

# ÓXIDO SEMICONDUTOR NÃO ESTEQUIOMÉTRICO COMO INTENSIFICADOR DE ESPALHAMENTO RAMAN DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

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

## Resumo

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

## Palavras-chave:

Não estequiometria, Raman, Semicondutor

## Introdução

O espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) consiste em uma poderosa técnica espectroscópica na identificação de espécies, que utiliza a adsorção de uma molécula de interesse numa superfície, intensificando seu espalhamento Raman. No entanto, essa ferramenta ainda é dominada pelo uso de nanopartículas dos metais Au, Ag e Cu como superfícies intensificadoras, devido a sua propriedade de ressonância de plásmo. O SERS também é observado em nanopartículas de óxidos semicondutores, como CuO<sup>1</sup>. O desafio consiste em maximizar o fator de intensificação do espalhamento Raman com o semicondutor CeO<sub>2</sub>, a partir da promoção de não estequiometria por meio de vacâncias de oxigênio.

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

## Resultados e Discussão

A identificação da formação de nanobastões de CeO<sub>2</sub> foi realizada a partir de XRD e TEM do sólido obtido. Uma estimativa do tamanho de cristalito, obtido pela equação de Scherrer, foi de 12 nm, compatível com a espessura dos bastões vistos nas imagens de TEM.

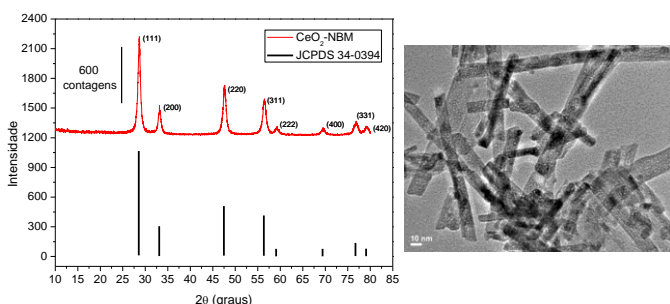


Figura 1. Difratoograma de raios X e TEM dos nanobastões CeO<sub>2</sub> como sintetizados.

O valor da banda proibida determinado para o CeO<sub>2</sub> foi de 3,2 eV.

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

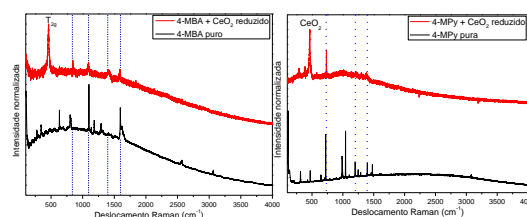


Figura 2. Espectros Raman das moléculas puras e adsorvidas em nanobastões de CeO<sub>2</sub>.

## Conclusões

Foi possível observar espalhamento Raman das moléculas adsorvidas no CeO<sub>2</sub> não estequiométrico. Acredita-se que a observação das bandas é um indicio de intensificação proveniente da quimissorção no CeO<sub>2</sub> reduzido, uma vez que algumas bandas apresentam seus máximos deslocados.

## Agradecimentos

CNPq, LMEOA-Fapesp, IQ-Unicamp

<sup>1</sup> Wang, Y.; Hu, H.; Jing, S.; et al. *Anal Sci.* 200, 23, 787.

<sup>2</sup> Lombardi, J. R.; Birke, R. L. *Acc Chem Res.* 2009, 42, 734.

<sup>3</sup> Cong, S.; Yuan, Y.; Chen, Z.; et al. *Nat Commun.* 2015, 6, 7800.

<sup>4</sup> Mai, H. X.; et al. *J Phys Chem B.* 2005, 109, 24380.

<sup>5</sup>Silva, I. C.; Sigoli, F. A.; Mazali, I O. *J Phys Chem C.* 2017, 121, 12928