

Universidade de Brasília
Instituto de Física

**Espectroscopia Raman em nanocompósitos de
CoFe₂O₄/SiO₂ preparados pelo método Sol-Gel**

Roberto Carneiro Pedroza

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Física como parte dos requisitos
à obtenção do título de mestre
em Física.

Brasília - DF
Março 2007

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa Aparecida, por todo seu carinho, amor, beleza e carisma.

Aos meus pais meus, Manoel e Vita, por me darem a oportunidade de estudar e seu amor.

Aos meus irmãos, Renato, Rogério, Rosimeire e Rosineide por compartilharem momentos alegres de infância .

Aos meus filhos Lucas Carneiro, Lucas Pedroza e Letícia por trazerem felicidade.

A minha vó Aurelita pelo seu amor carisma e estima por tudo que sempre foi e é.

A minhas tias Maria Jose, Neuza, Zina, meus primos Jose, João, Ismael e aos demais por fazerem parte de minha vida.

Aos meu amigos, Humberto, Cláudio, Otílio, Lurdes, Ivan, e minha sogra Dona Josefa por estarem presentes e sempre me ajudarem.

A duas Pessoas muito queridas que já se foram mas, sua presença sempre está presente, ao meu Sogro seu Ivo e meu tio Manoel C. Almeida.

Dedico este trabalho a todos que fazem parte de minha vida, seja no trabalho, seja nos estudos, do fundo do meu coração.

Mensagem

O Milagre da Vida ^{✦ ✦}

**Pode ser que um dia deixemos de nos falar...
Mas, enquanto houver amizade,
Faremos as pazes de novo.**

**Pode ser que um dia o tempo passe...
Mas, se a amizade permanecer,
Um de outro se há-de lembrar.**

**Pode ser que um dia nos afastemos...
Mas, se formos amigos de verdade,
A amizade nos reaproximará.**

**Pode ser que um dia não mais existamos...
Mas, se ainda sobrar amizade,
Nasceremos de novo, um para o outro.**

**Pode ser que um dia tudo acabe...
Mas, com a amizade construiremos tudo novamente,
Cada vez de forma diferente.
Sendo único e inesquecível cada momento
Que juntos viveremos e nos lembraremos para sempre.**

**Há duas formas para viver a sua vida:
Uma é acreditar que não existe milagre.
A outra é acreditar que todas as coisas são um milagre**

Albert Einstein

Agradecimentos

Ao meu orientador, Sebastião, por tudo que tem propiciado, pelos ótimos anos de convivência científica e pessoal. Pela paciência e perseverança transmitidas. Pelo exemplo de pesquisador e administrador. Pela força e apoios dados na elaboração deste trabalho, agradeço de coração.

A professora Dra. Patrícia Pommè Confessori Sartoratto e seus alunos Kelly Lopes Caiado, Daniela Rodrigues Rezende e Alano Vieira da Silva Neto todos do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela preparação das amostras utilizadas neste trabalho além das discussões acerca dos resultados.

A professora Dra. Maria Aparecida G. Soler e ao professor Dr. Paulo César de Moraes pelas discussões acerca dos dados deste trabalho em conjunto com outras técnicas experimentais.

A todos os colegas de curso, ao casal Jales, Tiago e sua esposa, Fabio, por momentos de descontração e discussão sobre temas relacionados aos estudos.

Resumo

Neste trabalho, nanocompósito magnético contendo nanopartículas de Ferrita de Cobalto dispersas em matriz de sílica foram investigadas por Espectroscopia Raman. Diferentemente da maioria dos trabalhos encontrados na literatura onde as nanopartículas são crescidas no interior da matriz de sílica, nas amostras aqui estudadas as nanopartículas foram previamente sintetizadas, dispersas em meio aquoso e posteriormente adicionadas a matriz hospedeira que foi sintetizada pelo método sol-gel. O efeito do tratamento térmico e da concentração das nanopartículas nas propriedades estruturais dos nanocompósitos foi investigado. Uma amostra de sílica pura submetida aos mesmos tratamentos térmicos foi usada como referência. Os dados Raman evidenciaram que nas amostras secas em temperatura ambiente ligações Si-O-Fe (Co) são formadas quando altas concentrações de nanopartículas são introduzidas na mistura sol-gel. Contudo, foram observadas ligações Si-O-Fe (Co) nas amostras de nanocompósitos contendo baixa concentração de nanopartículas de CoFe_2O_4 , mas recozidas em temperaturas mais altas (1200 K, por exemplo). Além disso, encontramos que o número de ligações Si-O-Fe (Co) aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas na matriz hospedeira.

Abstract

In this work magnetic nanocomposites containing of Cobalt-Ferrite nanoparticles dispersed in silica matrix were investigated by Raman spectroscopy. Differently from most of the works found in the literature where the nanoparticles were grown inside the silica matrix, the nanoparticles in our samples were previously synthesized and dispersed in aqueous medium before being added to the matrix, which was synthesized by the sol-gel method. The effects of thermal treatment and of nanoparticle concentration on the structural properties of the nanocomposites were investigated. Pure silica samples submitted to the same thermal treatment was used as references. Raman data recorded on samples dried at room temperature indicate that Si-O-Fe (Co) bonds are formed when high concentrations of the CoFe_2O_4 nanoparticles are introduced in the sol-gel mixture. However, in nanocomposite samples containing low concentration of CoFe_2O_4 nanoparticles, but annealed at higher temperatures (1200 K for enstance), the Si-O-Fe (Co) bonds have also been observed. Furthermore, we found that the number of Si-O-Fe (Co) bonds increases with the nanoparticle concentration in the host matrix.

Índice

Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2	7
2.1 - Fluidos Magnéticos	7
2.2 - Ferritas	10
2.2.1 - Estrutura espinélio	11
2.2.2 - Propriedades cristalina e magnética da ferrita de cobalto	15
2.3 - Sol - Gel	16
2.4 - Vidros Sol - Gel	20
Capítulo 3	25
3.1 Aspectos fundamentais do efeito Raman	25
3.1.2 - Aspecto Quântico	27
3.1.3 - Aspecto Clássico	29
3.1.4 - Regras de Seleção e Intensidade	31
3.2 - Espectroscopia Raman em ferritas e vidros.	33
3.2.1 - Espectroscopia Raman em Ferritas do tipo espinélio	33
3.2.2 - Espectros Vibracionais de Vidros Tetraédricos	36
3.3 - Espectros Vibracionais de nanocompositos em matriz de sílica.	42
Capítulo 4	47
4.1 - Procedimentos Experimentais	47
4.1.1 - Descrição da Amostras.	48
4.1.2 - Aparato Experimental	52
Capítulo 5	52
5.1 - Resultados e discussão	52
Capítulo 6	69
6.1 - Conclusões e Perspectivas	69
6.1.1 - Perspectivas de Trabalhos Futuros	71
Referências	72

Lista de Figuras

Figura 2.1 - <i>Estrutura cristalina da magnetita, as setas apontam no sentido dos momentos magnéticos dos átomos de ferro, de simetria de coordenação tetraédrica (T) e octaédrica (M), [Fabris e Coey, 2002]</i>	11
Figura 2.2 - <i>Representação esquemática de uma estrutura cristalina do tipo cúbico de face centrada.[Cullity 1972]</i>	12
Figura 2.3 - <i>Estrutura cristalina de uma celular unitária cúbica de face centrada</i>	14
Figura 2.4 - <i>Esquema do processo sol-gel</i>	19
Figura 2.5 - <i>Representação esquemática da estrutura da matéria nos estados gasoso, líquido, sólido e vítreo</i>	21
Figura 2.6 - <i>Esquema bidimensional proposto por Zachariasen para ilustrar a ordem local em vidros. Na figura tem-se que os átomos de silício em preto são rodeados por átomos de oxigênio</i>	24
Figura 3.1 - <i>Efeito Raman: radiação eletromagnética espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados relaxam para estados de mais baixa energia (banda anti-Stokes).</i>	28
Figura 3.2 - <i>Espectro Raman Stokes e anti-Stokes de um monocristal de silício. A intensidade do sinal Stokes é cerca de 12 vezes maior que o anti-Stokes.</i>	32
Figura 3.3 - (a) <i>Célula primitiva unitária romboédrica de uma estrutura espinélio inversa, neste caso, da magnetita. As esferas maiores são os átomos de oxigênio em ligação com os átomos de Fe^{2+} dos sítios tetraédricos. As esferas pequenas são átomos de ferro $2+$ e $3+$ [Shebanova e Lazor, 2003].</i>	34
Figura 3.4 - <i>Modos de vibração para a estrutura espinélio</i>	34
Figura 3.5 - <i>Diagrama esquemático para ordem local assumida para vidros AX_2, mostrando o ângulo θ das ligações tetraédricas. [Galeener, 1979]</i>	37
Figura 3.6 - <i>Espectro Raman polarizado do vidro SiO_2 (Galeener, 1979).</i>	38
Figura 3.7 - <i>Conexão planar com anéis de 3 e 4 dobras. A banda D_2 é determinado pelo alongamento simétrico dos átomos de oxigênio (o) ao longo da bissetriz θ onde todos os três átomos de oxigênio se movem em fase [Galeener, 198].</i>	40

Figura 3.8 - <i>Modo normal de vibração na interface (100) envolvendo apenas movimento dos átomos de oxigênio. Em primeira ordem os átomos de Si não participam do movimento</i>	40
Figura 3.9 - <i>Espectro Raman polarizado do vidro SiO₂ usando H₂O¹⁸ [Galeener, 1981].</i>	41
Figura 3.10 – <i>Espectro FT-IR para amostras de sílica pura a diferentes temperatura a) 50, b) 300, c) 500, d) 700, e) 900^oC.</i>	44
Figura 3.11 - <i>Espectro FT-IR para os nanocompositos recozidos em diferentes temperaturas a) 90, b) 150, c) 300, d) 500, e) 700, e) 900^oC [Bruni et al., (1999)]</i>	44
Figura 3.12 - <i>Espectros FT-IR de nanocompositos a base de Ferita de Cobalto recozidos em diferentes temperaturas [Huang e Chen, 2004].</i>	46
Figura 4.1 – <i>Esquema da preparação das amostras de nanocompósito de CoFe₂O₄/SiO₂</i>	50
Figura 4.2- <i>Diagrama esquemático do espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000</i>	51
Figura 5.1 – <i>Espectros Raman na região da fase sólida (200 – 1200 cm⁻¹) da amostra de referência (SPT) recozidas em diferentes temperaturas [da silva et al., 2006].</i>	54
Figura 5.2 – <i>Espectros Raman na região do OH “stretching” (2700 – 3800 cm⁻¹) da amostra de referência (SPT) recozidas em diferentes temperaturas. No topo da Figura é apresentado o espectro da água pura [da silva et al., 2006].</i>	55
Figura 5.3 - (a) <i>Diagrama de uma molécula de água ligada a 4 outras moléculas de água na configuração tetraédrica. (b) Deconvolução em 5 gaussianas do espectro Raman da água líquida.</i>	57
Figura 5.4 – <i>Espectros Raman na região da fase sólida (200 – 1200 cm⁻¹) da amostra de nanocompósito NC300 com diferentes concentrações de FM.</i>	58
Figura 5.5 – <i>Espectros Raman na região do OH -“stretshing” (2700 – 3800 cm⁻¹) da amostra de nanocompósito NC300 com diferentes concentrações de FM [da silva et al., 2006].</i>	59
Figura 5.6 – <i>Espectros Raman na região da fase sólida (200 – 1200 cm⁻¹) da amostra de nanocompósito 1000NC recozida com diferentes temperaturas [da silva et al., 2006].</i>	63
Figura 5.7 – <i>Espectros Raman na região do OH -“stretshing” (2700 – 3800 cm⁻¹) da amostra de nanocompósito 1000NC recozida com diferentes temperaturas.</i>	64

Figura 5.8 – <i>Espectros Raman na região da fase sólida (200 – 1200 cm⁻¹) da amostra de nanocompósito NC50 recozida a 300 e 1200K . [Pedroza et al, 2005]</i>	66
Figura 5.9 – <i>Dependência da energia em função da quantidade de FM adicionado do pico Raman localizado em torno de 690 cm-1 (modo A_{1g}) [da silva et al., 2006].</i>	68

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - <i>Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa [Cullity,1972]</i>	13
Tabela 2.2 - <i>Classificação das ferritas</i>	14
Tabela 2.3. - <i>Propriedades magnéticas dos minerais</i>	15
Tabela 3.1 - <i>Frequências Raman da magnetita reportadas em diferentes estudos</i>	36
Tabela 3.2 - <i>Frequência IR (cm^{-1}) para amostras de sílica tratadas a 150°C [Bruni et al., 1999]</i>	43
Tabela 5.1 - <i>Frequências Raman da amostra de 50NC1200 [Pedroza et al, 2005]</i>	66

Capítulo 1

Introdução

Até meados do século XIX, o que se conhecia acerca dos materiais era essencialmente empírico, ou na melhor das hipóteses, resultado de alquimia. Com o desenvolvimento do microscópio eletrônico no início de século XX, um grande salto no conhecimento dos materiais foi dado. A observação ao microscópio, permitiu estudos sistemático, que por sua vez conduziu ao domínio dos materiais e de seus processos de fabricação e transformação, dando origem à Ciência dos Materiais e, posteriormente, à Engenharia de Materiais. Hoje, dispõe-se de aproximadamente 50.000 materiais que compõem o cenário industrial moderno, classificado em cinco grandes grupos: os metais, as cerâmicas, os polímeros, os semicondutores e os compósitos.

Um compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais elementos onde suas propriedades finais não são resultantes da soma das propriedades individuais de cada componente. Nanocompósito, por sua vez,

constitui uma nova classe de materiais, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. O nanocompósito pode ser obtido a partir de uma grande variedade de sistemas, tais como: materiais cristalinos e/ou amorfos, orgânicos e/ou inorgânicos, materiais uni-bi-e tridimensionais, ou mesmo a mistura deles. Um bom exemplo de um nanocompósito é o vidro dopado com pequenas partículas metálicas, que é um material colorido e altamente transparente, exibindo uma única banda de absorção no visível. Esta característica é resultado da própria definição de nanocompósito já que as dimensões e o espaçamento entre os grãos da nanofase são menores que o comprimento de onda da luz visível, obtendo assim materiais opticamente transparentes com características inimagináveis de se obter em outros materiais.

Desta forma as propriedades finais destes materiais não dependem somente da combinação de diferentes elementos, mas também de sua morfologia (tamanho, dispersão e distribuição das nanopartícula na matriz hospedeira) e características interfaciais. Compósitos obtidos a partir de partículas nanocristalinas apresentam propriedades únicas uma vez que a razão superfície/volume tem um enorme aumento, permitindo assim a obtenção de propriedades físicas e químicas inéditas. Na verdade, estes materiais conduzem a propriedades novas e melhoradas quando comparados a suas contrapartes isoladamente. Conseqüentemente, esta classe de materiais promete inúmeras aplicações nas mais diversas áreas, tais como: componentes leves e mecanicamente reforçados, sistema óptico não-lineares, cátodos e bateria, sensores, moduladores, interruptores, catalisadores [Oliveira *et al.*, 2003], entre

outros [Sugimoto, 1999; Bate, 1999]. Uma vez que a atividade catalítica está associada ao tamanho da área interfacial, no caso dos catalisadores, um dos principais efeitos induzidos pela redução de tamanho é o aumento da atividade catalítica. Entretanto, a redução de tamanho, por si só não é suficiente para se alcançar materiais com propriedades catalíticas desejadas. Existem algumas dificuldades a serem superadas. Por exemplo, uma das características das nanopartículas é a grande instabilidade associada ao alto nível de tensão localizada na superfície do material. Essa instabilidade facilita a agregação das nanopartículas formando grandes aglomerados. Portanto o desenvolvimento de nanocompósitos tem um papel fundamental na obtenção de catalisadores de alta eficiência. Um exemplo de catalisador com estas características são os obtidos a partir do encapsulamento de nanopartículas no interior em uma matriz de vidro porosa que atua como suporte.

A síntese e a caracterização dos nanocompósitos é uma área recente e emergente, com perspectivas fascinantes no campo das ciências dos materiais. Nos últimos anos, as técnicas de preparação de nanocompósitos experimentaram um rápido desenvolvimento, gerando uma grande variedade de aplicações em comparação àquelas preparadas através dos métodos convencionais, como o de sinterização, onde são envolvidas altas temperaturas. Alguns materiais são frágeis em relação à estabilidade térmica. Por exemplo, os materiais magnéticos perdem suas propriedades magnéticas quando submetidos a altas temperaturas. Nanocompósitos contendo nanopartículas de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dispersadas em sílica, tem sido sintetizada por ativação mecânica [Xue *et al.*, 2002] ou pelo

aquecimento da mistura de nitrato de ferro e alkoxide do silício entre 700 e 900°C [Cannas *et al.*, 1998]. Com estes processos é difícil obter uma única fase magnética assim como o controle de tamanho das nanopartículas e a homogeneidade da dispersão das nanopartículas na matriz. Contudo, dois processos tornaram-se importantes para reverter este quadro: i) o processo sol-gel, que produz materiais inorgânicos à temperatura ambiente a partir de soluções de precursores metalo-orgânicos; [Bentivegna *et al.*, 1998] e, ii) a polimerização *in situ* no interior de espaços vazios de materiais inorgânicos hospedeiros.[Bruni *et al.*, 1999].

O processo sol-gel é uma forma alternativa, ainda pouco explorada para preparação de nanocompósitos, mas que vem ganhando destaque em vários trabalhos, [Liu *et al.*, 2000; Pillai *et al.* 1996; Lee *et al.*, 1998; Brinker e Scherer, 1990; Yeong *et al.*, 2003]. Este método envolve a obtenção de uma matriz inorgânica através da formação de um sol e sua transformação em um gel úmido, que após a retirada do líquido, forma o gel seco e poroso que pode ser sintetizado em um sólido denso e amorfo.

Os nanocompósitos sintetizados pelo método sol-gel, não é uma descoberta recente, mas só nos últimos anos tem sido explorado em suas muitas potencialidades. Sua aplicação permite desde o recobrimento de materiais oxidáveis como aço, para impedir corrosão, até a fabricação de filtros de ar altamente potentes, obtidos através de uma membrana que possibilita a separação por adsorção (fixação de moléculas de uma substância na superfície de outra) e conseqüente purificação de gases. A grande vantagem é a possibilidade do

controle da estrutura ao longo do processo isso ocorre porque o processo sol-gel demanda baixas temperaturas. Num método de obtenção de cerâmica convencional, como sílica, por exemplo, em que o minério é aquecido até a fusão, exige temperaturas de até 2.000°C. A baixa temperatura possibilita maior controle na manipulação do material, até mesmo em escala nanométrica. Isso permite incorporar à estrutura diversos tipos de materiais, inclusive orgânicos, para diferentes aplicações. Através do método sol-gel, é possível controlar uma série de variáveis, como a porosidade, o estado físico, a composição química, a homogeneidade, a viscosidade e a resistência mecânica. Mas adiante na tese tem-se um capítulo que explica o método sol-gel.

Na preparação de nanocompósito magnético pelo método sol-gel, as diferentes fases são preparadas separadamente e posteriormente são combinadas. A principal vantagem deste método de preparação é o total controle do tamanho das nanopartículas, da concentração e homogeneidade da dispersão e principalmente a garantia da obtenção de uma única fase magnética. Para isso, a fase nanométrica é sintetizada pelos métodos convencionais de preparação de fluidos magnéticos dispersos em água e posteriormente são adicionados ao sol na concentração desejada.

Várias técnicas experimentais podem ser empregadas no estudo de nanocompósitos magnéticos, entre elas podemos citar: a espectroscopia Mössbauer [Amulevicius *et al.*, 2007], a difração de raios-X [Ennas *et al.*, 1998], a absorção de infravermelho [Huang e Chen, 2004], análise diferencial térmica (DTA) [Jitianu *et al.*, 2002] Análise termogravimétrica (TGA) [Zhou *et al.*, 2002],

Resonancia Magnética Nuclear (NMR) [Bruni et al., 1999)] e a espectroscopia Raman [Zhou *et al.*, 2002]. A espectroscopia Raman, que utiliza as excitações elementares (fônons, plásmons, éxcitons) como “sondas” internas do material, revela-se então sensível às suas características químicas e estruturais sendo, portanto uma excelente ferramenta na investigação da interação entre as nanopartículas e o meio circunvizinho [Zhi-Mei Li *et al.*, 2006].

Neste trabalho, são descritos a síntese e a caracterização óptica de nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ obtidos pelo método sol-gel. A interação das nanopartículas com a matriz hospedeira foi investigada usando a espectroscopia Raman. No estudo foram empregadas amostras de nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas bem com amostras de sílica pura (usada como referência), todas as amostras foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas de recozimento. A dissertação está organizada da seguinte maneira: No Capítulo 2 é feita uma abordagem geral sobre fluidos magnéticos, tais como a estabilidade coloidal e as características físicas das nanopartículas que os compõe e os fundamentos do processo sol-gel. No Capítulo 3 são abordadas as teorias envolvidas no processo de espalhamento Raman, juntamente com as aplicações desta técnica na caracterização de ferritas do tipo espinélio, de vidros silicatados, e de nanocompósitos magnéticos. A descrição das amostras e os detalhes experimentais são apresentados no Capítulo 4. Os dados experimentais bem como a discussão dos resultados são mostrados no Capítulo 5. A conclusão geral com futuras perspectivas de pesquisa é apresentada no Capítulo 6.

Capítulo 2

2.1 - Fluidos Magnéticos

Os Fluidos Magnéticos (FM) ou Ferrofluidos se originaram na década de 1960, em tentativas da agência americana *NASA - National Aeronautics and Space Administration* de criar combustíveis que pudessem ser controlados na ausência de gravidade [Papell, 1965]. A solução encontrada foi moer partículas magnéticas e dispersá-las no combustível, de modo que ele pudesse ser direcionado por meio da aplicação de um campo magnético. Desde então, as técnicas de síntese se aperfeiçoaram, e hoje se produz fluidos magnéticos das mais diferentes formas e características, usadas nas mais diversas aplicações tecnológicas e biomédicas.

Embora o nome sugira de outra forma, os ferrofluidos não indicam o ferromagnetismo, visto que não conseguem reter a magnetização na ausência de um campo externo. Na verdade os ferrofluidos são superparamagnéticos, devido a

sua grande susceptibilidade magnética. Esse comportamento é resultado da grande tendência de alinhamento dos momentos magnéticos das partículas com o campo magnético aplicado. Campos magnéticos da ordem de 1 Tesla, que na maioria dos materiais não induz magnetização observável, pode levar a um nível de alinhamento dos momentos magnéticos próximo de 100% (correspondente a todos os momentos magnéticos perfeitamente alinhados com o campo magnético externo). Ferrofluidos permanecem como os únicos líquidos com propriedades magnéticas acentuadas e úteis para aplicações. As teorias atuais não descartam a possibilidade física da existência de um fluido ferromagnético, mas até hoje tal forma de fluido nunca foi observado.

Os fluídos magnéticos têm se mostrado útil nas mais diversas aplicações, sendo utilizado, por exemplo, em áreas tão diversas como engenharia e biomedicina [Odenbach, 2003]. Entre as várias aplicações tecnológicas pode-se citar o uso de fluidos magnéticos em selos magnéticos para sistemas a vácuo ou disco rígido, no aumento da performance de alto-falantes de alta fidelidade, na separação e purificação de células, no sistema de entrega de drogas, agente de contraste para imagem de ressonância magnética, entre muitas outras aplicações [Marcelo e Gerardo, 2004].

O que chamamos de fluido magnético é uma suspensão de pequenas partículas (de cerca de 10 nm) magnéticas em um líquido carreador apropriado de modo a formar uma dispersão coloidal estável. A suspensão das nanopartículas superparamagnéticas deve ser estável no tempo, inclusive quando submetidos a forças magnéticas. A alta estabilidade coloidal do fluido magnético deve-se ao

balanço de interações do tipo partícula-partícula e da partícula com moléculas ou íons do líquido dispersante. Podem-se listar quatro parâmetros fundamentais para a manutenção desta estabilidade:

- Agitação térmica (movimento Browniano);
- Interações entre os dipolos magnéticos;
- Interações de Van der Waals;
- Repulsão gerada pela cobertura da partícula podendo ser: estérica, (por contato), eletrostática, ou ambas as anteriores.

Desta forma existem basicamente três tipos de fluidos magnéticos: surfactados, iônicos e híbridos. Nos fluidos surfactados a aglomeração das partículas, provocada pela interação magnética atrativa de longo alcance (interação dipolar), é impedida através de uma cadeia polimérica (apolar) que não permite a aproximação entre estas. Já no fluido iônico a aglomeração é impedida através da repulsão eletrostática, visto que a carga em torno das partículas pode ser positiva quando estão dispersas num meio ácido ou negativa quando em meio básico. No fluido híbrido, os dois efeitos são encontrados, ou seja, moléculas orgânicas são quimeosorvida na superfície da nanopartícula deixando grupos ionizáveis voltados para o fluido dispersante.

2.2 - Ferritas

As substâncias ferrimagnéticas exibem magnetização espontânea a temperatura ambiente, que desaparece acima da temperatura de Curie T_c , e passam a apresentar um comportamento paramagnético [Cullity, 1972].

Ferritas são compostos magnéticos que contêm ferro, com estruturas cristalinas e composições variadas e podem ser considerados produtos da reação entre Fe_2O_3 e outros óxidos metálicos. A composição química pode ser representada pela fórmula



em que Me é um cátion metálico de valência k ; m e n são números inteiros. Cristalograficamente, podem ser divididas em quatro grupos, isoestruturais [Music, 1997];

- i. Espinélio (fórmula ideal, $MgAl_2O_4$); sistema cúbico;
- ii. Magnetoplumbita ($PbFe_{12}O_{19}$); hexagonal;
- iii. Do grupo das granadas (garnets), de fórmula geral $A_3B_2(SiO_4)_3$ em que $A = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ou Ca e $B = Al, Fe^{3+}$, ou Cr ; cúbico. Grossularia é um exemplo ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$).
- iv. Perovskita ($CaTiO_3$); cúbico, monoclinico ou ortorrômbico. São as ortoferritas.

Dos subgrupos citados o de maior interesse tecnológico é o subgrupo das ferritas espinélio em razão das suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas.

2.2.1 - Estrutura espinélio

As ferritas cúbicas [Cullity, 1972] têm a estrutura do tipo espinélio mostrada na Figura 2.1, na qual está representada a estrutura espinélio da ferrita de $MgAl_2O_4$ que é do tipo cúbica de face centrada. A fórmula geral de uma estrutura espinélio ideal é $(A)[B]_2O_4$, sendo que A os sítios tetraédricos e B os sítios octaédricos de uma unidade cúbica. Estes sítios são ocupados por cátions metálicos com diferentes valências, de modo que a estrutura final é considerada bastante complexa. A constante de rede destas estruturas é tipicamente da ordem de 8 Å. Existem oito unidades de fórmula $(A)[B]_2O_4$ para cada célula unitária. Os cátions preenchem dois tipos de sítios: 8 tetraédricos e 16 octaédricos.

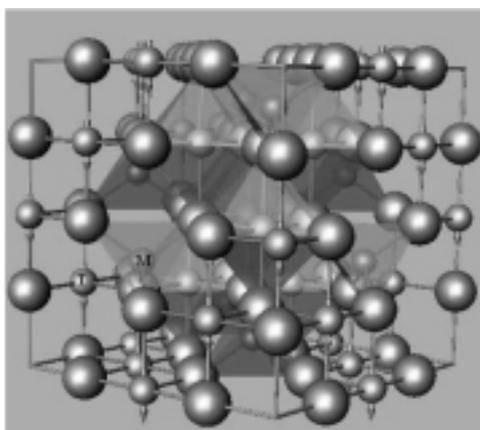


Figura 2.1- Estrutura cristalina da magnetita, as setas apontam no sentido dos momentos magnéticos dos átomos de ferro, de simetria de coordenação tetraédrica (T) e octaédrica (M), [Fabris e Coey, 2002]

A estrutura espinélio é essencialmente cúbica, com íons de oxigênio formando uma estrutura de rede cúbica de face centrada (CFC) que é ilustrado na Figura 2.2 e com cátions divalentes magnéticos como, (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) [Cullity, 1972; Ngo et al., 2001] e não magnéticos, (Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) ocupando os espaços entre eles.

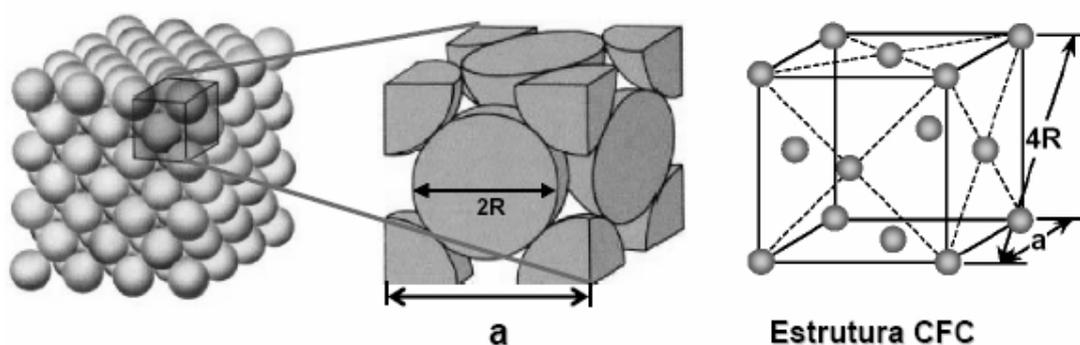


Figura 2.2 - Representação esquemática de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada. [Cullity, 1972]

As ferritas com estrutura do espinélio, apresentam-se na forma $[M^II]\{M_2^{III}\}O_4$ (espinélio normal), em que $[]$ representa sítios tetraédricos, $\{ \}$ representa sítios octaédricos e M representa o íon metálico bivalente no sítio tetraédrico e íon metálico trivalente no sítio octaédrico [Fairweather *et al.*, 1952].

Dependendo da estrutura iônica dos cátions pode-se classificar as estruturas espinélio em espinélio normal- $X(Y)_2O_4$ ou $(X^{2+})[Y^{3+}Y^{3+}]O_4$ e, espinélio inverso- $Y(XY)O_4$ ou $(Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$ (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa [Cullity, 1972]

Tipo de sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8M^{2+}$

Muitos espinélios de ocorrência natural têm distribuição de cátions intermediária entre os tipos normal e invertida. A distribuição iônica pode ocorrer com alguma inversão δ , nas ferritas com estrutura do espinélio,



Onde δ é o grau de inversão. Para espinélio normal $\delta = 0$ e para espinélio invertido $\delta = 1$. Na Figura 2.3 e na Tabela 2.2 são apresentados alguns exemplos de ferritas do tipo espinélio normal e inversa. Quando as ferritas contêm dois íons divalentes diferentes podem ser chamadas de estrutura de espinélio mista. Exemplo $(Ni,Zn)OFe_2O_3$ [Cullity,1972].

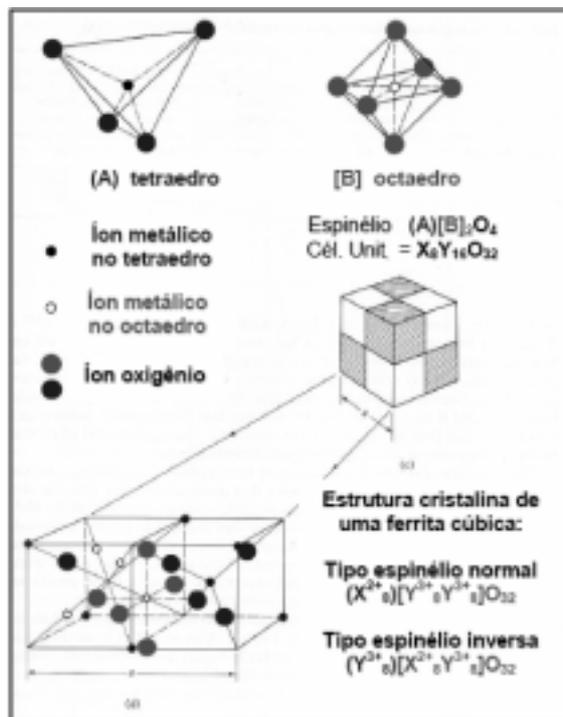


Figura 2.3 - Estrutura cristalina de uma celular unitária cúbica de face centrada

Tabela 1.2 - Classificação das ferritas

Fórmula Geral	Tipo	Sítio Tetraédrico	Sítio Octaédrico	Momento líquido μ_b /molécula
$MgO.Fe_2O_3$	inversa	$Mg^{2+} Fe^{3+}$	$Mg^{2+} Fe^{3+}$	1
$MnO.Fe_2O_3$	normal	$Mn^{2+} Fe^{3+}$	$Mn^{2+} Fe^{3+}$	3
$FeO.Fe_2O_3$	inversa	Fe^{3+}	$Fe^{2+} Fe^{3+}$	4
$FeCo.Fe_2O_3$	inversa	Fe^{3+}	$Co^{2+} Fe^{3+}$	3
$NiO.Fe_2O_3$	inversa	Fe^{3+}	$Ni^{2+} Fe^{3+}$	2
$ZnO.Fe_2O_3$	normal	Zn^{2+}	$Fe^{3+} Fe^{3+}$	0
$CuO.Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+}	$Cu^{2+} Fe^{3+}$	1

As ferritas são materiais ferrimagnéticos que exibem magnetização espontânea, ou seja, o somatório de todos os momentos magnéticos não é nulo. As ferritas são estruturas compostas por grandes anions O^{2-} (raio atômico $\sim 1,3 \text{ \AA}$) cercado por pequenos cátions M^{2+} (raio atômico $\sim 0,7 - 0,8 \text{ \AA}$). Cada elétron

desemparelhado no spin produz um momento magnético medido como 1 magnéton de Bohr ($1\mu_B$). Esse fenômeno tem origem na chamada interação de supertroca entre os orbitais $3d$ dos íons metálicos e os orbitais $2p$ dos íons de oxigênio. A forma do orbital p do íon oxigênio sugere que a interação seja mais forte quando o ângulo de ligação metal-oxigênio for próximo de 180° . A interação de supertroca entre os sítios $A-O-A$ ou $B-O-B$ são fracas e não resultam no alinhamento dos spins. As ferritas e os oxihidróxidos mais conhecidos podem ser vistos na tabela abaixo:

Tabela 2.3. - *Propriedades magnéticas dos minerais.*

Minerais	Fórmula estrutural	Ordem magnética
Óxidos		
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Antiferromagnética
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimagnética
Magnetita	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	Ferrimagnética
Oxihidróxido		
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
Akaganeíta	$\beta\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Antiferromagnética
<i>Ferroxyhyta</i>	$\delta\text{-FeOOH}$	Ferrimagnética

2.2.2 - Propriedades cristalina e magnética da ferrita de cobalto

Magnetita pura e substituídas são alguns dos espinélios mais extensivamente estudados, porém certos aspectos das propriedades magnéticas e elétricas não são ainda completamente conhecidos. Nanocristais magnéticos, e, em particular, nanocristais de ferrita de cobalto são de grande interesse, por causa

das suas propriedades magnéticas, tais como: magneto-resistência e magneto-optica, e das suas aplicações em ferrofluidos, dispositivos de estocagem magnética, carregador de fármacos e imagem por ressonância magnética. A ferrita de cobalto conhecida como um material magnético “hard”, e também uma das candidatas para uso como meio de gravação de alta densidade. A $CoFe_2O_4$ tem alta coercividade (5400 Oe no CGS e 430380 A/m no S.I.) , magnetização de saturação moderada (cerca de 80 emug^{-1} e $80 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$ no S.I.), uma notável estabilidade mecânica, necessária para uso como mídia de gravação de alta Densidade [Lee *et al.*, 1998].

A $CoFe_2O_4$ é um material ferrimagnético que à temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inversa. Contudo tem se encontrado que na verdade a estrutura é parcialmente inversa com a formula $(Co_{\delta}^{2+} Fe_{1-\delta}^{3+})[Co_{1-\delta}^{2+} Fe_{1+\delta}^{3+}]$. [Shafi *et al.*, 1998], onde o valor de δ depende do tratamento térmico. O grau de inversão da ferrita de cobalto depende do método de preparação e do tratamento térmico [Sawatzkv *et al.*, 1968; Na e Lee 1999; Sichu *et al.*, 2000]. Ela varia de 0,61 a 0,87 para amostras resfriadas lentamente e rapidamente, respectivamente [Shafi *et al.*, 1998].

2.3 - Sol – Gel

O processo sol-gel (PSG) consiste em uma metodologia de preparação de materiais, partindo-se originalmente de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização inorgânica. Estas reações

ocorrem em solução, e o termo sol-gel é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida. Durante as últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade, e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de revestimentos, como o PVD (Physical Vapor Deposition) e o CVD (Chemical Vapor Deposition)

Uma característica importante do PSG é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final, possibilitando um melhor controle do processo global, e a possibilidade de se obter materiais com as características e propriedades planejadas. Por exemplo, controle do volume de poros e distribuição do tamanho de poros, a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânico, densificação de sólidos inorgânicos a baixas temperaturas, produção de matérias em diferentes formas físicas [Esteves *et al.*, 2004] etc. As principais desvantagens associadas ao PSG são os altos custos de alguns precursores, longos tempos de processamento e, algumas vezes, difícil reprodutibilidade.

Sol-gel é um processo de várias etapas que envolvem processos químicos e físicos, associados a hidrólise e polimerização de precursores inorgânicos ou organometálicos, à secagem e a densificação. De um modo geral, utiliza-se um sistema de três componentes: um precursor, um solvente e um catalisador ácido ou básico.

Vários tipos de precursores são aplicados no PSG: sais inorgânicos em solução aquosa, óxidos, hidróxidos, complexos, alcóxidos, β -dicetonas, carboxilatos, sois pré-formados, etc [Airold e Farias (2000)]. A escolha do precursor adequado vai depender de fatores como as propriedades desejadas para o material final, disponibilidade e custo. O controle das diversas variáveis do PSG envolve um conhecimento básico em diversas áreas da química inorgânica, orgânica, físico-química, organometálicos, polímeros, colóides, etc. Os precursores mais utilizados na síntese de sílica são alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ (R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc.), sendo os mais utilizados os alcóxissilanos, como o tetrametoxissilano (TMOS) e o tetraetoxissilano (TEOS) (Zarzycki *et al.*, 1982)

Um tipo particular de PSG envolve o sistema de TEOS, etanol e água. Nesse caso, as partículas coloidais, que constituem o sol, são obtidas após reações de hidrólise e policondensação do alcóxido de sílica (TEOS). A hidrólise completa gera $Si(OH)_4$. Após o início da hidrólise começa a ocorrer a condensação de grupos silanois (Si-OH), ou entre um grupo silanol e um grupo etóxi, formando assim uma ponte de oxigênio, ou seja um grupo siloxano (Si-O-Si), eliminando assim, moléculas de água ou etanol, formando aglomerados de Si-O-Si, que constitui um sol.

Após a formação do sol ocorre uma transição sol-gel, no qual ocorre a ligação dos aglomerados que se interconectam formando uma rede tridimensional. Quando o gel ainda apresenta líquido nos poros, sua estrutura e propriedades ainda continuam alterando-se, mesmo após o ponto de gelificação. Com a

evaporação do líquido, os grupos silanois vizinhos ficam mais próximos, aumentando assim a conectividade da rede. Esta conectividade pode ser acelerada com tratamento térmico, uma vez que em altas temperaturas, as reações químicas ocorrem com maior velocidade.

A Figura 2.4 resume as principais etapas do PSG: hidrólise e condensação, gelatinização, e secagem, mostrando os diferentes processamentos que levam às mais variadas aplicações, dando uma idéia da versatilidade deste método.

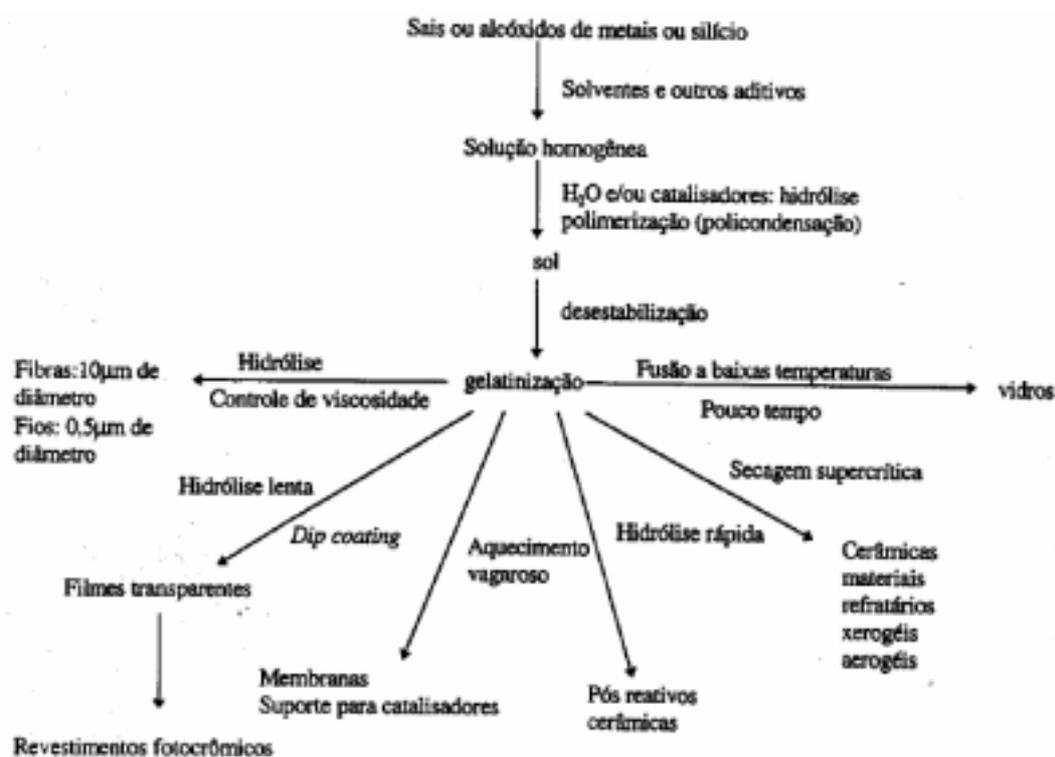


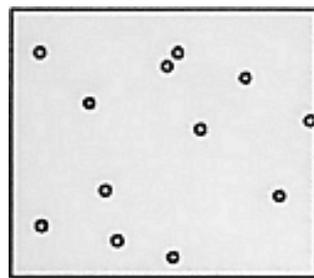
Figura 2.4 – Esquema do processo sol-gel

2.4 – Vidros Sol – Gel

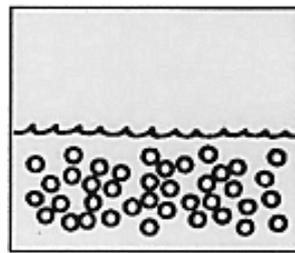
O conceito de “vidro” pode apresentar diferentes significados, uma vez que a palavra vidro pode ser utilizada para caracterizar o estado de uma substância (substância vítrea), ou um material funcional (por exemplo, uma vidraça), ou ainda um objeto (por exemplo, uma garrafa de vidro). Assim, é compreensível que se encontrem várias definições de "vidro", que *parcialmente* podem apresentar diferenças, umas em relação às outras.

Quanto a natureza química dos materiais utilizados, a sílica tem sido o componente mais utilizado na história da produção de vidro, dando origem ao que vulgarmente se designa por vidros inorgânicos silicatados. Durante muito tempo, os silicatos foram considerados, quase como os únicos materiais “bons produtores de vidro”. Surgiram várias teorias, baseadas em estudos sobre o comportamento dos silicatos (nome científico atribuído à classe de minerais compostos por silício e oxigênio, aos quais se ligam, nas mais variadas proporções, o alumínio, o sódio, o potássio, o cálcio, o magnésio e o ferro) quando fundidos e sobre a estrutura atômica dos cristais silicatados, que justificavam a utilização destes materiais na produção de vidro. No entanto, recentemente, reconhece-se à existência de um vasto número de vidros inorgânicos não-silicatados, pelo que a componente sílica não constitui uma condição necessária para a vitrificação. Por outro lado, atualmente, são também de uso corrente os vidros de natureza orgânica, como alguns vidros usados na cerâmica.

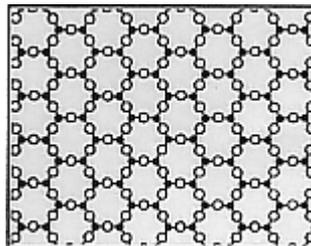
Os vidros, tradicionalmente, resultam de um arrefecimento rápido de materiais que foram fundidos. Contudo, com a evolução da ciência e das técnicas consegue-se, atualmente, obter vidros por outros processos, que não envolvem a fusão de materiais cristalinos.



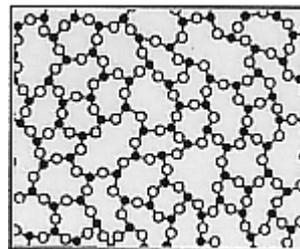
Estado gasoso



Estado líquido



**Estado sólido
(cristalino)**



Estado vítreo

Figura 2.5 - *Representação esquemática da estrutura da matéria nos estados, gasoso, líquido, sólido e vítreo.*

Qualquer que seja o tipo de vidro, estes manifestam características comuns, como:

- I. apresentar uma estrutura amorfa ou vítrea, isto é, um estado de matéria que combina a estrutura ordenada dos materiais sólidos cristalinos, com a estrutura desordenada, característica dos líquidos – estado vítreo, ver

Figura 2.5. Os átomos no vidro, embora apresentem um arranjo desordenado, apresentam uma posição fixa;

II. Apresentar um comportamento particular durante o arrefecimento. Como se sabe, o vidro, resulta de um arrefecimento rápido de materiais que foram fundidos, tornando-se rígidos, sem, no entanto, adquirirem uma estrutura sólida cristalina.

Contudo, o processo inverso da fusão é a cristalização, que surge normalmente, por arrefecimento do líquido, à mesma temperatura que ocorre a fusão. Por exemplo, um material que funde a uma temperatura de 1500°C, cristaliza à mesma temperatura, quando se verifica o arrefecimento do material fundido. Assim, para que ocorra vitrificação é necessário que o arrefecimento ocorra de forma rápida, que não dê tempo para haver uma reorganização da estrutura atômica dos materiais, requerida pela cristalização.

As mais recentes teorias sobre a vitrificação de materiais defendem que quaisquer materiais inorgânicos, orgânicos ou metálicos, podem formar um vidro, desde que a técnica a que estão sujeitos lhes permitam manifestar um comportamento de transformação vítrea. Assim, podemos definir o vidro como uma substância inorgânica, amorfa e fisicamente homogênea, obtida por resfriamento de uma massa em fusão que endurece pelo aumento contínuo de viscosidade até atingir a condição de rigidez, mas sem sofrer cristalização.

Basicamente define-se vidros como sólidos que não possuem uma estrutura cristalina. Um sólido cristalino é caracterizado pela periodicidade e

simetria de sua rede cristalina, de modo que seus átomos estão distribuídos de forma ordenada. O vidro, por sua vez, apresenta ordem em distâncias comparáveis às dos primeiros vizinhos. Ordem significa regularidade de distâncias interatômicas, direção das ligações, número de primeiros vizinhos, simetria e tipos de átomos ligados. Porém, esses átomos não formam uma rede periódica e simétrica à longa distância, como em cristais. A estrutura dos vidros pode ser considerada como intermediária entre líquidos e cristais, como podem ser observados na Figura 2.5.

Alguma indicação dessa estrutura intermediária entre líquidos e cristais podem ser observados macroscopicamente. O vidro não apresenta no seu processo de solidificação, a descontinuidade em propriedades termodinâmicas (como volume, energia, viscosidade) que caracteriza as transições do estado líquido para o sólido. Entretanto, propriedade como a densidade, a entalpia e a resistência mecânica têm valores próximos aos observados em cristais, indicando que as ligações químicas entre os átomos não devem ser fundamentalmente diferentes. Tendo com base estas características e analisando experimentos de difração de Raios-X, Zachariasen [Zachariasen, 1932] foi o primeiro a propor a existência de certa ordem local e desordem global em vidros.

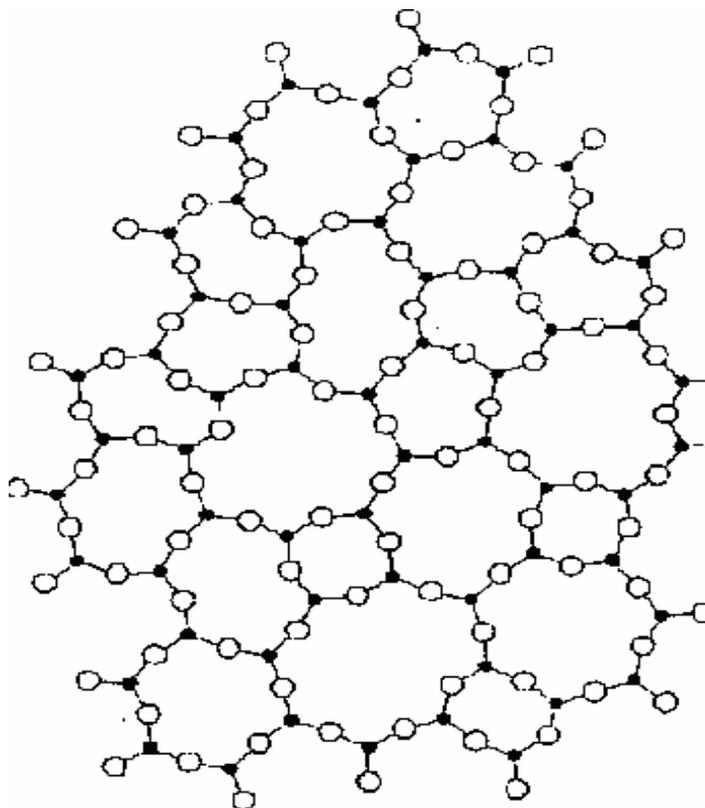


Figura 2.6 - *Esquema bidimensional proposto por Zachariasen para ilustrar a ordem local em vidros. Na figura tem-se que os átomos de silício em preto são rodeados por átomos de oxigênio.* [Zachariasen, 1932]

No esquema bidimensional proposto por Zachariasen ilustrado na Figura 2.6, tem-se que os átomos de silício são representados por círculos em preto sempre rodeado por tetraedros de oxigênio, mas não há simetria ou periodicidade de longo alcance.

Desde então, diversas técnicas são utilizadas para análise e obtenção de maiores informações a respeito da estrutura de sólidos não-cristalinos, confirmando a suposição de ordem local e desordem global de Zachariasen. Dentre elas, por exemplo, o espalhamento de nêutrons, de Raios-X, de elétrons, espectroscopia de absorção de raios-X e espectroscopia Raman.

Capítulo 3

3.1 - Aspectos fundamentais do efeito Raman

Os fótons com frequência ν de uma radiação eletromagnética, podem ser absorvidos por uma molécula, caso apresentem energia $E_0 = h\nu$ correspondente à diferença entre o estado fundamental e um nível excitado da molécula. Após a absorção, a molécula volta ao estado fundamental e os fótons são reemitidos em todas as direções, sem ocorrer mudança de frequência, este processo é um espalhamento elástico, chamado de Efeito Rayleigh. Entretanto, em alguns casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento da frequência originando um espalhamento inelástico entre a molécula e o fóton, através da perda de energia com a excitação dos modos vibracionais da molécula, sendo este fenômeno conhecido como Efeito Raman. O espalhamento inelástico de uma luz monocromática pela matéria foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 [Smekal, 1923], mas averiguado experimentalmente pelo físico indiano Sir Chandrasekhara Venkata Raman em 1928 [Raman, 1928]. Por sua descoberta, foi

laureado com o Nobel em física (1930). Raman observou que ao passar um feixe intenso de luz monocromática por vários tipos de líquidos havia luz espalhada com frequência diferente da incidente. O experimento foi conduzido com a própria luz do Sol coletada por um espelho e monocromatizada por vários filtros para uma câmara escura. A luz espalhada de forma inelástica foi registrada em um filme fotográfico [Raman, 1930]. As frequências da radiação espalhada, ou deslocamentos Raman, e suas intensidades estão intimamente relacionadas às características do material como o arranjo atômico, interações entre as moléculas, simetria cristalina, etc. Assim, o espectro Raman pode funcionar como uma assinatura de um material específico em boa parte das aplicações. Além disso, essa técnica permite o estudo de estruturas sob diferentes situações tais como pressão, defeitos, impurezas, fases estruturais, entre outras.

Por ser um efeito de baixa eficiência (de 10^8 fótons de luz incidente somente um sofre espalhamento inelástico), a espectroscopia Raman, até meados da década de 1970, era vista como uma técnica dispendiosa e não muito prática principalmente em comparação com a espectroscopia de infravermelho. Porém, com a utilização de *lasers* e fotodetectores mais eficientes, tornou-se um método amplamente usado tanto em materiais líquidos e gasosos como em sólidos [Gardiner *et al.*, 1989]. Hoje é usada nas mais diversas áreas da ciência abrangendo a pesquisa de materiais biológicos [Spiro e Strekas, 1974], de nanomateriais [Dresselhaus *et al.*, 2002] e na análise não destrutiva de pinturas antigas [Bersani *et al.*, 2004], entre outras.

Espectroscopia Raman é um fenômeno que ocorre quando a frequência da luz muda ao ser espalhada pelas moléculas. Se a frequência da luz incidente é ν_0 e a componente espalhada é ν_r , então o deslocamento da frequência $\Delta\nu = \nu_r - \nu_0$ pode ser um valor inteiro positivo ou negativo. Esta magnitude é conhecida como frequência Raman. O conjunto das frequências Raman espalhadas constituem o espectro Raman.

Um deslocamento da frequência $\Delta\nu$ é equivalente a uma mudança da energia $\Delta\nu h$. Isto é conveniente e usual para expressar os resultados observados em termos do número de onda.

3.1.2 - Aspecto Quântico

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, quando um fóton cuja energia é $h\nu_0$, colide com uma molécula de energia E_0 , a energia total deve ser constante durante o processo. Se após a colisão, a molécula recupera sua energia E_0 , o fóton emergente deve também ter a energia inicial $h\nu_0$, porém sua direção ou momento angular pode ser modificado. Esta colisão ocorre elasticamente originando o efeito Rayleigh. Entretanto se a energia da molécula é alterada de um valor E_i , correspondente a um novo estado quântico vibracional, a colisão ocorre inelasticamente e o fóton emergente apresentará uma frequência diferente ν_d :

$$h\nu_d = h\nu_0 - (E_i - E_0) = h\nu_0 - h\nu_i = h(\nu_0 - \nu_i) \quad (3.1)$$

Nesta expressão ν_i é a frequência vibracional de um nível de energia E_i . Este processo é chamado de espalhamento Raman Stokes e a molécula recebe energia extra do fóton, sendo, portanto, a energia do fóton decrescida. Em alguns casos a molécula pode estar num estado excitado e durante a colisão, perde sua energia e retorna ao estado fundamental. O fóton emergente adquire uma energia maior:

$$h\nu_d = h\nu_0 + h\nu_i = h(\nu_0 + \nu_i) \quad (3.2)$$

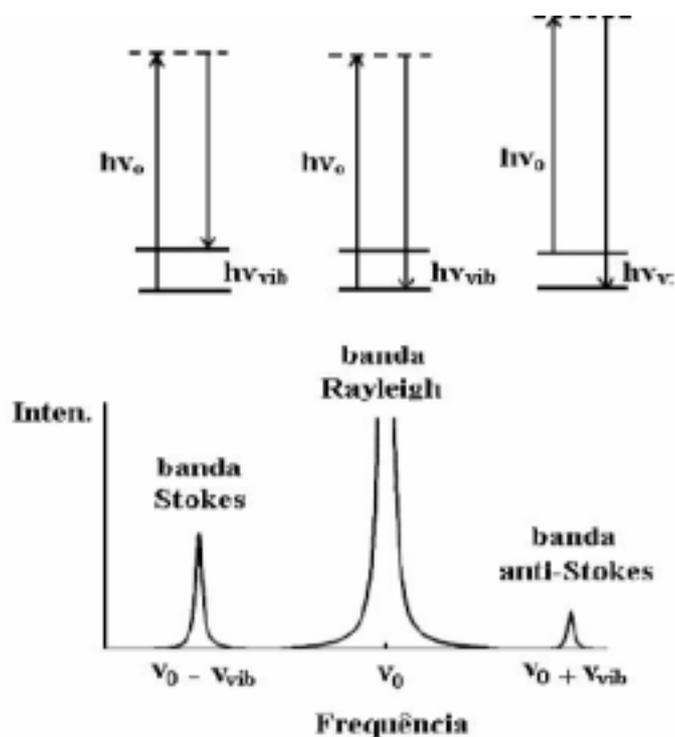


Figura 3.1 - Efeito Raman: radiação eletromagnética espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados relaxam para estados de mais baixa energia (banda anti-Stokes).

Este processo é chamado de espalhamento Raman anti-Stokes. A diferença de energia entre o fóton incidente ($h\nu_0$) e o emergente ($h\nu_d$) independe da radiação incidente. A diferença de intensidade entre as bandas Stokes e anti-Stokes está relacionada ao número de moléculas no estado excitado vibracionalmente, que a temperatura ambiente é muito menor do que as no estado fundamental. Assim as linhas anti-Stokes são menos intensas em relação às linhas Stokes, mas de mesmo número.

3.1.3 - Aspecto Clássico

O fóton que interage com a matéria consiste de um campo eletromagnético formado pelos campos elétrico e magnético $\mathbf{E} + \mathbf{B}$. Na análise do efeito Raman será somente considerado o campo elétrico. No processo de espalhamento Raman a radiação eletromagnética induz perturbações periódicas no campo local: $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$. O campo elétrico \mathbf{E} gera um momento de dipolo μ na molécula. Deste modo ocorre um arranjo de cargas positivas e negativas. O momento de dipolo depende da intensidade de \mathbf{E} e da constante α , sendo este o tensor de polarizabilidade da molécula, o qual está associado com sua geometria em relação orientação do campo elétrico aplicado. Embora a molécula seja neutra, a distribuição instantânea de cargas não é isotrópica, portanto, o momento de dipolo induzido μ não está alinhado com \mathbf{E} e sua amplitude depende da direção:

$$\mu_i = \sum \alpha_{ij} E_j \quad i, j = x, y, z \quad (3.3)$$

A polarizabilidade μ aparece como um tensor de segunda ordem, onde as componentes são coeficientes os α_{ij} .

Caso a molécula passe por alterações vibracionais, sem modificar o α , o momento μ oscila com a mesma frequência de E . A radiação emitida, devido a modificação do dipolo, tem igual frequência ν_0 como o campo elétrico E . Este é o processo de espalhamento Rayleigh e a intensidade é dada por [Gardiner e Graves, 1989]:

$$I = (16\pi^4 / 3C^3) \nu_0^4 \mu^2 = (16\pi^4 / 3C^3) \nu_0^4 \alpha^2 E^2 \quad (3.4)$$

Entretanto, se a molécula tem sua geometria modificada devido à vibração, sua polarizabilidade varia periodicamente:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha \cos(2\pi\nu_i t + \Phi) \quad (3.5)$$

onde ν é a frequência vibracional e Φ é uma fase arbitrária do ângulo associado com o movimento da molécula.

De acordo com a equação 3.5 o dipolo induzido pode ser modulado:

$$\mu = \alpha(t)E = [\alpha_0 + \Delta\alpha \cos(2\pi\nu_i t + \Phi)] E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.6)$$

Que pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \mu = & \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + (\Delta\alpha_0/2) E_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_i)t - \Phi] \\ & + (\Delta\alpha_0/2) E_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_i)t - \Phi] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Desta forma, a molécula excitada pode emitir fótons com três energias diferentes: um de frequência ν_0 (efeito Rayleigh), um segundo de frequência $(\nu_0 - \nu_i)$ (espalhamento Raman Stokes) e um último de frequência $(\nu_0 + \nu_i)$ (espalhamento anti-Stokes). As radiações $(\nu_0 - \nu_i)$ e $(\nu_0 + \nu_i)$ são incoerentes devido a presença do fator de fase Φ .

3.1.4 - Regras de Seleção e Intensidade

De acordo com a teoria clássica do efeito Raman, a vibração somente poderá ser observada no espectro quando ocorrer uma variação do tensor de polarizabilidade, ou seja, somente quando pelo menos um dos nove componentes do $\Delta\alpha_{ij}$ for diferente de zero. As componentes $\Delta\alpha_{ij}$ correspondem às operações de um grupo onde o produto binário final x , y e z está relacionado às operações de simetria da molécula. Deste modo, as vibrações fundamentais de uma molécula são Raman ativo quando esta muda sua forma.

As intensidades das linhas Raman dependem da frequência da radiação, uma vez que o processo de espalhamento é proporcional à quarta potência da frequência ν^4 , ao quadrado da polarizabilidade α^2 , e a população relativa de ambos os níveis de energia E_i e E_0 . Deste modo é possível calcular a razão Stokes /anti-Stokes tendo como resultado

$$I_{as}/I_s = [(v_0 + v_i)/(v_0 - v_i)] \exp[(E_\varphi - E_{\varphi 1})/kt] \quad (3.8)$$

Onde $E_{\varphi 0} = h(v_0 - v_i)$ e $E_{\varphi 1} = h(v_0 + v_i)$, quando $v_0 \gg v_i$ a expressão pode ser simplificada para

$$I_{as}/I_s \approx \exp[(eh v_i)/kt] \quad (3.9)$$

Assim as linhas anti-Stokes são muito mais fracas do que as Stokes, e quando v_i é muito grande não podem ser observadas. No espectro do monocristal de silício mostrado na Figura 3.2 pode se ver essa relação teórica de forma prática e bem clara.

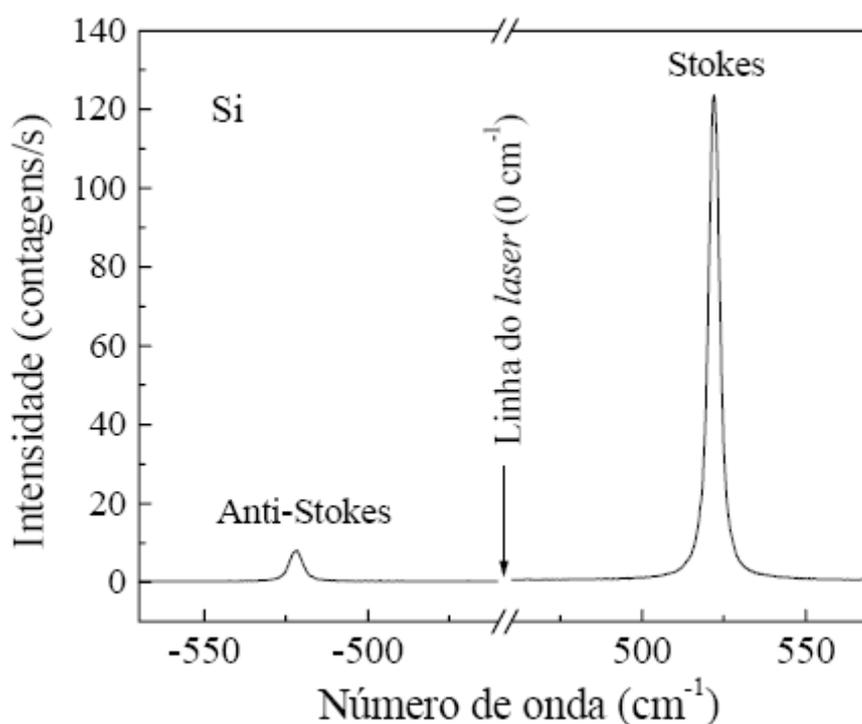


Figura 3.2 - Espectro Raman Stokes e anti-Stokes de um monocristal de silício. A intensidade do sinal Stokes é cerca de 12 vezes maior que o anti-Stokes.

3.2 – Espectroscopia Raman em ferritas e vidros.

Como o objetivo deste trabalho é estudar nanocompósitos constituídos de nanopartículas de Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) dispersa em matriz vidro de SiO_2 , por espectroscopia Raman, é necessário primeiramente se fazer uma breve revisão do emprego da espectroscopia Raman nestes materiais individualmente. Assim, abordaremos na seção 3.2.1 a espectroscopia Raman em ferritas do tipo espinélio, enquanto que a seção 3.2.2 faremos um breve apanhado do uso da espectroscopia Raman em vidros tetraédricos.

3.2.1 – Espectroscopia Raman em Ferritas do tipo espinélio.

Em temperatura ambiente, os óxidos de ferro, tais como Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , entre outros, tem uma estrutura espinélio cúbica que possui uma célula primitiva unitária (CPU) romboédrica com dois grupo moleculares $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ por CPU, e pertence ao grupo espacial $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$. Deve-se notar que a simetria do cristal é cúbica, mas a CPU é romboédrica (Figura 3.3(a)) [Shebanova e Lazor, 2003]. A forma geral para um espinélio é AB_2O_4 . Onde A se refere aos íons metálicos com valência II (M^{2+}) que ocupam o sítio tetraédrico que possui simetria T_d , enquanto B representam os íons metálicos de valência III (M^{3+}) que ocupam o sítio octaédricos cuja simetria é D_{3d} . Os átomos de oxigênio estão arranjados em uma simetria C_{3v} .

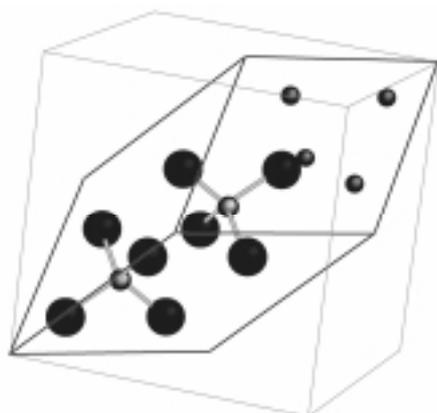


Figura 3.3: (a) *Célula primitiva unitária romboédrica de uma estrutura espinélio inversa, neste caso, da magnetita. As esferas maiores são os átomos de oxigênio em ligação com os átomos de Fe^{2+} dos sítios tetraédricos. As esferas pequenas são átomos de ferro $2+$ e $3+$ [Shebanova e Lazor, 2003].*

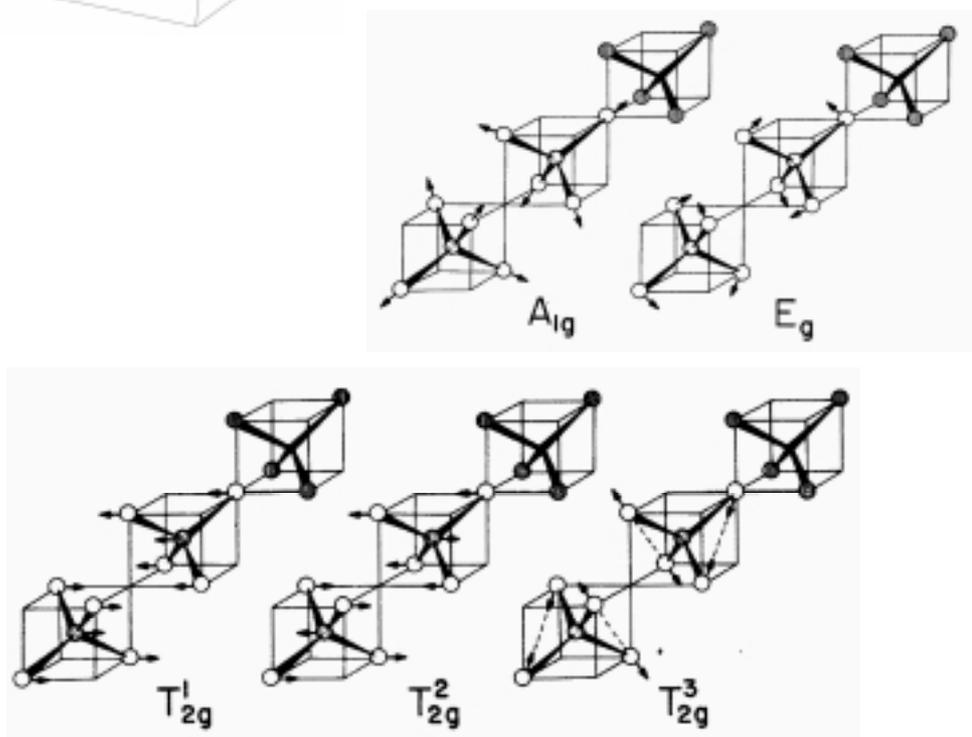


Figura 3.4: *Modos de vibração para a estrutura espinélio [Verble (1974)].*

O primeiro trabalho no qual a teoria de grupo foi empregada para estudar a estrutura espinélio foi desenvolvido por White e DeAngelis [White e DeAngelis 1967], o qual verificou a existência de 48 operações de simetria, contendo 17 representações irredutíveis. Sendo duas destas associadas a translação e rotação e as 15 restantes associados aos modos vibrações, que são dados por:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u} \quad (3.10)$$

onde cinco modos são ativos em Raman ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) e quatro ativos no infravermelho ($4T_{1u}$). A maioria dos autores afirma que somente os sítios de simetria T_d e C_{3v} , contribuem efetivamente para o espectro Raman [White e DeAngelis, 1967; Verble, 1974]. De acordo com eles, o modo A_{1g} é caracterizado pelo estiramento simétrico dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de ferro localizados no sítio tetraédrico enquanto que no modo E_g ocorre uma reflexão simétrica dos átomos de oxigênio. Dentre os três modos T_{2g} verifica-se que o primeiro é caracterizado pelo movimento de translação dos cinco átomos que formam o sítio tetraédrico [T_{2g}^1], enquanto o segundo modo [T_{2g}^2] é descrito pelo estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio e o último [T_{2g}^3] pela reflexão assimétrica dos átomos de oxigênio. Ver Figura 3.4. Contudo existem controvérsias em relação a esta configuração. Graves [Graves *et al.*, 1988] sugeriu uma nova representação irreduzível baseada na existência de defeitos na rede que leva a um desdobramento de um modo T_{2g} dentro da representação $A_{1g} + E_g$. Provocando uma modificação do grupo espacial ($Fd\bar{3}m$) para ($F\bar{4}3m$). Contudo este desdobramento não foi observado por outros autores. Por outro lado, Kreisel [Kreisel *et al.*, 1998], em um estudo bem detalhado em materiais com estruturas espinélio, sugeriu que em algumas ferritas, entre elas a ferrita de cobalto, o sítio octaédrico também é Raman ativo. Neste estudo verificou-se que ferritas contendo $Fe^{3+}O_4$ (sítio tetraédrico) são caracterizados por bandas Raman na região 660 até 720 cm^{-1} , enquanto os modos observados entre 460 e 640 cm^{-1} são atribuídos a vibrações do sítio octaédrico contendo $Fe^{3+}O_6$.

Vários trabalhos usando espectroscopia Raman em materiais com estrutura espinélio foram realizados nos últimos anos, contudo infelizmente ainda não se tem um consenso, ou melhor, uma compreensão sobre a atribuição dos modos e frequências Raman características de seus espectros. Para se ter uma idéia da diversidade de resultados encontrada na literatura, resumimos na Tabela 3.1 alguns resultados encontrados na literatura sobre as frequências Raman observadas no espectro da ferrita mais estudada, que é magnetita.

Tabela 3.1 – *Frequências Raman da magnetita reportadas em diferentes estudos.*

Referências	Frequência dos modos Observados (cm ⁻¹)					
Verble et al	680	560		420	320	300
Graves et al	706	570	490		336	226
Gasparov et al	670	540			308	193
de Faria et al	663	534			302	
Shebanova et al	668	538			306	193
Degiorgi et al	672	542	462	410	318	160
Gupta et al	669	540		410	300	
Thibeau et al	663	616				

3.2.2 - Espectros Vibracionais de Vidros Tetraédricos

Como o vidro é uma estrutura não cristalina é natural que seu espectro Raman apresente bandas largas. Porém verifica-se que vidros tetraédricos apresentam em seus espectros, duas bandas bem estreitas, que são características de sólidos cristalinos. Gerando assim uma infinidade de trabalhos e modelos para explicar a natureza e o comportamento dessas bandas, que ficou conhecido como defeitos D₁ e D₂.

A natureza dos defeitos D_1 e D_2 foi primeiramente estudada por Stolen em 1970 [Stolen *et al.*, 1970], entretanto sua hipótese que envolvia ligações imperfeitas dos microcristais não foi muito clara, ficando sujeita a novas investigações

Um dos modelos teóricos usados para tenta explicar os picos, D_1 e D_2 , presentes nos espectros dos vidros tetraédricos AX_2 pode ser encontrado em Galeener [Galeener, 1979], que desenvolveu um modelo conhecido como “Continuum Random Network (CRN)”. O qual é baseado em um modelo de força central, onde é assumida uma ordem local, como ilustrado na Figura 3.5, neste modelo todas as ligações $A-X$ têm as mesmas distâncias, todos ângulos tetraédricos $A-X-A$ têm o mesmo valor $\cos^{-1}(-1/3) \approx 109,5^\circ$ e todos ângulos tetraédricos entre $X-A-X$ têm o mesmo valor comum θ . Os símbolos B, S, e R indicam “bending”, “stretching,” e “rocking” movimentos do átomo X. Esta nomenclatura foi introduzida primeiramente por Bell e Dean em 1970 [Bell e Dean, 1970]

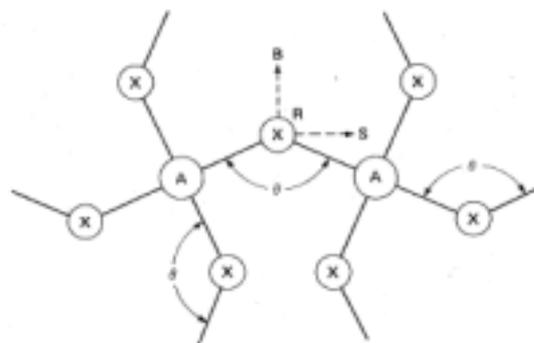


Figura 3.5 - Diagrama esquemático para ordem local assumida para vidros AX_2 , mostrando o ângulo θ das ligações tetraédricas.[Galeener, 1979]

Na Figura 3.5 é assumido uma ordem local a qual não impede que existam elementos de desordem, pois não há uma periodicidade no espaço, e os ângulos diédricos podem ter qualquer valor.

Comparando-se os valores reais de alguns vidros tetraédricos obtidos por difração de raios-X ($\theta = 144^\circ$ para o $v\text{-SiO}_2$ [Mozzi e Warren, 1969], $\theta = 133^\circ$ para o $v\text{-GeO}_2$ [Leadbetter e Wright, 1972a], e $\theta = 146^\circ$ para $BeFe_2$ [Leadbetter e Wright, 1972b]), verifica-se uma pequena diferença em relação ao previsto pelo modelo teórico como $\theta = 130^\circ$ [Galeener, 1979]. Entretanto estas diferenças não impedem a utilização do modelo no cálculo de vidros tetraédricos. Para uma melhor precisão pode-se considerar a existência de uma força não central [Galeener e Mikkelsen, 1981].

O modelo proposto por Galeener (CRN) explica bem todas as bandas observadas no espectro vibracional de um vidro tetraédrico, como mostrado na Figura 3.6. Entretanto ele não foi capaz de explicar o aparecimento dos picos D_1 e D_2 . Na figura 3.6 a notação utilizada HH representa espectro não polarizado enquanto que HV representa um espectro com polarização cruzada.

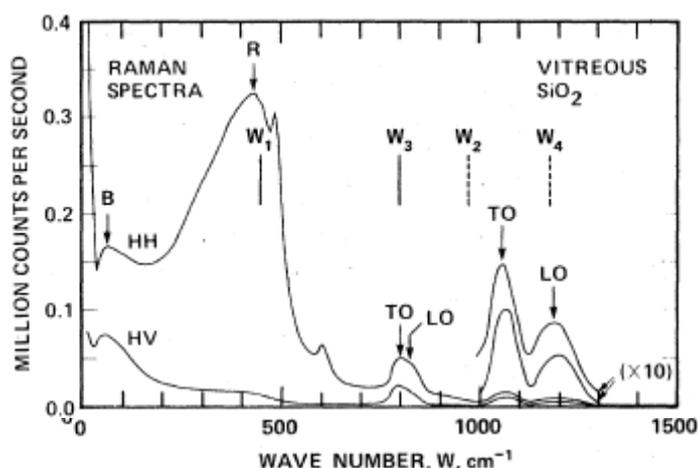


Figura 3.6 - Espectro Raman polarizado do vidro SiO_2 [Galeener, 1979].

Com o objetivo de explicar o surgimento dos picos D_1 e D_2 outros modelos foram propostos. Entre estes modelos podemos citar o “Small Planar Rings (SPR)” e o “Paracrystalline Cluster Interface (PCI)” desenvolvidos respectivamente por Galeener, 1982 e Phyllips, 1984.

No modelo SPR as bandas D_1 e D_2 estão relacionadas à vibração de anéis com n -dobras, (Ver Figura 3.7). Estruturas de vidros de SiO_2 , envolvendo a existência de anéis com n -dobras, foram mais recentemente estudadas usando dinâmica molecular [Rino *et al.*, 1993; Pasquarelo *et al.*, 1998]

No modelo PCI, proposto por Phillips [Phyllips, 1984], para o vidro silicatado, os defeitos D_1 e D_2 estão relacionados com as vibrações dos átomos de oxigênios ligados a átomos de Si ao longo de uma determinada direção. Isto é mais facilmente explicado ao se considerar a superfície (100), como mostrado na Figura 3.8. É fácil ver que quando os átomos de O são deslocados rigidamente ao longo do plano da superfície (100), em primeira ordem, o deslocamento do plano de O no interior do cluster também são deslocados, mas o plano de Si não desloca em primeira ordem. Isto significa que o pico D_1 está relacionado ao deslocamento de uma linha contendo apenas átomos de oxigênios. A origem de D_2 não é tão clara, de acordo com Phyllips, D_2 pode estar relacionada a fusão de clusters de Si-O formando anéis, como proposto por Galeener [Galeener, 1982]

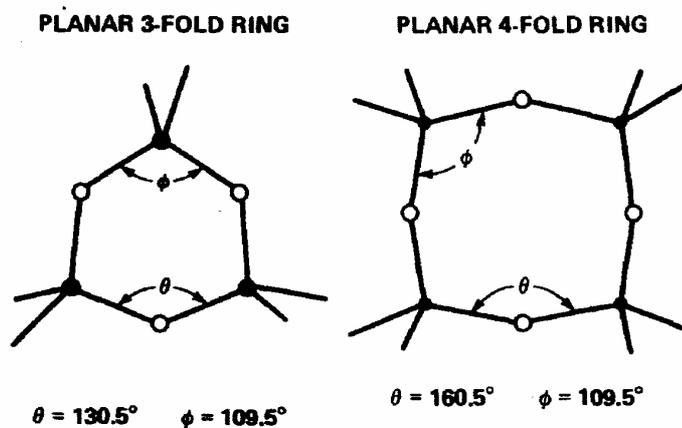


Figura 3.7 – Conexão planar com anéis de 3 e 4 dobras. A banda D_2 é determinado pelo alongamento simétrico dos átomos de oxigênio (o) ao longo da bissetriz θ onde todos o três átomos de oxigênio se movem em fase [Galeener, 1982].

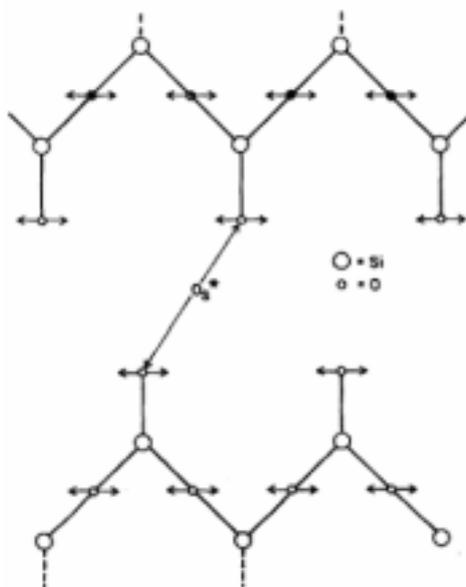


Figura 3.8 - Modo normal de vibração na interface (100) envolvendo apenas movimento dos átomos de oxigênio. Em primeira ordem os átomos de Si não participam do movimento. [Phyllips, 1984]

A Confirmação que ambos os picos D_1 e D_2 estão relacionados com o movimento dos átomos de oxigênio, foram obtidas pela substituição de isótopos $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ em vidros de SiO_2 [Galeener e Mikkelsen, 1981]. Neste trabalho os resultados de espectroscopia Raman mostraram uma diminuição na energia vibracional e nas intensidades de D_1 e D_2 , conforme e ilustrado na Figura 3.9.

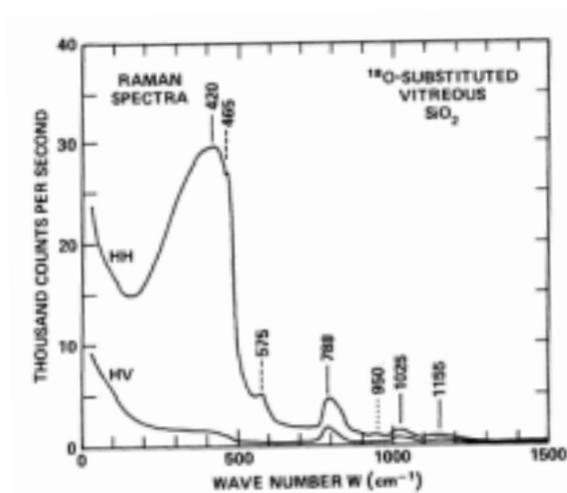


Figura 3.9 - Espectro Raman polarizado do vidro SiO_2 usando H_2O^{18} [Galeener e Mikkelsen, 1981].

Assim tem-se que nenhum modelo proposto até aqui é conclusivo por si só, porém todos estão de acordo que mais de 90% das vibrações que causam os defeitos D_1 e D_2 estão relacionados com o movimento dos átomos de oxigênio.

3.3 – Espectros Vibracionais de nanocompositos em matriz de sílica.

A utilização de sílica como suporte para nanopartículas magnéticas é bastante explorada um vez que ela promove a estabilização da fase magnética e evita a aglomeração das nanopartículas [Ennas *et al.*, 1998]. Por exemplo, a maghemita (γ -Fe₂O₃) que tem propriedades ferrimagnéticas, quando submetidas a altas temperaturas se transforma na fase α -Fe₂O₃, conhecida como hematita, que é estável e antiferromagnética, portanto sem as propriedades magnéticas desejáveis. Foi demonstrado que quanto a fase γ -Fe₂O₃ está encapsulada em matriz vítrea a mudança de fase não ocorre tão facilmente [Cannas *et al.*, 1998].

No nosso conhecimento existem na literatura poucos trabalhos utilizando a espectroscopia Raman ou mesmo a absorção de infravermelho no estudo de nanocompósitos magnéticos [Chanéac *et al.*, 1996; Bruni *et al.*, 1999; Jitianu *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 2002; Garcia Cerda e Montemayor, 2005; Huang e Chen, 2004]. Com exceção do trabalho de Chanéac, em todos os outros, as nanopartículas foram crescidas no interior do vidro, para isso foram empregados às técnicas de ativação térmica [Jitianu *et al.*, 2002], de ativação mecânica [Zhou *et al.*, 2002] e de processo sol-gel, onde os nanopartículas são sintetizadas no interior do vidro, a partir da introdução de nitratos de ferro/cobalto no TEOS [Bruni *et al.*, 1999; Huang e Chen, 2004],

No Trabalho de Chanéac, assim como o nosso, as nanopartículas foram previamente preparadas e posteriormente dispersadas no interior da matriz de

sílica. Entretanto diferentemente do nosso trabalho, Chanéac não observou a formação de ligações Si-O-Fe.

Interações entre o Si e Fe foram observadas no trabalho realizado por Bruni [Bruni et al, 1999]. Neste trabalho foram estudados nanocompositos de Fe₂O₃/SiO₂ preparados pelo método sol-gel e tratados termicamente em diferentes temperaturas. Uma amostra de sílica pura foi usada como referência. As técnicas empregadas neste estudo foram: Absorção de Infravermelho próximo (8000 – 4000 cm⁻¹ - FT-NIR), médio (4000 – 400 cm⁻¹ - FT-IR) e longínquo (400 – 50 cm⁻¹ -FT-FIR), Refletância Difusa e Ressonância Magnética Nuclear.

Apesar de ter realizado medidas em uma região muito ampla do espectro eletromagnético, para o propósito deste trabalho iremos nos restringir a região do FT-IR, ou seja mesma região investigada neste trabalho. Os valores de frequências e a designação as bandas observadas por Bruni *et al*, em uma amostra de sílica pura recozida a 150⁰C estão resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Frequência IR (cm⁻¹) para amostras de sílica tratadas a 150⁰C [Bruni *et al.*, (1999)]

Frequências (cm⁻¹)	Modos relacionados
3640	ν (OH) grupos livres de silenol
3500	ν (OH) ligações entre os grupos de silenol
~3440	ν (H ₂ O)
1640	δ (H ₂ O)
1200,1075	ν_{as} (Si-O-Si)
960	ν_s (Si-OH)
795	ν_s (Si-O-Si)
565	Desconhecido
460	δ (O-Si-O)

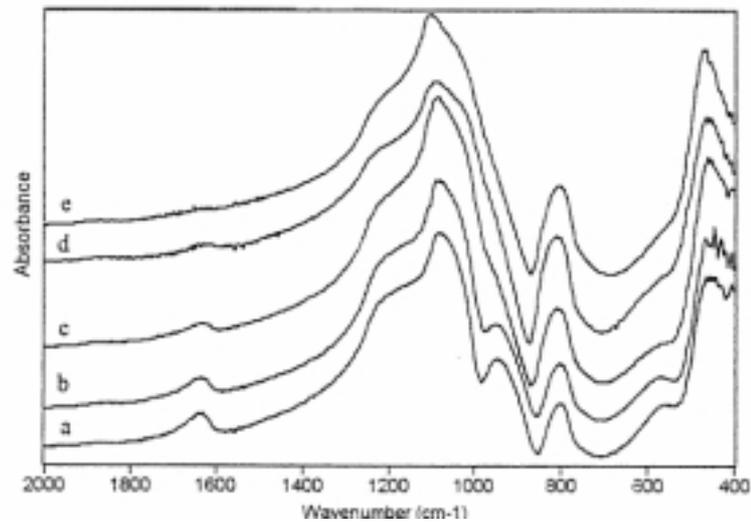


Figura 3.10 – Espectro FT-IR para amostras de sílica pura recozidas em diferentes temperaturas a) 50, b) 300, c) 500, d) 700, e) 900°C, [Bruni et al., 1999]

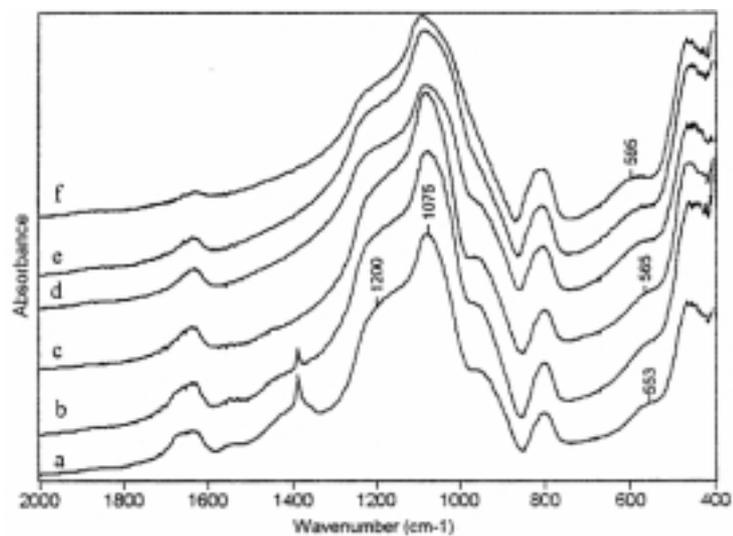


Figura 3.11 - Espectro FT-IR para os nanocompositos recozidos em diferentes temperaturas a) 90, b) 150, c) 300, d) 500, e) 700, f) 900°C [Bruni et al., 1999]

Nas Figuras 3.10 e 3.11 são mostrados respectivamente os espectros IR entre 2000 e 400cm⁻¹ das amostras de sílica pura e dos nanocompósitos recozidos em diferentes temperaturas. Observe na Figura 3.10 que as bandas localizadas em

1640 cm^{-1} (correspondendo ao modo vibracional “bending” da molécula de água) têm suas intensidades diminuídas nas amostras tratadas em altas temperaturas. Segundo os autores, este comportamento está relacionado à interação, via pontes de hidrogênio, das moléculas de água presentes no interior da matriz de vidro com grupos silanol. Observe que este efeito é mais pronunciado nas amostras de nanocompósitos (ver Figura 3.11). Este resultado está de acordo com a análise termogravimétrica, indicando que as amostras de nanocompósitos têm uma maior quantidade de água absorvida do que as amostras de sílica pura, tratadas nas mesmas temperaturas. Observe também que as bandas localizadas em 950 cm^{-1} praticamente desaparece nos espectros c) d) e e) da Figura 3.11, sugerindo o processo de policondensação, ou seja, à formação de ligações Si-O-Si em consequência do tratamento térmico. Esta hipótese é confirmada pelo aumento de intensidade da banda em 795 cm^{-1} .

Bruni e seus colaboradores não observaram nenhuma diferença significativa nos espectros da sílica pura quando comparados com os espectros de nanocompósitos submetidos aos mesmos tratamentos térmicos, até a temperatura de 700⁰C. Contudo uma nova banda, localizada em torno de 590 cm^{-1} apareceu nos espectros das amostras de nanocompósitos recozidos a 700 e 900⁰C (Figura 3.11 e) e f)). Os autores concluíram que, uma vez que a banda em 590 cm^{-1} está ausente nos espectros FT-IR do vidro puro e das fases α - e γ - Fe_2O_3 (puras), ela pode ser assinalada como o modo “stretching” das vibrações Fe-O das ligações Fe-O-Si que são formadas nas temperaturas mais altas [Wright *et al.*, 1986].

Outras evidências da formação da ligação Si-O-Fe (Co) também foram encontradas. Por exemplo, no trabalho de Huang e Chen [Huang e Chen, 2004] com nanocompósitos de ferrita de cobalto submetidas a tratamento térmico e também realizado com IR. Neste trabalho, conforme é ilustrado na figura 3.12, os autores afirmam que as bandas localizadas em 860 e 586 cm^{-1} estão associadas à presença de ligações Si-O-Fe. Eles ainda afirmam que o aparecimento de uma fraca absorção em 667 cm^{-1} é característica da ligação Co-O [Jun et al., 2004].

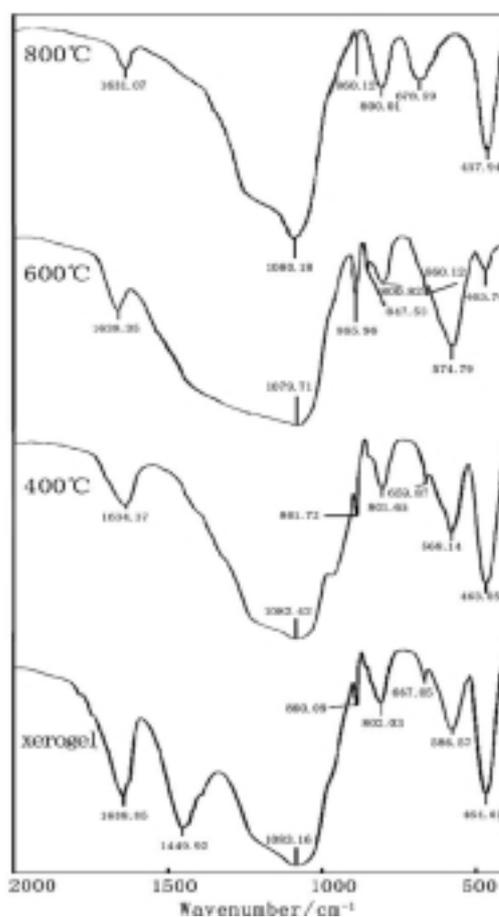


Figura 3.12 - Espectros FT-IR de nanocompósitos a base de Ferrita de Cobalto recozidos em diferentes temperaturas [Huang e Chen, 2004].

Capítulo 4

4.1 - Procedimentos Experimentais

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi usada para estudar nanocompósitos a base de sílica e nanopartículas de ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4). No estudo foram empregadas amostras de nanocompósitos com diferentes concentrações de nanopartículas bem como amostras de sílica pura (usada como referência). Todas as amostras foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas de recozimento. Neste capítulo são apresentados detalhes da síntese e preparação das amostras de nanocompósitos utilizadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Em seguida será feita a descrição do aparato experimental usado na aquisição dos espectros Raman.

4.1.1 - Descrição da Amostras.

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pela Professora Patrícia P. C. Sartoratto em conjunto com os alunos Daniela Rodrigues Rezende e Alano Vieira da Silva Neto. Todos do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

As amostras foram preparadas em três etapas distintas. Na primeira etapa, as nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foram sintetizadas partindo-se da coprecipitação de Co^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino. A precipitação foi feita partindo-se de 250 mL de soluções aquosas de nitrato de cobalto 0,005 mol/L e de cloreto de ferro 0,011 mol/L. As duas soluções foram misturadas com 6 mL de ácido nítrico concentrado com agitação vigorosa e constante sob uma temperatura de 95°C. Adicionou nesta mistura 120 mL de uma solução de hidróxido de sódio 1,0 mol/L de pH igual a 12, sob aquecimento e constante agitação mecânica, quando ocorreu a precipitação de um sólido de cor preta. A suspensão resultante foi deixada sob aquecimento e agitação por quinze minutos e, após este tempo, o sólido foi lavado e centrifugado a 5000 rpm até as águas de lavagem apresentassem pH 7. O sólido obtido foi lavado e centrifugado 3 vezes com água e 1 vez com acetona até pH neutro. Após esses procedimentos, a ferrita de cobalto foi peptizada com ácido perclórico 0.25 mol/L, resultando em uma suspensão coloidal de ferrita de cobalto, denominada de Fluido Magnético (FM) [Morais 2001b]. A segunda etapa consiste na introdução das nanopartículas de ferrita de cobalto na matriz de sílica. Para isso o FM foi introduzido no sistema TEOS

(tetraetilortosilicato/etanol/H₂O/H⁺, na proporção 1:4:12:0.005 molar. A mistura precursora sol-gel contendo 10 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), 10 mL de água, juntamente com 50µL de ácido perclórico 0,25 mol/L. Essa mistura foi agitada por 60 minutos e, em seguida, 10, 20, 50, 100, 200 300, 500, 1000, 2500 e 5000 µL da solução aquosa de FM a base de CoFe₂O₄ foram adicionados, agitando-se por mais 30 minutos. Após este período, transferiu-se a dispersão resultante para um recipiente de polipropileno para secagem. Os nanocompósitos (NC) resultantes foram chamados VNC, de 10NC até 5000NC, de acordo com o volume (V) de FM adicionado na preparação da amostra. Na terceira etapa os nanocompósitos de CoFe₂O₄/SiO₂ (10 – 5000NC) foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos, usando temperatura de recozimento no intervalo de 300 a 1200 K. Os nanocompósitos tratados termicamente foram denominados VNCT, de acordo com a temperatura de recozimento (T) aos quais foram submetidos. Por exemplo, a amostra 10NC1200 refere-se à amostra de nanocompósito preparada com 10 µL de FM adicionado seguida de recozimento a 1200 K. Amostras de Sílica puras chamadas SP300 – SP1200, de acordo com a temperatura de recozimento (T) foram usadas como referências.

Um esquema da preparação das amostras pode ser visto na Figura 4.1

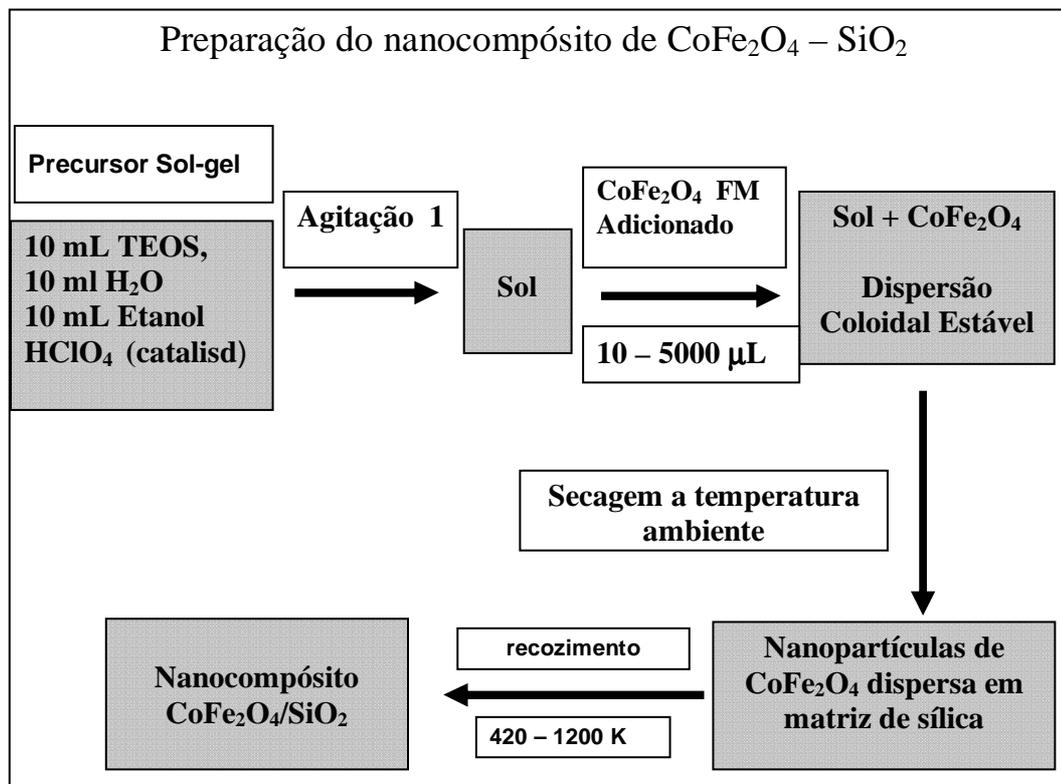


Figura 4.1 – Esquema da preparação das amostras de nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Medidas de área superficial (BET) foram realizadas por adsorção de nitrogênio usando sistema comercial Micrométricas (ASAP 2010). O tamanho médio dos poros e o volume cumulativo dos poros foram obtidos da adsorção isotérmica usando o método BJH. Medidas de porosidade realizadas na amostra de referência e nas amostras preparadas com 500 e 5000 μL de FM adicionados, recozidas a 600 K, revelaram que o valor da área superficial e do volume dos poros são respectivamente de $602 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0.043 \text{ cm}^3/\text{g}$ para a amostra de referência. Os valores da área superficial (volume) dos nanocompositos 500NC600 e 5000NC600 são $109 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0.025 \text{ cm}^3/\text{g}$) e $67 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0.019 \text{ cm}^3/\text{g}$).

4.1.2 – Aparato Experimental

As medidas de espectroscopia Raman apresentadas neste trabalho foram realizadas em um espectrômetro triplo Jobin-Yvon modelo T64000 em configuração subtrativa utilizando um microscópio óptico (objetiva 50X – *spot* em torno de 5 μm). O sinal Raman foi detectado com detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido. Um laser de argônio, sintonizado na linha 514,5 nm com potência de 20 mW foi usado para excitar as amostras. A Figura 4.2 mostra um esquema do aparato experimental utilizado.

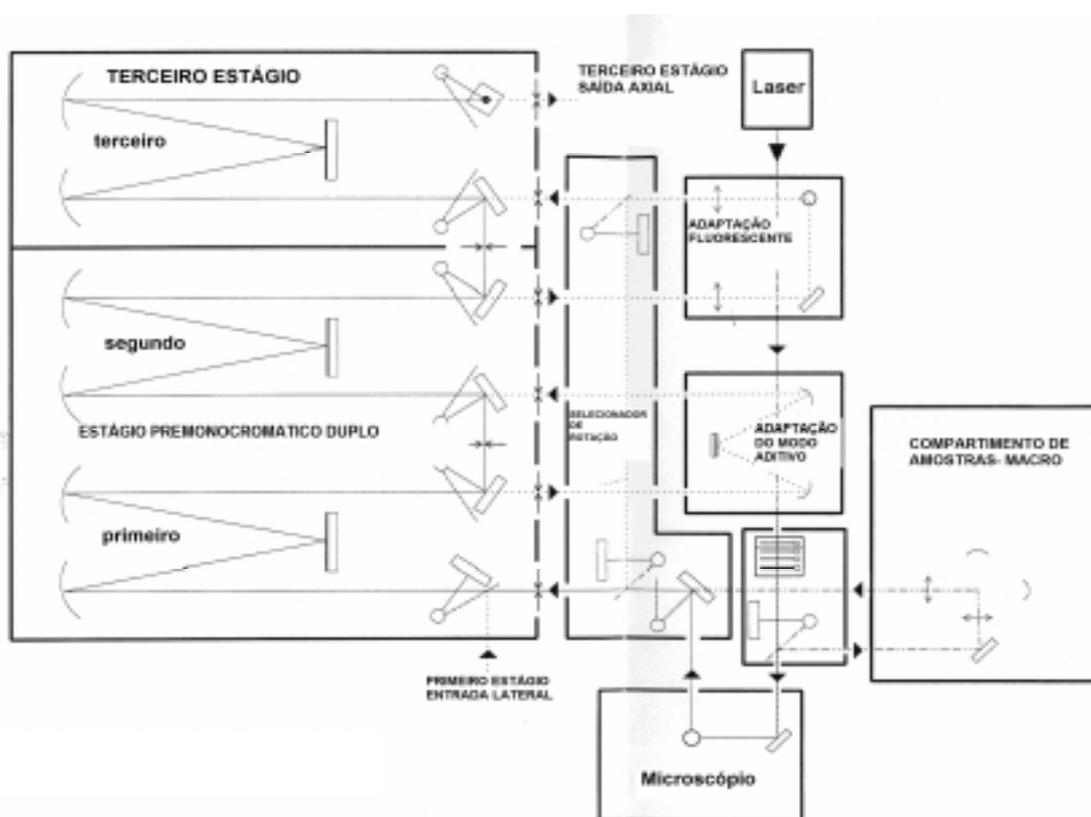


Figura 4.2 – Diagrama esquemático do espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000

Capítulo 5

5.1 - Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente serão apresentados os dados de espectroscopia Raman das amostras de referências em duas regiões distintas do espectro. A primeira relacionada aos modos vibracionais das fases sólidas das amostras: matriz vítrea e nanopartículas de ferrita de cobalto. A segunda referente à região dos modos vibracionais de estiramento (“stretching”) da água.

Os espectros Raman não polarizados das amostras de referência (Sílica Pura - SPT), tratadas termicamente em diferentes temperaturas (300, 600, 800, 1000 e 1200 K) e pressão de 1atm, são mostrados na Figura 5.1. A amostra SP1200 apresentou um espectro Raman típico do vidro de SiO₂ [Phyllips, 1984]. No espectro, as bandas localizadas em 440, 805, 1065 e 1200 cm⁻¹, estão

relacionadas aos modos vibracionais da matriz de sílica. As duas bandas observadas em 495 e 606 cm^{-1} , nomeadas D_1 e D_2 , são atribuídas a defeitos na matriz de sílica. Como relatado no capítulo 3 às vibrações destas duas bandas envolvem apenas o movimento dos átomos de oxigênio [Phyllips 1984]. As bandas observadas na região de 900-1000 cm^{-1} são assinaturas da presença de impureza de hidroxilas OH.

Observe na Figura 5.1 que os espectros Raman da amostra de sílica pura tratada termicamente a 300 K é completamente diferente do espectro Raman da amostra tratada a 1200 K. As intensidades das bandas Raman relacionadas às vibrações de rede da matriz de sílica da amostras seca a temperatura ambiente (SP300) são muito mais fracas que as intensidades das bandas Raman obtidas da amostra recozida a 1200 K (SP1200). Também pode ser observado que com o aumento da temperatura de recozimento das amostras, as intensidades das bandas relacionadas às ligações Si-OH decrescem, enquanto as intensidades das bandas relativas a matriz de sílica aumentam. Esses comportamentos indicam que em baixas temperaturas de recozimento o excesso de água promove formação de ligações do tipo Si-OH. Contudo, quando a temperatura de recozimento aumenta a água é gradualmente eliminada da amostra, favorecendo a formação e ligações Si-O-Si em detrimento das ligações Si-OH. Esta suposição é confirmada nos espectros Raman mostrados na Figura 5.2. A Figura 5.2 mostra os espectros Raman das mesmas amostras apresentadas na Figura 5.1, entretanto no intervalo de 2700 a 3800 cm^{-1} (região dos modos “stretching” do OH). Para efeito de comparação, o espectro Raman da água na fase líquida também é mostrado.

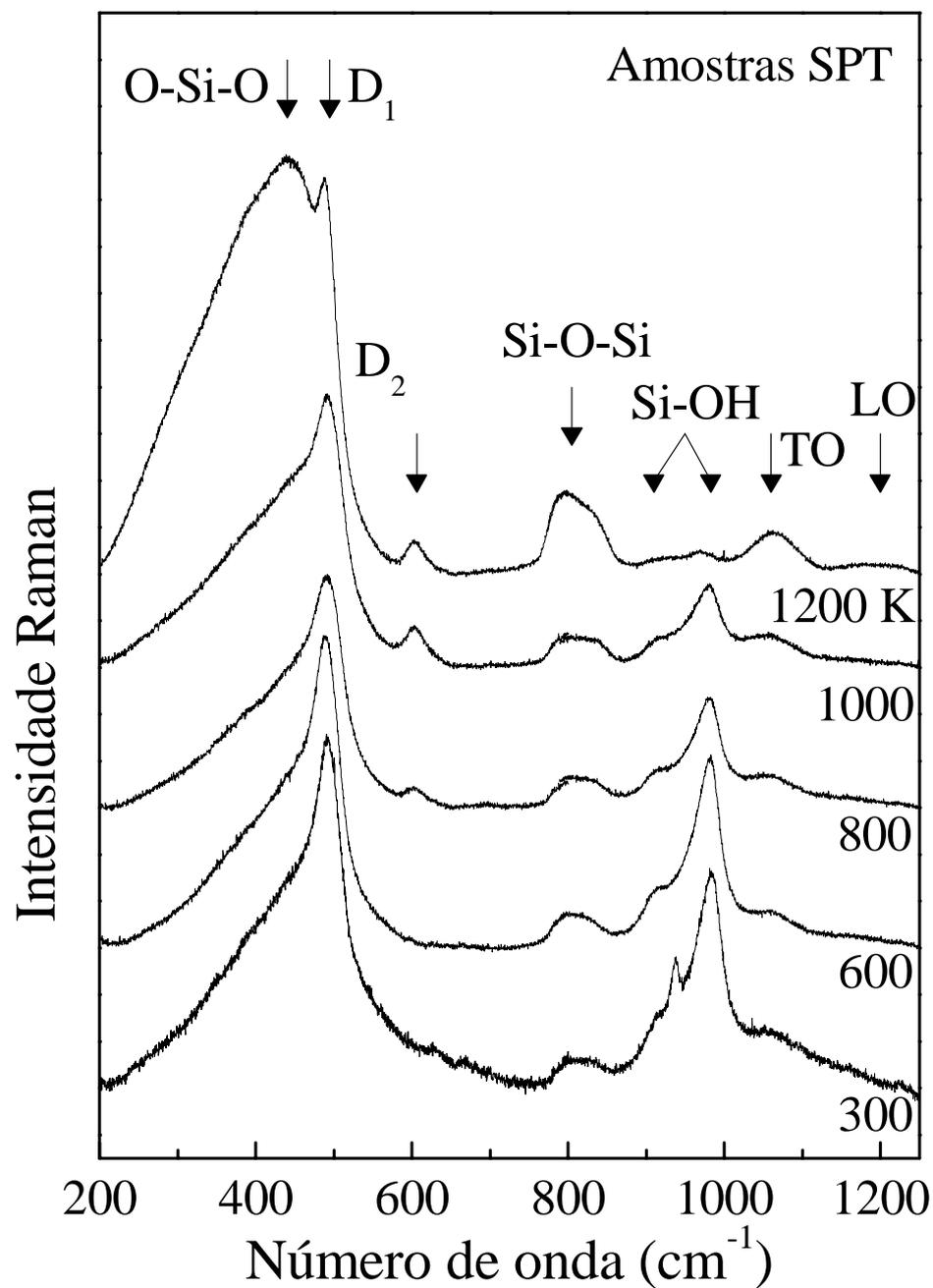


Figura 5.1 – Espectros Raman na região da fase sólida (200 – 1200 cm⁻¹) da amostra de referência (SPT) recozidas em diferentes temperaturas [da Silva et al., 2006]

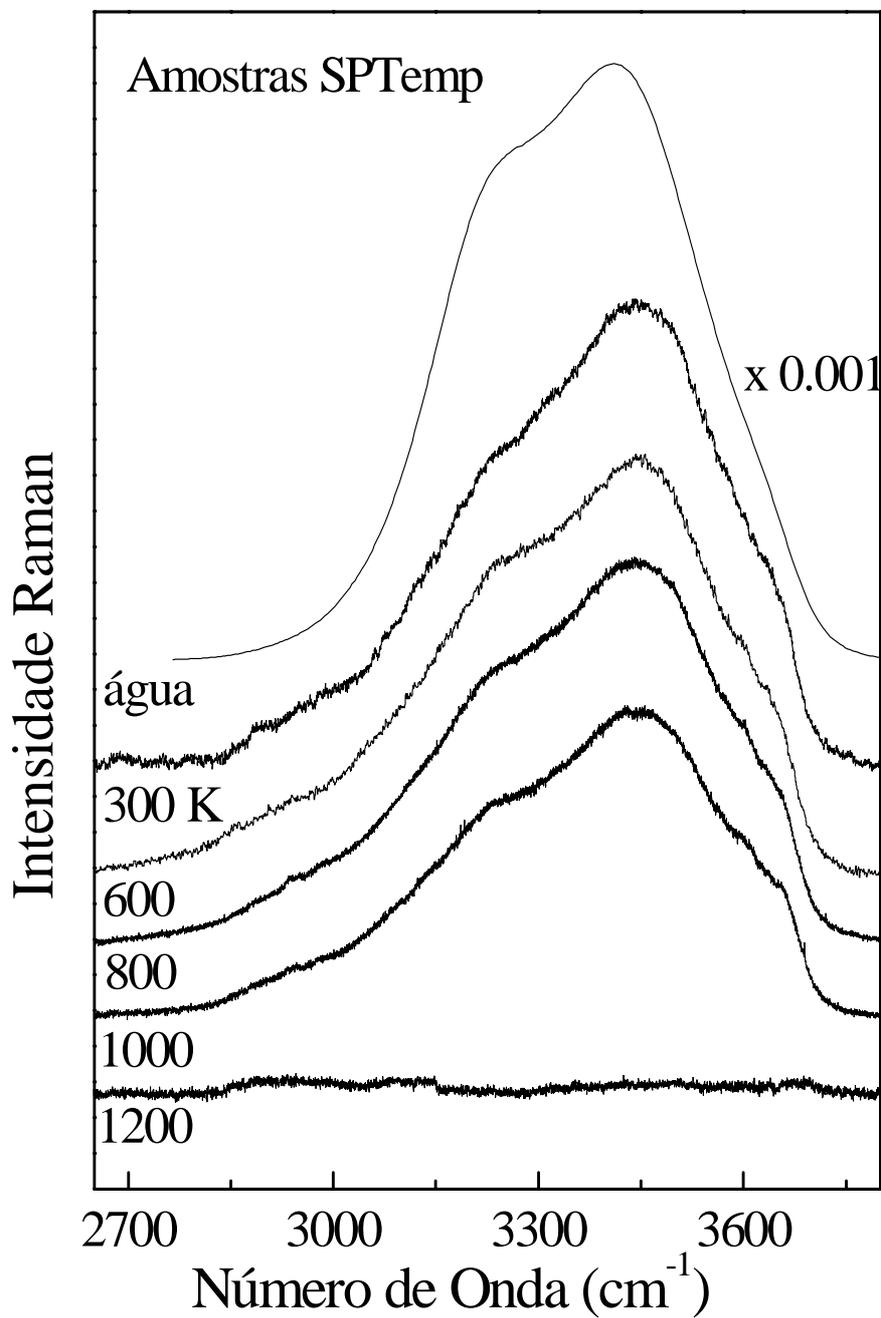


Figura 5.2 – Espectros Raman na região do OH “stretching” (2700 – 3800 cm⁻¹) da amostra de referência (SPT) recozidas em diferentes temperaturas. No topo da Figura é apresentado o espectro da água pura [da silva et al., 2006].

Usualmente, o espectro Raman da água pura na fase líquida é analisada dentro do modelo de ligações com simetria tetraédrica, formadas por pontes de hidrogênio [Carey e Korenowki, 1998, Morais 2001a]. Ver Figura 5.3(a).

Neste modelo os modos do OH “stretching” são descritos por cinco distribuições Gaussianas (ver Figura 5.3 (b)). As duas componentes Raman de mais altas frequências do espectro representa os modos vibracionais do hidrogênio não ligado (ν^s e ν^a - simétrico e assimétrico). Por outro lado, as três componentes Raman em mais baixas frequências estão relacionadas aos modos do hidrogênio ligado (ν_d^s, ν_d^a e ν_b). Os sub-índices d e b referem-se a ligações por pontes de hidrogênio duplas e simples respectivamente. Uma cuidadosa comparação entre os espectros, obtidos a temperatura ambiente, da amostra SP300 e da água pura, revela que a razão entre as intensidades dos modos de hidrogênio ligado e não ligado é menor na amostra SP300 do que na água. Isto significa que na matriz de vidro existe um número menor de moléculas de água ligadas entre si. O que é esperado devido à presença dos átomos de Si.

A Figura 5.4 mostra os espectros Raman das amostras de nanocompósitos 5000NC300, 2500NC300, 1000NC300, 500NC300, 200NC300 e 50NC300 no intervalo de frequência de 250 a 1250 cm^{-1} . Já a Figura 5.5, mostra os espectros Raman das mesmas amostras, agora no intervalo de 2700 a 3900 cm^{-1} (região do OH - “stretching”). Observe que os espectros das amostras de nanocompósitos preparadas com a adição de pequenos volumes de FM ($< 200 \mu\text{L}$) são quase idênticos ao espectro Raman da amostra de referência, seca a temperatura ambiente.

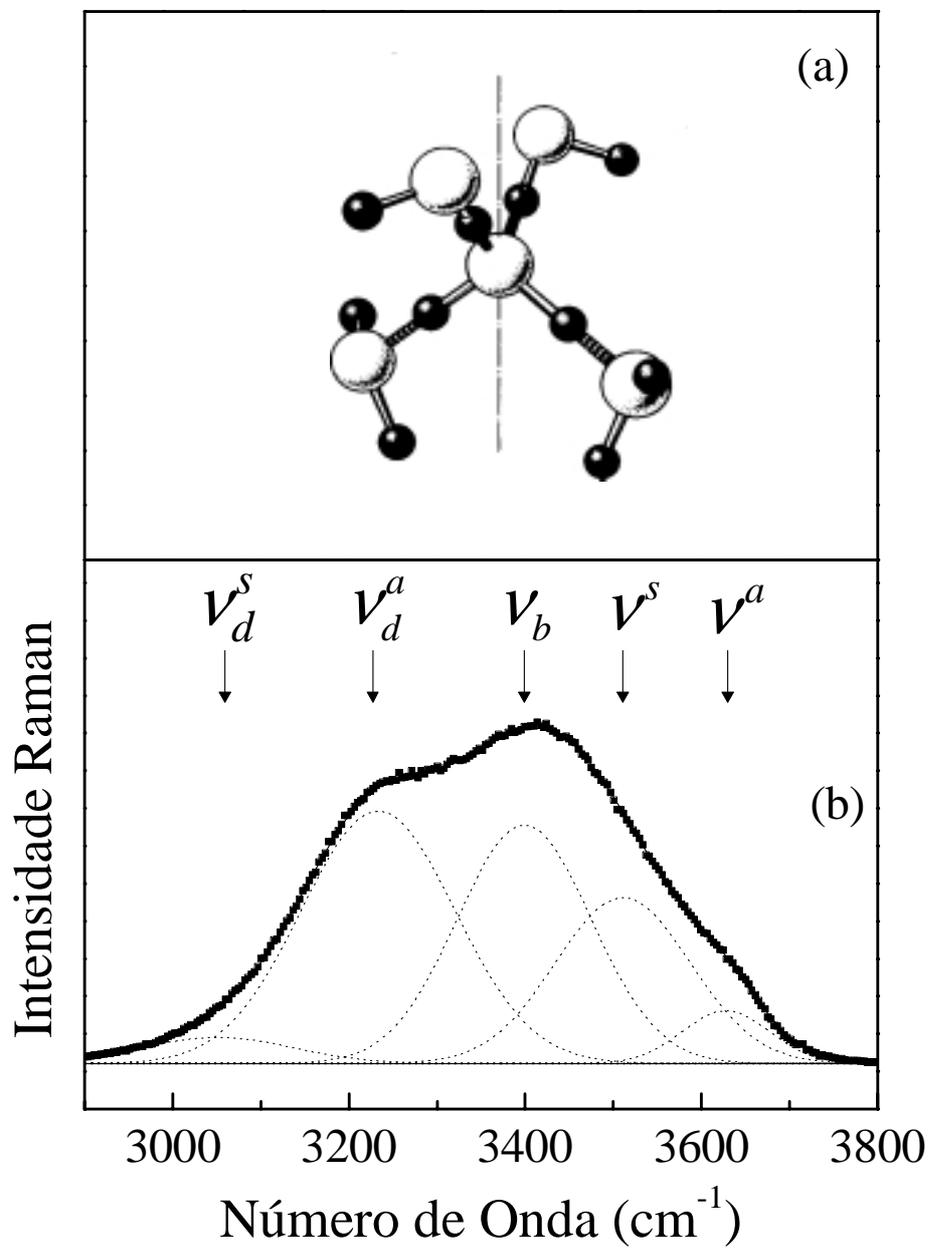


Figura 5.3 - (a) Diagrama de uma molécula de água ligada a 4 outras moléculas de água na configuração tetraédrica. (b) Deconvolução em 5 gaussianas do espectro Raman da água líquida.

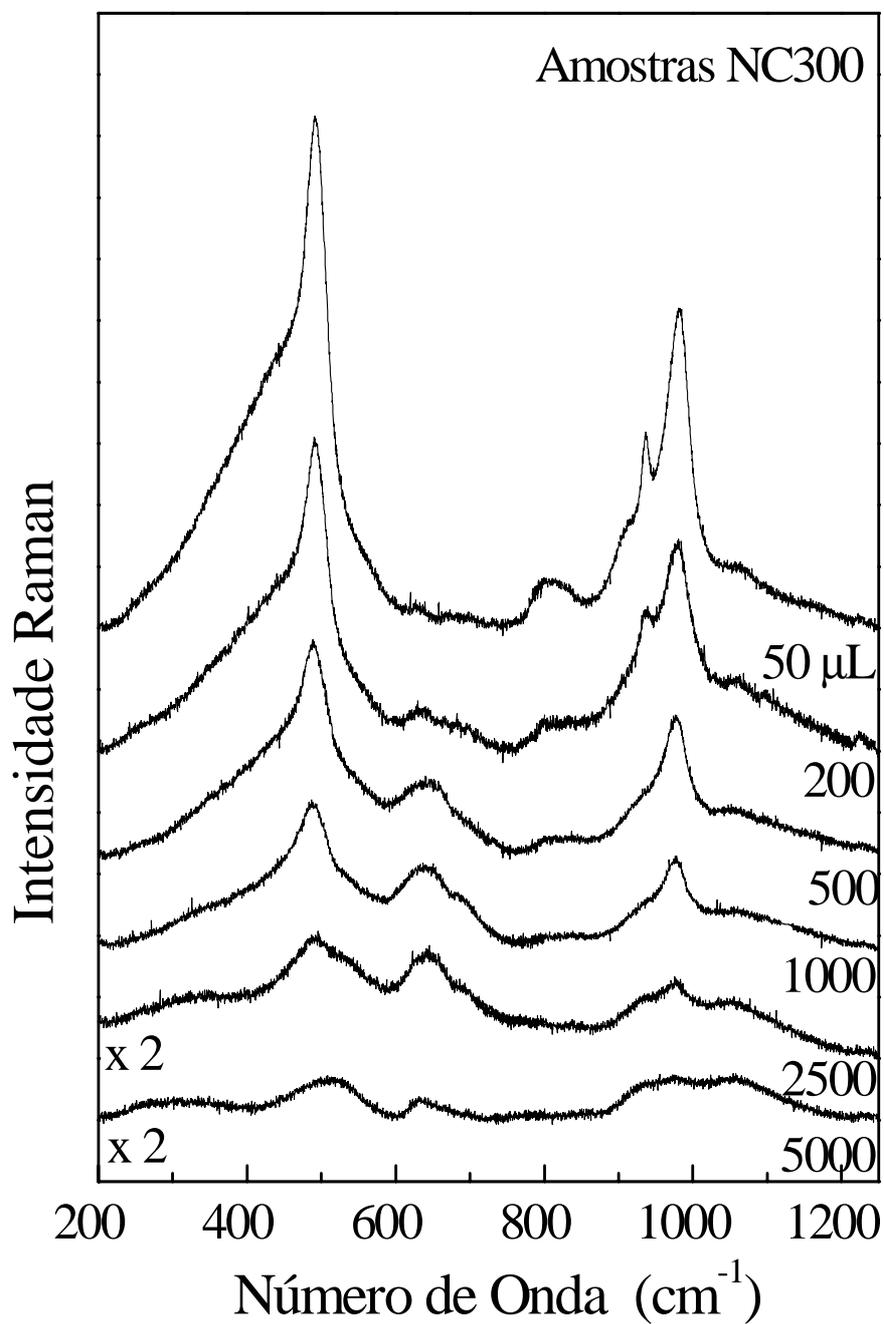


Figura 5.4 – Espectros Raman na região da fase sólida (200 – 1200 cm⁻¹) da amostra de nanocompósito NC300 com diferentes concentrações de FM.

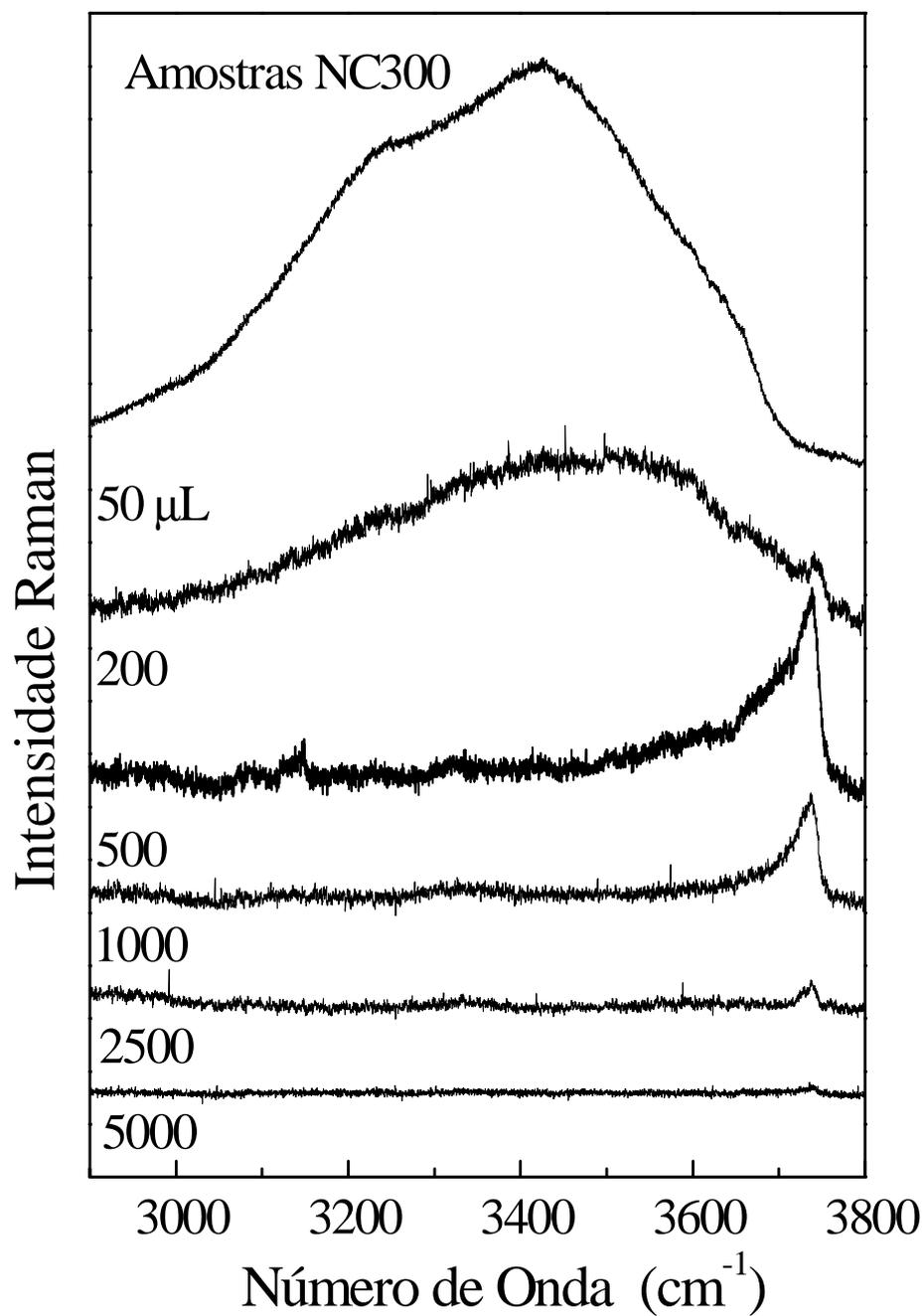


Figura 5.5 – Espectros Raman na região do OH - “stretshing” (2700 – 3800 cm⁻¹) da amostra de nanocompósito NC300 com diferentes concentrações de FM [da silva et al., 2006].

Contudo para as amostras preparadas com volumes de FM maiores que 200 μL uma nova banda aparece em torno de 650 cm^{-1} . O espectro Raman das amostras 2500NC300 e 5000NC300 são completamente diferentes dos espectros das amostras preparadas com pequenos volumes de FM, principalmente na região de mais baixa energia. O efeito do volume de FM nas características das amostras torna-se mais evidente ao se observar a região do modo OH - “stretching” – ver Figura 5.5. Observe na Figura 5.5 que o espectro Raman da amostra 50NC300 é similar ao espectro da amostra de referência seca na mesma temperatura (ver Figura 5.2). Contudo, quando o volume de FM alcança 500 μL (amostra 500NC300) ocorre uma significativa mudança no espectro Raman. São observadas duas estruturas; uma banda larga centrada em 3400 cm^{-1} , característica das vibrações de hidrogênio ligado e, um pico Raman estreito localizado em 3740 cm^{-1} , característico das vibrações da hidroxila não ligada. Uma mudança ainda mais pronunciada da banda OH - “stretching” ocorre com as amostras de nanocompósitos preparados com grandes volumes de FM (amostras 1000NC300, 2500NC300 e 5000NC300). Por exemplo, a banda localizada em 3400 cm^{-1} desaparece nas amostras preparadas com volumes maiores que 500 μL de FM enquanto a intensidade do pico Raman em 3740 cm^{-1} decresce à medida que o volume de FM aumenta. Este resultado pode ser explicado considerando que a quantidade de água retida na matriz de sílica é gradualmente reduzida em decorrência da presença das nanopartículas dispersa na matriz hospedeira, mesmo nas amostras secas a temperatura ambiente. Os dados mostram que a concentração de nanopartículas tem um papel fundamental na quantidade de água retida no

interior dos nanocompositos e na qualidade estrutural da rede de sílica. Este efeito é quase desprezível nas amostras pobremente dopadas (menos de 200 μL de FM adicionado), mas torna-se importante para as amostras preparadas com volumes de FM no intervalo de 200-5000 μL , como indica o pico Raman em 650 cm^{-1} da figura 5.4. Além do mais, a gradual redução das intensidades dos modos Raman relacionadas à matriz de sílica mostram que a presença das nanopartículas quebra a ordem local de curto alcance característica dos vidros.

A redução da quantidade de água livre, presente nas amostras de nanocompósito como função do volume de FM adicionado, pode estar relacionado com a redução da porosidade da matriz. Medidas de porosidade realizadas na amostra de referência e nas amostras preparadas com 500 e 5000 μL de FM adicionados, recozidas a 600 K, revelaram que o valor da área superficial do poro (volume do poro) foi de $602\text{ m}^2/\text{g}$ ($0.043\text{ cm}^3/\text{g}$) para a amostra de referência, $109\text{ m}^2/\text{g}$ ($0.025\text{ cm}^3/\text{g}$) para a amostra 500NC600 e $67\text{ m}^2/\text{g}$ ($0.019\text{ cm}^3/\text{g}$) para o nanocomposito 5000NC600. Estes resultados mostram que existe um decréscimo no valor da área superficial e conseqüentemente na porosidade do vidro com o aumento da concentração de nanopartículas. Esta redução pode ser devido a pelo menos dois fatores: (a) o efeito da quantidade de ácido na mistura o que resulta em menos poros na matriz de sílica e (b) a presença das nanopartículas na mistura sol-gel inibindo a formação de poros dentro da matriz. Estes fatores concordam com os resultados da Figura 5.5, que mostram que as amostras com alta concentração de nanopartículas contêm uma menor quantidade de água livre retida no seu interior devido as sua menor porosidade. Além disso, a presença de

altas concentrações de nanopartículas nas amostras de nanocompósitos pode também bloquear a presença de água nos poros.

O efeito da temperatura de recozimento nas características físicas das amostras de nanocompósito foi também investigado. A Figura 5.6 mostra os espectros Raman realizados à diferentes temperaturas, obtidos das amostras 1000NC300, 1000NC420, 1000NC600, 1000NC800, 1000NC1000 e 1000NC1200 no intervalo de frequência 200 -1200 cm^{-1} . Os espectros Raman das mesmas amostras, agora obtidos no intervalo dos modos OH - “stretching”, são mostrados na Figura 5.7. Note, na Figura 5.7, que para a amostra de nanocompósito preparadas com a adição de 1000 μL de FM somente o pico relativo aos modos vibracionais de hidrogênio não ligado estão presentes (3740 cm^{-1}) e estes diminuem de intensidade à medida que a temperatura de recozimento é aumentada. Comportamento semelhante é observado na região das impurezas de OH (900 -1000 cm^{-1}), tanto nas amostras de referência (Figura 5.1) como nas amostras dopadas com FM (Figura 5.6). Este resultado é consistente com decréscimo da quantidade de água livre e de hidrogênio ligado com o aumento da temperatura, tanto nas amostras de referência quanto nas amostras dopadas. Contudo, existe uma diferença marcante quando comparamos a amostra de referência e as amostras altamente dopadas com as amostras pobremente dopadas (menos de 200 μL de FM adicionado). Diferentemente do observado nas amostras de referência recozida na mesma temperatura, onde toda água livre foi eliminada, foi verificado que as amostras 50NC1200, 100NC1200 e 200NC1200 apresentaram evidências de água livre. Ou seja, nestas amostras, mesmo

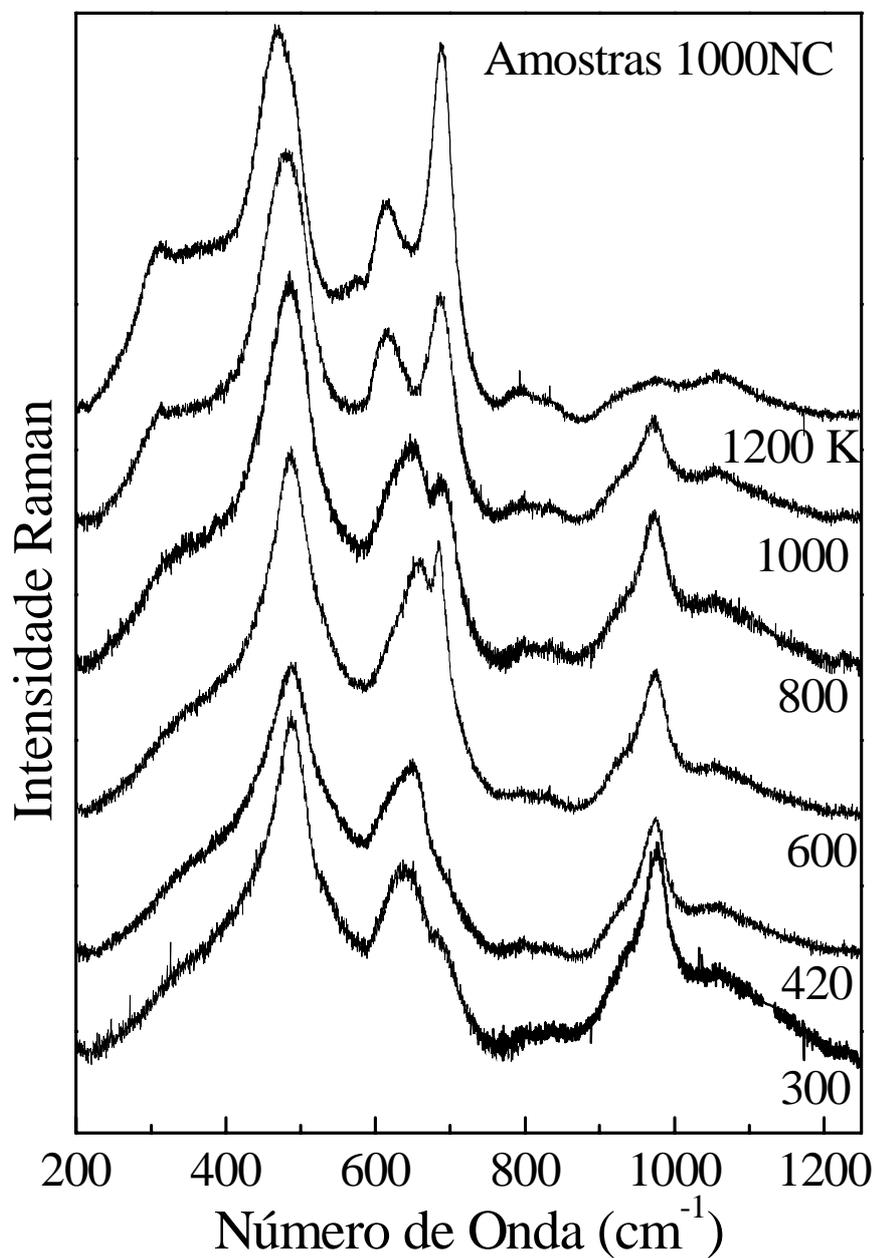


Figura 5.6 – Espectros Raman na região da fase sólida ($200 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) da amostra de nanocompósito 1000NC recozida com diferentes temperaturas [da silva et al., 2006].

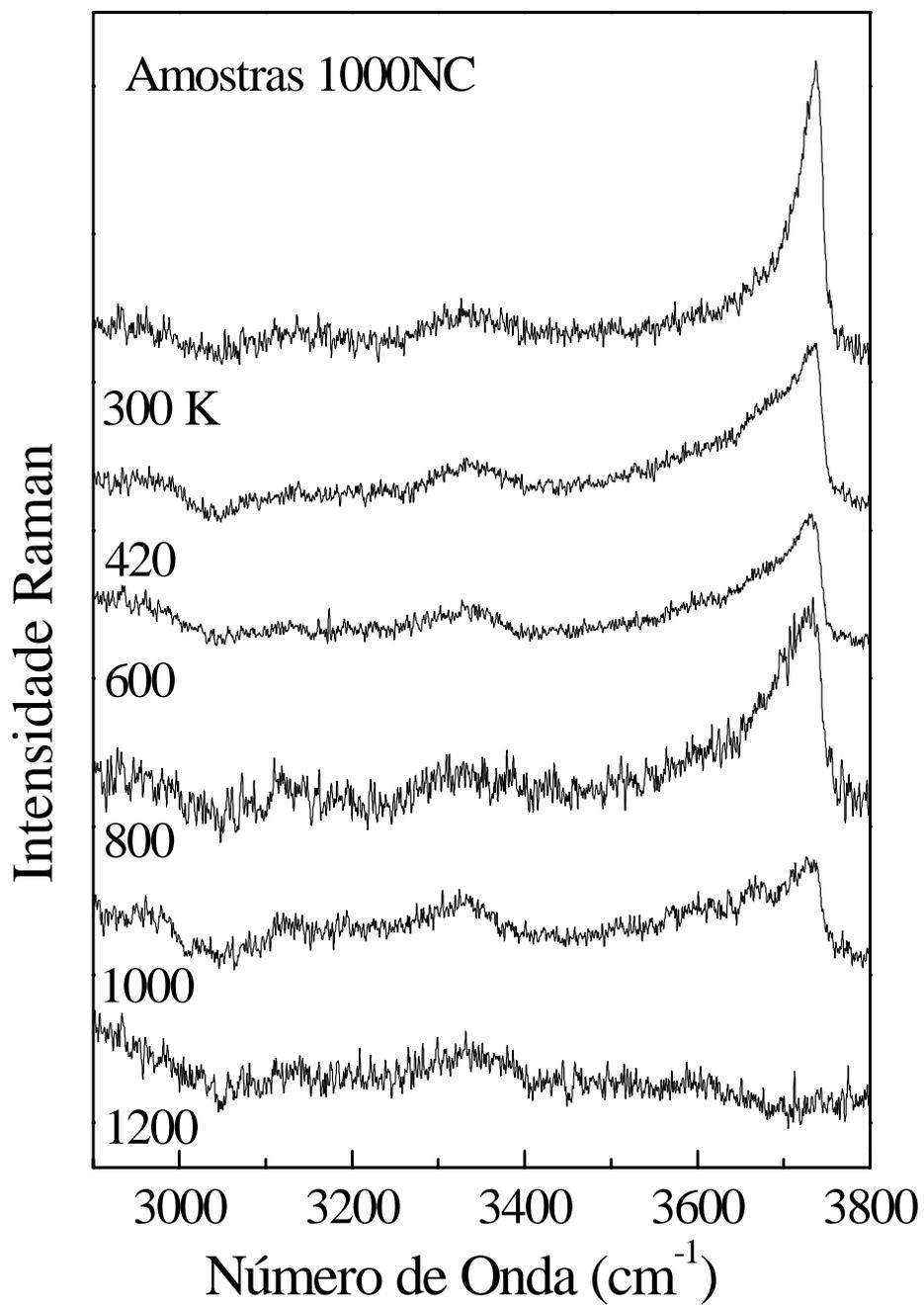


Figura 5.7 – Espectros Raman na região do OH - “stretching” ($2700 - 3800 \text{ cm}^{-1}$) da amostra de nanocompósito 1000NC recozida com diferentes temperaturas.

recozidas a 1200 K a água não foi totalmente eliminada. Denotando que, em baixas concentrações de nanopartículas, as próprias nanopartículas ajudam na retenção de água no interior dos poros.

No estudo do efeito da temperatura de recozimento nas amostras de nanocompósitos foi verificado que os espectros Raman das amostras contendo baixa concentração de nanopartículas e recozidas a baixas temperaturas são similares a aqueles verificados para as amostras de referência recozidos nas mesmas temperaturas. Contudo, quando a temperatura de recozimento aumenta (> 800 K) um pico Raman de baixa intensidade surge em torno de 690 cm^{-1} e em algumas amostras um segundo pico surge em 880 cm^{-1} (ver Figura 5.8 e Tabela 5.1). As drásticas mudanças nos espectros Raman das amostras de nanocompósitos com altas concentrações de nanopartículas e recozidos a temperaturas acima de 400 K (Figura 5.6), podem ser explicadas, levando-se em conta que diferentemente das amostras de referência onde o processo de recozimento promove a formação da rede da matriz de sílica (como indicado pelo aumento da intensidade Raman dos modos vibracionais relacionados a vibração das ligações Si-O-Si), nas amostras de nanocompósitos a intensidades Raman destas vibrações são diminuídas, ao mesmo tempo que surgem novas estruturas. Nas amostras contendo altas concentrações de FM e recozidas em temperaturas mais baixas verifica-se que a presença das nanopartículas inibi a formação das ligações Si-O-Si, prejudicando assim a formação da matriz de sílica, o que reduz a intensidade Raman destas bandas. Em complemento, quando a temperatura de recozimento é aumentada a presença das nanopartículas quebra as ligações

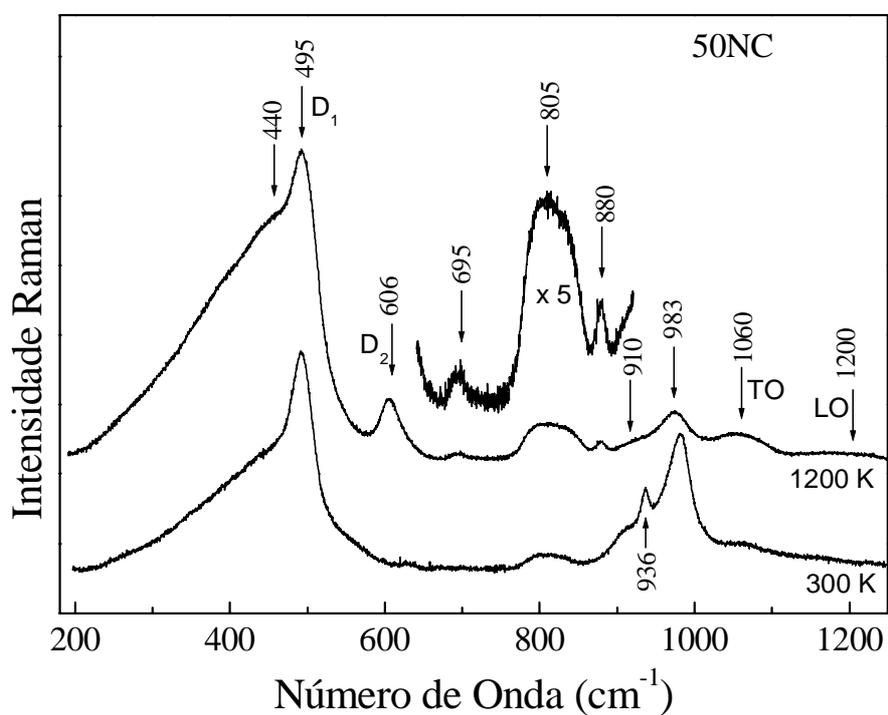


Figura 5.8 – Espectros Raman na região da fase sólida ($200 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) da amostra de nanocompósito 50NC recozida a 300 e 1200K. [Pedroza et al, 2005]

Tabela 5.1 - Frequências Raman da amostra de 50NC120. [Pedroza et al, 2005].

Frequências (cm^{-1})	Determinações
440	$\delta(\text{O-Si-O})$
495	D_1
606	D_2
695	$\nu(\text{Si-O-Fe (Co)})$
805	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$
880	$\nu(\text{Si-O-Fe (Co)})$
910 , 936 , 983	$\nu(\text{Si-OH})$
1060	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ TO
1200	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ LO

Si-O-Si e promove a formação de ligações Si-O-Fe (Co) [Scarano,1993; Szostak ,1987; Pedroza, 2005; da Silva, 2006], explicando assim o aumento de intensidade do pico em torno de 690 cm^{-1} . Este resultado é uma forte evidência da interação nanopartícula/matriz de sílica.

Uma análise qualitativa da presença das ligações Si-O-Fe (Co) nos nanocompósitos é mostrado na Figura 5.9. Nesta figura é mostrada a dependência da energia de vibração do modo A_{1g} das nanopartículas. Como pode ser observado na figura o modo A_{1g} se desloca para menores energias à medida que o volume de FM adicionado é aumentado no nanocompósito. Este efeito pode ser explicado ao se considerar que átomos de silício da matriz de vidro são incorporados na rede cristalina das nanopartículas de CoFe_2O_4 formando uma nova estrutura (ou liga). Desta forma as energias dos modos vibracionais desta liga devem depender da quantidade de Si incorporado. Quanto mais Si na estrutura maior o deslocamento observado. Como mostrado na Figura 5.9. Assim o deslocamento observado é uma evidência direta de que um número maior de ligações Si-O-Fe (Co) é formada à medida que o volume de FM adicionado é aumentado.

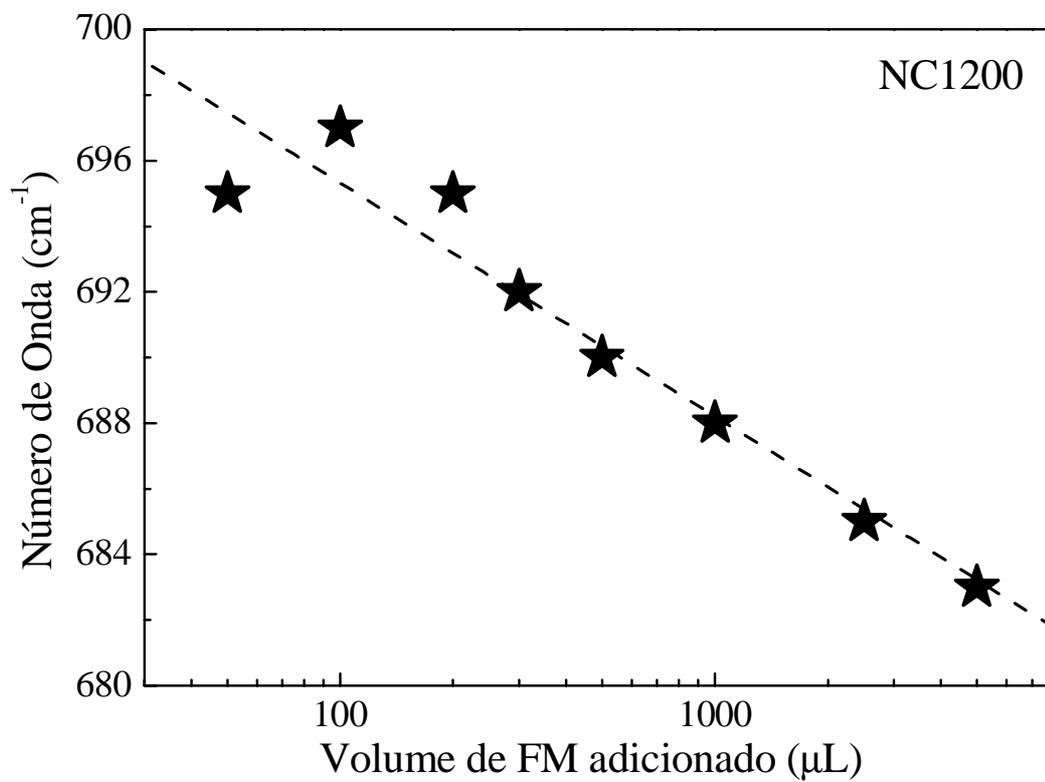


Figura 5.9 - Dependência da energia em função da quantidade de FM adicionado do pico Raman localizado em torno de 690 cm^{-1} (modo A_{1g}) [da Silva et al., 2006].

Capítulo 6

6.1 - Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho a Espectroscopia Raman foi utilizada para investigar a interação de nanopartículas de Ferrita de Cobalto com a matriz hospedeira em nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ preparados pelo método sol-gel. As amostras foram preparadas em três etapas distintas. Na primeira etapa, foi preparado um fluido magnético a base de CoFe_2O_4 , que posteriormente foi introduzido em uma matriz de sílica em diferentes frações volumétricas (segunda etapa). Na terceira etapa os nanocompósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos, obtendo assim um amplo conjunto de amostras. Amostras de sílica pura, recozidas nas mesmas temperaturas das amostras de nanocompósitos, foram usadas como referências.

No estudo da amostra de referência, verificou-se que os espectros Raman desta amostra variam muito com temperatura de recozimento. As variações nos espectros indicam que em baixas temperaturas de recozimento o excesso de água

promove formação de ligações do tipo Si-OH em detrimento das ligações Si-O-Si. O que prejudica a qualidade estrutural do vidro. Contudo, quando a temperatura de recozimento aumenta, a água é gradualmente eliminada da amostra, favorecendo a formação de ligações Si-O-Si e conseqüentemente a melhora da qualidade estrutural da matriz hospedeira.

Os dados Raman evidenciaram que as amostras de nanocompósitos preparadas com a adição de pequenos volumes de FM ($< 200 \mu\text{L}$), secas a temperatura ambiente, são quase idênticas à amostra de referência tratada na mesma temperatura. Contudo, foi verificado que as amostras preparadas com volumes de FM maiores que $200 \mu\text{L}$ são completamente diferentes das primeiras. Mostrando assim que a quantidade de nanopartículas no interior do vidro tem grande influência na qualidade estrutural da matriz hospedeira bem como na quantidade de água armazenada no seu interior. Também foi verificado que a redução da quantidade de água livre presente nas amostras de nanocompósito como função do volume de FM adicionado pode estar relacionado com a redução da porosidade da matriz.

O efeito da temperatura de recozimento nas características físicas e estruturais das amostras de nanocompósito foi também investigado. Como era de se esperar, verificou-se uma redução da quantidade de água livre e de ligações do tipo Si-OH com o aumento da temperatura, tanto nas amostras de referência quanto nas amostras dopadas. Contudo, diferentemente das amostras de referência, onde toda a água livre é eliminada com o aumento da temperatura de recozimento, as amostras dopadas com baixas concentrações de FM (menos de

200 μL) apresentaram evidência de água, mesmo nas amostras recozidas a 1200 K. Denotando que, em baixas concentrações, as próprias nanopartículas ajudam na retenção de água no interior dos poros.

Os dados Raman obtidos nas amostras de nanocompósitos recozidos a temperatura ambiente indicam que ligações Si-O-Fe (Co) só são formadas em altas concentrações de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Entretanto, se recozidas a altas temperaturas, ligações de Si-O-Fe (Co) são formadas mesmo nas amostras preparadas com baixa concentração de nanopartículas. Foi também encontrado que quantidade de ligações de Si-O-Fe (Co) aumenta com a concentração de nanopartículas na matriz hospedeira.

6.1.1 - Perspectivas de Trabalhos Futuros

- Estudar o efeito da secagem a vácuo na qualidade estrutural do nanocompósito.
- Estudo de nanocompósitos a base de outras ferritas. (γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , etc)
- Estudo de nanocompósitos preparados com vidros híbridos (orgânicos/inorgânico)
- Empregar a técnica de espectroscopia Mössbauer no estudo de nanocompósitos.

Referências

- Ahn, Y., Choi, E.J., Kim, S., Ok, H.N., “**Magnetization and Mossbauer study of cobalt ferrite particles from nanophase cobalt iron carbonate**”, *Mater. Lett.* **50**, 47 (2001)
- Airoid, C.; Farias, R. F. “**O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais**”. *Química Nova*, **23**, 496 (2000)
- Amulevicius, A., Baltrunas, A., Mazeika, D., Fannin, K., Yu. PC., Perfiliev, D., “**A study of the magnetic properties of mixed ferrite nanoparticles in ferrofluids**”, *J. Mol. Liquids*, **133**, 152 (2007)
- Bate, G., “**Magnetic recording materials since 1975**”, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 413 (1999)
- Bell R.J., Dean P, Hibbinsb. D. C., “**Localization of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride**” *J. Phys. C*, **3**, 2111 (1970)
- Bentivegna, F., Ferre, J., Nyvlt, M., Jamet, J.P., Imhoff, D., Canva, M., Brun. A., Veillet, P., Visnovsky, S., Chaput, F., Boilot, J.P., “**Magnetically textured gamma-Fe₂O₃ nanoparticles in a silica gel matrix: Structural and magnetic properties**” . *J. Appl. Phys.* **83**, 7776 (1998)
- Bersani, D., Lottici, P.P., Antonioli, G., Campani, E., Casoli, A., Violante, C., “**Pigments and binders in the wall paintings of Santa Maria della Steccata in Parma (Italy): the ultimate technique of Parmigianino**” *Journal of Raman spectroscopy*, **35**, 694 (2004)
- Brinker C.J., Scherer, G.W., “*Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*”, Academic Press, San Diego (1990)
- Bruni, S., Cariati, F., Casu, M., Lai, A., Musinu, A., Piccaluga, G., Solinas, S., “**IR and NMR studies of Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposite prepared by sol-gel method**”, *NanoStructured Materials*, **11**, 573 (1999)
- Cannas, C., Gatteschi, D., Musinu, A., Piccalunga, G., Sangregorio, C., “**Structural and magnetic properties of Fe₂O₃ nanoparticles dispersed over a silica matrix**”, *J. Phys. Chem. B* **102** 7721 (1998)
- Carey, D.M., Korenowski, G.M., "Measurement of the Raman spectrum of liquid water", *J. Phys. Chem.*, **108**, 2669 (1998)
- Chanéac, C., Tronc E. and Jolivet ,J. P. “**Magnetic iron oxide–silica**

nanocomposites. Synthesis and characterization", *J. Mater. Chem.* **6** (1996)

Cullity B.D. **"Introductions to magnetic materials"**. Addison Wesley Publishing Company, (1972)

da Silva, S.W., Pedroza R.C., Sartoratto, P.P.C., Rezende, D.R., da Silva Neto A.V., Soler, M.A.G., Morais, P.C., **"Raman spectroscopy of cobalt ferrite nanocomposite in silica matrix prepared by sol-gel method"** *J. of Non-Cryst. Solids* **352**, 1602 (2006)

de Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S., de Oliveria, M.T., **"Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides"**, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 873 (1997)

Degiorgi, L., Blattermorke, I, Wachter, P., **"Magnetite - phonon modes and the Verwey transition"**, *Phy. Rev. B* **35**, 5421 (1987)

Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza, A.G., Saito, R., **"Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes"**, *Carbon* **40**, 2043 (2002)

Ennas, G., Musinu, A., Piccaluga, G., Zedda, D., Gatteschi, D., Sangregorio, C., Stanger, J.L., Concas G., Spano G., **"Characterization of Iron Oxide Nanoparticles in an Fe₂O₃-SiO₂ Composite Prepared by a Sol-Gel Method"**, *Chem. Mater.*, **10**, 495, (1998)

Esteves, A.C.C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. **Nanocompositos de matriz polimérica: estratégias de síntese de matérias híbridos.** *Química Nova*, **27**, 798 (2004)

Fabris, J. D., COEY, J. M. D., **"Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais"**. Tópicos Em Ciência do Solo, Viçosa - MG, II, 47 (2002.)

Fairweather, A., Roberts, F.F., Welch, A.J.E., **"Ferrites"**, *Reports on Progress in Physics* **15**, 142 (1952)

Galeener, F. L. and Mikkelsen J. C., **"Vibrational dynamics in O¹⁸-substituted vitreous SiO₂"** *Phys. Rev. B* **10** 5527 (1981)

Galeener, F. L., **"Band limits and the vibrational-spectra of tetrahedral glasses"** *Phys. Rev. B*, **19**, 4292 (1979)

García Cerda, L.A. and Montemayor S. M., **"Synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles embedded in a silica matrix by the citrate precursor technique"**, *J. Mag. Mag Mat.*, **294**, 43 (2005)

- Gardner, D.J., Graves, P. R., (Editors), **“Practical Raman Spectroscopy”** Springer-Verlag, Berlin (1989)
- Gasparov, L.V., Tanner, D.B., Romero, D.B., Berger, H., Margaritondo G., Forro, L., **“Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite**, *Phys. Rev. B*, **62** 7939 (2000)
- Graves, P.R., Johnston, C., Campaniello, J. J., **“Raman scattering in spinel structure ferrites”**, *Mater. Res. Bull.* **23** 1651 (1988)
- Gupta, R., Sood, A. K., Metakaf, P., Honig, J. M., **“Raman study of stoichiometric and Zn doped Fe₂O₃”**, *Phys. Rev. B*, **65**, 104430 (2002)
- Huang, X., Chen, Z., **Preparation of CoFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites by sol-gel method**, *J. Cryst. Growth*, **271**, 287 (2004).
- Jitianu A., Crisan M., Meghea, A., Rau, I., Zaharescu M., **“Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the Fe₂O₃-SiO₂ system, obtained by sol-gel method”**, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1401 (2002)
- Jun H. K., Ja Ho Koo, Lee T. J.,† Si Ok Ryu,† Chang K. Yi,‡ Chong K. R., and Kim J. C., **“A Study of Zn-Ti-Based H₂S Removal Sorbents Promoted with Cobalt and Nickel Oxides”**, *Energy Fuels*, **18**, 41 (2004)
- Kreisel J., Lucazeau, G., Vicent, H., **“Raman spectra and vibrational analysis of BaFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrite”**, *J. Solids State Chem.* **137**, 127 (1998)
- Leadbetter, A. J., Wright, A.C , Wright, **“Diffraction studies of glass structure IV. The structure of vitreous BeF₂ by X-ray and neutron diffraction”** ,*J. Non-Cryst. Solids*,**7**, 156 (1972a)
- Leadbetter, A. J.,Wright, A.C., **“Diffraction studies of glass structure : II. The structure of vitreous germania”**, *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 37 (1972b)
- Lee, J.G., Park, J.Y., Oh, Y.J., Kim, C.S., **“Magnetic properties of CoFe₂O₄ thin films prepared by a sol-gel method”**, *J. Appl. Phys.* **84**, 2801 (1998)
- Liu, C., Zou, B.S., Rondinone, A.J., Zhang, A.J., **“Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings”**, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6263 (2000)
- Marcelo Knobel e Geraldo F. Goya, **“Ferramentas Magnéticas na Escala**

do Átomo", *Scientific American (Brasil)*, **31**, 2004.

Morais, P.C., da Silva, S.W., Soler, M.A.G., Buske, N. ,**"Raman spectroscopy in magnetic fluids"**, *Biomol. Eng.* **17**, 41 (2001a)

Morais P.C., V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P. Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, E.C.D. Lima, **"Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids"** , *J. Magn. Mater.* **225**, 37 (2001b)

Mozzi R.L., Warren B.E.,**"Structure of vitreous silica"**, *J. Appl. Cryst.allography*, **2**, 164 (1969)

Music, S., **"Mössbauer effect in magnetic oxides"**. In: Vertes, A. & Homonnay, Z.(eds.) *Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides*. Budapeste, Akadémiai Kiadó. ,88-158, (1997)

Na, F.G., Lee, T.D., **"Effects of cations distributions on the magnetic and electrical properties of cabalt ferrite"**, *IEEE trans. Mag.*, **28**, 2433, (1992)

Ngo, A. T. Bonville, P.; Pileni, M.P., **"Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite"**. *J. Appl. Phy.*, **89**, 3370 (2001)

Odenbach, S., **"Ferrofluids-magnetically controlled suspensions"**, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **217**, p.171-178, (2003)

Oliveira, A. C., Fierro, J.L.G., Valentini, A., Nobre, P.S.S, Rangel, M.D.C., **"Non-toxic Fe-based catalysts for styrene synthesis - The effect of salt precursors and aluminum promoter on the catalytic properties"** *Catalysis Today* **85**, 49 (2003)

Papell, S. S., US Patent 3 215 572 (1965)

Pasquarello, A., Car, R. **"Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica"** *Phys. Rev Letter*, **80**, 5145 (1998)

Pedroza R.C., da Silva, S.W., Soler, M.A.G., Sartoratto, P.P.C., Rezende, D.R., Morais, P.C., **"Raman study of nanoparticle-template interaction in a CoFe₂O₄ /SiO₂ -based nanocomposite prepared by sol –gel method"**, *J. Magn. Mater.*, **289** 139 (2005)

Phyllips, J.C., **"Microscopic origin of anomalously narrow raman lines in network glasses"**, *J. Non-Cryst. Solids*, **63** 347 (1984)

Pillai, V., Shah, D.O., **"Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles**

- using water-in-oil microemulsions”, *J. Magn. Magn. Mater.* **163**, 243. (1996)
- Raman C.V., “**A new radiation**”, *Indian J. Phys.*, **2**, 387 (1928)
- Raman, C.V. “**The molecular scattering of light**”, *Nobel Lecture* (1930)
- Rino, J.P., Eebbsjo I, Kalia R.K., Nakano, A., Vashishta, P., “**Structure of rings in vitreous SiO₂**”, *Phys. Rev B* **47**, 3053 (1993)
- Sawtzky, G.A., van der Woude, F., Morrish, A.H., “**Cations Distribution in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe₂O₄**”, *J. Appl. Phys.* **39**, 1204 (1968)
- Scarano, D., Zecchina, A., Bordiga, S., Geobaldo, F., Spoto, G., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., “**Fourier-transform infrared and raman-spectra of pure and al-substituted, b-substituted, ti-substituted and fe-substituted silicalites - stretching-mode region**”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 4123 (1993)
- Shafi, K.V.P.M., Gedanken, A., Prozarov, R., Balogh, J., “**Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured CoFe₂O₄ particles**” *Chem. Mater.*, **10**, 3445 (1998)
- Shebanova, O.N., Lazor P., “**Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum**”, *Journal of Solid State Chemistry* **174**, 424 (2003)
- Sichu, L., John V.T., O’Connor, C., Harris, V., Carpenter, E., “**Cobalt-ferrite nanoparticles: structure, cations distributions, and magnetic properties**” *J. Appl. Phys.*, **87**, 6223 (2000)
- Smekal A, *Naturwissenschaften*, **11**, 873 (1923)
- Spiro, T.G., Strekas, T.C., “**Resonance Raman spectra of heme proteins. Effects of oxidation and spin state**”, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 338 (1974)
- Stolen, R.H., “**Raman scattering and infrared absorption from low lying modes in vitreous SiO₂, GeO₂, and B₂O₃**”, *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 83 (1970)
- Sugimoto, M., “**Use of blended precursors of poly(vinylsilane) in polycarbosilane for silicon carbide fiber synthesis with radiation curing**”, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 269 (1999)
- Szostak, R., Nair, V., Thomas, T.L., “**Incorporation and stability of iron in**

molecular-sieve structures - ferrisilicate analogs of zeolite zsm-5", *Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**, 487 (1987)

Thibeau, R.J., Brown, C.W., Heidersbach, R.H., **"Raman spectra of possible corrosion products of iron"**, *Appl. Spectrosc.* **32**, 532 (1978)

Verble, J.L., **"Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite"**, *Phys. Rev. B.* **9**, 5236 (1974)

White, W.B., DeAngelis, B.A., **"Interpretation of the vibrational spectra of spinels"**, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 985 (1967)

Wright, A C , A C Hannon, D I Grimley, R N Sinclair, F L Galeener, S R Elliott, et al (1), **"Neutron scattering studies of the structure and dynamics of vitreous B₂O₃"**, *Ceramic Bulletin* **65** 1372 (1986)

Xue, J. M., Zhou, Z.H., Wang, J., **"Synthesis of nanocrystalline gamma-Fe₂O₃ in silica matrix by mechanical crystallization from precursor at room temperature"** *Mater. Chem. Phys.* **75**, 81 (2002)

Yeong, K.II., Don, K., Choong, L.S., **"Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method"**, *Physica B*, **337**, 42 (2003)

Yu, T., Shen, Z. X., Shi, Y., Ding, J., **"Cation migration and magnetic ordering in spinel CoFe₂O₄ powder: micro-Raman scattering study"** *J. Phys.: Condens. Matter* **14** L613-L618 (2002)

Zachariasen, W. H., **"The atomic arrangement in glass"**, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932)

Zarzycki, J., Prassas, M., Phalippou, J., **"Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels"**. *J. Mat. Sc.*, **17**, 3371 (1982)

Zhi-Mei Li, Ning Zhang and Feng-Ting Li , **"Studies of the adsorption state of activated carbon by surface-enhanced Raman scattering"**, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2870 (2006)

Zhou, Z.H., Xue, J.M., Wang, J., Yu, T., Shen, Z.X., J. **"NiFe₂O₄ nanoparticles formed in situ in silica matrix by mechanical activation"**, *J. Appl. Phys.*, **91** 6015 (2002)



Raman study of nanoparticle-template interaction in a $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -based nanocomposite prepared by sol–gel method

R.C. Pedroza^a, S.W. da Silva^{a,*}, M.A.G. Soler^a, P.P.C. Sartoratto^b,
D.R. Rezende^b, P.C. Morais^a

^a*Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Universidade de Brasília, C.P. 04455, 70919-970 Brasília-DF, Brazil*

^b*Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 74001-970 Goiânia-GO, Brazil*

Available online 26 November 2004

Abstract

Cobalt-ferrite nanocomposites consisting of magnetic nanoparticles dispersed in silica matrix were prepared by a sol–gel technique. Samples with different nanoparticle concentration, dried at room temperature and at 900 °C were investigated using Raman spectroscopy. Composite samples dried at room temperature show a competition among Si–O–Si and Si–OH bonds. Concentrated composite samples, dried at room temperature, present strong interaction between CoFe_2O_4 nanoparticles and the silica matrix. However, for samples dried at 900 °C, these interactions occur in the low nanoparticles concentration.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.66.Sq; 75.50.Mn; 63.22.+m

Keywords: Nanocomposites; Cobalt-ferrite; Silica matrix; Raman spectroscopy

1. Introduction

Nanocomposites are material systems containing one or more nanocrystalline functional components dispersed in a polymer, glass, or ceramic template [1–3]. These systems exhibit many unique functional properties with valuable technological applications. Among them, transparent magnetic nanocomposites show great promise for applications in magneto-optical recording media, displays and devices such as wave-guides, isolators, modulators and switches [4,5]. The magnetic behavior and the optical properties of magnetic nano-

composites are strongly affected by the characteristics of both the embedded magnetic nanophase and the template. In addition, all the properties of these materials are influenced by the interaction between the nanophased material and the template. Nanocomposites containing maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles dispersed in silica have been synthesized by mechanical activation [6] or by heating a mixture of iron nitrate and silicon alkoxide between 700 and 900 °C [7]. Following these routes however, it has been difficult to obtain a single magnetic phase, narrow-sized nanoparticles uniformly dispersed in the template. Nevertheless, the alternative route to prepare nanocomposites, starting with previously synthesized nanoparticles dispersed in aqueous medium, and later on added to the template, is still little explored [3].

*Corresponding author. Tel.: +55 61 307 2900;
fax: +55 61 307 2363.

E-mail address: swsilva@unb.br (S.W. da Silva).

Raman spectroscopy has been recently proved to be an excellent tool in the investigation of the interaction among the dispersed nanoparticles and the surrounding media [8]. In this study, micro-Raman spectroscopy was used to investigate the interaction between the dispersed nanoparticle and the silica matrix in a $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanocomposite. Measurements were performed as a function of the nanoparticles concentration for two temperatures.

2. Experimental

The nanocomposite samples were prepared using a two-step procedure. In the first step, the previously synthesized aqueous-based CoFe_2O_4 magnetic fluid (MF) sample was dispersed in tetraethoxylane/hetanol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ sol-gel system, in the 1:4:10:0.005 ratios. The sol-gel mixture precursory contained 10 mL tetraethoxysilane (TEOS), 10 mL ethanol, 10 mL water, and 50 μL of 0.25 mol/L perchloric acid. This sol-gel mixture precursory was stirred for 30 min before mixing with 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, and 1000 μL of aqueous-based CoFe_2O_4 MF. After the addition of the MF sample the mixture was stirred for extra 30 min. In the second step of the composite preparation, the mixtures were dried at room temperature and at 900 °C. Pure silica-based templates, obtained by the same preparation procedure, were used as references.

The water-based CoFe_2O_4 magnetic fluid samples were obtained by chemical co-precipitation of Co(II) and Fe(III) ions in alkaline medium, following the standard process described in the literature [9]. Passivation of the nanoparticle surface was performed before peptization in low-pH water solution. The Raman system used to perform the measurements was a commercial triple spectrometer (Jobin-Yvon Model T64000) equipped with a CCD detector. The 514 nm line from an Argon ion laser was used to illuminate the samples. Raman measurements were performed at room-temperature.

3. Results and discussion

The non-polarized Raman spectra of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -based nanocomposites (50 μL sample), dried at room temperature and at 900 °C are shown in Fig. 1. The frequency values and the assignments of the Raman bands observed in the sample dried at 900 °C are listed in Table 1. Raman features peaking at 440, 805, 1065 and 1200 cm^{-1} are related to the silica matrix network. The two bands observed at 495 and 606 cm^{-1} , named D_1 and D_2 , are related to defects. The vibrations of these two bands involve pure oxygen motion [10]. The bands observed in the range of 900–1000 cm^{-1} are assigned to

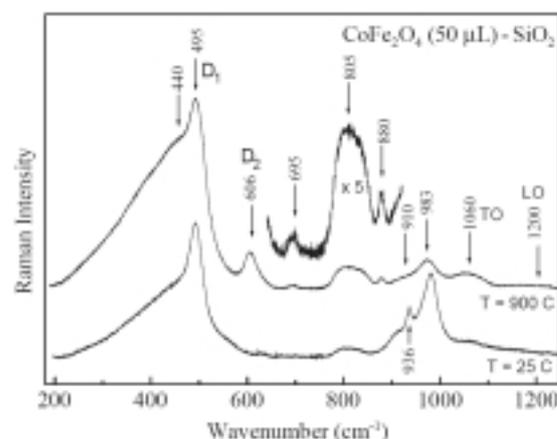


Fig. 1. Raman spectra of the nanocomposite dried at room temperature and at 900 °C. Samples prepared using 50 μL of the MF sample.

Table 1

Assignments of the Raman frequencies of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanocomposite prepared at 900 °C using 50 μL of the MF sample

Frequencies (cm^{-1})	Assignment
440	$\delta(\text{O-Si-O})$
495	D_1
606	D_2
695	$\nu(\text{Si-O-Fe (Co)})$
805	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$
880	$\nu(\text{Si-O-Fe (Co)})$
910	
936	$\nu(\text{Si-OH})$
983	
1060	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ TO
1200	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ LO

OH impurity content. The two additional bands at 695 and 880 cm^{-1} are characteristic of the Si-O-Fe bonds, as observed for Fe-substituted silicalite in ZSM5 zeolites [11] or ferrisilicates with the sodalite structure [12]. As the nanocomposite investigated here contains cobalt-ferrite nanoparticles, Si-O-Co bonds may also be present. Note that these modes are not observed in the spectrum of the sample dried at room temperature.

Fig. 2 shows the Raman spectra of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanocomposite, dried at 900 °C, using 50, 500, and 1000 μL of the MF sample. The inset shows the Raman spectra of samples of pure silica dried at room temperature and at 900 °C. The reference sample dried at 900 °C presents a typical spectrum of the vitreous SiO_2 [10]. However, the sample dried at 25 °C presents a quite different spectrum. The intensities of the bands related to silica network matrix are much weaker than

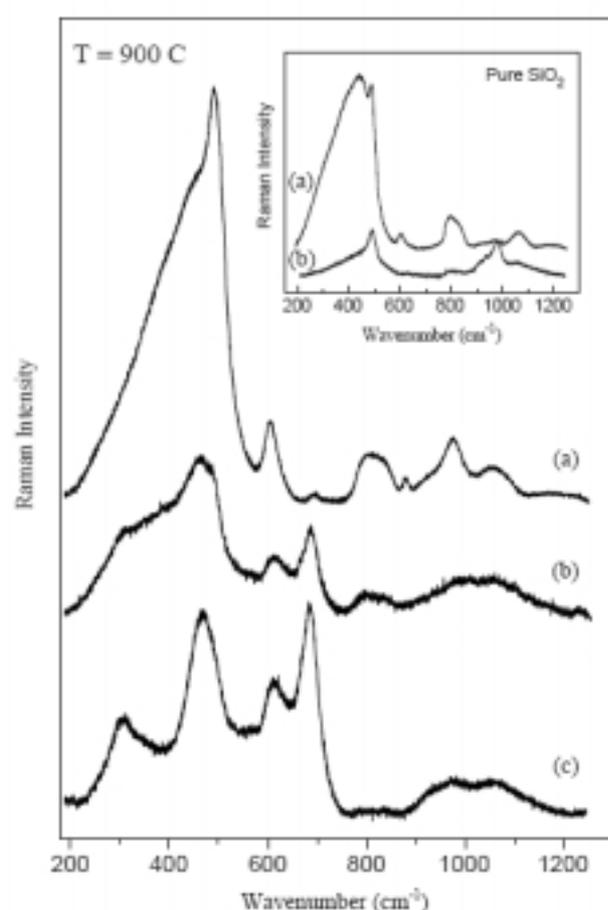


Fig. 2. Raman spectra of the nanocomposite samples dried at 900 °C. Samples with (a) 50 μL , (b) 500 μL and (c) 1000 μL of the MF. The inset shows the Raman spectra of the pure silica matrix dried at 900 °C (a) and room temperature (b).

the intensity revealed by the annealed sample. On the other hand, the relative intensities of the Si–OH bands are more intense in the sample dried at room temperature. This effect is due to the excess of water that promotes a competition among the formation of the Si–OH and Si–O–Si bonds. Under heating, the water is partially eliminated reducing the number of Si–OH bonds. It was also observed (see Fig. 2) that the 695 cm^{-1} band intensity increases as the nanoparticle concentration increases, while its position is upshifted by 10 cm^{-1} in comparison to pure CoFe_2O_4 nanoparticle (used as reference). This upshift is due to the binding of the Si atoms of the silica matrix with the nanoparticle surface. In addition, for the highest nanoparticle concentration samples, the Raman signal due to the CoFe_2O_4 nanoparticle dominates over the signal from the silica matrix network. This probably happens due to the break of the Si–O–Si bonds of the silica matrix

network at the expense of the Si–O–Fe(Co) bond formation. Finally, the bands related to the $\nu_{\text{as}}(\text{Si–O–Si})$ and $\nu(\text{Si–OH})$ modes remain in the spectra even for higher nanoparticle concentrations.

4. Conclusion

The $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{–SiO}_2$ nanocomposites prepared via the sol–gel technique were investigated by Raman spectroscopy. Raman data indicate that Si–O–Fe(Co) bonds were formed via the interaction between the silica matrix and the CoFe_2O_4 nanoparticle. In the sample dried at room temperature such bonds only happened at higher nanoparticle concentrations. However, in the samples dried at 900 °C these bonds occur even for very low nanoparticle concentrations. It was also verified that in the samples dried at room temperature there is a competition among Si–O–Si and Si–OH bonds.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies FINEP/CTPETRO, CAPES, FINATEC, and CNPq.

References

- [1] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, G.A. Weinstein, M.P. Ohoro, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russel, D.R. Huffman, *Science* 257 (1992) 219.
- [2] S. Chakrabarti, D. Das, D. Ganguli, S. Chaudhuri, *Thin Solid Films* 441 (2003) 228.
- [3] C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1905.
- [4] M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 269.
- [5] G. Bate, *J. Magn. Magn. Mater.* 100 (1999) 413.
- [6] J.M. Xue, Z.H. Zhou, J. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 81.
- [7] C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccalunga, C. Sangregorio, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7721.
- [8] P.C. Morais, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, N. Buske, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2894.
- [9] P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P. Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, E.C.D. Lima, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001) 37.
- [10] J.C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 347.
- [11] D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 4123.
- [12] R. Szostak, V. Nair, T.L. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987) 487.



Raman spectroscopy of cobalt ferrite nanocomposite in silica matrix prepared by sol–gel method

S.W. da Silva ^{a,*}, R.C. Pedroza ^a, P.P.C. Sartoratto ^b, D.R. Rezende ^b, A.V. da Silva Neto ^b,
M.A.G. Soler ^a, P.C. Morais ^a

^a Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, CP 04455, 70919-970 Brasília-DF, Brazil

^b Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 74001-970 Goiânia-GO, Brazil

Available online 3 April 2006

Abstract

The synthesis and the optical characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanocomposites is reported in this study. The interaction of the nanoparticles with the host matrix in the nanocomposites prepared by sol–gel was investigated using Raman spectroscopy. Samples with different nanoparticle concentrations as well as pure silica samples (used as references) have been investigated as a function of different thermal treatments. Our findings show that the investigated composite samples reveal a competition among Si–O–Si and Si–OH bonds. The Raman data indicated that the CoFe_2O_4 nanoparticles interact with both the silica or silanol groups in the cavities in which they are formed.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.66.Sq; 75.50.Mn; 63.22.+m

Keywords: Nanocrystals; Raman scattering; Optical spectroscopy; Nanocomposites; Nanoparticles; Raman spectroscopy; Silica; Sol–gels (xerogels); Water in glass

1. Introduction

Nanocomposite preparation techniques experienced a rapid development in the last years, for such materials support a wide variety of applications as compared to those prepared via conventional methods. The final properties of a nanoparticle-based composite are strongly dependent upon the final material morphology, which depends on the nanoparticle size, size dispersion and distribution of the nanosized phase throughout the hosting matrix. Nanocrystalline particles are unique once the high surface-to-volume ratio leads to physical and chemical properties different from their polycrystalline counterparts. In addition, nanocomposite materials prepared by sol–gel chemistry present high surface area due to its enhanced porosity, being attractive for applications such as insula-

tors, ceramic precursors, and catalyst supports [1–4]. The magnetic behavior and the optical properties of magnetic nanocomposites are strongly affected by the characteristics of both the embedded magnetic nanophase and the template. Nanocomposites containing maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles dispersed in silica templates have been synthesized by mechanical activation [5] or by heating a mixture of iron nitrate and silicon alkoxide between 700 and 900 °C [6]. Following these routes, however, it has been difficult to obtain a single magnetic phase, narrow-sized nanoparticle distribution, and uniform dispersion in the hosting template. In contrast, the alternative nanocomposite preparation route starting with previously synthesized nanoparticles dispersed in aqueous medium and latter on added to the template in a more controllable way is still barely explored [2,7].

In this study, we describe the preparation and the optical characterization of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanocomposites. The sol–gel nanocomposite synthesis used the aqueous-based

* Corresponding author. Tel.: +55 61 3307 2900; fax: +55 61 3307 2363.
E-mail address: swsilva@unb.br (S.W. da Silva).

magnetic fluid (MF) to introduce the CoFe_2O_4 nanoparticles into the hosting template whereas micro-Raman spectroscopy was used to investigate the interaction between the dispersed nanosized magnetic phase and the silica template. Raman measurements and porosity analysis were performed as a function of both the nanoparticle concentration and the annealing temperature, the later performed in the range of 300–1200 K.

2. Experimental

The nanocomposite samples were prepared using a two-step procedure. In the first step the previously synthesized aqueous CoFe_2O_4 -based MF sample was dispersed in the tetraethoxysilane/ethanol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ sol-gel system (1:4:12:0.005 molar ratio). Stable aqueous CoFe_2O_4 -based MF samples were obtained by chemical co-precipitation of Co(II) and Fe(III) ions in alkaline medium, following peptization in 0.5 mol/L perchloric acid, as described in the literature [8]. The sol-gel mixture precursory contained 10 mL tetraethoxysilane (TEOS), 10 mL ethanol, 10 mL water, and 50 μL of 0.25 mol/L perchloric acid. The mixture precursory was stirred for 30 min. before mixing with 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2500 and 5000 μL of the aqueous CoFe_2O_4 -based MF. The resulting nanocomposites (NC) were labeled VNC, from 10NC through 5000NC, according to the MF volume (V) used in the sample preparation. In the second step the CoFe_2O_4 - SiO_2 nanocomposite samples (10–5000NC) were submitted to different thermal treatments, using annealing temperatures in the range of 300–1200 K. The final annealed nanocomposite samples were labeled VNCT, according to the annealing temperature (T) they were submitted to. From our sample labeling 10NC300 refers to the nanocomposite sample prepared using 10 μL of the MF sample following thermal annealing at 300 K. Samples of pure silica, obtained using the same preparation procedure and submitted to the same thermal treatments, were used as references. The pure silica samples were labeled PS300 through PS1200, according to the annealing temperature (T) used in the sample preparation. Room-temperature micro-Raman measurements, in the 200–4000 cm^{-1} range, were performed using a commercial triple spectrometer (Jobin Yvon-T64000) equipped with a CCD detector. The 514 nm line from an Argon-ion laser was used to illuminate the samples. Surface area (BET) measurements were realized by nitrogen adsorption using a commercial Micromeritics system (ASAP 2010). The average pore size and cumulative pore volume were both obtained from the adsorptions isotherms using the BJH method.

3. Results

The non-polarized Raman spectra of PS300 and PS1200 samples (reference samples) are shown in Fig. 1. The PS1200 sample presented the typical Raman spectrum of vitreous SiO_2 [9]. Raman features peaking at 440, 805,

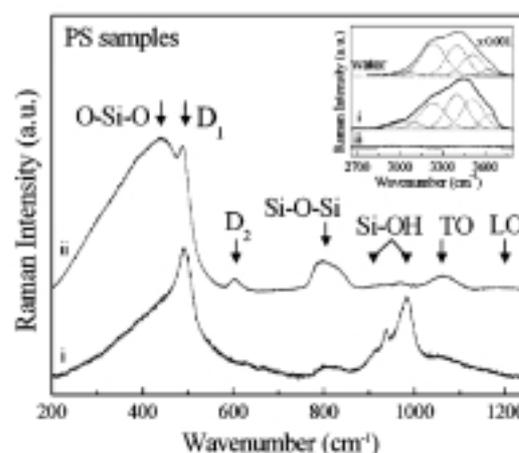


Fig. 1. Room-temperature Raman spectra of PS300 (i) and PS1200 (ii) in the 200–1200 cm^{-1} range. The inset shows the room-temperature Raman spectra of PS300 sample (i) and PS1200 sample (ii), recorded in the OH stretching region. For comparison, the room-temperature Raman spectrum of pure water (intensity reduced by a factor of 1000) is also shown in the inset. Dashed lines represent the best numerical fit using Gaussian-shaped domes.

1065 and 1200 cm^{-1} are related to the silica matrix network. The two bands observed at 495 and 606 cm^{-1} , named D_1 and D_2 , are related to defects. The vibrations of these two bands involve pure oxygen motion [9]. The bands observed in the 900–1000 cm^{-1} range are assigned to OH impurity content. The inset of the Fig. 1 shows the Raman spectra of PS300 and PS1200 samples in the region of the OH stretching modes. For comparison, the Raman spectrum of the liquid water, fitted by five gaussian distributions, is also displayed in the inset of Fig. 1.

Fig. 2(a) shows the Raman spectra of the 5000NC300, 2500NC300, 1000NC300, 500NC300, 200NC300 and 50NC300 nanocomposite samples (from bottom to top), in the 250–1250 cm^{-1} range. Fig. 2(b) shows the Raman

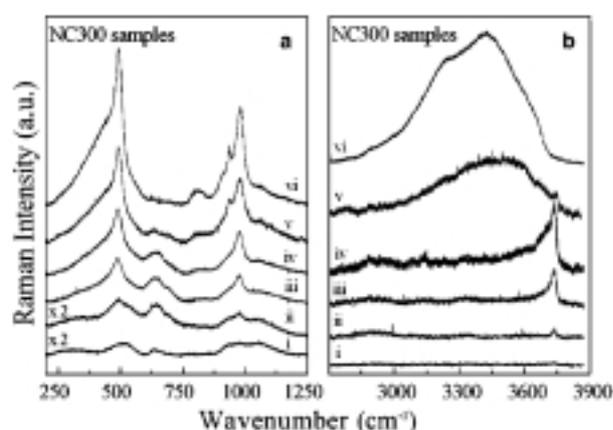


Fig. 2. (a) Room-temperature Raman spectra of the 5000NC300 (i), 2500NC300 (ii), 1000NC300 (iii), 500NC300 (iv), 200NC300 (v), and 50NC300 (vi) samples. (b) Room-temperature Raman spectra of the same nanocomposite samples recorded in the OH stretching region.

spectra of the same nanocomposite samples, but in the 2700–3900 cm^{-1} range (OH stretching region). The Raman spectrum of the nanocomposite sample prepared by adding small MF volume (less than 200 μL) is almost identical to the Raman spectrum recorded using the PS sample. However, for nanocomposite samples prepared using more than 200 μL of MF a new Raman band appears around 650 cm^{-1} . The Raman spectra of the 2500NC300 and 5000NC300 nanocomposite samples are quite different from the nanocomposite samples prepared with lower MF volumes, mainly in the lower energy region (see Fig. 2(a)). In the 2700–3900 cm^{-1} range (see Fig. 2(b)) the Raman spectrum of the 50NC300 sample is similar to the Raman spectrum of the PS300 sample (see inset of Fig. 1). However, when the added MF volume reaches 500 μL (500NC300 sample) a significant change in the Raman spectrum occurs. It is observed two structures; a wide band and a Raman peak located around 3740 cm^{-1} . A more significant change in the OH stretching band occurs with the nanocomposite samples prepared adding higher MF volumes (1000NC300, 2500NC300, and 5000NC300 samples). For instance, the intensity of the 3740 cm^{-1} Raman peak decreases as the added MF volume increases.

The effect of the annealing temperature upon the Raman spectra of the samples was also investigated. Fig. 3 shows representative room-temperature Raman data obtained from the 1000NC300, 1000NC420, 1000NC600, 1000NC800, 1000NC1000, and 1000NC1200 samples, in the 200–1200 cm^{-1} region. On the other hand, Fig. 4 shows the behavior of the Raman band peaking around 690 cm^{-1} , characteristic of the CoFe_2O_4 nanoparticle inside the nanocomposite sample annealed at 1200 K. Data presented in Fig. 4, namely the influence of the added MF volume upon the Raman feature peaking around 690 cm^{-1} , correspond to the 50NC1200, 100NC1200, 200NC1200, 300NC1200, 500NC1200, 1000NC1200, 2500NC1200, and 5000NC1200 samples.

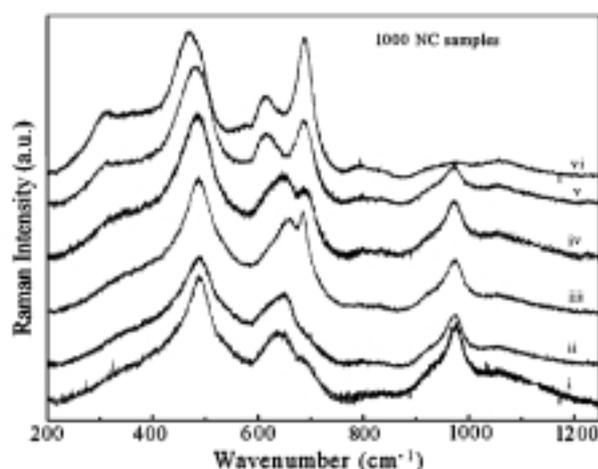


Fig. 3. Room-temperature Raman spectra of the 1000NC300 (i), 1000NC420 (ii), 1000NC600 (iii), 1000NC800 (iv), 1000NC1000 (v), and 1000NC1200 (vi) samples, in the 200–1200 cm^{-1} region.

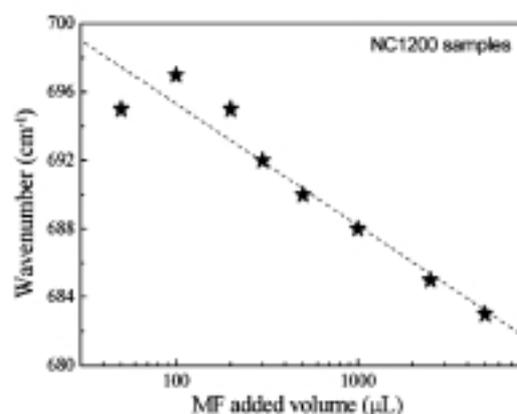


Fig. 4. Magnetic fluid added volume (V) dependence of the Raman feature located around 690 cm^{-1} for CoFe_2O_4 - SiO_2 nanocomposite samples annealed at 1200 K. The dashed line is only guide to the eye.

Porosity measurements were performed on PS600, 500NC600, and 5000NC600 samples. The obtained surface area (pore volume) values were 602 m^2/g (0.043 cm^3/g) for the PS600 sample, 109 m^2/g (0.025 cm^3/g) for the 500NC600 nanocomposite, and 67 m^2/g (0.019 cm^3/g) for the 5000NC600 composite. Our findings show that there is a decrease in the surface area values as the added MF volume increases, indicating that the template porosity reduces as the nanoparticles concentration in the nanocomposite sample increases.

4. Discussion

As far as the Raman features are concerned the spectra displayed in Fig. 1 show that the PS300 sample is quite different from the PS1200 sample. The intensities of the Raman bands related to silica network matrix of the sample dried at room temperature (PS300) are much weaker than the intensities of the Raman bands revealed by the sample annealed at a higher temperature (PS1200). It is also observed that as the annealing temperature increases the intensity of Si-OH related bands decreases, whereas the intensity of the Raman bands related to the silica matrix network increases. These findings indicate that at lower annealing temperatures the excess of water promotes the Si-OH formation. However, as the annealing temperature increases water is gradually eliminated from the sample and Si-O-Si bonds set in while Si-OH bonds reduce. This assumption is confirmed by the Raman data displayed in the inset of Fig. 1. Usually, the Raman spectrum of pure liquid water is analyzed within the framework of a tetrahedral bonded structure, formed from hydrogen bonds [10,11]. Within this model the OH stretching modes are described by five Gaussian-like distributions (see the Raman components in the inset of Fig. 1). The two Raman components at the higher end frequency of the spectra represent non-hydrogen bonded modes (ν^s and ν^b). On the other hand, the three Raman components at lower frequencies represent hydrogen bonded modes (ν_1^d , ν_2^d and ν_3^d). A

careful comparison between the room-temperature Raman spectra of both the PS300 sample and liquid water reveals that the intensity ratio of the hydrogen bonded to the non-hydrogen bonded is smaller in the PS300 sample than in pure water.

The analysis of the Raman data of the PS samples as a function of the annealing temperature show that the area under the OH stretching Raman features, as well as the area ratio of the hydrogen bonded to the non-hydrogen bonded decreases linearly as the annealing temperature increases. This finding is consistent with the decrease of both the amount of free water and the hydrogen bonding in the PS samples as the annealing temperature increases. The Raman spectrum of the PS1200 sample presents no Raman features in the OH stretching region, supporting the assumption of water elimination as a result of the annealing process.

A gradual reduction of the amount of water retained in the nanocomposite samples is also observed as a result of the presence of the nanoparticles dispersed in the hosting template, even for the composite samples dried at room temperature. Such effect is observed in the Raman data displayed in Fig. 2 showing that the nanoparticle concentration plays an important role in the amount of water retained in the composite samples and in the structural quality of the silica network. This effect is almost negligible in the samples more faintly doped (less than 200 μL of added MF), but becomes important for nanocomposite samples prepared with MF volumes in the range of 200–5000 μL , as indicated by the Raman feature peaking around 650 cm^{-1} . Besides, the gradual reduction of the Raman feature intensity related to the template shows that the presence of nanoparticles breaks down the short range order characteristic of glasses and reduces the amount of water in the silica matrix network. This reduction is confirmed by the reduction of the Raman feature intensity observed in the OH stretching region, as shown in Fig. 2(b). The decrease of the free water amount in the nanocomposite samples as a function of the added MF volume may be related to the reduction of the template porosity. This reduction may be due to at least two factors: (a) the effect of amount of acid and water incorporated in the sol-gel mixture as a function of added MF volume, resulting in a higher acid content in the mixture and therefore in a less porous (gel-like) glass template and (b) the presence of nanoparticles in the sol-gel mixture thus inhibiting pore formation within the glass matrix. Therefore, nanocomposite samples with higher nanoparticles concentration present reduced porosity. Furthermore, the presence of higher amount of nanoparticles in the composite sample may also block the presence of water in the pore glass.

In spite of the effect of the nanoparticles in reducing the amount of water in the samples dried at 300 K a unique effect occurs in the nanocomposite samples annealed at temperatures above room temperature. Differently from what occur in the PS samples, where all the water was

eliminated at 1200 K, the samples doped with 200 μL of MF or less and annealed at 1200 K (50NC1200, 100NC1200, and 200NC1200) presented evidences of water. This fact means that, at low nanoparticle concentrations, the nanoparticles help to retain water inside the pores.

In the study of the effect of the annealing temperature upon the synthesized nanocomposite samples it was verified that the Raman spectra for samples containing low nanoparticle concentration and annealed at low temperature are similar to those recorded from the reference samples annealed at the same temperature. However, when the annealing temperature increases (>800 K) a low-intensity Raman peak around 690 cm^{-1} appears. Drastic changes occur in the Raman spectra of the nanocomposite samples for higher nanoparticle concentrations and annealing temperatures above 400 K. These changes are shown in Fig. 3 through the Raman spectra of the 1000NC300–1000NC1200 series. Differently from the reference samples, where the annealing process improves the silica matrix network formation, as indicated by the increase of the intensity of the Raman features, in the nanocomposite samples the annealing process decreases the intensity of the Raman bands related to the silica matrix network (low frequency region) while new Raman structures arises. In the nanocomposite samples containing high concentration of nanoparticles and annealed at lower temperatures the nanoparticles inhibits the Si–O–Si bond formation, harming the structure of the silica matrix network, thus reducing the intensity of silica matrix characteristic Raman bands. Further, when the annealing temperature increases the presence of the nanoparticles breaks Si–O–Si bonds in the silica matrix network and promotes the formation of Si–O–Fe (Co) bonds [12–14], thus explaining the increase of the intensity of the peak around 690 cm^{-1} . This finding evidences the key role played by the nanoparticle/silica matrix network interaction. A qualitative analysis regarding the presence of Si–O–Fe (Co) bonds in the nanocomposites is shown in Fig. 4. The decrease of the vibrational energy reported in Fig. 4 indicates that more Si–O–Fe (Co) bonds are formed when the added MF volume increases.

5. Conclusion

In this study the synthesis and the optical characterization of thermal-treated nanocomposites based on CoFe_2O_4 nanoparticles dispersed in SiO_2 -based matrix is reported. Raman spectroscopy was used to investigate the interaction between CoFe_2O_4 nanoparticles and the hosting silica matrix in nanocomposites prepared by the sol-gel technique. Raman data recorded on samples annealed at room temperature indicate that Si–O–Fe (Co) bonds are formed when high concentration of the CoFe_2O_4 nanoparticles are introduced in the sol-gel mixture. However, in nanocomposite samples containing low concentration of CoFe_2O_4 nanoparticles but annealed at higher temperatures

(1200 K for instance) the Si–O–Fe (Co) bonds have been observed. Furthermore, we found that the number of Si–O–Fe (Co) bonds increases as the nanoparticle concentration increases in the hosting template.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies FINEP/CTPETRO, CAPES, FUNAPE, FINATEC, and CNPq.

References

- [1] R.F. Zolo, E.P. Giannelis, G.A. Weinstein, M.P. Oboro, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russel, D.R. Huffman, *Science* 257 (1992) 219.
- [2] C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1905.
- [3] L. Zhang, G.C. Papaefthymiou, J.Y. Ying, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6892.
- [4] M.C. Rangel, A.C. Oliveira, D.C. Santos, P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, M.L.S. Correa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 2417.
- [5] J.M. Xue, Z.H. Zhou, J. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 81.
- [6] C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccalunga, C. Sangregorio, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7721.
- [7] S. Bruni, F. Cariati, M. Casu, A. Lai, A. Musinu, G. Piccalunga, S. Solinas, *NanoStruct. Mater.* 11 (1999) 573.
- [8] P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P. Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, E.C.D. Lima, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001) 37.
- [9] J.C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 347.
- [10] D.M. Carey, G.M. Korenowski, *J. Phys. Chem.* 108 (1998) 2669.
- [11] P.C. Morais, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, N. Buske, *Biomol. Eng.* 17 (2001) 41.
- [12] D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 4123.
- [13] R. Szostak, V. Nair, T.L. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987) 487.
- [14] R.C. Pedrosa, S.W. da Silva, M.A.G. Soler, P.P.C. Sartoratto, D.R. Rezende, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 289 (2005) 139.



ELSEVIER

Journal of Alloys and Compounds xxx (2006) xxx–xxx

Journal of
ALLOYS
AND COMPOUNDS

www.elsevier.com/locate/jalcom

The thermal stability of maghemite-silica nanocomposites: An investigation using X-ray diffraction and Raman spectroscopy

P.P.C. Sartoratto^a, K.L. Caiado^a, R.C. Pedroza^b, S.W. da Silva^b, P.C. Morais^{b,*}

^a Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 74001-970 Goiânia-GO, Brazil

^b Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, 70919-970 Brasília-DF, Brazil

Abstract

Maghemite-silica nanocomposites consisting of 5 nm magnetic nanoparticles dispersed in silica xerogel were prepared by the sol-gel technique. The thermal stability of samples with 0.013 and 0.200 Fe/Si molar ratio was investigated in the temperature range of 120–1400 °C by X-ray, FTIR and Micro-Raman spectroscopy. Depending on the nanoparticle content, the silica matrix provides extra stabilization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles against transformation into α -Fe₂O₃ and ϵ -Fe₂O₃. In nanocomposite samples presenting low nanoparticle concentration, γ -Fe₂O₃ was the only iron oxide phase found up to 900 °C. However, above 900 °C, ϵ -Fe₂O₃ was the dominant phase. For high nanoparticle contents, mixtures of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ phases were identified at 500 and 700 °C, though α -Fe₂O₃ and ϵ -Fe₂O₃ phases were found at higher temperatures. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Nanocomposites; Sol-gel synthesis; X-ray diffraction; Micro-Raman spectroscopy; FTIR

1. Introduction

Nanocomposites are material systems containing one or more nanocrystalline component dispersed in a polymer, glass or ceramic template [1–3]. These systems exhibit many unique functional properties with valuable technological applications. Among them, transparent magnetic nanocomposites are promising materials for applications in magneto-optical, recording media, displays and device such as waveguides, isolators, modulators and switches [4,5]. The magnetic behavior and the optical properties of magnetic nanocomposites are strongly affected by the characteristics of both the embedded magnetic nanophase and the host template. Nanocomposites containing maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles dispersed in silica have been synthesized by mechanical activation [6], by heating a mixture of iron nitrate and silicon alkoxide between 700 and 900 °C [7], or by incorporating previously synthesized nanoparticles dispersed in aqueous medium and latter on added to the template by the sol-gel method [3]. Preparation of pure γ -Fe₂O₃ nanophase presents some difficulties arising from the different metal oxidation states, which can lead to the presence of various oxides

(FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄). Besides that, there are a number of polymorphs of the iron (III) oxide system, such as α -Fe₂O₃, ϵ -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃ and amorphous Fe₂O₃ [8,9]. Hematite is the most thermodynamically stable phase; at temperatures around 380 °C γ -Fe₂O₃ nanoparticles aggregate and are transformed into α -Fe₂O₃. Attempts have been made to stabilize nanometric γ -Fe₂O₃ particles in SiO₂ matrix [10,11]. The method of incorporating previously synthesized nanoparticles into an alkoxide sol-gel mixture seems to be the best option since it guarantees that a single magnetic phase and narrow-sized nanoparticles are uniformly distributed in the silica xerogel template [12]. However, sol-gel processing with the aim of preparing monolithic glasses for optical applications requires thermal treatment for the drying and densification steps that may cause iron oxide to change phase. It has been shown that silica matrix acts as antisintering agent, which stabilizes maghemite particles up to 1000 °C against thermal transformation into hematite [3]. Above this temperature, mixtures of ϵ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ phases can be obtained [10]. It must be pointed out that it is very difficult to obtain the pure ϵ -Fe₂O₃ phase, but the management of the sol-gel processing with the aim of controlling the confinement of nanoparticles inside the pores of a silica xerogel is an opportunity to optimize the synthesis of this rare polymorph [13,14]. In this study, X-ray diffraction, FTIR and Micro-Raman spectroscopy were used to investigate the thermal stability of maghemite-silica

* Corresponding author. Tel.: +55 61 3273 6655; fax: +55 61 3272 3151.
E-mail address: pcmor@unb.br (P.C. Morais).

nanocomposites and characterize the iron oxide phases in low and high nanoparticle containing samples.

2. Experimental procedures

The nanocomposite samples were prepared using the sol-gel procedure. A previously synthesized aqueous-based maghemite magnetic fluid (MF) sample was dispersed in tetraethoxysilane/ethanol/H₂O/H⁺ sol-gel system, in the 1:4:12:0.005 molar ratio. A typical sol-gel precursor mixture contained 10 mL tetraethoxysilane (TEOS), 10 mL ethanol, 10 mL water and 100 μ L of 0.50 mol/L perchloric acid. The sol-gel precursor mixture was stirred for 1 h, before mixing with 2 or 30 mL of the aqueous-based maghemite MF sample, producing two composite samples labelled LW and HG, respectively. After adding the MF sample, the mixture was stirred for extra 30 min, poured into polystyrene recipients and left to slowly gelate and dry at room temperature for 30 days. After this period of time, all samples were powdered and then heated in air at different temperatures, in the range of 120–1400 °C for 1 h.

Maghemite nanoparticles were obtained by bubbling oxygen in an acid (pH 3.5) aqueous suspension containing magnetite nanoparticles, at 90 °C for 9 h. Magnetite was synthesized by chemical co-precipitation of Fe (II) and Fe (III) ions in alkaline medium, following a procedure described in literature [15]. The aqueous-based maghemite MF was prepared by peptizing maghemite nanoparticles in a 0.5 mol L⁻¹ HClO₄ aqueous solution. The Fe (III)/Fe (II) = 42 molar ratio in the maghemite sample was obtained from the quantitative analysis of iron ions using the *o*-phenantroline colorimetric method. The total concentration of iron in the maghemite MF sample was 2.94 \times 10⁻⁴ mol L⁻¹, as determined from atomic absorption analysis. The Fe/Si molar ratio in end composite samples (heated at 120 °C until weight was constant) was calculated using atomic absorption data of iron content, considering that all silicon was present as SiO₂. The Fe/Si molar ratio in the two composite samples was estimated to be 0.013 and 0.200. Both composite samples contained residual perchlorate and sodium ions coming from the maghemite MF sample. The original maghemite powder sample was also heated in the range of 120–1400 °C, for 1 h in air.

Powder X-ray diffraction of both maghemite and composite samples were recorded in a Shimadzu XRD 6000 equipment, using the Cu K α radiation. The X-ray line broadening of the most intense diffraction peak (311) of the stock maghemite powder sample provided the average diameter (5 nm) of the nanocrystalline domain. The average nanoparticle size was estimated using the Scherrer's equation [16,17]. The diffuse reflectance spectra of both maghemite and composite samples were obtained in a FTIR Bomem, MB 100 equipment, with samples dispersed in KBr (1%). The Raman system used to record the spectra was a commercial triple spectrometer (Jobin-Yvon Model T6-4000) equipped with a CCD detector. The 514 nm line from an Argon ion laser was used to illuminate the samples. All measurements were performed at room temperature.

3. Results and discussion

The synthetic method used for preparation of maghemite nanoparticles produced a sample still containing around 2% of Fe (II) ions. Despite the prolonged time of the procedure step used for magnetite oxidation (bubbling oxygen for 9 h), magnetite was not fully oxidized to maghemite, probably due to oxygen diffusion limitation. The powder X-ray diffraction patterns of the sample heated at various temperatures are shown in Fig. 1. Note that the typical X-ray peaks of the maghemite spinel structure (2 2 0, 3 3 1, 4 0 0, 4 2 2, 5 1 1, 4 4 0) are observed in the diffractograms of the non-heated and heated (300 and 500 °C) maghemite samples (JCPDF 25-1402). The lattice parameter for the cubic arrangement was calculated to be 0.837 nm, which is an intermediate value between those for bulk maghemite (0.839 nm) and bulk magnetite (0.834 nm). The lattice parameter of the synthesized maghemite samples may vary due to a number of facts, including stoichiometry shift, nanocrystalline size and

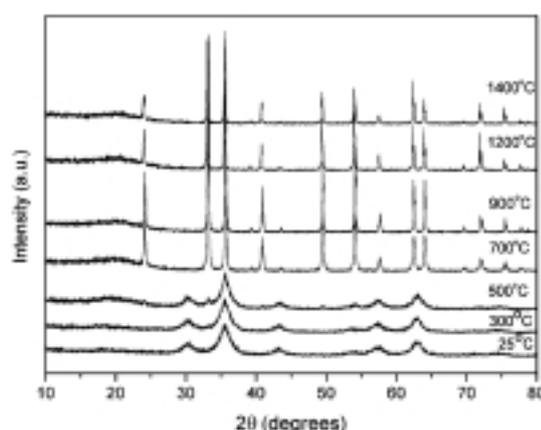


Fig. 1. X-ray diffractograms of the maghemite powder sample heated in the temperature range of 300–1400 °C.

ordering of octahedral and tetrahedral vacant sites [18]. Thus, the sample prepared in this study may be considered as γ -Fe₂O₃ doped with a small amount of Fe (II) ions, which will be labelled maghemite for simplicity purposes. The synthesized maghemite powder sample was stable upon heating up to 300 °C. However, the 500 °C heated maghemite powder sample showed the X-ray peaks (0 1 2, 1 0 4, 1 1 0, 1 1 3, 0 2 4, 1 1 6, 0 1 8, 2 1 4, 3 0 0, 1 0 1, 2 2 0) typical of the rhomboedric structure (JCPDF 87-1165) of hematite. The diffractograms of the maghemite powder sample heated in the temperature range of 700–1400 °C shows only the hematite phase.

The X-ray diffractograms of the LW and HG composite samples, respectively characterized by the Fe/Si = 0.013 and Fe/Si = 0.200 molar ratios, are shown in Fig. 2. In the case of the LW composite sample the maghemite phase is stable upon heating up to 900 °C, although the maghemite X-ray peaks cannot be observed due to the strong background provided by the amorphous silica matrix. Upon heating in the range of 1200–1400 °C the LW composite sample shows the X-ray pattern of cristobalite (JCPDF 77-1317), though minor peaks can also be observed, but not matching those of the γ -Fe₂O₃ or α -Fe₂O₃ phases. Instead, the minor peaks can be attributed to the α -Fe₂O₃ phase (JCPDF 16-0653). The HG composite sample, however, shows a different behaviour upon heating; the maghemite phase being stable only up to 300 °C. Both maghemite and hematite phases were observed in the X-ray diffractogram of the HG composite sample heated at 500 °C. We observed that the HG composite sample and the synthesized maghemite sample reveal similar behaviour as far as the thermal treatment is concerned. However, thermal treatment of the HG composite sample at 900, 1200 and 1400 °C resulted in the onset of both the α -Fe₂O₃ phase and the cristobalite phase, though a small amount of α -Fe₂O₃ was also observed. Concerning the stability of the maghemite nanoparticles, the iron oxide phase produced upon heating and the crystallinity of the silica matrix, the thermal behaviour of the HG and LW composite samples is quite different.

Fig. 3 shows the FTIR spectra (in the 400–1500 cm⁻¹ range) of the LW and HG composite samples submitted to different

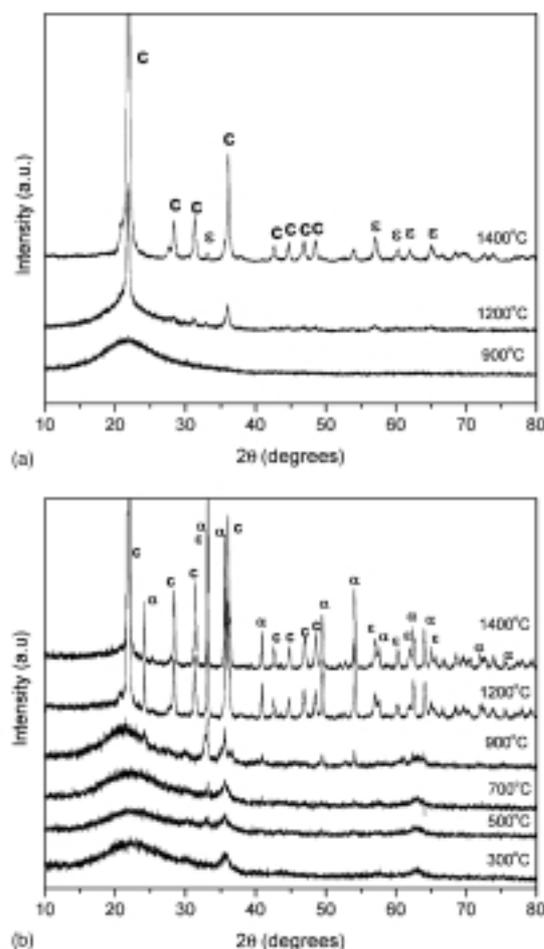


Fig. 2. X-ray diffractograms of: (a) LW nanocomposite sample (Fe/Si=0.013) heated at 900, 1200 and 1400 °C and (b) HG nanocomposite (Fe/Si=0.200) heated in the temperature range of 300–1400 °C.

thermal treatments. All spectra show the superimposed asymmetric Si–O–Si stretching bands at 1100 and 1200 cm^{-1} plus the symmetric Si–O–Si stretching band around 800 cm^{-1} . The shape and width of the stretching bands change depending upon the sample's thermal treatment, according to the degree of crystallinity of the silica matrix. For the 1200 °C thermal treatment, the short distance ordering of the silica array is greater in the HG than in the LW composite sample. The Si–O stretching band of Si–OH groups peaking at 970 cm^{-1} loses intensity as the sample is heated. This is more pronounced in the HG than in the LW composite sample. As the composite samples are heated the silanol groups of the amorphous silica condensate to form siloxane bonds and may disappear when silica is fully crystallized into cristobalite. Besides that, the condensation reaction can be favored when the mobility of silica arrays is enhanced. This must be the case of the HG composite sample that contains a higher amount of sodium ions, thus lowering the transition vitreous temperature. The FTIR spectra in the 400–800 cm^{-1} region

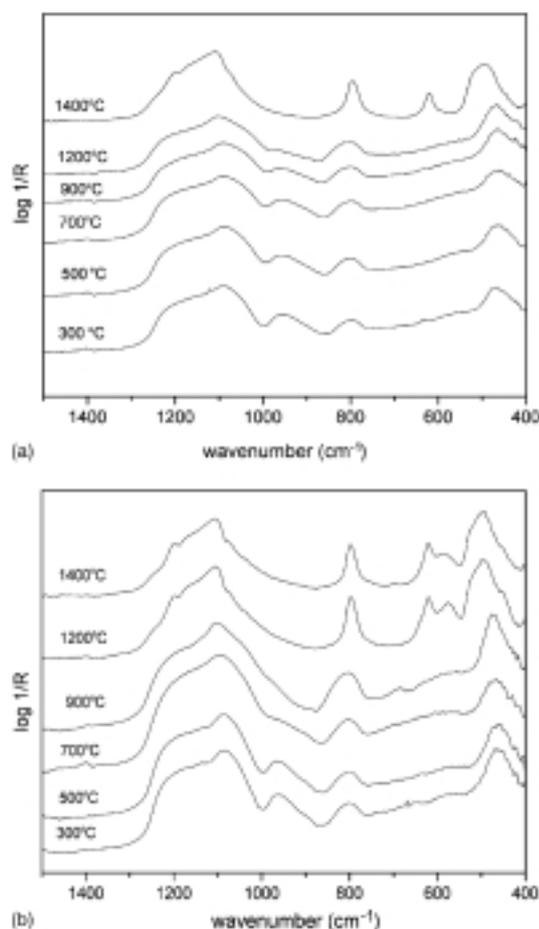


Fig. 3. FTIR spectra of: (a) LW nanocomposite sample (Fe/Si=0.013) and (b) HG nanocomposite (Fe/Si=0.200) heated in the temperature range of 300–1400 °C.

also reveal interesting aspects. Upon heating at 1400 °C the LW composite sample shows a new band peaking at 620 cm^{-1} . However, the HG composite sample heated at 1200 °C reveals two new bands at 620 and 570 cm^{-1} . The 620 and 570 cm^{-1} bands are attributed to the Fe–O stretching modes of the δ - Fe_2O_3 and α - Fe_2O_3 phases, respectively. Therefore, the FTIR data is in excellent agreement with the X-ray observations regarding the δ - Fe_2O_3 as the main iron oxide phase in the LW composite sample whereas both δ - Fe_2O_3 and α - Fe_2O_3 phases were found in the HG composite sample.

The Raman spectra of LW and HG composite samples, in the low wavenumber region, are shown in Fig. 4. The Raman spectra of the LW composite sample heated up to 900 °C is dominated by the 490 cm^{-1} band, attributed to the O_3SiOH stretching modes of the silica matrix defects [19]. However, broad Raman bands around 360 and 700 cm^{-1} , attributed to the Fe–O stretching modes of the maghemite phase are also present [20]. Other main Raman bands appear at 240, 310 and 428 cm^{-1} when the LW composite sample is heated at 1200 °C, whose

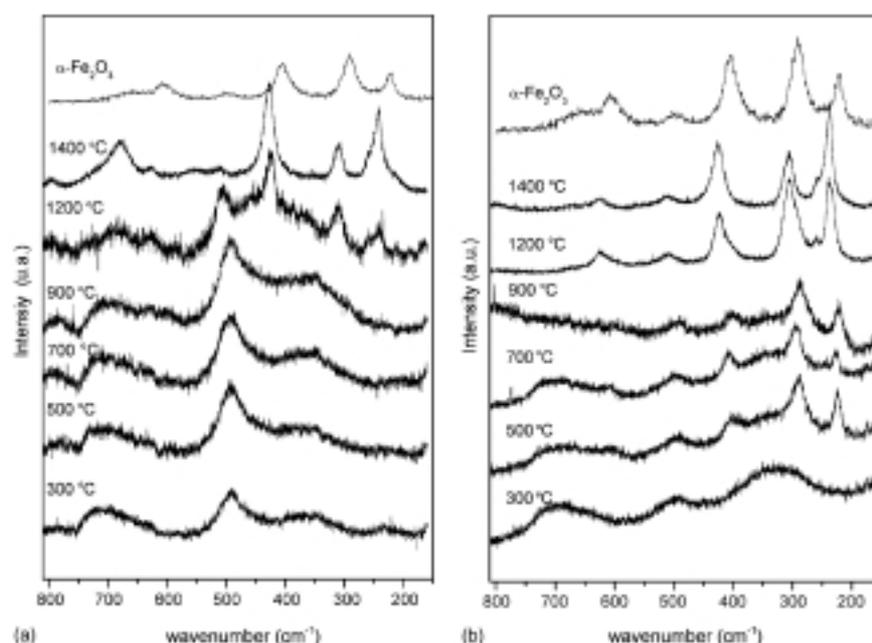


Fig. 4. Raman spectra of: (a) LW nanocomposite sample (Fe/Si = 0.013) and (b) HG nanocomposite (Fe/Si = 0.200), heated in the temperature range of 300–1400 °C. The hematite spectra is also included.

profiles dominate the spectra when sample is further heated at 1400 °C. It is worthwhile to note that the position and relative intensities of these bands do not match those observed in the hematite Raman spectra, as can be seen in Fig. 4 for comparison. Thus, the set of the three Raman bands, peaking at 240, 310 and 428 cm^{-1} , may be attributed to the Fe–O stretching modes of the α - Fe_2O_3 phase. The weak band around 680 cm^{-1} is the symmetric stretching mode of SiOSi groups of the crystallized silica [21]. The Raman spectra of the HG composite sample heated up to 300 °C are dominated by the Fe–O stretching modes of the maghemite phase, peaking at 360, 502 and 700 cm^{-1} [20]. When the HG composite sample is heated at 500 and 700 °C, the maghemite Raman bands are still present but the hematite Raman bands at 221, 290 and 405 cm^{-1} also appear [22]. Upon heating at 1200 and 1400 °C, this set of Raman bands shift to higher wavenumbers, meaning that the bands of the α - Fe_2O_3 phase dominate the Raman spectra although the hematite phase may be also present, as observed by X-ray diffraction and FTIR measurements.

These results are somewhat similar to those reported by Chanéac et al. [23], though no α - Fe_2O_3 phase was observed in the LW composite sample using X-rays diffraction, FTIR and Raman measurements. Besides, we have observed that the presence of sodium ions in the composite samples changes the temperature the α - Fe_2O_3 phase begins to crystallize. We have prepared a HG composite sample incorporating the maghemite MF sample free of sodium ions and observed that the α - Fe_2O_3 begins to crystallize only at 900 °C. Our findings indicate that grains of both α - Fe_2O_3 and γ - Fe_2O_3 phases are formed only if the agglomeration of γ - Fe_2O_3 nucleus is efficient to produce

enough amount of iron oxide to rearrange into the new crystalline structures [10]. Which iron oxide phase will be formed within the silica matrix depends upon two factors: (i) the temperature the matrix begins to soften to permit efficient mass transport and (ii) the amount of maghemite nanoparticles which determines whether the grains are limited or not to grow up. Actually, samples with both high sodium and nanoparticle content may not stabilize the maghemite phase, resulting in mixtures of α - Fe_2O_3 and γ - Fe_2O_3 phases when heated at temperatures above 300 °C. Samples with both very low sodium and nanoparticle content may stabilize the maghemite phase upon heating up to 900 °C and may result in α - Fe_2O_3 as the dominant phase when heated at higher temperatures. This last point is supported by the fact that formation of the α - Fe_2O_3 phase may require agglomeration of a smaller number of maghemite grains than formation of γ - Fe_2O_3 phase [24].

4. Conclusion

Maghemite nanoparticles were successfully incorporated into a silica xerogel template while the thermal stability of the maghemite phase was evaluated. Nanocomposites with both high sodium and nanoparticle content may not stabilize the maghemite phase, resulting in mixtures of α - Fe_2O_3 and γ - Fe_2O_3 phases when heated at temperatures above 300 °C. Samples with both very low sodium and nanoparticle content may stabilize the maghemite phase upon heating up to 900 °C and may present mainly α - Fe_2O_3 when heated at higher temperatures. Micro-Raman spectroscopy was shown to be a quite useful technique to analyse maghemite phase transformations, particularly for very

low nanoparticle containing samples for which X-ray diffraction provides poor information.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Brazilian agencies FINATEC and CNPq.

References

- [1] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, G.A. Weinstein, M.P. Ochoa, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russel, D.R. Huffman, *Science* 257 (1992) 219–223.
- [2] S. Chakrabarti, D. Das, D. Ganguli, S. Chandhuri, *Thin Solid Films* 441 (2003) 228–237.
- [3] C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1905–1911.
- [4] M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 269–280.
- [5] G. Bate, *J. Magn. Magn. Mater.* 100 (1999) 413–424.
- [6] J.M. Xue, Z.H. Zhou, J. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 81–85.
- [7] C. Canas, D. Gatteschi, A. Misono, G. Piccalunga, C. Sangregorio, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7721–7726.
- [8] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides*, in: *Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, 1996.
- [9] R. Zboril, M. Moshlan, D. Petridis, *Chem. Mater.* 14 (2002) 969–982.
- [10] E. Tronc, C. Chanéac, J.P. Jolivet, *J. Solid State Chem.* 139 (1998) 93–104.
- [11] P. Ayyah, M. Miltani, M. Barma, V.R. Polkar, R. Vijayarajan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1998) 2229–2245.
- [12] F. Bestivogna, J. Ferre, M. Nyvlt, J.P. Jamet, D. Imhoff, M. Carva, A. Brus, P. Veillet, S. Visnovsky, F. Chaput, J.P. Boilot, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7776–7787.
- [13] M. Popovici, M. Gich, D. Niznansky, A. Roig, C. Serrí, L. Casas, E. Molins, K. Zareta, C. Enache, J. Sort, S. Brion, G. Chouteau, J. Nogués, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5542–5548.
- [14] I.K. Battista, H.H. Affy, I.M. Hamada, *J. Magn. Magn. Mater.* 292 (2005) 440–446.
- [15] Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2209–2211.
- [16] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Canada, 1978.
- [17] P.C. Morais, E.C.D. Lima, D. Rabelo, A.C. Reis, F. Pellegrini, *IEEE Trans. Magn.* 36 (2000) 3038–3040.
- [18] T. Belin, T. Guigue-Millet, T. Caillot, *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 459–465.
- [19] R.C. Pedrosa, S.W. Silva, M.A. Soler, P.P.C. Sartoratto, D.R. Resende, P.C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 289 (2005) 139–141.
- [20] M.H. Sousa, J.C. Rubin, P.G. Sobrinho, F.A. Tourinho, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001) 67–72.
- [21] P. Yuan, H.P. He, D.Q. Wu, D.Q. Wang, L.J. Chen, *Spectrochim. Acta Part A* 60 (2004) 2941–2945.
- [22] V. Vendange, D.J. Jones, Ph. Colomban, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1907–1918.
- [23] C. Chanéac, E. Tronc, J.P. Jolivet, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 715–718.
- [24] G. Schimanke, M. Martín, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 1235–1240.