XXVI Congresso de Iniciação Científica Unicamp 17 a 19 de outubro Campinas | Brasil NÃO **ESTEQUIOMÉTRICO** COMO ÓXIDO **SEMICONDUTOR INTENSIFICADOR** DE

Alice Cosenza Reinaldo*, Isaías de Castro Silva, Italo Odone Mazali.

ESPALHAMENTO RAMAN DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Resumo

Neste trabalho buscou-se avaliar a intensificação do espalhamento Raman do ácido 4-mercaptobenzóico (4-MBA) e da 4-mercaptopiridina (4-MPy) adsorvidos em óxido de cério não estequiométrico, por meio da criação de vacâncias de oxigênio. Foi possível identificar as moléculas, e esse fato, além das mudanças espectrais observadas podem ser atribuídos à quimissorção das moléculas.

Palavras-chave:

Não estequiometria, Raman, Semicondutor

Introdução

O espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) consiste uma poderosa em técnica espectroscópica na identificação de espécies, que utiliza a adsorção de uma molécula de interesse numa superfície, intensificando seu espalhamento Raman. No entanto, essa ferramenta ainda é dominada pelo uso de nanopartículas dos metais Au, Ag e Cu como superfícies intensificadoras, devido a sua propriedade de ressonância de plásmon. O SERS também é observado em nanopartículas de óxidos semicondutores, como CuO1. O desafio consiste em maximizar o fator de intensificação do espalhamento Raman com 0 semicondutor CeO2, a partir da promoção de não estequiometria por meio de vacâncias de oxigênio.

A produção de vacâncias pode representar um método simples de ajustar a energia dos níveis eletrônicos envolvidos nas transferências de carga responsáveis do sinal.^{2,3} intensificação Neste pela trabalho, CeO₂ nanobastões de foram utilizados como intensificadores do espalhamento Raman. Os mesmos foram obtidos por síntese hidrotérmica.⁴ A morfologia de nanobastões foi escolhida pois, a partir de um processo de cominuição, há a exposição de planos mais reativos frente a reação de formação das vacâncias de oxigênio desejadas.5

Resultados e Discussão

A identificação da formação de nanobastões de CeO2 foi realizada a partir de XRD e TEM do sólido obtido. Uma estimativa do tamanho de cristalito, obtido pela equação de Scherrer, foi de 12 nm, compatível com a espessura dos bastões vistos nas imagens de TEM.



Figura 1. Difratograma de raios X e TEM dos nanobastões CeO2 como sintetizados.

O valor da banda proibida determinado para o CeO₂ foi de 3.2 eV.

Além disso, no espectro Raman foi observada a banda em 463,5 cm⁻¹, atribuída ao modo T_{2g} do CeO₂. A formação de vacâncias se deu pela reação de redução no estado sólido dos nanobastões de CeO2 com NaBH4. A identificação das vacâncias de oxigênio se deu por meio do deslocamento da banda T_{2g} para o valor de 461,2 cm⁻¹. As moléculas de prova para o SERS foram 4-MBA e 4-MPy. As espécies foram adsorvidas no CeO2 reduzido por meio da dispersão de 20 mg do mesmo em 10 mL de uma solução de 4-MBA 10⁻³ mol L⁻¹ em etanol desgasado e de 4-MPy 10⁻⁶ mol L⁻¹ em metanol desgasado. Os produtos foram lavados 10 vezes com seus respectivos solventes a fim de remover o excesso da molécula orgânica. Foram obtidos os espectros Raman das espécies puras e adsorvidas no CeO2 reduzido. Nos espectros referentes à adsorção, foi possível observar as bandas correspondentes às moléculas, o que evidencia um efeito de intensificação por meio da adsorção. Como foram feitas sucessivas lavagens, pode-se afirmar que se deve, exclusivamente, as poucas moléculas quimissorvidas.



Figura 2. Espectros Raman das moléculas puras e adsorvidas em nanobastões de CeO2.

Conclusões

Foi possível observar espalhamento Raman das moléculas adsorvidas no CeO₂ não esteguiométrico. Acredita-se que a observação das bandas é um indício de intensificação proveniente da quimissorção no CeO2 reduzido, uma vez que algumas bandas apresentam seus máximos deslocados.

Agradecimentos

CNPg, LMEOA-Fapesp, IQ-Unicamp

- ¹ Wang, Y.; Hu, H.; Jing, S.; et al. Anal Sci. 200, 23, 787.
- ² Lombardi, J. R.; Birke, R. L. Acc Chem Res. 2009, 42, 734. ³ Cong, S.; Yuan, Y.; Chen, Z.; et al. Nat Commun. 2015, 6, 7800.
- ⁴ Mai, H. X.; et al. J Phys Chem B. 2005, 109, 24380.
- ⁵Silva, I. C.; Sigoli, F. A.; Mazali, I O. J Phys Chem C. 2017, 121, 12928