solução de hidrazina $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em seguida, exposto a uma solução de permanganato de potássio ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$).

O teste mostrado na fotografia da Figura 44 é descrito a seguir: as peças de PVG inicialmente incolores, tornam-se verde claro após 3 CID de MoO_3 . Esta coloração ocorre devido à presença das espécies reduzidas Mo^{5+} e Mo^{4+} . Estas espécies reduzidas promovem transições eletrônicas d-d e transições polaron entre espécies oxidadas e reduzidas [189-191]. Ao gotejar duas gotas da solução

de KMnO_4 $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (espécie química oxidante), a peça muda rapidamente de cor, passando de verde claro para amarelo, indicando uma oxidação das espécies químicas Mo^{5+} e Mo^{4+} .

A principal diferença do teste da Figura 45 para o anterior foi o uso de uma solução de hidrazina $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (espécie química redutora). A mudança de cor observada, de verde claro para azul escuro, indica que o MoO_3 foi reduzido. Ao gotejar solução de permanganato de potássio sobre a mesma ocorre efeito contrário, oxidação. Um aspecto interessante a se destacar é que o interior da peça de vidro continua azul, só que com menor intensidade, e as bordas adquire uma tonalidade amarelada, indicando que só a superfície do PVG foi oxidada. Isto pode ter acontecido devido a incompleta penetração da solução de KMnO_4 .

Apesar de não ser restaurada totalmente a cor original das peças de PVG/ 3MoO_3 testadas, até por causa do fotocromismo exibido por estes materiais, estes resultados são promissores no que diz respeito ao uso destes sistemas como sensores, necessitando estudos mais detalhados para tal finalidade.

4.3.3. Sistema PVG/x.WO₃ (x = 3, 5, e 7 CID)

No padrão de XRD (Figura 46) das nanopartículas de WO_3 impregnadas no PVG só foi possível observar picos para 10 CID de WO_3 .

Identifica-se no padrão de XRD a presença de halo vítreo no intervalo $10-30^\circ 2\theta$, característico do PVG, e picos em $24,5$; 29 ; $42,7$; 49 e $52^\circ 2\theta$ que podem ser atribuídos as fases $\delta\text{-WO}_3$ (triclínica) e $\gamma\text{-WO}_3$ (monoclínica) do óxido de tungstênio, fichas JCPDS 32-1395 e JCPDS 43-1035, respectivamente. A presença do halo vítreo dificulta a observação dos demais picos, não permitindo assim, afirmar se apenas as duas fases citadas foram formadas ou se há a fase hexagonal e ortorrômbica observadas na decomposição do W_3X livre. Os planos de rede observados na imagem de HRTEM (inserção da Figura 46) também são atribuídos as fases $\delta\text{-WO}_3$ (triclínica) e $\gamma\text{-WO}_3$ (monoclínica). O óxido de tungstênio pode existir na fase ortorrômbica, triclínica ou monoclínica [192,193]. A identificação por XRD das fases triclínica e monoclínica do WO_3 torna-se difícil

devido os principais picos de difração, correspondentes aos planos (001), (020) e (200), apresentarem valores de espaçamento interplanar muito próximos [170]. Nesta situação o uso da espectroscopia Raman adquire papel fundamental.

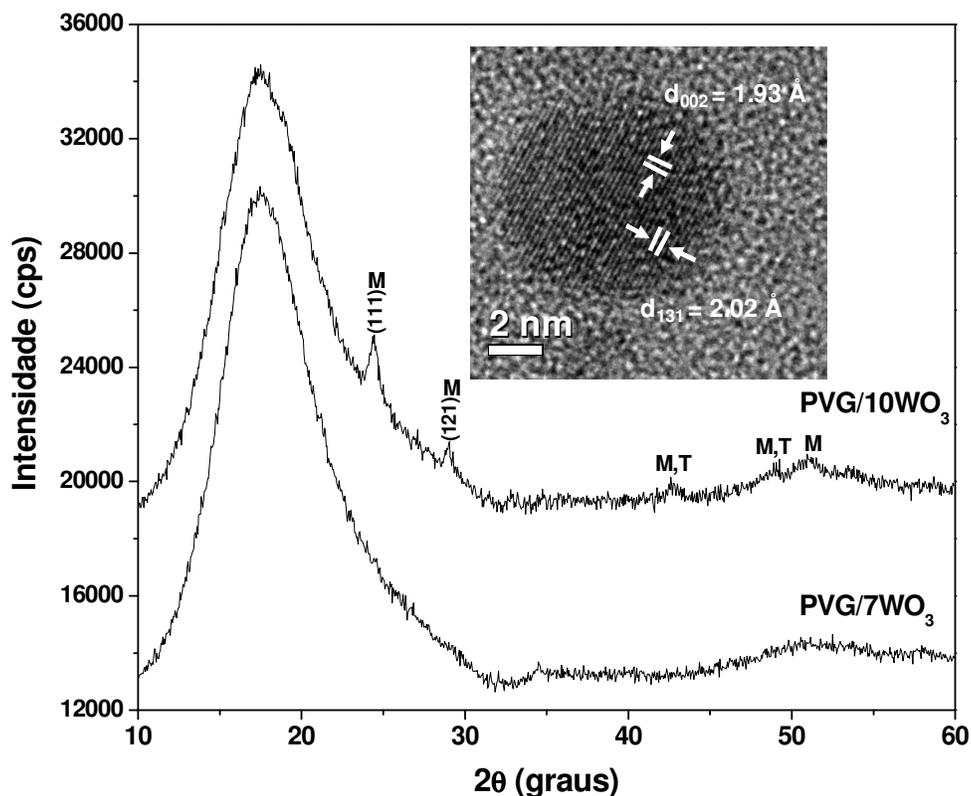


Figura 46. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron para PVG/7WO₃ e PVG/10WO₃ e imagem de HRTEM do PVG/7WO₃; as letras M e T representam a fase cristalina monoclinica e triclínica, respectivamente.

Os espectros Raman do sistema PVG/x.WO₃ são mostrados na Figura 47. Para 3 e 5 CID apenas a banda em 794 cm⁻¹ é detectada, as demais correspondem ao PVG. Entretanto, na amostra PVG/7WO₃ uma mudança abrupta é observada no espectro, sendo possível observar bandas características do WO₃, as quais podem ser associadas à presença de uma mistura das fases δ-WO₃ (triclínica) e γ-WO₃ (monoclinica) [170]. A forte intensidade da banda em 906 cm⁻¹, atribuída aos grupos terminais de superfície W=O, indica que as partículas são muito pequenas, conseqüentemente apresentam uma alta relação átomos de

superfície/átomos no volume. As bandas em 446 cm^{-1} e 609 cm^{-1} podem ser atribuídas à fase monoclinica e triclinica, respectivamente. Estas bandas apresentam intensidades relativamente baixas para sólido estendido. No caso de nanopartículas estes modos demonstram apresentar alta polarizabilidade, conseqüentemente, surgem de forma bem intensa no espectro Raman.

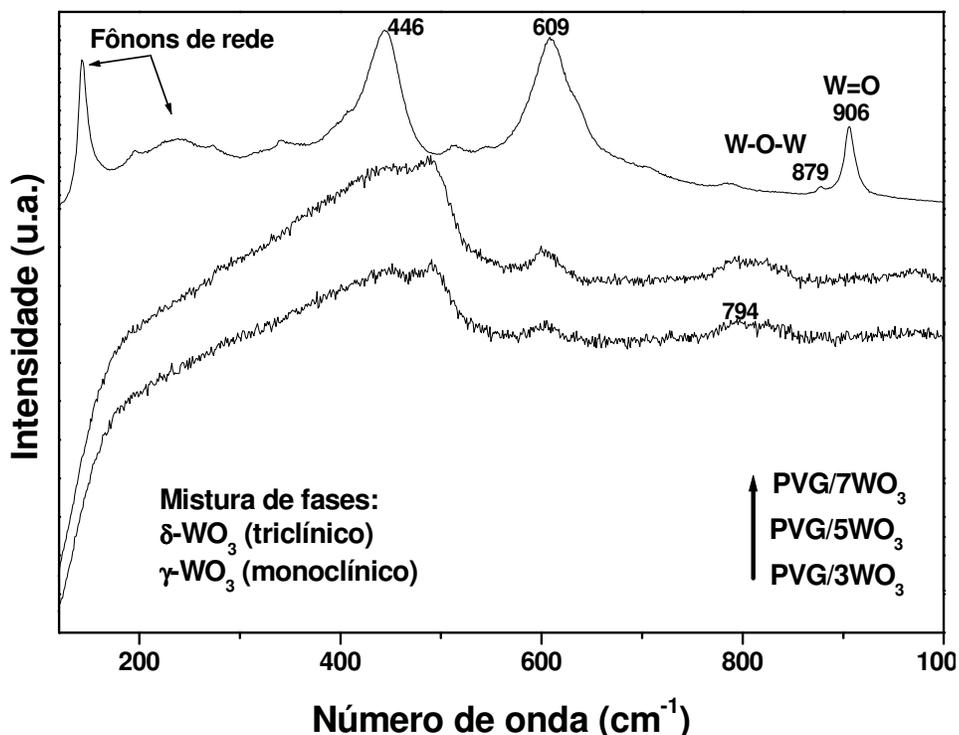


Figura 47. Espectros Raman do sistema PVG/ x . WO_3 ($x = 3, 5$ e 7 CID).

O diâmetro médio das nanopartículas de WO_3 no PVG foi determinado a partir da contagem de partículas em imagens de HRTEM (Figura 48). Em todas as amostras do sistema PVG/ x . WO_3 as partículas crescem de forma dispersa na matriz vítrea como pode ser observado nas imagens de HRTEM (Figura 48). O diâmetro médio das partículas aumenta em função do aumento do número de CID de WO_3 , sendo $2,9\text{ nm}$ para 3 CID (Figura 48 (b)), $4,6\text{ nm}$ para 5 CID (Figura 48 (d)), e $5,7\text{ nm}$ para 7 CID (Figura 48 (f)).

Os valores de E_g^* determinados, seguindo a mesma metodologia anterior, são apresentados nas Figuras 49-51. Observa-se um deslocamento das curvas

dos espectros de DRS em função do diâmetro das partículas (Figuras 49-51), evidenciando a presença de efeitos de confinamento quântico por tamanho.

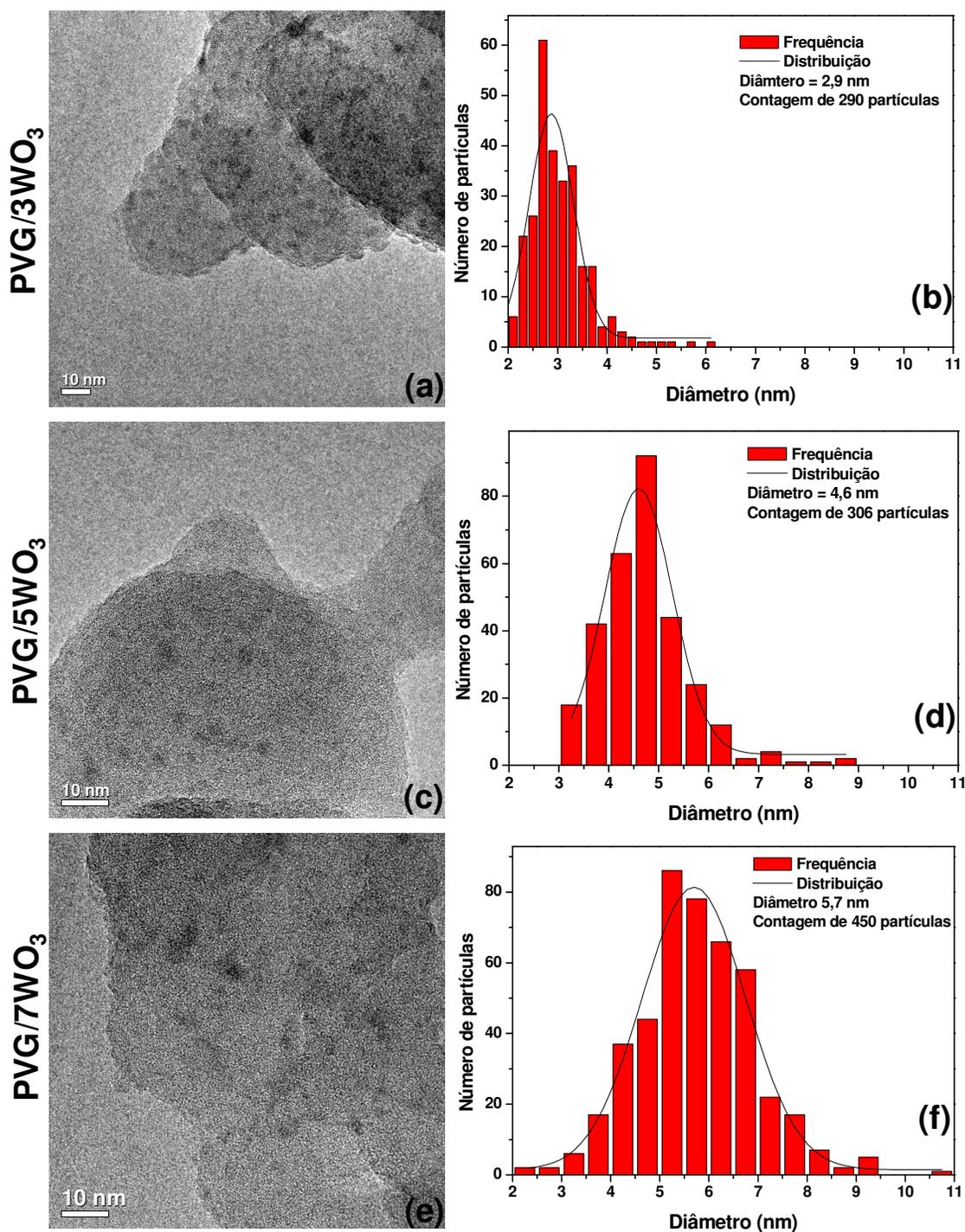


Figura 48. Imagens de HRTEM (a), (c) e (e) e histogramas da distribuição de diâmetro das partículas (b), (d) e (f) do sistema PVG/x.WO₃ (x = 3, 5 e 7 CID).

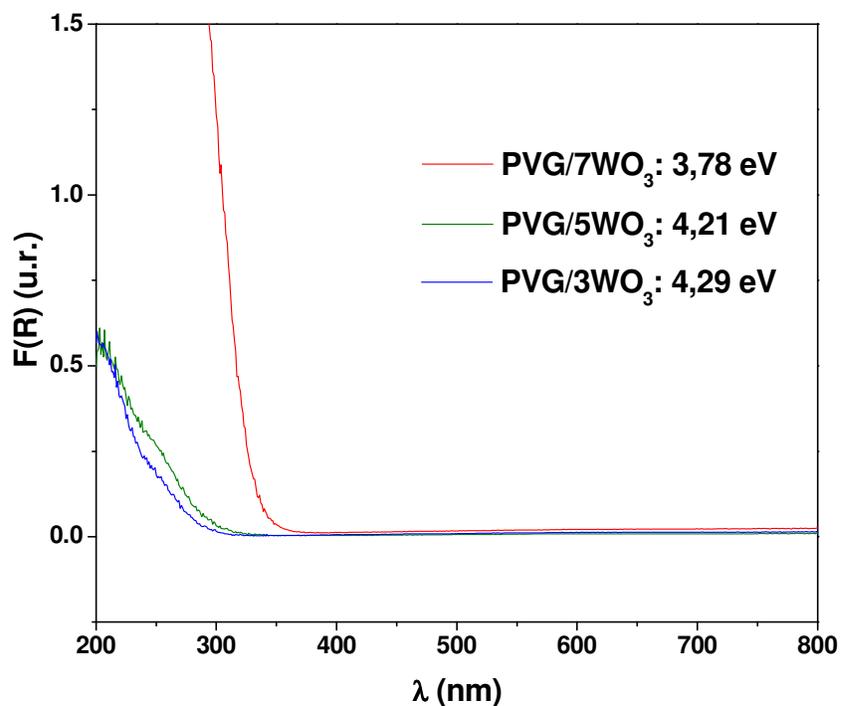


Figura 49. Espectros de DRS do sistema PVG/ $x.WO_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID) e energias da banda proibida a partir do comprimento de onda da borda de absorção. $F(R)$ é a função Shuster-Kubelka-Munk para os dados de refletância.

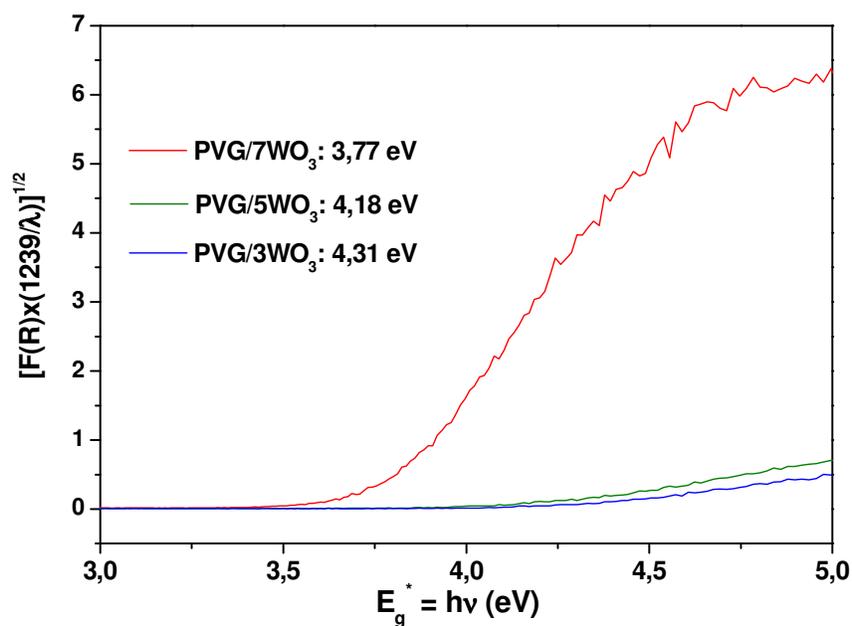


Figura 50. Espectros de DRS do sistema PVG/ $x.WO_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando $n = 1/2$.

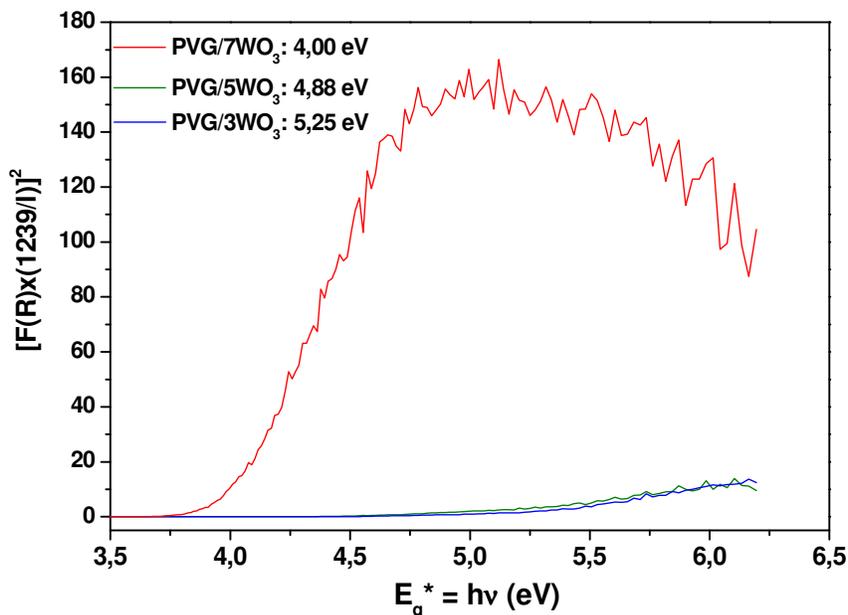


Figura 51. Espectros de DRS do sistema PVG/x.WO₃ (x = 3, 5 e 7 CID) e valores de energia da banda proibida calculadas usando $n = 2$.

Nota-se na Figura 52 que os valores de energia calculados usando o parâmetro $n = 1/2$ ajustam-se melhor aos valores experimentais, para todos os CID, do que os calculados para $n = 2$. Este resultado evidencia que o fenômeno envolvido é uma transição do tipo direta permitida, de acordo com a teoria de semicondutores [178]. Estes dados são bastante coerentes, pois as nanopartículas encontram-se sob efeito de confinamento quântico por tamanho e, portanto, possuem valores de E_g^* maiores do que o WO₃ *bulk* (2,80 eV). A diminuição nos valores de energia em função do aumento do diâmetro médio (Figura 52) é coerente com o deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda. Os altos valores de E_g^* conferem propriedades isolantes às nanopartículas de WO₃, pois as mesmas apresentam absorção na região do Ultravioleta. Este resultado indica que a decomposição térmica do precursor W₃X, nos poros do PVG, leva a formação de nanopartículas de WO₃ com alta estequiometria e ausente de vacâncias de oxigênio. Este resultado é coerente com a coloração incolor apresentada pelas peças de PVG impregnadas com WO₃.

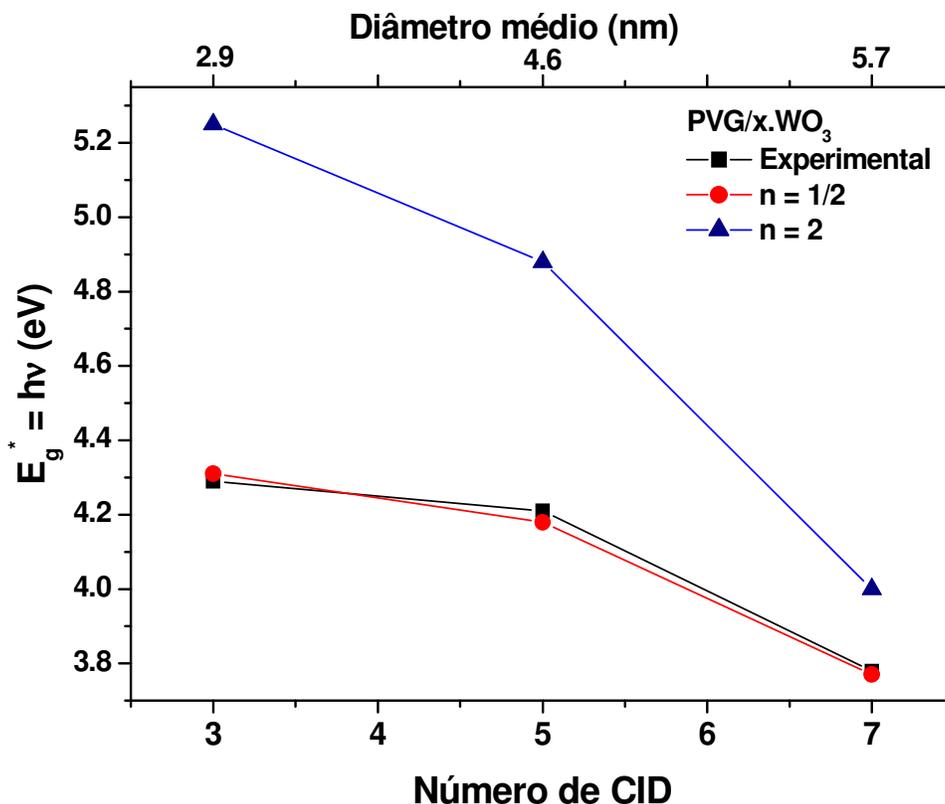


Figura 52. Comparação dos valores de E_g^* calculados com os valores experimentais em função do número de CID e do diâmetro das partículas (estimados por HRTEM) para o sistema PVG/x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID).

4.3.4. Sistema com Caroço Fixo e Casca Variável PVG/5TiO₂-x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID)

O gráfico da Figura 53 exibe a curva de GMC para o sistema PVG/5TiO₂-x.MoO₃. O presente sistema foi preparado visando obter um caroço de TiO₂ após 5 CID do precursor Ti(Prop)₂(Hex)₂, encapsado com uma casca de MoO₃ com diferentes espessuras após 3, 5 ou 7 CID do precursor Mo(Hex)₆, totalizando três amostras. Esta metodologia foi empregada para todos os sistemas de NCC.

Os primeiros cinco pontos do gráfico da Figura 53 representam o GMC para 5 CID de TiO₂, que exibe um comportamento linear. A inclinação da curva muda a partir do sexto ponto, representando o GMC do MoO₃, componente da casca. O

menor ganho de massa do MoO_3 está de acordo com o observado e discutido anteriormente (Figura 22), além do ganho de massa neste caso ocorrer sobre as nanopartículas de TiO_2 cujo ganho de massa é mais pronunciado.

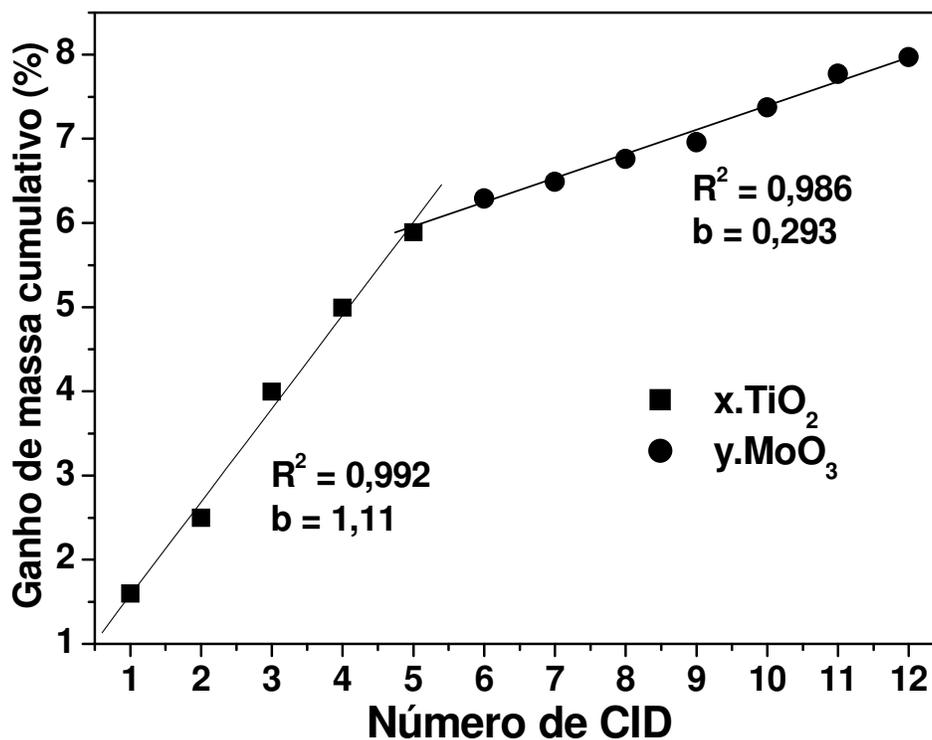


Figura 53. Ganho de massa cumulativo do sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2-y.\text{MoO}_3$.

Na Figura 54 é apresentada uma fotografia com quatro peças do sistema $\text{PVG}/5\text{TiO}_2-x.\text{MoO}_3$, individualmente, e recobertas com casca de MoO_3 de diferentes número de deposição.

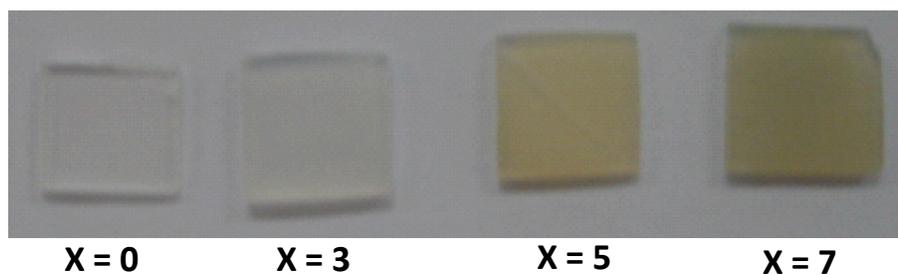


Figura 54. Foto do sistema de nanopartículas $\text{PVG}/5\text{TiO}_2-x.\text{MoO}_3$ ($x = 0, 3, 5, \text{ e } 7$ CID).

O sistema PVG/5TiO₂ apresenta-se incolor e a medida que é depositado MoO₃ no sistema, objetivando a formação de NCC, apresenta cor amarela. Esta coloração fica mais intensa com o aumento do número de CID (Figura 54). Este resultado sugere que a combinação dos dois óxidos resulta num material que absorve radiação num comprimento de onda maior em comparação com as partículas individuais de TiO₂, o que pode ser resultado do alinhamento da estrutura de bandas dos dois componentes. O TiO₂ na fase anatásio é bastante explorado em aplicações fotocatalíticas, e uma das complicações é que o mesmo absorve luz na região do ultravioleta. Na forma combinada com MoO₃ passa a absorver na região do visível, no azul, e exibe o amarelo como cor complementar, como observado na Figura 54, indicando a possibilidade de foto-excitação com uma fonte de luz visível e possibilidade de aplicação de tal sistema em fotocatalise. A origem deste fenômeno pode ser entendida a partir de uma análise semelhante a do sistema PVG/x.MoO₃, sendo que para o sistema PVG/5TiO₂-x.MoO₃ (representado na Figura 55) o MoO₃ estaria formando uma casca sobre o caroço de TiO₂. Neste caso, sugeres-se que o ancoramento de MoO₃ sobre TiO₂ contribui para minimizar as vacâncias de oxigênio do MoO₃, levando a um aumento na estequiometria deste óxido. Ao observar a Figura 54 nota-se que a peça da amostra PVG/5TiO₂-3MoO₃ mantém-se quase que incolor devido a maior quantidade de TiO₂ no sistema, pois a quantidade de MoO₃ é pouca em relação ao TiO₂ (Figura 55). À medida que se aumenta o número de CID de MoO₃ é esperado a formação de uma casca cada vez mais espessa (Figura 55), contribuindo para o aumento do tamanho dos cristalitos que compõe a casca e deslocando a absorção do sistema do UV (peças incolor) para o visível (absorção no azul e exibindo o amarelo como cor complementar).

O caráter cristalino do sistema PVG/5TiO₂-x.MoO₃ foi avaliado por XRD (Figura 56). É conhecido que as partículas do sistema PVG/5TiO₂ exibe largos padrões de difração, característico da fase cristalina anatásio, devido ao pequeno tamanho das nanopartículas. Ao aumentar o número de CID de MoO₃ surge um ombro sobre o halo do PVG e um pico de difração na posição 28,8° 2θ, característico da fase α-MoO₃.

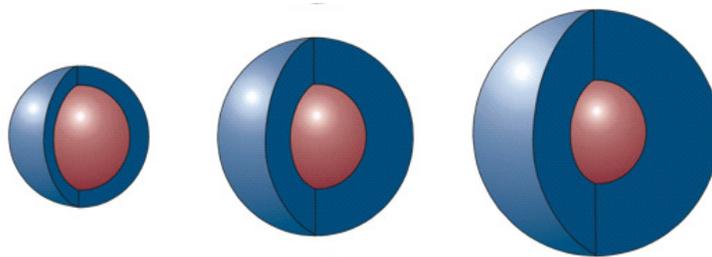


Figura 55. Representação do sistema de nanopartículas caroço-casca, formado por caroços de diâmetro fixo e cascas de espessuras variáveis.

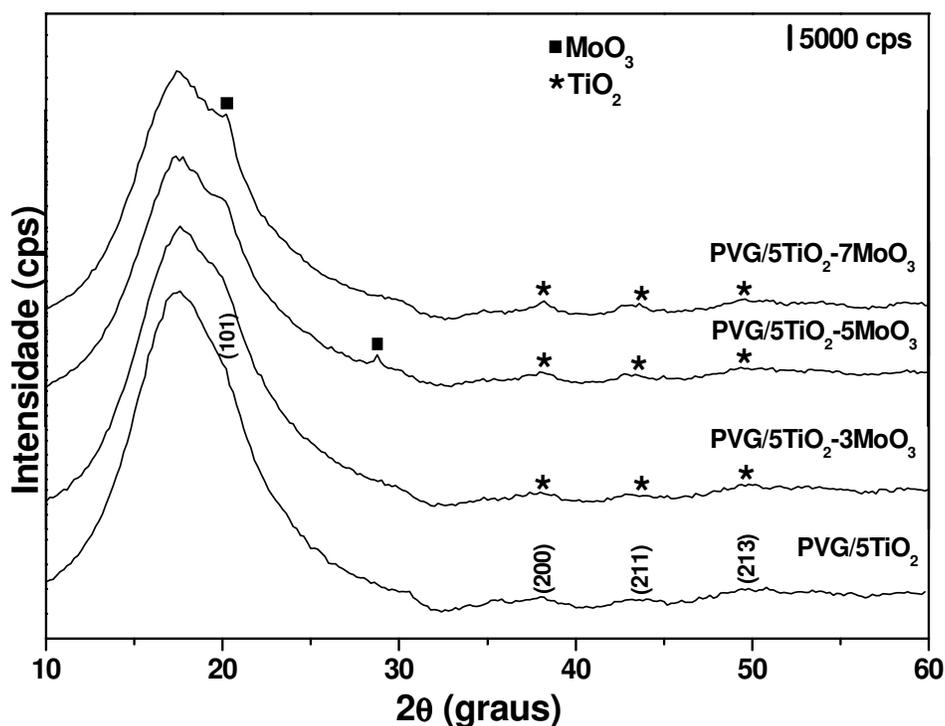


Figura 56. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema PVG/5TiO₂-x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID).

Com o aumento do número de CID o halo vítreo começa a ficar cada vez mais assimétrico, indicando que as ondulações sobre os mesmos podem ser referentes a picos sobrepostos pelo halo. Os dados de XRD não fornecem evidências sobre a formação do arranjo caroço-casca entre os dois óxidos, até porque o poder de penetração da radiação é suficiente para acessar os dois componentes da heteroestrutura. Nesta condição a espectroscopia Raman (Figura

57) torna-se uma ferramenta importante, pois apesar da radiação do *laser* penetrar o suficiente na estrutura caroço-casca, possibilitando a identificação dos dois componentes, esta técnica difere da XRD por ser sensível a conectividade atômica permitindo obter informações a curta distância.

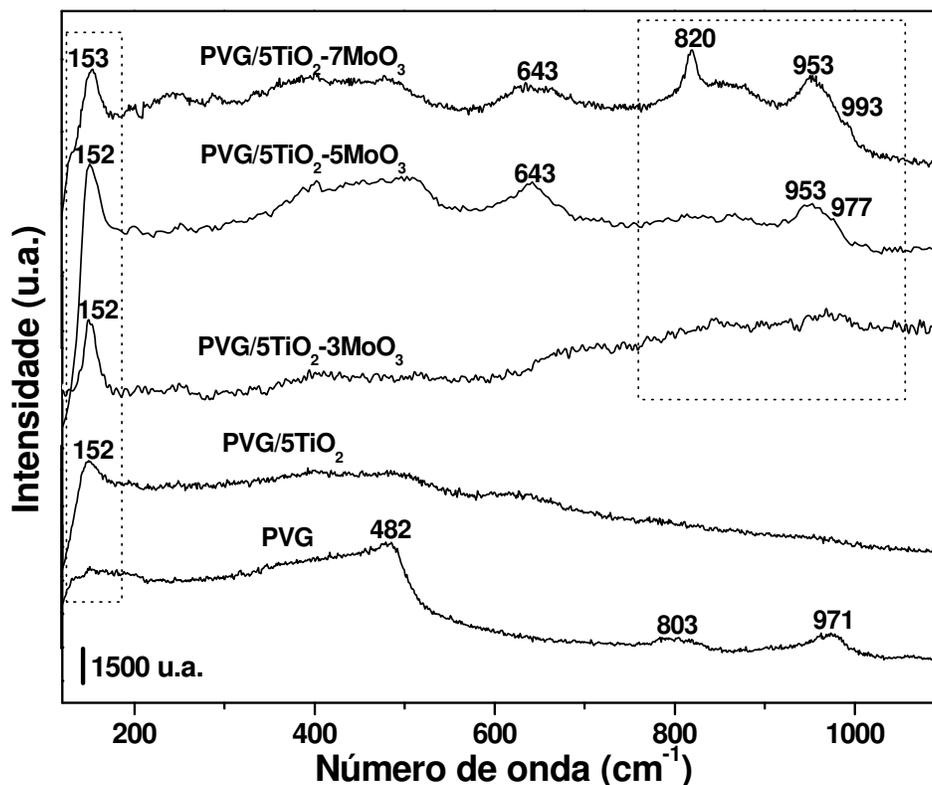


Figura 57. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/5TiO₂-x.MoO₃ (x = 3, 5 e 7 CID).

A ilustração da Figura 55 auxiliará no entendimento e interpretação dos espectros Raman. Dentro da perspectiva da formação de heteroestrutura caroço-casca PVG/5TiO₂-x.MoO₃, o diâmetro do caroço seria igual para todas as amostras. Entretanto, as cascas apresentarão espessuras diferentes, de acordo com a variação do número de CID (3, 5 e 7 CID). A banda em 152 cm⁻¹ é atribuída ao modo E_g do TiO₂^A para nanopartículas, como verificado anteriormente para o sistema PVG/x.TiO₂, sendo a principal evidência de formação desta fase (Figura 57). Pode-se observar a partir dos espectros Raman da Figura 57, que a banda E_g

mantém-se praticamente na mesma posição à medida que se aumenta a espessura da casca de MoO_3 . Este comportamento é bastante coerente, visto que o número de CID de TiO_2 é mantido constante (Figura 55). As bandas relacionadas ao MoO_3 aparecem a partir de 5 CID em 953 cm^{-1} e 977 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação $\text{Mo}=\text{O}$ com baixa ordem de ligação, indicando distorção da estrutura octaédrica [189]. O sinal Raman observado para o MoO_3 indica que o mesmo apresenta-se na fase $\alpha\text{-MoO}_3$ com estrutura ortorrômbica, semelhante ao observado para o sistema $\text{PVG}/x.\text{MoO}_3$. Com o aumento do número de CID de MoO_3 esta banda tende a deslocar-se para maior número de onda, 993 cm^{-1} , sugerindo aumento na ordem de ligação com o crescimento das partículas (Figura 57).

A banda em 820 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico Mo-O-Mo , das regiões de compartilhamento dos octaedros MoO_6 , sendo a banda mais intensa do MoO_3 . A intensificação da mesma indica aumento das conectividades Mo-O-Mo , sugerindo formação e crescimento da rede cristalina.

As magnitudes dos valores de E_g^* são mostradas, junto com as respectivas curvas construídas a partir dos dados experimentais de DRS (Figura 58).

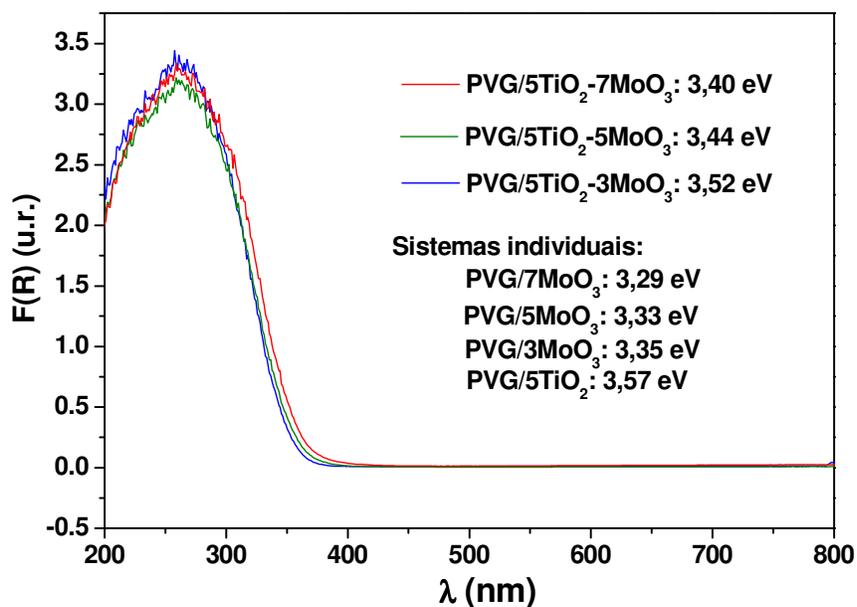


Figura 58. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-}x.\text{MoO}_3$ ($x=3, 5$ e 7 CID).

O perfil das curvas espectrais para o sistema PVG/5TiO₂-x.MoO₃ é semelhante ao dos sistemas individuais das nanopartículas de TiO₂, MoO₃ e WO₃ discutidos anteriormente. Este resultado indica que o fenômeno de transição envolvido é do tipo direto, indicando que o valor de E_g^* pode ser calculado a partir da extrapolação da porção linear da borda de absorção, seguindo a mesma metodologia dos sistemas individuais de nanopartículas. Não há sobreposição entre as três curvas, ou seja, há um deslocamento da borda de absorção em função do número de CID de MoO₃ (Figura 58), indicando que o sistema também exibe efeito quântico por tamanho. O valor de E_g^* , calculado a partir da função $F(R)$ em função do λ (nm), para o sistema PVG/5TiO₂ é igual a 3,57 eV. Para o sistema PVG/3MoO₃ foi observado um valor de E_g^* igual a 3,35 eV. Entretanto, com a deposição de MoO₃ para formação da casca são observados outros valores de energia em função do número de CID de MoO₃. Os valores de E_g^* observados foram 3,52 eV, 3,44 eV e 3,40 eV, respectivamente (Figura 58). Estes valores são intermediários entre os valores de E_g^* dos sistemas individuais das nanopartículas de TiO₂ e MoO₃ mostrados anteriormente para os respectivos número de CID. Estes resultados são uma forte evidência de que o MoO₃ não está nucleando e crescendo individualmente nos poros do PVG, sugerindo que há contato físico com as nanopartículas de TiO₂ previamente formadas. Este resultado corrobora com a cor apresentada pelas peças de PVG mostradas na Figura 54, visto que os sistemas de nanopartículas individuais de MoO₃ no PVG apresentaram cor verde, enquanto quando acoplados com TiO₂ exibiram cor amarela. A mudança de cor observada quando o MoO₃ interage com o TiO₂ pode ter origem na minimização de vacâncias de oxigênio no MoO₃, pois as ligações pendentes seriam compensadas ao ancorar nas partículas de TiO₂ previamente formadas.

Para um melhor entendimento destes dados de E_g^* vamos analisar primeiro o que acontece com o alinhamento de bandas quando o MoO₃ é acoplado ao TiO₂, formando uma heterojunção como sólido estendido (Figura 59). A diferença em energia do topo da BV do TiO₂ para o mínimo da BC do MoO₃ é de 2,65 eV, sendo este valor a E_g^* para o sistema, sendo um valor coerente com a cor amarela. Porém não condiz com os valores calculados, maiores que 2,65 eV

(Figura 58), indicando que a cor está associada a transições eletrônicas referente a vacâncias de oxigênio no MoO_3 não-estequiométrico. Estas observações estão de acordo com trabalhos relatados na literatura sobre o tema. Trabalhos experimentais e teóricos sobre nanopartículas caroço-casca II-VI, III-V e óxidos semicondutores [71,195,196] indicam que a E_g^* é uma função dos efeitos de quantização por tamanho e da composição relativa das partículas (isto é, relativo a espessura do caroço e da casca). No caso limite é esperado que a energia da banda proibida do sistema de nanopartículas caroço-casca seja maior ou igual a do componente que apresenta menor E_g^* .

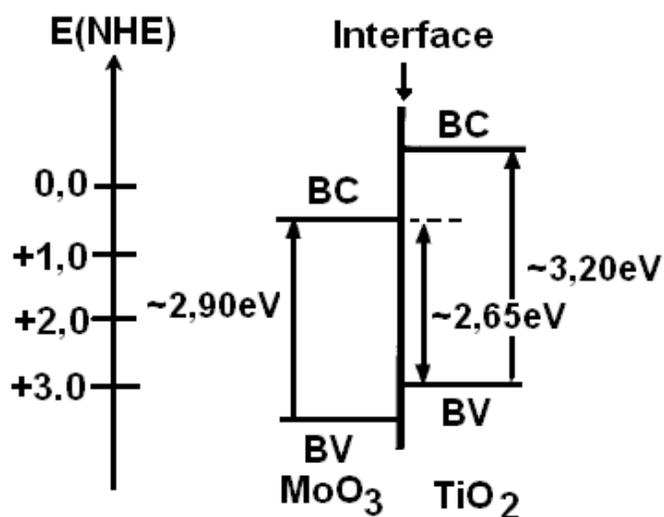


Figura 59. Alinhamento das bandas de valência (BV) e das bandas de condução (BC) na heterojunção entre TiO_2 e MoO_3 como sólidos estendidos. (Adaptada de referência 93).

Neste trabalho, os dados de energia da banda proibida para o sistema caroço-casca $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-x.MoO}_3$ estão de acordo com a primeira condição. Os valores de energia para 3, 5 e 7 CID de MoO_3 no sistema de NCC são maiores que os valores de energia dos respectivos número de CID individuais. Este resultado é um forte indício que o MoO_3 está nucleando e crescendo sobre o caroço de TiO_2 . Por exemplo, enquanto 3 CID de MoO_3 individual leva a formação de nanopartículas com uma distribuição de diâmetro médio igual a 3,2 nm, o

mesmo número de CID depositado sobre um caroço de TiO_2 de diâmetro médio igual a 4,3 nm levará a formação de uma casca de MoO_3 com espessura menor que 3,2 nm. Neste sentido, o valor de E_g^* passa a ser maior em comparação ao valor de E_g^* para o sistema individual como observado nos dados de DRS (Figura 58). Outro fenômeno possível é a ocorrência de transição eletrônica direta na heterojunção, como mostrado na Figura 59. Neste caso, as nanopartículas encontram-se sob confinamento quântico levando a uma maior expansão entre as bandas, justificando os valores de E_g^* maiores que 2,65 eV. Neste sentido, com o aumento do número de CID de MoO_3 mais níveis eletrônicos vão se formando, justificando o decréscimo no valor de E_g^* , o que é coerente com a formação de uma casca mais espessa de MoO_3 . Este resultado reforça a evidência da formação de uma heteroestrutura do tipo caroço-casca entre o TiO_2 e MoO_3 .

O sistema PVG/5 TiO_2 -7 MoO_3 , tomado como representativo, foi analisado por HRTEM, sendo apresentadas na Figura 60 duas imagens junto com o histograma de distribuição de tamanho.

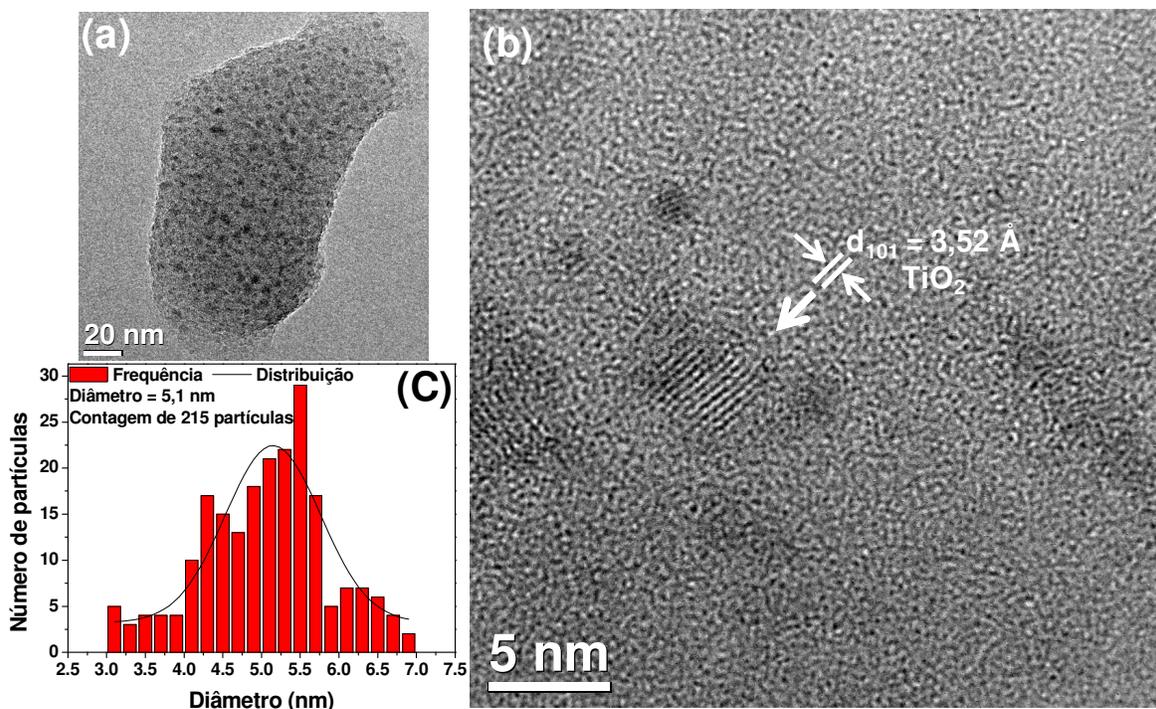


Figura 60. (a) e (b) Imagens de HRTEM do PVG/5 TiO_2 -7 MoO_3 com diferentes magnificações e (c) histograma de distribuição de diâmetro.

A imagem (a) de HRTEM da Figura 60 é tomada como representativa do sistema e mostra que as partículas formadas mantêm-se de forma dispersa na matriz vítrea após a etapas de deposição do MoO_3 sobre o TiO_2 . A contagem de 215 partículas em diferentes imagens de HRTEM mostra um diâmetro médio igual a 5,1 nm. Este valor é um pouco maior quando comparado com a amostra PVG/5 TiO_2 que apresentou diâmetro médio igual a 4,3 nm. Este resultado é um indicio de que a deposição de MoO_3 no sistema pode está contribuindo para um aumento do diâmetro médio das nanopartículas. Esta afirmação mostra-se coerente, visto que, uma análise detalhada do histograma (Figura 60) mostra que a população com menores diâmetros foi reduzida. As menores partículas do sistema apresentam diâmetro médio maior que 3,0 nm, indicando uma redução na população de partículas pequenas, o que pode ter acontecido devido a deposição de MoO_3 sobre as partículas de TiO_2 previamente formadas. Não foi possível observar por HRTEM estrutura caroço-casca no presente sistema. Na imagem (b) da Figura 60 é mostrada, em destaque, uma nanopartícula com diâmetro médio de 4,5 nm exibindo o espaçamento interplanar (101), igual a 3,52 Å típico do TiO_2 na fase anatásio. Em torno desta nanopartícula observa-se regiões mais escuras o que pode ser indício da formação de uma casca de MoO_3 . Porém a espessura deste contorno não é suficiente para observação de cristalinidade para posterior indexação. Tal fato pode ser entendido quando se observa o baixo ganho de massa do MoO_3 em comparação com TiO_2 . Para 5 CID de TiO_2 foi observado um GMC de 6 %, resultando numa distribuição de tamanho das partículas de aproximadamente 4,3 nm. Enquanto, para 7 CID de MoO_3 sobre os 5 CID de TiO_2 foi observado um GMC de ~ 2 % (Figura 53). Considerando a formação de estrutura caroço-casca entre os dois óxidos, a deposição deste percentual de massa de MoO_3 sobre um caroço de TiO_2 , levará a formação de uma casca muito fina, o que dificulta a observação por HRTEM. É importante mencionar que apesar da alta resolução do microscópio eletrônico utilizado, 1,7 Å de resolução pontual, uma camada muito fina poderá aparecer como um domínio amorfo, como uma região de baixa cristalinidade, ou ainda sem planos orientados que possam ser observados [2]. Os resultados de XRD (Figura 56) indicaram o surgimento de

picos atribuídos ao MoO_3 , sendo evidência da formação de domínios com certa periodicidade para exibirem difração. Porém, considerado que as nanopartículas encontram-se imersas em uma matriz vítrea, PVG, a discriminação de diferentes domínios cristalinos em imagens de HRTEM torna-se dependente da espessura e da orientação destes domínios.

4.3.5. Sistema com Caroço Variável e Casca Fixa $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)

Um fato interessante e diferente do sistema anterior foi observado ao variar o número de CID do caroço de TiO_2 , fixando o número de CID da casca de MoO_3 em 5 CID, obtendo o sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$. Este sistema está ilustrado na Figura 61.

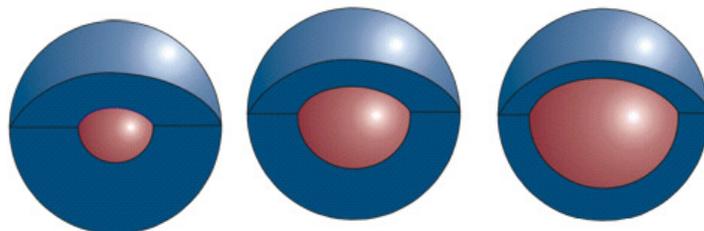


Figura 61. Representação do sistema de nanopartículas caroço-casca, formado por caroços com diâmetros variáveis e cascas obtidas fixando o número de CID.

Os resultados de difração de raios X deste sistema são mostrados na Figura 62. Observa-se o surgimento de picos referentes ao TiO_2^A com o aumento do diâmetro do caroço e um pico característico do $\alpha\text{-MoO}_3$ em $28,8^\circ 2\theta$, referente ao plano cristalino (041). O aumento do número de CID de TiO_2 contribui para um alargamento e assimetria do halo do PVG, porém não fornece informações conclusivas a respeito da formação de estrutura caroço-casca entre os dois óxidos (Figura 62).

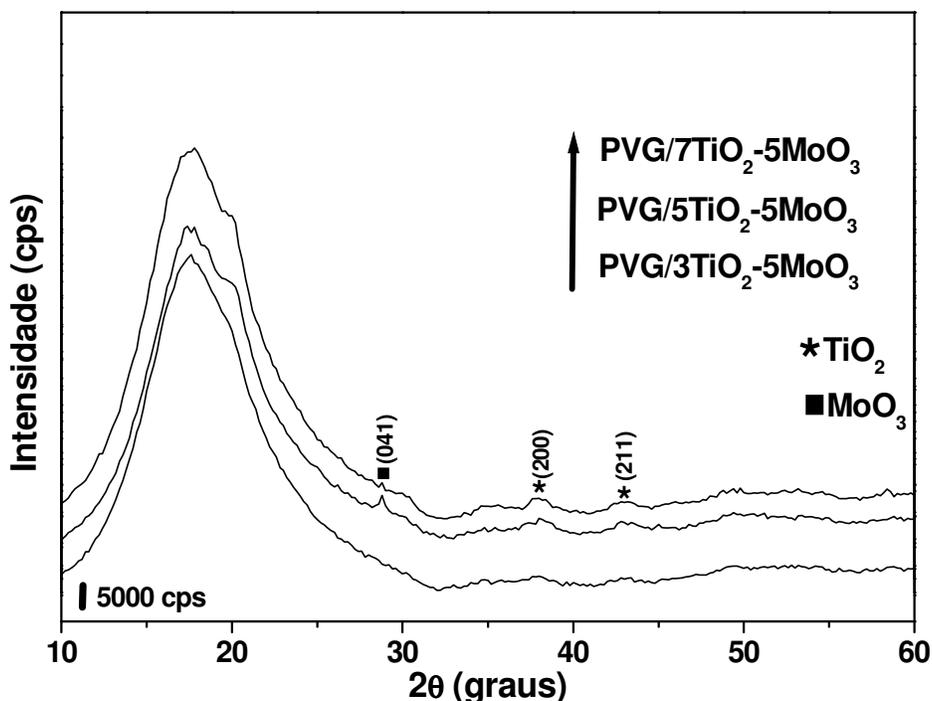


Figura 62. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema PVG/ x .TiO₂-5MoO₃ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

A análise dos espectros Raman (Figura 63) mostra que há um deslocamento da banda E_g do TiO₂^A para maiores números de onda em função da diminuição do diâmetro das nanopartículas de forma semelhante ao observado para o sistema PVG/ x .TiO₂. Este resultado indica a formação de caroços com diâmetros variáveis em função do número de CID (Figura 61). Na amostra PVG/3TiO₂-5MoO₃ aparecem as bandas em 820 e 996 cm⁻¹ atribuídas ao MoO₃ com intensidades significativas. Esta última banda sofre alargamento e deslocamento para menor número de onda em função do aumento do número de CID do TiO₂, não sendo observada no espectro da amostra PVG/7TiO₂-5MoO₃. Como o número de CID de MoO₃ foi fixado em 5 CID, o crescimento do caroço de TiO₂ contribuirá para que a casca de MoO₃ formada seja cada vez mais fina (Figura 61).

A análise dos dados de espectroscopia Raman fornece fortes indícios de formação da heteroestrutura caroço-casca entre os óxidos de TiO₂ e MoO₃. Tal

fato torna-se possível devido ao sinal Raman apresentar-se sensível a variação no número de CID dos componentes, permitindo assim, modular o diâmetro do caroço e a espessura da casca. Diante desta informação e da dificuldade de visualizar a estrutura caroço-casca por HRTEM foi preparada uma amostra com 3 CID de TiO_2 , para formação do caroço, encapada com uma casca de 13 CID de MoO_3 . Idealizando a formação de estrutura caroço-casca entre os dois óxidos, a amostra chamada de $\text{PVG}/3\text{TiO}_2\text{-}13\text{MoO}_3$ apresentaria um caroço relativamente pequeno e uma casca com espessura suficiente para discriminar por HRTEM. Esta idéia é uma alternativa, visto que, a análise da amostra $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-}7\text{MoO}_3$ por HRTEM indicou que a dificuldade de observar estrutura caroço-casca pode ser a limitação do tamanho dos domínios cristalinos da heteroestrutura.

A Figura 64 é um exemplo bem representativo da amostra $\text{PVG}/3\text{TiO}_2\text{-}13\text{MoO}_3$ e que reproduz razoavelmente os demais sistemas.

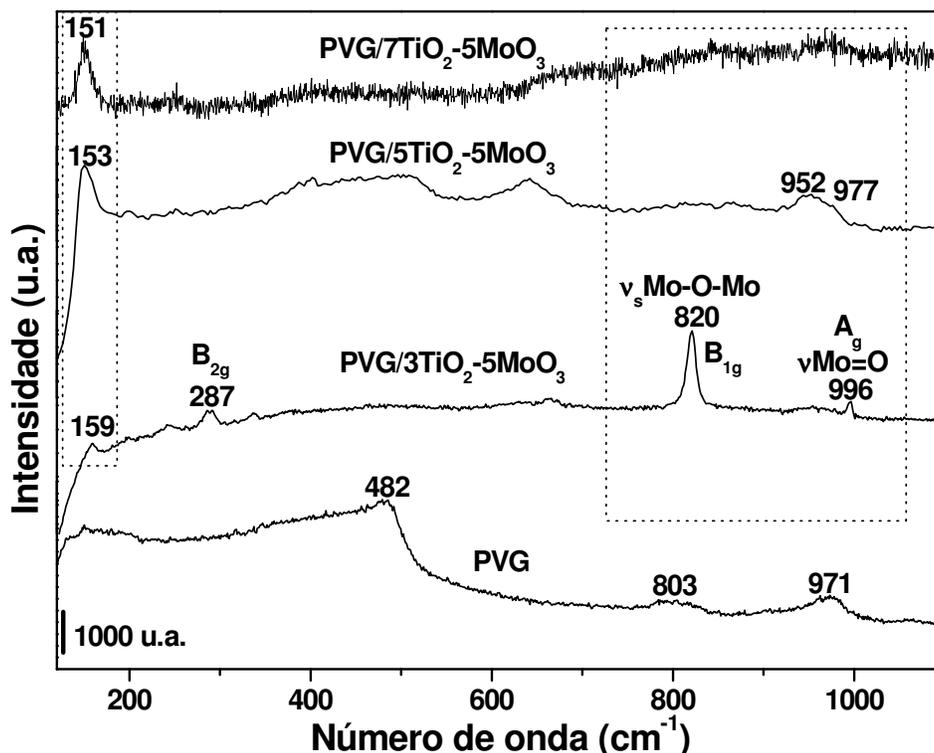


Figura 63. Conjunto de espectros Raman do sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

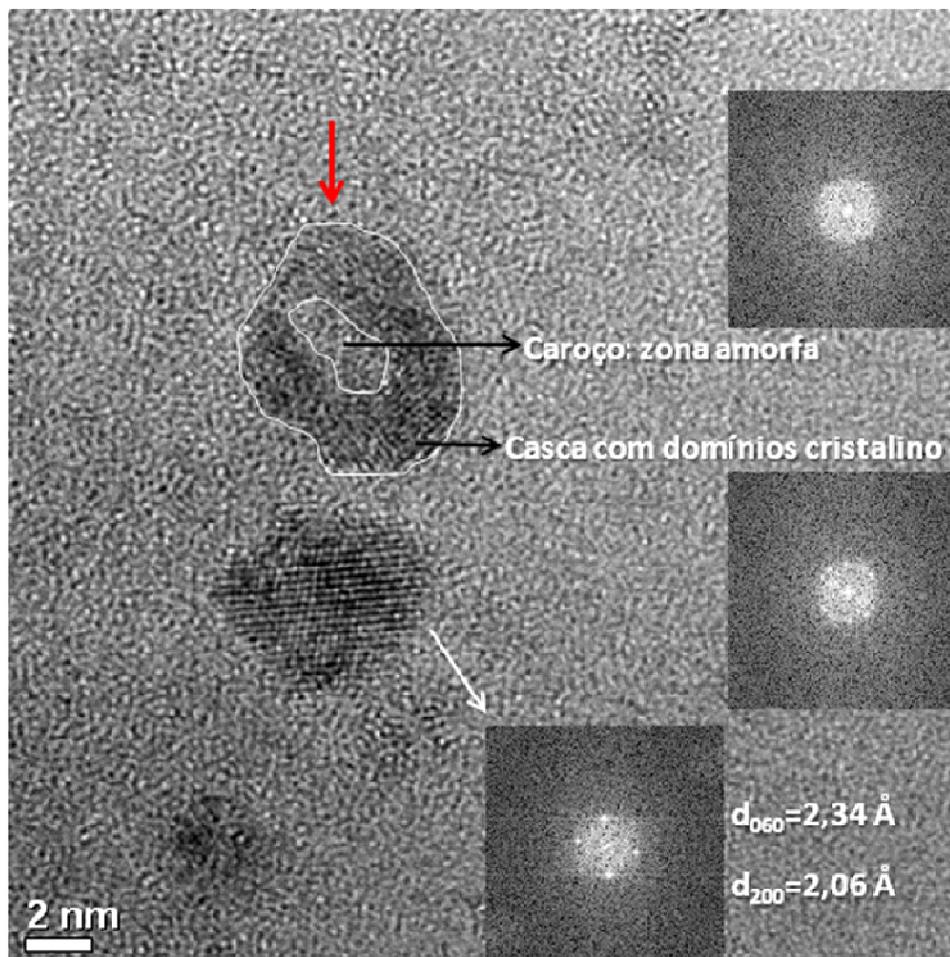


Figura 64. Imagem de HRTEM com três transformadas de Fourier (FFT) das áreas selecionadas da amostra PVG/3TiO₂-13MoO₃.

A partícula indicada com uma seta apresenta duas regiões distintas: uma região central, aparentemente não-cristalina (sem spots na FFT) ou com baixa cristalinidade, correspondente ao caroço para 3TiO₂, com formato não-esférico. O caroço de TiO₂ está recoberto por uma casca que apresenta domínios cristalinos e com espessura de aproximadamente 2 nm, correspondente a casca para 13MoO₃ (FFT com spots). A diferença de contraste entre as duas regiões é bastante coerente com o contraste de massa entre os dois óxidos. O Mo (95,942 u.m.a.) por ser um átomo mais pesado que o Ti (47,867 u.m.a.), apresenta maior poder de espalhamento do feixe de elétrons e aparece como um domínio mais escuro em imagens de campo claro [2]. Para a partícula na parte inferior da imagem não foi

observado planos que pudessem ser atribuídos ao TiO_2 , apenas os planos de rede (060) e (200) característicos do $\alpha\text{-MoO}_3$ (Figura 64). Entretanto, isto não parece ser predominante na amostra, visto que, os espectros Raman (Figura 63) fornecem indícios que há predominância de partículas bicomponentes e com provável formação de heteroestrutura caroço-casca. Uma análise mais detalhada da partícula caroço-casca da Figura 64 foi feita a partir de uma imagem de HRTEM em modo de campo escuro (Figura 65).

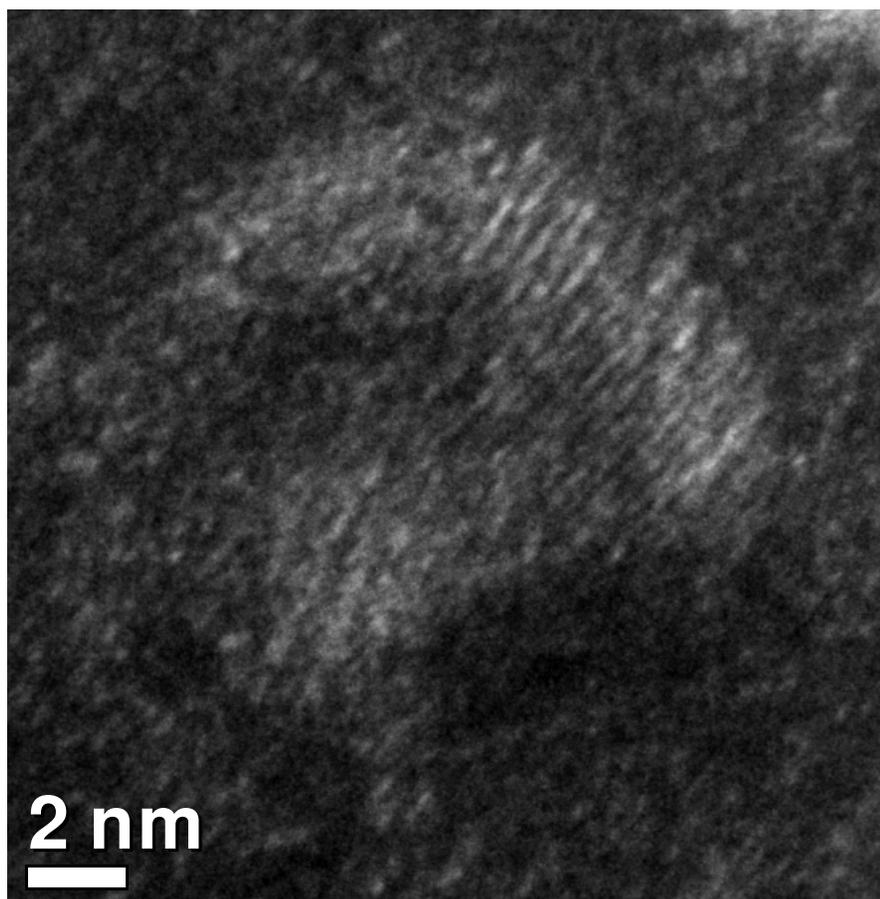


Figura 65. Imagem de HRTEM, em modo de campo escuro, da amostra PVG/3 TiO_2 -13 MoO_3 .

Neste modo de obtenção de imagem as regiões que apresentam cristalinidade aparecem brancas, pois são as regiões que difratam os elétrons de forma coerente, enquanto as regiões escuras são domínios não cristalinos [2]. Observa-se na imagem de HRTEM (Figura 65) que uma região cristalina, referente

à casca de MoO_3 , está contornando uma região mais escura. Esta região central, referente ao caroço de TiO_2 , apresenta baixa cristalinidade ou não apresenta planos orientados e aparece na imagem de campo escuro com uma tonalidade mais escura, indicando que a mesma exibe pouco espalhamento do feixe de elétrons. A análise das imagens de HRTEM (Figuras 64 e 65) indica que há formação de estrutura caroço-casca entre o TiO_2 e MoO_3 . Este resultado deixa evidente a necessidade de se modular o número de CID na tentativa de se obter partículas com domínios cristalinos espessos o suficiente para serem visualizados por HRTEM.

O perfil das curvas dos espectros de DRS para o sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$ indicam fenômeno de transição eletrônica direta como observado para todos os sistemas até aqui estudados (Figura 66).

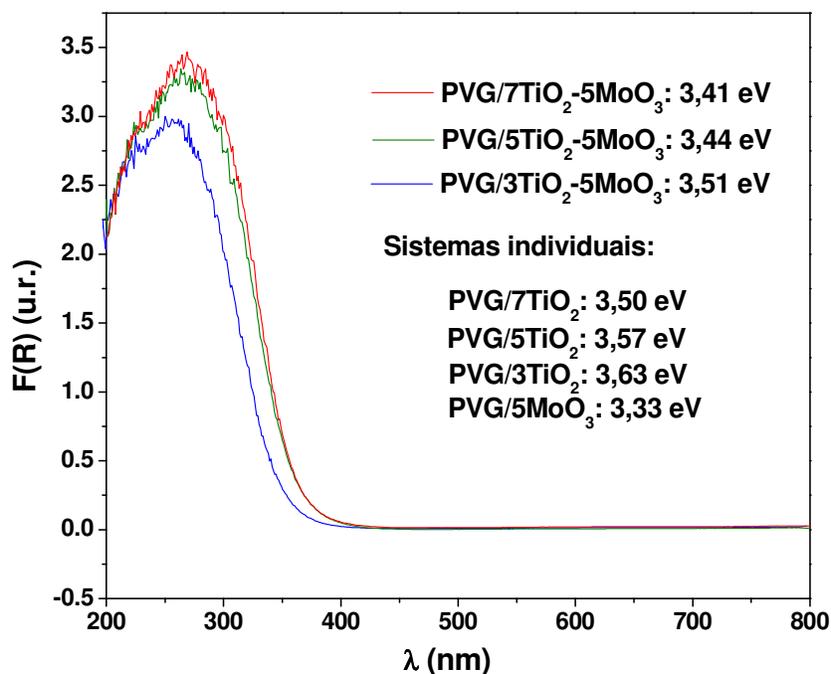


Figura 66. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

No sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{MoO}_3$ o caroço varia de tamanho, enquanto o número de CID da casca é mantido constante em 5 CID de MoO_3 . Com o aumento

do diâmetro do caroço, há formação de uma casca cada vez menos espessa. Observou-se comportamento contrário ao sistema PVG/5TiO₂-x.MoO₃ nos valores de E_g^* para o presente sistema. Os mesmos variaram de 3,51 eV para PVG/3TiO₂-5MoO₃ a 3,41 eV para PVG/7TiO₂-5MoO₃ (Figura 66). Considerando que para o sistema PVG/5MoO₃ o valor de E_g^* foi 3,33 eV, os maiores valores de energia para o presente sistema são coerentes com formação de uma casca de MoO₃ menos espessa que as partículas individuais para 5 CID de MoO₃. Entretanto, a tendência de diminuição nos valores de E_g^* em função da diminuição de espessura da casca de MoO₃ indica que para o presente sistema a resposta espectroscópica observada não corresponde ao MoO₃. O valor de energia observado para a amostra PVG/5TiO₂-5MoO₃, igual a 3,44 eV, sugere que a resposta espectroscopia não é da casca de MoO₃, apresentando-se contrária ao sistema anteriormente discutido PVG/5TiO₂-x.MoO₃. Este dado apresenta-se mais coerente se a transição eletrônica envolvida for uma transição direta da BV do TiO₂ para a BC do MoO₃, como consequência do alinhamento de bandas dos dois óxidos em uma heterojunção. Esta transição para o sistema como sólido estendido é 2,65 eV, porém nos sistemas que são alvo de estudos no presente trabalho, as partículas estão sob confinamento quântico levando a um alargamento da banda proibida de ambos componentes da heteroestrutura. Com o aumento do caroço de TiO₂, amostra PVG/7TiO₂-5MoO₃, os dados de GMC sugerem que a casca de MoO₃ deve ser muito fina. Assim, a queda no valor de E_g^* observada, de 3,44 eV para 3,41 eV pode ser reflexo do mesmo tipo de transição na heterojunção, e o menor valor de energia é coerente com o crescimento do caroço de TiO₂. Este resultado é coerente com a segunda hipótese feita para os dados de E_g^* para o sistema anterior PVG/5TiO₂-x.MoO₃, sugerindo que a transição eletrônica observada não é do componente da casca e sim da heterojunção. Este tipo de comportamento foi reportado por Ivanov e colaboradores para um sistema de NCC formado por um caroço de ZnSe, encapado com cascas de diferentes espessuras de CdSe [197]. Os autores relataram que a heteroestrutura que exibiu transição eletrônica a partir da heterojunção promove uma separação espacial dos

portadores de carga, elétron e buraco, e se apresentaram mais eficientes como amplificadores de luz.

4.3.6. Sistema com Caroço Fixo e Casca Variável PVG/5MoO₃-x.TiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID)

O presente sistema de NCC difere dos anteriores na inversão da ordem do óxido componente, tendo o MoO₃ como componente do caroço e o TiO₂ como componente da casca. O GMC do presente sistema, PVG/5MoO₃-x.TiO₂, é apresentado na Figura 67 e mostra comportamento similar quanto a natureza do precursor metalorgânico.

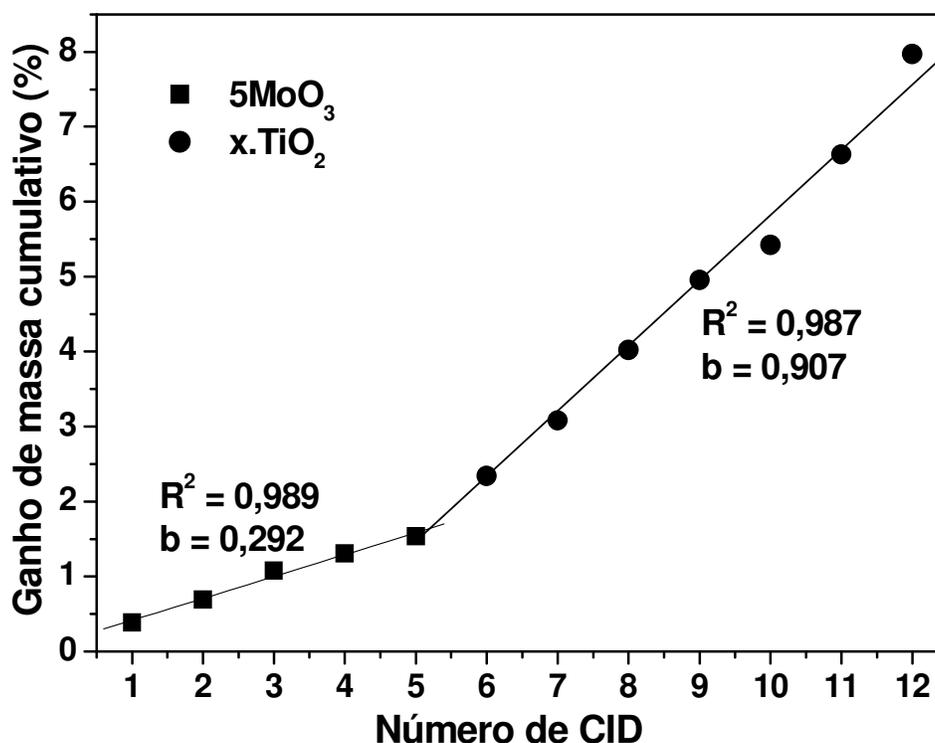


Figura 67. Ganho de massa cumulativo para o sistema PVG/5MoO₃-x.TiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID).

O ganho de massa cumulativo apresenta comportamento linear em suas partes. A primeira parte é referente ao GMC para 5 CID de MoO_3 , como componente do caroço. Os demais 7 CID que segue são referentes ao GMC do TiO_2 , como componente da casca. A mudança de inclinação está de acordo com a mudança de precursor, como observado anteriormente para outros sistemas.

Na Figura 68 é apresentada uma fotografia com quatro peças de PVG impregnadas com nanopartículas de MoO_3 obtidas com 5 CID, individualmente e cobertas com cascas de TiO_2 de número de CID diferentes.

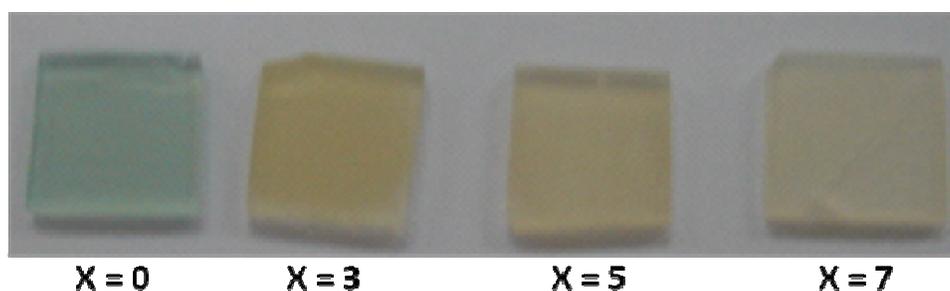


Figura 68. Fotografia do sistema de nanopartículas $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-x.TiO}_2$ ($x = 0, 3, 5, \text{ e } 7$ CID).

O sistema $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-x.TiO}_2$ apresenta comportamento contrário do $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-x.MoO}_3$ (Figura 54), podendo ser feita a mesma analogia quanto ao fenômeno envolvido. A amostra PVG/MoO_3 exibe a cor verde e a medida que vai sendo encapada com casca de TiO_2 de diferentes espessuras, formando o sistema $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-x.TiO}_2$ apresenta cor amarela (Figura 68). A tonalidade da cor é dependente do número de CID, conseqüentemente, dependente da espessura da casca de TiO_2 . Quanto mais espessa menos intensa é a cor, tendendo para o incolor com o aumento do número de CID de TiO_2 de 3 CID para 7CID (Figura 68). Como discutido anteriormente, a presença de cor nestes sistemas é atribuída à transição eletrônica referente à transferência de carga $[\text{Mo}^{5+}\text{O}_5]\text{-}[\text{Mo}^{6+}\text{O}_6] \rightarrow [\text{Mo}^{6+}\text{O}_5]\text{-}[\text{Mo}^{5+}\text{O}_6]$, relacionada à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do MoO_3 . Ao observar a variação de cor em função do número de CID nota-se que este fenômeno parece estar relacionado com defeitos na superfície das

nanopartículas de MoO_3 . Esta hipótese é reforçada a partir da observação da tendência ao incolor com o aumento da espessura da casca de TiO_2 , sugerindo que este efeito é suprimido com o aumento da quantidade de óxido de titânio no sistema. Esta hipótese torna-se válida se o TiO_2 estiver nucleando e crescendo sobre as nanopartículas de MoO_3 previamente formadas, formando uma casca, o que leva a supressão dos defeitos de superfície das partículas de MoO_3 , validando assim, a hipótese de formação de estrutura caroço-casca entre os dois óxidos.

Os difratogramas de raios X mostram que há uma intensificação dos picos atribuídos ao TiO_2^A com o aumento da espessura da casca e este aumento de espessura parece ser o suficiente para mascarar os picos do MoO_3 , pois não é detectado nenhum pico atribuído a este óxido (Figura 69).

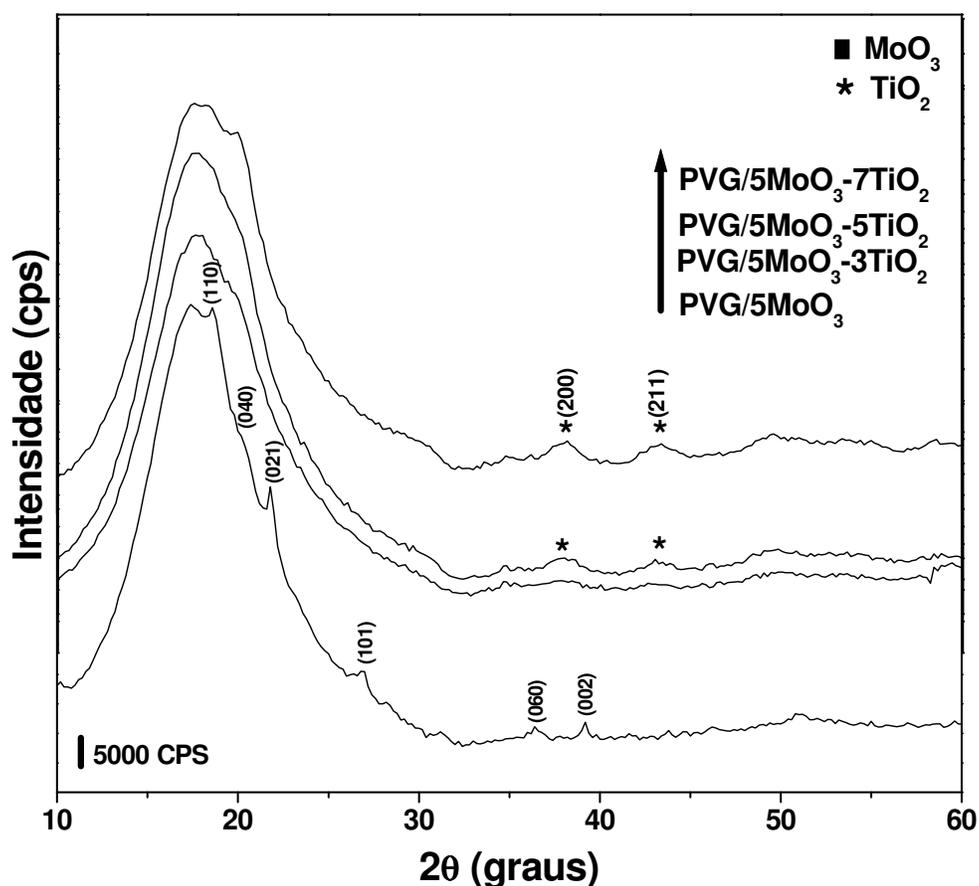


Figura 69. Padrão de difração de raios X, usando radiação síncrotron, do sistema $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-}x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

A partir da análise dos espectros Raman (Figura 70) nota-se que os modos vibracionais atribuídos ao MoO_3 são muito sensíveis a presença de TiO_2 na casca. As bandas em 820 e 852 cm^{-1} atribuídas a ligação Mo-O-Mo da conexão entre os octaedros, presentes na amostra $\text{PVG}/5\text{MoO}_3$, não aparecem nas amostras em que o caroço de MoO_3 está coberto por uma casca de TiO_2 .

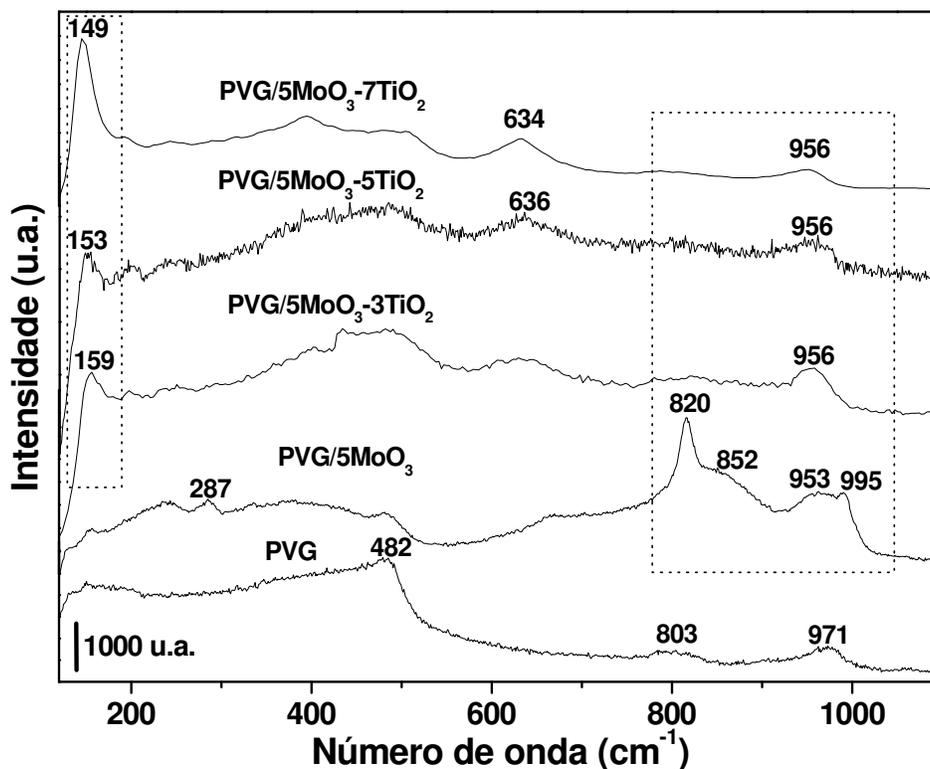


Figura 70. Conjunto de espectros Raman do sistema $\text{PVG}/5\text{MoO}_3\text{-}x.\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

Outro efeito observado foi o deslocamento para menores números de onda e a diminuição de intensidade da banda em 995 cm^{-1} , atribuída aos grupos terminais Mo=O , localizados na superfície da estrutura de camadas do MoO_3 . Efeito semelhante ocorreu com a banda em 953 cm^{-1} , típica do mesmo grupo terminal, porém com menor caráter de dupla ligação. Este efeito é comumente observado em grupos terminais quando os mesmos se ligam a outros grupos pertencentes a estruturas depositadas ou ancoradas sobre o material suporte. Observa-se que este efeito é intensificado à medida que se aumenta a casca de

TiO₂, chegando ao quase completo desaparecimento da banda em 995 cm⁻¹ na amostra com 7 CID de TiO₂ (Figura 70). O comportamento dos grupos terminais frente à espectroscopia Raman, os quais se apresentam como ligações pendentes, aparecem como sítios de ancoramento do TiO₂ na casca. Como o diâmetro do caroço de MoO₃ é mantido constante, a medida que se aumenta o número de CID de TiO₂ forma-se uma casca cada vez mais espessa, justificando o deslocamento para menor número de onda da banda E_g de 159 cm⁻¹ para 149 cm⁻¹, além do surgimento da banda em ~ 634 cm⁻¹, também atribuída ao TiO₂ na fase anatásio. Do ponto de vista fenomenológico o ancoramento do MoO₃ sobre TiO₂ e vice-versa é favorecido devido ao pequeno *lattice mismatch* entre os parâmetros de cela unitária *a,c* do α-MoO₃ e o parâmetro *a* do TiO₂^A (4,7 % e 2,3 %, respectivamente), o que contribui para uma boa combinação das redes cristalinas e crescimento de um óxido sobre o outro [71].

Os valores de E_g^{*} para o sistema PVG/5MoO₃-x.TiO₂ são apresentados na Figura 71.

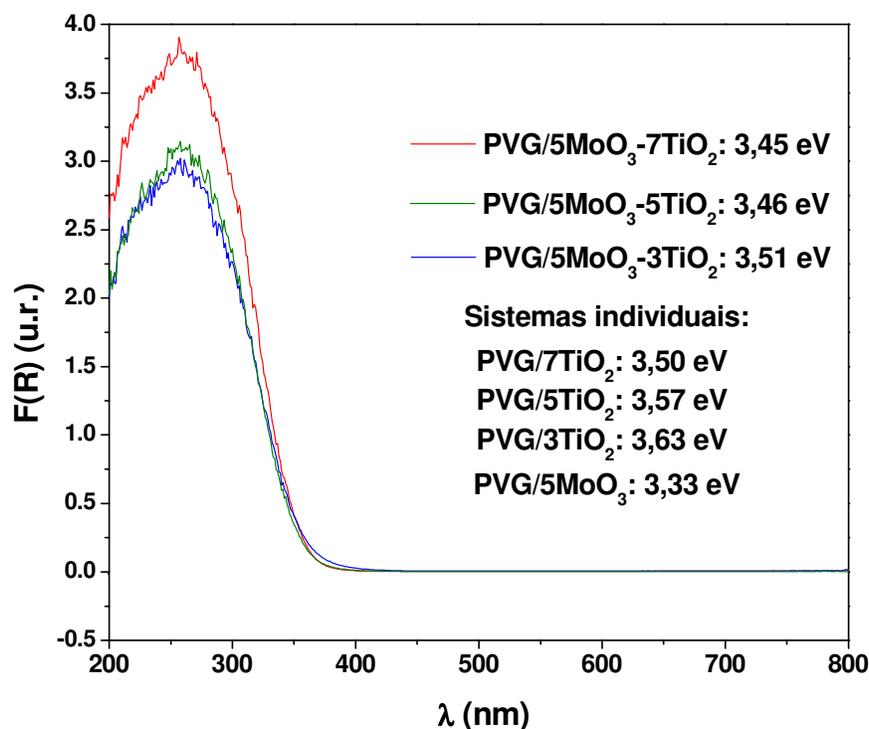


Figura 71. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida para o sistema PVG/5MoO₃-xTiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID).

As curvas dos espectros apresentam mesmo perfil dos sistemas anteriormente discutidos, indicando transição eletrônica do tipo direta. A proximidade da borda de absorção dificultou uma discussão com maiores detalhes para o presente sistema, refletindo em valores de E_g^* muito próximos. Nos dados de E_g^* , também é observado um comportamento semelhante ao do sistema PVG/5TiO₂-x.MoO₃, pois os valores de E_g^* determinados são maiores do que o do componente de menor E_g^* , 3,33 eV para o PVG/5MoO₃. Porém os valores estimados são menores do que os dos respectivos CID das nanopartículas individuais de TiO₂^A.

Estes valores intermediários de energia também fornecem subsídios para sustentar a idéia da formação da heteroestrutura caroço-casca, visto que, os mesmos sugerem ocorrência de transição eletrônica na heterojunção TiO₂-MoO₃.

4.3.7. Sistema com Caroço Variável e Casca Fixa PVG/x.MoO₃-5TiO₂ (x = 3, 5 e 7 CID)

Ao variar o número de CID do componente do caroço, obtendo partículas com diâmetro variável de MoO₃, observa-se nos difratogramas de raios X (Figura 72) que os picos (200) e (211) se mantêm e não há um surgimento de picos atribuídos ao MoO₃ entre 30-60° 2θ em função do aumento do diâmetro do caroço. Entretanto, observa-se um aumento da assimetria do halo vítreo em função do aumento do número de CID de MoO₃, o que pode ocorrer devido a intensificação de picos sobrepostos pelo halo.

Como discutido anteriormente, a banda atribuída ao modo Mo=O, grupo terminal de superfície do MoO₃, sofre efeito de massa, ou seja, a mesma apresenta-se sensível ao ancoramento de entidades químicas sobre o grupo terminal. Para a amostra PVG/3MoO₃-5TiO₂ esta banda surge em 957 cm⁻¹ com baixa intensidade. Com o aumento do número de CID de MoO₃ observa-se que a mesma banda apresenta um aumento relativo de intensidade, indicando a formação de um caroço mais espesso. A formação de um caroço de MoO₃ com maior diâmetro levará a formação de novos grupos terminais, visto que, o número

de CID do TiO_2 foi fixado em 5 CID, justificando assim, o aumento de intensidade da banda (Figura 73). Tal efeito é observado nos espectros Raman, sugerindo que há recobrimento do caroço de MoO_3 com TiO_2 , sendo uma forte evidência da formação de uma estrutura caroço-casca. Esta informação fica mais evidente ao analisar o deslocamento da banda E_g do TiO_2 . Com o aumento do diâmetro do caroço de MoO_3 , a casca torna-se cada vez mais fina, pois o número de CID é mantido constante. O efeito observado é o deslocamento da banda E_g de 153 cm^{-1} no $\text{PVG}/3\text{MoO}_3\text{-}5\text{TiO}_2$ para 160 cm^{-1} no $\text{PVG}/7\text{MoO}_3\text{-}5\text{TiO}_2$ (Figura 73). Os valores de energia da banda proibida junto com as curvas construídas com os dados de DRS para as amostras do referido sistema são mostradas na Figura 74. Como observado para os sistemas de NCC até aqui discutidos, as amostras do presente sistema também apresentam valores de E_g^* intermediários entre os valores dos sistemas individuais $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2$ e $\text{PVG}/x.\text{MoO}_3$.

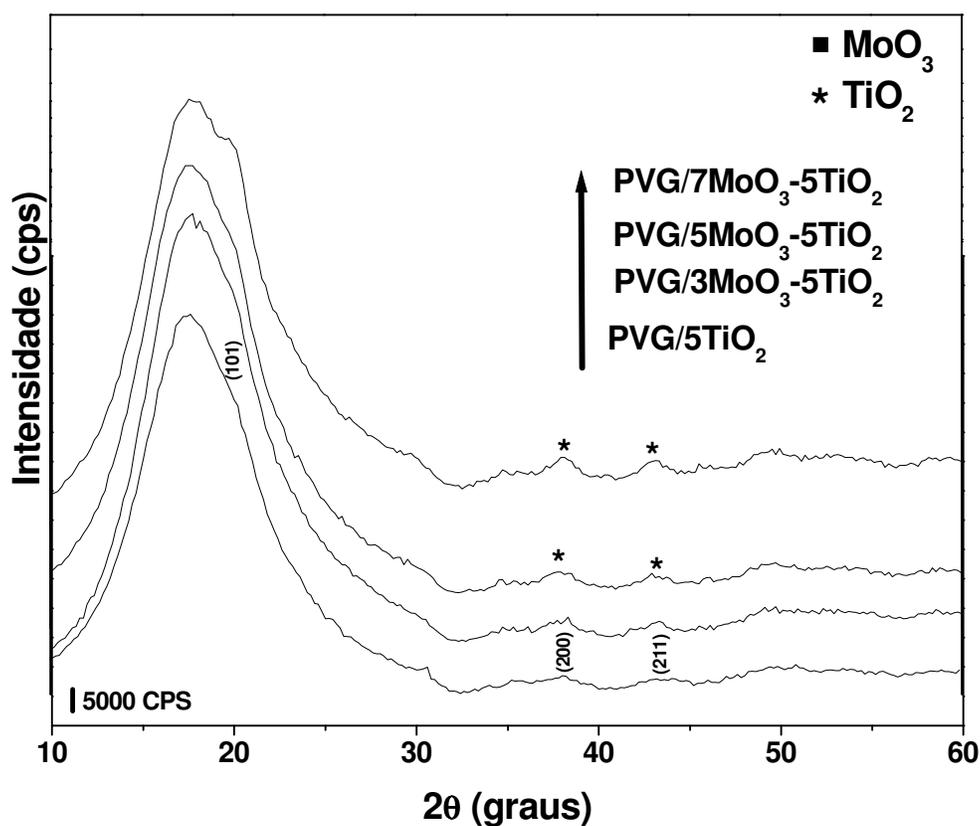


Figura 72. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema $\text{PVG}/x.\text{MoO}_3\text{-}5\text{TiO}_2$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

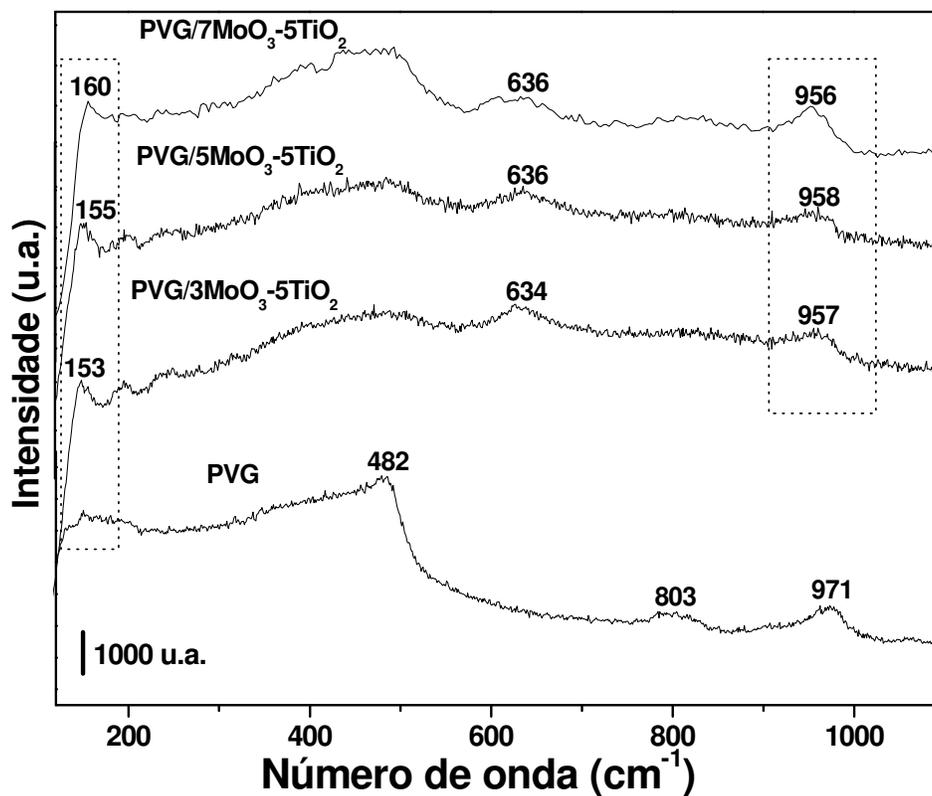


Figura 73. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/ x . MoO_3 - 5TiO_2 ($x = 3, 5$ e 7 CID).

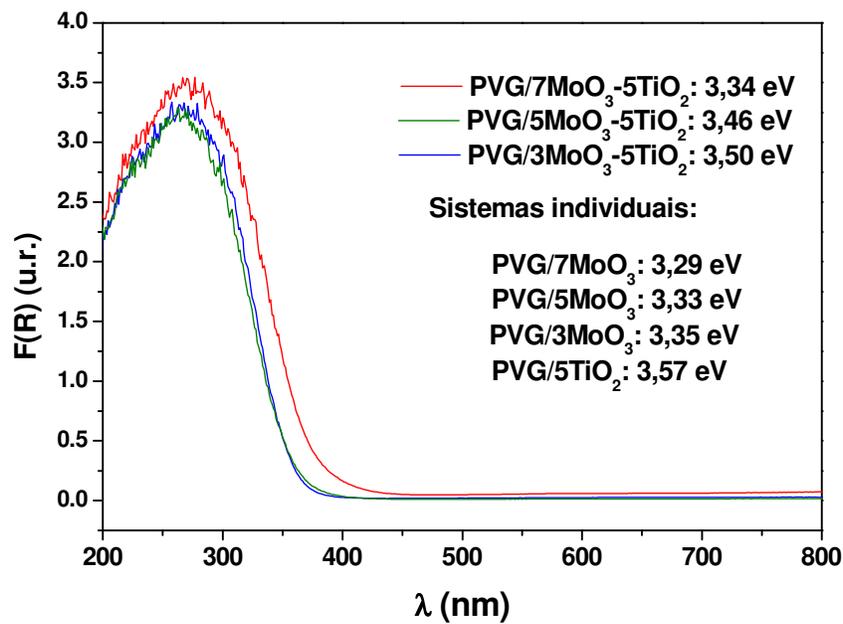


Figura 74. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema PVG/ x . MoO_3 - 5TiO_2 ($x = 3, 5$ e 7 CID).

Este resultado indica ocorrência de transição eletrônica direta na heterojunção entre os dois óxidos. Os valores de E_g^* diminuem em função do aumento do diâmetro de MoO_3 , sendo coerente com a formação de mais níveis eletrônicos na interface, contribuindo assim, para um menor valor de E_g^* .

4.3.8. Sistema com Carço Fixo e Casca Variável $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-x.WO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID)

O GMC para o presente sistema segue comportamento linear nas partes referentes à formação do caroço de TiO_2 (~ 5 %) e a casca de WO_3 (~ 3 %). As medidas realizadas em triplicata indicam reprodutibilidade do GMC a cada CID, pois os erros são muito pequenos (Figura 75).

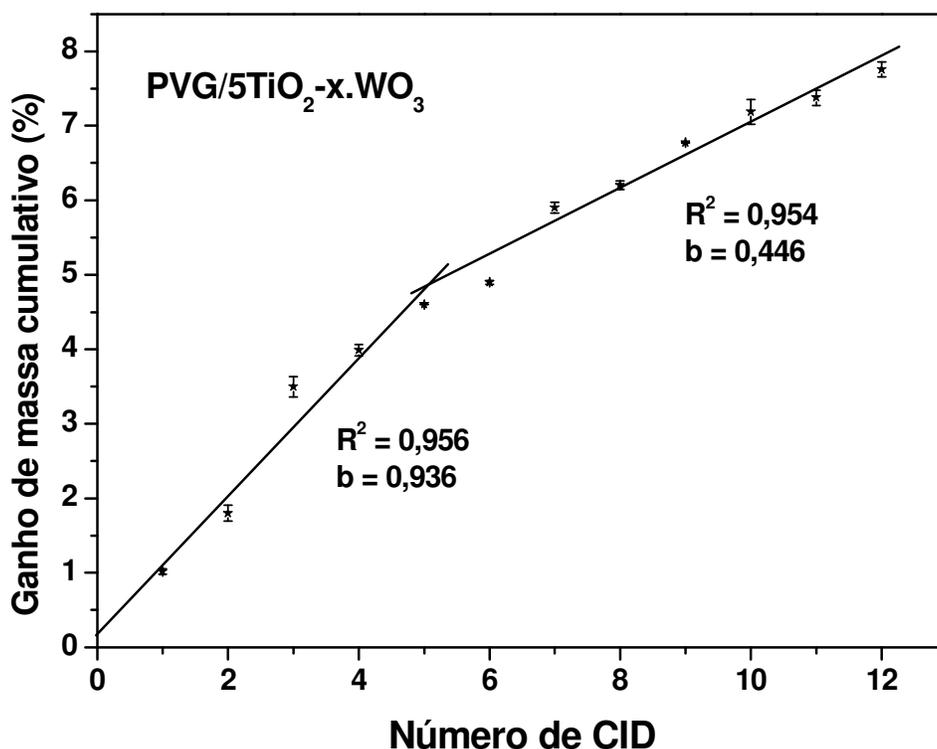


Figura 75. Ganho de massa cumulativo para o sistema $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-x.WO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

A amostra de nanopartículas caroço-casca do sistema PVG/5TiO₂-7WO₃ foi analisada por HRTEM (Figura 76). A análise da imagem de HRTEM revela que a maioria das nanopartículas apresentam geometria esférica, com planos de rede atribuídos ao TiO₂^A e as fases triclínica e/ou monoclínica do WO₃. Semelhantemente aos sistemas caroço-casca formados por TiO₂ e MoO₃ (discutidos anteriormente), não foi observado estrutura caroço-casca por HRTEM para o presente sistema. A razão para não observar a estrutura caroço-casca por HRTEM é muito provavelmente devido a uma combinação favorável de redes na interface entre o caroço e a casca [198] e também devido à pequena espessura da casca.

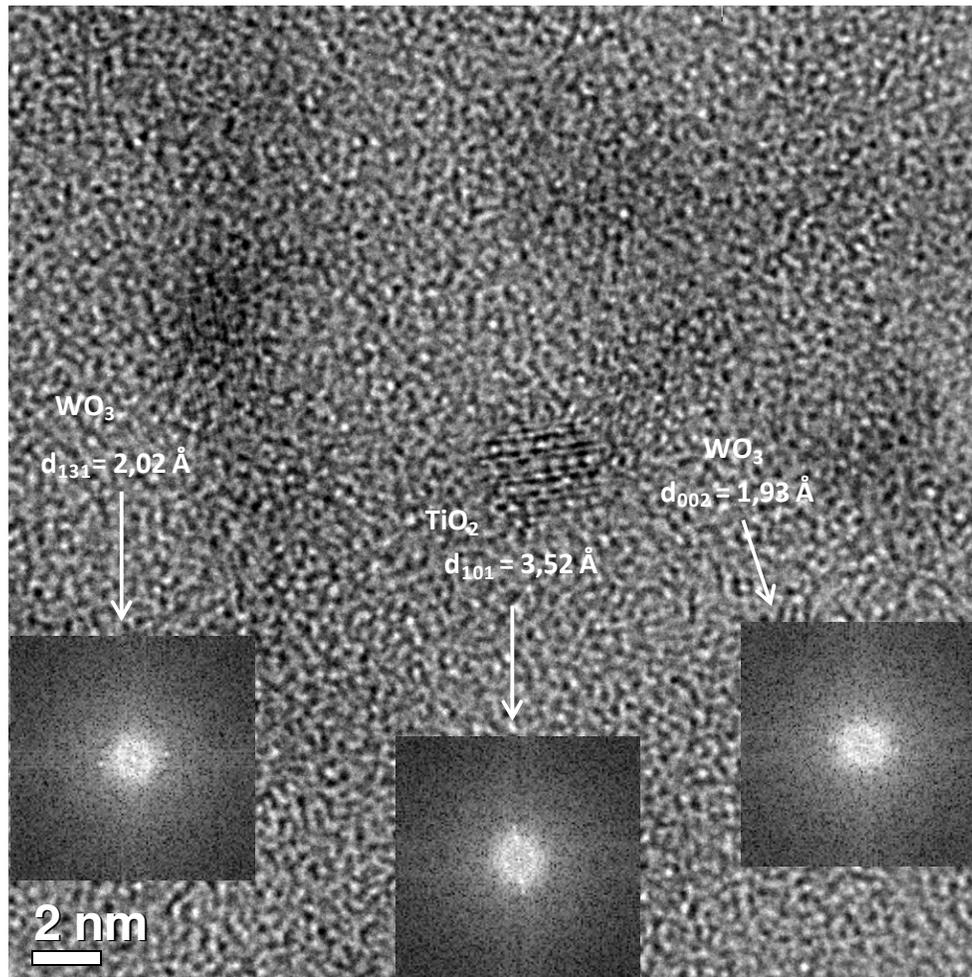


Figura 76. Imagem HRTEM de PVG/5TiO₂-7WO₃ e transformadas de Fourier de cada área cristalina.

Nos padrões de difração de raios X para o sistema $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-}x\text{.WO}_3$ foram identificados picos que podem ser atribuídos as fases $\delta\text{-WO}_3$ (triclínica) e $\gamma\text{-WO}_3$ (monoclínica), de forma semelhante ao observado para o sistema $\text{PVG}/x\text{.WO}_3$. Os picos característicos de WO_3 ganham em intensidade com o aumento do número de CID (Figura 77). Além disso, pode ser observado também um ombro sobre o halo do PVG na posição característica do pico (101) do TiO_2 na fase anatásio. Os dados de XRD não fornecem evidências sobre a formação do arranjo carço-casca entre os dois óxidos. Como veremos em seguida, a análise dos espectros Raman fornece maiores indícios sobre a formação de NCC (Figura 78).

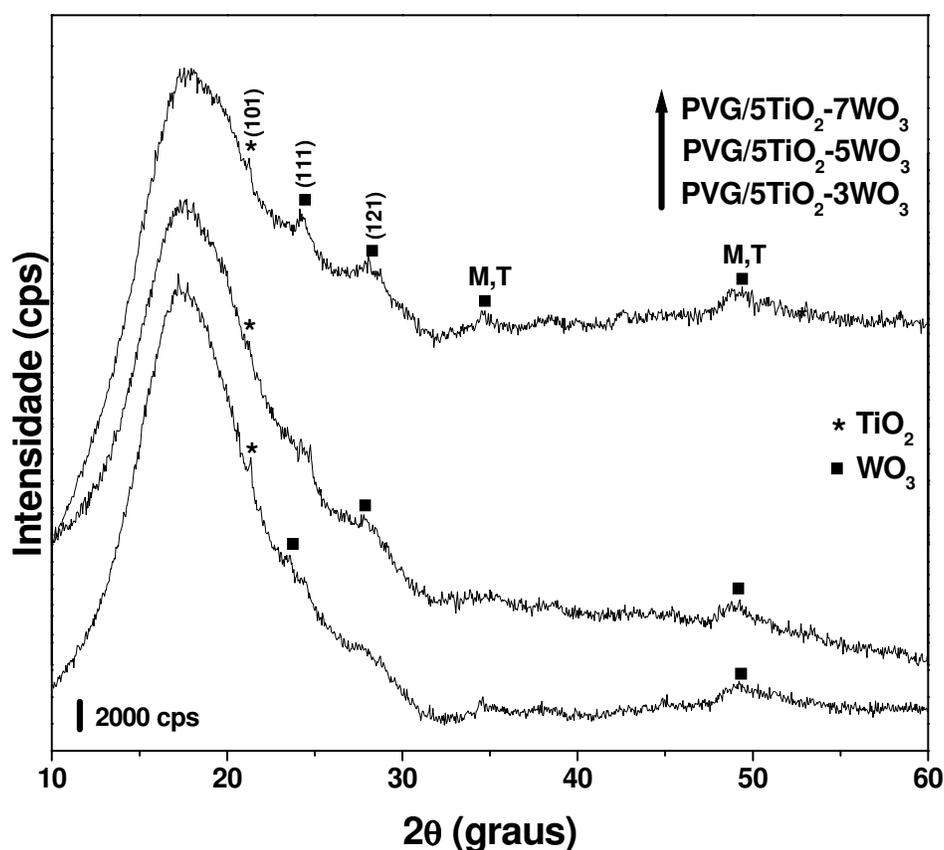


Figura 77. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema $\text{PVG}/5\text{TiO}_2\text{-}x\text{.WO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

As bandas Raman identificadas nos três espectros correspondem ao TiO_2 na fase anatásio e às fases $\delta\text{-WO}_3$ (triclínica) e $\gamma\text{-WO}_3$ (monoclínica) identificadas nas amostras individuais. A análise do modo E_g do TiO_2 mostra que a posição da

banda permanece praticamente constante em 152 cm^{-1} da amostra PVG/5TiO₂-3WO₃ para a amostra PVG/5TiO₂-5WO₃ (Figura 78). Este resultado é coerente, pois o número de CID do caroço de TiO₂ foi mantido constante. Porém, a mesma banda não é observada na amostra PVG/5TiO₂-7WO₃, apesar da evidência da banda em 635 cm^{-1} (Figura 78). Este resultado sugere que a casca de WO₃, para a amostra PVG/5TiO₂-7WO₃, apresente espessura suficiente para suprimir a assinatura Raman do TiO₂. O surgimento e a intensificação das bandas em 904 e 960 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico W-O-W e ao grupo de superfície com caráter de dupla ligação W=O, respectivamente, ficam mais evidentes nas amostras com 5 e 7 CID de WO₃, indicando a formação de uma casca mais espessa em comparação com a amostra PVG/5TiO₂-3WO₃ (Figura 78).

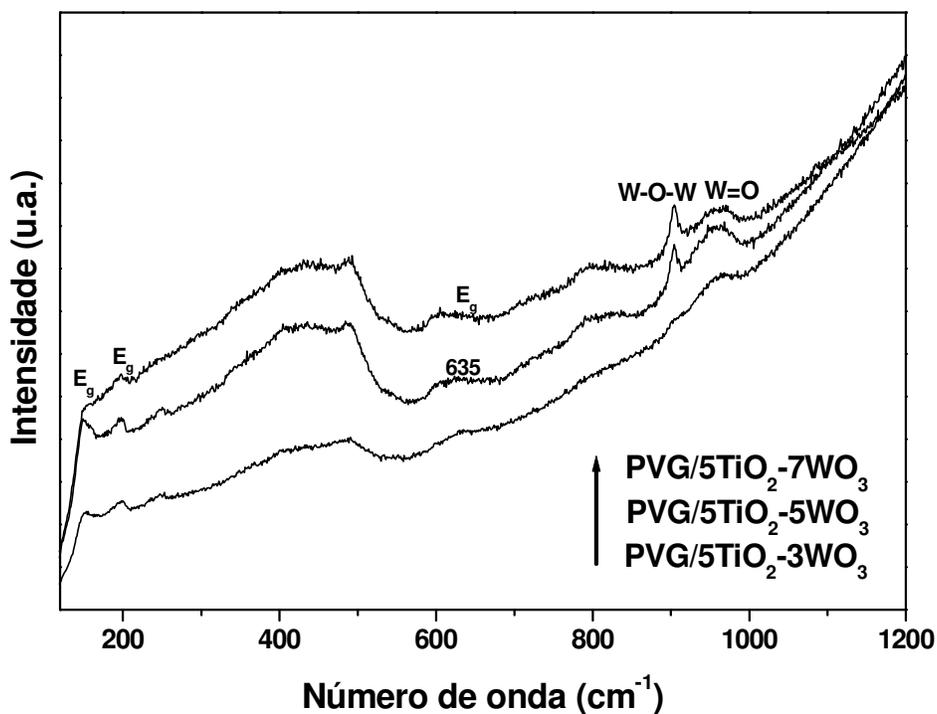


Figura 78. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/5TiO₂-x.WO₃ (x = 3, 5 e 7 CID).

Os dados de DRS para o sistema PVG/5TiO₂-x.WO₃ são semelhantes aos dados de DRS dos sistemas de NCC formados por TiO₂ e MoO₃, sendo um bom

referencial quanto a reprodutibilidade da metodologia na preparação das amostras. As curvas de $F(R)$ em função do λ (nm) apresentam perfil tipo de transição direta (Figura 79), podendo estimar de forma direta os valores de E_g^* . Os valores de E_g^* calculados são intermediários entre os valores das nanopartículas individuais do PVG/5TiO₂ (3,57 eV) e do sistema PVG/x.WO₃ (4,29 eV para 3CID, 4,21 eV para 5 CID e 3,78 eV para 7CID). Este resultado indica transição eletrônica direta na interface TiO₂-WO₃, resultado do alinhamento da estrutura de bandas dos dois óxidos, sendo uma evidência de acoplamento entre os mesmos na forma de estrutura caroço-casca. O alinhamento da estrutura de bandas do TiO₂ e WO₃ gera uma junção semelhante a junção TiO₂-MoO₃ mostrada na Figura 69 para sólido estendido. No presente sistema as nanopartículas caroço-casca estão sob efeito de confinamento quântico, justificando assim, os valores de E_g^* superiores aos do sólido estendido.

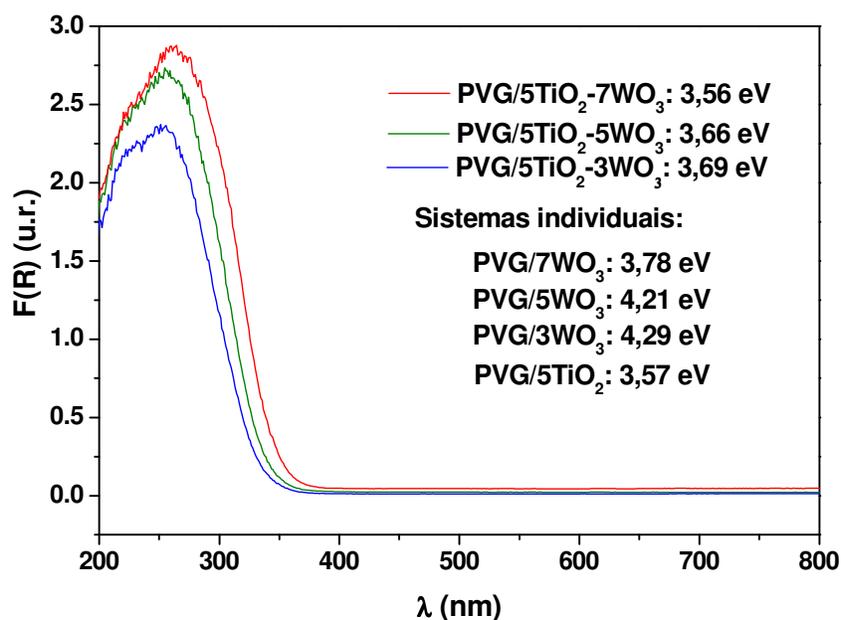


Figura 79. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema PVG/5TiO₂-x.WO₃ (x = 3, 5 e 7 CID).

A borda de absorção sofre deslocamento para o vermelho em função do aumento da espessura da casca de WO₃, caracterizando efeito de confinamento

quântico por tamanho (Figura 79). O comportamento observado nos espectros Raman para as NCC corrobora com o crescimento das nanopartículas em função do aumento do número de CID, comportamento este observado para os sistemas individuais já discutidos. Porém, é importante mencionar que para o presente sistema a diminuição no valor de E_g^* , em função do aumento da espessura da casca, está associada à diminuição no espaçamento entre as bandas relativas à interface entre os dois óxidos. É um resultado conseqüente do alinhamento das bandas e não pode ser atribuído a apenas um componente da heteroestrutura.

4.3.9. Sistema com Caroco Variável e Casca Fixa PVG/x.TiO₂-5WO₃ (x = 3, 5 e 7 CID)

Os dados de XRD do sistema PVG/x.TiO₂-5WO₃ fornecem apenas indícios da presença dos dois óxidos na amostra (Figura 80). São observados picos que podem ser atribuídos ao TiO₂ e WO₃ nas fases previamente identificadas.

Nos espectros Raman das amostras PVG/3TiO₂-5WO₃ e PVG/5TiO₂-5WO₃ os modos E_g do TiO₂ anatásio surgem com baixa intensidade, enquanto as bandas em 904 cm⁻¹ e 960 cm⁻¹, atribuídas ao WO₃, são bem mais intensas (Figura 81). Estas bandas são mais proeminentes quando o caroco do TiO₂ é pequeno (3 ou 5 CID) sugerindo a formação de uma casca de WO₃ mais espessa. Esta observação também é verdadeira ao analisar as bandas em 787 cm⁻¹ e 808 cm⁻¹, ambas também atribuídas ao WO₃, as quais são observadas apenas na amostra PVG/3TiO₂-5WO₃.

Com o aumento do diâmetro do caroco de TiO₂ as bandas em 904 cm⁻¹ e 960 cm⁻¹ tornam-se mais alargadas e menos intensas, sugerindo a formação de uma casca mais fina, podendo levar a distorções no arranjo octaédrico do WO₃. O aumento no diâmetro do caroco de TiO₂ é caracterizado pelo deslocamento da banda E_g para menores número de onda em função do aumento do número de CID (Figura 81). Este comportamento foi também observado por Elder *et al.* [71] e Santos *et al.* [84], em espectros Raman, para partículas caroco-casca dos óxidos de titânio e molibdênio. A banda em 249 cm⁻¹, assinalada com asterisco,

corresponde a modos de rede do WO_3 e aparece com maior intensidade em nanopartículas em comparação com o sólido estendido [199], sendo também uma forte evidência que as nanopartículas estão no regime de tamanho nanométrico.

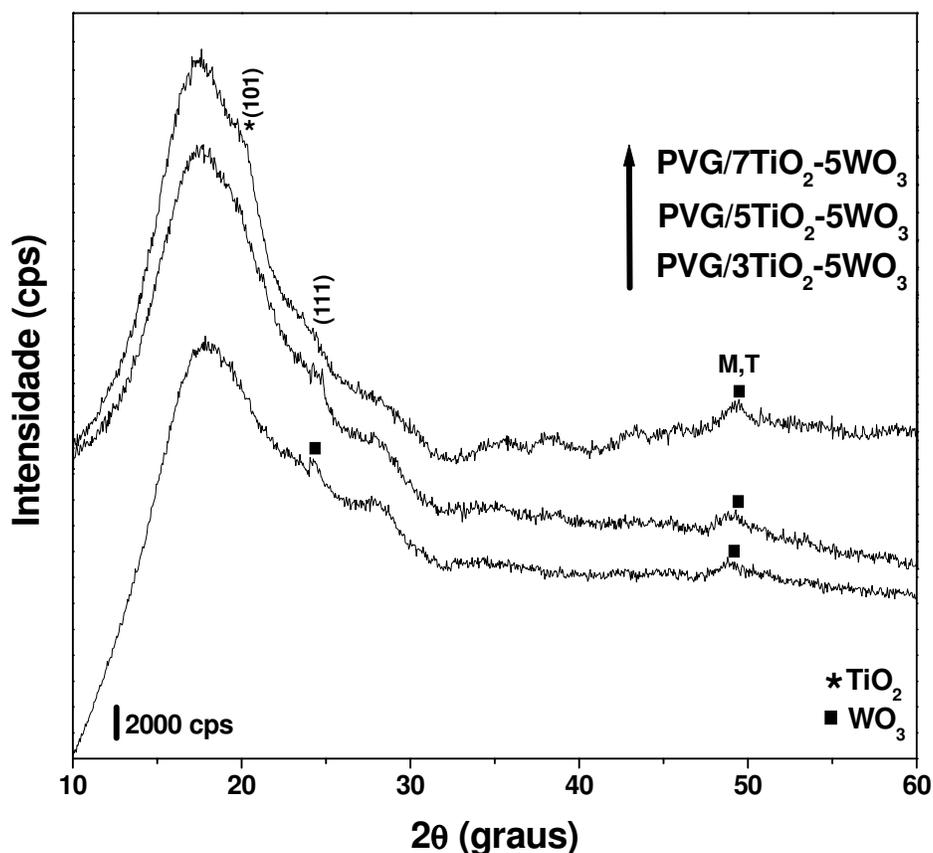


Figura 80. Padrão de difração de raios X usando radiação síncrotron do sistema $\text{PVG}/x.\text{TiO}_2\text{-}5\text{WO}_3$ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

O deslocamento da borda de absorção ocorre em função do aumento do diâmetro do caroço de TiO_2 , levando a uma diminuição nos valores de E_g^* , caracterizando efeito quântico por tamanho (Figura 82). Os valores intermediários de E_g^* caracterizam um mecanismo de transição eletrônica na heterojunção $\text{TiO}_2\text{-}\text{WO}_3$ de forma idêntica aos demais sistemas de NCC.

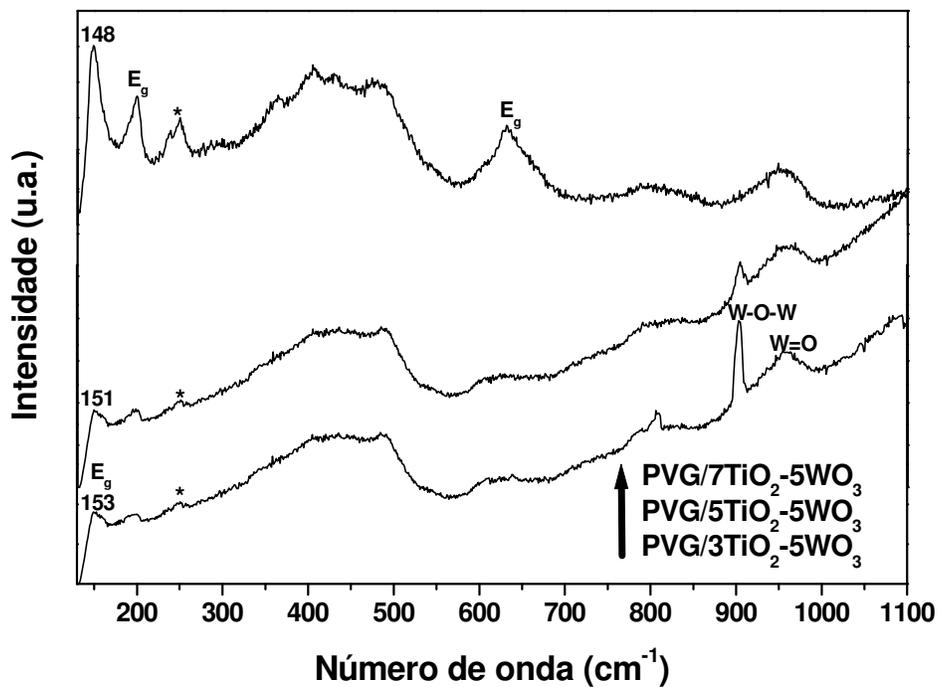


Figura 81. Conjunto de espectros Raman do sistema PVG/ x .TiO₂-5WO₃ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

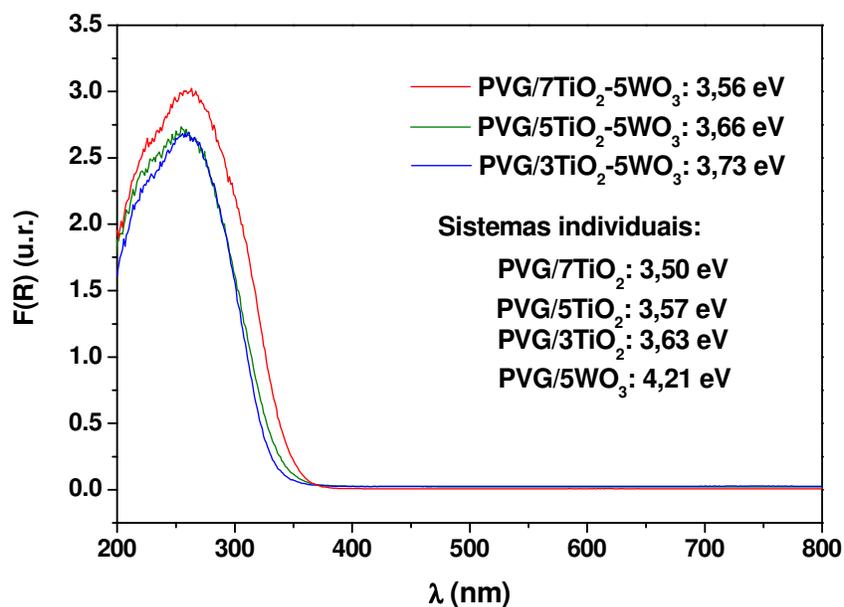


Figura 82. Espectros de refletância difusa e energias da banda proibida do sistema PVG/ x .TiO₂-5WO₃ ($x = 3, 5$ e 7 CID).

Nos últimos capítulos foi mostrado e discutido os sistemas de NCC formados entre o TiO_2 combinado com MoO_3 ou com WO_3 . Os resultados de espectroscopia Raman, DRS e HRTEM fornecem informações a respeito da formação de heteroestrutura do tipo caroço-casca. Todos os sistemas apresentaram comportamento similar frente às técnicas de caracterização, indicando que a metodologia de CID se mostra eficiente na preparação destes sistemas. Os resultados de espectroscopia Raman e de DRS ofereceram fortes evidências do controle do diâmetro do caroço e da espessura da casca. O sistema formado por TiO_2 e MoO_3 também foi explorado na forma de filmes finos e serão mostrados e discutidos na sequência.

4.4. Filmes Finos

Dentro do contexto do estudo de sistemas químicos nanoestruturados, uma alternativa para melhor compreensão da estruturação e organização destes sistemas consiste em explorar sistemas bidimensionais, tais como, filmes finos alternados. O controle da espessura do filme é um fator determinante na qualidade do mesmo em determinadas aplicações, sendo necessário, portanto, aperfeiçoar as condições experimentais de obtenção. Os efeitos sobre a espessura final dos filmes finos de TiO_2 e MoO_3 foram avaliados usando um planejamento fatorial completo 2^3 . Em um planejamento fatorial 2^3 os experimentos não são repetidos, de modo, o erro experimental é calculado de forma diferenciada. À medida que o número de variáveis aumenta o modelo matemático ajustado aos dados inclui um número maior de termos. Com três fatores, o modelo matemático completo prossegue até a interação de todos os 3 fatores, como em uma expansão de uma função em uma série de potências [200,201].

É importante destacar que o planejamento fatorial consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer a informação desejada. Neste trabalho, o objetivo principal foi otimizar o sistema, ou seja, avaliar quais são as variáveis experimentais (fatores) que influenciam a espessura dos filmes, que é a resposta procurada. A função que descreve esta influência é a superfície

de resposta [200,201]. As medidas de espessura foram realizadas empregando-se a técnica de perfilometria óptica e serão apresentadas e discutidas posteriormente. Assim, antes da preparação de sistemas alternados foram sintetizados os filmes individuais buscando-se um melhor entendimento das condições experimentais relacionadas à metodologia empregada.

4.4.1. Filmes Finos Individuais de TiO_2

Os filmes depositados pela técnica de *dip coating* apresentam o chamado “efeito de borda” [202]. Este efeito consiste em um aumento de espessura a partir da região na qual o filme é depositado (borda superior), até a região que é removida por último (borda inferior). Portanto, para se ter um valor confiável de espessura, as medidas foram feitas na região central dos filmes, entre a borda superior e inferior (Figura 83). O valor de espessura é tomado como sendo o deslocamento vertical para baixo do feixe óptico, que percorre o filme, ao passar pela região riscada de cor azul na superfície central do filme (Figura 83).

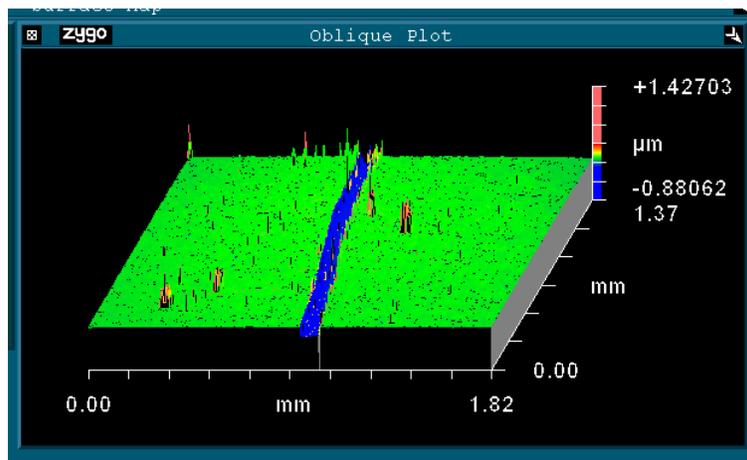


Figura 83. Medida de espessura de filme fino. A região de menor relevo, de cor azul, no centro do filme é o ponto de referência para determinar o valor de espessura.

Os resultados de espessura obtidos para os filmes finos individuais de TiO_2 são mostrados na Figura 84. O filme mais espesso, 182,9 nm, foi obtido no ensaio 4 (Figura 84), no qual às variáveis concentração (**A**) e ciclos de deposição-decomposição (**B**) são tomadas no nível superior (+). Este resultado é bastante coerente, pois uma maior concentração da solução do precursor e um maior número de ciclos de deposição-decomposição (CDD) contribuem significativamente para uma maior espessura do filme. A menor espessura, 20,7 nm, foi a do filme obtido no ensaio 1 (Figura 84), no qual os fatores estão todos no menor nível.

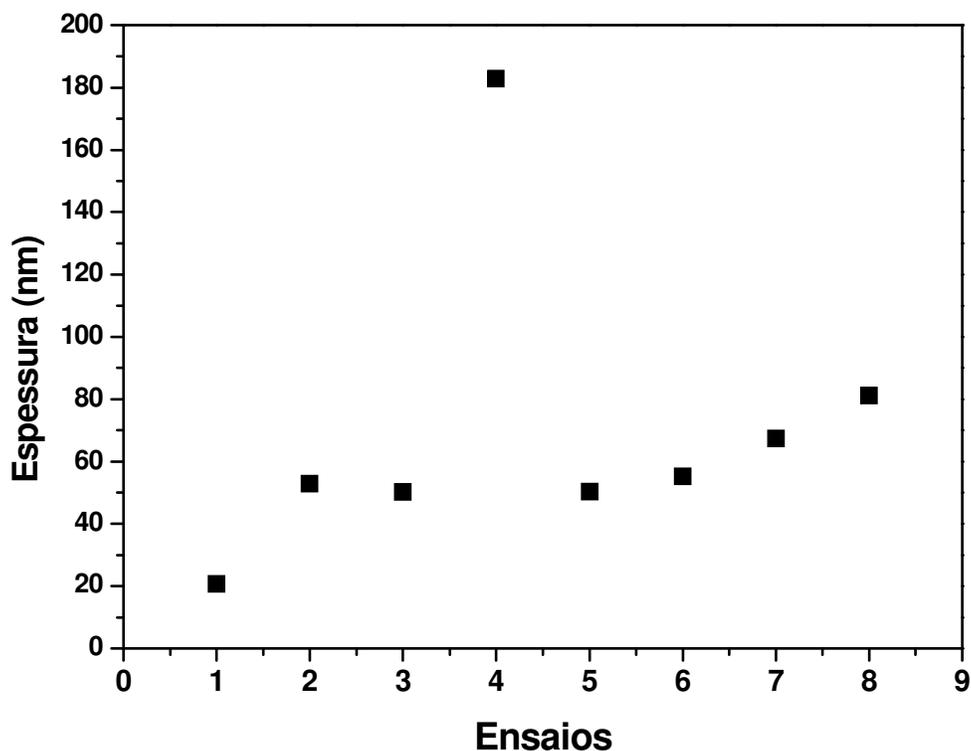


Figura 84. Valores de espessura determinados para os filmes de TiO_2 .

O tratamento dos dados permite verificar quais fatores (variáveis) influenciam as respostas, a interação entre estes fatores, bem como a sua extensão. Na Tabela 8 são apresentados os resultados dos cálculos para os efeitos das variáveis de preparação sobre as espessuras dos filmes de TiO_2 além de outros parâmetros estatísticos.

Tabela 8. Estimativa dos efeitos dos dados de espessura dos filmes finos de TiO₂

Fator	Efeito	Erro padrão	$t_{v=8}$	p	LC -95%	LC +95%
Média/Interação	70,06	11,49	6,10	0,10	-75,90	216,02
A	45,92	22,97	1,99	0,29	-246,00	337,85
B	50,57	22,97	2,20	0,27	-241,35	342,50
C	-13,12	22,97	-0,57	0,67	-305,05	278,80
AB	27,37	22,97	1,19	0,44	-264,55	319,30
AC	-36,52	22,97	-1,59	0,36	-328,45	255,40
BC	-29,17	22,97	-1,27	0,42	-321,10	262,75
ABC	-22,97	-	-	-	-	-

*LC: Limite de Confiança.

Os valores de cada um dos efeitos listados na Tabela 8 junto com os outros parâmetros estatísticos foram obtidos usando o programa STATISTICA 6.0. Tal programa consiste em efetuar o cálculo dos efeitos por meio de uma equação matricial [203].

Os resultados apresentados na Tabela 8 nos permitem inferir os seguintes comentários:

- (i) os valores do teste t são menores do que o tabelado, $t_{v=8} = 2,306$, a 95% de confiança indicando que os efeitos não são significativos;
- (ii) todos os valores de p , probabilidade de erro envolvida ao aceitar o valor observado como válido, para as medidas dos efeitos foram maior que 5%, indicando que os efeitos não são significativos, pois excedem o valor máximo aceitável [200].
- (iii) outra evidência da não significância dos efeitos foi observada nos valores dos limites de confiança, pois todos incluem o zero não sendo possível, portanto, afirmar que o efeito existe [201].

O efeito de interação dos 3 fatores (**ABC**) é redundante, pois resulta de uma combinação linear de outros efeitos e não pode ser estimado. Neste caso, considera-se que os fatores principais e as interações de duas variáveis são suficientes para descrever a superfície de resposta [200,201].

Construindo o gráfico dos efeitos versus a probabilidade normal, Figura 85, verifica-se que os pontos sugerem um comportamento linear. Este resultado indica que não há efeitos significativos nos dados de espessura dos filmes finos de TiO_2 e está de acordo com os comentários prévios.

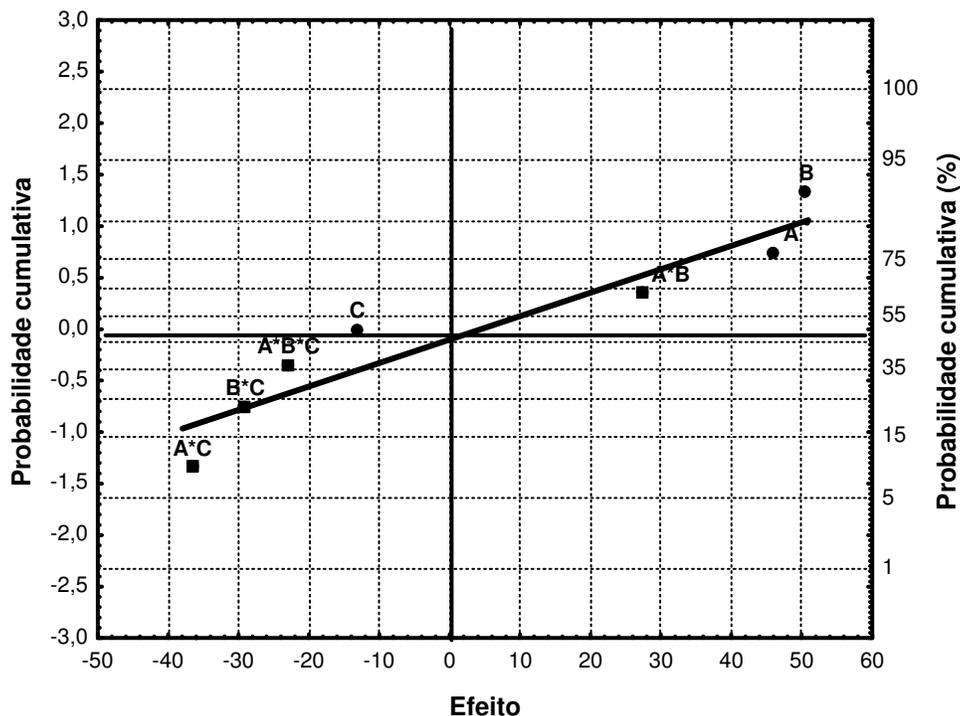


Figura 85. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis sobre a espessura dos filmes de TiO_2 . Efeitos principais (●) e efeitos de interação (■).

Apesar da não significância estatística das variáveis investigadas sobre a espessura dos filmes de TiO_2 , é importante ressaltar que os efeitos principais **A** e **B** se apresentam como os mais influentes. Os resultados permitem inferir que o aumento da concentração da solução do precursor $\text{Ti}(\text{Prop})_2(\text{Hex})_2$ de $0,29 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,51 \text{ mol L}^{-1}$ levou a um aumento na espessura dos filmes de TiO_2 . Efeito semelhante também foi observado quando o número de CDD aumentou de 3 para 6. O efeito negativo mais relevante que contribui para formação de um filme menos espesso é resultante da interação dos fatores **A*C**, igual a $-29,17$ (Tabela 8), sendo o ponto mais extremo-esquerdo a reta do gráfico da Figura 85. Este

último resultado, obtido no ensaio 6, mostra que ao aumentar a concentração da solução e a velocidade de puxamento, simultaneamente, levou a formação de um filme com espessura intermediária, 55,3 nm, indicando que o aumento da velocidade de puxamento contribui para menor aderência do precursor ao substrato.

Quando ajustamos a linha reta aos pontos experimentais no gráfico de probabilidade normal, devemos ser mais influenciados pelos dados no meio do gráfico do que pelos dados nos extremos. Nybergh [204] sugere fazer a reta entre 25% e 75% de probabilidade acumulada. No presente estudo utilizamos o intervalo de 20 a 80 %, visto que os resultados apresentados na Tabela 8 dos efeitos mostram que os efeitos não são significativos, podendo assim, serem todos ajustados a reta que cruza o zero da abscissa.

Os espectros Raman das oito amostras de filmes finos de TiO_2 (Tabela 3) são mostrados na Figura 86.

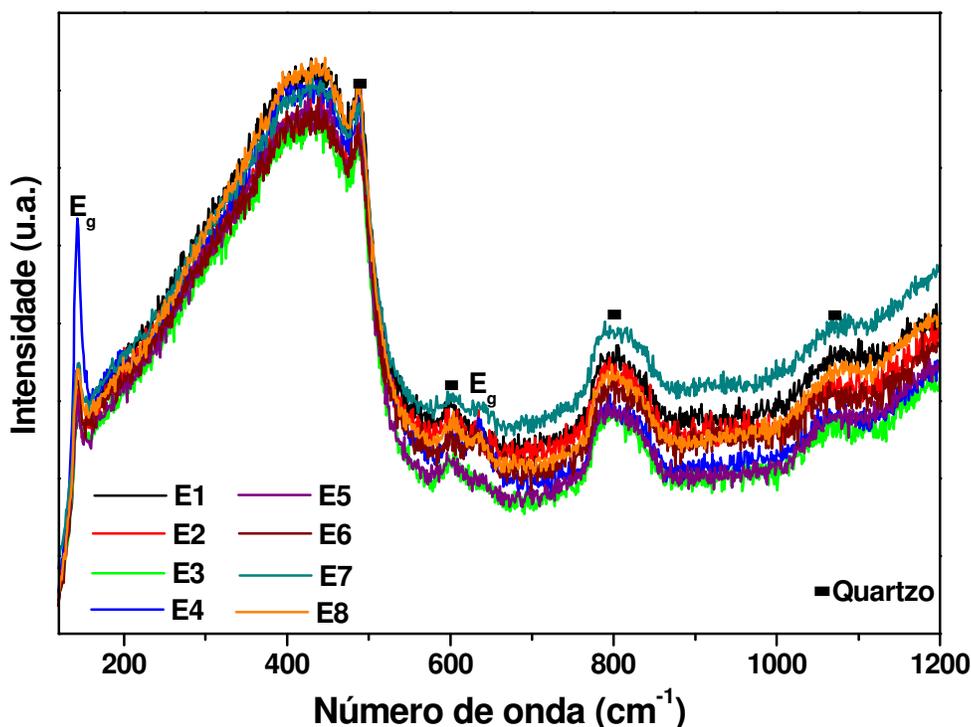


Figura 86. Espectros Raman dos filmes de TiO_2 (E1 a E8 refere-se aos ensaios realizados).

Os espectros Raman apresentam perfis idênticos, diferenciando-se apenas nas intensidades dos modos E_g nas posições 144 cm^{-1} e 634 cm^{-1} , atribuídos ao TiO_2^A . As demais bandas, assinaladas com sinal (*), são referentes ao SiO_2 do quartzo fundido usado como substrato (Figura 86). Um aspecto importante a ser destacado, sobre os espectros Raman dos filmes do óxido de titânio, é que as bandas referentes ao modo E_g não sofrem deslocamento em função da espessura dos filmes, indicando que os filmes apresentam-se semelhantes ao sólido estendido e não apresentam evidências de confinamento de fônons. Este resultado indica que em todos os filmes as unidades componentes de TiO_2 estão acima do raio de Bohr.

4.4.2. Filmes Finos Individuais de MoO_3

Os valores de espessura dos filmes finos de MoO_3 são mostrados na Figura 87.

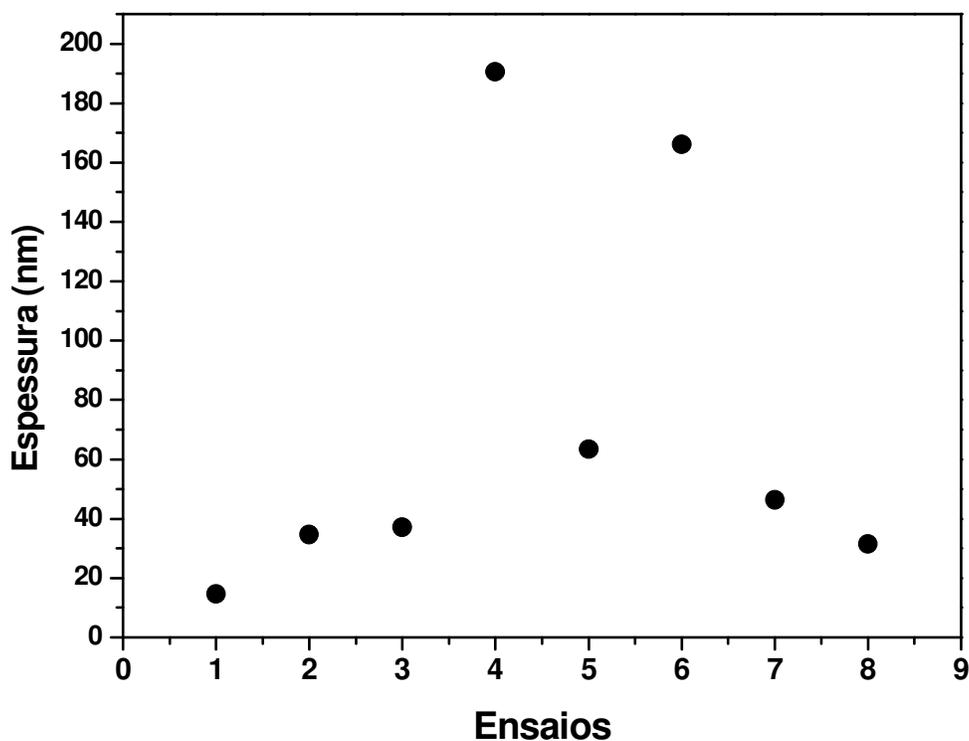


Figura 87. Valores de espessura determinados para os filmes de MoO_3 .

De uma forma geral os resultados de espessura dos filmes de MoO_3 apresentam-se semelhantes aos filmes de TiO_2 , mostrando que as variáveis influenciam de forma semelhante à espessura final dos filmes. O filme mais espesso de MoO_3 também foi obtido no ensaio 4, 190,6 nm (Figura 87). A principal diferença foi o alto valor de espessura obtido no ensaio 6, o qual não parece ser muito coerente com o planejamento, pois o mesmo indica que há sinergismo entre as variáveis **A** e **C** no maior nível o que não faz muito sentido físico. Para uma concentração do precursor mantida fixa e uma menor velocidade de deposição resultaria num filme mais espesso, pois esta condição favorece o contato das moléculas do precursor com a superfície do substrato, resultando numa maior adsorção, e não o contrário como foi observado. Porém esta dispersão não parece influenciar significativamente no resultado final do planejamento, apresentando-se como uma oscilação aleatória sem influência física no conjunto total dos dados.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados dos cálculos para os efeitos das variáveis de preparação sobre as espessuras dos filmes de MoO_3 além de outros parâmetros estatísticos.

Tabela 9. Estimativa dos efeitos nos dados de espessura dos filmes finos de MoO_3

Fator	Efeito	Erro padrão	$t_{v=8}$	p	LC -95%	LC +95%
Média/Interação	73,65	30,75	2,39	0,25	-317,07	464,37
A	66,55	61,50	1,08	0,47	-714,88	847,98
B	5,45	61,50	0,09	0,94	-775,98	786,88
C	6,30	61,50	0,10	0,93	-775,13	787,73
AB	2,70	61,50	0,04	0,97	-778,73	784,13
AC	-22,65	61,50	-0,37	0,77	-804,08	758,78
BC	-81,35	61,50	-1,32	0,41	-862,78	700,08
ABC	-61,50	-	-	-	-	-

*LC: Limite de Confiança.

Ao analisar os resultados do planejamento fatorial da preparação dos filmes de MoO_3 chega-se as mesmas conclusões para os filmes de TiO_2 . Os valores do

teste t são menores que o tabelado a 95% de confiança, os valores de p são maiores que 5% e os limites de confiança incluem o zero, evidenciando a não significância dos efeitos na preparação dos filmes finos de MoO_3 . Isto é confirmado ao analisar o gráfico dos efeitos versus a probabilidade normal, Figura 88. Verifica-se que os pontos sugerem um comportamento linear em torno do zero, indicando que não há efeitos significativos nos dados de espessura dos filmes finos de MoO_3 .

Apesar da não significância das variáveis na espessura dos filmes de MoO_3 , o gráfico da Figura 88 revela que na preparação destes filmes os efeitos mais significativos são os indicados pelos pontos mais extremos a reta, neste caso, **A** e **B*C**. Os mesmos representam a concentração da solução do precursor $\text{Mo}(\text{Hex})_6$ e a interação entre CDD e a velocidade de puxamento, respectivamente, sendo **A** um efeito que contribuiu para uma maior espessura dos filmes, enquanto o efeito de interação **B*C** contribui para formação de filmes menos espessos.

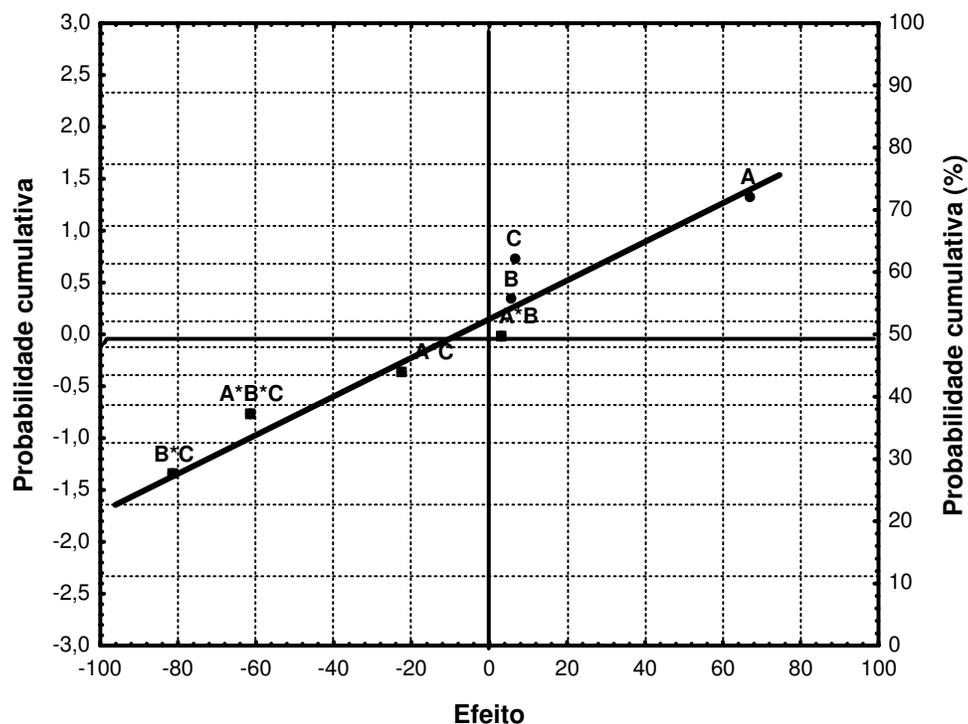


Figura 88. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis sobre a espessura dos filmes de MoO_3 . Efeitos principais (●) e efeitos de interação (■).

Na Figura 89 são mostrados os espectros Raman do conjunto dos oito filmes de MoO_3 . As bandas observadas e indicadas nos espectros são características da fase $\alpha\text{-MoO}_3$, como observado anteriormente para o sistema de nanopartículas PVG/5 MoO_3 . Os espectros dos filmes obtidos nos ensaios E4, maior espessura, e E8, espessura intermediária, são os mais bem definidos, indicando alta cristalinidade. Entretanto os filmes obtidos nos ensaios E1 e E5, que estão entre os menos espessos, apresentaram-se menos definidos, indicando baixa cristalinidade, ou seja, apresentam perfil Raman característico de filmes amorfos [205].

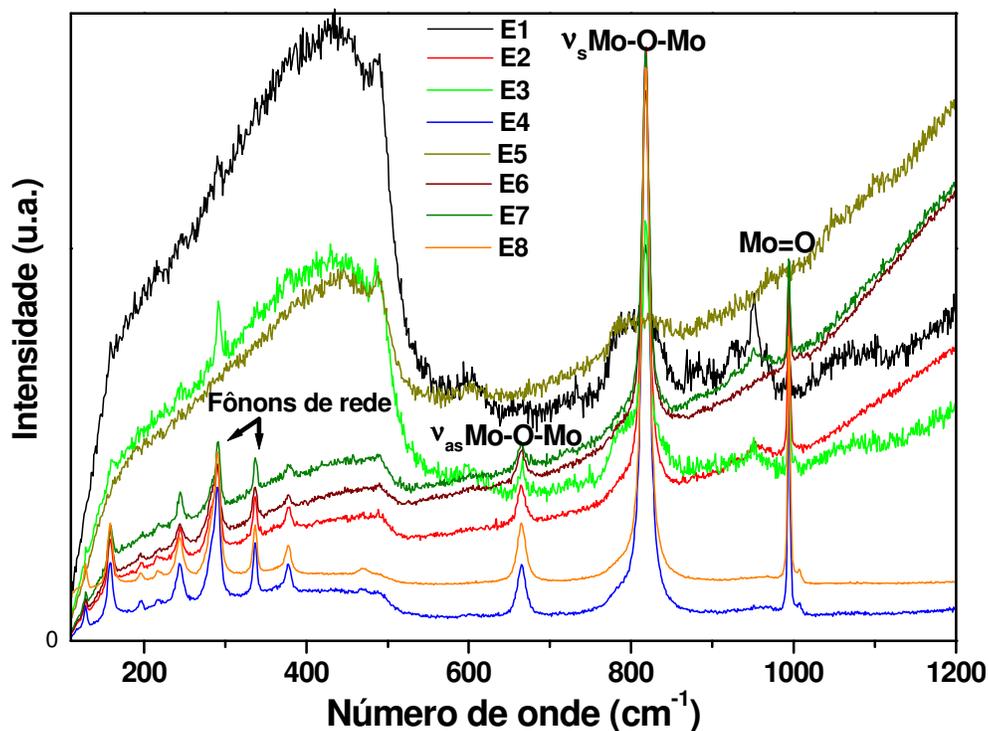


Figura 89. Espectros Raman dos filmes de MoO_3 (E1 a E8 refere-se aos ensaios realizados).

Há uma diferença topológica relevante entre filmes cristalinos e filmes amorfos: no primeiro caso uma contínua conexão da ligação simples Mo-O é estabelecida, enquanto no último caso a contribuição mais forte das ligações terminais sugere uma estrutura não-compacta, sempre contendo vazios no nível

nanométrico [205,206]. Esta informação permite inferir que os filmes de MoO_3 mais espessos são os que apresentam maior cristalinidade (Figura 89).

Nenhuma evidência de efeito de tamanho foi observado no sinal Raman dos filmes de MoO_3 , indicando que os mesmos apresentam perfil idêntico ao sólido estendido. A mudança do perfil espectral está associada a diferenças de espessura sugerindo que a metodologia de CDD comporta-se de forma semelhante à metodologia de CID empregada na preparação de nanopartículas caroço-casca. Desta forma, julga-se possível analisar os resultados dos dois próximos tópicos, referentes à preparação de filmes finos bicomponentes, seguindo a mesma perspectiva dos sistemas de NCC.

4.4.3. Filmes Finos Alternados de $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$

Para síntese dos filmes alternados foram escolhidos os ensaios que proporcionaram valores de espessura menores, maiores e intermediários, buscando-se informações sobre as situações extremas dentre as oito amostras para cada tipo de filme. A nomenclatura adotada para representação dos filmes alternados mostra a letra “E”, referente a ensaio, seguida de um número, referente ao número do ensaio escolhido no planejamento fatorial a ser realizado.

A presença dos dois óxidos foi confirmada por espectroscopia Raman, como pode ser observado na Figura 90. A intensidade das bandas Raman atribuídas ao MoO_3 é mais pronunciada para a amostra $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E4})$, na qual a camada de MoO_3 é mais espessa. No espectro da mesma amostra ainda é possível observar os sinais Raman do TiO_2^{A} , modos E_g , indicando que a espessura da camada de MoO_3 não é suficiente para suprimir estes sinais (Figura 90). Entretanto, para as amostras $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E1})$ e $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E6})$, espectros de cor preto e azul, respectivamente, as bandas do TiO_2^{A} são mais intensas, enquanto as bandas do MoO_3 são menos intensas o que está de acordo com a formação de uma camada mais fina deste último óxido.

Um aspecto importante a se destacar é a posição fixa do modo E_g do TiO_2^{A} em 144 cm^{-1} . Resultado este coerente, pois o ensaio 4 foi mantido fixo na

preparação da camada de óxido de titânio. Este mesmo comportamento foi observado nas amostras de NCC com caroço fixo de TiO_2 e casca variável de MoO_3 , mostrando que a metodologia de CDD comporta-se de forma semelhante à metodologia de CID, permitindo assim, controlar a espessura das camadas depositadas.

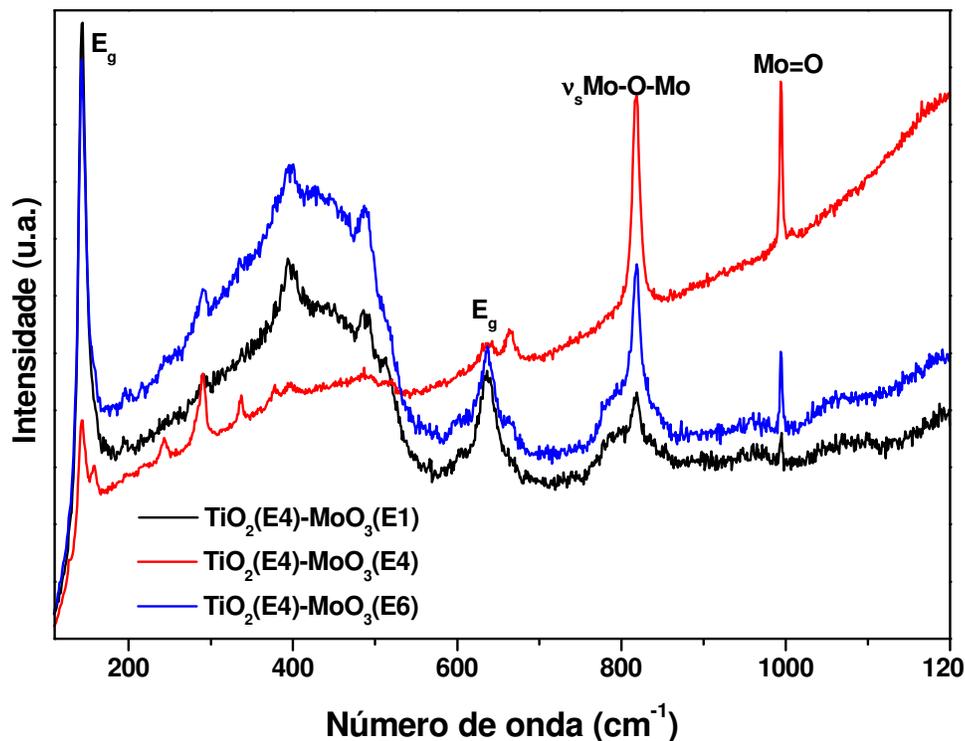


Figura 90. Espectros Raman dos filmes alternados de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ (E1, E4 e E6 são referentes aos ensaios realizados).

A análise dos espectros Raman da Figura 90 fornece fortes indícios da formação de filmes bicamadas, sendo a primeira composta de TiO_2 e a segunda composta de MoO_3 . Para um melhor entendimento do presente sistema foram feitas medidas de AFM (Figura 91) da amostra $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E4})$. Observa-se na imagem 2D (Figura 91 (a)) de AFM uma distribuição de grãos e uma camada levemente branca por toda superfície, os quais podem fazer parte da camada superior de MoO_3 do filme. Os grãos apresentam diâmetros na escala nanométrica, com uma distribuição variando entre 39-157 nm, sendo visualizados como as regiões mais altas do filme na imagem 3D (Figura 91 (b)).

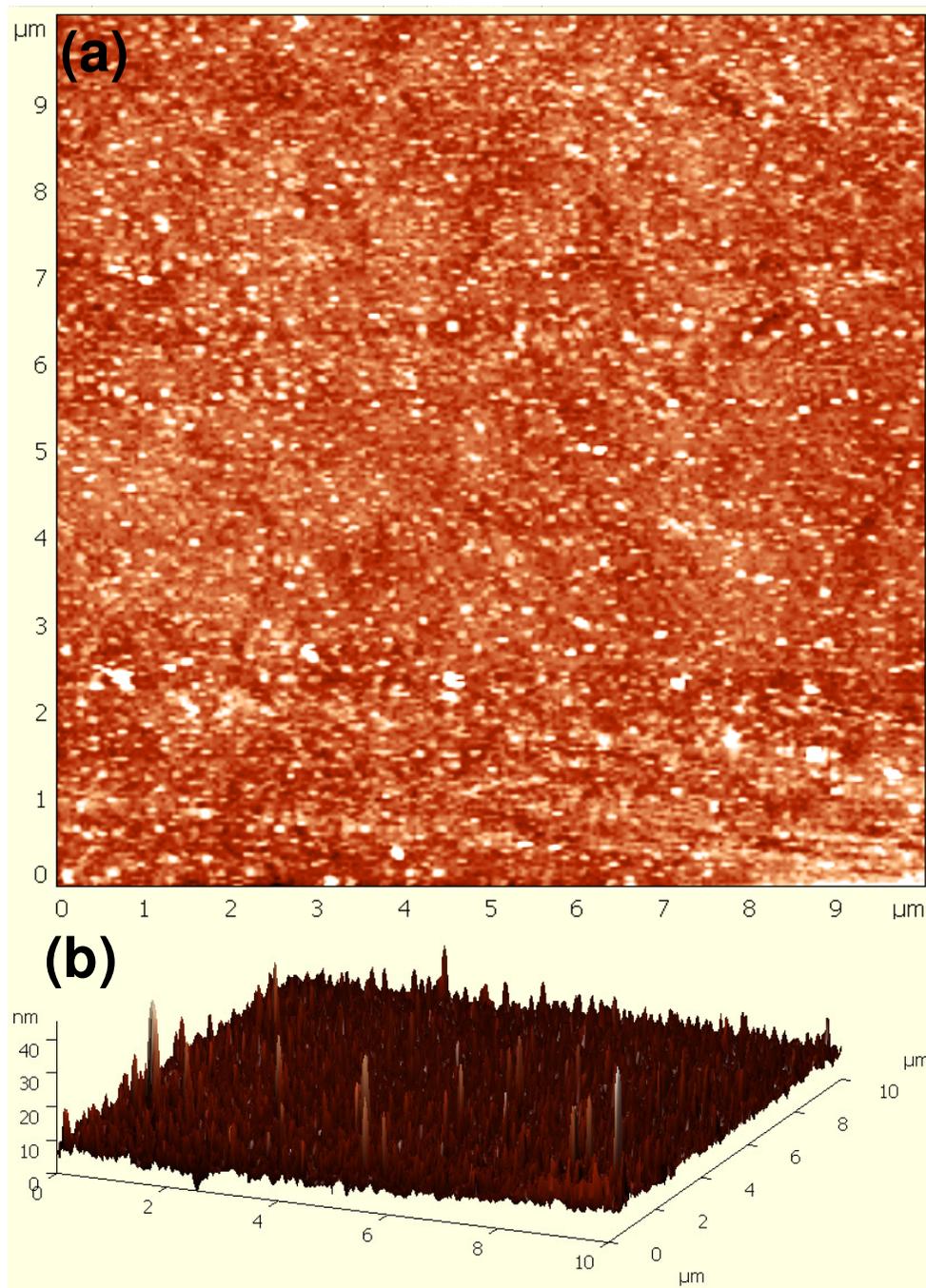


Figura 91. Imagens de AFM (a) 2D e (b) 3D da amostra $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E4})$.

A imagem 3D mostra que há certa rugosidade na superfície do filme. Esta irregularidade pode ter origem na primeira camada de TiO_2 depositada, a qual pode ter contribuído para formação de regiões onduladas sugerindo um maior acúmulo do material que compõe a camada superior em algumas regiões da

amostra. Estes resultados sugerem que a formação do filme alternado ocorre via crescimento *layer-by-layer*, no qual ocorre formação de camadas alternadas [74]. É um tipo de crescimento no qual os átomos do material depositado são fortemente atraídos pelos átomos do substrato ou do componente da primeira camada, contribuindo para formação de uma camada contínua sobre a camada do componente inferior. A amostra $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E4})$ também foi analisada por CRM (Figura 92), a qual pode ser interpretada de forma idêntica a imagem de AFM (Figura 91).

Os três pontos indicados na imagem da Figura 92 (a) foram analisados por espectroscopia Raman confocal, sendo o resultado apresentado como espectros na Figura 92 (b). O P1 corresponde à região mais alta do filme. No espectro correspondente a esta região (Figura 92 (b)) as bandas características do MoO_3 são mais intensas do que as bandas atribuídas ao TiO_2^{A} . Este resultado indica que os grãos são regiões formadas exclusivamente por MoO_3 . A pouca presença de TiO_2^{A} é devido o mesmo ser o componente da camada inferior, porém o *laser* penetra o suficiente para detectá-lo. O ponto P2 é uma baixa região do filme, na qual é possível detectar uma maior presença de TiO_2^{A} . Observa-se no espectro P2 (Figura 92 (b)) uma diminuição de intensidade das bandas características do MoO_3 e um aumento de intensidade da banda em 144 cm^{-1} do TiO_2^{A} . Resultado semelhante foi obtido ao analisar a região P3, intermediária entre P1 e P2. O espectro desta região também indica a presença dos dois óxidos componentes do filme, porém as bandas do MoO_3 são bem menos intensas em relação as do espectro P1 (Figura 92 (b)). Estes resultados mostram que as regiões mais internas do filme são mais ricas em TiO_2 , enquanto as regiões mais altas são mais ricas em MoO_3 , resultado coerente com o previsto para composição do filme. Assim, à medida que o *laser* penetra na amostra as bandas atribuídas ao MoO_3 , componente da camada superior do filme, diminuem de intensidade enquanto a banda em 144 cm^{-1} atribuída ao TiO_2^{A} , componente da camada inferior, torna-se mais intensa. Os resultados obtidos a partir de medidas de CRM fornecem fortes indícios de formação de filme fino bicamada entre os dois componentes, com um ordenamento: Substrato/Camada interna de TiO_2 /Camada superior de MoO_3 .

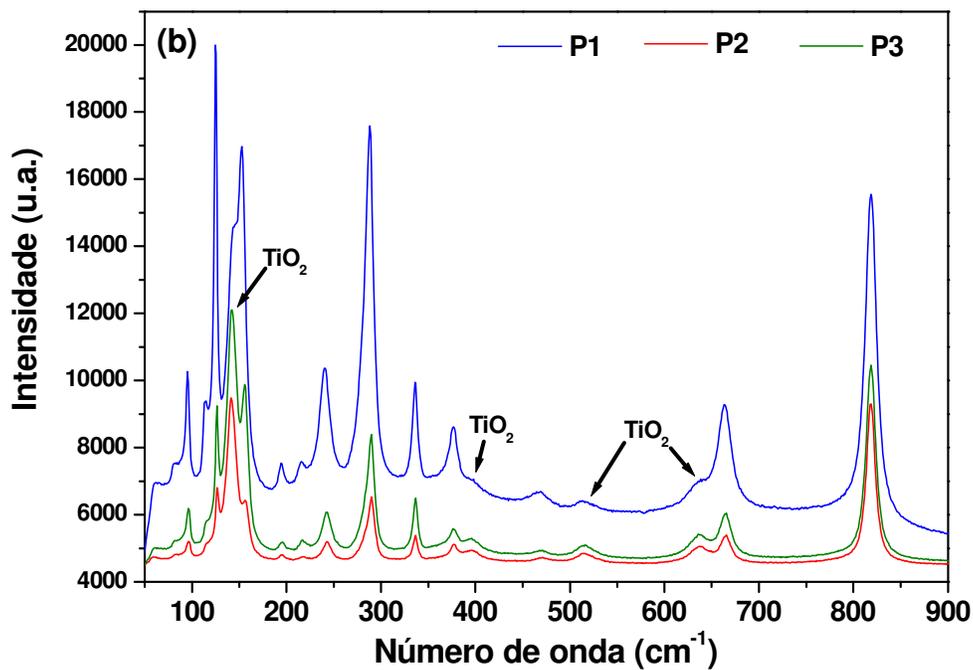
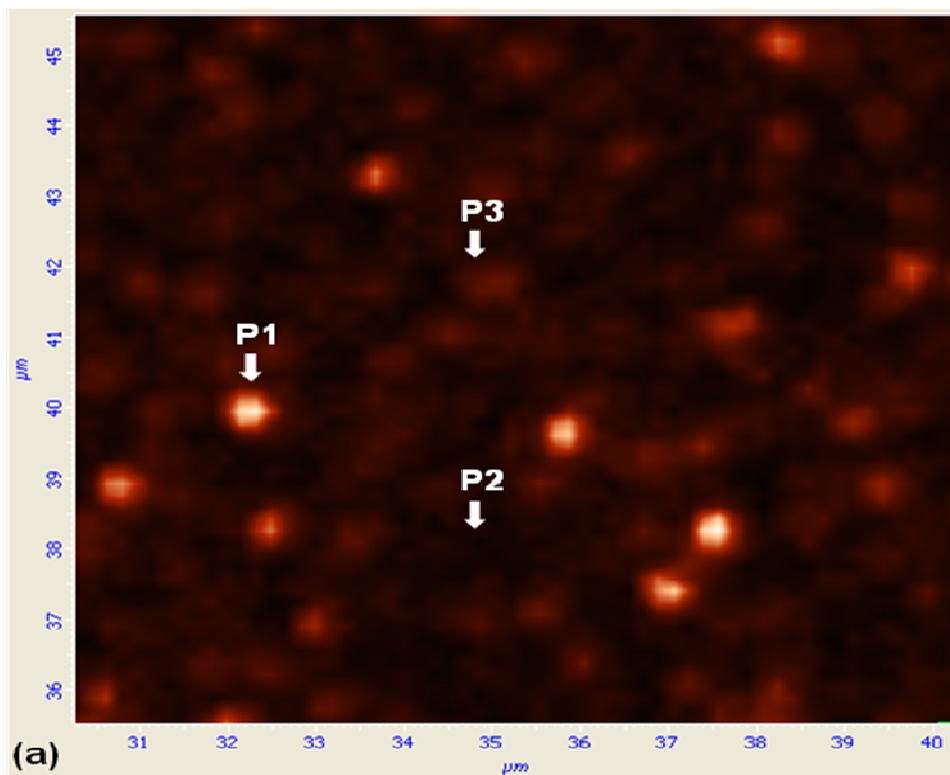


Figura 92. (a) Imagem de CRM e (b) espectros Raman da amostra $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E4})$. Os três espectros correspondem aos pontos P1, P2 e P3 indicados na imagem.

Este resultado indica que é possível depositar uma camada de um óxido sobre o outro, formando um filme alternado, como já foi reportado em outros trabalhos para nanopartículas caroço-casca [71,84]. Os resultados de CRM mostram que mesmo numa estrutura do tipo bicamada o *laser* penetra o suficiente para detectar o componente da camada inferior, porém com menos intensidade. Este resultado corrobora com o observado neste trabalho para as NCC, pois mesmo com o aumento da espessura do componente da casca também foi possível identificar o componente do caroço, sendo que os FFA são mais espessos que as NCC.

O pequeno *lattice mismatch* entre os parâmetros de cela unitária a, c do α - MoO_3 e o parâmetro a do TiO_2^A (4,7 % e 2,3 %, respectivamente), contribui para uma boa compatibilidade das redes cristalinas e crescimento de um óxido sobre o outro [71], como ilustrado na Figura 93 e reportado anteriormente para os sistemas de NCC.



Figura 93. Modelo da formação de filmes finos bicamadas de diferentes óxidos. A primeira camada (em azul) representa a deposição do primeiro óxido e a segunda camada (em vermelho) representa a deposição do segundo óxido.

Foi preparada uma amostra de filme fino seguindo a mesma metodologia da preparação da amostra $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E4})$, porém usando soluções dos precursores na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ cada. O objetivo foi preparar uma amostra seguindo a mesma metodologia adotada para os filmes finos, mas que apresentasse espessura suficiente para ser visualizada por microscopia eletrônica de varredura. A análise da região de fratura da amostra por SEM/EDS confirmou a formação de FFA bicamada (Figura 94). Os mapeamentos realizados em

diferentes regiões da amostra (Figura 94 (c) e (d)) mostraram uma maior concentração de TiO_2 na primeira camada, com espessura de aproximadamente 500 nm.

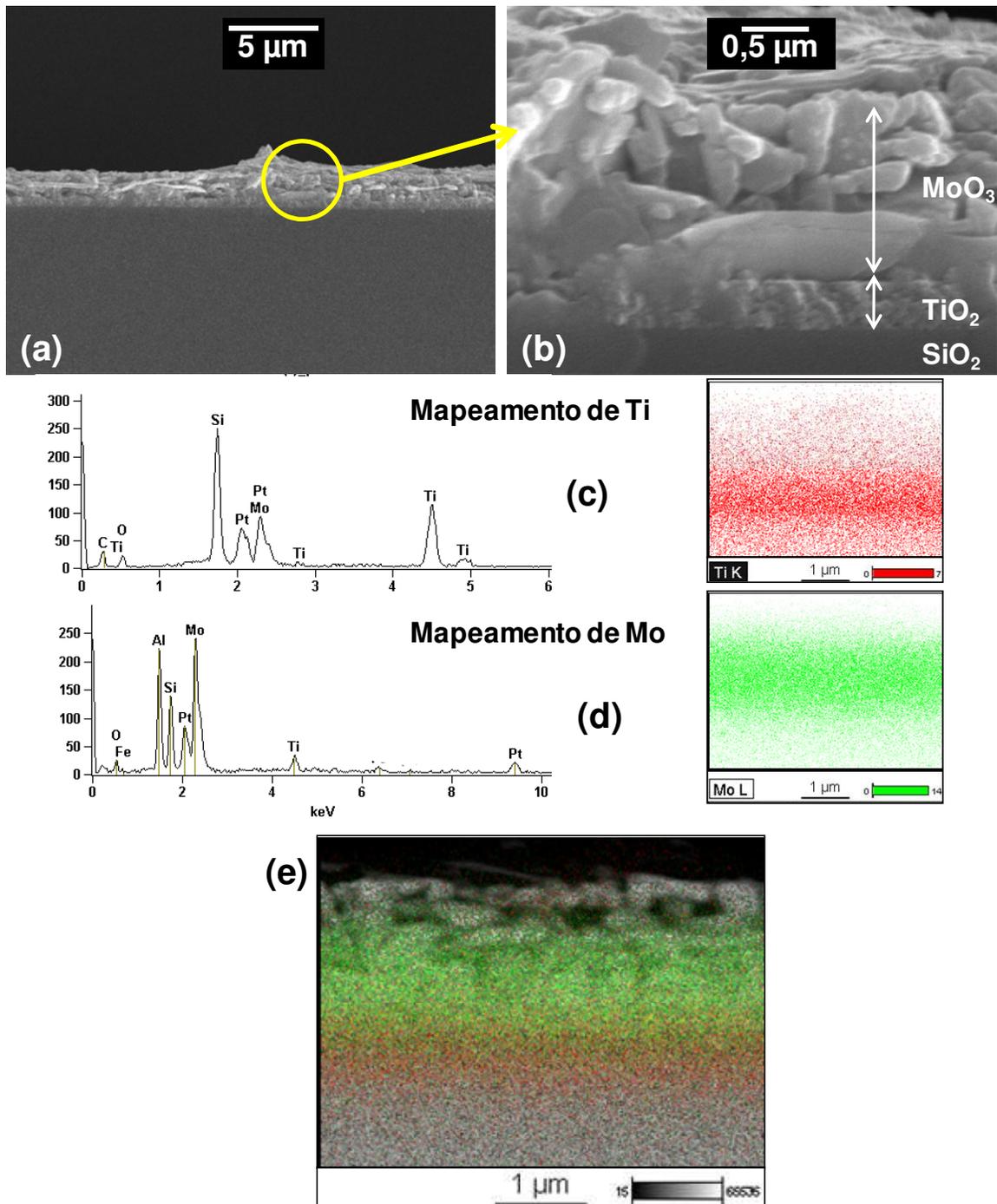


Figura 94. (a) e (b): Imagens de SEM. (c), (d) e (e): Análise EDS do filme $\text{TiO}_2(\text{E4})\text{-MoO}_3(\text{E4})$.

A camada superior é mais rica em MoO_3 e apresenta espessura aproximadamente três vezes maior que a camada inferior (Figura 94 (b)). Observa-se na imagem que o MoO_3 cresce na forma de placas (Figura 94) característico da fase $\alpha\text{-MoO}_3$ com estrutura ortorrômbica [82]. Na imagem da Figura 94 (b) observa-se uma elevação da camada de MoO_3 no fundo, o que resultado da penetração do feixe de elétrons e detecção de algum grão na camada superior do filme. A imagem não apresenta resolução suficiente para discriminar a interface $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, porém os dados de espectroscopia Raman e HRTEM para os sistemas de nanopartículas mostraram a possibilidade de formação de estrutura caroço-casca entre os dois óxidos. Além disso, tanto a metodologia de CID quanto a metodologia de CDD permitem que o crescimento das estruturas ocorra por deposição de camada sobre camada a partir da execução de cada ciclo. Ou seja, as metodologias permitem um crescimento controlado das estruturas a partir do ancoramento dos precursores e formação da camada de um óxido sobre o outro de forma ordenada.

Ao variarmos a ordem de deposição dos óxidos, obtendo um filme com camada inferior formada por MoO_3 e a camada superior formada por TiO_2 , os resultados de espectroscopia Raman sugerem formação de estrutura do tipo bicamada (Figura 95). A deposição de camadas de TiO_2 de diferentes espessuras sobre a camada de MoO_3 quase suprime o sinal Raman do MoO_3 . Observa-se que, mesmo para uma camada mais fina de TiO_2 , amostra $\text{MoO}_3(\text{E4})\text{-TiO}_2(\text{E1})$, as bandas em 820 e 996 cm^{-1} , atribuídas ao MoO_3 , apresentam-se pouco intensas. A banda em 996 cm^{-1} atribuída a ligação $\text{Mo}=\text{O}$, ligações de superfície, sofre efeito de massa com a deposição de uma camada de TiO_2 . Este efeito também foi observado para o sistema de $\text{NCC PVG}/5\text{MoO}_3\text{-x.TiO}_2$, já discutidos anteriormente e recentemente publicado [84]. É possível observar a presença das bandas atribuídas aos modos E_g do TiO_2^A , sendo estas mais intensas nas amostras em que as camadas de TiO_2 foram obtidas nos ensaios 4 e 8, camadas mais espessas (Figura 95). As bandas alargadas em torno de 803 e 970 cm^{-1} são características do SiO_2 (Figura 95), visto que o substrato usado para deposição dos filmes são de quartzo fundido.

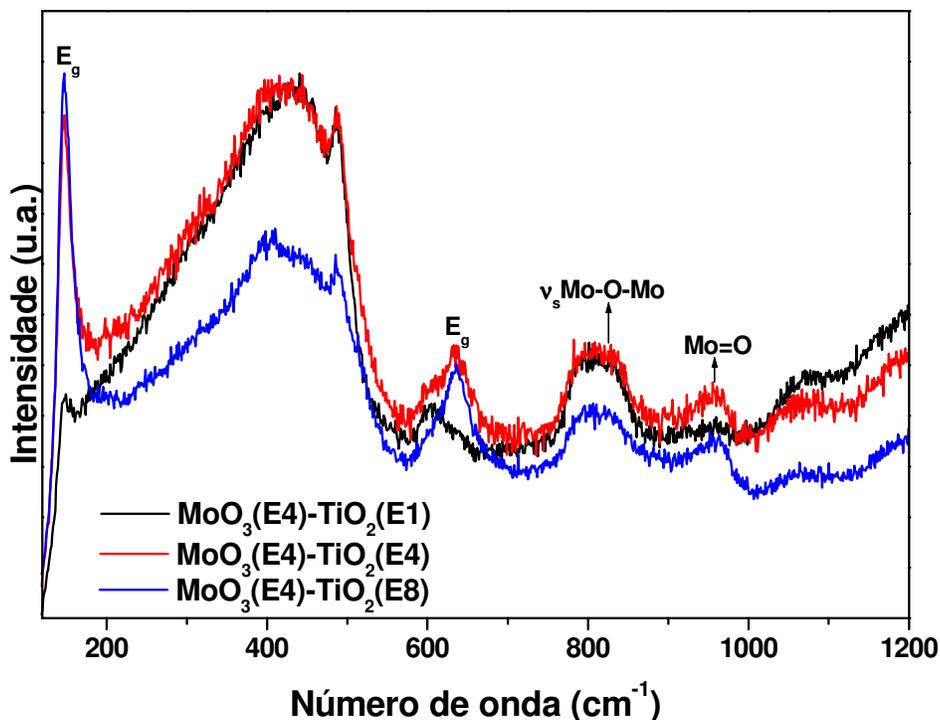


Figura 95. Espectros Raman dos filmes alternados de MoO₃-TiO₂ (E1, E4 e E8 são referentes aos ensaios realizados).

A partir da discussão dos espectros da Figura 95 é possível inferir que há coerência entre os resultados e a formação de uma estrutura alternada entre os óxidos. Os sistemas de filmes finos alternados apresentam comportamento semelhante ao observado para as nanopartículas caroço-casca frente à espectroscopia Raman no que diz respeito à identificação dos componentes. Outra coerência, com o observado para os sistemas de NCC, foi à variação do sinal Raman em função da espessura do filme fino, similarmente ao observado ao variar o número de ciclos do componente da casca nos sistemas de NCC. Estes resultados fornecem fortes indícios de que há formação de camadas alternadas dos componentes e não a ocorrência de reação de estado sólido entre os componentes da heteroestrutura.

5. CONCLUSÕES

O ganho de massa cumulativo linear em função do número de ciclos de impregnação-decomposição está associado ao aumento do tamanho das nanopartículas de TiO_2 , MoO_3 e WO_3 impregnadas no vidro poroso Vycor (PVG). O mesmo comportamento foi observado para os sistemas de nanopartículas caroço-casca, indicando a formação de partículas com caroços de diâmetros variáveis e cascas de diferentes espessuras.

As partículas sintetizadas estão no regime de tamanho nanométrico e abaixo do raio de Bohr, exibindo efeito quântico por tamanho como observado por DRS e espectroscopia Raman.

A descrição do efeito de confinamento quântico se mostrou viável através do Modelo da Aproximação da Massa Efetiva e do Modelo de Confinamento de Fônons. A aplicação dos modelos possibilitou a determinação do raio das nanopartículas de TiO_2 a partir de dados espectroscópicos como Raman e DRS, constituindo importante metodologia de caracterização de tamanho de partícula.

As principais bandas Raman dos três óxidos estudados mostrou-se sensível a variação do número de ciclos de impregnação-decomposição do componente do caroço e do componente da casca. A partir desta análise pode-se inferir sobre a formação de heteroestrutura caroço-casca nas combinações $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ e TiO_2/WO_3 .

As curvas nos gráficos de DRS variaram em função do diâmetro do caroço e da espessura da casca, o que permitiu estimar os valores de E_g^* e associá-los a formação de uma heterojunção entre os óxidos componentes das nanopartículas caroço-casca, visto que, estes dados de energia foram diferentes dos sistemas individuais.

A dificuldade em visualizar a estrutura caroço-casca por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para os sistemas estudados pode ser atribuída ao baixo regime de tamanho do caroço e da casca, bem como a combinação de rede favorável entre os óxidos, dificultando a observação de contrastes.

Os dados de espectroscopia Raman dos filmes finos não mostraram evidências de efeito de confinamento quântico por tamanho como observado para os sistemas de nanopartículas. Resultado este coerente com a espessura dos filmes finos, os quais mostraram que os mesmos apresentam dimensões acima do raio de Bohr. Uma análise mais detalhada dos dados de espectroscopia Raman permitiu verificar que os filmes finos alternados são formados por uma estrutura bicamada entre os dois óxidos componentes.

Apesar da maior dimensão dos filmes finos alternados em comparação com as nanopartículas caroço-casca, as quais se encontram no regime de tamanho nanométrico, também foi possível identificar por espectroscopia Raman a presença dos dois óxidos mostrando que a camada do componente superior não suprime o sinal Raman do componente inferior. Este resultado valida o observado para os sistemas de nanopartículas caroço-casca, mostrando que o componente da casca não possui espessura para suprimir o sinal Raman do componente do caroço.

O método de decomposição de precursores metalorgânicos aliado aos procedimentos de ciclos de impregnação-decomposição e ciclos de deposição-decomposição permitiu obter nanopartículas caroço-casca e filmes finos alternados, respectivamente, demonstrando a viabilidade na construção de sistemas multicomponentes hierarquicamente organizados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Poole Jr., C. P., Owens, F. J. **Introduction to Nanotechnology**. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [2] Williams, D. B., Carter, C. B. **Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science**. New York: Springer, 1996.
- [3] Yang, P. **The Chemistry of Nanostructured Materials**. Hackensack: World Scientific, 2003.
- [4] Shen, G., Chen, D., Lee, C. J. Hierarchical saw-like ZnO nanobelt/ZnS nanowire heterostructures induced by polar surfaces. **J. Phys. Chem. B**, 110, 15689-15693, 2006.
- [5] Bard, A. J. **Integrated chemical systems – A chemical approach to nanotechnology**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [6] Yu, T., Zeng, J., Lim, B., Xia, Y. Aqueous-phase synthesis of Pt/CeO₂ hybrid nanostructures and their catalytic properties. **Adv. Mater.**, 22, 5188-5192, 2010.
- [7] Fu, P., Zhang, P. Enhanced photoelectrochemical properties and photocatalytic activity of porous TiO₂ films with highly dispersed small Au nanoparticles. **Thin Solid Films**, 519, 3480-3486, 2011.
- [8] Vaidya, S., Patra, A., Ganguli, A. K. Core-shell nanostructures and nanocomposites of Ag@TiO₂: effect of capping agent and shell thickness on the optical properties. **J. Nanopart. Res.**, 12, 1033-1044, 2010.
- [9] Rothschild, A., Tuller, H. L. Gas Sensors: New materials and processing approaches. **J. Electroceram**, 17, 1005-1012, 2006.
- [10] Jeun, J-H., Hong, S-H. CuO-loaded nano-porous SnO₂ films fabricated by anodic oxidation and RIE process and their gas sensing properties. **Sens. Actuators B**, 151, 1-7, 2010.
- [11] Hung, N. L., Kim, H., Hong, S-K., Kim, D. Enhancement of CO gas sensing properties in ZnO thin films deposited on self-assembled Au nanodots. **Sens. Actuators B**, 151, 127-132, 2010.
- [12] Gong, J-L., Liang, Y., Huang, Y., Chen, J-W., Jiang, J-H., Shen, G-H., Yu, R-Q. Ag/SiO₂ core-shell nanoparticle-based surface-enhanced Raman probes for immunoassay of cancer marker using silica-coated magnetic nanoparticles as separation tools. **Biosens. Bioelectron.**, 22, 1501-1507, 2007.
- [13] Israr, M. Q., Sadaf, J. R., Asif, M. H., Nur, O., Willander, M., Danielsson, B. Potentiometric cholesterol biosensor based on ZnO nanorods chemically grown on Ag wire. **Thin Solid Films**, 519, 1106-1109, 2010.
- [14] Ji, L., Huang, L., Liu, Y., Xie, Y., Liu, F., Liu, A., Shi, W. Optical and electrical properties of zinc oxide/indium/zinc oxide multilayer structures. **Thin Solid Films**, 519, 3789-3791, 2011.
- [15] Gong, L., Lu, J., Ye, Z. Conductive Ga doped ZnO/Cu/Ga doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering at room temperature for flexible electronics. **Thin Solid Films**, 519, 3870-3874, 2011.
- [16] Wang, X., Liu, G., Wang, L., Pan, J., Lu, G. Q., Cheng, H-M. TiO₂ films with oriented anatase {001} facets and their photoelectrochemical behavior as

- CdS nanoparticle sensitized photoanodes. **J. Mater. Chem.**, 21, 869-873, 2011.
- [17] Pang, Y., Chen, Q., Shen, X., Tang, L., Qian, H. Size-controlled Ag nanoparticle modified WO₃ composite films for adjustment of electrochromic properties. **Thin Solid Films**, 518, 1920-1924, 2010.
- [18] Carja, J., Nakajima, A., Dranca, C., Okada, K. Nanoparticles of nickel oxide: growth and organization on zinc-substituted anionic clay matrix by one-pot rout at room temperature. **J. Nanopart. Res.**, 12, 3049-3056, 2010.
- [19] Burrige, K., Johnston, J., Borramann, T. Silver nanoparticle-clay composites. **J. Mater. Chem.**, 21, 734-742, 2011.
- [20] Gimenez, I. F., Alves, O. L. Properties of [Pd₂X₂(dppm)₂] (X = Cl, SnCl₃, dppm = Bis(diphenylphosphino)methane) complexes on porous vycor glass. **J. Braz. Chem. Soc.**, 15, 640-645, 2004.
- [21] Cangussu D., Nunes W. C., Corrêa, H. L. S., Macedo, W. A. A., Knobel, M., Alves, O. L., Souza Filho, A. G., Mazali, I. O. γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in porous Vycor glass: a magnetically diluted integrated system. **J. Appl. Phys.**, 105, 013901-013907, 2009.
- [22] Escamilla-Perea, L., Nava, R., Pawelec, B., Rosamaninho, M. G., Peza-Ledesma, C. L., Fierro, J. L. G. SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO₂: Structural characteristics and CO oxidation activity. **Appl. Catal. A: Gen.**, 381, 42-53, 2010.
- [23] Shmelzer, J., Moller, J., Slezov, V. V. Ostwald ripening in porous materials: The case of arbitrary pore size distributions. **J. Phys. Chem. Solids**, 56, 1013-1022, 1995.
- [24] Moller, J., Jacob, K. I., Shmelzer, J. Ostwald ripening in porous viscoelastic materials. **J. Phys. Chem. Solids**, 59, 1097-1103, 1998.
- [25] Theodore, L., Kunz, R. G. **Nanotechnology. Environmental implications and solutions**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [26] Zhang, G. K., Ding, X. M., He, F. S., Yu, X. Y., Zhou, J., Hu, Y. J., Xie, J. W. Low-temperature synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ pillared montmorillonite. **Langmuir**, 24, 1026-1030, 2008.
- [27] Gutierrez, O. Y., Perez, F., Fuentes, G. A., Bokhimi, X., Klimova, T. Deep HDS over NiMo/Zr-SBA-15 catalysts with varying MoO₃ loading. **Catal. Today**, 130, 292-301, 2008.
- [28] Yamashita, H., Ichihashi, Y., Harada, M., Stewart, G., Fox, M. A., Anpo, M. Photocatalytic degradation of 1-octanol on anchored titanium oxide and on TiO₂ powders catalysts. **J. Catal.**, 158, 97-101, 1996.
- [29] Zhang, J., Ayusawa, T., Minagawa, M., Kinugawa, K., Yamashita, H., Matsuoka, M., Anpo, M. Investigations of TiO₂ photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system. **J. Catal.**, 198, 1-8, 2001.
- [30] Corning Incorporated Lighting and Materials. Especificação do Vycor Brand Porous Glass 7930. New York: 2001.
- [31] Elmer, T. H. Sintering of porous glass. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 62, 513-516, 1983.
- [32] Low, M. J. D., Ramasubramanian, N. The dehydration of porous glass. **J. Phys. Chem.**, 71, 730-737, 1967.

- [33] Minassian-Saraga, L. T. Thin films including layers: terminology in relation to their preparation and characterization. **Pure Appl. Chem.**, 66, 1667-1738, 1994.
- [34] Maissel, L. **Application of sputtering to deposition of films, Handbook of thin film technology**. New York: McGraw Hill Book Co, 1970.
- [35] Pulker, H. K. **Coatings on Glass**. Amsterdam: Elsevier Sci. Pub., 1984.
- [36] Hodes, G. When small is different: Some recent advances in concepts and applications of nanoscale phenomena. **Adv. Mater.**, 19, 639-655, 2007.
- [37] Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.**, 95, 69-96, 1995.
- [38] Vucinic-Vasic, M., Kremenovic, A., Nikolic, A. S., Colombar, P., Mazzerolles, L., Kahlenberg, V., Antic, B. Core and shell structure of ytterbium sesquioxide nanoparticles. **J. Alloys Compd.**, 502, 107-111, 2010.
- [39] Cannas, C., Musinu, A., Ardu, A., Orrú, F., Peddis, D., Casu, M., Sanna, R., Angius, F., Diaz, G., Piccaluga, G. CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/SiO₂ core/shell nanoparticles: Magnetic and spectroscopic study. **Chem. Mater.**, 22, 3353-3361, 2010.
- [40] Nalwa, H. S. **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. American Scientific Publisher, Stevenson Ranch CA, 2003, in press.
- [41] Talapin, D. V., Yu, H., Shevchenko, E. V., Lobo, A., Murray, C. B. Synthesis of colloidal PbSe/PbS core-shell nanowires and PbS/Au nanowire-nanocrystal heterostructures. **J. Phys. Chem. C**, 111, 14049-14054, 2007.
- [42] Peng, X., Tang, F., Logan, P. Band structure of Si/Ge core-shell nanowires along the [110] direction modulated by external uniaxial strain. **J. Phys.: Condes. Matter.**, 23, 115502, 2011.
- [43] Morriss, R. H., Collins L. F. Optical properties of multilayer colloids. **J. Chem. Phys.**, 41, 3357-3363, 1964.
- [44] Mekis, I., Talapin, D. V., Kornowski, A., Haase, M., Weller, H. One-pot synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via organometallic and "greener" chemical approaches. **J. Phys. Chem. B**, 107, 7454-7462, 2003.
- [45] Zhong, C. J., Maye, M. M. Core-Shell Assembled Nanoparticles as Catalysts. **Adv. Mater.**, 13, 1507-1511, 2001.
- [46] Sun, Y., Guo, G., Yang, B., Zhou, X., Liu, Y., Zhao, G. One-step fabrication of Fe₂O₃/Ag core-shell composite nanoparticles at low temperature. **J. Non-Cryst. Solids**, 357, 1085-1089, 2011.
- [47] Ohno, T., Numakura, K., Itoh, H., Suzuki, H., Matsuda, T. Control of the quantum size effect of TiO₂-SiO₂ hybrid particles. **J. Mater. Lett.**, 63, 1737-1739, 2009.
- [48] Kar, S., Singh, V. Structural investigations of oxidative behavior on nanocrystalline nickel. **J. Alloys Compd.**, 509, 3582-3586, 2011.
- [49] Hauch, A., Georg, A., Krasovec, U. O., Orel, B. Preparation and characterisation of nano-structured WO₃-TiO₂ layers for photoelectrochromic devices. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 36, 45-52, 2005.
- [50] Hsu, C. S., Lin, C. K., Chan, C. C., Chang, C. C., Tsay, C. Y. Preparation and characterization of nanocrystalline porous TiO₂/WO₃ composite thin films. **Thin Solid Films**, 496, 228-233, 2006.

- [51] Wang, W., Ke, H., Rao, J-C., Feng, M., Zhou, Y. Sol-Gel synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ nanowires. **J. Alloys Compd.**, 504, 368-371, 2010.
- [52] Lamb, D., Irvine, S. J. C. Near infrared transparent conducting cadmium oxide deposited by MOCVD. **Thin Solid Films**, 518, 1222-1224, 2009.
- [53] Ellis, D. M., Irvine, S. J. C. MOCVD highly conductive CdO Thin films. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, 15, 369-372, 2004.
- [54] Panwar, N., Liriano, J., Katiyar, R. S. Structural and optical analysis of ZnBeMgO powder and thin films. **J. Alloys Compd.**, 509, 1222-1225, 2011.
- [55] Nistor, M., Mandache, N. B., Perriere J., Hebert, C., Gherendi, F., Seiler, W. Growth, structural and electrical properties of polar ZnO thin films on MgO (100) substrates. **Thin Solid Films**, 519, 3959-3964, 2011.
- [56] Verma, M., Chowdhuri, A., Sreenivas, K., Gupta, V. Comparison of H_2S sensing response of hetero-structure sensor (CuO-SnO_2) prepared by rf sputtering and pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, 518, 181-181, 2010.
- [57] Kumar, M., Roul, B., Bhat, T. N., Rajpalke, M. K., Misra, P., Kukreja, L. M., Sinha, N., Kalghatgi, A. T., Krupanidhi, S. B. Improved growth of GaN layers on ultra thin silicon nitride/Si (111) by RF-MBE. **Mater. Res. Bull.**, 45, 1581-1585, 2010.
- [58] Lv, P., Zheng, W., Lin, L., Peng, F., Huang, Z., Lai, F. I-V characteristics of ZnO/ Cu_2O thin film n-i-p heterojunction. **Phys. B**, 406, 1253-1257, 2011.
- [59] Su, H-C., Dai, J-Y., Liao, Y-F., Wu, Y-H., Huang, J. C. A., Lee, C-H. The preparation of Zn-ferrite epitaxial thin film from epitaxial $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:ZnO}$ multilayers by ion beam sputtering deposition. **Thin Solid Films**, 518, 7275-7278, 2010.
- [60] Ho, Y. S., Lee, K. Y. Fabrication of highly oriented (002) ZnO film on glass by sol-gel method. **Thin Solid Films**, 519, 1431-1434, 2010.
- [61] Hanaor, D. A. H., Triani, G., Sorrell, C. C. Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. **Surf. Coat. Technol.**, 205, 3658-3664, 2011.
- [62] Klisinska, A., Mamede, A-S., Gaigneaux, E. M. Effect of the nature of the precursor on the morphology of MoO_3 thin films spin-coated on Si (100). **Thin Solid Films**, 516, 2904-2912, 2008.
- [63] Chavhan, P. M., Sharma, A., Sharma, R. K., Singh, G., Kaushik, N. K. Dip coated $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films through sol-gel process using metal alkoxide **Thin Solid Films**, 519, 18-23, 2010.
- [64] Naseri, N., Azimirad, R., Akhavan, O., Moshfeg, A. Z. Improved electrochromical properties of sol-gel WO_3 thin films by doping gold nanocrystals. **Thin Solid Films**, 518, 2250-2257, 2010.
- [65] Bensouyad, H., Sedrati, H., Dehdouh, H., Brahimi, M., Abbas, F., Akkari, H., Bensaha, R. Structural, thermal and optical characterization of $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ thin films prepared by sol-gel method. **Thin Solid Films**, 519, 96-100, 2010.
- [66] Pawar, S. G., Patil, S. L., Chougule, M. A., Jundale, D. M., Patil, V. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline TiO_2 thin films. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, 22, 260-264, 2011.

- [67] Mechiakh, R., Ben Sedrine, N., Karyaoui, M., Chtourou, R. Annealing temperature effect on the properties of mercury-doped TiO₂ films prepared by sol-gel dip-coating technique. **Appl. Surf. Sci.**, 257, 5529-5534, 2011.
- [68] Moewe, M., Chuang, L. C., Crankshaw, S., Chase, C., Hasnaine, C. C. Atomically sharp catalyst-free wurtzite GaAs/AlGaAs nanoneedles grown on silicon. **Appl. Phys. Lett.**, 93, 023116, 2008.
- [69] Li, Y., Zhang, H., Guo, Z., Han, J., Zhao, X., Zhao, Q., Kim, S. J. Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of nanostructured Ag/TiO₂ photocatalyst. **Langmuir**, 24, 8351-8357, 2008.
- [70] Krasovec, U. O., Topic, M. Preparation and characterisation of nano-structured WO₃-TiO₂ layers for photoelectrochromic device. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 36, 45-52, 2005.
- [71] 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, B. M. The discovery and study of nanocrystalline TiO₂-(MoO₃) core-shell materials. **J. Am. Chem. Soc.**, 122, 5138-5146, 2000.
- [72] Ivanov, S. A., Piryatinski, A., Nanda, J., Tretiak, S., Zavadil, K. R., Wallace, W. O., Werder, D., Klimov, V. I. Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. **J. Am. Chem. Soc.**, 129, 11708-11719, 2007.
- [73] Sudakar, C., Padmanabhan, K., Naik, R., Lawes, G., Kirby, B. J., Kumar, S., Naik, V. M. Ferromagnetism in CuO-ZnO multilayers. **Appl. Phys. Lett.**, 93, 042502, 2008.
- [74] Venables, J. A., Spiller, G. D. T., Hanbucken, M. Nucleation and growth of thin films. **Rep. Prog. Phys.**, 47, 399-459, 1984.
- [75] Ariga, K., Hill, J. P., Ji, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 9, 2319-2340, 2007.
- [76] Schmid, M., Biedermann, A., Stadler, H., Varga, P. Lattice mismatch dislocations in a preferentially sputtered alloy studied by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. Lett.**, 69, 925-928, 1992.
- [77] Pinardi, K., Jain, U., Jain, S. C., Maes, H. E., Van Overstraeten, R., Willander, M. Critical thickness and strain relaxation in lattice mismatch II-VI semiconductor layers. **J. Appl. Phys.**, 83, 4724-4732, 1998.
- [78] Yu, X., Wan, J., Shan, Y., Chen, K., Han, X. A facile approach to fabrication of bifunctional magnetic-optical Fe₃O₄@ZnS microspheres. **Chem. Mater.**, 21, 4892-4898, 2009.
- [79] Yang, X. L., Dai, W. L., Guo, C., Chen, H., Cao, Y., Li, H., He, H., Fan, K. Synthesis of novel core-shell structured WO₃/TiO₂ spheroids and its application in the catalytic oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H₂O₂. **J. Catal.**, 234, 438-450, 2005.
- [80] Huang, Y., Li, G., Feng, J., Zhang, Q. Investigation on structural, electrical and optical properties of tungsten-doped tin oxide thin films. **Thin Solid Films**, 518, 1892-1896, 2010.
- [81] Ronconi, C. M., Gonçalves, D., Suvorova, N., Alves, O. L., Irene, E. A. Preparation and characterization of Cd₂Nb₂O₇ thin films on Si substrates. **J. Phys. Chem. Solids**, 70, 234-237, 2008.

- [82] Santos, E. B., Souza e Silva, J. M., Mazali, I. O. Morphology and phase modifications of MoO₃ obtained by metallo-organic decomposition processes. **Mater. Res. Bull.**, 45, 1707-1712, 2010.
- [83] Cangussu, D., Nunes W. C., Corrêa, H. L. S., Macedo, W. A. A., Knobel, M., Alves, O. L., Souza Filho, A. G., Mazali, I. O. γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in porous Vycor glass: a magnetically diluted integrated system. **J. Appl. Phys.**, 105, 013901-013907, 2009.
- [84] Santos, E. B., Souza e Silva, J. M., Mazali, I. O. Raman spectroscopy as a tool for elucidation of nanoparticles with core-shell structure of TiO₂ and MoO₃. **Vib. Spectrosc.**, 54, 89-92, 2010.
- [85] Ronconi, C. M., Alves, O. L., Bruns, R. E. Factorial design preparation of transparent conducting oxide thin films. **Thin Solid Films**, 517, 2886-2891, 2009.
- [86] Zhang, G. K., Ding, X. M., He, F. S., Yu, X. Y., Zhou, J., Hu, Y. J., Xie, J. W. Low-temperature synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ pillared montmorillonite. **Langmuir**, 24, 1026-1030, 2008.
- [87] Li, X., Quan, X., Kotal, C. Synthesis and photocatalytic properties of quantum confined titanium dioxide nanoparticle. **Scr. Mater.**, 50, 499-505, 2004.
- [88] Parviz, D., Kazemini, M., Rashidi, A. M., Jozani, K. J. Synthesis and characterization of MoO₃ nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control. **J. Nanopart. Res.**, 12, 1509-1521, 2010.
- [89] Reverchon, E., Della Porta, G., Torino, E. Production of metal oxide nanoparticles by supercritical emulsion reaction. **J. Supercrit. Fluids**, 53, 95-101, 2010.
- [90] Yan, A., Xie, C., Zeng, D., Cai, S., Li, H. Synthesis, formation mechanism and illuminated sensing properties of 3D WO₃ nanowall. **J. Alloys Compd.**, 495, 88-92, 2010.
- [91] Zhang, H., Xu, T. T., Tang, M., Her, T., Li, S. Selective growth of tungsten oxide nanowires via a vapor-solid process. **J. Vac. Sci. Technol. B**, 28, 310-315, 2010.
- [92] Kim, S. K., Lee, S. W., Han, J. H., Lee, B., Han, S., Hwang, C. S. Capacitors with an equivalent oxide thickness of <0.5 nm for nanoscale electronic semiconductor memory. **Adv. Func. Mater.**, 20, 2989-3003, 2010.
- [93] Diamant, Y., Chappel, S., Chen, S. G., Malamed, O., Zaban, A. Core-shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of shell characteristics on the electronic properties of the electrode. **Coord. Chem. Rev.**, 248, 1271-1276, 2004.
- [94] Chappel, S., Chen, S. G., Zaban, A. TiO₂-Coated Nanoporous SnO₂ Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Langmuir**, 18, 3336-3342, 2002.
- [95] Hernaez, M., Del Villar, I., Zamarreno, C. R., Arregui, F. J., Matias, I. R. Optical fiber refractometers based on lossy mode resonances supported by TiO₂ coatings. **Appl. Opt.**, 49, 3980-3985, 2010.
- [96] Wang, Q., Pan, Y. Z., Huang, S. S., Ren, S. T., Li, P., Li, J. J. Resistive and capacitive response of nitrogen-doped TiO₂ nanotubes film humidity sensor. **Nanotechnol.**, 22, 025501, 2011.

- [97] Valente, J. P. S., Araújo, A B., Bozano, D. F., Padilha, P. M., Florentino, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Eclet. Quim.**, 30, 7-13, 2005.
- [98] Arana, J., Dona-Rodriguez, J. M., Gonzalez-Diaz, O., Rendon, E. T., Melian, J. A. H., Colón, G., Navío, J. A., Pena, J. P. Comparative Study of phenolic compounds mixtures photocatalytic degradation. **J. Mol. Catal. Chem.**, 215, 153-160, 2004.
- [99] Matsumoto, Y., Katayama, M., Abe, T., Ohsawa, T., Ohkubo, I., Kumigashira, H., Oshima, M., Koinuma, H. Chemical trend of Fermi-level shift in transition metal-doped TiO₂ films. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, 118, 993-996, 2010.
- [100] Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.**, 1, 1-21, 2000.
- [101] Wang, J., Guo, Y., Liu, B., Jin, X., Liu, L., Xu, R., Kong, Y., Wang, B. Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO₂ powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes. **Ultrason. Sonochem.**, 18, 177-183, 2011.
- [102] Taffa, D. H., Kathiresan, M., Arnold, T., Walder, L., Erbacher, M., Bauer, D., Montforts, F. P., Nordman, J., Haase, M. Dye sensitized membranes within mesoporous TiO₂: Photocurrents in aqueous solution. **J. Photochem. Photobiol. A**, 216, 35-43, 2010.
- [103] Chiang, K., Amal, R., Tran, T. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. **Adv. Environ. Res.**, 6, 471-485, 2002.
- [104] Galvez, J. B., Rodriguez, S. M. Solar Detoxification, **Unesco Document**, 2003.
- [105] Barborini, E., Kholmanov, I. N., Conti, A. M., Piseri, P., Vinati, S., Milani, P., Ducati, C. Supersonic cluster beam deposition of nanostructured titânia. **Eur. Phys. J. D**, 24, 277-282, 2003.
- [106] Reyes, I. G., Perez, I. H., Arceo, I. D. B., Rosales, H. D., Estrada, E. A., Parra, R. S., Rivera, J. J. C. Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of TiO₂ nanoparticles prepared by sonochemical synthesis. **Mater. Sci. Eng. B**, 175, 9-13, 2010.
- [107] Huang, Y. L., Lee, Y. T., Yeh, V., Cheng, C. L. Phonon confinement in individual titanium dioxide nanowires. **J. Lumin.**, 129, 1762-1766, 2009.
- [108] Ahmad, M. I., Bhattacharya, S. S. Size effect on the lattice parameters of nanocrystalline anatase. **Appl. Phys. Lett.**, 95, 191906 1-3, 2009.
- [109] Wang, S., Zhang, Y., Ma, X., Wang, W., Li, X., Zhang, Z., Qian, Y. Hydrothermal route to single crystalline α -MoO₃ nanobelts and hierarchical structures. **Solid State Commun.**, 136, 283-287, 2005.
- [110] Bragado, G. A. C., Yacaman, M. J. Self-assembly of molybdate nanoribbons. **Appl. Phys. A**, 82, 19-26, 2006.
- [111] Lou, X. W., Zeng, H. C. Hydrothermal synthesis of α -MoO₃ nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate. **Chem. Mater.**, 14, 4781-4789, 2002.

- [112] Zhou, J., Deng, S. Z., Xu, N. S., Chen, J., She, J. C. Synthesis and field-emission properties of aligned MoO₃ nanowires. **Appl. Phys. Lett.**, 83, 2653-2655, 2003.
- [113] Varishetty, M. M., Hu, B., Wen, C. Enhancement of electrochemical properties of MoO₃ nanobelts electrode using PEG as surfactant for lithium battery. **J. Solid State Electrochem.**, 14, 1769-1775, 2010.
- [114] Shen, Y., Huang, R., Cao, Y., Wang, P. Synthesis and photochromic properties of formaldehyde-induced MoO₃ powder. **Mater. Sci. Eng. B**, 172, 237-241, 2010.
- [115] Tomás, S. A., Arvizu, M. A., Zelaya-Angel, O., Rodríguez, P. Effect of ZnSe doping on the photochromic and thermochromic properties of MoO₃ thin films. **Thin Solid Films**, 518, 1332-1336, 2009.
- [116] Zach, M. P., Penner, R. M. Molybdenum nanowires by electrodeposition. **Science**, 290, 2120-2123, 2000.
- [117] Feldman, Y., Wasserman, E., Srolovitz, D. J., Tenne, R. High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes. **Science**, 267, 222-225, 1995.
- [118] Zeng, H. C. Chemical etching of molybdenum trioxide : A new tailor-made synthesis of MoO₃ catalysts. **Inorg. Chem.**, 37, 1967-1973, 1998.
- [119] Zhang, C. M., Chen, S. Y., Yang, Z. P., Peng, S. Y. **In Sol-Gel Processing and Applications**, New York: Plenum Press, 1994.
- [120]] Julien, C., Khelifa, A., Hussain, O. M., Nazri, J. A. Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO₃ thin films. **J. Cryst. Growth**, 156, 235-244, 1995.
- [121] Zeng, H. C. Vapour phase growth of orthorhombic molybdenum trioxide crystals at normal pressure of purified air. **J. Cryst. Growth**, 186, 396-402, 1998.
- [122] Hussain, O. M., Rao, K. S. Characterization of activated reactive evaporated MoO₃ thin films for gas sensor applications. **Mater. Chem. Phys.**, 80, 638-646, 2003.
- [123] Dhanasankar, M., Purushothaman, K. K., Muralidharan, G. Effect of temperature of annealing on optical, structural and electrochromic properties of sol-gel dip coated molybdenum oxide films. **Appl. Surf. Sci.**, 257, 2074-2079, 2011.
- [124] Dhanasankar, M., Purushothaman, K. K., Muralidharan, G. Optical, structural and electrochromic studies of molybdenum oxide thin films with nanorod structure. **Solid State Sci.**, 12, 246-251, 2010.
- [125] Bouzidi, A., Benramdane, N., Tabet-Deraz, H., Mathieu, C., Khelifa, B., Desfeux, R. Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique. **Mater. Sci. Eng. B**, 97, 5-8, 2003.
- [126] Cox, P.A., Henrich, V. E. **The Surface Science of Metals Oxides**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [127] Solarska, R., Alexander, B. D., Augustynski, J. Electrochromic and photoelectrochemical characteristics of nanostructured WO₃ films prepared by a sol-gel method. **Chim.**, 9, 301-306, 2006.

- [128] Lu, G., Li, X., Qu, Z., Wang, Y., Chen, G. Selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde over the WO_3/SiO_2 catalyst. **Appl. Surf. Sci.**, 255, 3117-3120, 2008.
- [129] Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J., Freire, V. N., Ayala, A. P., Sasaki, J. M., Freire, P. T. C., Melo, F. E. A., Julião, J. F., Gomes, U. U. Phase transition in WO_3 microcrystals obtained by sintering process. **J. Raman Spectrosc.**, 32, 695-699, 2001.
- [130] Boulova, M., Lucazeau, G., J. Crystallite nanosize effect on the structural transitions of WO_3 studied by Raman spectroscopy. **J. Solid State Chem.**, 167, 425-434, 2002.
- [131] Cazzanelli, E., Vinegoni, C., Mariotto, G., Kuzmin, A., Purans, J. Low-temperature polymorphism in tungsten trioxide powders and its dependence on mechanical treatments. **J. Solid State Chem.**, 143, 24-32, 1999.
- [132] Lethy, K. J., Beena, D., Kumar, R. V., Pillai, V. P. M., Ganesan, V., Sathe, V. Structural, optical and morphological studies on laser ablated nanostructured WO_3 thin film. **Appl. Surf. Sci.**, 254, 2369-2376, 2008.
- [133] Asim, N., Radiman, S., Yarmo, M. A. Preparation of WO_3 Nanoparticles using cetyl trimethyl ammonium bromide supermolecular template. **Am. J. Appl. Sci.**, 6, 1424-1428, 2009.
- [134] Li, S., Germanenko, I. N., EL-Shall, M. S. Semiconductor nanoparticles in contact: Quenching of the photoluminescence from silicon nanocrystals by WO_3 nanoparticles suspended in solution. **J. Phys. Chem. B**, 102, 7319-7322, 1998.
- [135] Tomchenko, A. A., Khatko, V. V., Emelianov, I. WO_3 thick film gas sensors. **Sens. Actuators B**, 46, 8-14, 1998.
- [136] Lee, D. S., Han, S. D., Hun, J. S., Lee, D. D. Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO_3 -based nanocrystalline thick film gas sensor. **Sens. Actuators B**, 60, 57-63, 1999.
- [137] Li, Y., Cheng, H., Li, D., Qin, Y., Xie, Y., Wang, S. $\text{WO}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, a promising catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH_3 in diesel exhaust. **Chem. Commun.**, 12, 1470-1472, 2008.
- [138] Apostolescu, N., Geiger, B., Hizbullah, H., Jan, M. T., Kureti, S., Reichert, D., Schott, F., Weisweiler, W. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts. **Appl. Catal. B**, 62, 104-114, 2006.
- [139] Liu, S., Wu, j., Liu, X., Jiang, R. $\text{TiO}_2/\text{V-TiO}_2$ composite photocatalysts with an n-n heterojunction semiconductor structure. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 332, 84-92, 2010.
- [140] Natori, H., Kobayashi, K., Takahashi, M. Fabrication and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ particulate films. **J. Oleo Sci.**, 58, 203-211, 2009.
- [141] Al-Kandari, H., Al-Kharafi, F., Katrib, A. Isomerization reactions of n-hexane on partially reduced $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. **Catal. Commun.**, 9, 847-852, 2008.
- [142] Miyauchi, M. Visible light induced super-hydrophilicity on single crystalline TiO_2 nanoparticles and WO_3 layered thin films. **J. Mater. Chem.**, 18, 1858-1864, 2008.
- [143] Williams, P., Norris, K. **Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries**. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, 2001.

- [144] Bedja, I., Kamat, P.V. Capped semiconductor colloids. Synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO₂ capped SnO₂ nanocrystallites. **J. Phys. Chem.**, 99, 9182-9188, 1995.
- [145] Alivisatos, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **J. Phys. Chem.**, 100, 13226-13239, 1996.
- [146] Elliot, R. J. Intensity of optical absorption by excitons. **Phys. Rev.**, 108, 1384-1389, 1957.
- [147] McQuarrie, D. A., Simon, J. D. **Physical Chemistry - A Molecular Approach**. Sausalito: University Science Books, 1997.
- [148] Brus, L. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystalline. The size dependence of the lowest excited electronic state. **J. Chem. Phys.**, 80, 4403-4409, 1984.
- [149] Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. **J. Phys. Chem.**, 90, 2555-2560, 1986.
- [150] Pankove, J. I. **Optical Processes in Semiconductors**. New York: Dover Publications, 1971.
- [151] Fochs, P. D. The measurement of the energy gap of semiconductors from their diffuse reflection spectra. **Proc. Phys. Soc. B**, 69, 70-75, 1956.
- [152] Sala, O. Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2^a edição. São Paulo: Editora UNESP, 2008.
- [153] Bersani, D., Lottici P. P., Ding, X. Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals. **Appl. Phys. Lett.**, 73-75, 1998.
- [154] Mazali, I. O., Souza Filho, A. G., Viana Neto, B. C., Mendes Filho, J., Alves, O. L. Size-controllable synthesis of TiO₂ nanocrystals using porous glass as template. **J. Nanopart. Res.**, 8, 141-148, 2006.
- [155] Gouadec, G., Colomban, P. Raman spectroscopy of nanomaterials: How the spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. **Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.**, 53, 1-56, 2007.
- [156] Salis, M., Ricci, P. C., Anedda, A. Effective linewidth in Raman spectra of titanium dioxide nanocrystals. **Condens. Matter Phys. J.**, 2, 15-18, 2009.
- [157] Ricci, P. C., Salis, M., Anedda, A. Phonon characterization of nano-crystals by Raman Spectroscopy. **Chem. Phys. Lett.**, 457, 191-193, 2008.
- [158] Dieguez, A., Romano-Rodriguez, A., Vilà, M. JR. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ nanoparticle. **J. App. Phys.**, 90, 1550-1557, 2001.
- [159] Swamy, V., Kuznetsov, A., Dubrovinsky, L. S., Caruso, R. A., Shchukin, D. G., Muddle, B. C. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. **Phys. Rev. B**, 71, 184302, 2005.
- [160] Mazza, T., Barborini, E., Piseri, P., Cattaneo, D., Li Bassi, A., Bottani, C. E., Ducati, C. Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals. **Phys. Rev. B**, 75, 045416, 2007.
- [161] Zhang, F., He, Y. L., Zhang, M. S., Yin, Z., Chen, Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ crystals. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 33, 912-916, 2000.
- [162] Corrêa, D. N., Souza e Silva, J. M., Santos, E. B., Sigoli, F. A., Souza Filho, A. G., Mazali, I. O. CeO₂- and TiO₂-based biphasic core-shell nanoparticles with tunable core sizes and Shell thickness. **J. Phys. Chem. C**, 115, 10380-10387, 2011.

- [163] Santos, E. B., de Souza e Silva, J. M., Sigoli, F. A., Mazali, I. O. Size-controllable synthesis of functional heterostructured TiO₂-WO₃ core-shell nanoparticles. **J. Nanopart. Res.**, DOI: 10.1007/s11051-011-0502-0, 2011.
- [164] Ousi-Benomer, W., Xue, S. S., Lessard, R. A., Singh, A., Wu, Z. L., Kuo, P. K. Structural and optical characterization of BaTiO₃ thin films prepared by metal-organic deposition from barium 2-ethylhexanoate and titanium dimethoxy dodecanoate. **J. Mater. Res.**, 9, 970-979, 1994.
- [165] 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, 1994.
- [166] Corrêa, D. N. **Síntese de Nanopartículas de Óxidos Semicondutores Tipo Carvão-Casca em Ambiente Confinado**. Campinas: dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- [167] Subba Reddy, C. V., Deng, Z. R., Zhu, Q. Y., Dai, Y., Zhou, J., Chen, W., Mho, S. I. Characterization of MoO₃ nanobelt cathode for Li-battery applications. **Appl. Phys. A.**, 89, 995-999, 2007.
- [168] Dieterle, M., Mestl, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 4, 822-826, 2002.
- [169] Powell, G., Richens, D. T. Complex formation and water exchange on the trinuclear dioxo-capped complexes [M₃(μ₃-O)₂(μ₃-CH₃CO₂)₆(OH₂)₃]²⁺ (M = molybdenum, tungsten) and monooxo-capped complex [W₃(μ₃-O)(μ₃-CH₃CO₂)₆(OH₂)₃]²⁺. **Inorg. Chem.**, 32, 4021-4029, 1993.
- [170] Baserga, A., Russo, V., Din Fonzo, F., Bailini, A., Cattaneo, D., Casari, C. S., Li Bassi, A., Bottani, C. E. Nanostructured tungsten oxide with controlled properties: Synthesis and Raman characterization. **Thin Solid Films**, 515, 6465-6469, 2007.
- [171] Cazzanelli, E., Vinegoni, C., Mariotto, G., Kuzmin, A., Purans, J. Raman study of the phase transitions sequence in pure WO₃ at high temperature and in H_xWO₃ with variable hydrogen content. **Solid State Ionics**, 123, 67-74, 1999.
- [172] Xu, C. Y., Zhang, P. X., Yan, L. Blue shift of Raman peak from coated TiO₂ nanoparticles. **J. Raman Spectrosc.**, 32, 862-865, 2001.
- [173] Balaji, S., Djaoued, Y., Robichaud, J. Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase-TiO₂ thin films by micro Raman spectroscopy. **J. Raman Spectrosc.**, 37, 1416-1422, 2006.
- [174] Bottani, C. E., Mantini, C., Milani, P., Manfredini, M., Stella, A., Tognini, P., Cheyssac, P., Kofman, R. Raman, optical-absorption, and transmission electron microscopy study of size effects in germanium quantum dots. **Appl. Phys. Lett.**, 69, 2409-2422, 1996.
- [175] Li, X., Quan, X., Kutal, C. Synthesis and photocatalytic properties of quantum confined titanium dioxide nanoparticle. **Scr. Mater.**, 50, 499-505, 2004.
- [176] Karvaly, B., Hevesi, I. Diffuse reflectance spectra of vanadium pentoxide powder. **Z. Naturforsch. A**, 26, 245-249, 1971.

- [177] Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.**, 95, 69, 1995.
- [178] Sze, S. M. **Physics of semiconductor Devices**. New York: John Wiley & Sons, 1969.
- [179] Swart, J. W. **Semicondutores – Fundamentos, técnicas e aplicações**. Campinas : Editora Unicamp 2008.
- [180] Robert, D., Malato, S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. **Sci. Total Environ.**, 291, 85-97, 2002.
- [181] Monticone, S., Tufeu, R., Kanaev, A. V., Scolan, E., Sanchez, C. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist ?. **Appl. Surf. Sci.**, 162, 565-570, 2000.
- [182] Enright, B., Fitzmaurice, D. Spectroscopic determination of electron and hole effective masses in a nanocrystalline semiconductor film. **J. Phys. Chem.**, 100, 1027-1035, 1996.
- [183] Toyoda, T., Tsuboya, I. Apparent band-gap energies of mixed TiO₂ nanocrystals with anatase and rutile structures. **Rev. Sci. Instrum.**, 74, 782-784, 2003.
- [184] Dupont, L., Larcher, D., Touboul, M. The phase transitions between H_{0,13}V_{0,13}Mo_{0,87}O₃.0,26H₂O and MoO₃: An X-Ray, thermal analysis, and TEM study. **J. Solid State Chem.**, 143, 41-51, 1999.
- [185] Haus, J. W., Shou, H. S., Honma, I., Komiyama, H. Quantum confinement in semiconductor heterostructure nanometer-size nanoparticles. **Phys. Rev. B**, 47, 1359-1365, 1993.
- [186] Smith, M. R., Ozkan, U. S. Partial oxidation of methane to formaldehyde: Role the different crystal planes of MoO₃. **J. Catal.**, 141, 124-139, 1993.
- [187] Jehng, J. M., Wachs, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chem. Mater.**, 3, 100-107, 1991.
- [188] Fox, M. **Optical properties of solids**. 2nd edition. New York : Oxford New York, 2010.
- [189] Dieterle, M., Weinberg, G., Mestl, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 4, 812-821, 2002.
- [190] Frota, H. O., Panepucci, H., Cruz-Orea, A., Romero Coss, E. A., Raccach, P. M., Sanchez-Sinencio, F., Helman, J. S. Optical and conductivity measurements on MoO₃:H. **Solid State Comun.**, 49, 921-923, 1984.
- [191] Poirier, G., Cassanjes, F. C. Structural study of glasses in the binary system NaPO₃-MoO₃ by X-ray absorption spectroscopy at the Mo K and L₃ edges. **Mater. Chem. Phys.**, 120, 501-504, 2010.
- [192] Wijs, G. A., Boer, P. K., Groot, R. A., Kresse, G. Anomalous behavior of the semiconducting gap in WO₃ from first-principles calculations. **Phys. Rev. B**, 59, 2684-2693, 1999.
- [193] Deepa, M., Srivastava, A. K., Saxena, T. K., Agnihotry, S. A. Annealing induced microstructural evolution of electrodeposited electrochromic tungsten oxide films. **Appl. Surf. Sci.**, 252, 1568-1580, 2005.
- [194] Williams, C. C., Ekerdt, J. G., Jehng, J. M., Hardcastle, F. D., Turkey, A. M., Wacks, I. E. A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic

- investigation of silica-supported molybdenum oxide. **J. Phys. Chem.**, 95, 8781-8791, 1991.
- [195] Wang, K., Chen, J. J., Zeng, Z. M., Tarr, J., Zhou, W. L., Zhang, Y., Yan, Y. F., Jiang, C. S., Pern, J., Mascarenhas, A. Synthesis and photovoltaic effect of vertically aligned ZnO/ZnS core/shell nanowire arrays. **Appl. Phys. Lett.**, 96, 123105 1-3, 2010.
- [196] Mohanta, D., Deka, M., Choudhury, A. Interfacial charge transfer mechanism in nanostructured TiO₂-ZnS coupled network for single electron device applications. **J. Appl. Phys.**, 101, 044302 1-4, 2007.
- [197] Ivanov, S. A., Nanda, J., Piryatinski, A., Achermann, M., Balet, L. P., Bezel, I. V., AAnikeeva, P. O., Tretiak, S., Klimov, V. I. Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: Towards lasing in the single-exciton regime. **J. Phys. Chem. B**, 108, 10625-10630, 2004.
- [198] Natori, H., Kobayashi, K., Takahashi, M. Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂/MoO₃ particulate films. **J. Oleo Sci.**, 58, 203-211, 2009.
- [199] Frey, G. L., Rothschild, A., Sloan, J., Rosentsveig, R., Popovitz-Biro, R., Tenne, R. Investigations of nonstoichiometric tungsten oxide nanoparticles. **J. Solid State Chem.**, 162, 300-314, 2001.
- [200] Barros Neto, B., Scarmínio, I. S., Bruns, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 3ª Edição. Campinas: Editora Unicamp, 2007.
- [201] Mason, R. L., Gunst, R. F., Hess, J. L. **Statistical Design and Analysis of Experiments**. 2nd edition. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.
- [202] Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., Ashley, C. S. Fundamentals of sol-gel dip-coating. **Thin Solid Films**, 201, 97-108, 1991.
- [203] Kern, W., Puotinen, D. A. Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **RCA Rev.**, 31, 187-206, 1970.
- [204] Nybergh, K. Using factorial design and response surface methodology to optimize growth parameters of PECVD grown silicon nitride. **Phys. Scr.**, 79, 266-271, 1999.
- [205] Cazzanelli, E., Papalino, L., Pennisi, A., Simoni, F. Spatial variation of structural order in sputtered WO₃ films. **Electrochim. Acta**, 46, 1937-1944, 2001.
- [206] Nanba, T., Yasui, I. X-ray diffraction study of microstructure of amorphous tungsten trioxide films prepared by electron beam vacuum evaporation. **J. Solid State Chem.**, 83, 304-315, 1999.