



Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Física

Coordenação de Pós-Graduação em Física

**Antonio Neves da Silva**

**Caracterização de Óxidos  
Nanoestruturados através de  
Espectroscopia Raman em condições  
de pressões elevadas**

Fortaleza-CE

Maio/2015

Antonio Neves da Silva

Caracterização de Óxidos  
Nanoestruturados através de  
Espectroscopia Raman em condições  
de pressões elevadas

*Orientador: Prof. Dr. Josue Mendes Filho*

*Coorientador(a): Profa. Dra. Alcineia Conceição  
Oliveira*

*Tese submetida ao programa  
de pós-graduação em Física da  
Universidade Federal do Ceará  
como requisito parcial para a  
obtenção do título de Doutor  
em Física.*

Fortaleza-CE  
Maio/2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca do Curso de Física

- 
- S578c Silva, Antônio Neves da  
Caracterização de óxidos nanoestruturados através de Espectroscopia Raman em condições de pressões elevadas / Antônio Neves da Silva. – Fortaleza, 2015.  
115 f.: il. algumas color. enc.; 30 cm.
- Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2015.  
Orientação: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.  
Coorientação: Prof.<sup>a</sup> Dra. Alcineia Conceição Oliveira.  
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.  
Inclui bibliografia.
1. Raman, Espectroscopia de. 2. Nanoestrutura. 3. Nanomoldagem. 4. Óxidos.  
5. Propriedades vibracionais. I. Mendes Filho, Josué. II. Oliveira, Alcineia Conceição.  
III. Título.

**ANTÔNIO NEVES DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS ATRAVÉS DA  
ESPECTROSCOPIA RAMAN EM CONDIÇÕES DE PRESSÕES ELEVADAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 14 / 05 / 2015.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. Josué Mendes Filho (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. José Alves de Lima Júnior  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr<sup>a</sup> Alcinéia Conceição Oliveira (Coorientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

---

Dr. Francisco Ferreira de Sousa  
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA)

*Aos meus pais Adalto Neves da  
Silva e Neci Batista de Souza  
Silva e toda a minha família.*

# AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Josue Mendes Filho pelas valiosas discussões, orientação, apoio, confiança e liberdade oferecida para a realização do trabalho.

À Profa. Dra. Alcinéia Conceição Oliveira pelas discussões, apoio e incentivo na realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior pelas discussões, apoio e ajuda na realização dos experimentos.

Ao Professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelas discussões e sempre disponibilidade de ajuda na realização dos experimentos.

Ao Prof. Dr. Alfonso San Miguel e a todos os professores do Institut Lumière Matière da Universidade Claud Bernard Lyon I pelas discussões, apoio e orientação.

A todos que foram meus professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Aos funcionários do departamento de Física: Michelle, Rejane Coelho, Jailson Neves, Ana Cleide e Creuza.

Aos amigos e colegas de Pós-Graduação pelo apoio e incentivo: Gardênia Pinheiro, Nádia Ferreira, Janaína Sobreira, Bruno Souza, Beatriz Bezerra, Yara Santiago, Katiane Pereira, Sara Honorato, Luciana, Alrenice de Castro, Rogelma Ferreira, José Júnior, Erneson Oliveira, Acrísio Lins, Alexandre Paschoal, Eduardo Girão, Ana Tereza, Saulo Davi, Ana Luiza, Holanda, Rafael Alencar e Silvio Domingos.

A todos os amigos do laboratório de Físico-Química pelo apoio e incentivo: Davi Coelho, Nuryana Alves, Sebastião Ferreira, Santiago Brito e Gabriely.

Ao Physical-Chemistry Laboratory (PCL) pela infraestrutura oferecida para a síntese dos materiais.

À minha família, em especial meus irmãos Adalci, Adalzenir, Adalgenir, Antonia e Tays, pelo apoio.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

*”Se você não pode explicar de maneira simples, você não entendeu bem o suficiente”.*

*Albert Einstein*

# RESUMO

Neste trabalho caracteriza-se os óxidos de Cério (Ce), Zircônio (Zr), Titânio (Ti), Estanho (Sn), Manganês (Mn),  $CeO_2 - Al_2O_3$  (CeAl),  $CeO_2 - MnO_2$  (CeMn) e  $NiO - Al_2O_3$  (NiAl), sintetizados a partir do método da nanomoldagem, por espectroscopia Raman a altas pressões, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier FT-IR. Os resultados sugerem que os monóxidos Ce, Sn e Mn possuem defeitos estruturais (vacâncias) derivados do método de preparação dos sólidos. Na pressão ambiente Ti anatase é tetragonal pertencendo ao grupo espacial  $D_{4h}^{19}$  ( $I4_1/amd$ ) e muda para a fase monoclinica, em pressões em torno de 14 GPa. Ao se realizar a descompressão Ti muda para a fase ortorrômbica. A amostra Mn mostrou uma transição de fase em cerca de 17,5 GPa, cuja fase ainda é desconhecida. Através da análise de TEM, estimou-se o tamanho médio das nanopartículas de 9 nm (Ce), 34 nm (Sn), 54 nm (Mn), 10 nm (CeMn) e 8 nm (CeAl); e distância entre planos cristalográficos de  $d_{111} = 0,3nm$  (Ce),  $d_{110} = 0,33nm$  (Sn),  $d_{111} = 0,36nm$  (Mn),  $d_{111} = 0,32nm$  (CeMn) e  $d_{111} = 0,3nm$  (CeAl). Os tamanhos médios estimados para o Ce, CeMn e CeAl, através dos dados de espectroscopia Raman foram de 7, 8 e 3 nm respectivamente, em concordância com os resultados de TEM. As micrografias sugerem que todas as nanopartículas estavam distribuídas sobre a superfície da sílica remanescente e todas apresentaram-se aglomeradas em algumas regiões, devido ao fato de que em nanocompostos à base de sílica, a calcinação conduz à migração para sítios de nucleação. Os modos identificados nos espectros FT-IR foram relacionados às vibrações das ligações O-H nas nanoestruturas e às vibrações das ligações Ce-O, Sn-O e Mn-O dos óxidos Ce, Sn e Mn, respectivamente. Os experimentos sob condições de altas pressões do CeMn mostram que a interação entre Mn e Ce pode deformar a estrutura do tipo fluorita e formar vacâncias de oxigênio na rede de Ce. Os óxidos CeMn e NiAl apresentaram alargamento de linha, diminuição na intensidade dos modos e permaneceram estáveis até o valor máximo de pressão alcançado, 14 e 18 GPa respectivamente. Para o sólido CeAl, a estabilidade da fase cúbica é mantida até 36 GPa, fato oposto àquele observado para o monóxido Ce, no qual ocorre uma transição de fase em cerca de 35 GPa para uma estrutura do tipo  $PbCl_2$  ortorrômbica (grupo espacial  $D_{2h}^{16}$ ). Conclui-se que a introdução do óxido  $Al_2O_3$  na estrutura do  $CeO_2$  aumenta a estabilidade dessa estrutura. Os experimentos com a variação da potência mostraram que o aumento na potência está relacionado a um aumento na intensidade dos modos em todos os óxidos. O óxido Mn, em particular, apresentou um aumento nos modos de defeitos devido às vacâncias geradas pela eliminação da água presente, evidenciado pelos modos do grupo OH.

**Palavras-chave:** Nanomoldagem. Espectroscopia Raman. Óxidos. Propriedades Vibracionais.

# ABSTRACT

Raman spectroscopy studies has been used to investigate the structural properties of nanocasted oxides,  $CeO_2$  (Ce),  $ZrO_2$  (Zr),  $TiO_2$  (Ti),  $SnO_2$  (Sn),  $MnO_x$  (Mn),  $CeO_2 - Al_2O_3$  (CeAl),  $CeO_2 - MnO_2$  (CeMn) and  $NiO - Al_2O_3$  (NiAl), obtained from nanocasting technique. The studies were collaborated by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Infrared Spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) techniques. The results suggested that Ce, Sn and Mn monoxides have structural defects (vacancies) derived from the preparation method of the solids. This result is indeed not common for ordinary oxides. At room pressure Ti anatase is tetragonal belonging to  $D_{4h}^{19}$  ( $I4_1/amd$ ) space group and changes for the monoclinic phase at pressures around 14 GPa. With pressure release Ti changes to orthorhombic phase. The sample Mn showed a phase transition at about 17,5 GPa, whose phase is still unknown. For all samples the spectra appear strongly influenced by the particle size, shape and structure of the material, especially in the position value of pressure for phase transition. The Ce, Zr and Sn remained stable up to the maximum pressure achieved and Ti and Mn showed phase transition. TEM analysis estimated the average nanoparticle size of 9 nm (Ce), 34 nm (Sn), 54 nm (Mn), 10 nm (CeMn) and 8 nm (CeAl); and distance between crystallographic planes of  $d_{111} = 0,3nm$  (Ce),  $d_{110} = 0,33nm$  (Sn),  $d_{111} = 0,36nm$  (Mn),  $d_{111} = 0,32nm$  (CeMn) e  $d_{111} = 0,3nm$  (CeAl). The nanoparticles sizes for Ce, CeMn and CeAl, obtained from Raman spectroscopy data were 7, 8 and 3 nm, respectively, which agree well with the results of TEM. The images suggest that all the nanoparticles were distributed over the remaining silica surface. All nanoparticles were agglomerated in some regions, due to the fact that in the silica-based nanocomposites, calcination leads to migration to nucleation sites. The FT-IR spectra indicated the presence of modes related to vibrations of OH bonds in nanostructures; and the vibrations of Ce-O, Sn-O and Mn-O bonds of Ce, Sn and Mn oxides, respectively. The spectra of sample CeMn showed that the interaction between Mn and Ce can break the structure of the fluorite type and form oxygen vacancies in the Ce structure whereas the CeMn and NiAl high pressure results showed line broadening, decreasing in modes intensity and remained stable until the maximum pressure value reached, 14 and 18 GPa respectively. The stability of CeAl was maintained up to 36 GPa, in contrast with that observed for Ce monoxide, in which a phase transition occurs at about 35 GPa to a structure of  $PbCl_2$  orthorhombic (space group  $D_{2h}^{16}$ ). The introduction of oxide  $Al_2O_3$  in the structure of  $CeO_2$  increases the stability of this structure. The effect of varying laser power incident in nanostructured oxides showed an increase in intensity in all nano oxides spectra with the increasing laser power. Mn oxide, in particular, presented an increase in the modes related to defects due to vacancies generated by OH removing.

**Keywords:** Nanocasting. Raman Spectroscopy. Oxides. Vibrational Properties.

# LISTA DE SÍMBOLOS

$Ce$	Óxido de Cério
$Zr$	Óxido de Zircônio
$Ti$	Óxido de Titânio
$Sn$	Óxido de Estanho
$Mn$	Óxido de Manganês
$CeMn$	Óxido binário de Cério-Manganês
$CeAl$	Óxido binário de Cério-Alumínio
$NiAl$	Óxido binário de Níquel-Alumínio
$\Delta E_m$	Variação na Energia
$\mu$	Momento dipolar
$\alpha$	Polarizabilidade
$\frac{d\sigma^2}{d\Omega d\omega_s}$	Secção de choque diferencial para o espalhamento
$ \hat{\epsilon}_s \cdot X' \cdot \hat{\epsilon}_l $	Produto interno que seleciona as componentes do tensor Raman
SBA-15	Sílica Mesoporosa
DAC	Diamond Anvil Cell
FWHM	Full Width at Half Maximum - Largura à meia altura
HWHM	Half Width at Half Maximum - Meia largura à meia altura
TZP	Tetragonal Zirconia Policristalina
DRX	Difração de Raios-X
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
$h\nu_i$	Energia do fóton incidente
$h\nu_s$	Energia do fóton espalhado
LA	Longitudinal acústico
LO	Longitudinal ótico
TA	Transversal acústico
TO	Transversal ótico

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Relação entre o diâmetro da partícula do $\text{CeO}_2$ (calculado pela equação 4.1) e cada valor de pressão correspondente. . . . .	página 39
Tabela 2	Comparação dos modos vibracionais da amostra $\text{ZrO}_2$ com aqueles encontrados na literatura para o sólido TZP. . . . .	página 40
Tabela 3	Deslocamento dos modos Raman para o $\text{TiO}_2$ em comparação com os modos do cristal de anatase encontrado na literatura. . . . .	página 44
Tabela 4	Modos vibracionais FTIR dos óxidos Ce, Mn, Sn, Zr, CeAl, CeMn e comparação com a literatura. . . . .	página 86

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama energético esquemático para o espalhamento Raman Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes [1,2]. . . . .	página 4
Figura 2	Espalhamento Raman em um semicondutor, em que $ c\rangle$ é o estado da banda de condução e $ v\rangle$ é o estado da banda de valência, $\omega_g$ é a frequência correspondente a energia do <i>gap</i> [1]. . . . .	página 10
Figura 3	Mecanismo da nanomoldagem para obtenção de óxidos nanoestruturados, utilizando como direcionador duro a sílica gel [12] . . . . .	página 12
Figura 4	Representação esquemática da estrutura cristalina de $\text{CeO}_2$ . Os círculos menores são átomos de Cério e os maiores preenchidos são átomos de Oxigênio, adaptado de [39]. . . . .	página 14
Figura 5	Célula primitiva da estrutura tetragonal $D_{4h}^{15}$ do $\text{ZrO}_2$ , reproduzido de [44]. . . . .	página 16
Figura 6	a) Fase anatase: os círculos maiores são átomos de oxigênio, os menores, em preto, aqueles do titânio [51]; b) Fase rutilo: as bolas maiores azuis representam átomos de titânio, as menores, vermelhas, aqueles de oxigênio [56]. . . . .	página 18
Figura 7	Representação poliédrica da estrutura cristalina de a) $\text{MnO}_2$ e b) $\text{MnO}_2$ [74]. . . . .	página 20
Figura 8	Célula unitária do espinélio $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , em que A representa o átomo de Ni, B de Al e O de oxigênio [81]. . . . .	página 23
Figura 9	Sistema de micro análise Raman (T64000) com seus principais componentes. O sistema é composto por: a) Detector CCD ( <i>Coupled Charge Device</i> ); b) Microscópio; c) Computador; d) Monitor . . . . .	página 26
Figura 10	Imagens do sistema de pressão hidrostática do laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física-UFC. . . . .	página 27

Figura 11	Espectrômetro de Espalhamento Raman e seus principais componentes do <i>Institut Lumière Matière</i> - Lyon, França . . . . .	página 30
Figura 12	Microscópio Eletrônico de Transmissão utilizado nos experimentos. . . .	página 31
Figura 13	a) Microespectrômetro de absorção no infravermelho utilizado; b) Aparelho de prensagem utilizado para preparar as pastilhas. . . . .	página 32
Figura 14	Imagens TEM da amostra CeO <sub>2</sub> . . . . .	página 34
Figura 15	Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido CeO <sub>2</sub> . . . .	página 34
Figura 16	Difração de elétrons de área selecionada para a amostra CeO <sub>2</sub> . . . . .	página 35
Figura 17	Ajuste de curva do espectro de CeO <sub>2</sub> (Ce) à temperatura ambiente e 0,3 GPa. . . . .	página 36
Figura 18	Espectros Raman de CeO <sub>2</sub> (Ce) a várias pressões (até 3,6 GPa) na temperatura ambiente. . . . .	página 37
Figura 19	Espectros Raman de CeO <sub>2</sub> (Ce) a várias pressões (até 8,5 GPa) na temperatura ambiente. . . . .	página 38
Figura 20	a) Dependência da pressão do modo principal (458 cm <sup>-1</sup> ) do espectro Raman de CeO <sub>2</sub> . b) Variação da FWHM em função da pressão para o modo F <sub>2g</sub> . . . . .	página 39
Figura 21	Atribuições dos modos relacionados às fases monoclinica (azul) e tetragonal (vermelho), no espectro de ZrO <sub>2</sub> (Zr) à temperatura ambiente. .	página 40
Figura 22	Espectros Raman de ZrO <sub>2</sub> (Zr) a várias pressões hidrostáticas (até 7,4 GPa) na temperatura ambiente. . . . .	página 41
Figura 23	Dependência da pressão dos modos de ZrO <sub>2</sub> , caracterizados por espectroscopia Raman. . . . .	página 42
Figura 24	a) Espectro do Rubi em 1,8 GPa. b) Espectro do Rubi em 6,7 GPa. c) Dependência da pressão da HWHM da linha do Rubi em 5035 cm <sup>-1</sup> . .	página 43
Figura 25	Dependência com a pressão da HWHM da linha do Rubi (5032 cm <sup>-1</sup> ) para os espectros de TZP a altas pressões, reproduzido de [44]. . . . .	página 43
Figura 26	a) TiO <sub>2</sub> tetragonal, b) TiO <sub>2</sub> ortorrômbica e c) TiO <sub>2</sub> monoclinica, adaptado de [55]. . . . .	página 43

Figura 27	Modos vibracionais do $\text{TiO}_2$ (Ti) relacionados às fases anatase (vermelho) e rutilo (azul) no espectro de $\text{TiO}_2$ (nanomoldado) à 0,1 GPa e à temperatura ambiente. . . . .	página 44
Figura 28	Previsão teórica do espectro do rutilo em algumas variações de pressão na temperatura ambiente [56]. . . . .	página 45
Figura 29	Espectros Raman de $\text{TiO}_2$ (Ti) a várias pressões (até 20,5 GPa). . . . .	página 46
Figura 30	Dependência da pressão dos modos Raman ativos da anatase obtida por nanomoldagem. . . . .	página 47
Figura 31	Descompressão do $\text{TiO}_2$ . . . . .	página 48
Figura 32	Imagens TEM da amostra $\text{SnO}_2$ até a escala de 50 nm. As imagens na escala de 20 nm foram obtidas em pontos diferentes da amostra. . . . .	página 49
Figura 33	Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido $\text{SnO}_2$ . . . . .	página 50
Figura 34	Imagens TEM da amostra $\text{SnO}_2$ até a escala de 500 nm. As imagens foram obtidas em pontos diferentes da amostra. . . . .	página 50
Figura 35	Difração de elétrons de área selecionada para a amostra $\text{SnO}_2$ . . . . .	página 51
Figura 36	Modos vibracionais do $\text{SnO}_2$ (Sn) à 0,1 GPa. . . . .	página 52
Figura 37	Dependência dos modos do $\text{SnO}_2$ (Sn) com a pressão: a) medidas realizadas até 11,9 GPa e b) medidas realizadas até 24,6 GPa. . . . .	página 53
Figura 38	Descompressão do $\text{SnO}_2$ até 6,8 GPa. . . . .	página 54
Figura 39	Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido $\text{MnO}_2$ . . . . .	página 55
Figura 40	Imagens TEM da amostra $\text{MnO}_2$ até a escala de 50 nm. . . . .	página 56
Figura 41	Imagens TEM da amostra $\text{MnO}_2$ até a escala de 500 nm. . . . .	página 57
Figura 42	Difração de elétrons de área selecionada para o $\text{MnO}_x$ . . . . .	página 58
Figura 43	Modos vibracionais do $\text{MnO}_x$ (Mn) à 0,1 GPa. . . . .	página 59
Figura 44	Dependência da pressão dos modos do $\text{MnO}_x$ : a) até 8,5 GPa e b) até 20,6 GPa. . . . .	página 60
Figura 45	Descompressão do $\text{MnO}_x$ até 8,9 GPa. . . . .	página 61
Figura 46	Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido $\text{CeMn}$ . . . . .	página 62

Figura 47	Imagens TEM da amostra CeMn (escala de 20 nm). . . . .	página 62
Figura 48	Imagens TEM da amostra de CeMn até a escala de 200 nm. . . . .	página 63
Figura 49	Difração de elétrons de área selecionada para o CeMn. . . . .	página 64
Figura 50	Espectro de CeMn (0,1 GPa), com assinalamento dos modos, à temperatura ambiente. . . . .	página 65
Figura 51	Espectros de CeMn, obtidos sob condições de elevadas pressões. . . . .	página 66
Figura 52	Descompressão do CeMn até ~ 0,1 GPa. . . . .	página 66
Figura 53	Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido CeAl. . .	página 67
Figura 54	Imagens TEM para a amostra CeAl (escala de 10 nm). . . . .	página 68
Figura 55	Imagens TEM para a amostra CeAl até a escala de 100 nm. . . . .	página 69
Figura 56	Difração de elétrons de área selecionada para o CeAl. . . . .	página 69
Figura 57	Espectro de CeAl em condições de temperatura e pressão ambientes. . . .	página 70
Figura 58	Espectros de CeAl, obtidos sob condições de altas pressões (até ~ 40GPa). . . . .	página 71
Figura 59	Evolução do modo $F_{2g}$ de CeAl com a pressão. . . . .	página 72
Figura 60	Descompressão do CeAl até ~ 0,6 GPa. . . . .	página 73
Figura 61	Espectro Raman de NiAl, com assinalamento dos modos . . . . .	página 74
Figura 62	Espectros de NiAl obtidos sob condições de altas pressões (até ~ 18,8 GPa). . . . .	página 74
Figura 63	Descompressão do NiAl até ~ 1,6 GPa. . . . .	página 75
Figura 64	Efeito da variação da potência no óxido Ce. . . . .	página 77
Figura 65	Efeito da variação da potência sobre o óxido Zr na região de 100 a 800 $cm^{-1}$ . . . . .	página 78
Figura 66	Efeito da variação da potência no óxido Ti. . . . .	página 80
Figura 67	Efeito da variação da potência no óxido Sn. . . . .	página 81
Figura 68	Efeito da variação da potência no óxido Mn na região de 100 a 900 $cm^{-1}$ . . . . .	página 82
Figura 69	Efeito da variação da potência no óxido Mn na região de 800 a 2000 $cm^{-1}$ . . . . .	página 83

Figura 70	Espectros infravermelho dos monóxidos Ce, Mn, Sn e Zr. . . . .	página 84
Figura 71	Espectros infravermelho dos óxidos binarios CeMn e CeAl. . . . .	página 85

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	página 1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	página 3
2.1	Espectroscopia Raman	página 3
2.2	Efeito Raman - Uma abordagem quântica	página 7
2.3	Espectroscopia Raman sob condições de altas pressões	página 9
2.4	Óxidos Nanoestruturados	página 11
2.4.1	Óxido de Cério - $CeO_2$	página 13
2.4.2	Dióxido de Zircônio - $ZrO_2$	página 15
2.4.3	Dióxido de Titânio - $TiO_2$	página 16
2.4.4	Dióxido de Estanho - $SnO_2$	página 18
2.4.5	Dióxido de Manganês - $MnO_2$	página 19
2.4.6	Óxido misto de $CeO_2 - MnO_2$ (CeMn)	página 21
2.4.7	Óxido misto de $CeO_2 - Al_2O_3$ (CeAl)	página 21
2.4.8	Óxido misto de $NiO - Al_2O_3$ (NiAl)	página 22
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	página 24
3.1	Síntese dos Óxidos Nanomoldados	página 24
3.2	Experimentos de Espectroscopia Raman	página 25
3.3	Sistema de medida em altas pressões.	página 26
3.4	Experimentos realizados no <i>Institut Lumière Matière</i> - Lyon, França	página 29
3.4.1	Espectroscopia Raman	página 29

3.4.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM . . . . .	página 30
3.4.3	Experimentos de Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	página 31
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>página 33</b>
4.1	Óxido de Cério - CeO <sub>2</sub> . . . . .	página 33
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM . . . . .	página 33
4.1.2	Propriedades Vibracionais . . . . .	página 35
4.2	Dióxido de Zircônio - ZrO <sub>2</sub> . . . . .	página 39
4.2.1	Propriedades Vibracionais . . . . .	página 39
4.3	Dióxido de Titânio - TiO <sub>2</sub> . . . . .	página 43
4.3.1	Propriedades Vibracionais . . . . .	página 43
4.4	Dióxido de Estanho - SnO <sub>2</sub> . . . . .	página 49
4.4.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM . . . . .	página 49
4.4.2	Propriedades Vibracionais . . . . .	página 51
4.5	Dioxido de Manganês - MnO <sub>2</sub> . . . . .	página 54
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM . . . . .	página 54
4.5.2	Propriedades Vibracionais . . . . .	página 58
4.6	Óxido misto de CeO <sub>2</sub> - MnO <sub>2</sub> (CeMn) . . . . .	página 61
4.6.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM . . . . .	página 61
4.6.2	Propriedades Vibracionais . . . . .	página 64
4.7	Óxido misto de CeO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CeAl) . . . . .	página 67
4.7.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM . . . . .	página 67
4.7.2	Propriedades Vibracionais . . . . .	página 69
4.8	Óxido misto de NiO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NiAl) . . . . .	página 73
4.8.1	Propriedades Vibracionais . . . . .	página 73
4.9	Efeito da potência do laser nos óxidos nanoestruturados . . . . .	página 76
4.9.1	Óxido de Cério - CeO <sub>2</sub> . . . . .	página 76

4.9.2	Óxido de Zircônio - $ZrO_2$ . . . . .	página 78
4.9.3	Óxido de Titânio e Estanho - $TiO_2$ e $SnO_2$ . . . . .	página 79
4.9.4	Óxido de Manganês - $MnO_x$ . . . . .	página 81
4.10	Resultados de Espectroscopia no Infravermelho . . . . .	página 83
5	CONCLUSÃO	página 87
6	PERSPECTIVAS	página 90
7	ANEXO	página 91
7.1	Artigos publicados relacionados à tese. . . . .	página 91
	REFERÊNCIAS	página 92

# 1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia Raman consiste em uma técnica baseada no efeito de espalhamento da luz (interação da radiação eletromagnética com a matéria), que fornece informações vibracionais sobre materiais orgânicos e inorgânicos. Do ponto de vista quântico, o espalhamento Raman é visto como um processo de terceira ordem, no qual o fóton incidente excita um par elétron-buraco virtual. Desta forma, o elétron é espalhado por um fônon e, finalmente, decai de volta ao buraco, permitindo o espalhamento do fóton.

A aplicação da pressão em cristais altera o espaçamento interatômico de equilíbrio dos sólidos. Portanto, a aplicação de pressão pode causar mudanças na energia vibracional e nas interações entre os átomos dentro de um sólido e, conseqüentemente, acarreta em mudanças no espectro Raman deste sólido. A maioria destas mudanças acontece nas freqüências de vibração da rede.

O uso da Espectroscopia Raman no estudo de óxidos metálicos é bastante eficiente visto que os modos Raman ativos evidenciados nos espectros estão diretamente relacionados com a simetria da estrutura do cristal; isto fornece informações estruturais dos sólidos investigados.

A aplicação da espectroscopia Raman em condições de altas pressões para materiais nanoestruturados pode elucidar sobre a estabilidade destes materiais e sua dependência com o tamanho da partícula, forma e estrutura dos sólidos. Estudos recentes mostraram que a morfologia de óxidos nanoestruturados influencia no comportamento desses óxidos, sob altas pressões.

As técnicas de caracterização por TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e infravermelho são bastante utilizadas e muitas vezes são imprescindíveis para complementar com os estudos de altas pressões por espectroscopia Raman, destacando-se, em particular, no estudo de óxidos nanoestruturados aplicados em catálise. A caracterização por TEM permite a visualização da imagem da estrutura cristalográfica de uma amostra, em uma escala atômica. A espectroscopia na região de infravermelho permite assinalar os modos

vibracionais ativos no infravermelho.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre o uso da técnica de espectroscopia Raman em nanoestruturas, destacando-se a importância deste tema. O uso das técnicas de TEM e espectroscopia no infravermelho se justifica também por existirem poucos trabalhos na literatura para elucidação desses nanomateriais.

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar os óxidos nanoestruturados  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $MnO_2$ , CeMn, CeAl e NiAl, por Espectroscopia Raman, em condições de pressões elevadas, a fim de analisar suas propriedades vibracionais e o comportamento nas condições extremas de pressão. A microscopia eletrônica de transmissão investiga a morfologia dos óxidos, através da obtenção da imagem da estrutura cristalográfica e a espectroscopia na região do infravermelho mostra os modos vibracionais infravermelho ativos. O estudo das propriedades vibracionais destes materiais em altas pressões tem por objetivo a aplicação em testes catalíticos destes sólidos em que a estabilidade dos mesmos é importante para investigar o comportamento dos óxidos nanoestruturados como catalisadores. Estes óxidos possuem aplicações em catálise heterogênea, sensores para gases, armazenamento de energia, eletroquímica e aplicações biomédicas.

A fundamentação teórica acerca dos princípios da espectroscopia Raman encontra-se descrita no capítulo 2, ressaltando o efeito Raman em altas pressões. Em seguida, há um estudo sobre as propriedades físicas e químicas dos óxidos nanoestruturados. No capítulo 3, destaca-se o procedimento experimental com a descrição dos processos de preparação da amostra, bem como a estrutura física dos equipamentos utilizados nos experimentos de espectroscopia Raman em altas pressões, do microscópio eletrônico de transmissão e do espectrômetro de absorção no infravermelho. No capítulo 4, descreve-se os principais resultados para os óxidos nanoestruturados e a discussão sobre suas propriedades vibracionais e estruturais. No capítulo 5 encontram-se as principais conclusões e no capítulo 6 as perspectivas do trabalho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que fornece informações químicas e estruturais de materiais orgânicos e inorgânicos [1]. Quando a radiação eletromagnética de conteúdo energético  $h\nu$  incide sobre uma molécula, a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada. No espalhamento Rayleigh, as moléculas espalham a luz, entretanto, isto não implica em alterações nas frequências dos fótons da radiação incidente. Em 1928, Chandrasekhara Venkata Raman descreveu outro tipo de espalhamento, conhecido a partir de então por *efeito Raman*. Este fenômeno foi publicado em um famoso artigo na revista *Nature* em 1928 e forneceu a Raman o prêmio Nobel de Física em 1930 [2].

Em um experimento de espectroscopia Raman, a amostra é irradiada com uma fonte intensa de radiação monocromática, normalmente na região visível do espectro eletromagnético. A frequência desta radiação é muito maior do que a frequência vibracional, porém menor que a frequência requerida para a ocorrência de transições eletrônicas quando não há espalhamento Raman ressonante. A radiação espalhada pela amostra é analisada no espectrômetro.

O espalhamento Rayleigh pode ser considerado uma colisão elástica entre a molécula e o fóton incidente. Visto que tanto a energia vibracional como a energia rotacional da molécula não sofrem alterações em uma colisão elástica, a energia - e, portanto, a frequência - do fóton espalhado é a mesma do fóton incidente, o que caracteriza este tipo de colisão.

O efeito Raman pode ser descrito como uma colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula; conseqüentemente, a energia vibracional ou rotacional é modificada em uma quantidade  $\Delta E_m$ . De forma a haver conservação de energia, a energia do fóton espalhado,

$h\nu_s$ , deve ser diferente da energia do fóton incidente,  $h\nu_i$ , por uma quantidade igual a  $\Delta E_m$ .

$$h\nu_i - h\nu_s = \Delta E_m \quad (2.1)$$

Se a molécula ganha energia,  $\Delta E_m$  é positivo e, portanto,  $\nu_s$  é menor do que  $\nu_i$ , originando linhas Stokes no espectro Raman. Esta terminologia origina-se da lei de Stokes da fluorescência, que determina que radiação fluorescente sempre ocorre em frequências menores do que aquela da radiação incidente. Quando a molécula perde energia,  $\Delta E_m$  é negativo, e  $\nu_s$  é maior do que  $\nu_i$ , originando linhas anti-Stokes no espectro. Designando  $\nu = 0$  e  $\nu = 1$  como os níveis de energia de uma molécula como, por exemplo, o HCl (ácido clorídrico), a diferença de energia entre estes níveis é igual a  $\Delta E_m = h\nu_m$ . Nos espalhamentos Rayleigh e Raman, a frequência do fóton incidente normalmente é muito maior que  $\nu_m$ . Quando o fóton incidente interage com uma molécula, no estado vibracional fundamental  $\nu = 0$ , a molécula absorve a energia do fóton e é excitada momentaneamente a um determinado estado energético muito alto, não estável. A molécula, portanto, perde energia imediatamente, retornando com maior probabilidade ao nível vibracional fundamental, emitindo um fóton espalhado com mesma frequência que o fóton incidente. Este é o espalhamento de Rayleigh.

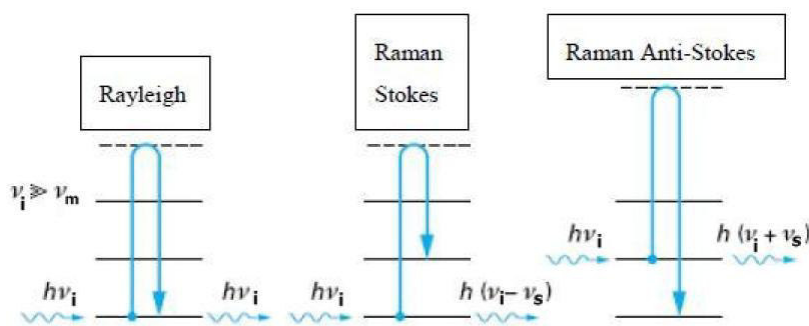


Figura 1: Diagrama energético esquemático para o espalhamento Raman Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes [1,2].

No entanto, uma pequena parte das moléculas que se encontra no nível instável, com elevada energia, pode retornar ao nível de energia  $\nu = 1$ , ao invés de diretamente atingir o nível vibracional fundamental. O fóton espalhado, neste caso, apresenta energia menor que o fóton excitador (Figura 1). Este fóton espalhado origina uma linha Stokes no espectro Raman. Outra possibilidade é aquela em que a molécula inicialmente encontra-se no estado excitado  $\nu = 1$ , absorve a energia do fóton incidente e é excitada para um

nível energético instável muito alto. Quando a molécula decai para o nível vibracional fundamental  $v = 0$ , a perda de energia é compensada pela emissão de um fóton, cuja energia é maior do que aquela do fóton incidente. Este fóton espalhado produz uma linha anti-Stokes no espectro Raman. De acordo com a função distribuição de Boltzman, a relação entre o número de moléculas que se encontra no estado vibracional  $v = 1$  e o número de moléculas no nível  $v = 0$  para uma dada vibração é dada por:

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-(h\nu_m/KT)} \quad (2.2)$$

Em temperaturas medianas, a maioria das moléculas encontra-se no estado fundamental. As linhas Stokes, portanto, apresentam-se com maiores intensidades que as linhas Anti-Stokes, sendo que essas últimas se originam do estado excitado, com menor população. Esta diferença aumenta proporcionalmente com a frequência vibracional.

Em espectroscopia Raman são rotineiras a terminologia fônons óticos e acústicos, os segundos ainda subdividindo-se em fônons LA e TA (fônons acústicos transversais e longitudinais). Fônons representam uma versão da mecânica quântica para os modos vibracionais normais. Fônons acústicos são assim denominados porque correspondem a ondas sonoras na rede cristalina de um metal, devido a sua baixa frequência. Fônons óticos ocorrem em cristais com mais de um átomo na célula elementar e apresentam sempre uma mínima frequência vibracional. Estes modos são denominados de óticos porque em cristais iônicos, como o NaCl (cloreto de sódio), são facilmente excitáveis pela luz (radiação infravermelha), devido à existência de momentos dipolares naturais no cristal. Fônons óticos são também classificados em longitudinais e transversos - fônons LO e TO.

Quando uma molécula é exposta ao campo elétrico da radiação eletromagnética, os elétrons e prótons pertencentes a tal molécula sofrerão forças opostamente direcionadas, exercidas pelo campo elétrico da radiação. Como resultado, os elétrons sofrem um deslocamento com relação aos prótons e a molécula torna-se polarizada apresentando um momento dipolar induzido, causado pelo campo elétrico externo. O momento dipolar induzido  $\mu$ , dividido pela força do campo elétrico  $E$  é a *polarizabilidade*  $\alpha$  [3].

$$\mu = \alpha E \quad (2.3)$$

A polarizabilidade pode ser vista como a maior ou menor deformação da nuvem de elétrons da molécula pelo campo elétrico. Para que uma dada vibração molecular seja

Raman ativa, ela deve ser acompanhada de uma mudança na polarizabilidade da molécula. O campo elétrico da radiação eletromagnética nas vizinhanças da molécula varia com o tempo, de forma que:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2.4)$$

em que  $E_0$  é uma constante, o valor máximo do campo,  $\nu$  a frequência da radiação e  $t$  é o tempo. Este campo elétrico oscilante induzirá na molécula, por sua vez, um momento dipolar oscilante  $\mu$ , cuja frequência será a mesma que aquela do campo elétrico externo. Equiparando-se as equações 2.3 e 2.4, tem-se:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (2.5)$$

Segundo a teoria clássica, este momento dipolar oscilatório emitirá radiação em todas as direções que apresentarem a mesma frequência que a sua (e, portanto, também da radiação excitante). A intensidade da radiação emitida é proporcional ao quadrado do valor máximo de  $\mu$ , que é  $\alpha^2 E_0^2$ , calculado da equação 2.5.

No entanto, em moléculas, a polarizabilidade  $\alpha$  não é constante, já que certas vibrações e rotações podem causar variações na mesma. Nas vibrações de uma molécula diatômica, por exemplo, sua configuração é alternadamente comprimida e distendida, e a forma da nuvem eletrônica é diferente para o estado de equilíbrio e para os estados extremos de vibração, mudando a polarizabilidade. Para pequenos deslocamentos:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \dots \quad (2.6)$$

em que  $\alpha_0$  é a polarizabilidade de equilíbrio,  $Q$  é uma coordenada normal ( $r - r_e$  no caso diatômico) e  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$  é a taxa de variação da polarizabilidade em relação a  $Q$ . A coordenada  $Q$  varia periodicamente

$$Q = Q_0 \cos 2\pi \nu_\nu t \quad (2.7)$$

em que  $\nu_\nu$  é a frequência de vibração da coordenada normal,  $Q_0$  uma constante. Substituindo a equação acima na equação 2.6:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos 2\pi \nu_\nu t \quad (2.8)$$

Substituindo esse valor de  $\alpha$  na equação 2.5 e utilizando uma identidade trigonométrica, obtemos:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos 2\pi(\nu - \nu_\nu)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_\nu)t] \quad (2.9)$$

Pode-se deduzir a partir desta equação que o momento dipolar induzido  $\mu$  varia com três frequências:  $\nu$ ,  $(\nu - \nu_\nu)$  e  $(\nu + \nu_\nu)$ , podendo, portanto, originar espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes, respectivamente. Se as vibrações não são capazes de causar variação da polarizabilidade,  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} = 0$ , as frequências  $(\nu - \nu_\nu)$  e  $(\nu + \nu_\nu)$  do momento dipolar apresentam amplitudes iguais a zero, de forma que a radiação gerada não é capaz de ocasionar o espalhamento Raman.

## 2.2 Efeito Raman - Uma abordagem quântica

O espalhamento Raman é um dos mais interessantes processos de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. A luz incidente utilizada corresponde, em geral, ao espectro visível, e as frequências dos fônons estão na região do infravermelho, a interação da radiação eletromagnética incidente se realiza, indiretamente, através do acoplamento não linear elétrons-fônons.

Quanticamente, o espalhamento Raman é visto como um processo de terceira ordem, no qual o fóton incidente excita um par elétron-buraco virtual; então, o elétron é espalhado por um fônon e, finalmente, decai de volta ao buraco para permitir o fóton espalhado [1]. O espalhamento Raman envolve uma transição entre um estado eletrônico e um estado virtual de maior energia, mas com energia abaixo do estado eletrônico excitado subsequente, e retorno para o estado eletrônico original mas excitado vibracionalmente emitindo um fóton de energia diferente do inicial.

Pode-se afirmar que a flutuação da susceptibilidade eletrônica está modulada pelo movimento dos íons. Por causa desta modulação, aparecem bandas laterais  $\omega_l - \omega$  (Stokes) e  $\omega_l + \omega$  (Anti-Stokes), obedecendo leis de conservação de energia e momento, como segue:

$$\textit{Stokes} \quad (2.10)$$

$$h\omega_l - h\omega = h\omega' \quad (2.11)$$

$$hk_l - hk = hk' \quad (2.12)$$

$$Anti - Stokes \quad (2.13)$$

$$h\omega_l + h\omega = h\omega'' \quad (2.14)$$

$$hk_l + hk = hk'' \quad (2.15)$$

em que  $\omega_l$ ,  $\omega'$  e  $\omega''$  correspondem às freqüências da luz incidente e da luz espalhada respectivamente,  $\omega$  as freqüências próprias dos fônons, e  $k_l$ ,  $k'$  e  $k''$  são os vetores de onda da radiação incidente e espalhada;  $k$  é o vetor de onda do fônon ótico.

Outras partículas relacionadas a movimentos no cristal, como poláritons, fônons acústicos, magnons, plasmons, excitons dentre outras, podem participar no processo de espalhamento no lugar do fônon ótico.

Sabendo-se que as vibrações da rede tem papel fundamental no espalhamento Raman, informações importantes em relação à dinâmica dos íons no cristal, tornam-se possíveis de serem obtidas. A maior vantagem desta técnica em comparação com as demais (infravermelho, espalhamento de neutrons, dentre outras) é o uso da luz visível. Entretanto, a observação do espalhamento Raman em cristais torna-se difícil em virtude da secção de choque efetiva, a qual é muito pequena, da ordem de  $10^{-27}$  a  $10^{-28}$  cm<sup>2</sup>, por célula unitária, e da potência da radiação espalhada que atinge o sistema de detecção que é cerca de  $10^{-11}$  a  $10^{-28}$  W. Desta forma, necessita-se de fontes monocromáticas e detectores bastantes sensíveis para as medidas. O advento do laser trouxe novas possibilidades e a espectroscopia Raman foi intensificada.

O mecanismo para o espalhamento inelástico da luz pode ser visto como uma modulação da susceptibilidade elétrica por alguma excitação elementar do sólido. A secção de choque diferencial para o espalhamento por unidade de ângulo sólido  $d\Omega$  e de freqüências  $d\omega_s$  é dada por [1]:

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega d\omega_s} = vV \frac{\omega_s^4}{c^4} |\hat{\epsilon}_s \cdot X' \cdot \hat{\epsilon}_l| \langle uu^+ \rangle_\omega \quad (2.16)$$

em que  $X'$  é o tensor susceptibilidade apropriado a excitação elementar de amplitude  $u$ ,  $\hat{\epsilon}_l$  e  $\hat{\epsilon}_s$  são os vetores unitários de polarização da luz incidente e espalhada,  $v$  é o volume de interação e  $V$  é o volume da amostra. O termo  $\langle uu^+ \rangle_\omega$  representa o espectro de potência de  $|u|^2$ .

A secção de choque diferencial dada na forma da equação acima, possui a vantagem de separar a secção de choque em dois fatores: um dado por  $\langle uu^+ \rangle_\omega$ , que descreve o espectro de freqüência da excitação estudada, e um fator de "eficácia" (*strength*)  $|\hat{\epsilon}_s \cdot X' \cdot \hat{\epsilon}_l|$ ,

que contém a contribuição da interação da luz com a excitação elementar. Para um fônon do espalhamento Stokes temos:

$$\langle uu^+ \rangle_\omega = \frac{h}{2N\omega_i} (n_i + 1) g_i(\omega) \quad (2.17)$$

em que N é o número de osciladores no sólido,  $\omega_i$  as frequências de vibração da rede,  $n_i = |\exp(\frac{h\omega_i}{KT}) - 1|^{-1}$  é o fator de população térmica de Bose, K é a constante de Boltzman e h a constante de Planck,  $g_i(\omega)$  é a função resposta, que para o caso de osciladores desacoplados é dada por:

$$g_i(\omega) = \frac{2\Gamma_i\omega\omega_i}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_i^2\omega^2} \quad (2.18)$$

em que  $\omega$  é a frequência dos fônons e  $\Gamma_i$  a largura de linha.

## 2.3 Espectroscopia Raman sob condições de altas pressões

Analisa-se, agora, como fatores externos, neste caso a pressão, atuam nos cristais investigados através do efeito Raman. A pressão altera o espaçamento interatômico de equilíbrio dos sólidos. Portanto, o efeito da pressão causa mudanças na energia vibracional e na interação das excitações dentro de um sólido, acarretando, por fim, mudanças no espectro Raman destes sólidos. A maioria destas mudanças está relacionada a alterações nas frequências de vibração da rede  $\omega_i$  [1].

Estas mudanças apresentam-se como deslocamento espectral da linha Raman ou na estrutura da densidade de estado. Caso o tempo de vida média do fônon seja afetado pela variação da pressão através das interações anarmônicas, então, observam-se além do deslocamento desta linha, mudanças na sua forma. Assim, grandes variações poderão ocorrer com a largura da linha  $\Gamma_i$  e com a intensidade integrada.

As regras de seleção para o espalhamento Raman estão contidas dentro do produto interno  $|\hat{\epsilon}_s \cdot X' \cdot \hat{\epsilon}_i|$ , que seleciona as componentes específicas do tensor X', normalmente chamado de tensor Raman. Este tensor é geralmente simétrico e sua forma é determinada pela simetria do cristal.

Caso a variação da pressão cause uma transição de fase estrutural, ocasionando uma mudança no grupo de simetria pontual ou espacial, poderão ocorrer mudanças na regra de seleção; a partir disso observa-se nos espectros Raman o surgimento de novas linhas antes proibidas ou desdobramento de degenerescência. Neste caso, a fase observada sempre será de maior densidade que a fase anterior. Vale salientar que a intensidade da componente do tensor Raman pode também ser afetada pela pressão, sem que ocorra uma transição

de fase.

Consideremos como exemplo o espalhamento Raman em semicondutores. Nesses materiais podemos descrever pictoricamente este processo como é mostrado na Figura 2.

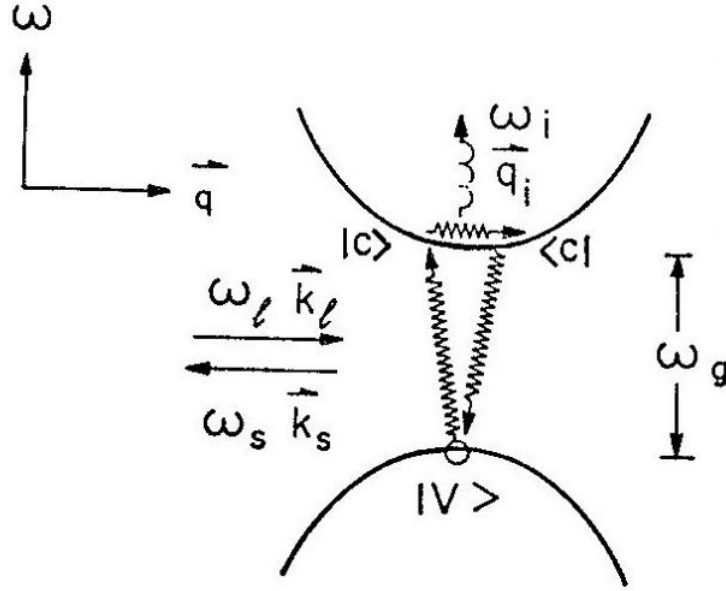


Figura 2: Espalhamento Raman em um semicondutor, em que  $|c\rangle$  é o estado da banda de condução e  $|v\rangle$  é o estado da banda de valência,  $\omega_g$  é a frequência correspondente a energia do *gap* [1].

Nesse processo, as duas bandas de energia contribuem para o termo  $|\hat{\epsilon}_s \cdot X' \cdot \hat{\epsilon}_l|$ , que tem a forma dada por [1]:

$$\hat{\epsilon}_s \cdot X' \cdot \hat{\epsilon}_l \sim \frac{\langle v | \vec{\epsilon}_s \cdot \vec{P} | c \rangle \langle c | H_{ep}^1 | c \rangle \langle c | \vec{P} \cdot \vec{\epsilon}_l | v \rangle}{(\omega_g + \omega_i - \omega_l)(\omega_g - \omega_l)} \quad (2.19)$$

em que  $\vec{P}$  é o momento do elétron,  $H_{ep}^1$  a parte do Hamiltoniano relevante na interação elétron-fônon,  $|v\rangle$  e  $|c\rangle$  são os estados da banda de valência e condução, e  $\omega_g$  é a frequência de separação das bandas (energia do *gap*).

A pressão pode modificar os elementos das matrizes ou a energia do denominador da equação (2.15). Mudanças nos elementos das matrizes não foram estudados em detalhes. Cálculos estimaram que este efeito é bastante pequeno. Ao contrário, um forte aumento no espalhamento Raman pode ser produzido pela variação da energia do "gap" com a pressão [1,2]. Isto modifica, de forma sensível, o valor do termo  $\hat{\epsilon}_s \cdot X' \cdot \hat{\epsilon}_l$ , pelo aumento do denominador da equação 2.15, causado pela ressonância. Ou seja,  $\omega_g \simeq \omega_l - \omega_i$ .

Portanto, os efeitos mais relevantes que a variação da pressão provoca no espalhamento

Raman são: (i) deslocamento das frequências das excitações elementares, (ii) mudanças na forma da linha Raman destas excitações; (iii) quebra da regra de seleção com variação de fase e, (iv) espalhamento Raman ressonante.

## 2.4 Óxidos Nanoestruturados

Nanomateriais atraem muita atenção das indústrias, devido às suas propriedades que são diferentes daquelas dos materiais em forma de *bulk*, criando perspectivas para aplicações tecnológicas e científicas fundamentais, destacando-se: catálise heterogênea, adsorção, sensores para gases, armazenamento de energia, eletroquímica e aplicações biomédicas [4]. Por causa da vasta gama de aplicações, muitas pesquisas estão sendo realizadas para aperfeiçoar os métodos de preparação destes materiais [5]. Comercialmente, o desenvolvimento de métodos de síntese para materiais nanoestruturados de fácil implementação para a produção em grande escala é desejável para as indústrias. Neste sentido, a estratégia baseada na rota sintética de *nanocasting* ou nanomoldagem tem se mostrado mais eficiente para se obter sólidos com elevadas propriedades texturais, tais como área superficial, volume e diâmetro de poros, que os tradicionais (métodos de coprecipitação, sol-gel, impregnação, dentre outros).

A técnica da nanomoldagem para fabricação de compostos inorgânicos consiste em produzir os materiais nos “nanoespaços” fornecidos pela estrutura de um sólido poroso (denominado direcionador duro ou *hard template*). A síntese do material é efetuada após a utilização desses agentes direcionadores. Remove-se o direcionador duro, por via ácida ou básica, e com a seguinte etapa de calcinação, o produto inorgânico (óxido inorgânico) é sintetizado, com propriedades texturais e morfológicas semelhantes àquelas do sólido poroso que lhe deu origem [6].

A sílica mesoporosa SBA-15 como molde (direcionador duro) [2,7,8-15] tem-se mostrado eficiente para gerar monóxidos, óxidos binários e ternários com as características texturais desejadas. Trabalhos prévios mostraram que os precursores metálicos dos compostos inorgânicos, dissolvidos em solução aquosa, são inseridos nos mesoporos da referida sílica [2,9,10]. Durante a calcinação do precursor inorgânico em sua temperatura de fusão, o mesmo penetra nos mesoporos da sílica através de ação capilar e se decompõe em altas temperaturas para formar o óxido nanoestruturado [10,11]. A Figura 3 apresenta uma representação esquemática do processo de nanomoldagem para a geração de nanopartículas ou nanoestruturas [10,12].

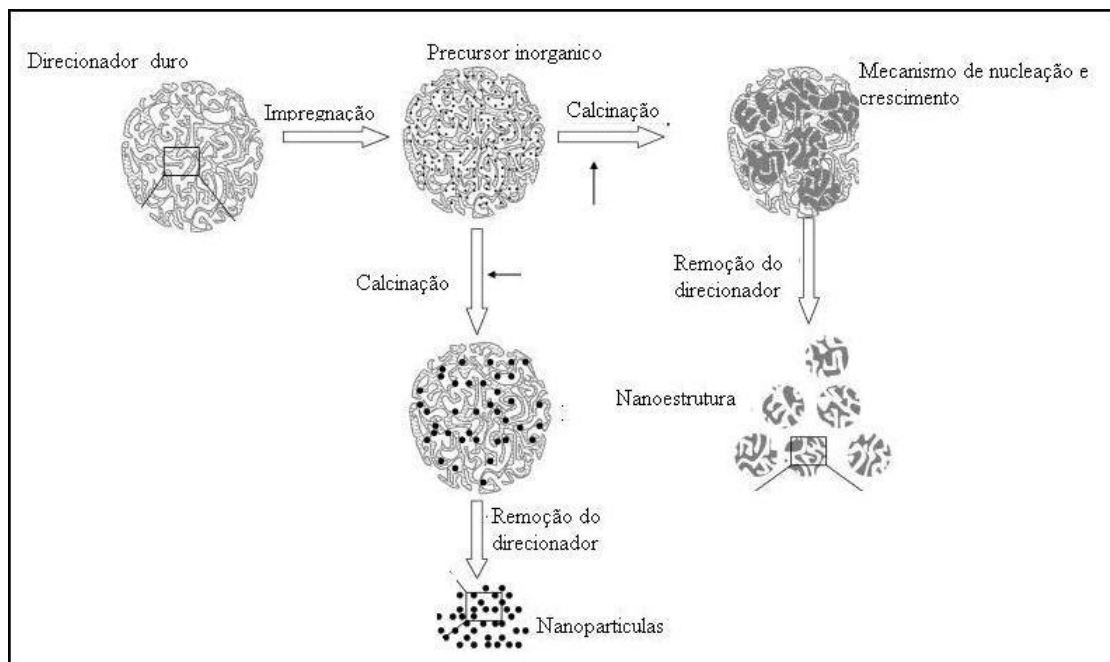


Figura 3: Mecanismo da nanomoldagem para obtenção de óxidos nanoestruturados, utilizando como direcionador duro a sílica gel [12]

Divide-se o processo de nanomoldagem em três etapas: 1) Infiltração do direcionador em uma solução contendo os precursores dos compostos inorgânicos; 2) Tratamento térmico, sob uma atmosfera de ar controlada do direcionador impregnado para converter o precursor impregnado no material inorgânico e 3) Remoção do direcionador. Este método de preparação ocasiona higroscopicidade nos óxidos nanoestruturados [12].

O estudo de materiais nanoestruturados em altas pressões tem atraído grande entusiasmo na comunidade científica devido ao surgimento de novos comportamentos a altas pressões destes materiais como alterações na estabilidade e efeitos de amorfização [13-19]. A pressão de transição de fase depende do tamanho da partícula, forma e estrutura [20-22]. Estudos prévios mostraram a influência que o efeito do tamanho tem na pressão crítica para transições de fase [23-25] e em processos de amorfização [26,27]. Recentemente alguns grupos começaram a investigar o efeito da morfologia no comportamento de nanomateriais a altas pressões [28-30].

O uso da Espectroscopia Raman no estudo de óxidos metálicos é bastante eficiente visto que os modos Raman ativos evidenciados nos espectros estão diretamente relacionados com a simetria na estrutura do cristal; isto fornece informações estruturais dos sólidos investigados.

Adicionalmente, as técnicas de caracterização por TEM e infravermelho são frequentemente utilizadas e muitas vezes imprescindíveis para completar os estudos de altas pressões por espectroscopia Raman, destacando-se em particular no estudo de óxidos nanoestruturados aplicados em catálise [31]. A caracterização por TEM permite a visualização da imagem da estrutura cristalográfica de uma amostra, em uma escala atômica. A espectroscopia na região de infravermelho permite assinalar os modos vibracionais ativos no infravermelho.

A investigação espectroscópica de óxidos nanoestruturados, em diferentes condições de pressão, justifica-se pelo fato de existirem poucos trabalhos na literatura sobre o uso desta técnica [32]. O uso das técnicas de TEM e espectroscopia no infravermelho se justifica também por existirem poucos trabalhos na literatura abordando o uso destas técnicas em materiais nanoestruturados [33].

### 2.4.1 Óxido de Cério - $CeO_2$

O óxido de Cério ou Céria é classificado como um óxido de metal terra rara. Apresenta higroscopicidade e possui a propriedade de absorver dióxido de carbono ou água. O cério pode existir na forma  $Ce_2O_3$  (Cério III), entretanto a fase  $CeO_2$  (Cério IV) é mais estável à pressão e temperatura ambiente [2].

Quando reduzida de Cério IV ( $Ce^{4+}$ ) para Cério III ( $Ce^{3+}$ ) podem ser formados na Céria uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio. A Céria pode apresentar defeitos intrínsecos ou extrínsecos. A formação de defeitos intrínsecos pode ocorrer devido a agitação térmica ou devido a exposição a atmosferas redutoras. Defeitos extrínsecos, por sua vez, são geralmente formados por impurezas ou pela introdução de dopantes na rede cristalina. Defeitos intrínsecos do tipo Schottky ou Frenkel gerados por agitação térmica ocorrem em concentrações muito pequenas, não provocando alterações consideráveis na estequiometria do óxido de cério. No entanto, um grande número de defeitos intrínsecos pode ser criado quando o  $CeO_2$  é exposto a atmosferas redutoras. Nestas condições, a céria tende a perder átomos de oxigênio para o ambiente, formando vacâncias na rede cristalina e induzindo a redução do estado de oxidação do cério de  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ , para que a neutralidade elétrica da rede seja mantida [34]. A equação de equilíbrio que descreve a redução do cério pode ser escrita como:



Na equação acima,  $O_o$  e  $Ce_{Ce}$  representam os íons oxigênio e cério em suas respectivas posições,  $V_o$  refere-se a vacância criada no sítio do oxigênio e  $Ce'_{Ce}$  representa o cátion  $Ce^{3+}$  na posição do  $Ce^{4+}$ . Portanto, o óxido de cério possui elevada capacidade de transportar e armazenar átomos de oxigênio [35,36].

Do ponto de vista cristalográfico, a céria é um cristal com estrutura do tipo fluorita (cúbica) conforme mostrado na figura 4 e pertence ao grupo espacial  $O_h^5$  (Fm3m). Em temperaturas ambientes o *bulk*  $CeO_2$  transita para uma estrutura  $\alpha - PbCl_2$  ortorrômbica em uma pressão de cerca de 31 GPa [37]. Estudos teóricos envolvendo estruturas de bandas eletrônicas mostraram um valor de pressão maior para a transição (47 GPa) e este erro aconteceu devido a uma não muito boa otimização dos parâmetros  $c/a$  e  $b/a$  como função do volume [38].

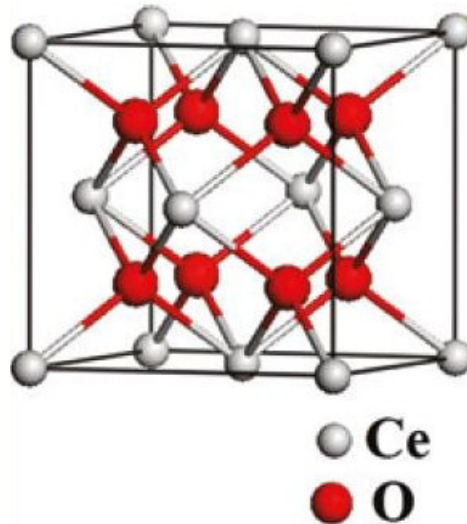


Figura 4: Representação esquemática da estrutura cristalina de  $CeO_2$ . Os círculos menores são átomos de Cério e os maiores preenchidos são átomos de Oxigênio, adaptado de [39].

Quando se diminui o tamanho do cristal para o óxido de cério, os estudos descritos na literatura revelaram comportamentos distintos para a pressão de transição de fase. Por exemplo, Wang e colaboradores [40], em estudos de alta pressão em nanocristais de céria (tamanho de 12 nm), encontraram que a transição de fase de cúbica para ortorrômbica ocorreu em 23 GPa; tal resultado revela transições em valores mais baixos de pressão que o material, na forma de *bulk*. Liu e colaboradores [41] conduziram estudos em altas pressões de nano-octaedros de  $CeO_2$  (diâmetro de cerca de 150 nm), com estrutura fluorita, a transição de fase para o  $\alpha - PbCl_2$  ortorrômbico aconteceu em torno de 33 GPa, valor ligeiramente maior do que o valor para o *bulk* (31 GPa). Este comportamento distinto para

os nano-octaedros de  $CeO_2$  é atribuído a sua geometria intrínseca (mudança na forma do material). O modo vibracional Raman ativo do  $CeO_2$  encontra-se aproximadamente em  $465\text{ cm}^{-1}$  e corresponde ao modo vibracional de estiramento simétrico  $T_{2g}$  associado às ligações O—Ce—O pertencente a sólidos com estrutura do tipo fluorita [38, 42].

### 2.4.2 Dióxido de Zircônio - $ZrO_2$

O dióxido de zircônio (zircônia) é um óxido que cristaliza-se nas formas tetragonal, monoclinica ou cúbica. A forma mais natural é um mineral raro *baddeleita*, com estrutura cristalina monoclinica [43]. A forma cúbica cristalina é raramente encontrada na natureza como o mineral *tazheranite*. Esta forma é denominada de zircônia cúbica e é sintetizada em várias cores, para uso como uma pedra preciosa e um simulador do diamante [43].

O  $ZrO_2$  puro pode apresentar-se na estrutura cristalina monoclinica à temperatura ambiente. A zircônia na forma tetragonal transita para a fase cúbica (fluorita –  $O_h^5$ ) em altas temperaturas e para a fase monoclinica em baixas temperaturas [44,45].

A zircônia é muito útil no seu estado "estabilizado" devido ao aumento na confiabilidade e vida útil dos produtos obtidos com este óxido. A fase cúbica possui uma condutividade térmica muito baixa, o que levou ao seu uso como revestimento de barreira térmica em motores mecânicos. O gap de  $ZrO_2$  é dependente da fase (tetragonal, monoclinica, cúbica) e métodos de síntese, com uma estimativa de 5-7 eV [43].

A zircônia tetragonal policristalina ou TZP é um caso especial de zircônia pertencente ao grupo espacial  $D_{4h}^{15}$  ( $P4_2/nmc$ ,  $Z = 2$ ), a qual é metaestável. Bouvier e colaboradores previram que esta fase transita para uma estrutura distorcida do tipo fluorita ( $O_h^5$ ), em altas pressões, no entanto não foi possível calcular o valor exato da pressão de transição [44].

Na estrutura tetragonal do  $ZrO_2$ , os seis átomos na célula primitiva estão localizados nas seguintes posições:  $4d(C_{2v})$  para o oxigênio (este sítio corresponde ao sítio tetraédrico centrado nos átomos de Zr) e  $2a(D_{2d})$  para o zircônio. Os modos vibracionais Raman ativos, de acordo com porto e colaboradores, são dados por [46]:

$$\Gamma_{Raman} = A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g \quad (2.21)$$

O modo do tipo  $A_{1g}$  (modo de  $618\text{cm}^{-1}$ ) consiste no movimento vibracional dos átomos de oxigênio ao longo da direção  $z$  somente. Os modos  $B_{1g}$  (modos de  $326$  e  $655\text{ cm}^{-1}$ )

também envolvem deslocamentos na direção  $z$ , entretanto envolvendo tanto átomos de oxigênio como zircônio. Os modos  $E_g$  (157, 280 e 469  $\text{cm}^{-1}$ ) consistem em deslocamentos de átomos de oxigênio e zircônio no plano  $xy$  [44,45]. O movimento vibracional que gera estes modos pode ser melhor visualizado analisando a célula primitiva da estrutura tetragonal  $D_{4h}^{15}$  do  $ZrO_2$ , na Figura 5. Os eixos tetragonais ( $a_T, b_T, c_T$ ) estão apresentados como cúbicos ( $a_C, b_C, c_C$ ). O sítio do oxigênio tetraédrico (4d – oxigênio  $O_3$ ) está localizado dentro do pequeno quadrado distorcido (em preto). O oxigênio do lado de trás da célula não está representado, para melhor visibilidade [44].

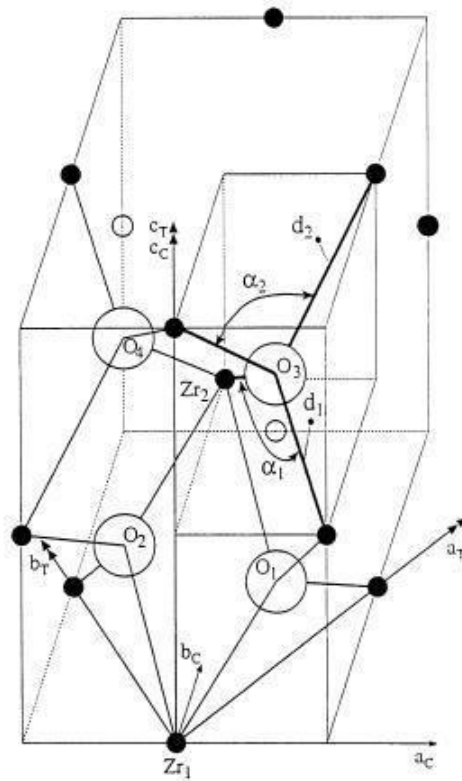


Figura 5: Célula primitiva da estrutura tetragonal  $D_{4h}^{15}$  do  $ZrO_2$ , reproduzido de [44].

### 2.4.3 Dióxido de Titânio - $TiO_2$

O dióxido de titânio possui uma vasta gama de aplicações como pintura, protetor solar e corantes. Constitui o pigmento branco mais utilizado, devido ao seu brilho e alto índice de refração ( $n = 2,7$ ) [43]. É encontrado em quase todos os protetores solares, como um bloqueador físico também por causa do seu alto índice de refração, grande capacidade de absorver a luz ultravioleta e resistênica à descoloração, sob esta luz [43]. O óxido de titânio atrai bastante atenção por causa de sua importância na fotoeletroquímica. O  $TiO_2$ , especialmente na forma anatase, é um fotocatalisador para a luz ultravioleta (UV)

[43,47]. Recentemente, foi verificado que quando enriquecido com íons de nitrogênio ou dopado com trióxido de tungstênio, o  $TiO_2$  é também um fotocatalisador para qualquer luz visível e UV [43].

Os minerais à base de  $TiO_2$  são encontrados nas fases anatase [47], rutilo [48] e brookita [47,48,49], sendo o rutilo a fase mais estável, dentre todas as discutidas na literatura. Devido a interesses geofísicos, muitos estudos de  $TiO_2$  a altas pressões referem-se à fase rutilo, que fornece um modelo para o comportamento do  $TiO_2$  no manto mais baixo da terra [50]. Estudos recentes mostraram que o rutilo transita para duas fases a altas pressões: uma ortorrômbica  $\alpha-PbO_2$  e uma monoclinica *baddeleyite* [50]. Ambas foram encontradas recentemente na cratera de Ries na Bavária [43].

T. Sekiya, *et al.* [51] estudaram recentemente a dependência de um cristal simples na fase anatase a altas pressões. Observou-se que o aumento da pressão induz transição de fase em aproximadamente 4,6 GPa e o cristal de anatase se transforma em uma fase denominada  $TiO_2 - II$ ; os autores asseguram que tal fase tem estrutura  $\alpha-PbO_2$  [52,53]. Sabe-se ainda que  $\alpha-PbO_2$  é ortorrômbico com grupo espacial do *Pbcn* [54].

G. R. Hearne *et al.* [55] observaram a transição com a pressão da anatase em *bulk* tetragonal para o  $\alpha-PbO_2$  ortorrômbico (em aproximadamente 5 GPa); e posteriormente, transição também com a pressão para uma estrutura monoclinica (*baddeleyite*). Com relação às nanopartículas de anatase esses autores observaram uma transição direta da anatase tetragonal para a estrutura monoclinica (*baddeleyite*) em aproximadamente 18 GPa.

A anatase é tetragonal com grupo espacial  $D_{4h}^{19}$  ( $I4_1/amd$ ) [47]. A célula primitiva contém duas unidades de  $TiO_2$  (Fig. 6). A análise baseada na teoria de grupo indica a existência de quinze modos óticos, seguindo a representação irreduzível, dados por [46]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u \quad (2.22)$$

sendo  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $E_g$  Raman ativos enquanto  $A_{2u}$  e  $E_u$  são infravermelho ativos [51]. Os modos “E” são os modos degenerados. O símbolo “g” representa os modos Raman ativos e o “u” infravermelho ativos [56].

O rutilo contém seis átomos na célula primitiva (Fig. 6). A análise, por teoria de grupo, mostra que o rutilo possui grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  ( $P4_2/mnm$ ), com quinze modos óticos e três acústicos. Os modos óticos seguindo a representação irreduzível são os seguintes [46]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 3E_u \quad (2.23)$$

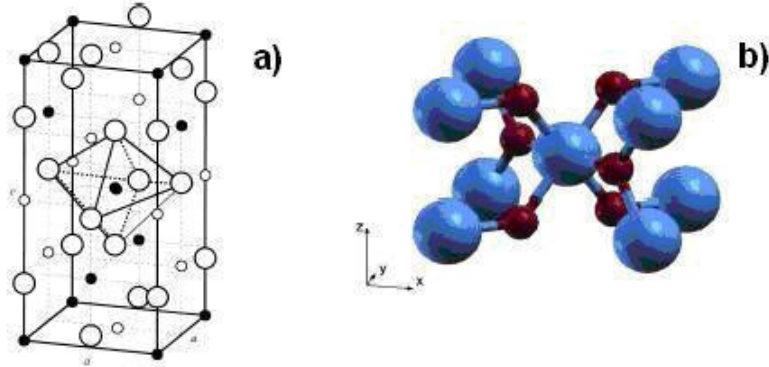


Figura 6: a) Fase anatase: os círculos maiores são átomos de oxigênio, os menores, em preto, aqueles do titânio [51]; b) Fase rutilo: as bolas maiores azuis representam átomos de titânio, as menores, vermelhas, aqueles de oxigênio [56].

#### 2.4.4 Dióxido de Estanho - $SnO_2$

O  $SnO_2$  é uma das nanoestruturas mais atrativas devido às suas interessantes propriedades físicas fundamentais [57,58,59] e aplicações promissoras em dispositivos como baterias, sensores de gás, catálise e biosensores [60]. A forma mineral do  $SnO_2$  é chamada de cassiterita. Muitas nanoestruturas de  $SnO_2$  com diferentes morfologias como nanofios [61], nanofitas [62,63], e nanocristais [64,65] têm sido fabricadas para investigar suas propriedades físicas e aplicações. Sabe-se que vacâncias de oxigênio, que normalmente existem na superfície de óxidos de metais de transição como o  $SnO_2$  [60] possuem um papel fundamental em catálise heterogênea, fotoeletrolise e engenharia biomédica. No entanto, o papel das vacâncias é às vezes controverso devido à complexidade dos detalhes microscópicos. Um exemplo é o surgimento de um modo Raman independente do tamanho em  $\sim 574 \text{ cm}^{-1}$  freqüentemente observado em nanoestruturas de  $SnO_2$  [60]. Este modo ainda está sendo estudado na literatura, no entanto as explicações apresentam discordância. O dióxido de estanho é um semicondutor tipo n com um *gap* de banda larga (3,6 eV). Estruturas nanocristalinas de  $SnO_2$  têm sido estudadas por espectroscopia Raman por Yu *et al.* [66]. É interessante estudar sua estabilidade estrutural e outras propriedades quando submetido à pressão hidrostática. Normalmente este material é cristalizado na estrutura rutilo tetragonal (cassiterita) mas também pode existir na fase ortorrômbica com estrutura  $\alpha - PbO_2$ . Liu [67] encontrou que a transição da fase

tetragonal com estrutura rutilo para a fase ortorrômbica com estrutura  $\alpha - PbO_2$  acontece em cerca de 12 GPa. O mesmo autor encontrou que em cerca de 25 GPa, o  $\alpha - PbO_2$  transita para uma fase cúbica, fato que foi assinalado com a obtenção da estrutura tipo fluorita ( $CaF_2$ ).

A célula unitária da estrutura rutilo típica do  $SnO_2$  contém dois íons estanho e quatro íons oxigênio e pertence ao grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  ( $P4_2/mnm$ ). De acordo com a teoria de grupo, há 15 modos vibracionais [46]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_u + E_g + 3E_u \quad (2.24)$$

em que  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  são Raman ativos enquanto  $A_{2u}$  e  $E_u$  são Infravermelho ativos. Tais modos são afetados pela microestrutura, forma, tamanho e defeitos. Modos adicionais são encontrados em muitos estudos de nanoestruturas por espectroscopia Raman.  $SnO_2$  é um bom sensor e pode absorver  $CO_2$ ,  $O_2$  e  $H_2O$  na superfície, o que afeta os modos Raman [68]. Melhores entendimentos da aglomeração, distribuição e formato da partícula em nanoestruturas de  $SnO_2$  são necessários para o esclarecimento de sua estrutura.

## 2.4.5 Dióxido de Manganês - $MnO_2$

O dióxido de manganês é conhecido como material de importância tecnológica para aplicações catalíticas e eletroquímicas. O  $MnO_2$  possui uma alta flexibilidade estrutural e aparece em alguns tipos de polimorfos cristalográficos, tais como  $\alpha-$ ,  $\beta-$ ,  $\gamma-$ ,  $\delta-$ , e  $\varepsilon - MnO_2$ , sendo denominado de  $MnO_x$ , onde a principal modificação estrutural é o compartilhamento de borda ou canto no octaedro  $MnO_6$ , em diferentes sistemas de conectividade [69,70]. A aplicação da espectroscopia Raman em estudos de materiais  $MnO_2$  tem atraído bastante interesse [71-73]. A espectroscopia Raman pode dar uma descrição mais completa e confiável destes compostos, onde as diferentes propriedades estruturais locais podem ser distinguidas [74].

Uma peculiaridade geral das características vibracionais do  $MnO_2$  é sua baixa atividade Raman [71-74], conseqüentemente, tem sido uma tendência o uso de potência do laser de alta excitação e longo tempo de acumulação para coletar espectro Raman com boa relação sinal-ruído. Isto, no entanto, pode causar degradação da amostra, por indução térmica devido à instabilidade do  $MnO_2$  sujeito à irradiação do laser [71,74].

Materiais do tipo  $\alpha - MnO_2$  tem uma estrutura do tipo túnel *hollandite* com uma

variedade de cátions estabilizantes, tais como íons  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ , e  $H_3O^+$  sendo situados nos túneis largos, enquanto os pequenos túneis são vazios [70,74] (Figura 7a). Ao contrário,  $\beta - MnO_2$  é um típico composto tipo rutilo com túneis vazios (Figura 7b). De um ponto de vista da relação estrutura-propriedade, estas diferentes conectividades do octaedro  $MnO_6$  em materiais  $\beta - MnO_2$  e  $\alpha - MnO_2$  resultarão em diferentes propriedades vibracionais da rede [74].

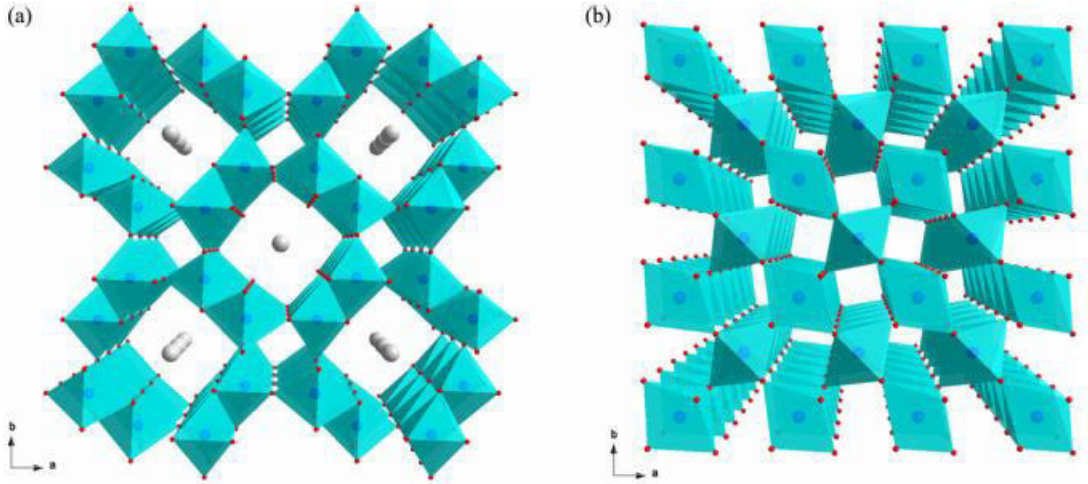


Figura 7: Representação poliédrica da estrutura cristalina de a)  $\alpha - MnO_2$  e b)  $\beta - MnO_2$  [74].

Estruturalmente, materiais do tipo  $\alpha - MnO_2$  cristalizam-se em uma estrutura tetragonal de corpo centrado, grupo espacial  $D_{4h}^{17}$  ( $I_4/m$ ). A análise baseada na teoria de grupos [46] mostra que os modos  $6A_g + 6B_g + 3E_g$  são Raman ativos [74]. Mesmo sendo difícil observar todos os modos Raman ativos previstos em amostras policristalinas, um grande número de modos pode ser esperado para materiais do tipo  $\alpha - MnO_2$ .

Antes de discutir as propriedades espectroscópicas do  $\beta - MnO_2$  é necessário lembrar que o mesmo pode sofrer mudanças estruturais induzidas pelo laser durante as medidas.

Estruturalmente  $\beta - MnO_2$  é tetragonal, grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  ( $P4_2/mnm$ ), com dois compostos por célula unitária. Esta estrutura do tipo rutilo permite onze modos óticos:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2B_{1u} + 3E_u \quad (2.25)$$

Desses modos, somente  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  são Raman ativos [74]. É comum o modo  $B_{1g}$  da estrutura tipo rutilo ter energias e intensidades vibracionais mais baixas. Alguns modos Raman fracos na região espectral de  $200-400 \text{ cm}^{-1}$  às vezes aparecem para óxidos

tipo rutilo, comumente atribuído ao espalhamento Raman de segunda ordem.

#### 2.4.6 Óxido misto de $CeO_2 - MnO_2$ (CeMn)

Óxidos mistos como  $MnO_x - CeO_2$  (CeMn) foram desenvolvidos como catalisadores para a redução das emissões de contaminantes, tanto em fase líquida e em fase gasosa, tais como a oxidação de amoníaco, piridina, fenol e ácido acrílico [75]. Demonstrou-se que os óxidos mistos  $MnO_x - CeO_2$  têm muito maior atividade catalítica do que os óxidos puros  $MnO_x$  e  $CeO_2$  devido à formação de uma solução sólida entre o manganês e óxidos de cério [75]. Em estudos de Ce trivalente e tetravalente acumulados em formações rochosas incorporados em minerais secundários, como os óxidos de Mn, Changxun Yu *et al.* [76] encontraram através da análise por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) que o Ce ocorre principalmente como nanopartículas insolúveis de  $Ce^{4+}$  sobre a superfície do  $MnO_2$ .

A incorporação de íons de manganês na estrutura da céria melhorou muito a capacidade de armazenamento de oxigênio do  $CeO_2$ , bem como a mobilidade de oxigênio na superfície dos óxidos mistos. É bem conhecido que a estrutura e composição química do óxido binário  $CeO_2 - MnO_x$  influencia marcadamente a sua atividade catalítica. [77].

#### 2.4.7 Óxido misto de $CeO_2 - Al_2O_3$ (CeAl)

Os óxidos mistos à base de  $CeO_2$  são aplicados na área de catalisadores para o tratamento de gases de escape de veículos [78]. A capacidade do  $CeO_2$  de reversivelmente trocar oxigênio é um fato importante em suas aplicações, o que significa que o  $CeO_2$  pode comportar-se como um tampão de oxigênio, absorvendo ou liberando oxigênio em resposta à pressão de oxigênio nos arredores. Através de uma ciclo reversível de oxidação-redução,  $CeO_2$  forma  $CeO_{2-x}$  em um ambiente de redução e retorna ao  $CeO_2$  em um ambiente de oxidação. Esta habilidade de tampão de  $CeO_2$  pode ser melhorada quando  $CeO_2$  é dopado com outros metais. Estes cátions criam vacâncias de oxigênio no material e, conseqüentemente, mudam sua atividade catalítica [78]. Um sistema misto de  $CeO_2 + \gamma - Alumina(Al_2O_3)$  pode agir como um excelente sistema para catálise. No sistema  $Al_2O_3 - CeO_2$ , a alumina age como material suporte. Na forma de nanoescala, enquanto o tamanho da partícula diminui, a quantidade de defeitos da rede tais como as vacâncias de oxigênio e os contornos de grão aumentam. Além disso a elevada área superficial aumenta a área de contato entre o catalisador e o gás de exaustão, o que aumenta

a eficiência catalítica destes inorgânicos [78].

Estudos nos quais investigaram a influência do  $CeO_2$  nas transformações de fase de  $Al_2O_3$ , feitos por Podzorova *et al* [79], mostraram através da difração de raios-X variando-se a temperatura que na presença de  $CeO_2$  o processo de formação de uma fase estável de  $\alpha - Al_2O_3$  toma lugar num amplo intervalo de temperatura e é realizada a uma temperatura mais elevada ( $1300^\circ C$ ).

#### 2.4.8 Óxido misto de $NiO - Al_2O_3$ (NiAl)

Aluminatos de níquel ( $NiO - Al_2O_3$ ) têm sido um assunto de grande investigação como um catalisador eficaz em vários processos industriais como a hidrogenação, desidrogenação, metanação, aminação, redução do  $CO_2$ , reformação do petróleo, dentre outros [80]. A fácil disponibilidade, baixo custo, alta atividade, alto ponto de fusão, e forte resistência a ácidos e álcalis tornam este material interessante para aplicações comerciais. O óxido misto de NiAl possui aplicações potenciais como material de eletrocromico, barreira de proteção, material anódico em células de combustível, e em sensores [80]. Motivado com a ampla gama de aplicações previstas, amplo estudo relacionado com a sua síntese, caracterização, propriedades elétricas e ópticas, etc., tem sido feito. Muitos métodos diferentes, tais como, reação de estado sólido, oxidação, impregnação, co-precipitação, sol-gel, etc, têm sido utilizados para preparar  $NiO - Al_2O_3$  [80].

A interação de NiO com  $Al_2O_3$  forma a estrutura de  $NiAl_2O_4$  que pertence a classe de espinélio de óxidos,  $AB_2O_4$ , onde A e B representam cátions diferentes e O é oxigênio. O grupo espacial dessa estrutura é  $Fd\bar{3}m (O_h^7)$ , uma rede cúbica consistindo de 8 moléculas na célula unitária, para um total de 56 átomos [81]. Este grupo espacial pertence ao grupo pontual  $O_h$ . A célula unitária do espinélio é mostrada na Figura 8.

Devido ao grande número de átomos na célula unitária espinélio é comum identificar sub-unidades dentro da célula, também mostradas na Figura 8. Uma unidade tetraédrica,  $AO_4$  é composta do cation no centro de um cubo e quatro átomos de oxigênio não adjacentes nos cantos. A unidade octaédrica consiste de um cation rodeado por seis átomos de oxigênio, dois ao longo de cada eixo dimensional, para formar um octaedro  $BO_6$  [81].

A análise baseada na teoria de grupos mostra que dos 42 modos normais do espinélio, três são acústicos e 39 são ópticos [81].

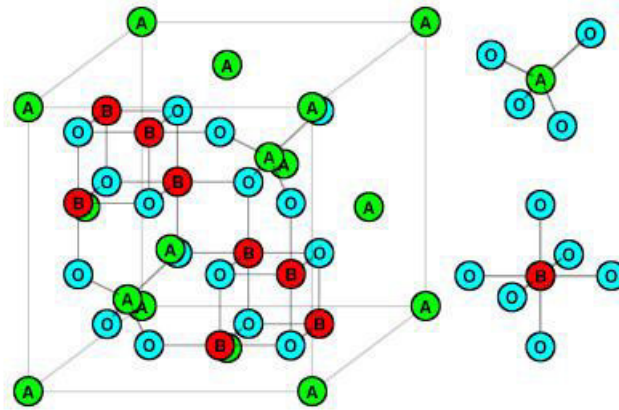


Figura 8: Célula unitária do espinélio  $NiAl_2O_4$ , em que A representa o átomo de Ni, B de Al e O de oxigênio [81].

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g} + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 5F_{1u}(IR) + 2F_{2u} \quad (2.26)$$

Os modos  $E_g$  e  $F_{2g}$  são duplamente e triplamente degenerados, respectivamente. (R) e (IR) identificam modos Raman e Infravermelho ativos.

## 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os óxidos  $CeO_2$  (Ce),  $ZrO_2$  (Zr),  $TiO_2$  (Ti),  $SnO_2$  (Sn),  $MnO_x$  (Mn),  $CeO_2 - MnO_2$  (CeMn),  $CeO_2 - Al_2O_3$  (CeAl) e  $NiO - Al_2O_3$  (NiAl) foram previamente caracterizados através de difração de raios-X, propriedades texturais e microscopia eletrônica de transmissão.

### 3.1 Síntese dos Óxidos Nanomoldados

Os sólidos  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_x$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2 - MnO_x$ ,  $CeO_2 - Al_2O_3$  e  $NiO - Al_2O_3$  foram sintetizados através da nanomoldagem, como descrito a seguir [2,12,82]:

A nanomoldagem dos monóxidos foi realizada utilizando-se 1g de cada fonte dos metais dissolvidos em água destilada para se obter uma solução de  $1g \cdot mL^{-1}$  do precursor metálico. Outra mistura de 1g de sílica SBA-15 dispersa em 40 mL de n-hexano sob agitação por 3h foi produzida. Em seguida, 1mL da solução do precursor metálico, por exemplo o Nitrato de Cério III  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , foi adicionado à última mistura, gota a gota, sob vigorosa agitação durante 24h à temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido foi calcinado a 873K ( $600^\circ C$ ) em uma taxa de aquecimento de  $1^\circ C \cdot min^{-1}$  e mantida nesta temperatura durante 6h, sob fluxo de nitrogênio. O molde foi então removido, por meio de agitação da sílica em solução de ácido fluorídrico (HF - 5%) e posteriormente, lavado com etanol, filtrado e seco para obter a amostra de óxido resultante (Ce). Em seguida, este óxido foi calcinado a 823K ( $550^\circ C$ ), sob fluxo de oxigênio por 12h. O mesmo procedimento foi realizado para se obter os óxidos  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  e  $MnO_2$ , substituindo-se o precursor metálico inicial pelo acetato de zircônio  $Zr(C_2H_3O_2)_4H_2O$ , isopropóxido de titânio IV  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ , cloreto de estanho II  $SnCl_2$  e nitrato de manganês II  $Mn(NO_3)_2$ . As amostras foram denominadas de Zr, Ti, Sn e Mn, respectivamente [2].

Para os óxidos binários uma mistura equimolar de Cério  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  e man-

ganês  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foi adicionada, gota a gota, por meio de uma bomba peristáltica a um béquer contendo ácido acético e óxido propileno ( $C_3H_6O$ ), a que foi agitada durante 2h. Em seguida, cerca de 1g de SBA-15 de sílica foi adicionada à solução anterior e misturada durante 5 minutos, de acordo com o método descrito na literatura, com modificações [82]. Subsequentemente, o óxido de propileno foi adicionado à suspensão (na razão molar de  $C_3H_6O/Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 11 : 1$ ) e agitou-se durante 20 min. O sólido foi separado por filtração, e o SBA-15 contendo cério hidratado e sais de manganês, ácido acético, e óxido de propileno, foi deixado durante 16h, sob vapor de metanol. Após este período, o sólido foi lavado com metanol e separado por filtração. O sólido foi lavado, secado e calcinado em fluxo de ar atmosférico a  $500^\circ C$  durante 2 h para se obter o óxido SBA-15 CeMn. Outro material, a sílica contendo óxido de cério-manganês composto foi preparado a partir de SBA-15 CeMn. Este último sólido foi lavado várias vezes com água e exposto a  $1\text{ mol/L}^{-1}$  de solução de NaOH sob agitação durante 1 h para remover a sílica parcialmente. A quantidade de sílica mesoporosa remanescente era cerca de 20% em peso, conforme determinado por análise química. Para terminar, o sólido foi seco e calcinado sob atmosfera de ar, a  $600^\circ C$  a uma velocidade constante de  $2^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$  e o sólido foi mantido a essa temperatura durante 5h para se obter a amostra CeMn. As amostras CeAl e NiAl foram obtidas pelo procedimento acima mencionado, usando-se os precursores  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  e  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ .

## 3.2 Experimentos de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da UFC. O aparelho utilizado foi um espectrômetro, modelo T64000 da Jobin Yvon-SPEX, Division d'Instruments S.A., no qual é acoplado um detector CCD (*Coupled Charge Device*) resfriado a nitrogênio líquido, conforme descrito na Figura 9.

O referido sistema foi usado nas configurações *triple e single*. A fonte de excitação empregada foi a linha de laser verde de 514,5 nm (2,41 eV), proveniente de um laser de argônio (Ar), modelo Innova 70 da Coherent Inc. O feixe do laser foi focalizado utilizando-se um microscópio Olympus BH 40, com uma lente de distância focal  $f = 20,5\text{mm}$ . A potência na saída do laser foi de 270 mW para a amostra de  $CeO_2$ , 230 mW para o  $ZrO_2$ , 100 mW para o  $TiO_2$ , 280 mW para o  $SnO_2$  e  $MnO_x$ , 150 mW para o  $CeO_2 - MnO_2$  e  $NiO - Al_2O_3$  e 17 mW para o  $CeO_2 - Al_2O_3$ . As fendas do espectrômetro foram ajustadas de modo a fornecer uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Os dados obtidos foram arquivados em

um computador acoplado ao espectrômetro e analisados. Os espectros adquiridos foram ajustados por soma de picos, segundo o qual uma função lorentziana é usada para se extrair os dados das posições, intensidade e largura a meia altura das bandas Raman observadas. Após este processo analisaram-se os resultados.

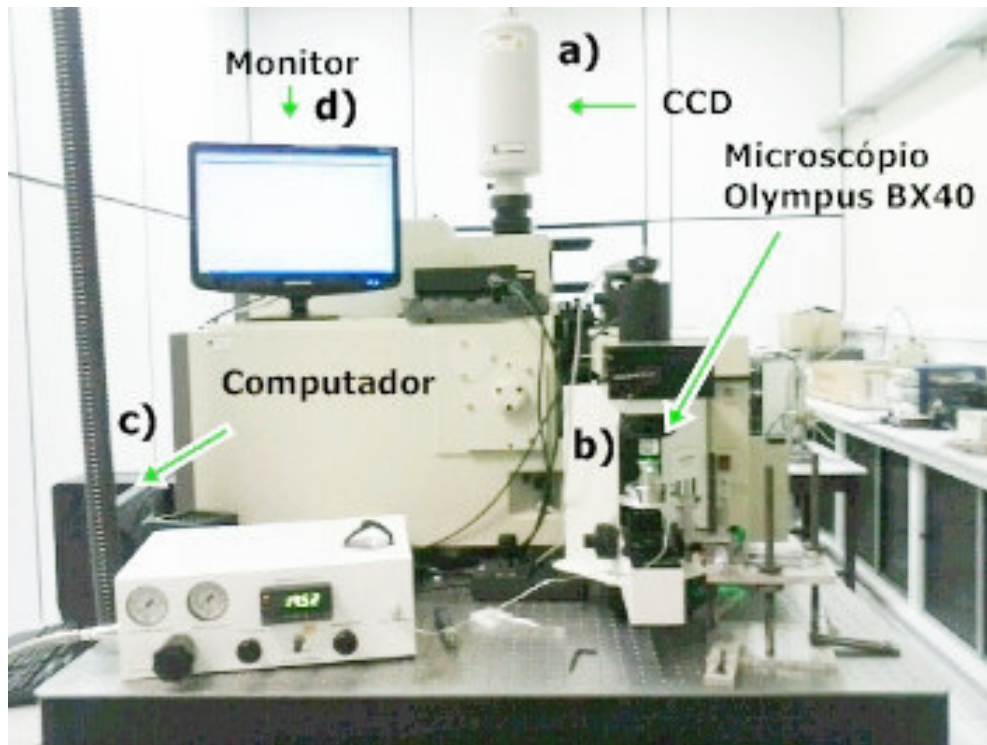


Figura 9: Sistema de micro análise Raman (T64000) com seus principais componentes. O sistema é composto por: a) Detector CCD (*Coupled Charge Device*); b) Microscópio; c) Computador; d) Monitor

### 3.3 Sistema de medida em altas pressões.

Para as medidas em altas pressões, utilizou-se uma célula de bigorna com diamante e membrana (MDAC - Diamond Anvil Cell)[83]. Esta célula de pressão possui dois diamantes com  $400 \mu\text{m}$  de superfície plana que são utilizados como dispositivo de pressão. Uma gaxeta (lâmina de aço) com um orifício no centro é localizada entre os diamantes. A pressão é fornecida à membrana por gás (Argônio) comprimido. Tal sistema foi monitorado através das linhas de emissão de rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , cristal introduzido na célula de pressão concomitantemente com a amostra)[84].

Para montar o experimento, a gaxeta é colocada sobre o diamante inferior utilizando um microscópio (Stemi 2000-c), alinhando o orifício da gaxeta com o centro do diamante.

As gaxetas usadas foram lâminas de uma liga metálica especial (aço inox 301), com espessura de  $210 \mu\text{m}$ . O orifício nestas gaxetas tinham diâmetros da ordem de  $150 \mu\text{m}$ . Em seguida introduz-se a amostra a ser medida e o rubi no furo da gaxeta que é então preenchido com um fluido transmissor de pressão. Em seguida a célula é fechada com o diamante superior sobre a gaxeta. Neste trabalho foi utilizado como fluido transmissor de pressão o metanol e etanol para os óxidos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ ; para os óxidos  $\text{SnO}_2$  e  $\text{MnO}_2$  utilizou-se o óleo de parafina (nujol), devido à dificuldades na obtenção de sinal com o álcool. A imagem de um sistema de pressão moderno com MDAC é mostrada a seguir:

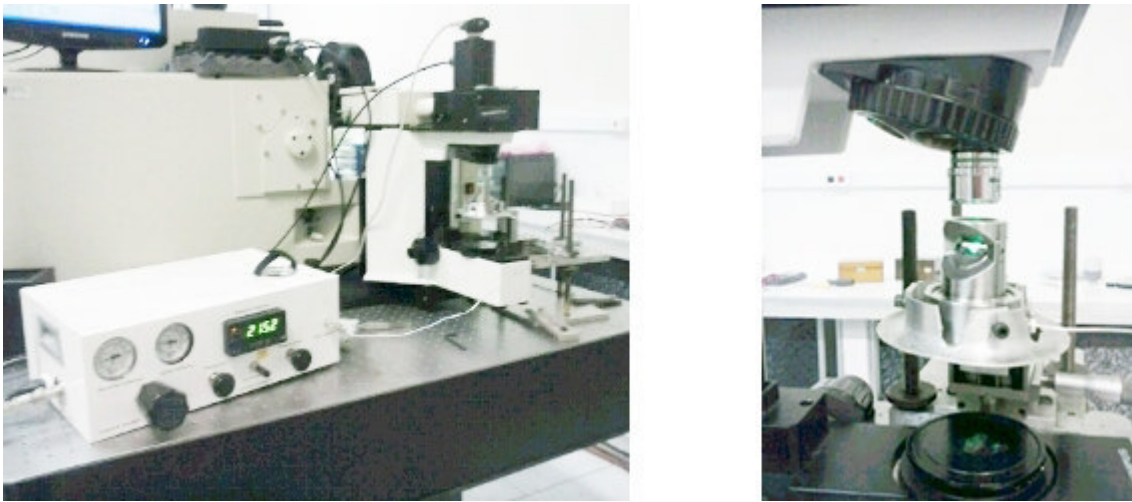


Figura 10: Imagens do sistema de pressão hidrostática do laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física-UFC.

A calibração da pressão no interior da célula foi realizada através da técnica de luminescência do Rubi [85]. Por esta técnica sabe-se que as duas linhas do rubi  $R_1$  e  $R_2$ , deslocam-se linearmente em função da pressão. A pressão no interior da câmara pode ser encontrada pela expressão [85]:

$$P = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535} \quad (3.1)$$

em que  $i$  varia de 1 a 2,  $\omega_{Ri}$  é a posição da linha  $R_i$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ) para uma dada pressão  $P$  (em GPa) e  $\omega_{Ri}^0$  é a posição da pressão  $R_i$  à pressão ambiente. Na realização dos experimentos variou-se a pressão da membrana no sistema de pressão hidrostática, e, portanto também a pressão na célula, através do controle do fluxo de gás (Argônio) comprimido. A cada variação da pressão, os espectros do rubi e da amostra foram medidos.

A região espectral varrida para a amostra de  $CeO_2$  foi de 220-850  $cm^{-1}$ , utilizando 5 acumulações de 120 segundos. A região do rubi ficou centralizada em 5050  $cm^{-1}$ , utilizando 3 acumulações de 0,01 segundos. A posição do rubi à pressão de 0,3 GPa foi de 5034  $cm^{-1}$ . Nas medidas do espectro do rubi filtros de absorção de luz, para ajustar a intensidade, foram utilizados.

Para o  $ZrO_2$ , a região da amostra foi de 80-728  $cm^{-1}$ , utilizando 5 acumulações de 60 segundos. O rubi ficou centralizado em 5050  $cm^{-1}$  e 3 acumulações de 0,5 segundos foram utilizadas. A posição do rubi à pressão de 0,1 GPa foi de 5034  $cm^{-1}$ . Filtros de absorção de luz nas medidas do espectro do rubi, para ajustar a intensidade, foram empregados.

Nas medidas do  $TiO_2$ , duas regiões compreendendo de 80-728  $cm^{-1}$  com 5 acumulações de 60 segundos e de 170-1000  $cm^{-1}$  com 3 acumulações de 12 segundos foram utilizadas. O rubi foi centralizado em 5075  $cm^{-1}$  e usou-se 3 acumulações de 0,5 segundos nas suas medidas. A posição do rubi na pressão de 0,1 GPa foi 5030  $cm^{-1}$ .

Para o  $SnO_2$ , usou-se as regiões de 300-950  $cm^{-1}$  com 6 acumulações de 300 segundos e 700-1200  $cm^{-1}$  com 6 acumulações de 200 segundos. O rubi foi centralizado em 5075  $cm^{-1}$  e usou-se 6 acumulações de 1 segundo nas suas medidas. A posição do rubi na pressão de 0,1 GPa foi de 5029  $cm^{-1}$ .

Nos experimentos de  $MnO_2$ , mediu-se a região da amostra em 150-1200  $cm^{-1}$  com 4 acumulações de 300 segundos. O rubi foi centralizado em 5075  $cm^{-1}$  e usou-se 6 acumulações de 1 segundo nas suas medidas. A posição do rubi em aproximadamente 0,1 GPa foi de 5030  $cm^{-1}$ .

Nos experimentos de CeMn, a região da amostra foi de 150-1200  $cm^{-1}$ , com 5 acumulações de 200 segundos. O rubi foi centralizado em 4400  $cm^{-1}$ . A posição do Rubi em 0,1 GPa foi de 4389  $cm^{-1}$ . Para o NiAl, mediu-se na região de 150-1200  $cm^{-1}$ , usando 5 acumulações de 200 segundos. A posição do Rubi em 0,1 GPa foi de 4388  $cm^{-1}$ . Por fim os espectros de CeAl foram adquiridos na região de 170-1000  $cm^{-1}$ , com o rubi centralizado em 4400  $cm^{-1}$  e posicionado no valor de 5032  $cm^{-1}$  em 0,1 GPa.

Para os experimentos de  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $TiO_2$  usou-se a grade *micro triple*, para os experimentos de  $SnO_2$ ,  $MnO_2$ , CeMn e NiAl a grade *micro single*. A grade *single* foi utilizada nos experimentos em que uma melhor resolução era necessária.

## 3.4 Experimentos realizados no Institut Lumière Matière - Lyon, França

Com o objetivo de estudar as propriedades vibracionais em condições de pressões mais elevadas foram realizados no *Instituto Lumière Matière* experimento em altas pressões com o óxido binário CeAl; e para estudar características texturais e vibracionais, experimentos de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia no infravermelho com os óxidos  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $ZrO_2$ , CeMn e CeAl.

### 3.4.1 Espectroscopia Raman

Os experimentos de espalhamento Raman de alta pressão foram realizados usando-se o aparelho mostrado na Figura 11. Uma membrana celular *diamond-bigorna* com baixa fluorescência foi utilizada; os diamantes possuem um tamanho culet de 350 e 400  $\mu\text{m}$ . As amostras foram carregadas em um buraco perfurado de 125  $\mu\text{m}$  em uma junta de aço inoxidável. A pressão foi gerada por um gás (Argônio) comprimido, sendo monitorada através das linhas de emissão de rubi (cristal introduzido na célula de pressão junto com a amostra) [86]. O Óleo de parafina foi utilizado como o meio transmissor de pressão (PTM). Os espectros Raman foram obtidos utilizando um sistema ótico de alto rendimento baseado em notchfilters Kaiser óticos e um espectrógrafo Acton 300i com detecção CCD sensível. Os espectros foram excitados usando radiação de um laser de íon-argônio, refrigerado a ar, de 514,5 nm (2,41 eV). O feixe foi focalizado na amostra usando uma lente objetiva Mitutoyo, distância focal = 50 mm, com um diâmetro de feixe de 2  $\mu\text{m}$  na amostra e a luz retroespalhada foi coletada usando a mesma lente. As fendas do espectrômetro foram ajustadas de modo a fornecer uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Os dados obtidos foram arquivados em um computador acoplado ao espectrômetro e analisados. Os espectros adquiridos foram ajustados por soma de picos, cada pico correspondendo a uma função lorentziana, de onde se extrai os dados das posições, intensidade e largura à meia altura dos modos Raman observados. Após este processo, a análise dos resultados foi realizada.



Figura 11: Espectrômetro de Espalhamento Raman do *Institut Lumière Matière* e seus principais componentes

### 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

Para os experimentos de TEM as amostras foram dissolvidas em álcool e dispersas em um agitador e em seguida conduzidas para o microscópio. As análises foram realizadas em uma grade de cobre-carbono. Cada medida levou cerca de 15 minutos. Os experimentos de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizados em um microscópio eletrônico de transmissão da marca TOPCON (Fig. 12), operando em uma tensão de 200 kV, usando uma tela de cobre 400 Mesh com filme de carbono ultrafino poroso, resolução de 0.17 nm. As imagens foram processadas e foi possível a obtenção de informações sobre a morfologia das amostras, distância entre planos e tamanho médio do cristal.



Figura 12: Microscópio Eletrônico de Transmissão utilizado nos experimentos.

### 3.4.3 Experimentos de Espectroscopia no Infravermelho

As amostras foram preparadas para a análise espectroscópica FTIR, utilizando-se uma pastilha de brometo de potássio (KBr). Nesta técnica, uma pastilha de KBr de referência e outras com as amostras são produzidas por prensagem. Os experimentos de Espectroscopia no infravermelho foram realizados em um microespectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum GX (Fig. 13) e os espectros foram adquiridos na variação  $200$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

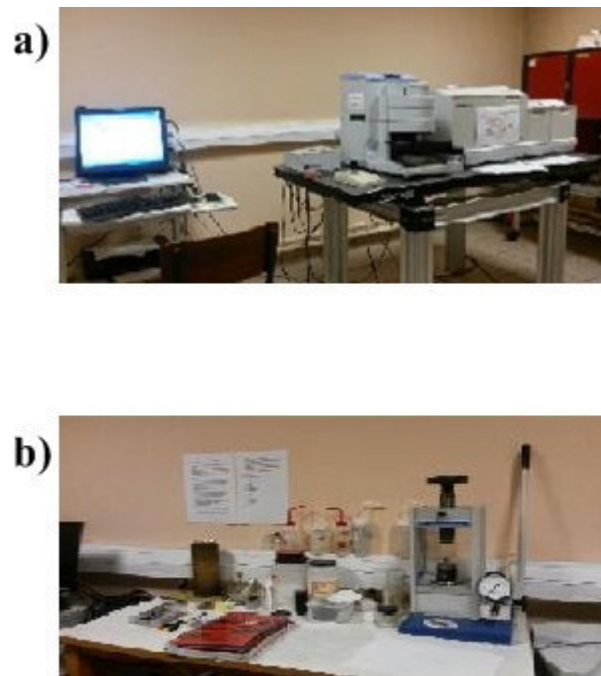


Figura 13: a) Microespectrômetro de absorção no infravermelho utilizado; b) Aparelho de prensagem utilizado para preparar as pastilhas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos conduzidos por Figueiredo [87] variando-se a temperatura do  $TiO_2$  e  $ZrO_2$  foram realizados. Os principais resultados demonstraram que em altas temperaturas  $TiO_2$  (anatase e rutilo) e  $ZrO_2$  (monoclínico e tetragonal) passam por uma transição de fase para  $TiO_2$  rutilo e  $ZrO_2$  monoclínico respectivamente. Os monóxidos de  $CeO_2$ ,  $SnO_2$  e  $MnO_x$  mostraram mudanças no tamanho da partícula e criação de mais defeitos em suas estruturas [88].

Os resultados de difração de raios-X mostraram um tamanho de cristal estimado de 10 nm para  $CeO_2$  fluorita cúbica, 17 nm para a amostra que apresentou  $ZrO_2$  monoclínico. A amostra com Ti mostrou duas fases  $TiO_2$  rutilo (22 nm) e  $TiO_2$  anatase com estrutura tetragonal (28 nm). O sólido com Sn somente apresentou-se na fase  $SnO_2$  rutilo tetragonal (35 nm). No caso do  $MnO_x$ , tanto a *bixbyita*  $Mn_2O_3$  cúbica e o espinélio  $Mn_3O_4$  foram observadas. O tamanho do cristal estimado para  $Mn_2O_3$  por DRX foi de 42 nm. Infere-se que os óxidos  $MnO_x$  coexistem com  $\alpha - Mn_2O_3$  [82,88].

Esses resultados são relevantes afim de comparar as propriedades de caracterização dos óxidos nanoestruturados com o material em *bulk*. Ao se trabalhar com partículas cujo tamanho estão na ordem de nanômetros, as propriedades do *bulk* podem mudar completamente. Para estas partículas, sabe-se que tem-se um grande aumento na área superficial, ou seja, um aumento na zona de reação com o meio. A relação da área superficial e volume é tão grande que o número de átomos na superfície é comparável àqueles situados na rede [89].

### 4.1 Óxido de Cério - $CeO_2$

#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

A Fig. 14 mostra as imagens de TEM obtidas para o  $CeO_2$ . Observou-se o tamanho médio das nanopartículas de 9 nm (Fig. 15) e uma distância entre os planos crista-

lográficos  $d_{111} = 0,3 \text{ nm}$  para o  $CeO_2$  cúbico. Esta informação está de acordo com a literatura (0,39 nm) [90] e é necessária para a determinação dos parâmetros da rede (comprimento dos lados e dos eixos da célula unitária e os ângulos que suas faces formam entre si) e, conseqüentemente, da estrutura cristalina. A análise das imagens sugeriu que as nanopartículas (pontos pretos) estão distribuídas sobre a superfície da sílica (pontos cinzas). As nanopartículas estão aglomeradas em algumas regiões formando cristais maiores, com morfologia quase esférica.

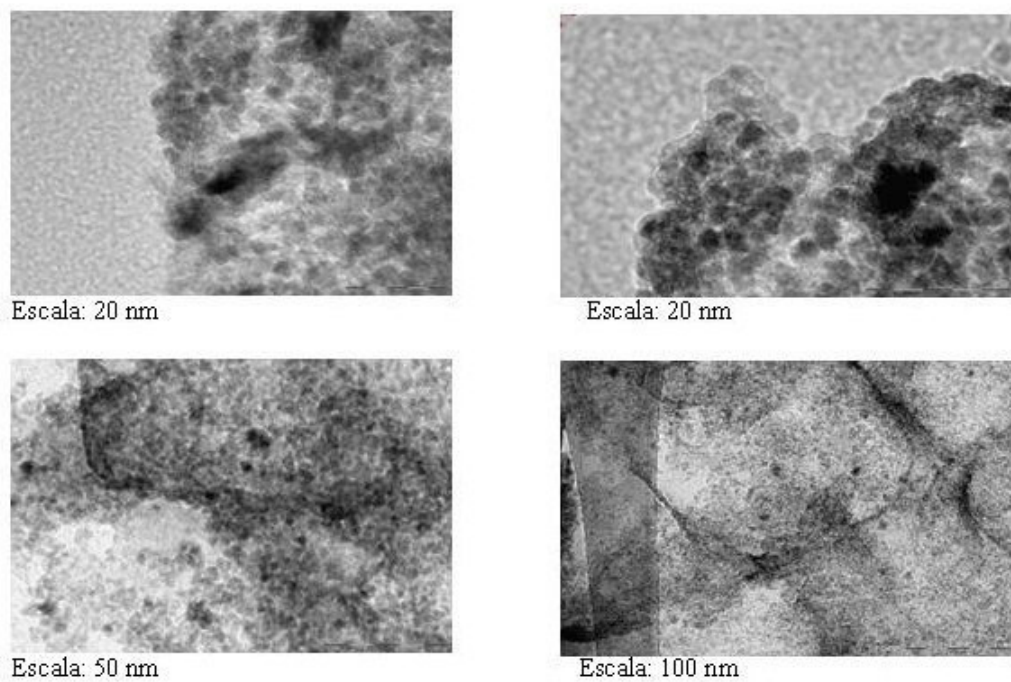


Figura 14: Imagens TEM da amostra  $CeO_2$

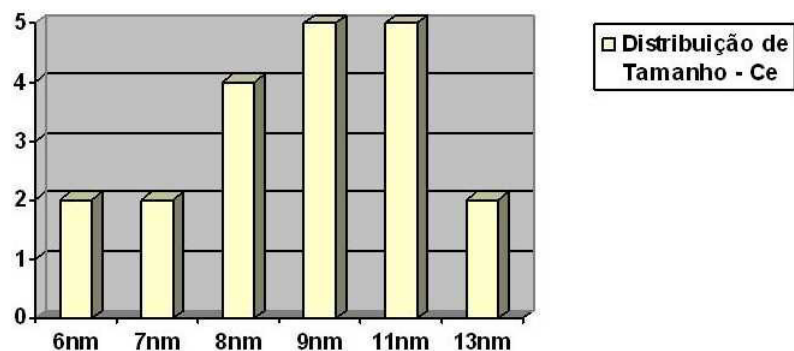


Figura 15: Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido  $CeO_2$ .

O padrão da área selecionada de difração de elétrons mostrou pontos individuais superpostos em anéis difusos, indicando que os domínios de cristais no interior das paredes

dos poros da sílica são supostamente pequenos, confirmando a eficácia do método para produzir nanopartículas de óxidos de transição (Fig. 16).

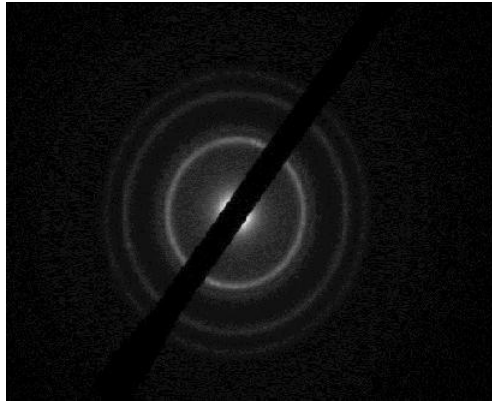


Figura 16: Difração de elétrons de área selecionada para a amostra  $CeO_2$ .

#### 4.1.2 Propriedades Vibracionais

A Figura 17 mostra o espectro de  $CeO_2$ , em baixa pressão (0,3 GPa). Notam-se modos vibracionais similares àqueles obtidos à pressão atmosférica.

O modo principal do  $CeO_2$  para o *bulk* encontra-se aproximadamente em  $465\text{ cm}^{-1}$  [91] e corresponde ao modo vibracional de estiramento simétrico  $T_{2g}$ , o qual foi associado às ligações O—Ce—O [38,92], e caracteriza sólidos com estrutura do tipo fluorita.

No espectro obtido à pressão de 0,3 GPa, observa-se o modo principal da céria em torno de  $458\text{ cm}^{-1}$ . Este modo desloca-se em relação ao valor encontrado na literatura para o modo principal a pressão ambiente ( $465\text{ cm}^{-1}$ ). Tal fato foi atribuído ao efeito causado pela diminuição do tamanho de partícula de acordo com *Mehrotra et al.* [38] devido ao método de preparação usado. Outros autores atribuíram à existência de um grande número de defeitos presentes em  $CeO_2$  nanoestruturado, devido ao método de preparação (nanomoldagem). Em outras palavras a introdução de defeitos muda a estrutura e conseqüentemente a simetria das partículas provocando a alteração nos modos vibracionais [6,7]. Nota-se também a presença de modos de baixa intensidade, em cerca de 246 e  $375\text{ cm}^{-1}$ . Estes modos foram relacionados à presença de vacâncias de oxigênio na amostra [93,94]. O alargamento encontrado nas linhas indica uma possível sobreposição desses modos. As vibrações localizadas em  $591\text{ cm}^{-1}$  e  $766\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionados a modos ativos para o infravermelho [93,95]. A relação entre as intensidades dos modos de 247 e  $458\text{ cm}^{-1}$  ( $I_{247}/I_{452}$ ) foi de aproximadamente 0,018 (amostra à 0,3 GPa, à temperatura ambiente), o que demonstra uma pequena concentração de vacâncias de oxigênio

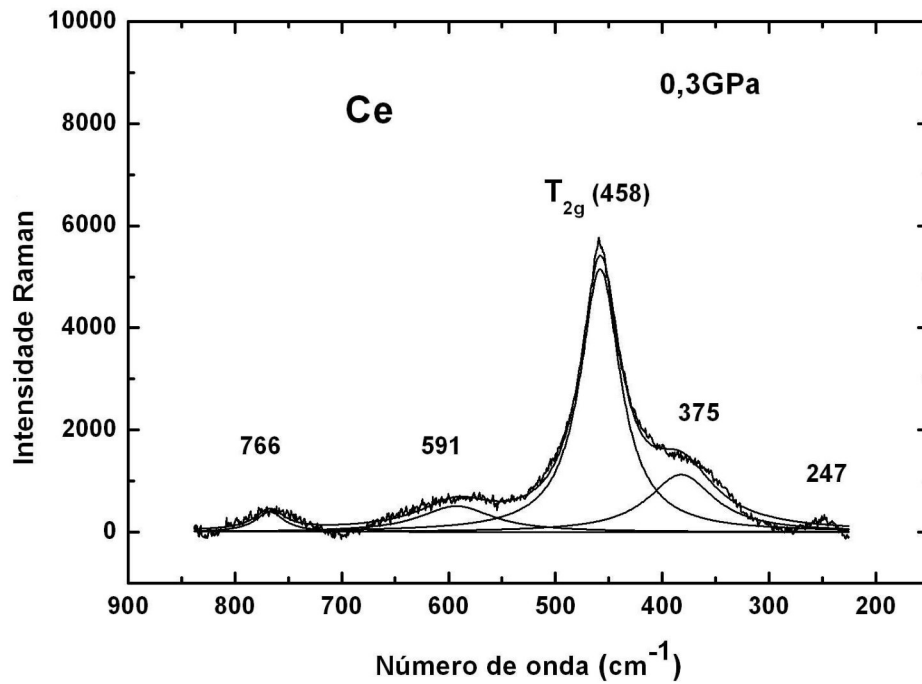


Figura 17: Ajuste de curva do espectro de  $CeO_2$  (Ce) à temperatura ambiente e 0,3 GPa.

em  $CeO_2$  devido à relativamente alta intensidade deste modo relacionado às vacâncias. O tamanho médio do cristal em 0,3 GPa, obtido a partir dos dados de espectroscopia Raman foi de 7 nm, concordando relativamente bem, devido à proximidade dos valores, com o resultado obtido por Difração de raios-X (11 nm) e TEM (9 nm). Esse valor foi calculado a partir da equação [96]:

$$D(nm) = \frac{98,4}{\Gamma - 5,48} \quad (4.1)$$

Na qual temos uma relação entre o diâmetro da partícula  $D$  e a largura de linha à meia altura  $\Gamma$ . A Figura 18 mostra os espectros em altas pressões (até 3,6 GPa). Observa-se que todos os modos deslocam-se para valores de número de onda mais altos, com o aumento da pressão. Observa-se também uma diminuição na intensidade dos modos, as quais tornaram-se mais acentuadas nos espectros obtidos em pressões acima de 3,6 GPa (Figura 19). Esses resultados são conseqüências do efeito de redução do tamanho da partícula (alteração nas amplitudes vibracionais). De modo oposto ao encontrado para a caracterização do  $CeO_2$  a altas temperaturas [87], que mostrou o deslocamento dos modos para valores de número de onda mais baixos. Tal diferença sugere comportamentos distintos para os efeitos causados pela temperatura e pressão no material, enfatizando-se o efeito de indução de tamanho. O aumento da temperatura causa uma maior agitação

térmica molecular e conseqüente aumento das distâncias intermoleculares, aumentando-se o diâmetro da partícula, enquanto que a pressão diminui as distâncias interatômicas e provoca uma diminuição do mesmo; isto pode causar deslocamentos dos modos em direções opostas.

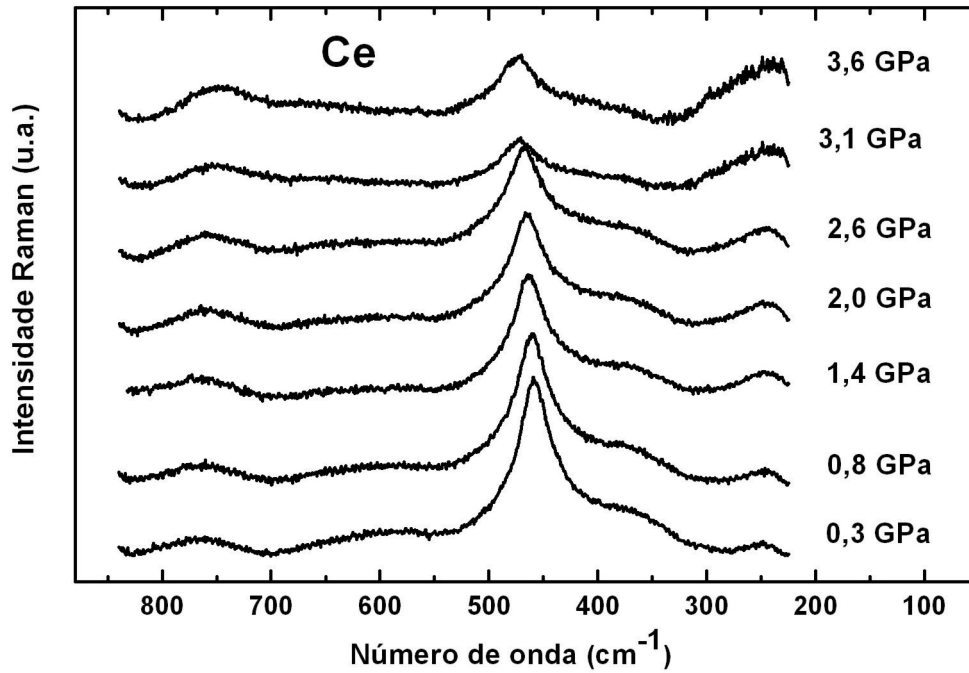


Figura 18: Espectros Raman de  $CeO_2$  (Ce) a várias pressões (até 3,6 GPa) na temperatura ambiente.

A Figura 20 mostra a variação da intensidade do modo principal  $T_{2g}$  ( $458\text{cm}^{-1}$ ) com a pressão. A dependência da pressão da FWHM (Full Width at Half maximum – largura máxima à meia altura) da lorentziana usada para a deconvolução deste modo aumentou de  $39,59$  para  $51,43\text{ cm}^{-1}$  (variação de  $11,84\text{ cm}^{-1}$ ), quando se aumentou a pressão de  $0,3$  a  $3,6$  GPa. Este resultado pode ser confirmado pelo alargamento da linha observado nos espectros (Figura 20b). As medidas realizadas com pressões mais baixas mostraram que os espectros mantiveram a sua forma final, caracterizando o processo como irreversível.

Portanto, as principais alterações nos espectros ocasionadas pelo aumento da pressão no  $CeO_2$  foram a diminuição do tamanho da partícula, o aumento no número de vacâncias, deslocamento dos modos para regiões de altas frequências e a diminuição da intensidade dos mesmos. Até o máximo valor de pressão alcançado não se verificou transição de fase e nem amorfização do  $CeO_2$ .

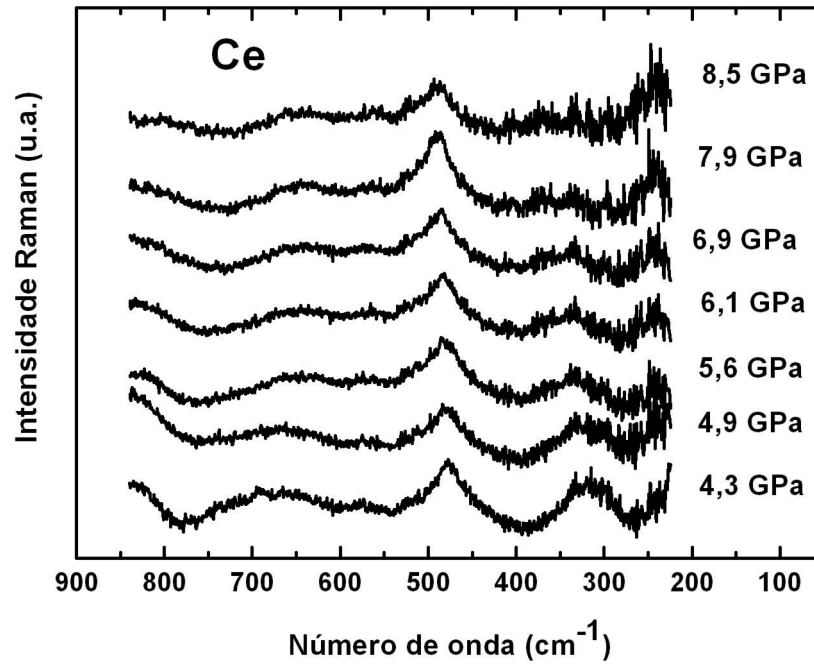


Figura 19: Espectros Raman de  $CeO_2$  (Ce) a várias pressões (até 8,5 GPa) na temperatura ambiente.

Os valores para o diâmetro da partícula calculados para cada valor de pressão estão mostrados na tabela 1. Observa-se, de um modo geral, uma redução no tamanho da partícula com a pressão, como esperado.

Tabela 1: Relação entre o diâmetro da partícula de  $CeO_2$  (calculado pela equação 4.1) e cada valor de pressão correspondente.

Pressão (GPa)	Diâmetro (nm)
0,3	7
0,8	6
1,4	8
2,0	7
2,6	5
3,1	6
3,4	5
4,3	5
4,9	5
5,5	4
6,1	5
6,8	5
7,9	5
8,5	4

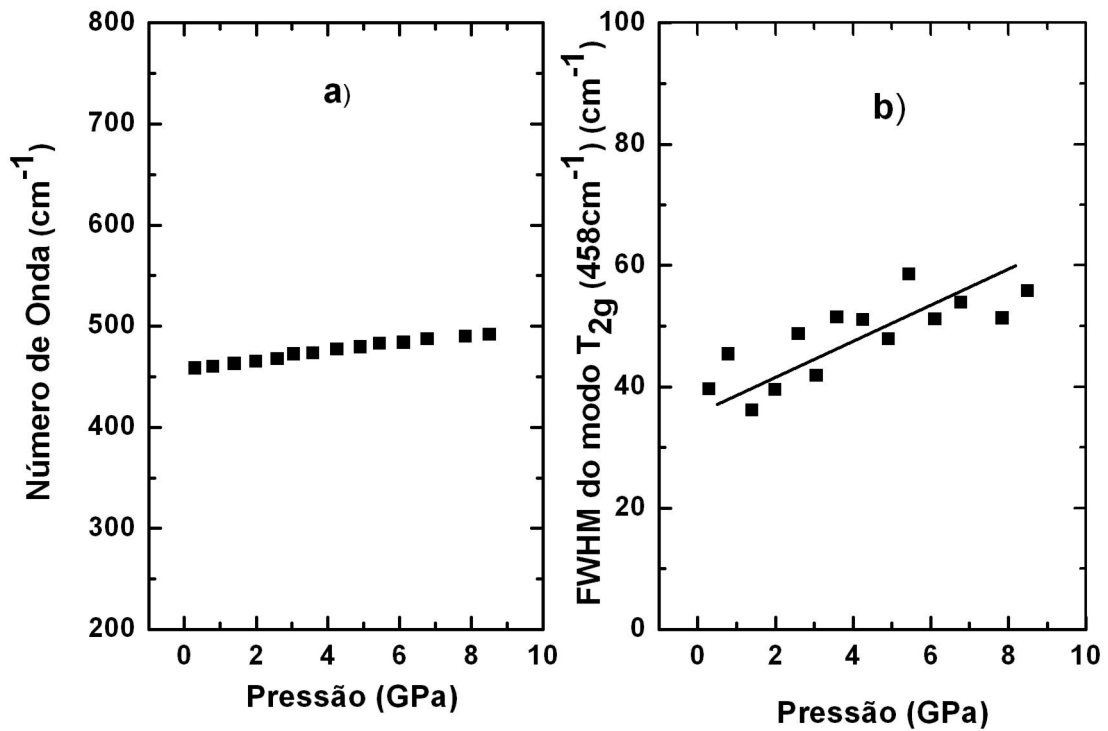


Figura 20: a) Dependência da pressão do modo principal ( $458\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro Raman de  $\text{CeO}_2$ . b) Variação da FWHM em função da pressão para o modo  $F_{2g}$ .

Qiming Wang *et al.*, em estudos recentes (2014) de difração de raios-X em altas pressões sobre  $\text{CeO}_2$  (12 nm), observou que dependendo do meio transmissor de pressão, o sólido Ce sofre um efeito de incompressibilidade negativa na faixa de pressão de 25 a 40 GPa [97].

## 4.2 Dióxido de Zircônio - $\text{ZrO}_2$

### 4.2.1 Propriedades Vibracionais

Os espectros de  $\text{ZrO}_2$  (Zr) obtidos à temperatura e pressão ambientes e com a variação da pressão estão mostrados, respectivamente, nas Figuras 21 e 22.

Os modos observados em  $157$ ,  $280$ ,  $326$ ,  $469$ ,  $618$  e  $655\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados à fase tetragonal e aparecem em valores deslocados (por volta de  $10\text{ cm}^{-1}$ ) comparando com os valores na literatura para o TZP, como pode ser visto na Tabela 2.

Atribui-se esta diferença ao efeito causado pela alteração no tamanho da partícula

Tabela 2: Comparação dos modos vibracionais da amostra  $ZrO_2$  com aqueles encontrados na literatura para o sólido TZP.

Amostra	Número de onda ( $cm^{-1}$ ) em aproximadamente 0,5 GPa					
	$E_g$	$E_g$	$B_{1g}$	$E_g$	$A_{1g}$	$B_{1g}$
$ZrO_2$ (Neste trabalho)	157	277	328	473	616	656
$ZrO_2$ (TZP)[44]	150	260	320	480	602	650

(alteração nas amplitudes vibracionais), devido ao método de preparação utilizado [45]. Outro fator, deve-se ao fato de que a amostra possui um grau de pureza para a fase tetragonal menor do que o da literatura TZP [44], visto que é composto de  $t - ZrO_2$  e  $m - ZrO_2$ . Os resultados de difração de raios-X (DRX) para esta amostra confirmaram que a amostra Zr apresenta as fases tetragonal e monoclinica [87]. A partir desse resultado, infere-se que os outros modos em 185, 198 e 489  $cm^{-1}$  estão relacionados à fase monoclinica.

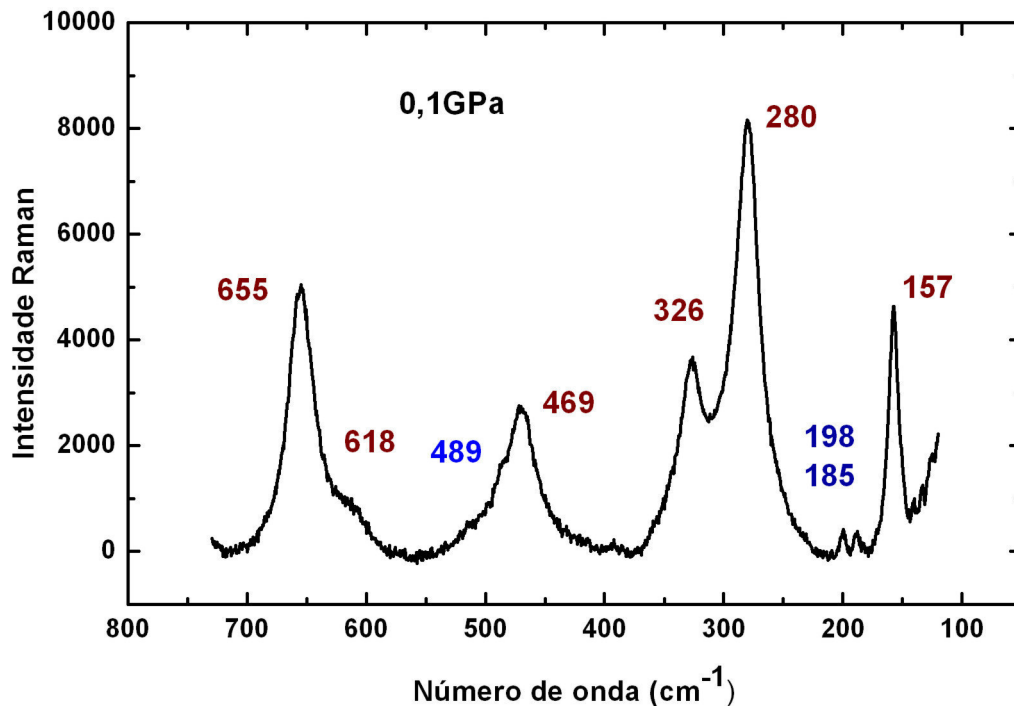


Figura 21: Atribuições dos modos relacionados às fases monoclinica (azul) e tetragonal (vermelho), no espectro de  $ZrO_2$  (Zr) à temperatura ambiente.

Pode-se observar ainda através da Figura 22 que todos os modos deslocam-se para regiões de alta frequência, com o aumento da pressão, exceto para o modo em 280  $cm^{-1}$  que se desloca em direção a baixas frequências (desloca-se para o vermelho), como se nota

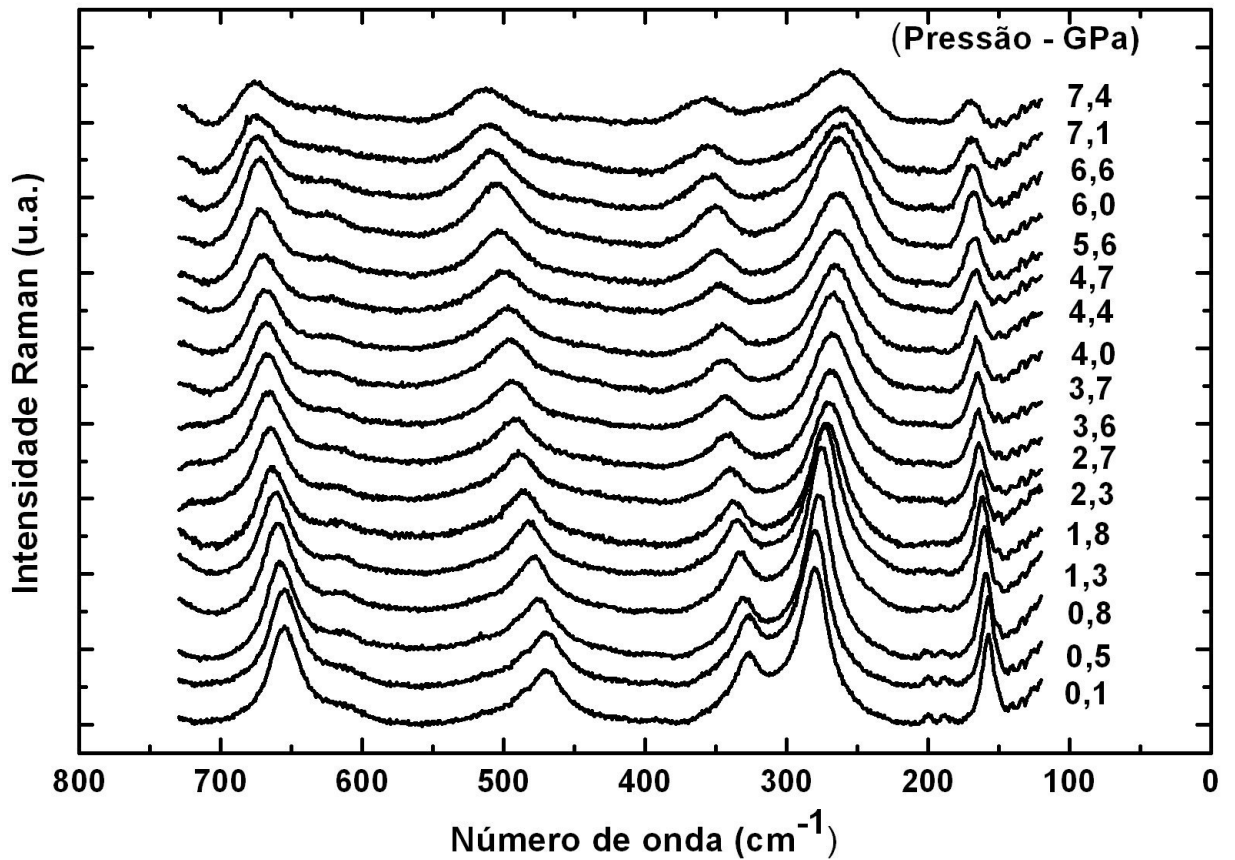


Figura 22: Espectros Raman de  $ZrO_2$  (Zr) a várias pressões hidrostáticas (até 7,4 GPa) na temperatura ambiente.

na Figura 23. O modo  $E_g$  em  $280\text{ cm}^{-1}$  exibe um comportamento de modo suave (*soft*) [44]. Este tipo de modo *soft* tem contribuído para vários trabalhos na literatura devido a este comportamento diferenciado. O estudo deste modo em alta pressão torna-se difícil porque com o deslocamento das frequências, a linha se alarga e desaparece. A evolução deste modo é representada por uma curva que pode ser ajustada por uma lei do tipo  $\omega^2 = \alpha(P^o - P)^\beta$ , em que  $P^o = 38,03\text{ GPa}$  e  $\beta = 0,945$ . Na teoria de Landau, uma lei similar em que T substitui P e  $\beta = 1$  é característico de modos *soft* de transições ferroelétricas [98]. Nota-se ainda na Figura 22 que ocorre uma diminuição na intensidade de todos os modos, com o aumento da pressão.

Tendo em vista a observação do alargamento da gaxeta durante os experimentos, calculou-se a dependência da pressão da HWHM (Meia largura à meia altura) da lorentziana usada para a deconvolução da linha do Rubi, a fim de analisarmos o comportamento do meio (Figura 24).

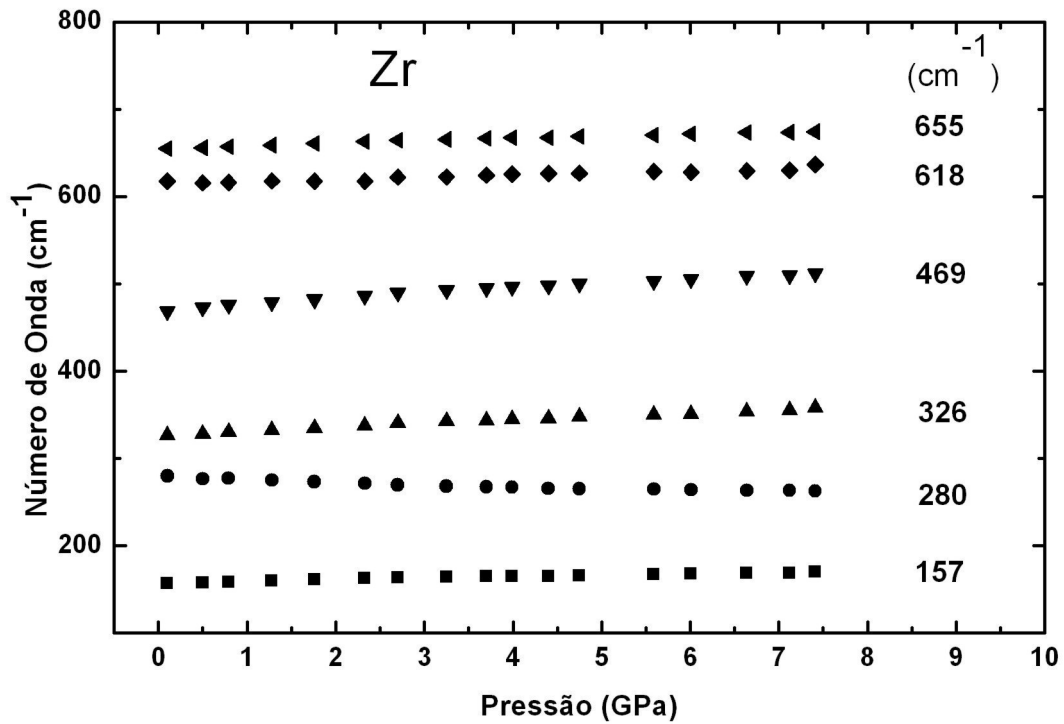


Figura 23: Dependência da pressão dos modos de  $ZrO_2$ , caracterizados por espectroscopia Raman.

Para pressões até 4 GPa, a linha do Rubi permanece estreita. Um espectro em 1,8 GPa (Figura 24(a)), tem sua linha bastante alargada com o aumento da pressão (Figura 24(b)), devido o meio transmissor não ser mais hidrostático. O formato da linha está assimetricamente alargado, devido à presença de um gradiente axial de pressão. O alargamento está mostrado para a linha do Rubi em 6,7 GPa, neste valor de pressão a gaxeta rompeu (Figura 24(b)).

Esses resultados são similares àqueles encontrados por P. Bouvier e colaboradores para o TZP [44]. No trabalho dos referidos autores o meio deixou de ser hidrostático em valores de pressões maiores (cerca de 25 GPa) (Figura 25).

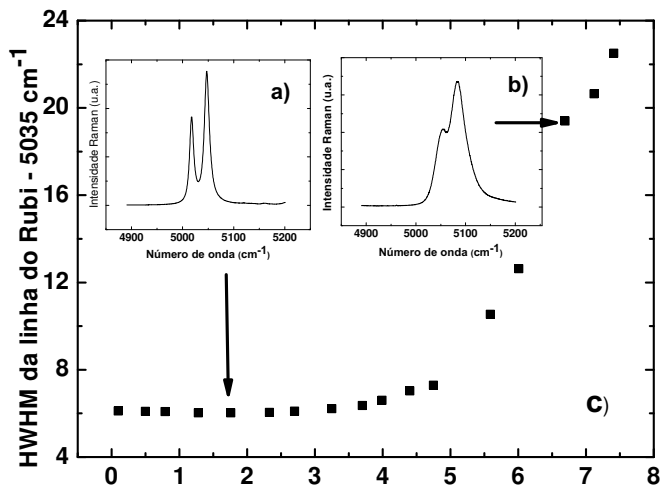


Figura 24: a) Espectro do Rubi em 1,8 GPa. b) Espectro do Rubi em 6,7 GPa. c) Dependência da pressão da HWHM da linha do Rubi em 5035  $\text{cm}^{-1}$ .

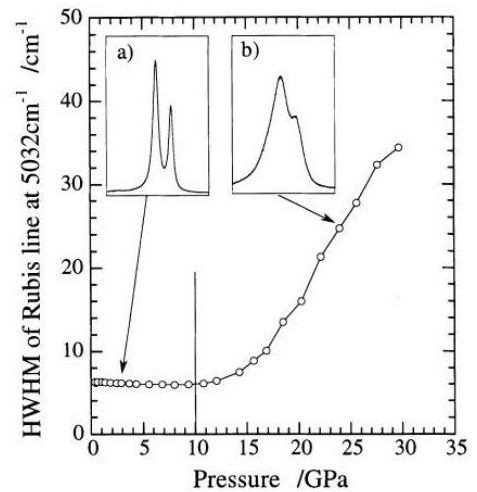


Figura 25: Dependência com a pressão da HWHM da linha do Rubi ( $5032 \text{ cm}^{-1}$ ) para os espectros de TZP a altas pressões, reproduzido de [44].

## 4.3 Dióxido de Titânio - $\text{TiO}_2$

### 4.3.1 Propriedades Vibracionais

A Figura 26 mostra a representação das estruturas tetragonal, ortorrômbica e monoclinica do  $\text{TiO}_2$  [55].

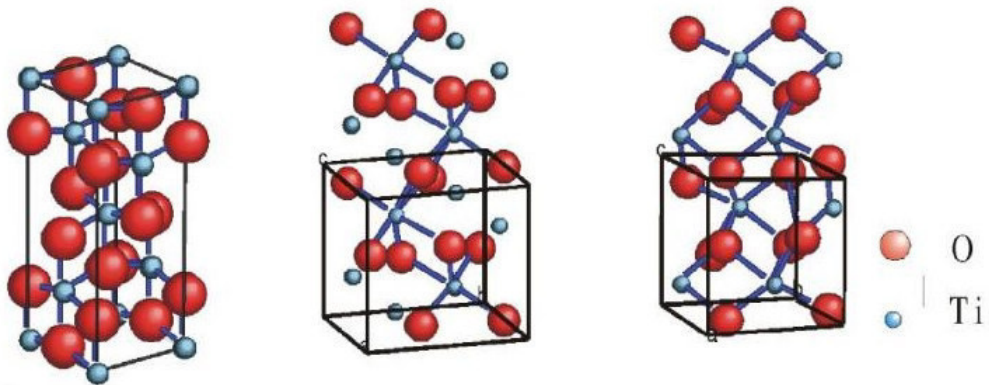


Figura 26: a)  $\text{TiO}_2$  tetragonal, b)  $\text{TiO}_2$  ortorrômbica e c)  $\text{TiO}_2$  monoclinica, adaptado de [55].

A Figura 27 mostra o espectro Raman e os valores dos modos para o  $TiO_2$  (Ti) à 0,1 GPa e à temperatura ambiente. Os valores para os modos da anatase à pressão atmosférica apresentam uma certa diferença (aproximadamente  $2\text{ cm}^{-1}$ ) daqueles relatados para o cristal simples de anatase existente na literatura [99] (Tabela 3).

Tabela 3: Deslocamento dos modos Raman para o  $TiO_2$  em comparação com os modos do cristal de anatase encontrado na literatura.

Amostra	Número de onda ( $cm^{-1}$ ) em aproximadamente 0,5 GPa					
	$E_g$	$E_g$	$B_{1g}$	$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_g$
$TiO_2$ (nanopartículas)	146	197	397	518	518	639
$TiO_2$ (cristal)[99]	144	197	399	513	519	639

Isto ocorreu devido ao efeito de deslocamento dos modos Raman com a diminuição do diâmetro da partícula (devido ao método de preparação), observado por H. C. Choi *et al* [100]. Tal desvio não foi observado por T. Sekiya *et al.* [51] em seus estudos de anatase sob pressão. Recentemente G. R. Hearne *et al.* realizaram estudos sobre o efeito de tamanho de partícula da fase  $TiO_2$  anatase a altas pressões e encontraram o mesmo desvio observado neste trabalho no que se refere à diferença das posições dos modos no cristal e em nanopartículas [55].

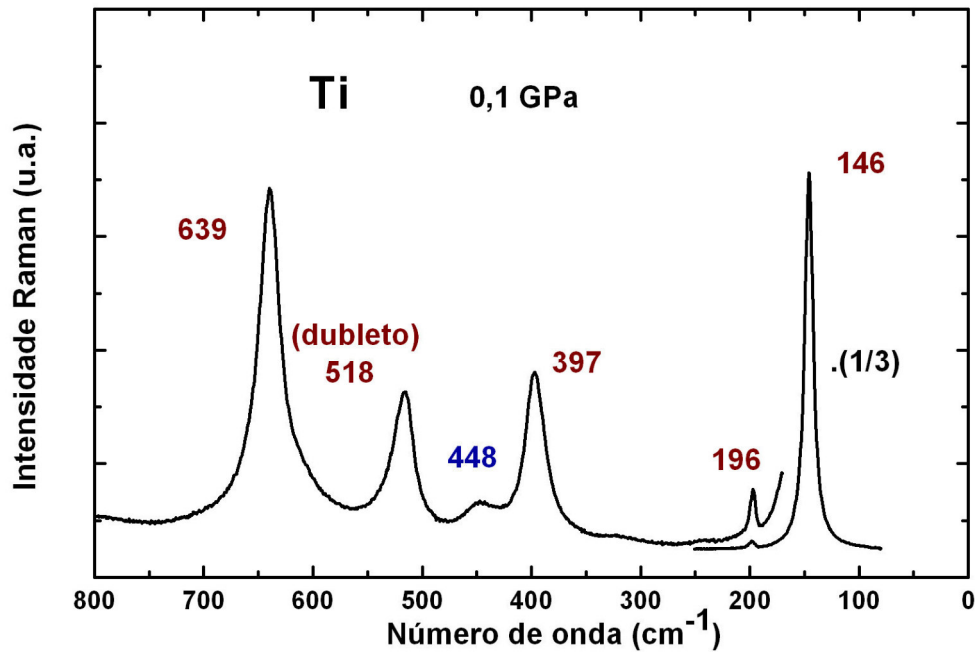


Figura 27: Modos vibracionais do  $TiO_2$  (Ti) relacionados às fases anatase (vermelho) e rutilo (azul) no espectro de  $TiO_2$  (nanomoldado) à 0,1 GPa e à temperatura ambiente.

A deconvolução do modo encontrado em cerca de  $518 \text{ cm}^{-1}$  mostrou que tal modo é composto de um dubleto (Figura 27), conforme relatado na literatura [51,99]. A deconvolução deste modo sugere que o mesmo é assimétrico necessitando de um ajuste com duas funções Lorentzianas. Ohsaka *et al* [99] conseguiram separar estes modos em baixas temperaturas e assinalaram o dubleto aos modos  $A_{1g}$  ( $513 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $B_{1g}$  ( $519 \text{ cm}^{-1}$ ), baseando-se nas freqüências calculadas por um adequado conjunto de constante de forças.

O modo vibracional em cerca de  $448 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) refere-se à fase rutilo; em previsões teóricas do espectro Raman do rutilo feitas recentemente por I. Lukacevic *et al.* em 2012 [56], tal modo é devido aos átomos de oxigênio tetraédrico que sofrem um alargamento nas ligações tetraédricas, com o aumento da pressão. Cada átomo de oxigênio no  $TiO_2$  rutilo apresenta uma direção vibracional distinta do oxigênio tetraédrico. Assim, este modo  $E_g$  pode ser essencialmente considerado como uma vibração antisimétrica do oxigênio tetraédrico [56]. O estudo citado anteriormente foi sugerido através de cálculos *ab initio* baseado na teoria da perturbação de densidade funcional e demonstrou-se que o rutilo sofre transição de fase em torno de 10 GPa, com aumento da pressão. O espectro teórico do  $TiO_2$  na fase rutilo é mostrado na Figura 28.

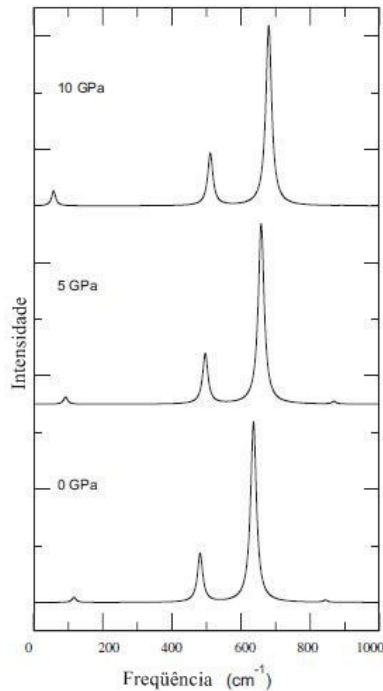


Figura 28: Previsão teórica do espectro do rutilo em algumas variações de pressão na temperatura ambiente [56].

A dependência dos modos vibracionais com a pressão é mostrada na Figura 29. Com o aumento da pressão até aproximadamente 11,8 GPa, os modos deslocam-se para regiões de altas frequências. Isto ocorre devido à diminuição do tamanho da partícula ocasionado pela pressão que altera as constantes de força e amplitudes vibracionais, ocasionando o alargamento e deslocamento dos modos Raman [55]. O modo  $E_g$  ( $197\text{ cm}^{-1}$ ) da anatase apresenta um comportamento diferente deslocando-se para regiões de baixas frequências, perdendo intensidade e desaparecendo em torno de 4,5 GPa. Estes resultados indicam que esse modo desempenha um papel importante na transição de fase, pois seu comportamento diferente sugere ser este modo responsável pela mudança na estrutura cristalina com a pressão [51].

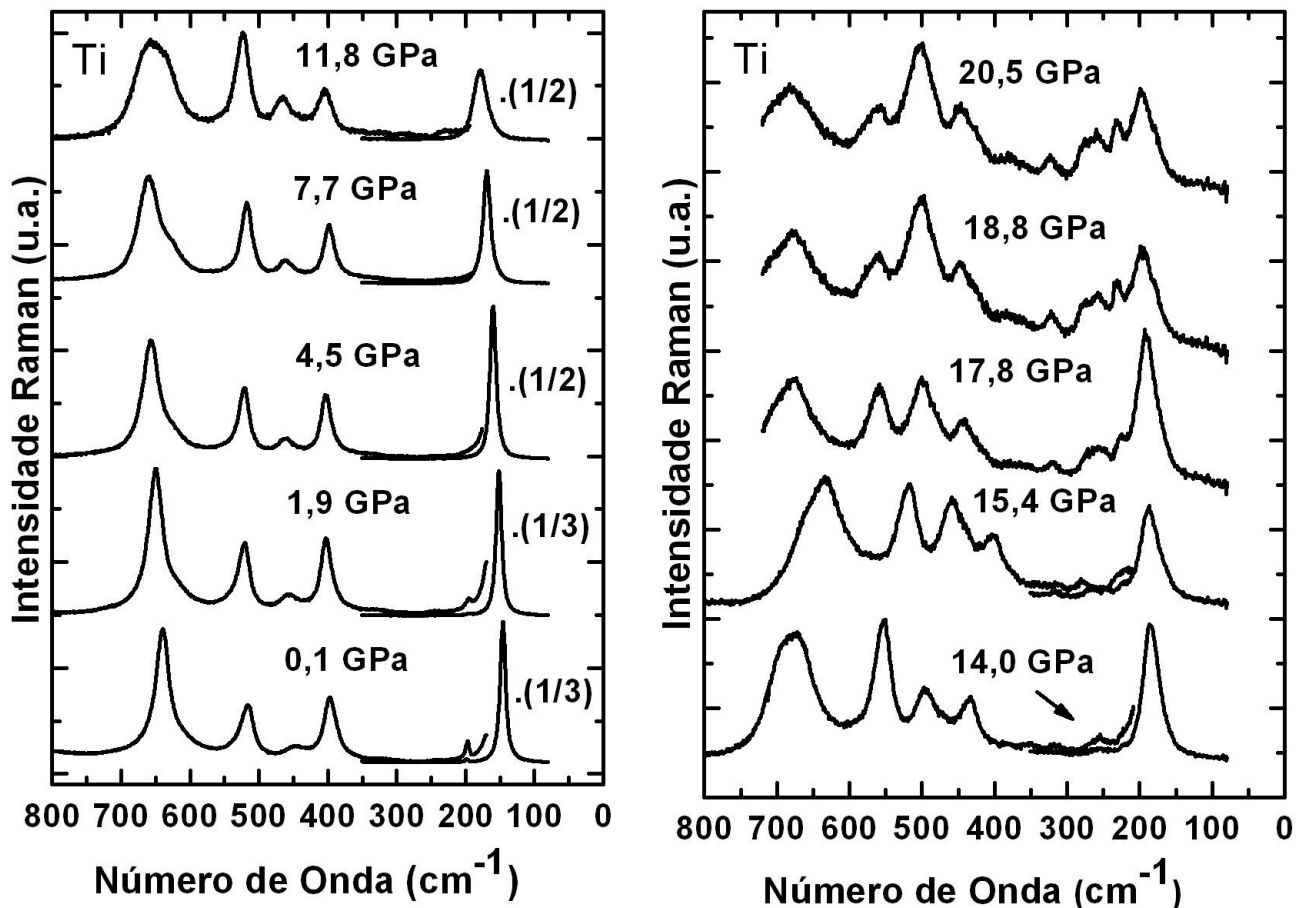


Figura 29: Espectros Raman de  $TiO_2$  (Ti) a várias pressões (até 20,5 GPa).

Na pressão de cerca de 14 GPa começam a surgir novos modos de baixa intensidade, em aproximadamente  $223$ ,  $253$ ,  $272$ ,  $316$  e  $496\text{ cm}^{-1}$  (Figura 30). Estes novos modos

são indicativos de transição de fase e permanecem até o valor máximo de pressão (20,5 GPa). Tais modos parecem ter características similares àsquelas do espectro em condições ambientes de  $ZrO_2$  que, por sua vez, possui estrutura monoclinica (baddeleyta) [101]. Isto sugere que ocorre uma transição de fase da anatase tetragonal para a fase monoclinica.

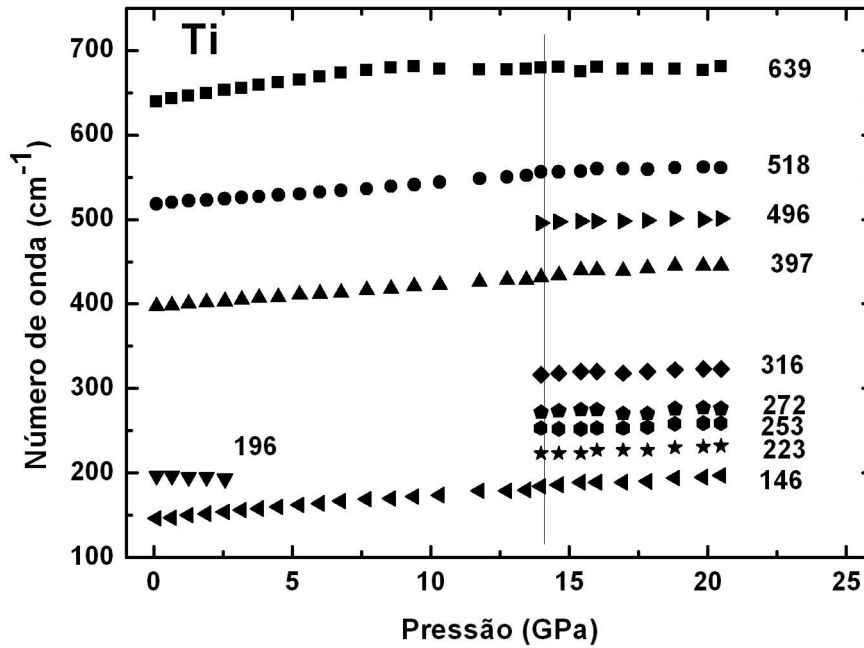


Figura 30: Dependência da pressão dos modos Raman ativos da anatase obtida por nanomoldagem.

Estudos demonstraram que para o material em *bulk* a anatase tetragonal sofre transição com a pressão para  $\alpha-PbO_2$  (ortorrômbico); e, posteriormente, transição para uma estrutura monoclinica (baddeleyita). Sato *et al* [102] usando difração de raios-X *in situ* confirmaram definitivamente a segunda fase de mais alta pressão como sendo monoclinica.

No caso da anatase nanoestruturada, a transição ocorre diretamente para a estrutura monoclinica, sem passar pela ortorrômbica [101]. Isto acontece porque a redução do tamanho da partícula suprime o surgimento da fase ortorrômbica  $\alpha-PbO_2$  [103].

Após a transição, as fases anatase, rutilo e baddeleyta coexistem no sólido. O valor para a pressão de transição de fase neste estudo foi de 14,0 GPa, o qual é mais baixo comparado com o valor de 17,7 GPa encontrado por Hearne *et al* [55]. Sugere-se que tal fato ocorra devido ao aumento do tamanho da partícula (28 nm neste estudo e 12 nm na referência [55], tendo em vista que a redução de tamanho estabiliza a fase anatase [103].

Os espectros em elevadas pressões apresentam bandas muito largas; isto acontece devido a combinação dos seguintes fatores: efeitos de amorfização [103], efeito de transmissão não-hidroestática a altas pressões e/ou possíveis mudanças na morfologia das partículas.

Ao se fazer a decompressão da amostra, a fase de alta pressão monoclinica (baddeleyta) desaparece e novos modos surgem, como se observa na Figura 31. Sugere-se que a baddeleyta transita para a fase  $\alpha$ - $PbO_2$  ortorrômbica como aconteceu com as nanopartículas estudadas por Hearne *et al* [55].

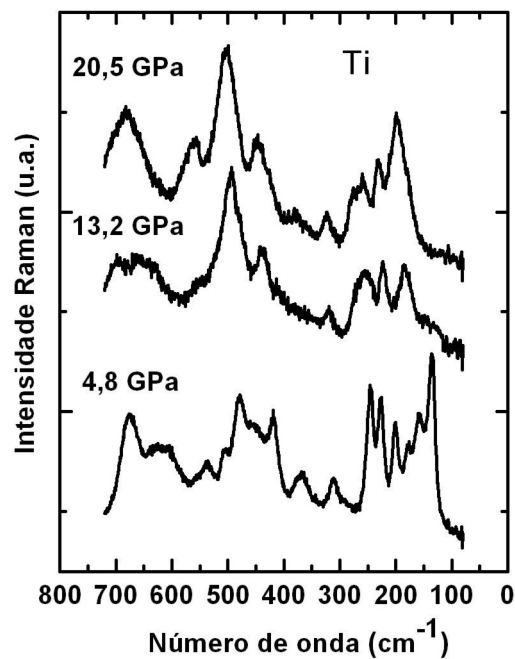


Figura 31: Decompressão do  $TiO_2$ .

## 4.4 Dióxido de Estanho - $SnO_2$

### 4.4.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

Na Figura 32, são mostradas as imagens de TEM obtidas para o óxido  $SnO_2$ . O tamanho médio estimado das nanopartículas encontrado foi de 34 nm (Fig. 33) e uma distância entre planos cristalográficos de  $d_{110} = 0,33$  nm para o  $SnO_2$  tetragonal, em concordância com a literatura [104].

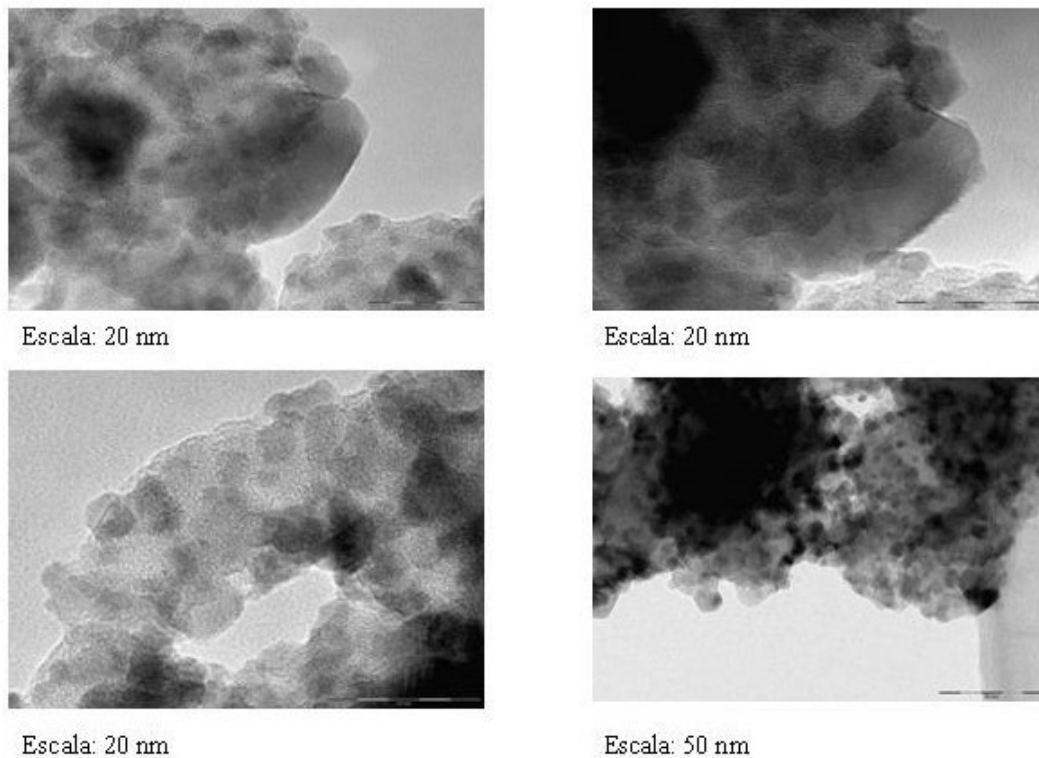


Figura 32: Imagens TEM da amostra  $SnO_2$  até a escala de 50 nm. As imagens na escala de 20 nm foram obtidas em pontos diferentes da amostra.

Analisando as imagens da Figura 32 observa-se sílica remanescente (parte cinza) e nanopartículas aglomeradas em algumas regiões. Na figura 34 é possível observar os aglomerados com mais evidência. Em nanocompostos à base de sílica, o precursor metálico é homogeneamente distribuído nos poros da sílica e a calcinação subsequente conduz a migração para sítios de nucleação [105].

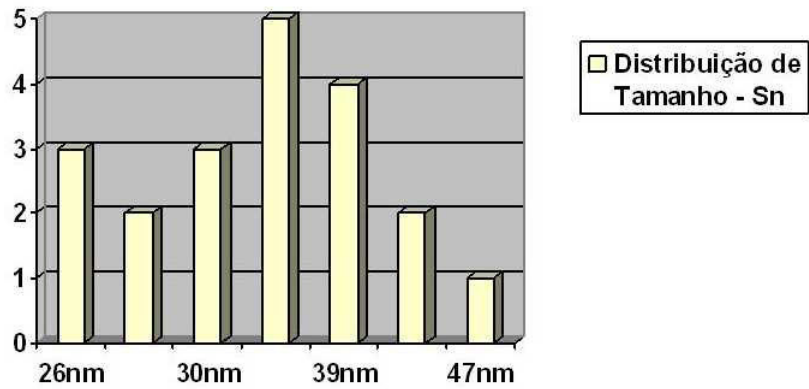


Figura 33: Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido  $SnO_2$ .

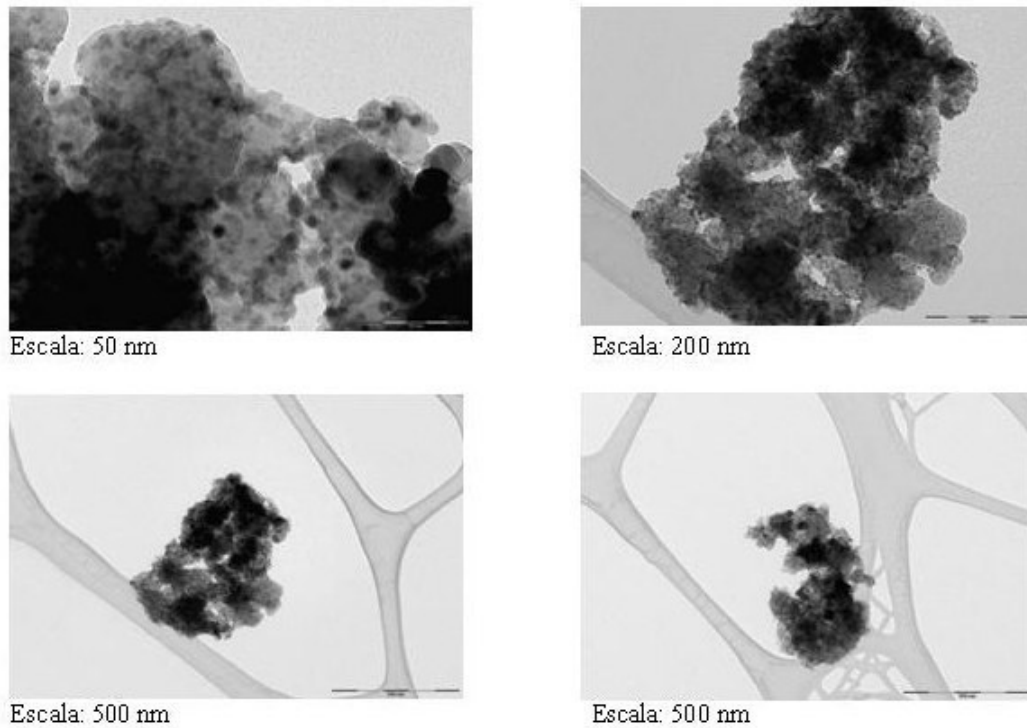


Figura 34: Imagens TEM da amostra  $SnO_2$  até a escala de 500 nm. As imagens foram obtidas em pontos diferentes da amostra.

O padrão de difração de elétrons de área selecionada mostra as franjas da rede aleatoriamente orientadas (Fig. 35), sugerindo que as nanopartículas aglomeradas não formam clusters, visto que, se formasse, o padrão de difração de elétrons não apresentaria franjas aleatórias [105].

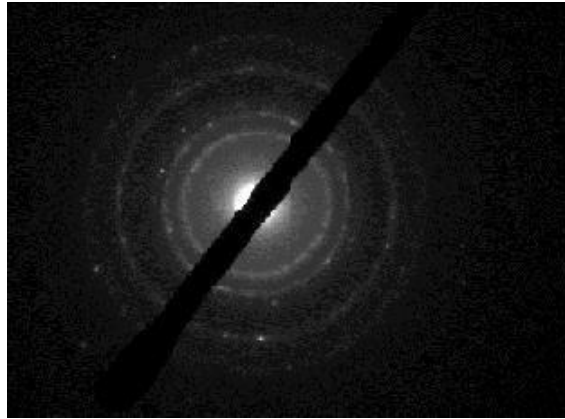


Figura 35: Difração de elétrons de área selecionada para a amostra  $SnO_2$ .

#### 4.4.2 Propriedades Vibracionais

A Figura 36 mostra o espectro Raman do sólido  $SnO_2$  à 0,1 GPa. Os modos Raman observados em 511, 633 e 772  $cm^{-1}$  estão relacionados aos modos vibracionais  $E_g$ ,  $A_{1g}$  e  $B_{2g}$ , respectivamente. Os modos  $B_{2g}$  e  $A_{1g}$  estão relacionados aos modos vibracionais de expansão e contração das ligações Sn-O enquanto que o modo  $E_g$  está relacionado à vibração do átomo de oxigênio no plano [66]. Estes três modos mostram que o nanocristal de  $SnO_2$  possui os modos característicos principais da estrutura rutilo tetragonal. O modo observado em 442  $cm^{-1}$  pode estar relacionado ao modo vibracional  $A_{2g}$  do nanocristal de  $SnO_2$  [66]. O modo encontrado em 577  $cm^{-1}$  foi previamente observado em filmes amorfos de  $SnO_2$ . A partir de cálculos teóricos realizados por Yu *et al.* [106], o referido modo pode ser identificado como uma nova vibração, correspondendo a vacâncias e desordens locais da rede. Outro modo observado em 686  $cm^{-1}$  pode ser atribuído a defeitos induzidos ou modos de fônons na interface ou superfície.

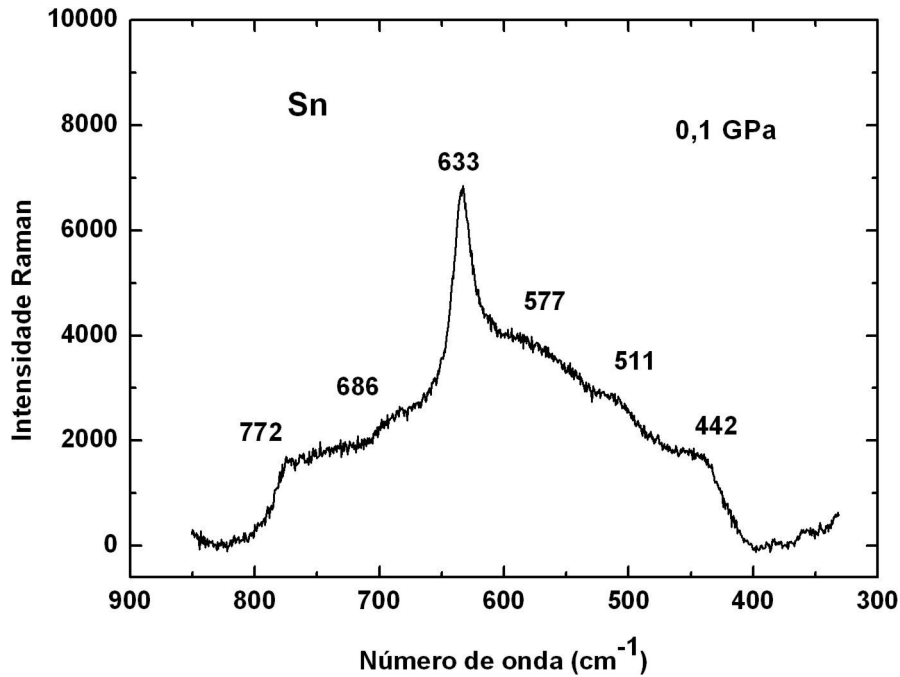


Figura 36: Modos vibracionais do  $SnO_2$  (Sn) à 0,1 GPa.

Os espectros do sólido  $SnO_2$  a altas pressões são mostrados na Figura 37. O aumento da pressão, de um modo geral, desloca todos os modos para regiões com maior número de onda e aumenta a largura das linhas. Isto pode ser explicado através do efeito de redução de tamanho da partícula provocado pelo aumento da pressão. O modo vibracional em  $633\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), que é característico da estrutura rutilo tetragonal de  $SnO_2$  e os outros modos associados às ligações Sn-O permaneceram presentes em todos os espectros (até o valor mais alto de pressão conseguido em 24,6 GPa), mostrando que a estrutura do material não foi afetada com o aumento da pressão. Todos os modos tiveram sua posição deslocada para região de alta frequência com o aumento da pressão, comportamento este similar ao relatado por P. Thangadurai *et al* [66].

Todos os modos Raman tendem a retornar para os valores de número de onda originais e a se tornarem mais nítidos, quando se realiza a descompressão até o valor de pressão de 6,8 GPa (Fig. 38). Isto evidencia a estabilidade do íon  $Sn^{4+}$  quando presente na estrutura do óxido nanoestruturado.

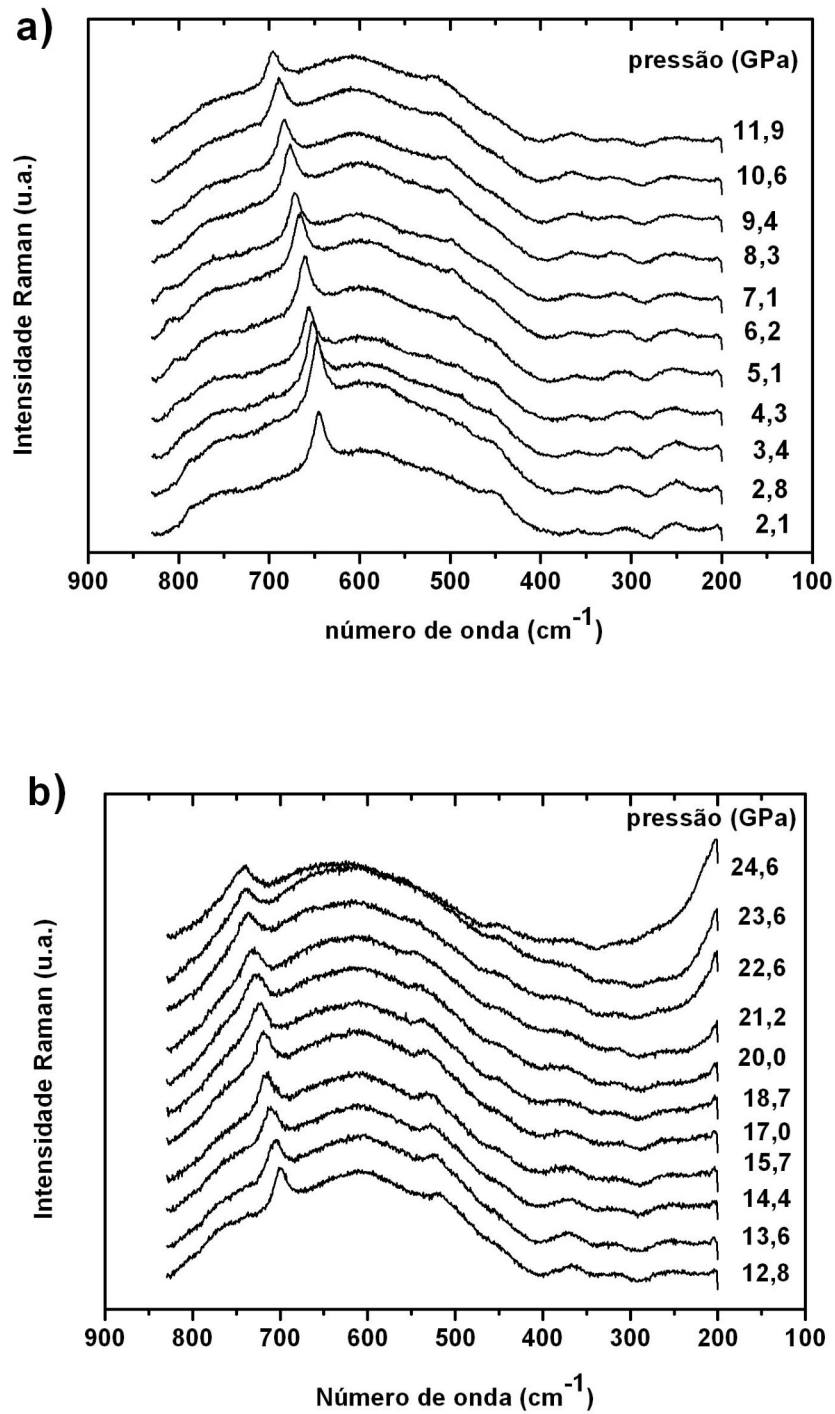


Figura 37: Dependência dos modos do  $\text{SnO}_2$  (Sn) com a pressão: a) medidas realizadas até 11,9 GPa e b) medidas realizadas até 24,6 GPa.

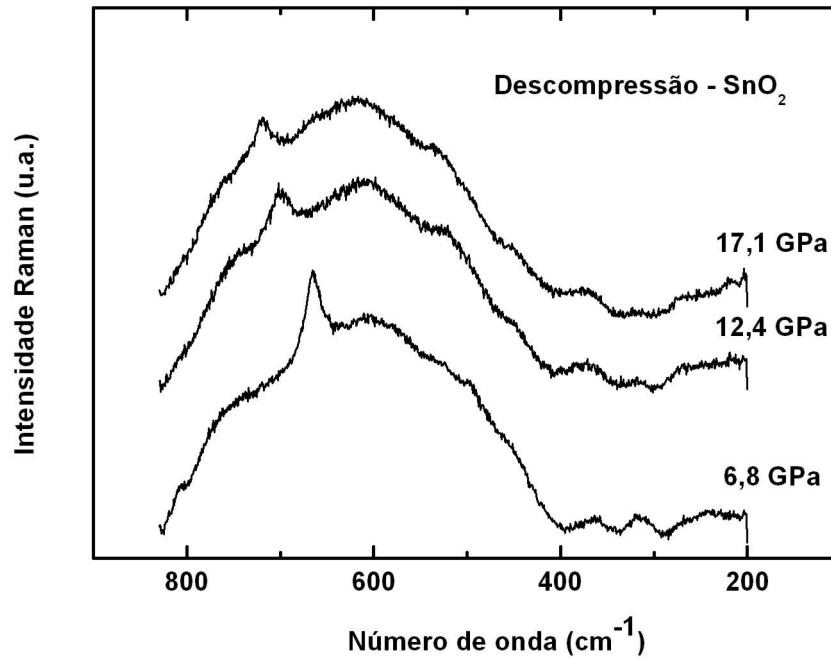


Figura 38: Descompressão do  $SnO_2$  até 6,8 GPa.

## 4.5 Dióxido de Manganês - $MnO_2$

### 4.5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

As figuras 40 e 41 mostram as imagens de TEM obtidas para a amostra de  $MnO_2$ . Observou-se uma distância média entre planos cristalográficos de  $d_{111} = 0,36$  nm que concorda com a literatura  $d_{111} = 0,31$  nm [107]. O tamanho médio das nanopartículas foi de 54 nm (Fig. 39).

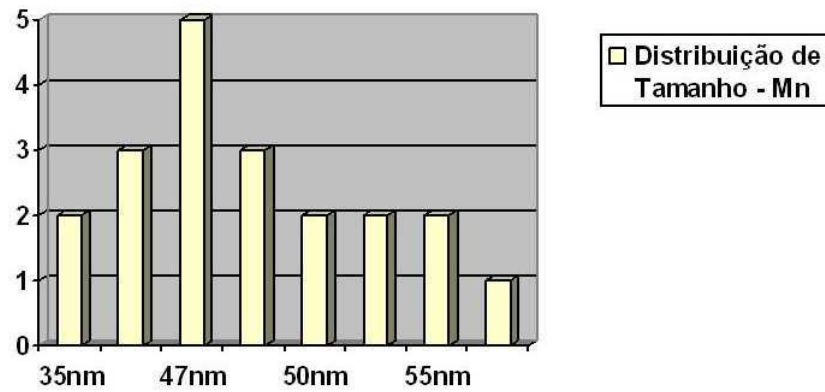
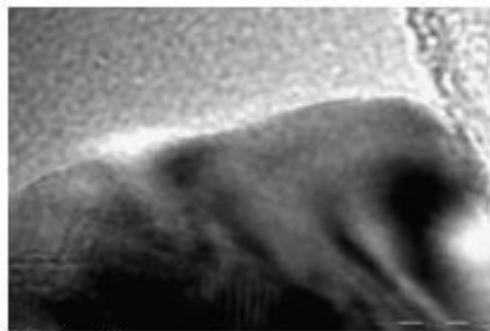
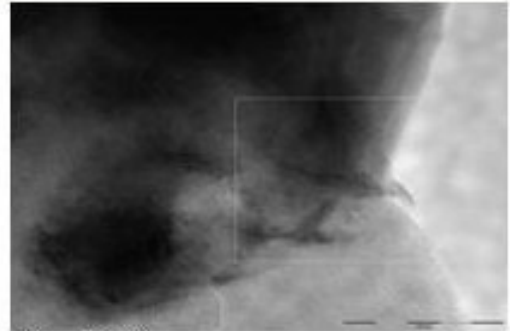


Figura 39: Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido  $MnO_2$ .

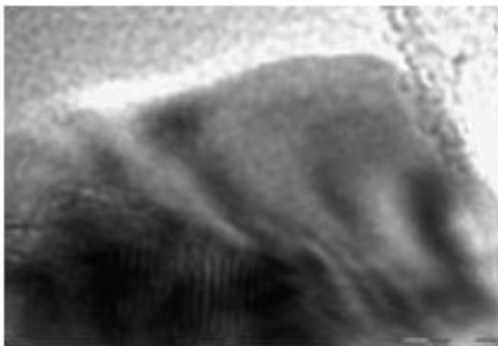
As imagens das figuras 40 e 41 sugerem que, como aconteceu no caso dos óxidos de Ce e Sn, as nanopartículas ( pontos em preto) estão distribuídas sobre a superfície da sílica (pontos em cinza) e as nanopartículas se aglomeram em algumas regiões formando cristais maiores. As imagens mostram cristais sem morfologia definida.



Escala: 20 nm



Escala: 20 nm



Escala: 20 nm



Escala: 50 nm



Escala: 50 nm



Escala: 50 nm

Figura 40: Imagens TEM da amostra  $MnO_2$  até a escala de 50 nm.

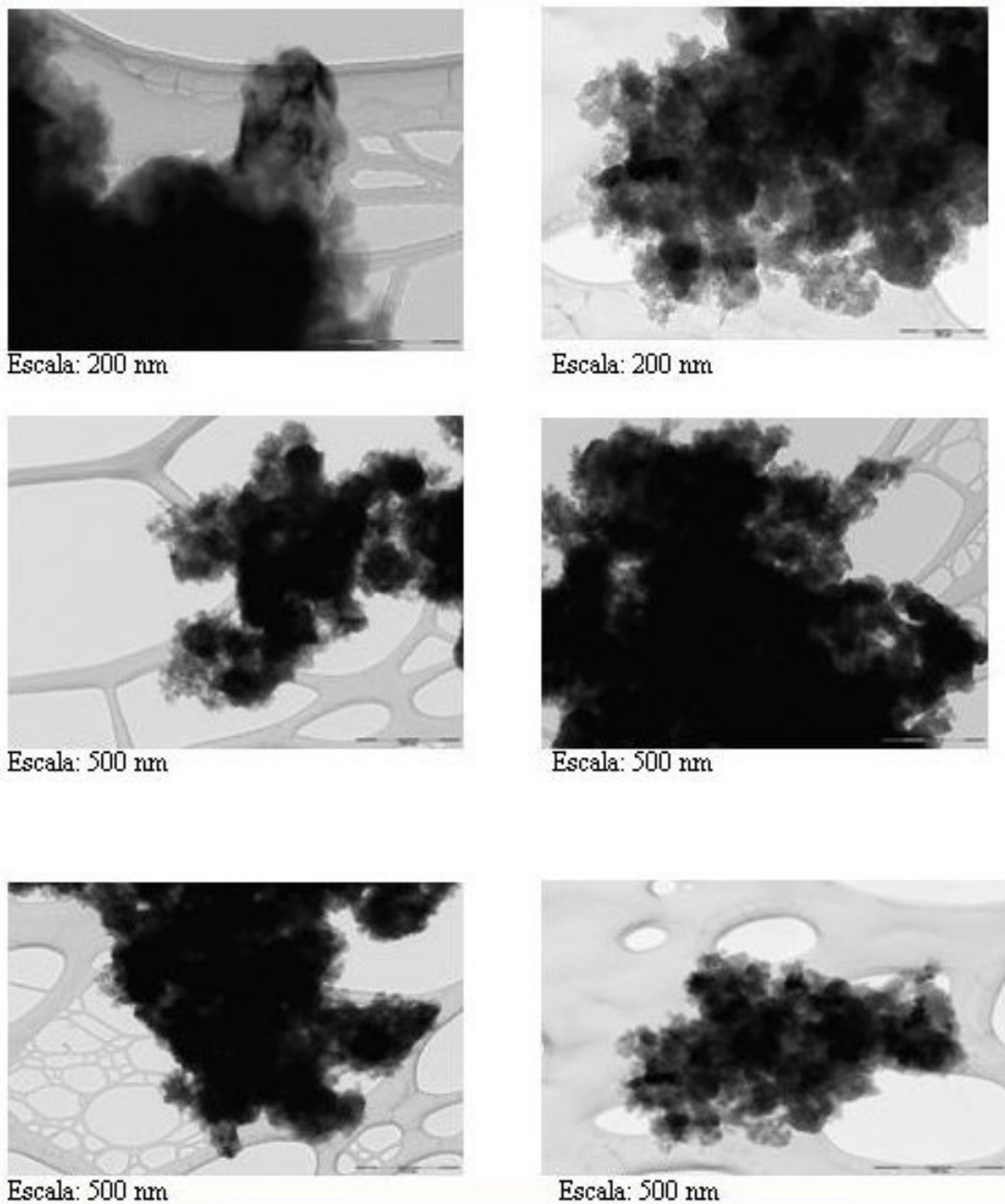


Figura 41: Imagens TEM da amostra  $MnO_2$  até a escala de 500 nm.

O padrão de difração de elétrons de área selecionada mostra pontos singulares superimostos em anéis difusos (Fig. 42). As franjas da rede não foram identificadas, sugerindo perda de cristalinidade, uma vez que as franjas observadas representam a periodicidade da rede, confirmando a cristalinidade [108].

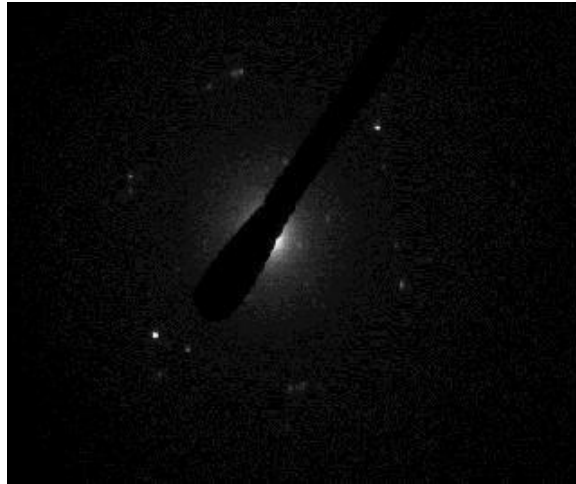


Figura 42: Difração de elétrons de área selecionada para o  $MnO_x$ .

### 4.5.2 Propriedades Vibracionais

Os modos vibracionais para o  $MnO_x$  (em 0,1 GPa) estão mostrados na Figura 43. Os modos encontrados em 311, 649 e 695  $cm^{-1}$  são atribuídos a vibrações Mn-O-Mn dos modos de estiramento dos sólidos  $\alpha - Mn_2O_3$  e  $MnO_2$ , previamente observadas por difração de raios-X [74] [109]. O modo em 506  $cm^{-1}$  refere-se a um modo que resulta da vibração de respiração do octaedro  $MnO_6$ , dentro de uma estrutura tipo rutilo tetragonal [74]. O modo em 311  $cm^{-1}$  ( $B_g$ ) pode ser atribuído à fase  $\alpha - Mn_2O_3$  [74]. Outros modos encontrados em regiões de baixa frequência, em torno de 366  $cm^{-1}$  e 448  $cm^{-1}$  podem ser atribuídos a vacâncias e defeitos ocasionados pelas condições de preparação do material. Sugere-se que os modos Raman associados a  $\alpha - Mn_2O_3$  e  $MnO_2$  são devidos a estas fases coexistirem de acordo com os resultados de DRX adquiridos.

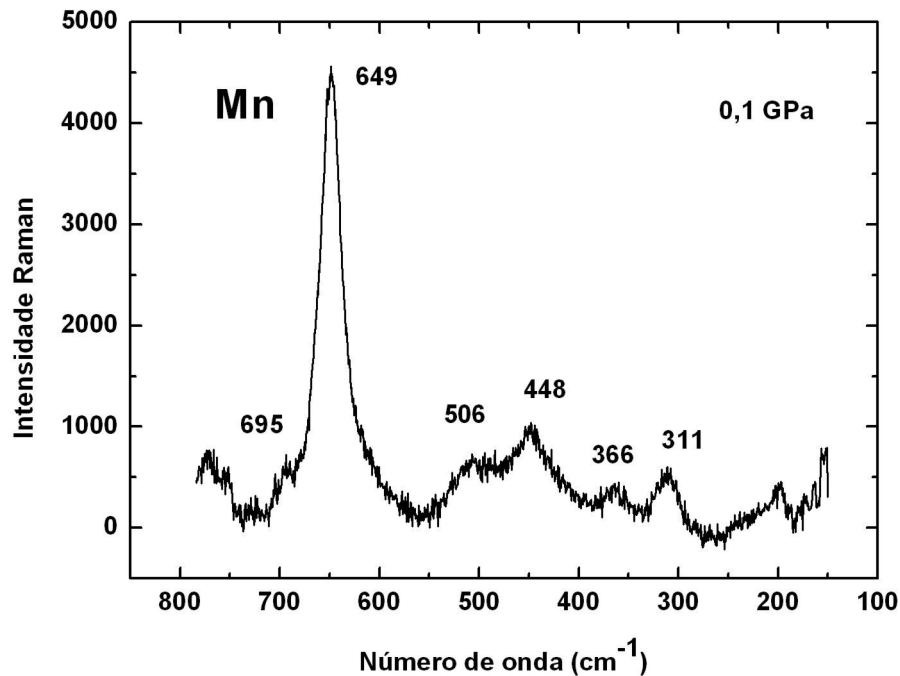


Figura 43: Modos vibracionais do  $MnO_x$  (Mn) à 0,1 GPa.

Os espectros do sólido  $MnO_x$  a altas pressões estão mostrados na Figura 44. Todos os modos se deslocam para regiões de mais altas frequências até a pressão de cerca de 15,3 GPa. Sugere-se que este efeito é atribuído a redução do tamanho da partícula com o aumento da pressão, ocasionado pela redução do comprimento das ligações. Em cerca de 17,5 GPa, os efeitos de pressão começam a se intensificar, principalmente para o modo  $A_{1g}$  em  $649\text{ cm}^{-1}$  que diminui sua intensidade. Em pressões superiores a 17,5 GPa, ocorre intensificação e surgimento de novos modos (a largura à meia altura aparece bastante invariável). Sugere-se que esteja ocorrendo uma transição de fase em aproximadamente 17,5 GPa. Analisando os espectros teóricos para o  $MnO_2$  na literatura [74] não se pode inferir para qual fase o sólido transita. Há, portanto, a necessidade de uma melhor análise baseada em outras técnicas de caracterização tais como Difração de raios-X a altas pressões.

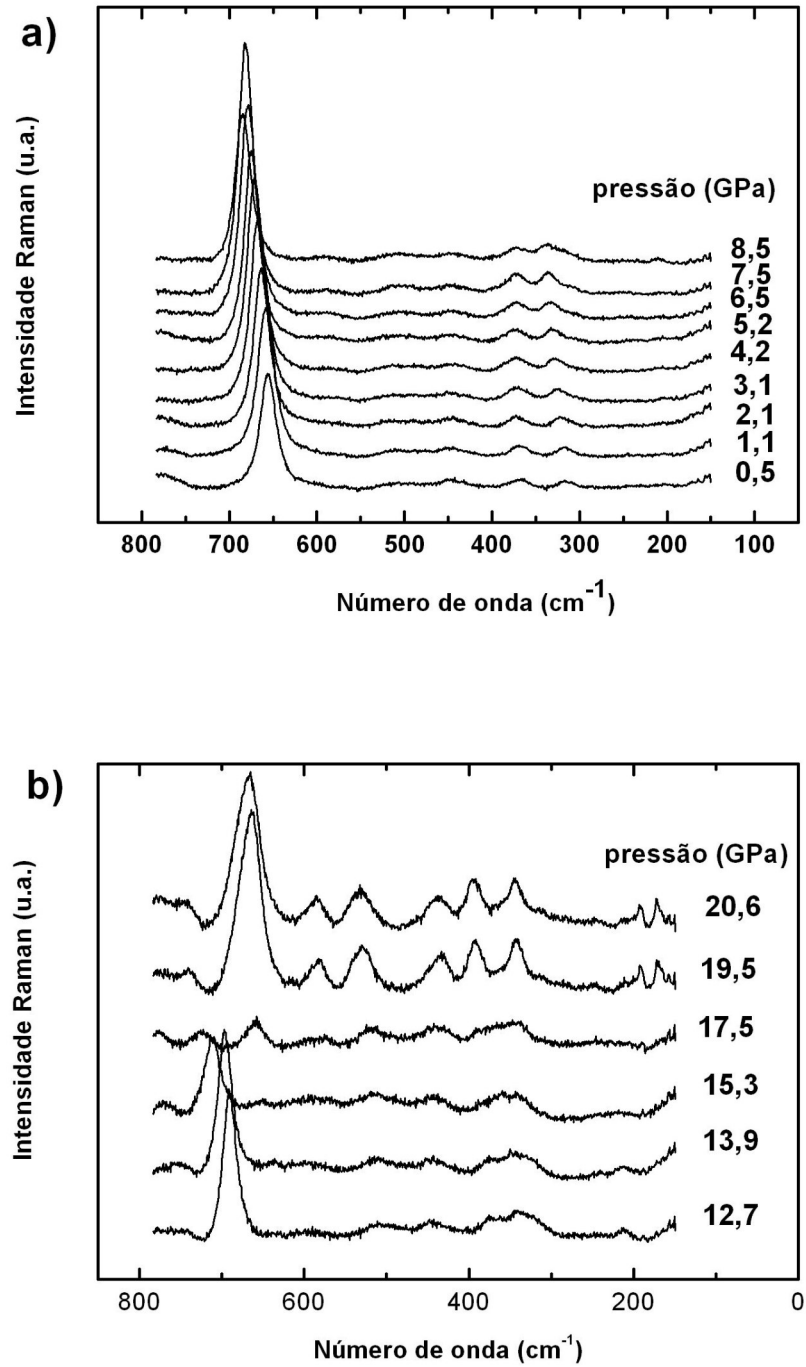


Figura 44: Dependência da pressão dos modos do  $MnO_x$ : a) até 8,5 GPa e b) até 20,6 GPa.

Ao se realizar a descompressão no  $MnO_2$ , o espectro manteve a sua forma final até o valor de 8,9 GPa, caracterizando o processo como irreversível até este valor de pressão (Figura 45).

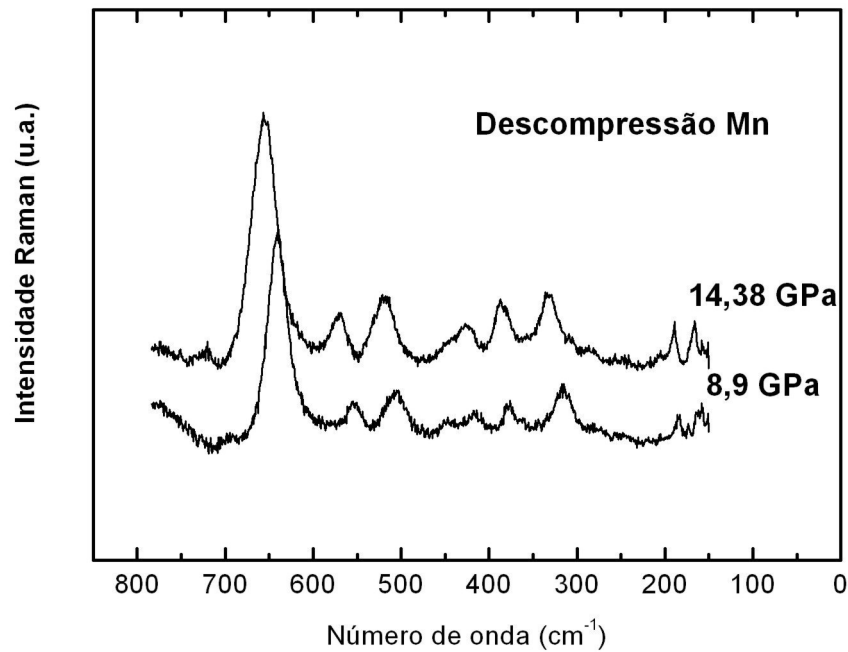


Figura 45: Descompressão do  $MnO_x$  até 8,9 GPa.

## 4.6 Óxido misto de $CeO_2 - MnO_2$ (CeMn)

### 4.6.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

Através do processamento das imagens de TEM, observou-se o tamanho médio das nanopartículas de 10 nm (Fig. 46) e uma distância entre planos cristalográficos de  $d_{111} = 0,32$  nm.

A Figura 47 mostra as imagens TEM da amostra de CeMn. Em analogia com o caso dos resultados mostrados anteriormente, as nanopartículas do óxido misto de CeMn se apresentam distribuídas sobre a superfície da sílica [91].

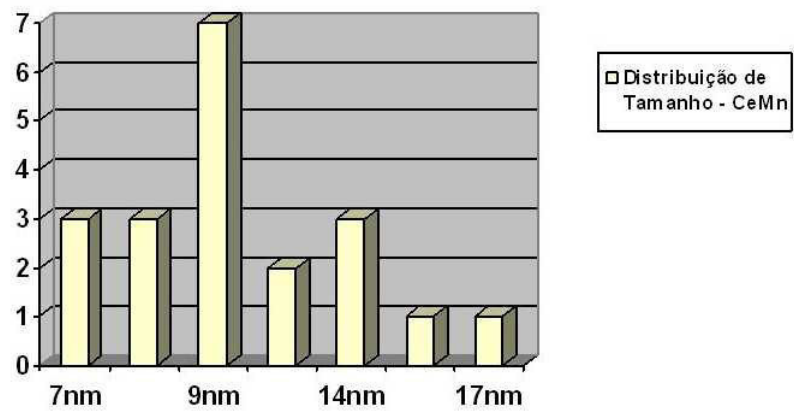
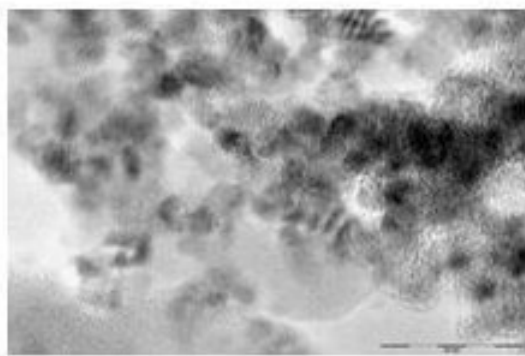
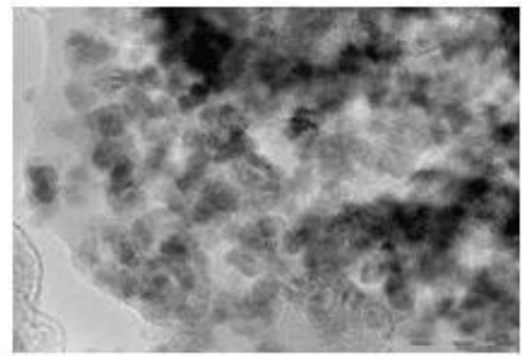


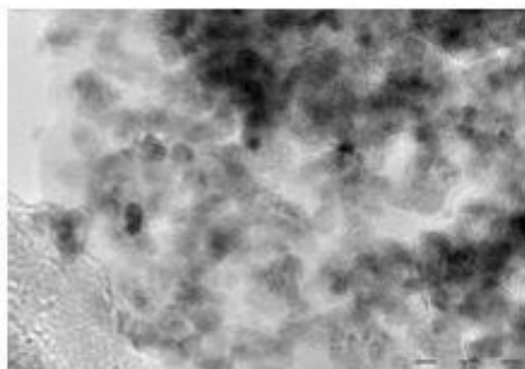
Figura 46: Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido CeMn.



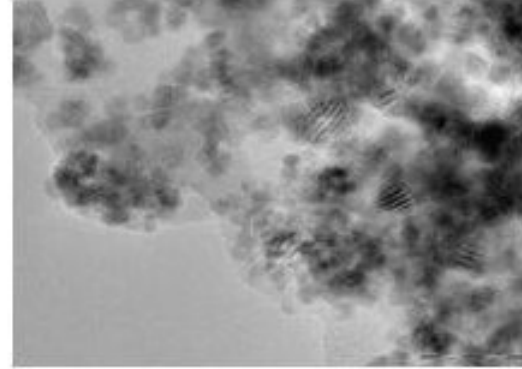
Escala: 20 nm



Escala: 20 nm



Escala: 20 nm



Escala: 20 nm

Figura 47: Imagens TEM da amostra CeMn (escala de 20 nm).

Nota-se através das imagens da Figura 48 que as nanopartículas aglomeram-se em algumas regiões e as amostras parecem bastante homogêneas. O efeito de aglomeração é ocasionado no material pelo método de preparação empregado. Devido ao método de preparação, nos nanocompostos à base de sílica o precursor metálico migra para sítios de nucleação com a subsequente calcinação empregada [91].

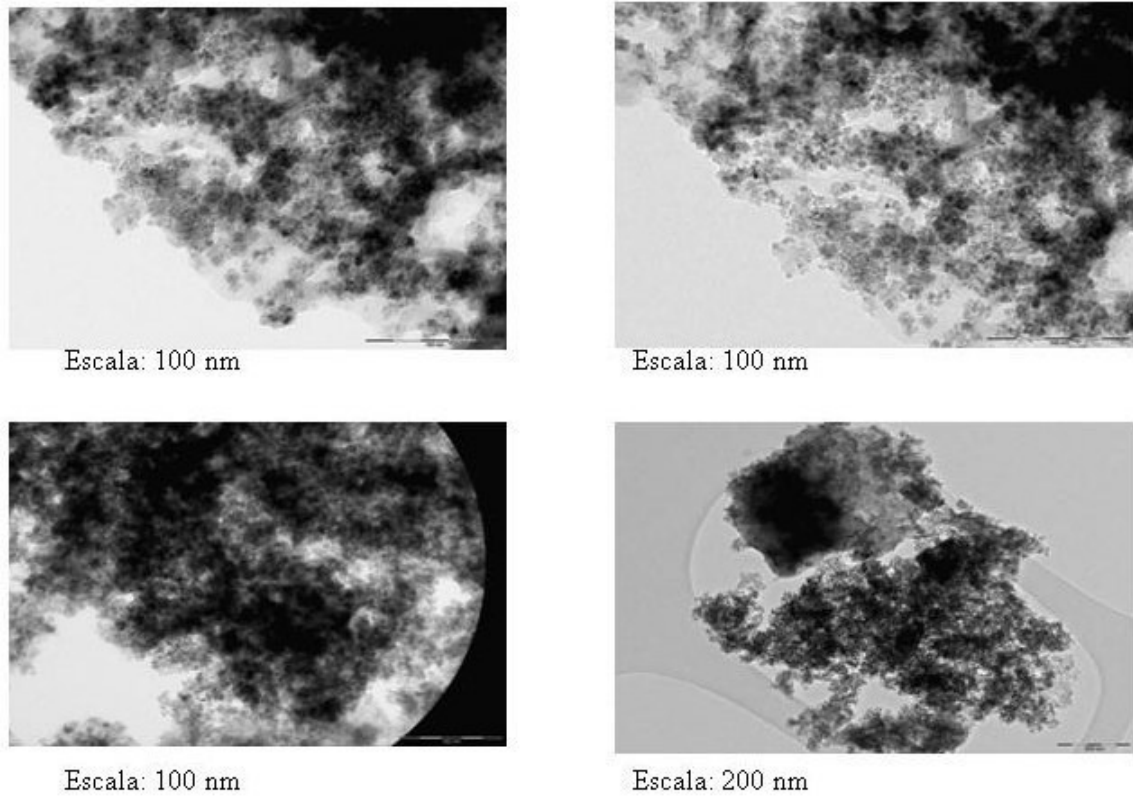


Figura 48: Imagens TEM da amostra de CeMn até a escala de 200 nm.

As franjas da rede do padrão de difração de elétrons de área selecionada estão aleatoriamente orientadas, isto sugere que as partículas não se agregam (Fig. 49) [105].

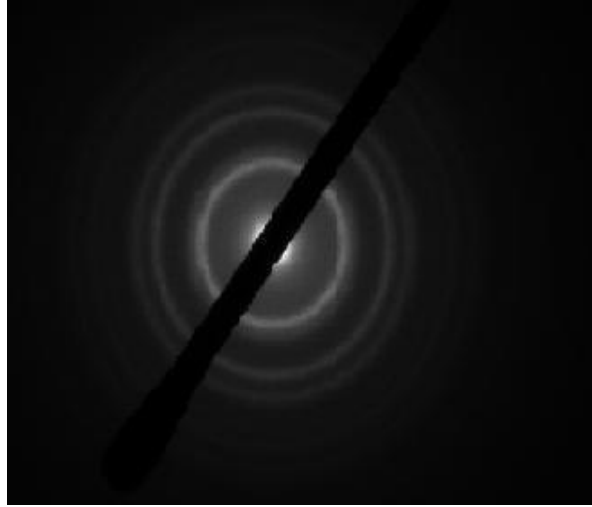


Figura 49: Difração de elétrons de área selecionada para o CeMn.

#### 4.6.2 Propriedades Vibracionais

O espectro Raman de CeMn à temperatura ambiente e à pressão de 0,1 GPa (Fig. 50) mostra os modos em 228, 460, 658, 818, 894, 1000 e 1080  $\text{cm}^{-1}$ . O modo em 460  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao modo Raman ativo de simetria  $F_{2g}$  da rede cúbica da fluorita  $CeO_2$  [110]. O deslocamento desse modo de 5  $\text{cm}^{-1}$ , comparado com o Ce, indica que a interação entre Mn e Ce pode deformar a estrutura do tipo fluorita e formar vacâncias de oxigênio na rede de  $CeO_2$  [111]. Isto é confirmado pelos modos Raman observados em 818, 894, 1000 e 1080  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos às vacâncias de oxigênio na rede de  $CeO_2$  [112]. O modo em 658  $\text{cm}^{-1}$  aparece na mesma região observada para o  $Mn_2O_3$ , em 642  $\text{cm}^{-1}$  e pode ser atribuído aos modos das ligações fora do plano do  $MnO_x$  [113]. A deformação observada no modo  $F_{2g}$  (460  $\text{cm}^{-1}$ ) pode ser atribuída à quebra parcial do modo de oscilação raman ativo da estrutura de  $CeO_2$  [114]. O tamanho médio do cristal na pressão ambiente, obtido a partir dos dados de espectroscopia Raman [77], analisando o modo  $F_{2g}$  do Ce, foi cerca de 8 nm, concordando relativamente bem com o tamanho obtido através da análise por TEM de 10 nm.

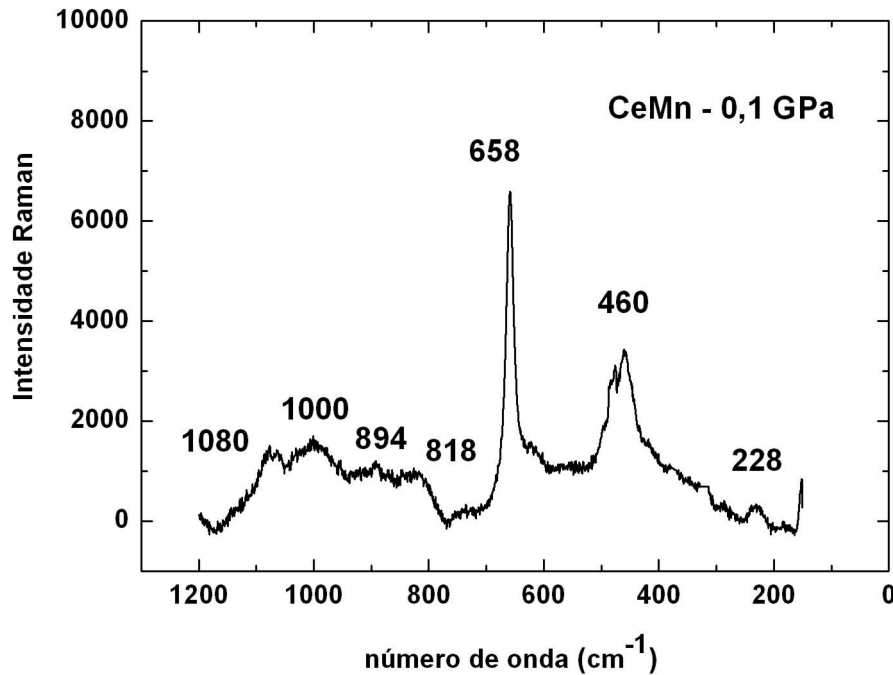


Figura 50: Espectro de CeMn (0,1 GPa), com assinalamento dos modos, à temperatura ambiente.

Na Fig. 51 são mostrados os espectros de CeMn obtidos variando-se a pressão até  $\sim 14,4$  GPa. O modo  $F_{2g}$ , que representa o modo simétrico de respiração dos átomos de oxigênio ao redor de cada cátion Ce, é deslocado de  $21 \text{ cm}^{-1}$ , analisando os espectros de 0,1 a 14,4 GPa (Fig. 51). Com o aumento da pressão, os modos Raman deslocaram-se para regiões de mais altas frequências e tornaram-se mais assimétricos, isto indica uma deformação da ligação Ce-O, provocando um decréscimo em seu comprimento [33]. Os modos ficaram mais largos e perderam intensidade. Em cerca de 14 GPa não se distinguia-os. Analisando os resultados pode-se concluir que a introdução do Mn na estrutura de  $CeO_2$  deforma a estrutura do tipo fluorita e forma vacâncias de oxigênio. Aumentando-se a pressão a estrutura de CeMn permaneceu estável até 14 GPa, concordando com o comportamento do  $CeO_2$  e  $MnO_2$  que também permaneceram estáveis até este valor de pressão.

Realizando-se a descompressão, o espectro de CeMn não retornou à forma e posição inicial, mantendo a sua forma final. O mesmo resultado foi obtido para o  $MnO_x$ . Pode-se concluir então que a introdução do íon Ce na estrutura de Mn não muda a irreversibilidade do processo (Fig. 52).

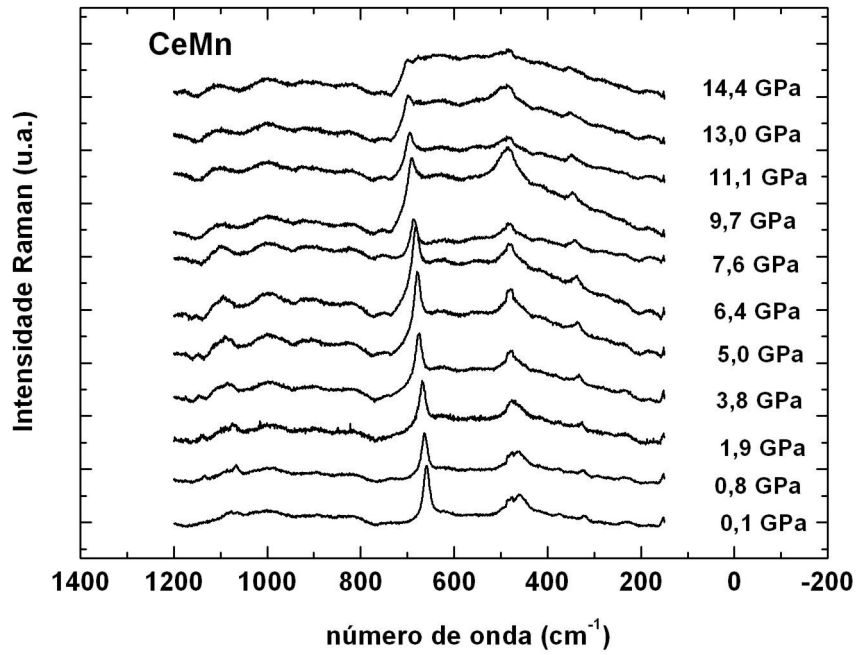


Figura 51: Espectros de CeMn, obtidos sob condições de elevadas pressões.

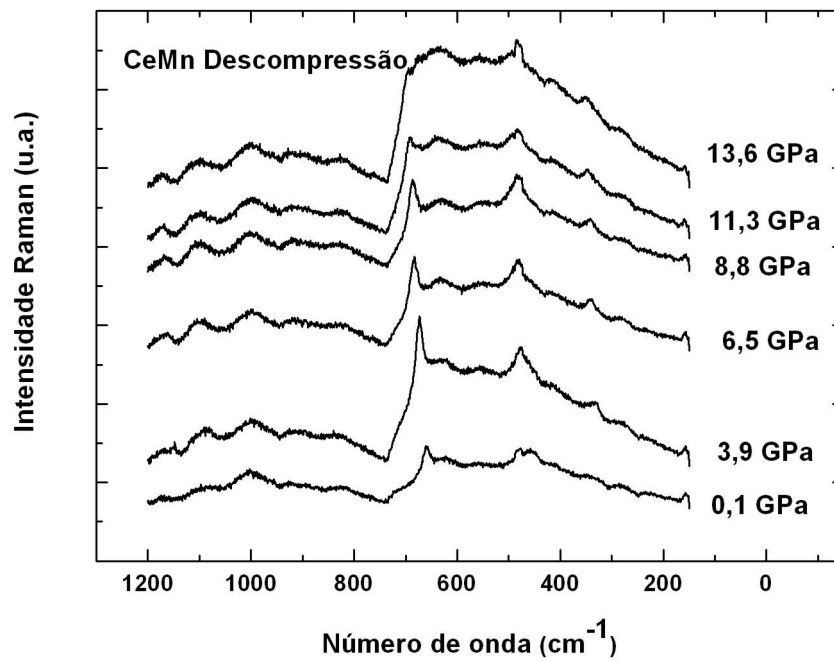


Figura 52: Descompressão do CeMn até  $\sim 0,1$  GPa.

## 4.7 Óxido misto de $CeO_2 - Al_2O_3$ (CeAl)

### 4.7.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

O tamanho médio das nanopartículas encontrado por TEM para o CeAl foi de 8 nm (Fig. 53) e a distância entre planos cristalográficos foi de  $d_{111} = 0,3$  nm.

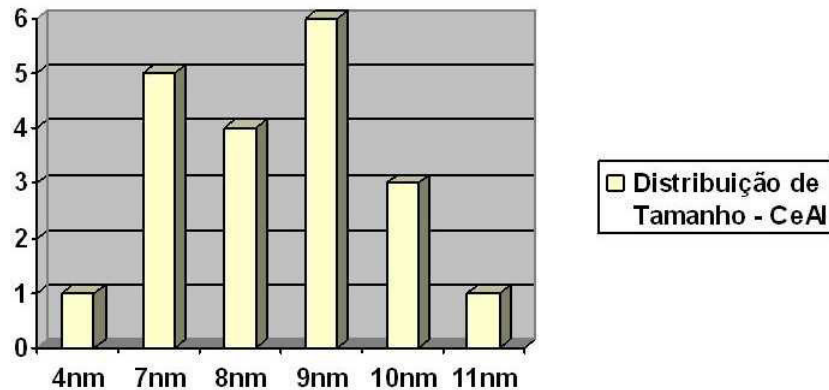


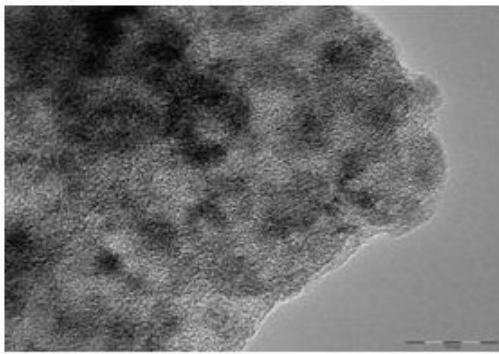
Figura 53: Distribuição de tamanho encontrada por TEM para o óxido CeAl.

As imagens de TEM da Figura 54 mostram que para as nanopartículas de CeAl os resultados se apresentam similares aos de CeMn. Pode-se observar através das imagens claramente sílica remanescente (parte cinza da figura) e nanopartículas aglomeradas. A etapa de calcinação em nanocompostos produzidos à base de sílica conduz o precursor metálico para locais de aglomeração [91].

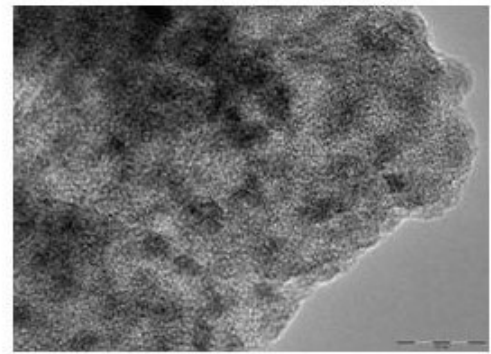
As imagens da Figura 55 mostram que as amostras se apresentam bastante homogêneas, com cristais nanométricos.

A Figura 56 mostra as franjas de rede aleatoriamente orientadas no padrão de difração de elétrons de área selecionada, analogamente ao resultado para o CeMn, ou seja, as partículas não se agregam [105].

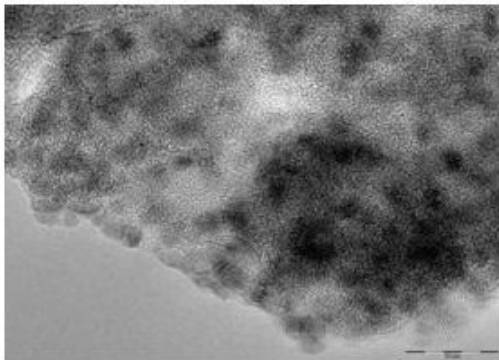
Comparando os resultados da análise por TEM para os monóxidos e óxidos binários, podemos concluir que todas as nanopartículas se apresentam aglomeradas em algumas regiões devido ao método de preparação, mas não se agregam. No entanto o óxido binário CeMn apresentou diâmetro de partícula menor (10 nm) em comparação ao monóxido Mn (54 nm). Sugere-se que esse efeito é resultado da interação Ce e Mn no método de preparação utilizado.



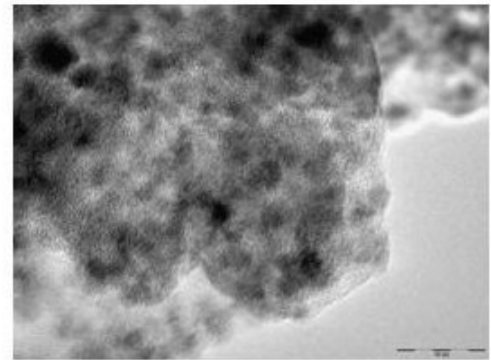
Escala: 10 nm



Escala: 10 nm



Escala: 10 nm



Escala: 10 nm

Figura 54: Imagens TEM para a amostra CeAl (escala de 10 nm).

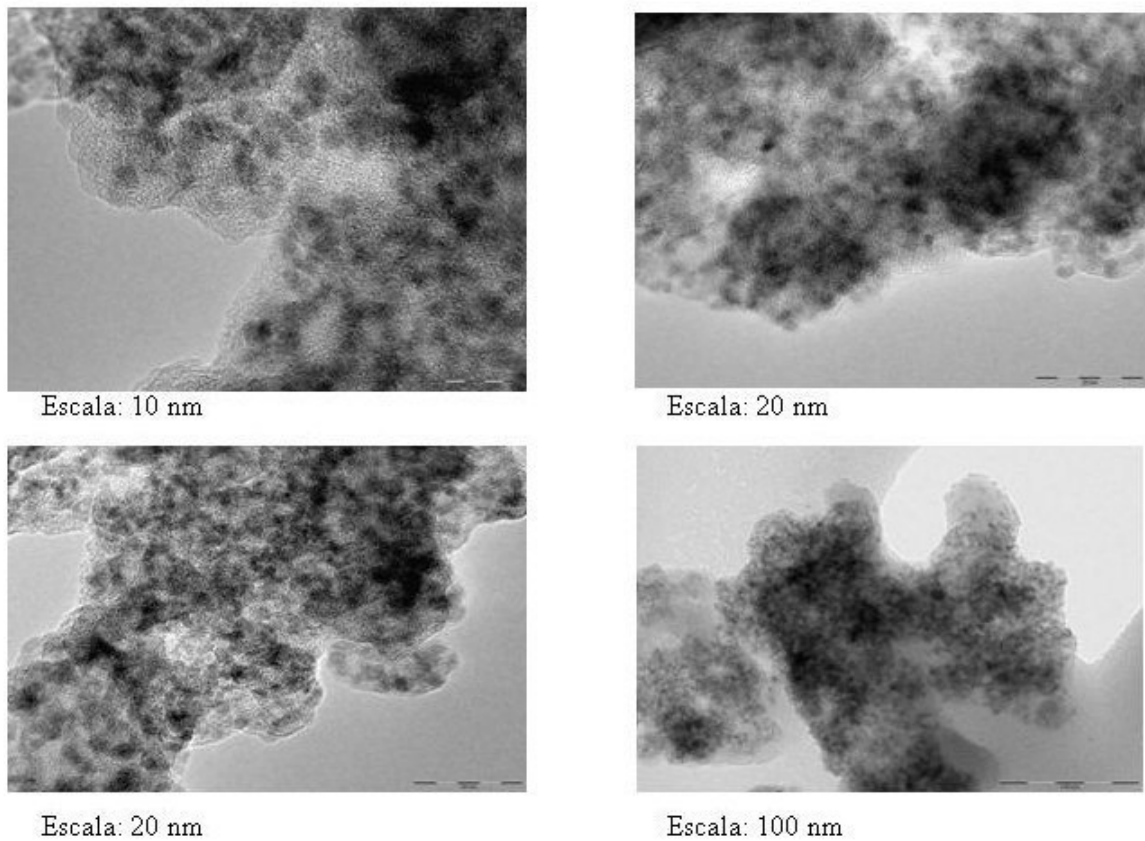


Figura 55: Imagens TEM para a amostra CeAl até a escala de 100 nm.

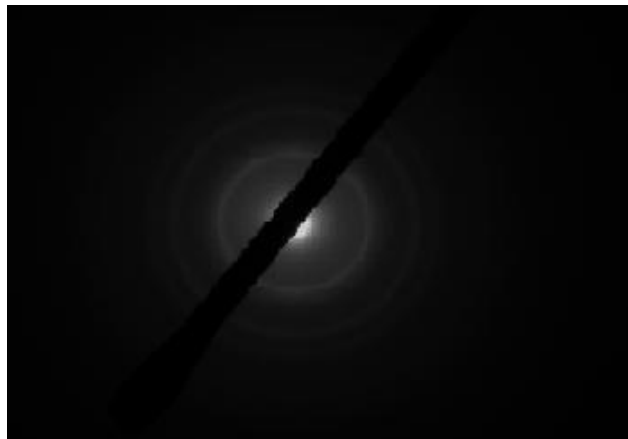


Figura 56: Difração de elétrons de área selecionada para o CeAl.

#### 4.7.2 Propriedades Vibracionais

No espectro de CeAl mostrado na Figura 57, são observados os modos vibracionais 461, 614 e 812  $\text{cm}^{-1}$ . O modo em 461  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao modo  $F_{2g}$  da fluorita  $\text{CeO}_2$ . O modo

intenso sugere que o arranjo geométrico entre as três estruturas de  $CeO_2$ ,  $CeAlO_3$  e  $Al_2O_3$  (previamente obtidas por TEM e DRX) pode favorecer a formação da fase  $CeAlO_x$  [91]. Além disso, os picos largos e menos intensos em  $614\text{ cm}^{-1}$  e  $812\text{ cm}^{-1}$  podem ser associados às vacâncias de oxigênio na fase mista de Cério-Alumínio [115,116]. O tamanho médio do cristal na pressão de 0,1 GPa, obtido a partir dos dados de espectroscopia Raman [96] analisando-se o modo  $F_{2g}$  do Ce, foi de 3 nm.

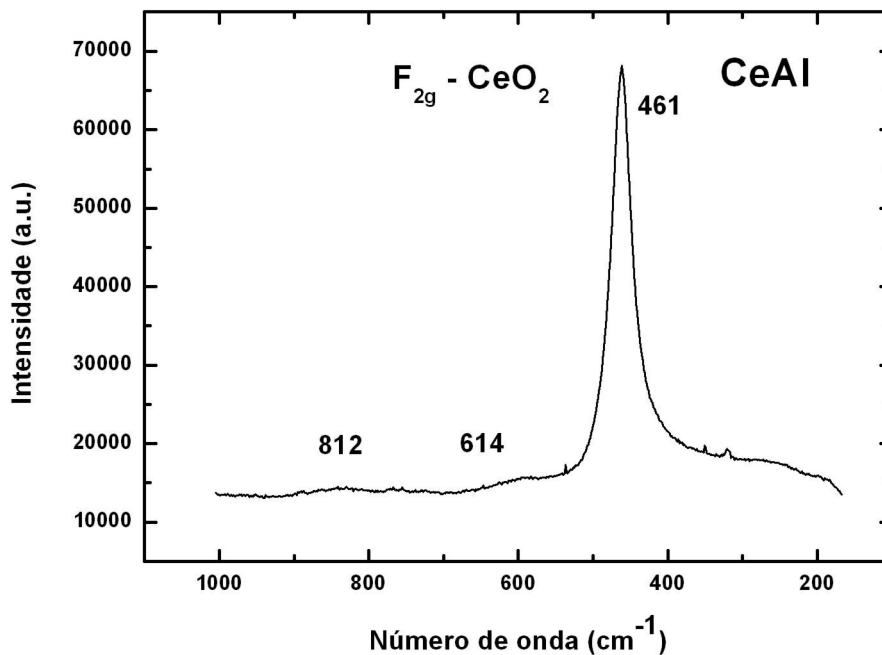


Figura 57: Espectro de CeAl em condições de temperatura e pressão ambientes.

A Figura 58 mostra os espectros de CeAl, obtidos variando-se a pressão hidrostática até 40 GPa, na região espectral de 100 a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Em baixas pressões, o espectro não difere daquele obtido à pressão ambiente (Fig. 57). O modo  $F_{2g}$  representando o modo simétrico de respiração dos átomos de oxigênio ao redor de cada cátion Ce é deslocado de  $91\text{ cm}^{-1}$  e com comportamento praticamente linear, analisando os espectros de 0 a 36,9 GPa (Fig. 58). Com o aumento da pressão, os modos Raman deslocaram-se para regiões de frequências mais altas e tornaram-se mais assimétricos, indicando um decréscimo no comprimento da ligação Ce-O [33]. Além disso, os modos ficaram mais largos e perderam intensidade. O óxido  $CeO_2$ , quando submetido em altas pressões (até 8,5 GPa) [33], apresentou comportamento similar. À medida que a pressão é aumentada o modo  $F_{2g}$  do Ce se desloca para valores de altas frequências (Fig. 59).

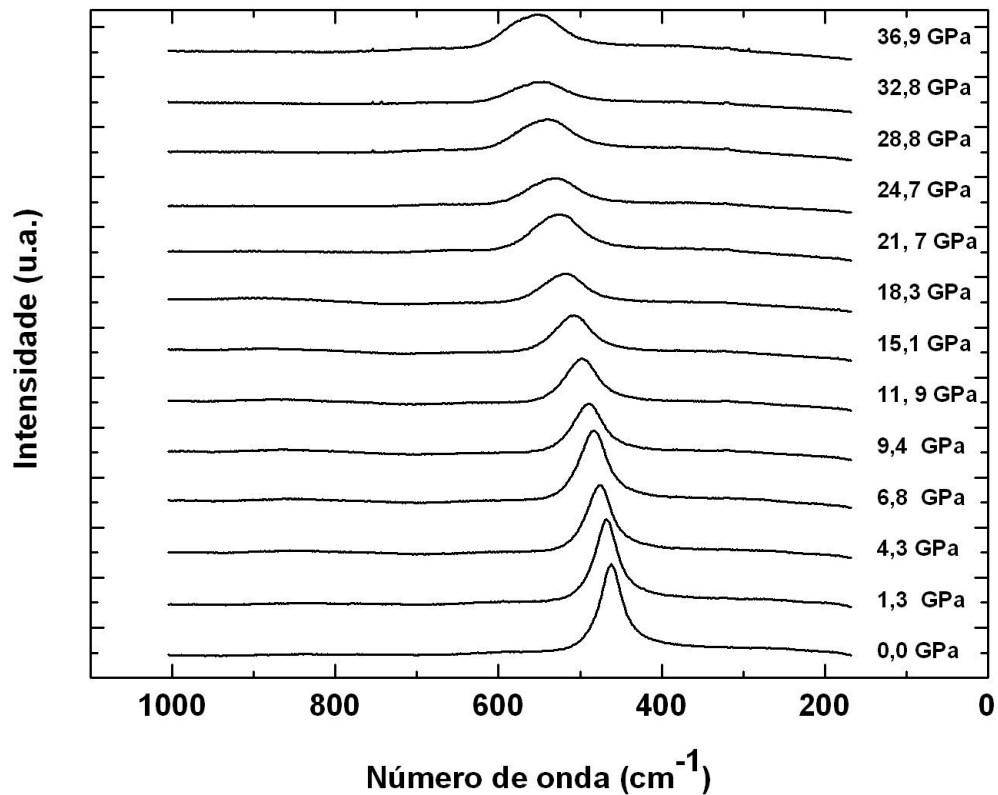


Figura 58: Espectros de CeAl, obtidos sob condições de altas pressões (até  $\sim 40$  GPa).

A variação dos modos com a pressão mostra, portanto, um comportamento similar ao do  $CeO_2$  mostrado na literatura [33]. No entanto, para o  $CeO_2$  ocorre uma transição de fase em cerca de 35 GPa, de cúbica fluorita para uma estrutura do tipo  $PbCl_2$  ortorrômbica [117]. Para o CeAl, a estabilidade da fase cúbica é mantida até 36 GPa. Conclui-se, portanto, que a introdução do óxido  $Al_2O_3$  na estrutura do  $CeO_2$  aumenta a estabilização desta estrutura o que traz perspectivas interessantes para aplicação em catálise e na indústria visto que a maior estabilidade dos óxidos nanoestruturados acarreta na maior eficiência como catalisador em reações. É importante observar que a estrutura do óxido misto CeAl se apresenta mais deformada (há um maior número de modos relacionados às vacâncias) em comparação com a estrutura do óxido Ce. No entanto o óxido CeAl apresentou uma maior estabilidade. Sugere-se que a deformação gerada na estrutura de  $CeO_2$  com a introdução do  $Al_2O_3$  é de tal forma que as vacâncias geradas evitam alterações nas ligações que poderiam acarretar em transição de fase.

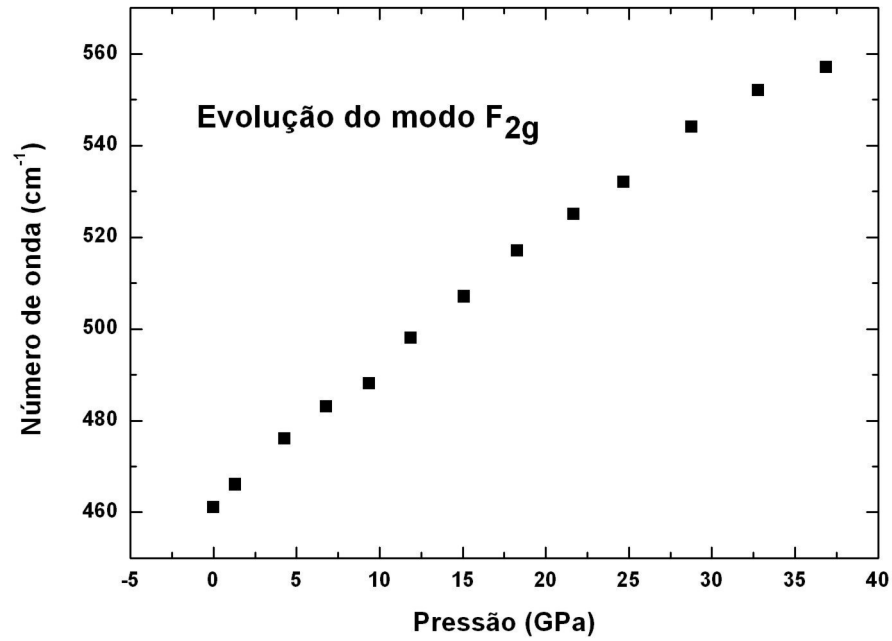


Figura 59: Evolução do modo  $F_{2g}$  de CeAl com a pressão.

Com a descompressão, o modo  $F_{2g}$  ( $461 \text{ cm}^{-1}$ ) de CeAl retornou a posição e forma inicial (Fig. 60), evidenciando a estabilidade dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ .

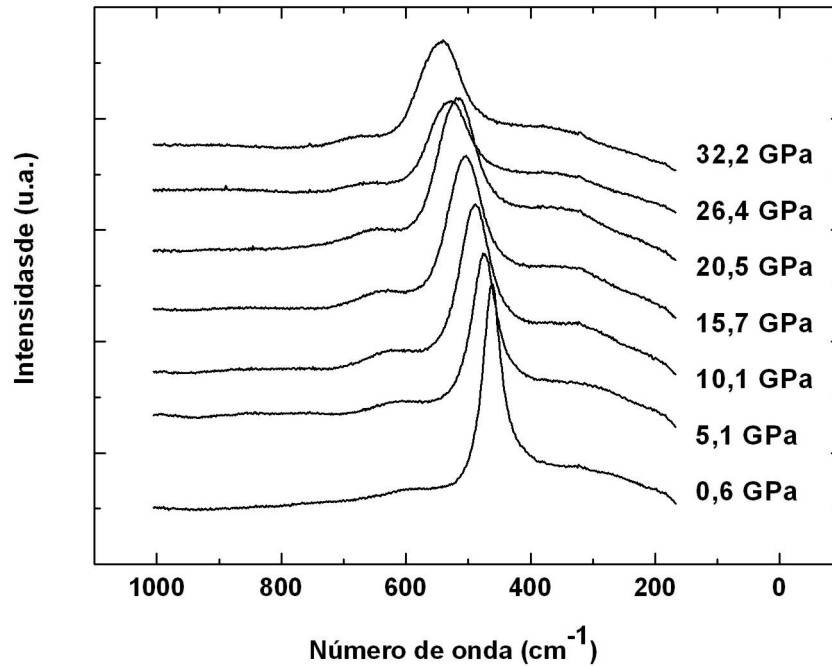


Figura 60: Descompressão do CeAl até  $\sim 0,6$  GPa.

## 4.8 Óxido misto de $NiO - Al_2O_3$ (NiAl)

### 4.8.1 Propriedades Vibracionais

No espectro Raman de NiAl (Fig. 61), os modos em 225 e 348 foram associados ao NiO e os modos largos centralizados em 291, 532  $cm^{-1}$  foram atribuídos às vibrações do  $NiAl_2O_4$ . Os modos em 804, 996 e 1080  $cm^{-1}$  são atribuídos às vacâncias de oxigênio geradas na estrutura devido ao método de preparação das nanoestruturas [103].

Os espectros de NiAl, obtidos variando a pressão até  $\sim 18,8$  GPa, encontram-se na Figura 62. Em baixas pressões os espectros não são muito diferentes daquele obtido à pressão de 0,1 GPa (Fig. 61). Com o aumento da pressão até 18,8 GPa, os modos Raman deslocaram-se para regiões de frequências mais altas. Além disso, os modos ficaram mais largos e perderam intensidade. À medida que a pressão é aumentada as mudanças nos números de onda e formas de linha são mais notáveis (Fig. 62). Este comportamento é devido ao efeito de redução de tamanho provocado pelo aumento da pressão. O aumento da pressão acarreta alterações nas amplitudes vibracionais das ligações, provocando, conseqüentemente, o deslocamento dos modos e alterações na sua forma. O óxido misto de

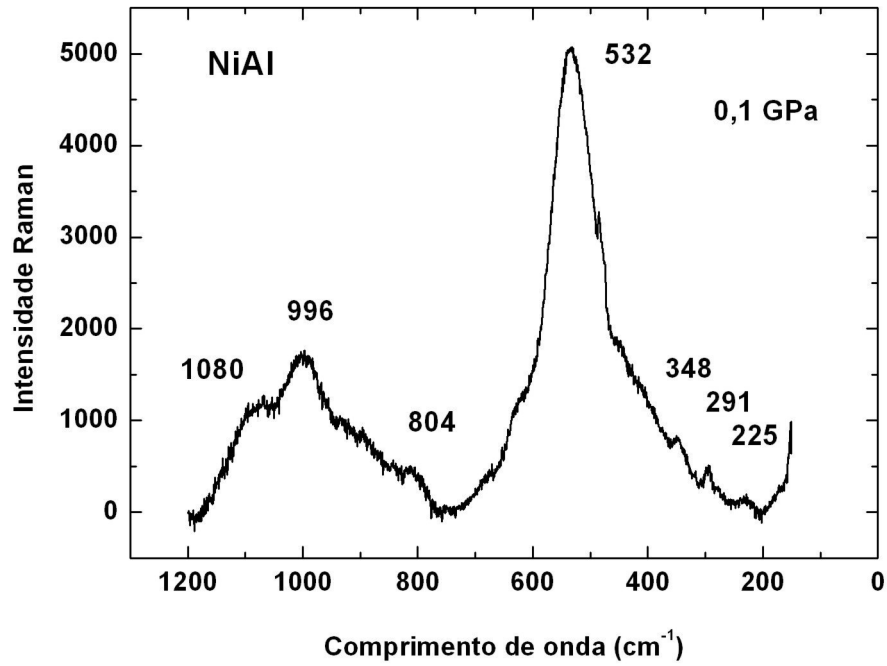


Figura 61: Espectro Raman de NiAl, com assinalamento dos modos.

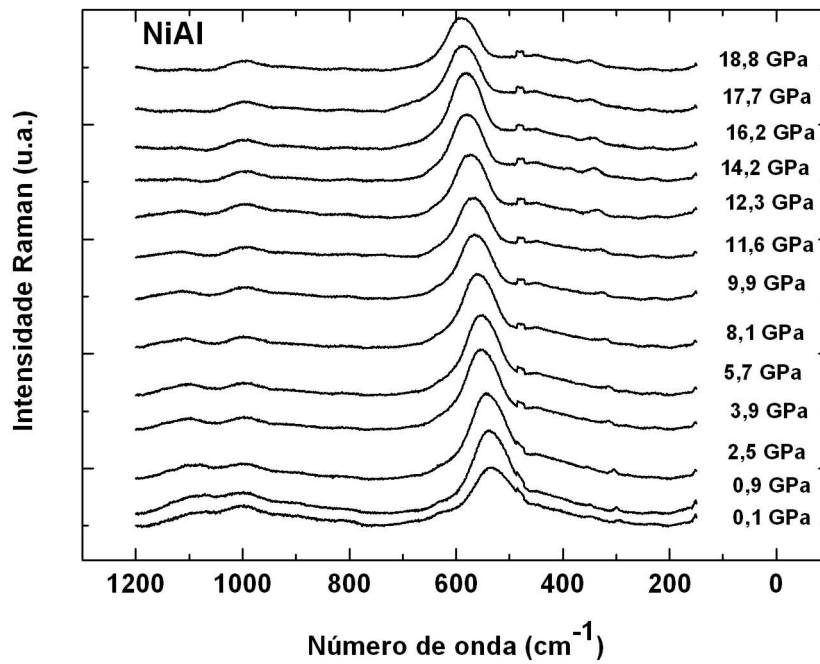


Figura 62: Espectros de NiAl obtidos sob condições de altas pressões (até ~ 18,8 GPa).

NiAl apresentou-se estável e nenhuma transição de fase, até o valor máximo de pressão alcançado, foi observado.

Ao se realizar a descompressão, o espectro de NiAl apresentou um comportamento espectral de retorno à sua forma e posição inicial. Ao analisarmos o espectro em 1,6 GPa (Fig. 63), pode-se observar que a posição e forma do modo principal estão quase nas mesmas condições encontradas no início do experimento. Portanto, o processo pode ser caracterizado como reversível.

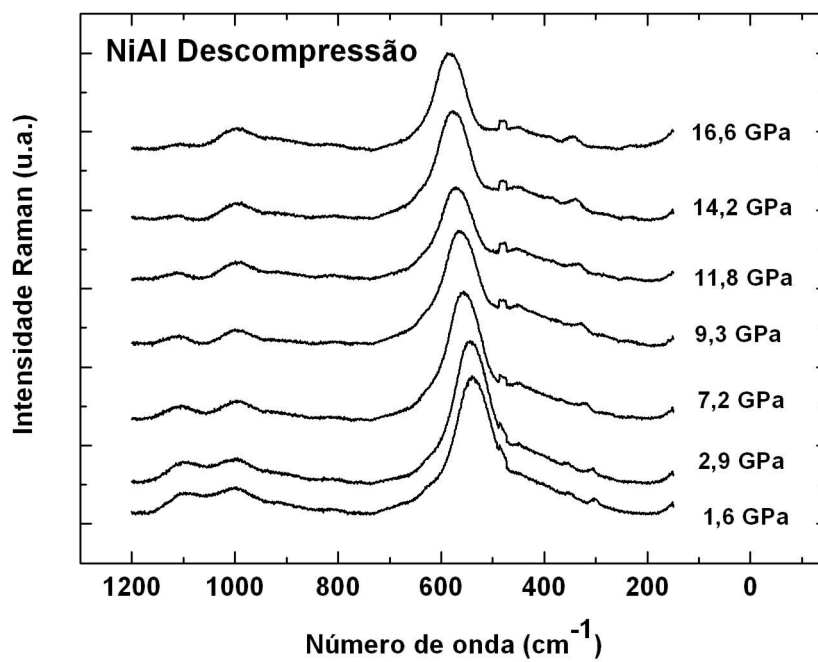


Figura 63: Descompressão do NiAl até  $\sim 1,6$  GPa.

## 4.9 Efeito da potência do laser nos óxidos nanoestruturados

O comportamento dos sólidos  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  e  $MnO_2$  foram investigados utilizando-se espectroscopia Raman, variando-se a potência incidente do laser nas amostras até 9,08 mW. Os espectros foram adquiridos nas mesmas condições de tempo de exposição e número de acumulações.

### 4.9.1 Óxido de Cério - $CeO_2$

Para o óxido Ce, os resultados encontram-se na Figura 64. Verifica-se que o sólido Ce não apresentou grandes alterações, sendo, portanto, relativamente estável com a potência. Ao analisarmos os espectros variando a potência de 2,04 mW a 9,08 mW os espectros permaneceram quase inmutáveis. Podemos observar pela Figura 64 que a posição e a forma dos modos do  $CeO_2$  quase não apresentam modificações. No entanto, um aumento substancial da intensidade, com uma variação de 5650 na intensidade do modo principal  $F_{2g}$  nos espectros, quando variou-se a potência de 2,04 a 9,08 mW, foi observado (Fig. 64).

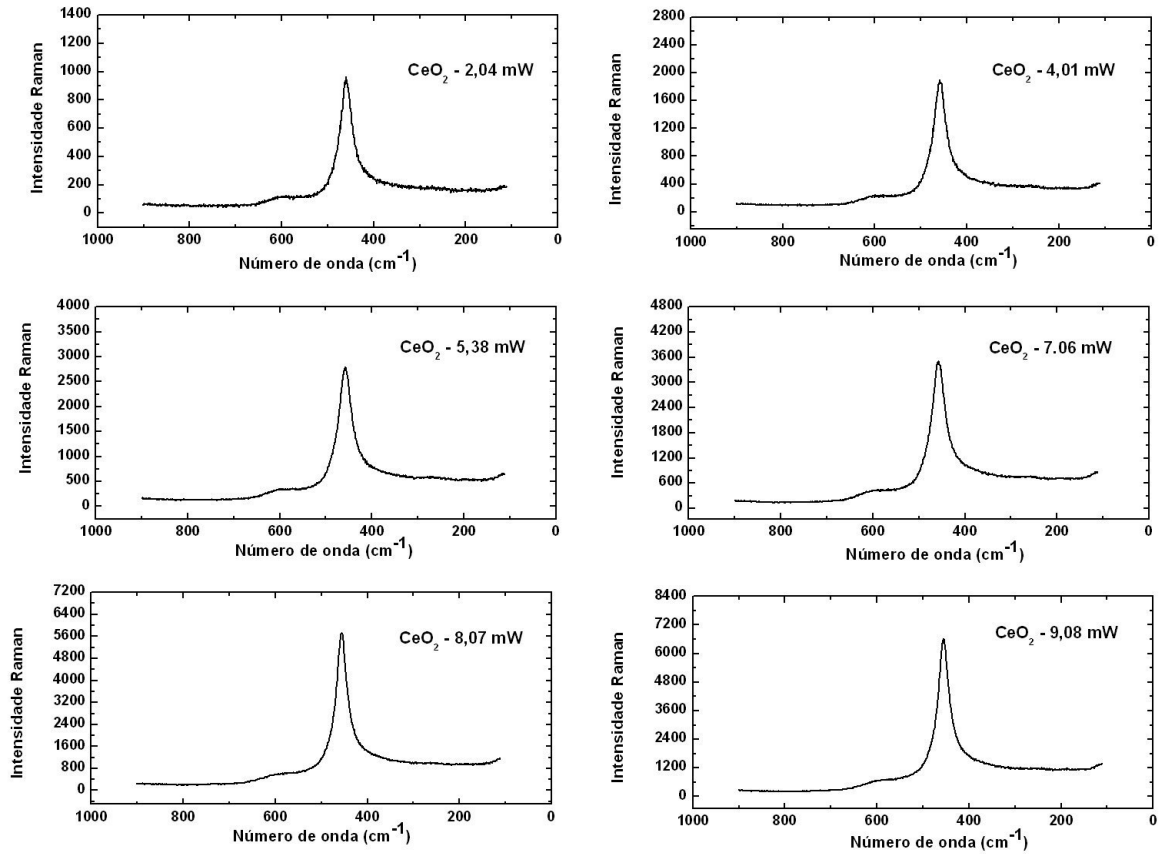


Figura 64: Efeito da variação da potência no óxido Ce.

O aumento da intensidade nos espectros Raman com o aumento da potência pode ser explicado considerando o aumento da interação entre a radiação incidente e as moléculas no sólido. Portanto, um maior número de elétrons é excitado para o estado virtual e ao decaírem de volta ao estado fundamental, os elétrons permitem um maior número de fótons espalhados.

### 4.9.2 Óxido de Zircônio - $ZrO_2$

Os espectros do óxido Zr mostram que o sólido apresentou estabilidade com a variação da potência na região espectral de 100 a 800  $cm^{-1}$ . Nessa região, alterações nos modos e formas de linha não foram observadas. Em analogia com o sólido Ce, o sólido Zr apresentou, nessa região, um aumento na intensidade dos modos nos espectros (variação de 6000 na intensidade Raman). A explicação para este efeito é a mesma do item anterior. Com o aumento da potência os espectros apresentaram uma melhor relação sinal-ruído (Fig. 65). Não foi observado alterações nas posições e formas das linhas espectrais.

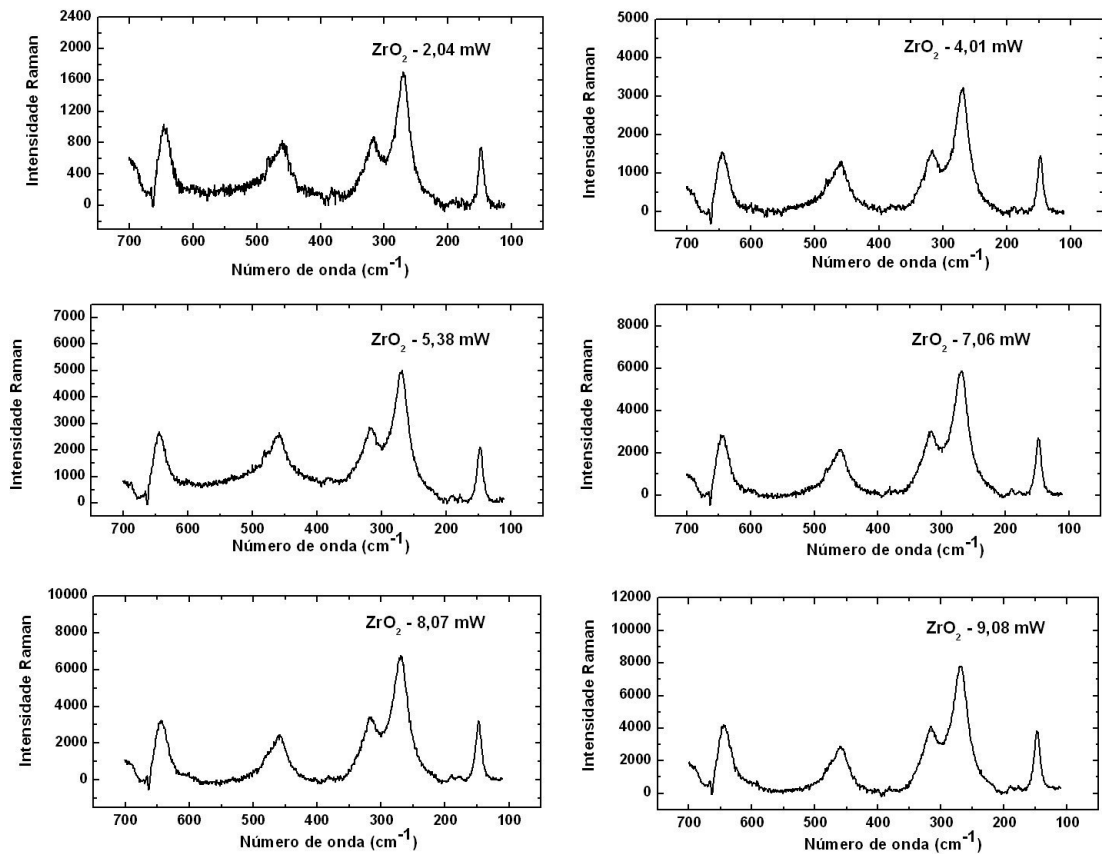


Figura 65: Efeito da variação da potência sobre o óxido Zr na região de 100 a 800  $cm^{-1}$ .

### 4.9.3 Óxido de Titânio e Estanho - $TiO_2$ e $SnO_2$

O efeito da variação da potência nos sólidos Ti e Sn podem ser vistos nas Figuras 66 e 67. Tanto os espectros de Ti como Sn não apresentaram alterações nas posições e formas dos modos com a variação da potência. De forma análoga ao  $CeO_2$ , os óxidos de Ti e Sn apresentaram um aumento substancial na intensidade dos modos. Para o sólido  $TiO_2$  observou-se um aumento de 50000 na intensidade Raman quando aumentou-se a potência de 2,04 para 9,08 mW. Para o  $SnO_2$  o aumento foi de 7000 na intensidade Raman. A explicação para este efeito é a mesma dada para o caso do óxido Ce, explorada na secção anterior.

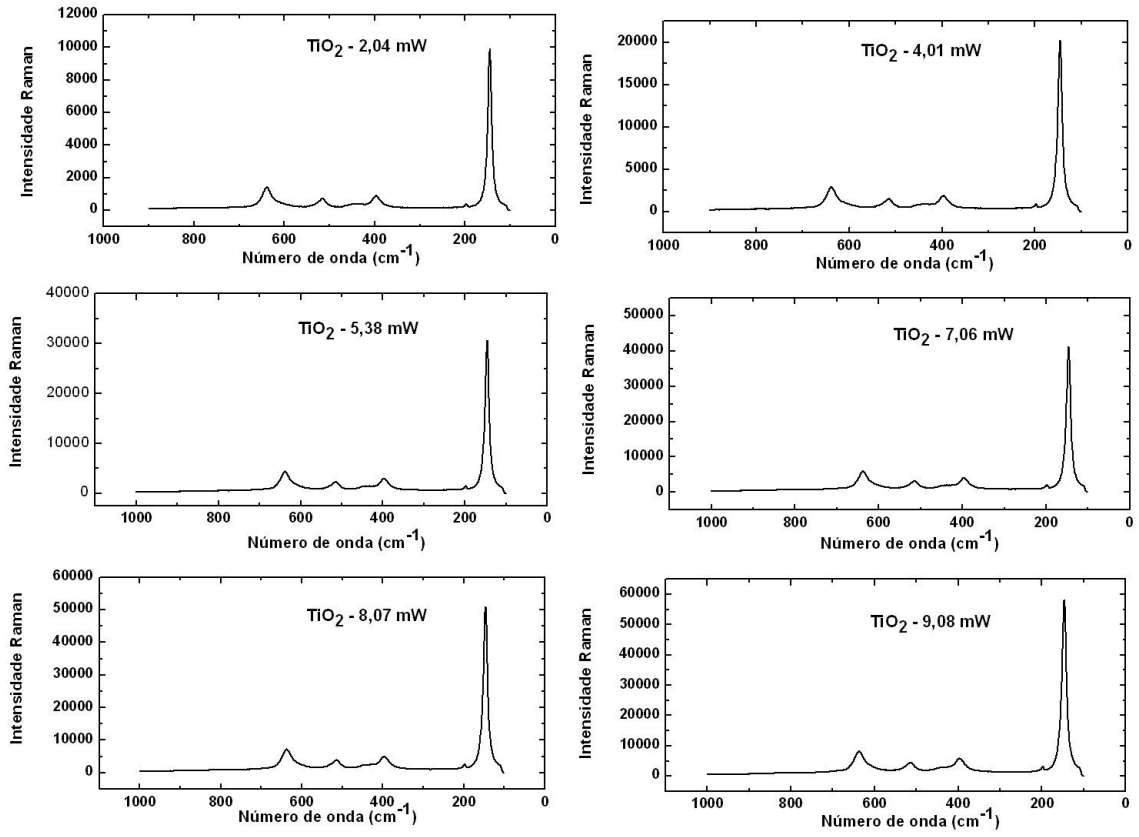


Figura 66: Efeito da variação da potência no óxido Ti.

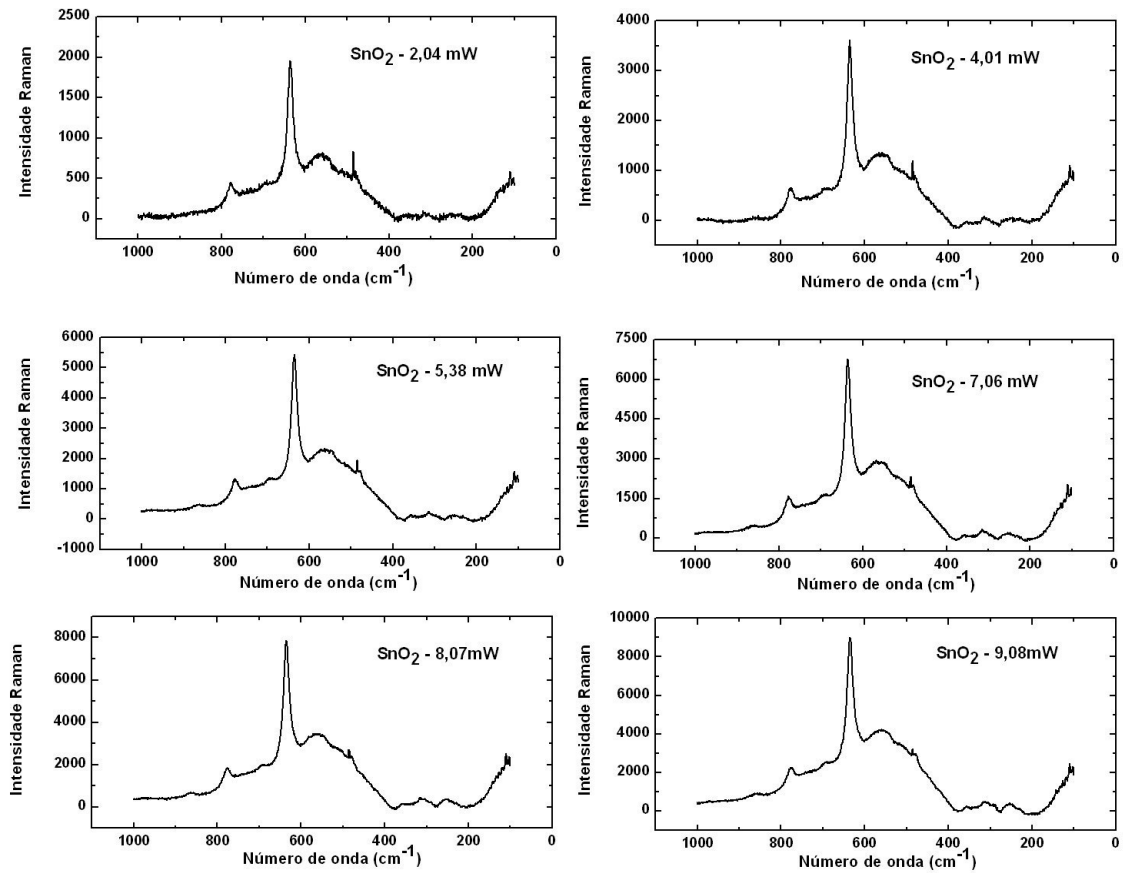


Figura 67: Efeito da variação da potência no óxido Sn.

#### 4.9.4 Óxido de Manganês - $MnO_2$

O sólido Mn foi o que se mostrou mais sensível à potência. O aumento na intensidade dos modos com o aumento da potência também foi observado, em analogia com o  $CeO_2$  na região espectral de 100 a  $900\text{ cm}^{-1}$ . Alterações na posição e forma dos modos não foram observadas. No entanto, pode-se observar nos espectros, um aumento no número de defeitos no sólido Mn na região de 400 a  $600\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 68). Sugere-se que a estrutura deste sólido é deformada com o aumento da potência, e defeitos estruturais começam a surgir. Esse efeito pode estar acontecendo devido à sensibilidade do íon Mn com efeitos de temperatura. A razão entre as intensidades dos modos de  $649$  e  $695\text{ cm}^{-1}$ , associados às vibrações Mn-O-Mn de estiramento dos modos das fases  $Mn_2O_3$  e  $MnO_2$ , variou de  $\frac{I_{649}}{I_{695}} = 2,6$  a  $\frac{I_{649}}{I_{695}} = 1,35$  com a variação da potência de 2 a 9,1 mW. Sugere-se que uma

transformação parcial entre as fases  $Mn_2O_3$  e  $MnO_2$  começou a ocorrer devido a efeitos de temperatura. Outra explicação para a alteração na razão entre a intensidade dos modos pode ser oxidação das fases  $Mn_2O_3$  e  $MnO_2$  previamente observadas por difração e raios-X [74].

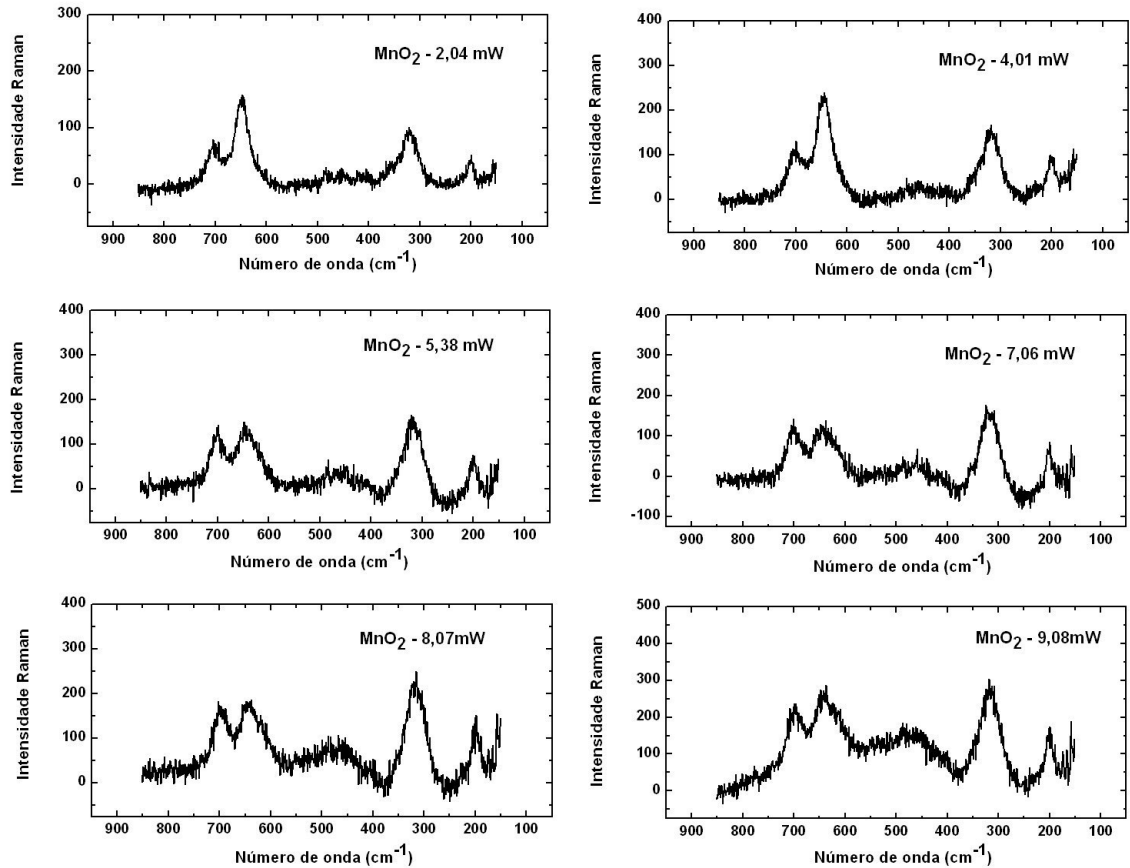


Figura 68: Efeito da variação da potência no óxido Mn na região de 100 a 900  $cm^{-1}$ .

Na figura 69 analisou-se o efeito da potência no óxido Mn na região de frequência de 800 a 2000  $cm^{-1}$ . Um aumento na intensidade dos modos devido aos defeitos relacionados ao OH estrutural (modo em 1000  $cm^{-1}$ ) e ao OH superficial e nos poros (modo em aproximadamente 1600  $cm^{-1}$ ), em comparação com os outros modos, foi observado quando variou-se a potência incidente no sólido (Fig. 69). Sugere-se que esse aumento acontece devido à eliminação do OH com o aumento da potência nos sólidos. Não foram observadas alterações nas posições e forma dos modos.

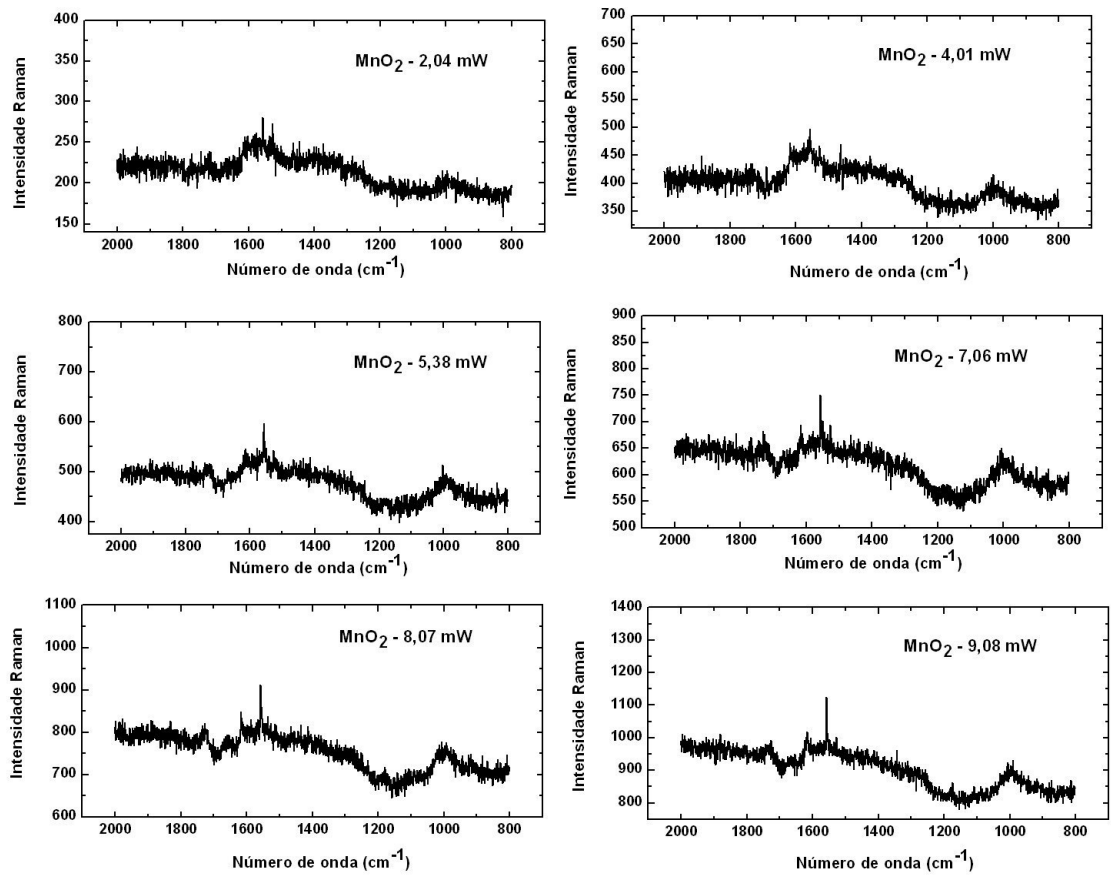


Figura 69: Efeito da variação da potência no óxido Mn na região de 800 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.10 Resultados de Espectroscopia no Infravermelho

As figuras 70 e 71 mostram os resultados de espectroscopia no infravermelho com o assinalamento dos modos para os óxidos nanoestruturados Ce, Mn, Sn, Zr, CeAl e CeMn. O estudo destes modos é importante devido ao fato de que em materiais com centro de inversão os modos Raman e Infravermelhos são mutuamente exclusivos, portanto algumas transições vibracionais que são observadas na espectroscopia de Infravermelho não são observadas na espectroscopia Raman, e vice-versa.

O óxido  $\text{CeO}_2$  apresentou os modos vibracionais em 472, 1084, 1428 e 1638  $\text{cm}^{-1}$ . O modo em 472  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado às vibrações das ligações Ce-O e o modo em 1638  $\text{cm}^{-1}$  está relacionados às vibrações de dobramento O-H, que indica a presença de água ligada às nanopartículas [118]. O modo vibracional em 1084  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado às

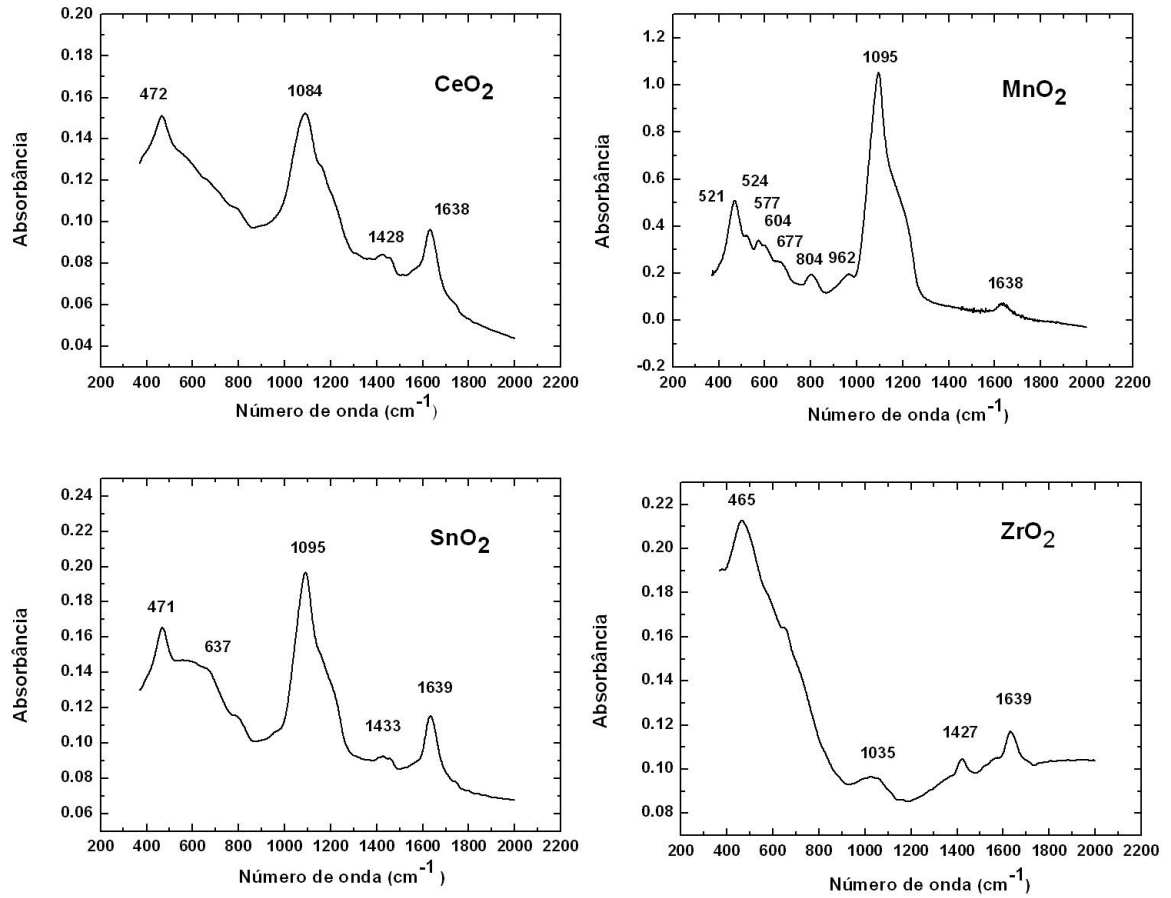


Figura 70: Espectros infravermelho dos monóxidos Ce, Mn, Sn e Zr.

ligações Si-O-Si da sílica presente [119]. O modo em  $1428\text{ cm}^{-1}$  pode estar associado às vibrações das ligações O-H. O  $MnO_x$  apresentou os modos vibracionais em  $521, 524, 577, 604, 677, 804, 962, 1095$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Os modos  $524, 677$  e  $804\text{ cm}^{-1}$  estão associados à fase  $\gamma - MnO_2$ , enquanto os modos em  $521, 577$  e  $604\text{ cm}^{-1}$  estão associados às vibrações de estiramento Mn-O de  $\alpha - MnO_2$  [88]. Os modos de mais alta frequência  $962, 1095$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$  podem estar associados às vibrações O-H [88]. Para o  $SnO_2$  foram encontrados os modos  $471, 796, 1095, 1446$  e  $1639\text{ cm}^{-1}$ . Os modos  $471$  e  $796\text{ cm}^{-1}$  estão associados às vibrações Sn-O e O-Sn-O respectivamente, enquanto os modos  $1095, 1446$  e  $1639\text{ cm}^{-1}$  são associados às vibrações das ligações O-H [120]. O  $ZrO_2$  apresentou os modos em  $465, 1035, 1427$  e  $1639\text{ cm}^{-1}$ . O modo  $465\text{ cm}^{-1}$  está associado às vibrações Zr-O do  $ZrO_2$  tetragonal, o modo em  $1639\text{ cm}^{-1}$  está associado às vibrações de dobramento dos íons hidretos [121]. Os modos em  $1035, 1427\text{ cm}^{-1}$  podem estar associados às vibrações das

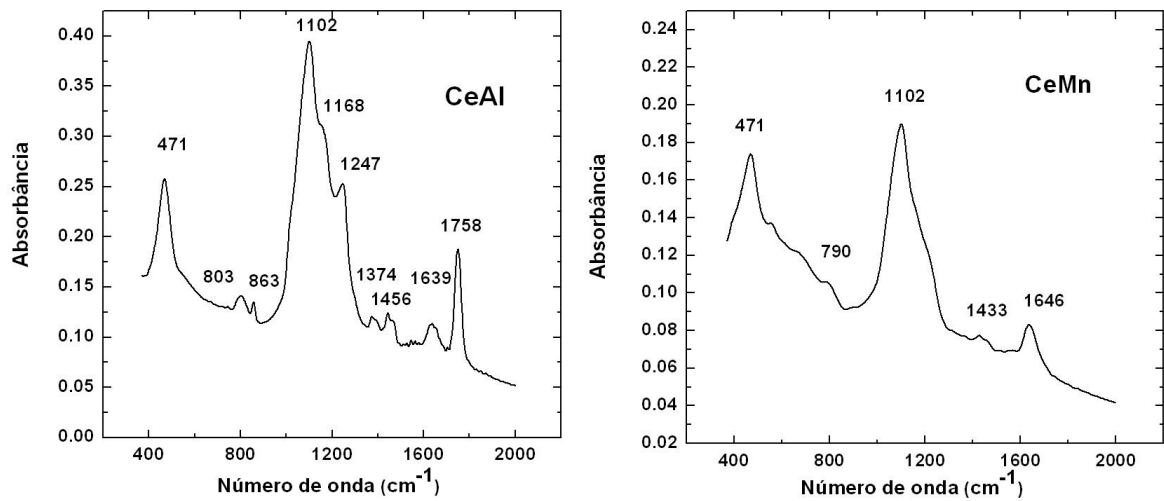


Figura 71: Espectros infravermelho dos óxidos binários CeMn e CeAl.

ligações O-H. O CeAl apresentou os modos em 471, 803, 1102, 1168, 1247, 1374, 1446, 1639 e 1758  $\text{cm}^{-1}$ . O modo em 471  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associado às vibrações Ce-O do  $\text{CeO}_2$  enquanto aos outros, sugere-se que estão associados às vibrações O-H [118]. O CeMn apresentou os modos em 471, 790, 1102, 1433, 1646  $\text{cm}^{-1}$ . O modo em 471  $\text{cm}^{-1}$  como no caso do CeAl está associado às vibrações Ce-O do  $\text{CeO}_2$ . Sugere-se que os outros modos estão associados às vibrações das ligações O-H [118]. Esses resultados estão mostrados de forma resumida na tabela 4.

Os resultados FTIR mostram que água residual e grupos hidroxila são normalmente encontrados em óxidos nanoestruturados de metais de transição devido ao método de síntese utilizado, produzindo nanomateriais higroscópicos; e devido também ao método empregado para obter os espectros FT-IR, uma vez que o brometo de potássio (KBr) é higroscópico. Em alguns casos tratamento térmico é utilizado após a síntese dos materiais a fim de eliminar a água e obter resultados mais precisos nos experimentos.

Tabela 4: Modos vibracionais FTIR dos óxidos Ce, Mn, Sn, Zr, CeAl, CeMn e comparação com a literatura.

Amostra	Posição dos modos em $cm^{-1}$ e tipos de vibração	
Ce (Nesse estudo)	472 - vibrações das ligações Ce-O	1084 - ligações Si-O-Si; 1638 - vibrações de dobramento O-H; 1428 - vibrações das ligações O-H
Ce [118]	400 - vibrações de estiramento Ce-O	1627 e 3437 - vibrações de estiramento OH
Mn (Nesse estudo)	521, 577, 604 - estiramento Mn-O de $\alpha - Mn_2O_3$	524, 677, 804 - fase $\gamma - MnO_2$ , 962, 1095, 1638 - vibrações de estiramento OH
Mn [88]	259, 410, 507, 586, 628 - vibrações de estiramento Mn-O de $\alpha - Mn_2O_3$	281, 496, 529, 584, 660, 767 - fase $\gamma - MnO_2$ , modos em torno de 1000 - vibrações O-H
Sn (Nesse estudo)	471 - vibrações Sn-O, 796, 1446 - vibrações O-Sn-O	1095, 1639 - vibrações O-H
Sn [120]	526 - vibrações Sn-O, 770, 1436 - vibrações O-Sn-O	1120, 1636 - vibrações das ligações O-H
Zr (Nesse estudo)	465 - vibrações de estiramento Zr-O	1035, 1427, 1639 - vibrações de dobramento dos íons hidretos (OH)
Zr [121]	506 - vibrações de estiramento Zr-O	1614–1632 - vibrações de dobramento das ligações O-H
CeAl (Nesse estudo)	471 - vibrações de estiramento Ce-O de $CeO_2$	803, 1102, 1168, 1247, 1374, 1446, 1639, 1758 vibrações O-H
Ce [118]	400 - vibrações de estiramento Ce-O	1627 e 3437 - vibrações O-H
CeMn (Nesse estudo)	471 - vibrações de estiramento Ce-O de $CeO_2$	790, 1102, 1433, 1646 vibrações de estiramento OH
Ce [118]	400 - vibrações de estiramento Ce-O	1627 e 3437 - vibrações O-H

## 5 CONCLUSÃO

A investigação de materiais nanoestruturados, por espectroscopia Raman, em condições de altas pressões mostrou que os óxidos nanoestruturados podem mudar substancialmente seu comportamento. Isto aconteceu, por exemplo, com o dióxido de Titânio ( $TiO_2$ ). O  $TiO_2$  transitou de fase (tetragonal para monoclínica) em altas pressões e retornou para outra fase (ortorrômbica), ao se realizar a descompressão. O  $MnO_2$  também apresentou um comportamento distinto em pressões elevadas. De fato, em cerca de 19,5 GPa ocorre uma transição de fase. Essa fase ainda é desconhecida na literatura e sua investigação constitui objetivo de próximos estudos.

Nas amostras de  $TiO_2$  e  $MnO_2$ , em que houve transição de fase até o valor máximo de pressão medido, a pressão na qual ela foi verificada possui valores deslocados dos valores encontrados na literatura, devido a forte influência do tamanho da partícula, forma e estrutura do material.

Além de influenciar na pressão de transição de fase, o tamanho da partícula exerce efeito também nos efeitos de amorfização em altas pressões. Em amostras como o  $CeO_2, TiO_2$  e  $SnO_2$ , pôde-se verificar através dos espectros um alargamento nas linhas devido à perda de hidrostaticidade do meio e efeitos de amorfização, causado por diminuição do tamanho da partícula com a pressão.

Na amostra de  $ZrO_2$  também observou-se um alargamento devido, principalmente, a efeitos de transmissão não-hidrostática. Os espectros de  $CeO_2, SnO_2$  e  $MnO_2$  mostraram que a técnica da nanomoldagem possui a peculiaridade de aumentar o número de defeitos e modificações estruturais nestes sólidos.

Os óxidos de  $CeO_2, ZrO_2$  e  $SnO_2$  permaneceram estáveis até o valor máximo de pressão alcançado, sem modificações substanciais em sua estrutura; enquanto que o óxido de  $TiO_2$  mostrou transição para as fases monoclínica e ortorrômbica e o óxido de  $MnO_x$  apresentou uma transição para uma fase ainda desconhecida.

Os resultados para o óxido misto de CeMn mostraram que a interação entre Mn e

Ce pode deformar a estrutura do tipo fluorita e formar vacâncias de oxigênio na rede de  $CeO_2$ . Isto é confirmado pelos modos Raman observados em 818, 894, 1000 e 1080  $cm^{-1}$  que são atribuídos às vacâncias de oxigênio na rede de  $CeO_2$ . Com o aumento da pressão, os modos Raman deslocaram-se para regiões de mais baixas frequências e tornaram-se mais assimétricos, sugerindo um decréscimo no comprimento da ligação Ce-O. Os modos ficaram mais largos e perderam intensidade. Aumentando-se a pressão a estrutura de CeMn permaneceu estável até 14 GPa, concordando com o comportamento do  $CeO_2$  e  $MnO_2$ . Assim como o  $MnO_2$  o CeMn também apresentou irreversibilidade no processo. Os resultados para o NiAl mostraram que com o aumento da pressão, os modos Raman deslocaram-se para regiões de energia mais baixas, ficando mais largos e perdendo intensidade. Para o CeAl, a variação dos modos com a pressão mostrou um comportamento similar ao do  $CeO_2$ . No entanto, para o  $CeO_2$  ocorre uma transição de fase em cerca de 35 GPa para uma estrutura do tipo  $PbCl_2$  ortorrômbica enquanto que no CeAl, a estabilidade da fase cúbica é mantida até 36 GPa. Portanto a introdução do óxido  $Al_2O_3$  na estrutura do  $CeO_2$  aumenta a estabilização desta estrutura o que traz perspectivas interessantes para aplicação em catálise.

O efeito do aumento da potência incidente do laser mostrou que, para todos os monóxidos analisados, um aumento na intensidade dos modos foi observado. Esse efeito pode ser explicado analisando-se a natureza do efeito Raman e observando-se que ocorre um aumento na interação entre a radiação incidente e as moléculas no sólido. Verificou-se um aumento na intensidade dos modos de defeitos devido à eliminação do OH estrutural e OH superficial e nos poros na estrutura do sólido Mn.

Através da análise de TEM, estimou-se o tamanho médio das nanopartículas dos óxidos nanoestruturados e a distância interplanar, informação necessária para determinação dos parâmetros da rede e, conseqüentemente, da estrutura cristalina. Encontrou-se 9 nm para o Ce, 34 nm para o Sn, 54 nm para o Mn, 10 nm para o CeMn e 8 nm para o CeAl. As distâncias interplanares foram de  $d_{111} = 0,3nm$  para o  $CeO_2$  cúbico,  $d_{110} = 0,33nm$  para o  $SnO_2$  tetragonal,  $d_{111} = 0,36nm$  para o  $MnO_2$ ,  $d_{111} = 0,32nm$  para o  $CeMn$  e  $d_{111} = 0,3nm$  para o  $CeAl$ . As micrografias sugerem que todas as nanopartículas estão distribuídas sobre a superfície da sílica e todas apresentaram-se aglomeradas em algumas regiões. No entanto o padrão de difração de área selecionada mostrou que as partículas aglomeradas não se agregam.

O cálculo do tamanho médio dos cristais de Ce, CeMn e CeAl através da análise por espectroscopia Raman do modo  $F_{2g}$  do Ce forneceu os valores 7 , 8 e 3 nm, respectiva-

mente. Esses resultados concordam relativamente bem com os valores de 9 nm para o Ce, 10 nm para o CeMn e 8 nm para o CeAl, obtidos pela análise de TEM.

O assinalamento dos modos infravermelho ativos foi realizado a partir dos espectros FTIR dos monóxidos Ce, Sn, Mn e dos óxidos binários CeMn e CeAl. Os modos observados nos espectros foram relacionados às vibrações das ligações O-H nas nanoestruturas e às vibrações das ligações Ce-O, Sn-O e Mn-O dos óxidos  $CeO_2$ ,  $SnO_2$  e  $MnO_2$ , respectivamente. Podemos concluir que água residual e grupos hidroxila são normalmente encontrados em óxidos nanoestruturados de metais de transição devido ao método de preparação empregado.

## 6 PERSPECTIVAS

Estudar as propriedades vibracionais dos óxidos nanomoldados duplos (CeZr, SnTi) e triplos (CeNiZr, CeAlNi e CeMnZr);

Realizar estudos de simulação sob condições extremas de pressão para os referidos óxidos;

Analisar as propriedades estruturais dos sólidos através da difração de raios-X, sob condições de elevadas pressões e temperaturas, em especial a amostra **MnO<sub>x</sub>**.

Investigar as propriedades superficiais e estruturais dos sólidos por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão e alta resolução (HRTEM), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) e utilizando a técnica de luminescência.

## 7 ANEXO

### 7.1 Artigos publicados relacionados à tese.

Silva, A. N.; Pinto, R. C. F.; Freire, P. T. C.; Júnior, J. A. L.; Oliveira, A. C.; Filho, J. M. Temperature and high pressure effects on the structural features of catalytic nanocomposites oxides by Raman spectroscopy. *Spectrochim. acta, Part A. Mol. biomol. spectrosc.* 138 (2015) 763–773.

# REFERÊNCIAS

- [1] Filho, J. M. *Tese de doutorado*. Instituto de Física - Universidade Estadual de Campinas, 1984.
- [2] Lima, C. L. *Tese de doutorado*. Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará, 2011.
- [3] Oliveira, G. M. Bookman. Porto Alegre, 2009.
- [4] Lu, A.H.; Schuth, F.; C.R. *Chimie*, 8, 609, 2005.
- [5] Deshpande, A.S; Niederberger, M.; *Microp. Mesop. Mater.* 101, 413, 2007.
- [6] Abecassis-Wolfovich, M; Landau, M.V; Brenner, A.; Herskowitz, M. *J. Catal.*, 247, 201-213, 2007.
- [7] Cao, J.; Mao, Q.; Shi, L.; Qian, Y. *J. Mat. Chem.*, 21, 16210, 2011.
- [8] Navarro, R. M.; Álvarez-Galván, M. C.; Sánchez, M. C.; Rosa, F.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. B* 55, 229, 2007.
- [9] Wang, Y.; Wang, Yanquin; Ren, J.; Mi, Y.; Zhang, F.; Li, C.; Liu, X.; Guo, Y.; Guo, Yanglong; Lu, G. *J. Solid State Chem.*, 183, 277-284, 2010.
- [10] Valdés-Solís, T.; Fuertes, A. B.; *Mater. Res. Bull.*, 41, 2187-2197, 2006.
- [11] Tian, B.; Liu, X.; Yang, H.; Xie, S.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D.; *Adv. Mater.*, 15, 1370-1374, 2003.
- [12] Vasconcelos, S. J. S.; Lima, C. L.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C.; Barros, E. B.; de Sousa, F. F.; Rocha, M. G. C.; Bargiela, P.; Oliveira, A. C. *Chem Eng J* 168, 656-664, 2011.
- [13] Grünwald, M.; Rabani, E.; Dellago, C. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 255701, 2006.
- [14] Guo, Q.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Skrabalak, S. E.; Lin, Z.; Xia, Y. *J. Phys. Chem. C*, 112, 20135, 2008.
- [15] Wang, Z. L.; Quan, Z.; Jia, P.Y.; Lin, C.K.; Luo, Y.; Chen, Y.; Fang, J.; Zhou, W.; O'Connor, C. J.; Lin, *J. Chem. Mater.*, 18, 2030, 2006.
- [16] Choi, C. L.; Koski, K. J.; Sivasankar, S.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.*, 9, 3544, 2009.
- [17] Yu, M.; Lin, J.; fang, *J. Chem. Mater.*, 17, 1783, 2005.
- [18] Caillier, C.; Machon, D.; San-Miguel, A.; Arenal, R.; Montagnac, G.; gardon, H.; Kalbac, M.; Zukalova, M.; Kavan, L. *Phys. Rev. B*, 77, 125418, 2008

- [19] Zhou, Y.; Lin, J.; Wang, S. *J. Solid State Chem.*, 171, 391, 2003.
- [20] Wang, Y.; Zhang, J.; Coffey, J. L.; Lin, Z.; Sinogeikin, S. V.; Yang, W.; Zhao, Y. *Nano Lett.*, 8, 2891, 2008.
- [21] Wickham, J. N.; Herhold, A. B.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 923, 2000.
- [22] San-Miguel, A. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 876, 2006.
- [23] Jiang, J. Z.; Olsen, J. S.; Gerward, L.; Frost, D.; Rubie, D.; Peyronneau, J. *Europhys. Lett.*, 50, 48, 2000.
- [24] Wang, Z.; Zhao, Y.; Schiffrin, D.; Qian, J.; Downs, R. T.; Mao, H.-K.; Sekine, T. *J. Phys. Chem. B*, 107, 14151, 2003.
- [25] Wang, Z.; Guo, Q. *J. Phys. Chem. C*, 113, 4286, 2009.
- [26] Swamy, V.; Kuznetsov, A. Y.; Dubrovinsky, L. S.; Kurnosov, A.; Prakapenka, V. B. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 103, 075505.
- [27] Wang, L.; Yang, W.; Ding, Y.; Ren, Y.; Xiao, S.; Liu, B.; Sinogeikin, S. V.; Meng, Y.; Gosztola, D. J.; Shen, G.; Hemley, R. J.; Mao, W. L.; Mao, H.-k. *Phys. Rev. Lett.*, 105, 095701, 2010.
- [28] Wang, Z.; Daemen, L. L.; Zhao, Y.; Zha, C. S.; Downs, R. T.; Wang, X.; Wang, Z. L.; Hemley, R. *J. Nat. Mater.*, 4, 922, 2005.
- [29] Guo, Q.; Zhao, Y.; Mao, W. L.; Wang, Z.; Xiong, Y.; Xia, Y. *Nano Lett.*, 8, 972, 2008.
- [30] Park, S.-w.; Jang, J.-t.; Cheon, J.; Lee, H.-H.; Lee, D. R.; Lee, Y. *J. Phys. Chem. C*, 112, 9627, 2008.
- [31] Lima, C. L.; Vasconcelos, S. J. S.; Filho, J. M.; Neto, B. C.; Rocha, M. G. C.; Bargiela, P. Oliveira, A. C. *Appl. Catal. A: General* 399 (2011) 50-62.
- [32] Lima, C. L.; Vasconcelos, S. J.; Oliveira, A. C.; Filho, J. M.; Barros, E. B.; Sousa, F.F de; Rocha, M.G.C.; Bargiela, P. *Chem. Eng. J.* 168, 656-664, 2011.
- [33] Silva, A. N.; Pinto, R. C. F.; Freire, P. T. C.; Júnior, J. A. L.; Oliveira, A. C.; Filho, J. M. *Spectrochim. acta, Part A. Mol. biomol. spectrosc.* 138 (2015) 763-773.
- [34] Ferreira, R. *Dissertação de Mestrado*. Programa de pós-graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.
- [35] Feng, X.; Sayle, D. C.; Wang, Z. L.; Paras, M. S.; Santora, B.; Sutorik, A. C.; Sayle, T. X. T.; Yang, Y.; Ding, Y.; Wang, X.; Her, Y.-S. *Science*, 312, 1504, 2006.
- [36] Li, Z. -X.; Li, L.-L.; Yuan, Q.; Feng, W.; Xu, J.; Sun, L.-D.; Song, W. -G.; Yan, C.-H. *J. Phys. Chem. C*, 112, 18405, 2008.
- [37] Kourouklis, G. A.; Jayaraman, A.; Espinosa, G.P. *Phys. Rev. B*, 37, 4250, 1988.
- [38] Mehrotra, S.; Sharma, P.; Rajagopalan, M.; Bandyopadhyay, A. K.; *Solid State Comm.*, 140, 313-317, 2006.

- [39] B. Liu, M. Yao, B. Liu, Z. Li, R. Liu, Q. Li, D. Li, B. Zou, T. Cui, and G. Zou. *The J. of Phys. Chem. C*. 2011, 115, 4546-4551.
- [40] Wang, Z.; Saxena, S. K.; Pishedda, V.; Liermann, H. P.; Zha, C. S. *Phys. Rev. B*, 64, 012102, 2001.
- [41] Liu B.; Yao M.; Liu B.; Li Z.; Liu R.; Li Q.; Li D.; Zou B.; Cui T.; Zou G. *The J. Phys. Chem. C*, 115, 4546-4551, 2011.
- [42] Keramidas, V. G.; White, W. B.; *The J. Chem. Phys.*, 59, 3, 1561.
- [43] Disponível em: [www.nanum.com.br](http://www.nanum.com.br), Acesso em 12/03/2013.
- [44] Bouvier, P.; Lucazeau, G. *J. Phys. Chem. of Solids*, 61, 569-578, 2000.
- [45] Bouvier, P.; Djurado, E.; Ritter, C.; Dianoux, A. J.; Lucazeau, G. *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 647-654, 2001.
- [46] Porto, S. P. S.; Bauman, R. P.; Rousseau, D. L. *J. Ram. Spectrosc.*, 10, 1981.
- [47] Horn, M.; Schwerdtfeger, C.F.; Meagher, E. P.; *Z. Kristallogr.*, 136, 273, 1972.
- [48] Baur, W. H. *Acta Crystallogr.*, 9, 515, 1956.
- [49] Baur, W. H. *Acta Crystallogr.*, 14, 214, 1961
- [50] Arashi, H. *J. Phys. Chem. Solids*, 53, 3, 355-359, 1992.
- [51] Sekiya, T.; Ohta, S.; Kamei, S.; Hanakawa, M.; Kurita, S. *J. of Phys. Chem. of Solids.*, 62, 717-721, 2001.
- [52] Simons, P. Y.; Dachille, F. *Acta Crystallogr.*, 23, 334, 1967.
- [53] Mammone, J. F.; Shama, S. K.; Nicol, M. *Solid State Commun.*, 34, 799, 1978.
- [54] Zaslavskij, A. I.; Tolkacev, S. S. *Struct. Rep.*, 16, 224, 1952.
- [55] Hearne, G. R.; Zhao, J.; Dawe, A. M.; Pishedda, V.; Maaza, M.; Nieuwoudt, M. K.; Kibasomba, P.; Nemraoui, O. and Comins, J. D. *Phys. Rev. B* 70, 134102, 2004.
- [56] Lukacevic, I.; Gupta, S. K.; Jha, P. K.; Kirin, D. *Mater. Chem. and Phys.*, 137, 282-289, 2012.
- [57] Brovelli, S.; Chiodini, A.; Lauria, A.; Meinardi, F.; Paleari, A. *Phys. Rev. B* 73 (2006)
- [58] Kilic, C.; Zunger, A.; *Rev. Lett.* 88 (2002)
- [59] Kucheyev, S. O.; Baumann, T. F.; Sterne, P. A.; Wang, Y. M., Buuren, T.; Hamza, A. V.; Terminello, I. J.; Willey, T. M. *Phys. Rev. B* 72, 2005.
- [60] Liu, L. Z.; Wu, X. L.; Gao, F.; Shen, J. C.; Li, T. H.; Chu Paul K. *Solid State Commun.*, 151, 2011, 811-814
- [61] Das, S.; Kar, S.; Claudhuri, S. *J. Appl. Phys.* 99 (2006)

- [62] Hu, J. Q.; Bando, Y.; Liu, Q. L.; Golberg, D. *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003)
- [63] Chen, H. T.; Xiong, S. J.; Wu, X. L.; Zhu, J.; Chen, J. C., Chu, P. K. *Nano Lett.* 84 (2004)
- [64] Lee, E. J. H.; Ribeiro, C.; Giraldo, T. R.; Longo E.; Leite, E. R.; Varela, j. A. *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004)
- [65] Jiang, L. H.; Sun, G. Q.; Zhou, Z. H.; Sun, S. G.; Wang Q., Yan, S. Y., Li. H. Q.; Tian, J.; Guo, J. S.; Zhou, B.; Xin, Q. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005).
- [66] Thangadurai, P.; Chandra Bose, A.; Ramasamy, S.; Kesavamoorthy R.; Ravindran, T. R. *J. Phys. Chem. of Solids* 66 (2005) 1621-1627.
- [67] Liu, L.; *Phys. Earth Planet. Interface* 9 338 (1974)
- [68] Ningthoujam, R. S.; Kulshreshtha, S. K. *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 57-62.
- [69] Thackeray, M.M.; *Prog. Solid State Chem.* 25 (1997) 1.
- [70] Post, J. E.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 96 (1999) 3447.
- [71] Bernard, M. C.; Goff, A. H.; Thi, B. V.; Torresi, S. C. de, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3065.
- [72] Julien, C.; Massot, M.; Rangan, S.; Lemal, M.; Guyomard, D.; *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 223.
- [73] Julien, C.; Massot, M.; Poinignon C. *Spectrochim. Act. Part A* 60 (2004) 689.
- [74] Gao T.; Fjellvag H.; Norby P. *Anal. Chim. Acta.* 648 (2009) 235-239.
- [75] Tang, X.; Li, Y.; Huang, X.; Xu, Y.; Zhu, H.; Wang, J.; Shen. W. *Appl. Catal. B: Environmental* 62 (2006) 265–273.
- [76] Yu, C.; Drake, H.; Astrom, Mats E. Department of Biology and Environmental Science, Linnaeus University, SE-39182 Kalmar, Sweden.
- [77] Wangcheng, Z.; Xinye, Z.; Yanglong, G.; Li, W.; Yun, G.; Guanzhong, L. *J. Rare Earth*, Vol. 32, 2, 2014, 146.
- [78] Bose, S.; Wu, Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [7] 1999–2002 (2005).
- [79] Podzorova, L. I.; Ilyicheva, A. A.; Penkova, O. I.; Shvorneva, L. I. *Baykov Institute of Metallurgy and Material Engineering, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr.*, 49, Moscow, 119991 Russia.
- [80] Ghule, A. V.; Ghule, K.; Punde, T.; Liu, J.; Tzing, S.; Chang, J.; Chang, H.; Ling, Y. *Mater Chem Phys* 119 (2010) 86–92.
- [81] Hosterman, B. D.; (2011). UNLV *Theses/Dissertations/Professional Papers/Capstones*. Paper 1087.
- [82] Barros, F. A.A.; de Sousa, H. S. A.; Oliveira, A. C.; Junior, M. C.; Filho, J. M.; Viana, B. C. *Catal. Today* 212 (2013) 127 – 136.

- [83] Chervin, J. C.; Canny, B.; Besson, J. M.; Pruzan, P. *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 2595.
- [84] Lima Junior, J. A. *Tese de doutorado*. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2008.
- [85] J.D. Barnett, S. Block, G. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* 44:1 (1973).
- [86] Aguiar, A. L.; Barros, E. B.; Capaz, R. B.; Souza Filho, A. G.; Freire, P.T.C. J. Mendes Filho, D. Machon, Ch. Caillier, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. San-Miguel. *The J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 5378-5384.
- [87] Figueiredo, R. C. *Tese de Doutorado*. Departamento de Física. Universidade Federal do Ceará. 2013.
- [88] Silva, A. N.; Pinto, R. C. F.; Freire, P. T. C.; Júnior, J. A. L.; Oliveira, A. C.; Filho, J. M. *Spectrochim. acta, Part A. Mol. biomol. spectrosc.* 138 (2015) 763–773.
- [89] Lima, C. L.; Vasconcelos, S. J.; Oliveira, A. C.; Filho, J. M.; Barros, E. B.; Sousa, F.F de; Rocha, M.G.C.; Bargiela, P. *Chem. Eng. J.* 168, 656-664, 2011.
- [90] Siegel, D. A.; Chueh, W. C.; Gabaly, F. E.; McCarty, K. F.; Figuera, J. *et al. J. Chem. Phys.* 139, 114703 2013.
- [91] Deshpander, S.; Patil, S.; Kuchibhtla, S. V.; Seal, S. *Appl. Phys. Lett.*, 87, 2005.
- [92] Keramidas, V. G.; White, W. B.; *The J. Chem. Phys.*, 59, 3, 1561.
- [93] Shyu, J. Z.; Weber, W.H.; Gandhi, H.S.; *J. Phys. Chem.*, 92, 4964-4970, 1988.
- [94] Wang, W.; Xu, C.; Wang, G.; Liu, Y.; Zheng, C.; *J. Appl. Physics*, 92, 2740-2742, 2002.
- [95] Kourouklis, G. A.; Jayaraman, A.; Espinosa, G.P. *Phys. Rev. B*, 37, 4250, 1988.
- [96] Boullosa-Eiras, S.; Vanhaecke, E.; Zhao, T.; Chen, D.; Holmen, A. *Catal. Today* 166 (2011) 10–17.
- [97] Wang Q., He D., Peng F., Lei L., Liu P., Yin S., Wang P., Xu C., Liu J. *Scientific Reports: Nature*. 2014. DOI: 10.1038/srep04441
- [98] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1976.
- [99] Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y.; *J. Raman Spectrosc.*, 7, 321, 1978.
- [100] Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Kim, S. B. 37, 33-38, 2005.
- [101] Lagarec, K.; Desgreniers, S. *Solid State Commun.*, 94, 519-524, 1995.
- [102] Sato H.; Endo S.; Sugiyama M.; Kikegawa T.; Shimomura O.; Kusaba K.; *Science*, 251, 786 , 1991.
- [103] Wang, Z.; Saxena, S. K. *Solid State Commun.*, 118, 75-78, 2001.

- [104] Lupan, O.; Chow, L.; Chai, G.; Heinrich, H.; Park, S.; Schulte, A. *J. Cryst Growth* 311 (2008) 152–155
- [105] Lima, C. L.; Vasconcelos, S. J. S.; Filho, J. M.; Neto, B. C.; Rocha, M. G. C.; Bargiela, P. Oliveira; A. C. *Appl. Catal. A: General* 399 (2011) 50-62.
- [106] Yu, K. N.; Xiong, Y.; Liu, Y.; Xiong, C. *Phys. Rev. B* 55, 2666, 1997.
- [107] Crisan, M.; Raileanu, M.; Pedra, S.; Zaharesku, M.; Valean, A. M.; Popovici, E. J.; Teodorescu, V. S.; Matejec, V.; Mrazek, J. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, 815-819, 2006.
- [108] Tang, X.; Li, Y.; Huang, X.; Xu, Y.; Zhu, H.; Wang, J.; Shen, W. *Appl. Catal. B: Environmental* 62 (2006) 265–273.
- [109] Mishima, B.A. Lopez de; Ohtsuka, T.; Sato, N. *J. Electroanal Chem.*, 243, 219-223, 1988.
- [110] Shyu, J.Z.; Weber W.H.; Gandhi, H.S.; *J. Phys. Chem.* 92 (1988), 4964–4970.
- [111] McBride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B.D.; Weber, W. H. *J. Appl. Phys.* 76 (1994), 2435–2441.
- [112] Pu, Z.Y.; Lu, J.Q.; Luo, M.F.; Xie, Y.L. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 18695–18702.
- [113] Buciuman, F.; Patcas, F.; Craciun, R.; Zahn D.R.T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999), 185–190.
- [114] Hong, W.-J.; Iwamoto, S.; Hosokawa, S.; Wada, K.; Kanai, H.; Inoue, M. *J. Catal.*, 277 (2011), 208–216
- [115] Shyu, J. Z.; Weber, W.H.; Gandhi, H.S.; *J. Phys. Chem.*, 92, 4964-4970, 1988.
- [116] Li, H.; Lu, G.; Dai, Q.; Wang, Y.; Guo, Y. *Appl. Catal. A General* 359 (2009) 165-179.
- [117] Wang, Z.; Pischedda, V.; Saxena, S. K.; Lazor, P. *Solid State Commun.* 121 (2002) 275-279.
- [118] Panahi-Kalamuei, M.; Alizadeh, S.; Mousavi-Kamazani, M.; Salavati-Niasari, M. *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 1301-1305.
- [119] Vaja, F. (Dumitru); Oprea, O.; Ficai, D.; Ficai, A.; Guran, C. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* Vol. 9, No. 1, January - March 2014, p. 187 - 195.
- [120] Amalric-Popescu, D.; Bozon-Verduraz, F. *Catal. Today* 70 (2001) 139–154.
- [121] Selvam, N. C. S.; Manikandan, A.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J. *J. Colloid and Interf. Sci.* 389 (2013) 91-98.