MANUEL FERNANDO GONZALEZ HUILA

Xerogel de pentóxido de vanádio: novas abordagens na caracterização e aplicações

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Química)

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo
2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Huila, Manuel Fernando Gonzalez
H899x Xerogel de pentóxido de vanádio : novas abordagens na caracterização e aplicações / Manuel Fernando Gonzalez Huila. -- São Paulo, 2013.
167p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Toma, Henrique Eisi

1. Composto inorgânico lamelar 2. Química de matériais 3. Espectroscopia Raman I. T. II. Toma, Henrique Eisi, orientador.

546 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Xerogel de pentóxido de vanádio: novas abordagens na caracterização e aplicações"

MANUEL FERNANDO GONZALEZ HUILA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
IQ - USP

Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo
IQ - USP

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaíssi
UNICENTRO

Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira
FFCLRP - USP

SÃO PAULO
19 de abril de 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Henrique Eisi Toma pelas inúmeras oportunidades, começando pela de me receber no seu laboratório sob sua orientação, passando pelas instruções e inspirações, e acabando na confiança para poder me desenvolver profissionalmente. Sempre muito obrigado.

Agradeço ao professor Koiti Araki pelas muitas ocasiões em que fora como um segundo orientador, sempre prestes também a me fornecer valiosíssimas dicas e partilha de conhecimentos, pela confiança e amizade.

Aos professores membros da banca pela disponibilidade para revisar esta tese e as importantes contribuições.

Um agradecimento muito especial ao professor Alberto Bolaños Rivera com quem aprendera as primeiras noções da química de coordenação e da vida científica quando me orientou na graduação.

Agradeço a todos os amigos do laboratório LQSN das diferentes épocas, todos considerados como uma grande família, começando na ordem cronológica, ao Juliano Bonacin, Ronaldo Adriano Timm, Sergio Hiroshi Toma, Marcelo Nakamura, Vitor de Moraes Zamarion, Ana Maria Alexiou, Luis Furtado, Marcio Matsumoto, Izilda Bagatin, Michelle Rocha, Aline Assumpção, Rebeca Yatsuzuka, Victor Hugo Melo, Daiana Deda, Paulo Roberto Martins, Jonatan Santos, Caterina Gruenwaldt, André Luiz Araújo Parussulo, Mayara Klimuk Uchiyama, André Zuin, Bernardo Almeida Iglesias, Ulisses Condomiti, Delmarcio Gomes, Ana Paula Montero, Tiago Matias, Daniel

Grasseschi, Robson Guimarães, Alceu Totti, Rodrigo Garcia, Roberta Mansini, Sabrina, Maria Luiza, Maria Rosanna, Akira.

Agradeço aos amigos de outros laboratórios da USP, Tiago Alves, Fernando Scremin, Jamir Oecksler, Renata Fogaça Bonacin, Nedher Snachez, Ricardo Couto, Alfredo Duarte, AntonionG.S.O. Filho, William Hermoso, Marcela Bach Prieto, Luis Armas, Eduardo do Carmo, Felipe Braga, Jose Ribamar, Thiago Nogueira, Bob, Douglas Martins, Gustavo Peroti, Luiza Grecco, Cleia Nunes, Lorena Paes, Ambart Covarubias, Camila Santos.

Agradeço aos Professores da POLI – Elétrica Francisco Javier Ramirez Hernandez, Antonio Seabra e ao Doutor Henrique Estanislau Maldonado Peres pelas colaborações.

Agradeço a todos os amigos e colegas da faculdade, Luis Polindara, Luis Ladino, Jhon Dairo Soto, Giovani Carabalí, Jhon Balanta, Angelica Balanta, Tatiana Sanchez, Veronica Ruiz, Hernan Zambrano, Johana Camacho, Pabel Mapura, Janer, Mario Andres Perea, Janneth Badillo, Martin Gonzalez, Oscar Ivan Quintero, Katerine Paredes, Cesar Mujica, Melissa Espinosa, Yeni Caicedo, Vladimir Ramires, Angela Arenas, Gustavo Lopez, Jorge Andrey Moreno, Fabian Pechene.

Agradeço com muito carinho a Olga Lucia Jaramillo Guerrero.

Agradeço muito a Cristina Alexandra Cuartas Dominguez.

Agradeço os amigos Cristian Esneider Lloreda, Damian Andres Agudelo, Julian Garcés, Katherine Home Cubides, Samuel Felipe, Diego Fernando Lasso, Luis Enrique Perdomo, Michelle Gutierres, Heidy Arenas Lucio, David Andres Acevedo, Eduar Arenas.

Agradeço aos amigos Adriano Bonacín e Daniel Silva.

Agradeço a minha namorada Carolina Portela Luz, uma grandiosa mulher, pelo imenso apoio e carinho, e grande coragem para me aguentar.

Agradeço a toda minha família, especialmente as minhas mães Margarita Huila, Ana Huila e Ligia Tabares, Ana Priscila Zamudio,e ao meu pai Yezid Gonzalez. Também as mães temporárias aqui no Brasil, Catia Modas, Dona Maria C. A. Bonacin, e muito especialmente a Marina Portela e a Dona Luzia Maia.

Agradeço aos meus primos, Sergio Fernando, Alejandro, Juan Pablo, Sebastian (DarkSebast), David Osorio, Marisol Rivas, e a todos meus outros primos.

Agradeço aos amigos Don Miguel Maria Victor Niño, Niña Natis, Coqui, Meg, Mimí e Maria Rita.

Agradeço a todas as pessoas e benfeitores que me ajudaram animicamente do centro Paz e Alegria, e do grupo Bezerra de Menezes –FSJ.

Agradeço a muitos outros amigos igualmente importantes e que não menciono explicitamente, mas que em diferentes épocas me acompanharam, e fizeram parte da minha história.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

“Porque ao homem que lhe agrada,
Deus dá Sabedoria, Ciência e alegria;”
- Eclesiastes 2:26

RESUMO

Huila, M. F. G. Pentóxido de vanádio: novas abordagens na caracterização e aplicações. 2013. 167p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Um estudo refinado dos filmes derivados do gel de pentóxido de vanádio foi realizado por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas visando compreender melhor as características deste material na escala microscópica. Foi demonstrado que o gel de pentóxido de vanádio é uma suspensão de nanopartículas anisotrópicas que se mantêm estáveis mesmo em altas concentrações. As propriedades estruturais e espectroscópicas destas nanopartículas foram revistas e discutidas no estado da arte. Em paralelo foi possível investigar fenômenos como a transição de fase induzida por laser e desenvolver aplicações tecnológicas em áreas como litografia e sensoriamento de gases. Ficou destacada nesta tese o grande potencial de investigação da microscopia Raman confocal na área de nanomateriais.

Palavras-chave: Pentóxido de vanádio, microscopia Raman confocal, sensores de gases, litografia laser.

ABSTRACT

Huila, M. F. G. Vanadium pentoxide: new insights in their characterization and applications. 2013. 167p. Ph.D. Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A refined study of films derived from vanadium pentoxide gel was carried out based on spectroscopic and microscopic techniques, aiming a better understanding of this material on a microscopic scale. It was demonstrated that the vanadium pentoxide gel consists of a suspension of anisotropic nanoparticles which remains stable even at high concentrations. The structural and spectroscopic properties of such nanoparticles were reviewed and discussed, providing new insights at the state of the art. It was also investigated the occurrence of some relevant phenomena, such as the laser induced phase transition, and to develop new technological applications in areas such as gas sensing and lithography. The collection of results described in thesis highlighted a great research potential of confocal Raman microscopy, in the field of nanomaterials.

Keywords: vanadium pentoxide, confocal Raman microscopy, gas sensors, laser lithography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes tipos de nanoestruturas 1D de óxidos metálicos e outras formas derivadas, adaptados da referência [1]. 30

Figura 2. Aplicações de nanoestrturas 1D em dispositivos eletrônicos como janelas eletrocrômicas, transistores, guias de onda, *leds*, sensores de gases e dispositivos do tipo *field emission*. 30

Figura 3. O espectro eletromagnético, suas faixas e fenômenos associados. 36

Figura 4. Caminhos de um feixe de luz que passa através de um bloco de uma substância parcialmente transparente, adaptado da referência [14]. 36

Figura 5. Níveis eletrônicos em espécies atômicas, moleculares, clusters, nanopartículas isoladas e em superfícies condutoras macroscópicas. 38

Figura 6. Diagrama de níveis de energia vibracionais e eletrônicos. Vibrações em moléculas e sólidos estendidos como cristais de sais, polímeros, nanopartículas metálicas e de semicondutores. 38

Figura 7. Representação dos processos de emissão e espalhamento de luz. 40

Figura 8. Fatores que influenciam no fenômeno de espalhamento elástico de luz por parte de espécies moleculares e nanométricas. 40

Figura 9. Ilustração do princípio de funcionamento da microscopia de espalhamento *Dark-field*. 42

Figura 10. Regras de seleção para a atividade de modos vibracionais no infravermelho e no Raman. 44

Figura 11. Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio Raman confocal WITec alpha300. 44

Figura 12. Mapeamento Raman de uma lamínula contendo uma mistura água-óleo-alcano, adaptada da referencia [19]. A análise foi realizada usando intensidades

integrais para a água entre 3100-3600 cm^{-1}, para o óleo entre 2900-3000 cm^{-1} e para o alcano entre 2800-2900 cm^{-1}. Na combinação das imagens são usadas máscaras das regiões com intensidade de aproximadamente 70% com relação ao máximo. ..45

Figura 13. Estrutura cristalina do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ monoclínico obtida com o programa VESTA [25]. As diferentes vistas dos planos ac, bc e ab são ilustradas em A), B) e C) respectivamente. As cores dos átomos são: oxigênio = vermelho, vanádio = azul (dentro dos octaedros) e a representação das moléculas de água = verde. 52

Figura 14. Montagem experimental da espectroeletroquímica Raman acoplada com microscopia *in situ*. 54

Figura 15. Preparação dos *chips* em *wafers* de silício para estudo de propriedades elétricas e de sensoriamento de filmes finos. 56

Figura 16. Montagem experimental do sistema de sensoriamento de gases usando *chips* de silício. 57

Figura 17. Resposta do sensor a nitrogênio úmido, mostrando os tempos de resposta e regeneração do filme medidos a 26 °C. V_{DS} = -1,0 V, V_G =-15,0 V. 58

Figura 18. Estrutura do xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ apresentado por Petkov *et al.*, adaptado da referência [23]. 62

Figura 19. Estrutura molecular do α-V_2O_5 ortorrômbico tomada da referência [54]. As unidades de VO_5 são representadas por pirâmides de base quadrada onde o átomo de vanádio está no centro da base da pirâmide, o átomo de oxigênio da dupla ligação V=O no topo da pirâmide e os outros átomos de oxigênio ocupando os vértices da base. 64

Figura 20. Comparação entre as estruturas dos polimorfos do pentóxido de vanádio α-V_2O_5, β-V_2O_5 e γ-V_2O_5 e V_2O_5(M) tomadas das referencias [23, 42, 55]. 64

Figura 21. Modelo da estrutura molecular do $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ gerado com base na proposta por Petkov *et al.* [23]. As moléculas de água estão localizadas entre duas nanofitas de V_2O_5 monoclínico empilhadas no eixo c ou também chamado de 001 (A). Fragmentos de V_4O_{10} (unidades que se repetem) foram ressaltados em azul e verde para facilitar a localização dentro da estrutura. Vista do plano (*ab*) mostrando a disposição dos fragmentos de V_4O_{10} (B). Em (C) e (D) são apresentados os fragmentos de V_2O_5 e V_4O_{10} respectivamente. 66

Figura 22. Estrutura geométrica das nanofitas de V_2O_5 monoclínico a partir da análise da estrutura do $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ proposta por Petkov *et al.* [23]. (A) A análise dos diferentes tipos de átomos de vanádio e oxigênio, e distâncias de ligação usando duas unidades de VO_6 (um fragmento de V_2O_5 + 6O). (B) Operações de simetria que se aplicam nas nanofitas (grupo de ponto C_{2h}). Foi feita uma diferenciação entre as ligações simples no plano *ab* e as ligações simples no eixo *c* para efeitos de comparação com o α-V_2O_5 ortorrômbico. 68

Figura 23. a) Ilustração do mecanismo de formação de polioxometalatos e b) outros sítios de vanádio presentes nos géis de V_2O_5 de acordo com a referência [60]. 69

Figura 24. Diagrama de fases de concentração de vanádio vs. pH adaptado da referência [61]. As quatro fases são denominadas R = nanofitas estáveis em suspensão, F = nanofitas floculadas, D = íon decavanadato e V = íon VO_2^+.....72

Figura 25. Imagens MEV a) e b) de filmes de VXG obtidos por *drop casting* sobre *wafer* de platina. Imagens AFM c) e d) de filmes de VXG obtidos por *drop casting* sobre mica (muscovita). A figura c) apresenta maiores detalhes por ser na borda do filme e foi possível demonstrar a natureza lamelar das partículas que constituem o VXG…75

Figura 26. Imagens ópticas de filmes de VXG sobre a) vidro e b) mica. 75

Figura 27. Metodologias de formação de filmes com algum tipo de organização na microescala. 76

Figura 28. Micrografias ópticas de filmes das nanofitas de V_2O_5(M) orientadas sobre substrato de SiO_2/Si obtidas por a) *doctor blading*, e b) *microdroplet transfering*. Em c) é apresentada a imagem MEV do filme por *microdroplet transfering*. 77

Figura 29. Misturas de gel de V_2O_5 e acetona em diferentes proporções. A separação de fases se da a partir da proporção 1:40. 78

Figura 30. Imagem óptica de um filme da mistura 1:1 de acetona e gel de V_2O_5 depositada sobre SiO_2/Si usando *spin-coating*. 79

Figura 31. Imagens MEV das fibras isoladas obtidas por *spin coating* da mistura 1:1 suspensão:acetona. 79

Figura 32. Modelo estrutural das fibras encontradas no VXG as quais são o produto do empilhamento das nanofitas de V_2O_5(M) separadas por moléculas de água.....80

Figura 33. Imagens AFM das nanofitas de V_2O_5 monoclínico. Filme obtido por *doctor blading* da suspensão coloidal pura sobre substrato de SiO_2/Si a). Filme obtido por *drop casting* de uma mistura 1:1 suspensão:acetona sobre superfície 001 gipsita recém esfolhada b). Filmes do precipitado e do sobrenadante de uma mistura 1:40 suspensão:acetona c) e d) respectivamente, sobre superfície 001 de mica (muscovita) recém esfolhada. 81

Figura 34. Perfis de altura das nanofitas de V_2O_5(M) a partir das imagens de AFM dos filmes sobre SiO_2/Si a), gipsita b), e mica c) e d). Para realizar a medida da altura das fibras com maior precisão os perfis foram medidos ao longo das mesmas.....82

Figura 35. Difratogramas de raios-X de pó de filmes do gel preparado em 2011 obtidos por *drop casting* (linha azul) e *doctor blading* (linha vermelha). Na

deconvolução do pico 001 do filme por dr *blading* foram usadas duas gaussianas com máximos em valores de 2θ iguais a 6,65 e 7,4. 84

Figura 36. Difratogramas de raios-X de pó de filmes do gel preparado no ano de 2005 obtidos por *drop casting* (linha vermelha) e doctor *blading* (linha azul). O difratograma registrado em 2005 no caso do *drop casting* (linha preta) é apresentado para visualizar o efeito do envelhecimento. 86

Figura 37. Difratogramas de raios-X de pó de filmes do precipitado (linha azul) e do sobrenadante (linha vermelha) da mistura 1:40 do gel em acetona preparados por *drop casting*. 87

Figura 38. Estrutura de bandas do α-V_2O_5 e o espectro de um filme fino de depositado por sputtering, tomado da referência [71]. 91

Figura 39. Espectro de fotoluminescência de um filme de V_2O_5 e o diagrama de energias mostrando a formação do estado $(V^{4+}—O^{1-})^*_T$ tomado da referência [72]..91

Figura 40. Fotocromismo em filmes de α-V_2O_5 induzido por irradiação laser de 514 nm. a) Filme irradiado em um ponto durante 60 minutos e b) o mesmo filmes após aquecimento a 400 °C por 10 minutos. Em c) se apresenta o decaimento da fotoluminescência em função do tempo de irradiação. Adaptado da referência [74].92

Figura 41. Correlação entre distância de ligação e ordem de ligação com a frequência Raman tomada da referência [77]. 94

Figura 42. Espectro Raman e atribuições dos modos vibracionais do α-V_2O_5 adaptado da referência [92].....94

Figura 43. Espectro Raman e atribuições dos modos vibracionais do $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ feitas por Abello *et al.* adaptado da referência [93]. 95

Figura 44. Comparação entre as estruturas do VO_2(B) (estrutura do polimorfo de VO_2 monoclínico proposta por Théobald *et al.* adaptada da Referência [94]) e do

V_2O_5(M). O arranjo espacial dos átomos de V^{4+} e O na cela unitária do VO_2(B) é similar ao dos átomos de V^{5+} e O na estrutura da bicamada de V_2O_5 em $V_2O_5 \cdot nH_2O$ proposta por Petkov *et al.* [23] (nanofitas do polimorfo V_2O_5(M) monoclínico).....96

Figura 45. Espectro eletrônico deconvoluido de um filme das nanofitas de V_2O_5(M) depositado por *doctor blading* sobre janela espectroscópica de quartzo. O gráfico inserido corresponde a um espectro eletrônico de uma suspensão diluída das nanofitas de V_2O_5(M) tomado da referência [61].....99

Figura 46. Varredura hiperespectral de espalhamento de luz visível de um agregado de nanofitas de V_2O_5(M). São apresentadas as médias dos espectros do branco (linha azul) e da nanofibra (linha verde).....100

Figura 47. Espectros de espalhamento das nanofitas de V_2O_5 monoclínico a). É apresentado o efeito do empilhamento e/ou espessura do filme. Imagem óptica *dark-field* de espalhamento de um filme das nanofitas. Imagem hiperespectral da varredura de espalhamento do filme c). Esta imagem hiperespectral está representada na escala de cores RGB onde a cor vermelha representa a intensidade do espectro em 450 nm, verde em 600 nm e azul em 490 nm. A imagem ótica é apresentada em b). 100

Figura 48. Espectros de espalhamento normalizados de nanofibras individuais. 102

Figura 49. Espectros de espalhamento de um filme de VXG depositado por *drop casting* previamente seco e a correspondente imagem hiperespectral. 102

Figura 50. Espectros Raman de filmes de VXG. Amostra de VXG preparado em 2005 depositada por a) *doctor blading* e b) *drop casting*. Amostra de VXG preparado em 2011 depositada por c) *doctor blading* e d) *drop casting*. Amostras do e) precipitado e f) sobrenadante de uma mistura 1:40 de gel:acetona. 104

Figura 51. Espectros Raman encontrados na literatura do VO_2(B) tomado da referência [99] e de um oxido de vanádio isoestrutural com a bariandita tomado da referência [57]. 105

Figura 52. Micrografias ópticas do filme realizado por *microdroplet transfering* na interfase entre a região espessa do filme não orientado e a região dos agregados orientados a). Em b) é apresentado uma ampliação da imagem a) para mostrar o ponto irradiado com o laser e a orientação do campo elétrico. Em c) é apresentada a estrutura das nanofitas orientadas no plano *xy*, sendo que o eixo *x* coincide com o eixo cristalográfico *b* das nanofitas. 106

Figura 53. Espectros Raman polarizado nas configurações paralelo XX e perpendicular XY de um filme de VXG não orientado. 107

Figura 54. Espectros Raman com polarização no plano *xy* de dois microagregados diferentes de nanofitas orientadas preparadas pela metodologia *microdroplet transfering*. As nanofitas de V_2O_5(M) se encontram orientadas de maneira que o eixo cristalográfico *b* (010) coincide com o eixo *x* do sistema de coordenadas do microscópio. As diferentes orientações foram obtidas com a amostra fixa e rotação da lâmina de meia onda e do polaroide analisador. Foi realizada a subtração da linha base e conservada a escala absoluta medida em contagens da CCD para comparar as intensidades relativas. Fonte de excitação laser 532 nm e potência 0,1 mW/cm^2. 109

Figura 55. Processo de inserção de íons Li^+ em filmes de V_2O_5 cristalino e as diferentes fases de $Li_xV_2O_5$ formadas (adaptado da Referência [28]). 113

Figura 56. Inserção de íons Li^+ em filmes de $V_2O_5{\cdot}1,6H_2O$ e filmes finos de óxido de vanádio amorfo (oxopolímero) reportada por Livage (adaptado da Referência [46]). Voltamogramas cíclicos de filmes finos de $V_2O_5{\cdot}1,6H_2O$ (A) e oxopolímero (B).

Velocidade de varredura 10mV.s^{-1} e potencial vs. Ag/$AgClO_4$. Em (C) é apresentada uma curva de descarga de filmes de V_2O_5 cristalino, $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ e oxopolímero. 114

Figura 57. Tipos de reações catódicas segundo Wittingham adaptado da referência [48]. 116

Figura 58. Voltamogramas cíclicos de filmes finos de VXG sobre eletrodos de FTO e platina depositados por doctor *blading* e *drop casting* respectivamente registrados na cela para espectroeletroquímica. Velocidade de varredura 5 mV/s, eletrólito $LiClO_4$ 0,1 mol.L^{-1} em acetonitrila. 118

Figura 59. Espectroeletroquímica UV-Vis de um filme de VXG depositado pelo método *doctor blading* sobre um eletrodo de FTO. Os espectros eletrônicos de extinção (a-e) estão agrupados por partes para observar melhor os pontos isosbésticos. Cada espectro foi adquirido colocando o potencial especificado e dando um tempo de estabilização de aproximadamente 20 segundos. O voltamograma cíclico apresentado em f) mostra os processos que ocorrem em +0,38, +0,22, -0,42 e -0,81 V. Eletrólito: $LiClO_4$ 0,1 mol.L^{-1} (em acetonitrila). 120

Figura 60. Resumo da espectroeletroquímica eletrônica de um filme fino de VXG a), e imagens ópticas dos filmes mostrando as mudanças de cor d). Em b) são apresentadas as evoluções das bandas de absorção em 378, 678, 490 e 395 nm atreladas aos processos eletroquímicos em c). O filme foi depositado por *doctor blading* sobre um eletrodo de FTO. Inset: voltamograma no intervalo +0,8 a -1,1 V. 122

Figura 61. Espectroeletroquímica Raman do filme de VXG sobre FTO usando laser de 633 nm na faixa de potenciais entre +0,7 e 0,0 V. Os picos assinalados com uma estrela em 80, 380 e 920 cm^{-1} pertencem ao solvente acetonitrila. Inset: voltamograma no intervalo +0,8 a -1,1 V. 124

Figura 62. Continuação da espectroeletroquímica Raman do filme de VXG sobre FTO usando laser de 633 nm na faixa de potenciais entre 0,0 e -1,1 V. Inset: voltamograma no intervalo +0,8 a -1,1 V.....126

Figura 63. Variação na intensidade dos picos Raman ao longo da varredura de potencial. Fonte de irradiação laser de 633 nm.....127

Figura 64. Espectroeletroquímica Raman do filme de VXG sobre platina usando laser de 532 nm. Intervalo de potenciais foi entre +0,70 e +0,2 V vs. Ag/$AgNO_3$ 0,01 mol.L^{-1}. 130

Figura 65. Ilustração do processo de inserção eletroquímica de íons Li^+ em filmes de xerogel de pentóxido de vanádio.....131

Figura 66. Obtenção de óxidos com alta área superficial para aplicações em baterias de íon-Li a partir de aerogéis de pentóxido de vanádio adaptado da referência [111]. 135

Figura 67. Espectros Raman do V_2O_5(M), da espécie reduzida do V_2O_5(M), do α-V_2O_5 e do VO_2(R) obtidos experimentalmente 138

Figura 68. Mapeamento Raman a) e imagem MEV e) de um ponto dentro de filme de VXG no qual foi realizada a transição de fase induzida por laser. O mapeamento Raman de uma área de 5 x 5 μm^2 do filme, mostra o VXG (em azul) e a formação do VO_2 (em verde) e do V_2O_5 (em vermelho). Os espectros apresentados foram tomados com potência do laser de 0,1 mW/cm^2, nas regiões indicadas, correspondentes a (b) VXG original, (c) V_2O_5 e (d) VO_2. A potencia de irradiação na transição de fase foi de 40 mW/cm^2 medidos na saida da fonte laser. 140

Figura 69. Mecanismo da transição de fase de V_2O_5(M).nH_2O para VO_2(R).....140

Figura 70. Litografia de transição de fase em um filme de VXG sobre *wafer* de silício. Foi deixado um tempo de 15 minutos de exposição ao ar, antes da irradiação laser. a)

Espectros Raman representativos dos 3 tipos de regiões encontradas na varredura Raman em c). Imagem MEV da região litografada b). 142

Figura 71. Litografia de transição de fase a laser sobre filmes de VXG. Imagens Raman e MEV da litografia com (A) V_2O_5, (B) VO_2 e (C) mista.....142

Figura 72. Comparação entre eletrodos interdigitados de ouro milimétricos e micrométricos. 147

Figura 73. Mecanismo de sensoriamento de etanol em fibras de pentóxido de vanádio adaptado das referências [120] e [13].....148

Figura 74. Efeito da exposição a etanol por 48 h de um filme de nanofibras de pentóxido de vanádio monitorado por microscopia eletrônica de varredura. 148

Figura 75. Microscopia eletrônica do filme de VXG sobre o *chip* de silício com eletrodos de ouro. 151

Figura 76. Imagem óptica do filme de VXG sobre o *chip* de SiO_2/Si com eletrodos de ouro a) e uma ampliação b). O mapeamento Raman da área selecionada c), apresenta os contatos efetivos realizados por tratamento laser em vermelho d) e o filme de VXG reduzido que ficou entre os eletrodos e). O espectro do VXG é apresentado em f) apenas para fins comparativos. O esquema ilustrativo da montagem experimental é apresentada em g). 151

Figura 77. a) Curva I-V do filme de VXG litografado nos contatos depositado sobre o *chip* de SiO_2/Si. b) Curvas I_{DS}-V_G do mesmo filme mostrando a ativação pela aplicação de potenciais V_G negativos apenas para a atmosfera de nitrogênio saturado com água.....153

Figura 78. Curvas de corrente em função do tempo para diferentes concentrações de umidade, alternando entre cada uma um processo de regeneração do filme de VXG litografado sobre os contatos. A temperatura foi de 26 °C 153

Figura 79. Curva de corrente I_{DS} vs a umidade relativa para filmes com e sem tratamento laser nos contatos. 154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Posições no sistema fracionário (a,b,c) dos átomos de V e O no $V_2O_5 \cdot nH_2O$ monoclínico. Os parâmetros de rede são a = 11,722 Å; b = 3,57 Å; c = 11,52 Å e β = 88,65 ° (α = γ =90 °). Os átomos de V e O ocupam as posições de Wyckoff 4i no espaço de grupo C2/m. Estes valores foram adaptados da referência [23] 51

Tabela 2. Relação de amostras das analises por raios X de pó. 83

Tabela 3. Indexação dos picos ou máximos de intensidade dos difratogramas e os respectivos valores de distância interlamelar usando o critério de Bragg: nλ=2d.sen(θ) assumindo os picos como sendo 00*l* dos planos. 88

Tabela 4. Atribuição tentativa dos modos vibracionais† do V_2O_5(M) a partir das medidas de Raman polarizado. Sistema de coordenadas nos espectros: a=y, b=x, c=z. 110

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E TÉRMINOS

AFM – Microscopia de força atômica.

AuNP – Nanopartículas de ouro.

Compósitos – Material multicomponente compreendendo multiplas e diferentes domínios de fase aonde pelo menos um dos domínios de fase é uma fase continua.

CRM – Microscopia Raman confocal.

DLS – Espalhamento de luz dinâmico.

Domínio de fase – Região de um material na qual a composição química e o estado físico são uniformes.

Fase continua – fase externa que constitui o meio de dispersão de uma outra fase.

Materiais híbridos – Material constituído por uma mistura íntima de componentes inorgânicos, componentes orgânicos, ou ambos os tipos de componentes.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

SERS – Espalhamento Raman intensificado por superfície.

VXG – Xerogel de pentóxido de vanádio.

V_2O_5(M) – V_2O_5 monoclínico encontrado xerogel de pentóxido de vanádio.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS iv

RESUMO viii

ABSTRACT ix

LISTA DE FIGURAS x

LISTA DE TABELAS xxi

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E TÉRMINOS xxii

1 INTRODUÇÃO 27

1.1. Apresentação da Tese 28

1.2. Nanomateriais 28

2. IMAGEAMENTO HIPERESPECTRAL 33

2.1. Luz e matéria 34

2.2. Microscopia Raman Confocal 42

3 PARTE EXPERIMENTAL 47

3.1 Reagentes e métodos 48

3.2 Técnicas 48

3.3. Construção do modelo estrutural do VXG 50

3.4. Espectroeletroquímica Raman confocal 53

3.5. Microssensores de gases 55

3.6. Microscopia de espalhamento de luz visível *Dark Field* 58

3.7. Litografia laser 58

4. XEROGEL DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO: ESTRUTURA 59

4.1. Introdução 60

4.1.1. Outros óxidos de vanádio 63

4.2. Resultados 65

4.2.1. Análise da estrutura molecular das nanofitas de V_2O_5(M). 65

4.3. Defeitos na estrutura do V_2O_5(M). 67

5. FILMES FINOS DO VXG E NANOFITAS DE V_2O_5(M) ISOLADAS 71

5.1. Introdução 72

5.2. Resultados 73

5.2.1. Microscopia de filmes de VXG 73

5.3. Obtenção de nanofitas orientadas 74

5.4. Inversão de fase, separação de fases e aerogeis 78

5.5. Medidas de AFM 80

5.6. Difratometria de raios X de pó 83

6. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO VXG 89

6.1. Introdução 90

6.1.1. Espectroscopia eletrônica 90

6.1.2. Espectroscopia Raman 92

6.2. Resultados 98

6.2.1. Espectroscopia Eletrônica 98

6.2.2. Espectroscopia Raman 103

6.2.3. Espectroscopia Raman com polarização 106

7. INSERÇÃO ELETROQUÍMICA DE LÍTIO NA MATRIZ DE VXG 111

7.1. Introdução 112

7.1.1. Mudanças químicas e estruturais com a inserção de Li^+ 112

7.1.2. Mudanças espectroscópicas 117

7.2. Resultados e discussão 118

7.2.1. Espectroeletroquímica eletrônica 118

7.2.2. espectroeletroquímica Raman 123

8. TRANSIÇÃO DE FASE EM FILMES DE VXG 133

8.1. Introdução 134

8.2. Resultados 136

8.2.1. Litografia laser 141

9. SENSORES DE GASES 145

9.1. Introdução 146

9.2. Resultados 150

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS 155

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 157

ANEXOS 167

1 INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação da Tese

A presente tese foca em sua primeira parte, a técnica conhecida como microscopia Raman confocal, uma ferramenta muito importante na caracterização de sistemas moleculares, nanomateriais, e sistemas biológicos. Na segunda parte essa técnica foi explorada no estado-da-arte, para reestudar com maior profundidade o xerogel de pentóxido de vanádio, ampliando os trabalhos realizados pelo nosso Grupo de Pesquisa ao longo de quase duas décadas.

1.2. Nanomateriais

A Química desponta como uma nanociência por excelência, ao viabilizar o conceito *bottom-up* para construir estruturas complexas (moléculas) a partir de pequenos fragmentos (reagentes ou moléculas mais simples). Da mesma forma ela tem um forte impacto sobre o desenvolvimento de novas tecnologias que desfrutam das características especiais que possuem os materiais nanoestruturados. Esse tipo de material apresenta pelo menos uma das suas dimensões na ordem entre 1 a 100 nm e pode ser classificado como de dimensão zero, ou respectivamente 0D (p. ex. *quantum dots*), 1D (nanofios e afins), 2D (nanolâminas) e 3D (nanoesferas, nanocubos). Dentre as características especiais desses nanomateriais, estão as propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, que se diferenciam notoriamente das dos materiais macroscópicos, e podem ser aproveitadas nas áreas da microeletrônica, das energias renováveis [1], da nanomedicina, nanocatálise, e nanobiotecnologia [2].

Muitos semicondutores de óxidos de metais de transição têm sido de grande importância, desde o desenvolvimento da eletrônica, pois eles abrangem uma ampla variedade de aplicações em áreas como o armazenamento de energia, produção de

energia, microeletrônica, nanofotônica e nanosseparação magnética. Com a exigência da miniaturização, foram se otimizando os processos de síntese, e atualmente esses óxidos são produzidos com algum tipo de nanoestruturação que aumenta a área superficial, a condutividade, ou outra propriedade desejada [2]. Entre os formatos mais comuns de nanoestruturas estão os bastões, fios, fitas, cintos, tubos, rolos, e outros formatos mais elaborados como espirais, *zig-zags* e tubos quadrados (Figura 1).

As nanoestruturas do tipo 1D têm se destacado nas aplicações de nanoeletrônica e nanodispositivos. Todas elas possuem uma morfologia 1D, pois tanto a largura como a espessura estão confinadas na escala abaixo dos 100 nm, mas o comprimento pode estar na faixa desde alguns micrômetros, até inclusive alguns milímetros. O comprimento na escala micrométrica das nanoestruturas 1D permite que sejam convenientemente aproveitadas na interface com o mundo macroscópico para realizar diversos tipos de medidas físicas e montagem dos dispositivos visando aplicações nanotecnologicas (Figura 2).

Nanoestruturas 1D de óxidos metálicos semicondutores têm sido usadas em materiais compósitos ou materiais híbridos visando modular e expandir as funcionalidades dos componentes nanoestruturados, e desenvolver aplicações nanotecnológicas, nas quais se incluem a conversão de energia, sensoriamento, eletrônica, fotônica e biomedicina [3].

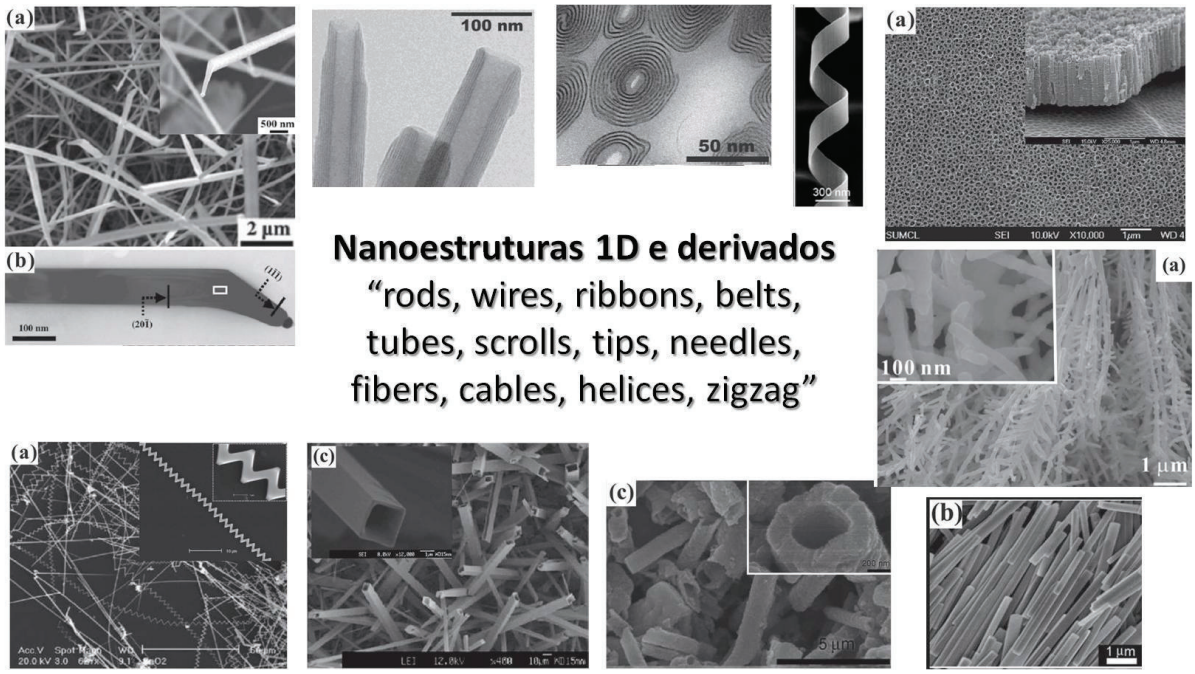


Figura 1. Diferentes tipos de nanoestruturas 1D de óxidos metálicos e outras formas derivadas, adaptados da referência [1].

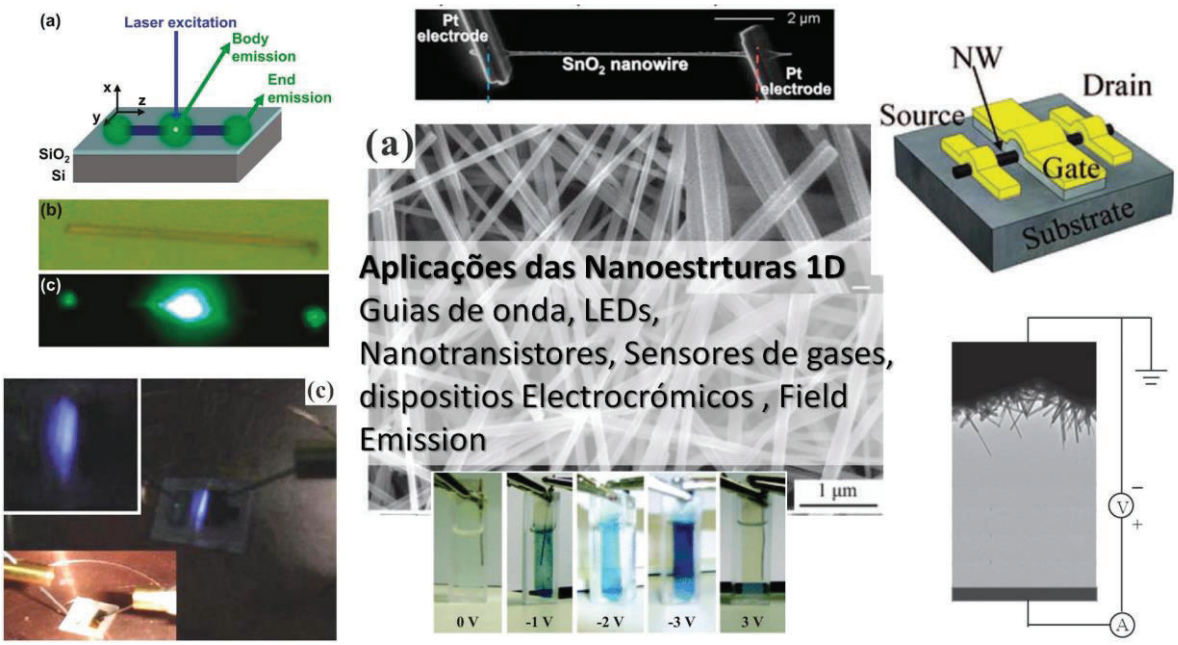


Figura 2. Aplicações de nanoestrturas 1D em dispositivos eletrônicos como janelas eletrocrômicas, transistores, guias de onda, *leds*, sensores de gases e dispositivos do tipo *field emission*.

O xerogel de pentóxido de vanádio (VXG), devido à sua natureza lamelar, tem sido usado em materiais híbridos, tanto como matriz polimérica semicondutora, ou como componente nanoestruturado 1D. Quando usado como matriz, dá origem a compostos de intercalação contendo espécies catiônicas, como íons metálicos, compostos orgânicos e complexos metálicos [4]. Quando usado como componente nanoestruturado 1D, pode gerar materiais híbridos com grafenos [5], nanotubos de carbono [6], nanopartículas metálicas [7, 8], e com polímeros orgânicos como a polianilina [9].

Muitos desses materiais híbridos apresentam boa condução eletrônica e iônica, com potencialidade de uso em supercapacitores [3] e em sensores de gases [4]. Também existem alguns trabalhos que mostram aplicações como dispositivos eletrocrômicos, transistores e guias de onda [1, 5, 10].

Foi apresentado que materiais compósitos de VXG contendo metalopiridilporfirinas servem como sensores para determinar baixas quantidades de água em álcool e que podem constituir importantes dispositivos na área de combustíveis [11]. O mecanismo de sensoriamento pode envolver tanto a condução eletrônica interlamelar, como a condução iônica pela presença de moléculas de água [12, 13].

Contudo, fica clara a necessidade de se estudar e controlar as propriedades dos materiais de intercalação visando aplicações em diferentes tipos de dispositivos eletroquímicos. No presente trabalho foi dada ênfase em algumas propriedades estruturais do VXG, que é um material de partida estratégico para quase todas as aplicações. Por isso foi feita uma ampla revisão da literatura, e realizado um estudo espectroscópico e morfológico bastante detalhado, ampliando consideravelmente a compreensão atual da área onde se insere esse tipo de material.

A química como uma nanociência tem lidado com a síntese, preparação, caracterização e estudo das propriedades de moléculas, supramoléculas, polímeros e nanopartículas, bem como a construção dos nanossistemas, com possíveis aplicações tecnológicas.

Muitas das técnicas de caracterização podem ser agrupadas em 3 áreas: caracterização morfológica, química e físico-química. Na caracterização morfológica as técnicas por excelência são as microscopias eletrônicas de transmissão (TEM), de varredura (SEM), e as microscopias por sonda, que incluem as de tunelamento (STM) bem como as diferentes variações da microscopia de força atômica (AFM).

As técnicas espectroscópicas acopladas a microscópios como a espectroscopia Raman, espectroscopia de fluorescência entre outras compreendem algumas das mais importantes caracterizações químicas. Na elucidação de estruturas químicas a microscopia de eletrônica de transmissão e as técnicas de raios-X oferecem resultados sem igual na determinação de distâncias de ligação e planos moleculares.

As técnicas físico-químicas levadas à escala submicrométrica são também muito importantes. Entre estas estão as medidas de condução elétrica com micro/nanoeletrodos, com microscopia de tunelamento ou com AFM condutivo; medidas eletroquímicas através de microscopia eletroquímica por sonda entre outras.

Finalmente, outro tópico que merece ser destacado é o estudo de metodologias para o preparo de filmes de nanoestruturas 1D com algum tipo de organização que permita realizar estudos mais detalhados da estrutura e das propriedades do VXG.

2. IMAGEAMENTO HIPERESPECTRAL

Este capítulo é voltado para a microscopia Raman confocal como uma técnica de caracterização estratégica na área de nanomateriais. Inicialmente são apresentados conceitos básicos sobre espectroscopia para propiciar uma melhor compreensão da técnica. Também é apresentada a técnica denominada microscopia de espalhamento *Dark-field* hiperespectral que foi usada para determinar o espectro de espalhamento das nanofitas isoladas do VXG.

2.1. Luz e matéria

As técnicas espectroscópicas se valem da interação entre luz (radiação eletromagnética) e matéria, para extrair informações que servem para descrever as propriedades dos materiais. Esta interação vai depender de uma série de propriedades intrínsecas das moléculas que compõem o material, como sua estrutura geométrica e sua estrutura eletrônica, mas também de propriedades extrínsecas às moléculas que seria o estado em que o material (amostra) se encontra, como a morfologia da superfície, grau de cristalinidade ou opacidade, tamanho de partícula, meio de dispersão, entre outros fatores.

Cada técnica espectroscópica usa feixes de luz de uma determinada porção do espectro electromagnético (Figura 3) para irradiar a amostra, e a luz resultante da interação, que carrega a informação química de volta, possui geralmente uma energia relativamente próxima da luz de excitação. Por este motivo é muito importante conhecer as diferentes formas com que um feixe de luz pode interagir com a matéria.

Considerando inicialmente um bloco (amostra macroscópica) de uma substância parcialmente transparente, quando um feixe de luz incide sobre o mesmo, podem acontecer vários processos que vão determinar o produto dessa interação. Esses

processos são: espalhamento, reflexão, absorção e transmissão [14]. Como a energia deve ser conservada, o total da luz que entra no bloco deve ser igual à soma da luz que é espalhada, refletida, absorvida e transmitida. Na Figura 4 são ilustrados esses fenômenos. Cada um desses fenômenos está relacionado com alguma(s) das propriedades do material e existem diversas subdivisões dentro de cada grupo destes fenômenos que surgem em função da natureza química do material.

Quando não se tem um bloco macroscópico de uma substância parcialmente transparente, mas uma partícula pequena com dimensões na escala nanométrica, de um metal, um semicondutor ou um polímero não cristalino, acontecem uma série de fenômenos especiais em função do tamanho da partícula, da proximidade com outras partículas e do próprio arranjo em que estas se encontram. Estes fenômenos estão relacionados principalmente com absorção, espalhamento e emissão de luz, e são estes mesmos fenômenos que estão envolvidos nas espectroscopias eletrônicas e vibracionais.

A espectroscopia eletrônica trata da interação da luz com os elétrons, com destaque especial para os de valência, originando uma transição entre níveis eletrônicos e consequente absorção de luz, geralmente nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo [15]. Estas transições entre níveis eletrônicos podem estar centradas em átomos (orbitais atômicos), como no caso de elementos pesados, metais de transição e lantanídeos que apresentam transições $d \rightarrow d$ e $f \rightarrow f$; podem envolver moléculas sendo neste caso considerados orbitais moleculares ocupados de maior energia (denominados como HOMO por suas siglas em inglês) e os vazios de menor energia (LUMO).

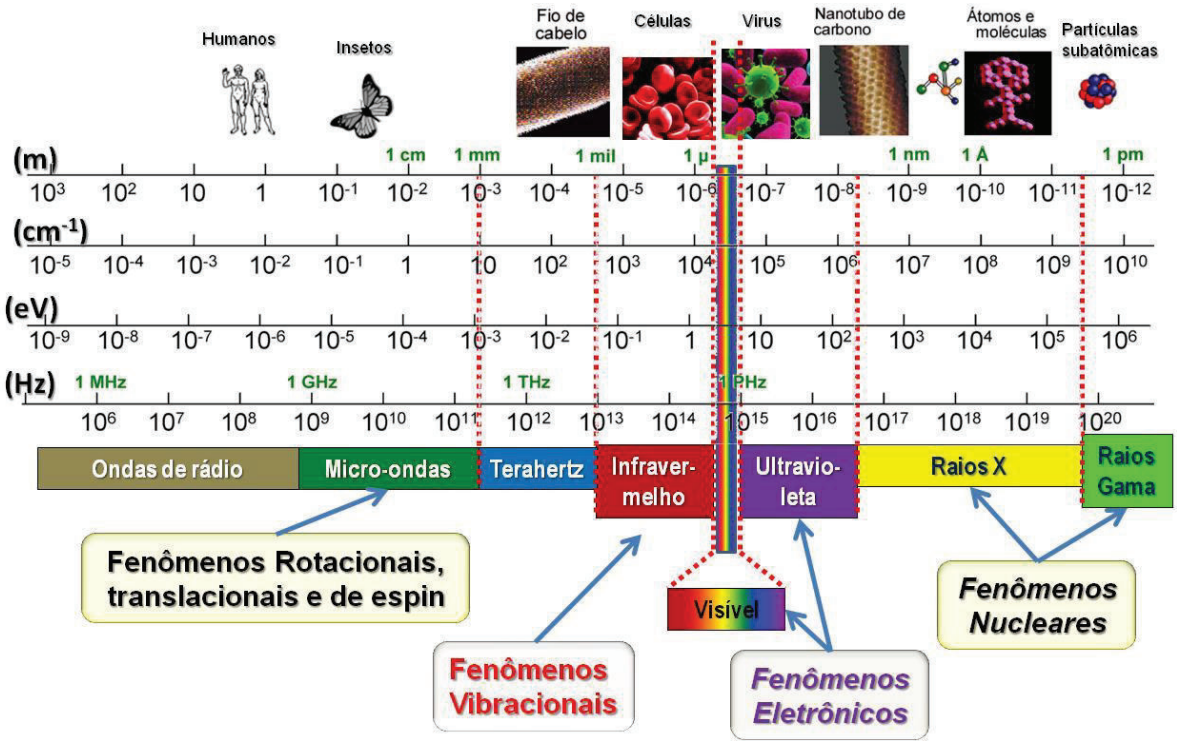


Figura 3. O espectro eletromagnético, suas faixas e fenômenos associados.

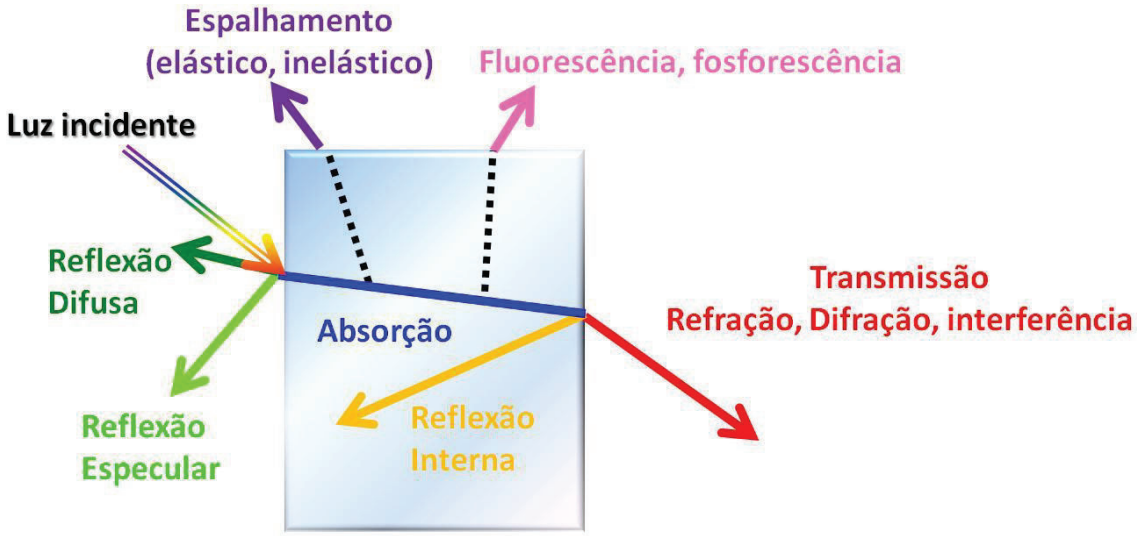


Figura 4. Caminhos de um feixe de luz que passa através de um bloco de uma substância parcialmente transparente, adaptado da referência [14].

Já nos sólidos estendidos como pequenos *clusters* de átomos, nanopartículas metálicas e nanopartículas de semicondutores, a contribuição de um grande número de orbitais atômicos e/ou moleculares com energias muito próximas começam a formar bandas de energia em lugar dos níveis discretos presentes em átomos e moléculas individuais (Figura 5). Esta formação de bandas em sólidos macroscópicos é quase contínua, mas no caso de partículas na escala nanométrica surgem quantizações desses níveis de energia e é esta a razão de que tenham sido objetos de intensos estudos na atualidade.

Já a espectroscopia vibracional trata das transições entre níveis vibracionais em moléculas (Figura 6). A energia eletrônica de uma molécula é muito maior do que a energia vibracional, e em uma primeira aproximação estes níveis poderiam ser tratados separadamente. A separação entre os movimentos dos núcleos e dos elétrons é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, a qual resulta da grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons. O movimento dos elétrons é muito mais rápido que o dos núcleos, assim a posição dos átomos numa transição eletrônica pode ser considerada como fixa. E do mesmo modo, durante o movimento dos núcleos pode ser considerada uma distribuição média dos elétrons.

A energia das transições vibracionais cobre a região do infravermelho. As duas principais espectroscopias vibracionais são a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia Raman. Assim como na espectroscopia eletrônica, existem também efeitos coletivos quando se trata de um retículo cristalino de um sal, de um material polimérico, um metal ou de um semicondutor.

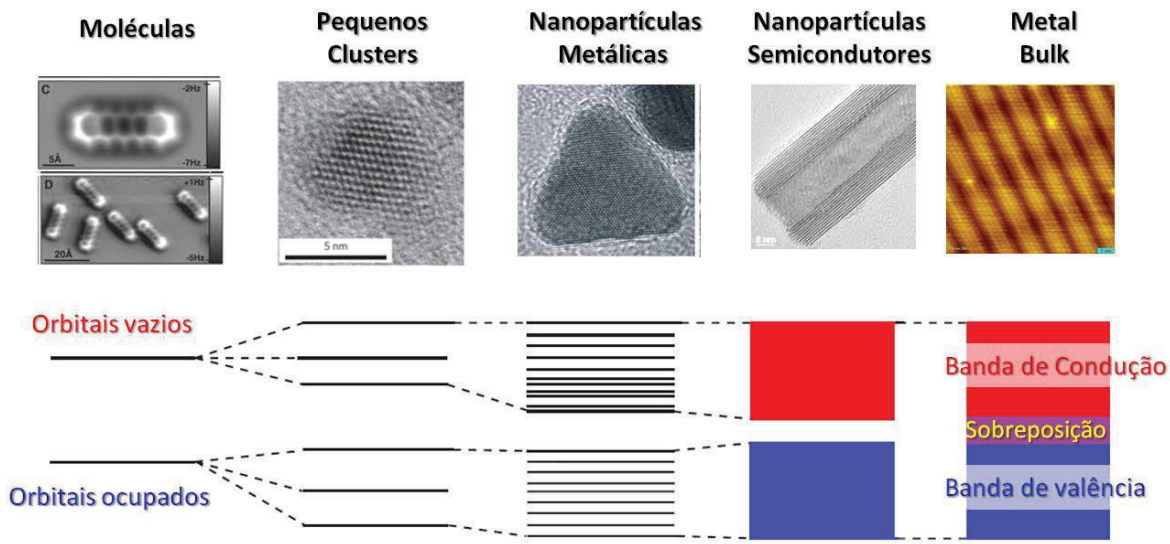


Figura 5. Níveis eletrônicos em espécies atômicas, moleculares, clusters, nanopartículas isoladas e em superfícies condutoras macroscópicas.

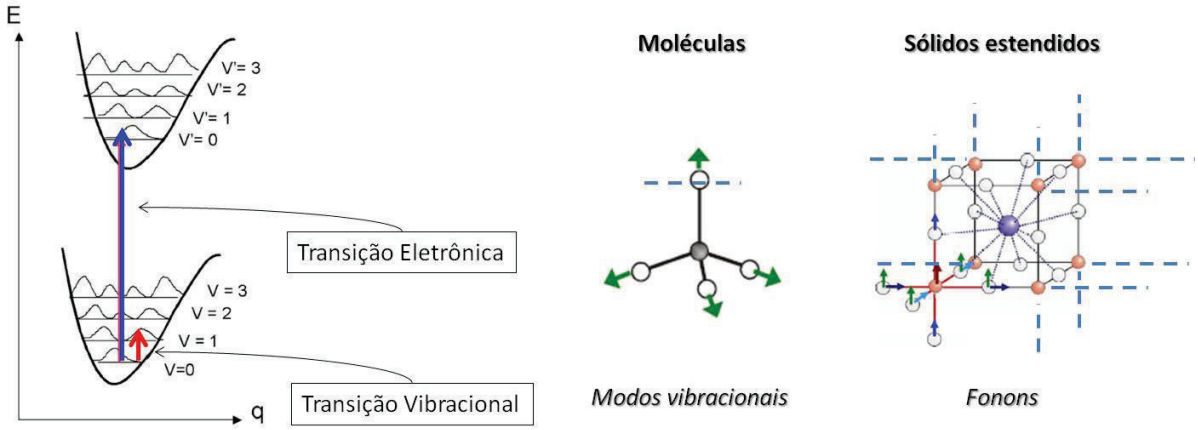


Figura 6. Diagrama de níveis de energia vibracionais e eletrônicos. Vibrações em moléculas e sólidos estendidos como cristais de sais, polímeros, nanopartículas metálicas e de semicondutores.

Como foi visto, um fóton quando interage com uma espécie molecular pode promover a passagem de um estado eletrônico para outro de maior energia, e a molécula fica num estado excitado. Existem várias formas de liberação desta energia extra que foi ganha. Considerando apenas os mecanismos radiativos de

espalhamento e fluorescência (ou fosforescência), a molécula pode decair espontaneamente para o estado original emitindo um fóton de mesma energia do fóton absorvido, mas com direção de propagação diferente, constituindo o espalhamento elástico (Rayleigh), ou pode decair de forma não espontânea emitindo um fóton de menor energia, mas logo após um tempo de relaxação, constituindo a fluorescência ou fosforescência. No caso do espalhamento inelástico, o fóton de saída possui uma energia um tanto menor (espalhamento Stokes) ou maior (anti-Stokes), e estas diferencias na energia do fóton correspondem às diferencias entre níveis vibracionais; é neste princípio que se baseia a espectroscopia Raman (Figura 7).

O espalhamento de luz elástico possui um tratamento diferencial dependendo da natureza química do sistema estudado e do arranjo no espaço em que se encontra. Quando se estudam superfícies sólidas ou líquidas no geral tem-se a refletância difusa. Aqui, desde o ponto de vista microscópico, em moléculas em solução ou em uma superfície sólida, este espalhamento é tratado como espalhamento Rayleigh o qual depende da polarizabilidade das moléculas e do comprimento de onda da radiação. No caso de superfícies metálicas macroscópicas o espalhamento é abordado como refletividade do material.

Em pequenos agregados de cromóforos em suspensão ou em filmes se considera como espalhamento ressonante de luz (RLS) a ocorrência de acoplamento da radiação eletromagnética com os níveis eletrônicos das moléculas [16]. No caso de partículas esféricas de tamanho próximo do comprimento de onda da luz, tem-se o espalhamento de Mie que depende do tamanho da partícula e do índice de refração (Figura 8).

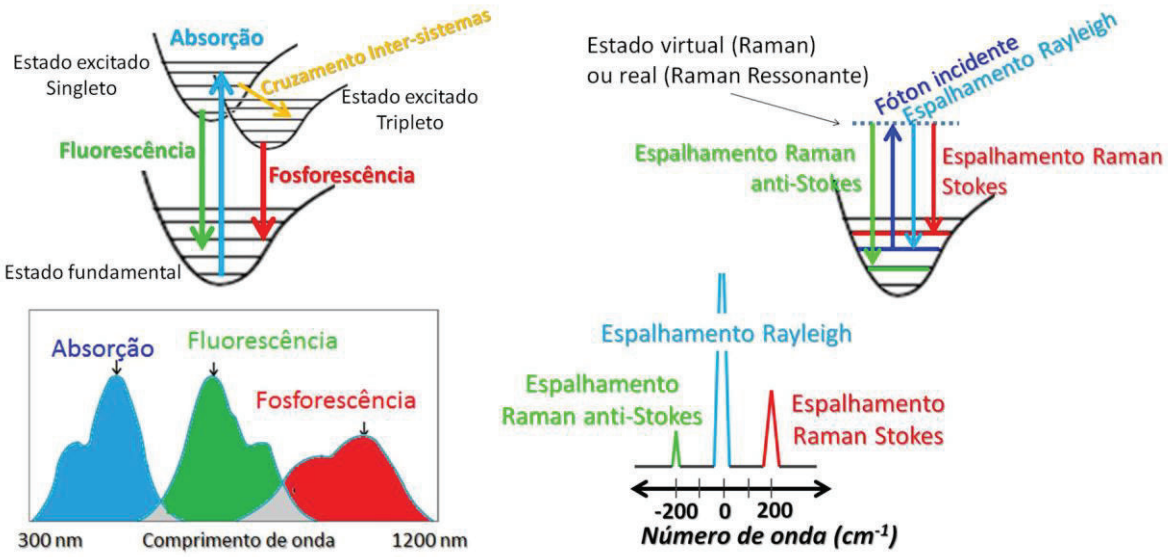


Figura 7. Representação dos processos de emissão e espalhamento de luz.

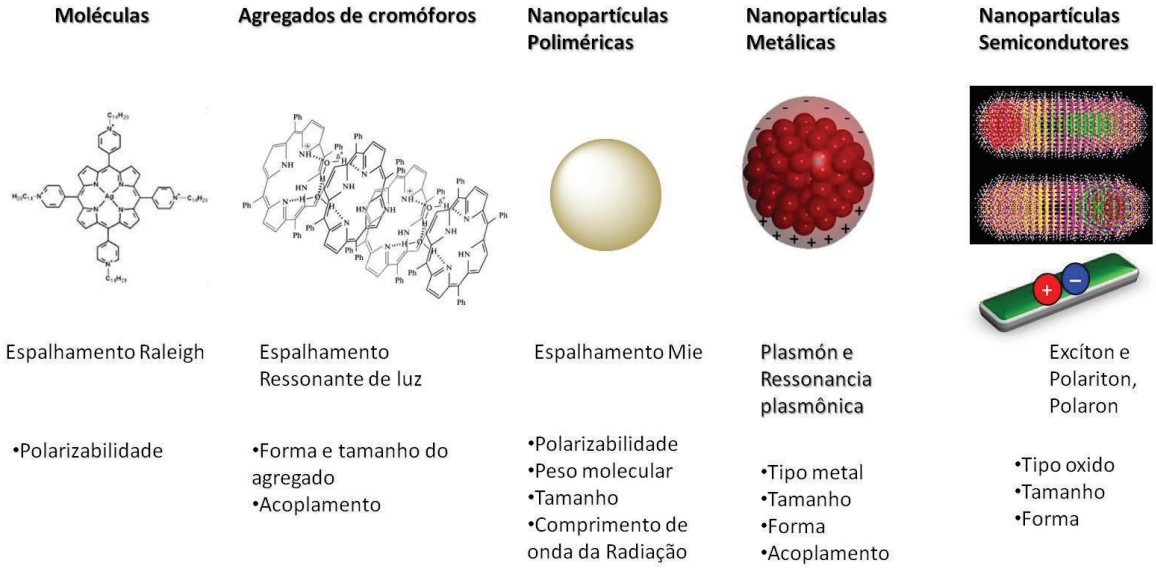


Figura 8. Fatores que influenciam no fenômeno de espalhamento elástico de luz por parte de espécies moleculares e nanométricas.

Nos casos de nanopartículas metálicas e nanopartículas de semicondutores surgem fenômenos especiais que aparecem nos espectros de reflectância ou espalhamento. No caso das nanopartículas metálicas pode haver o acoplamento dos elétrons superficiais com o campo elétrico da luz constituindo uma oscilação periódica superficial, chamada ressonância plasmônica superficial. Esta ressonância gera uma banda no espectro de espalhamento conhecida como banda plasmônica (ou plasmón) [17]. Adicionalmente, estas partículas plasmônicas podem se encontrar numa situação de agregação onde acontece o acoplamento plasmônico e mais uma banda de menor energia pode ser observada.

As oscilações e acoplamentos em nanopartículas de semicondutores são decorrentes da formação dos **éxcitons**, que equivale a um par elétron-buraco, como acontece na transição de um elétron da banda de Valência para a banda de condução, provocada pela absorção de um fóton. Quando o semicondutor possui alguns dos átomos metálicos em diferentes estados de oxidação, ocorre a formação de **polarons** (ou sítios de Valência mista) que são os centros de absorção óptica destes materiais. A absorção de fótons pelos polarons transfere um elétron de um íon metálico reduzido, para um íon vizinho não reduzido, num processo conhecido como *hopping* [18].

Um tipo de técnica que permite estudar fenômenos de espalhamento elástico é a microscopia de espalhamento de luz *Dark-field*. Na condição de campo escuro, a amostra é irradiada com um feixe de luz branca em um ângulo tal que esta luz não é coletada pela lente que faz a aquisição da imagem, e assim só é coletada a luz que provém do espalhamento da amostra. A luz que chega ao detector proveniente do espalhamento por partículas com tamanho muito menor que o comprimento de onda da luz geralmente está relacionado com processos ressonantes, onde o máximo de absorção coincide ou é muito próximo do máximo de espalhamento. Na Figura 9 é

apresentado o esquema de funcionamento da técnica. A informação é coletada por um sistema óptico que permite a formação de imagens hiperespectrais, isto é, em cada ponto da amostra se tem a informação espectral completa do espectro de espalhamento. No caso do microscópio CytoViva HSI a faixa espectral vai de 430 até 1000 nm.

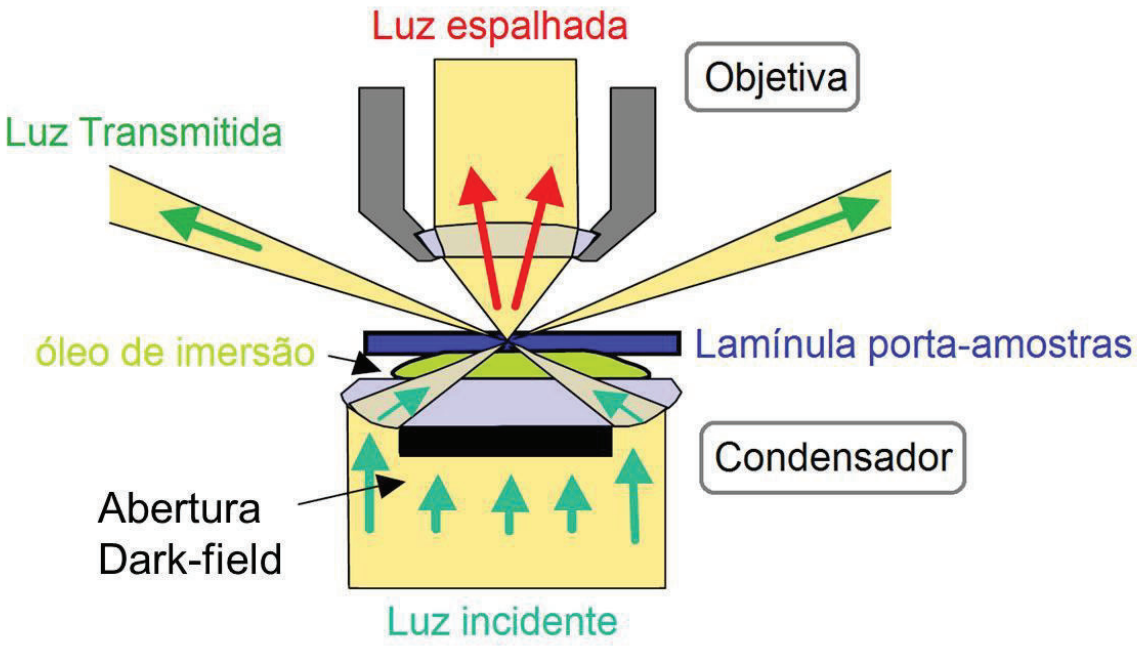


Figura 9. Ilustração do princípio de funcionamento da microscopia de espalhamento *Dark-field*.

2.2. Microscopia Raman Confocal

A microscopia Raman confocal é uma técnica poderosa de caracterização de nanomateriais, superfícies nanoestruturadas, sistemas biológicos, entre outros, permitindo obter altas sensibilidade (sistema eficiente de detecção do sinal Raman) e resolução (limite óptico). A denominação confocal se deve ao fato que a irradiação e a coleta da informação estão focalizadas em uma mesma pequena região da amostra, geralmente na escala submicrométrica, permitindo obter informação sobre o ambiente

químico dos complexos metálicos em diferentes sistemas no nível submicrométrico. A combinação de diversas técnicas experimentais como eletroquímica, e fenômenos relacionados com efeitos de intensificação tais como Raman ressonante e SERS, dão uma utilidade ainda maior a esta técnica.

A espectroscopia Raman faz parte das espectroscopias vibracionais, mas possui suas regras de seleção específicas e consequentemente, os modos ativos nesta técnica não serão necessariamente ativos no infravermelho por exemplo. Para que um modo vibracional seja ativo no Raman, a variação na polarizabilidade α da molécula deve ser diferente de zero (Figura 10) enquanto para ser ativo no infravermelho o que deve variar é o momento de dipolo μ.

A intensidade do sinal Raman depende da intensidade do feixe de luz aplicado e do comprimento de onda da luz elevada a quarta potência. A eficiência do espalhamento Raman é baixa sendo que a seção de choque geralmente está na ordem dos 10^{-30} cm^2/molécula [9], resultando em que 1 de cada 10^9 é um fóton Raman. Em razão desta baixa eficiência, a espectroscopia Raman só teve grande impulso após o surgimento dos lasers, evoluindo até a idéia de acoplá-los com um microscópio óptico [7]. Isso tornou possível a obtenção de espectros Raman de partículas microscópicas isoladas.

Atualmente esses microscópios contam com sistemas piezoelétricos de varredura e podem ser obtidos mapeamentos completos de uma superfície contendo a informação vibracional ponto por ponto [8], constituindo uma técnica de microscopia aplicável a sistemas na escala submicrométrica. Na Figura 11 é apresentado o diagrama de funcionamento do microscópio Raman confocal WITec alpha300.

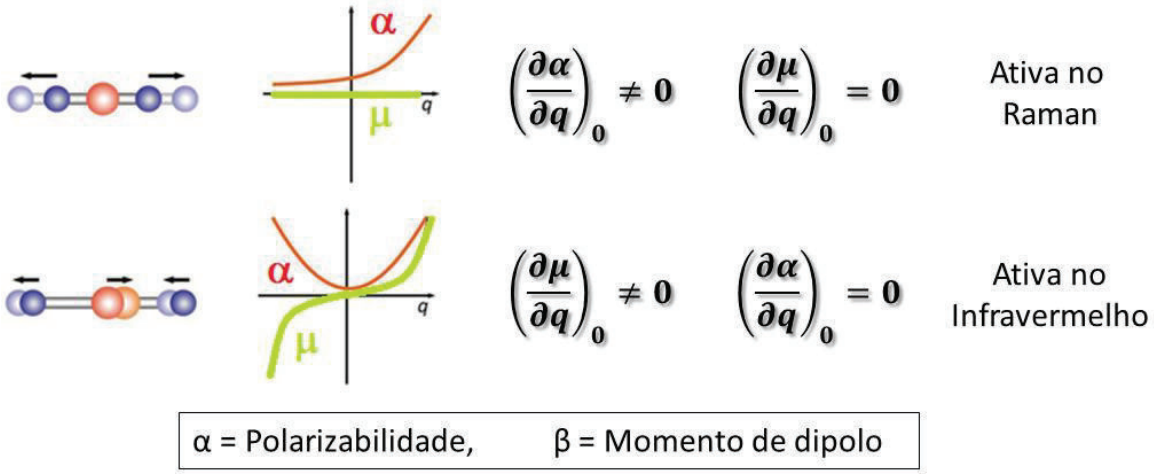


Figura 10. Regras de seleção para a atividade de modos vibracionais no infravermelho e no Raman.

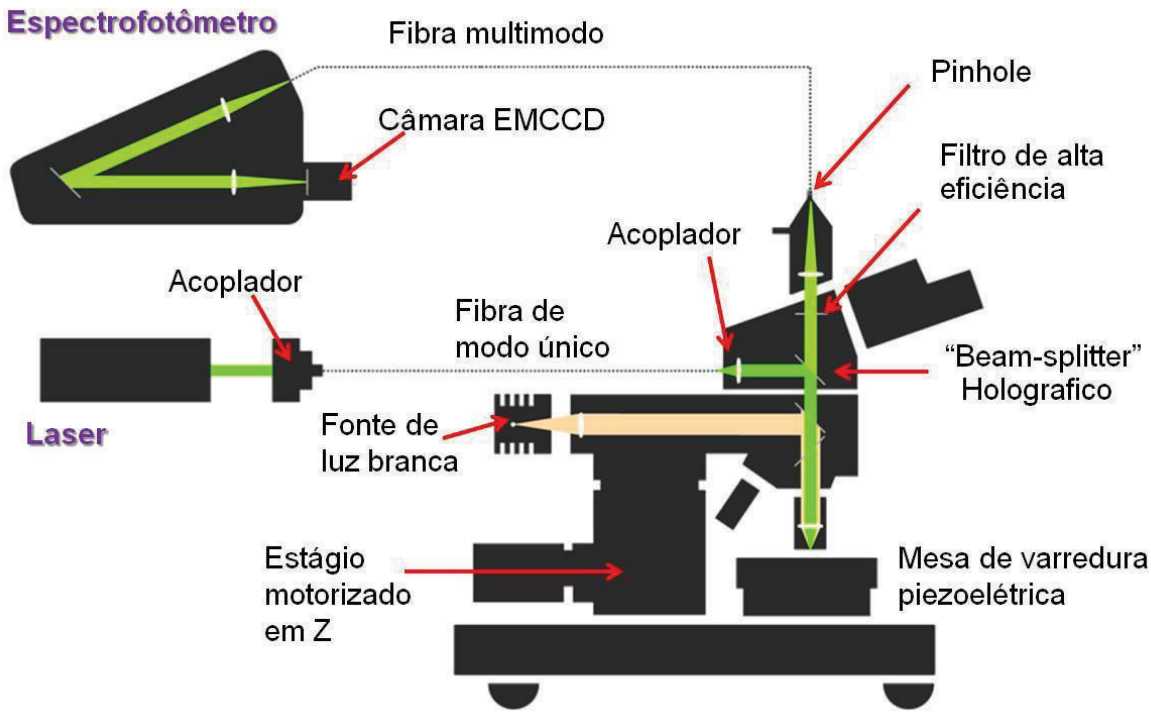


Figura 11. Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio Raman confocal WITec alpha300.

Com este tipo de sistemas de alta eficiência é possível obter centenas de espectros em poucos minutos. Cada um dos dados adquiridos possui 5 dimensões sendo elas as três coordenadas espaciais (x,y,z), o número de onda e a intensidade. A forma de apresentar os resultados geralmente é com imagens 2D coloridas, onde a escala de cor representa a intensidade de uma banda selecionada, em outras palavras, o resultado da integral em um intervalo de números de onda determinados como apresentado na Figura 12. Desta forma, a cor clara expressa que naquela posição, a banda selecionada é bem intensa e as regiões escuras representam sítios nos quais a intensidade é zero ou muito baixa. Depois de geradas as imagens que representam cada uma das bandas de interesse, o seguinte passo é gerar uma combinação das mesmas, aonde se atribui uma cor especifica para cada banda.

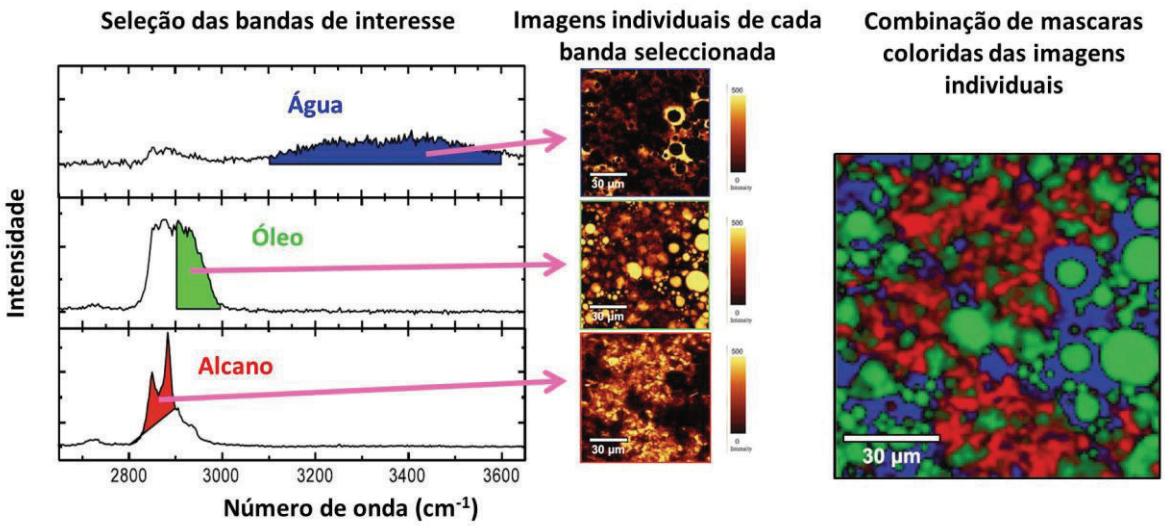


Figura 12. Mapeamento Raman de uma lamínula contendo uma mistura água-óleo-alcano, adaptada da referencia [19]. A análise foi realizada usando intensidades integrais para a água entre 3100-3600 cm^{-1}, para o óleo entre 2900-3000 cm^{-1} e para o alcano entre 2800-2900 cm^{-1}. Na combinação das imagens são usadas máscaras das regiões com intensidade de aproximadamente 70% com relação ao máximo.

Além da determinação da intensidade integral em um intervalo de números de onda, como apresentado anteriormente, pode ser determinada apenas a intensidade em um valor único de número de onda, ou outros critérios de imageamento como a largura da banda à meia altura, ou também pode ser realizada uma deconvolução dos resultados usando como base um conjunto de espectros dos componentes puros. Nos capítulos seguintes são apresentados os resultados obtidos do estudo do gel de pentóxido de vanádio com esta técnica e no anexo, outros trabalhos complementares que permitiram estabelecer bases sólidas na operação da técnica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e métodos

Todos os solventes e reagentes comerciais utilizados eram de grau analítico e foram usados sem purificação prévia. A água usada em todos os experimentos foi sempre destilada e deionizada.

A preparação do gel de pentóxido de vanádio (suspensão de nanofitas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$) foi realizada conforme os procedimentos na literatura [11, 20]. Uma solução de metavanadato de sódio (0,1 mol dm^{-3}) foi percolada em uma coluna com resina de troca iônica na forma ácida (resina DOWEX 50 W-X4, catiônica forte). A resina foi condicionada na forma ácida passando-se uma solução de ácido clorídrico (1,0 mol dm-3), sendo o excesso de ácido eliminado lavando-se a coluna com água deionizada. A solução de ácido polivanádico, alaranjada quando recém preparada, polimerizou-se por processo auto-catalítico gerando uma suspensão vermelho-escura, que atinge a condição de gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ após uma semana de repouso à temperatura ambiente e em local escuro.

3.2 Técnicas

Análise Elementar: As análises elementares dos compostos foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um equipamento Perkin Elmer modelo CHN 2000, utilizando-se amostras sólidas dos materiais.

Espectroscopia eletrônica: Os espectros eletrônicos realizados em solução foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo HP-8453A equipado com matriz de diodos, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Os espectros eletrônicos registrados nos experimentos de espectroeletroquímica foram

obtidos com um espectroradiômetro modelo Fieldspec 3, da Analytical Spectral Devices Inc. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 1 cm^{-1}, com acumulação de 20 vezes e abrangendo de 400 a 2500 nm (29000 a 4000 cm^{-1}) constituindo o intervalo do visível até o infravermelho próximo (Near Infrared - NIR).

Difratometria de Raios-X: Foram usadas amostras na forma de filmes preparados a partir da suspensão dos sólidos em água da seguinte maneira: com uma pipeta de Pasteur uma pequena quantidade da suspensão foi gotejada sobre placas de quartzo, que foram colocadas para secar à temperatura ambiente e protegidas por vidro de relógio. Após a secagem, os difratogramas dos filmes foram obtidos em um difratômetro de raios-X para pó, modelo Rigaku Miniflex, com radiação Cu Kα (1,541 Å, 30 kV, 15 mA, passo de 0,02°, no intervalo de valores de 2° a 70°).

Voltametria Cíclica: Foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB-PGSTAT30 e uma célula convencional de três eletrodos que consistia de um eletrodo de trabalho, eventualmente de ouro ou platina; um eletrodo auxiliar (fio de platina em espiral confinado em um capilar de vidro adequado ao sistema) e o eletrodo de referência em capilar de Luggin. Os experimentos foram realizados em meio orgânico sendo o eletrólito suporte $LiClO_4$ 0,1 mol dm^{-3} em acetonitrila e o eletrodo de referência um fio de prata em $AgNO_3$ 0,1 mol dm^{-3} (E Ag/$AgNO_3$ = +0,503 V vs EPH).

Microscopia AFM: As imagens foram obtidas num microscópio PicoSPM I (Molecular Imaging) com controlador PicoScan 2100 (Molecular Imaging) conectado ao controlador MACMode (Molecular Imaging) do laboratório, operando no modos AFM MAC Mode, usando MAClevers tipo II (k~2.8N/m; f~60kHz) operando em condições ambiente com velocidade de varredura de 1Hz e 256 pontos por linha. Também foi usado o microscópio Nanoscope IIIA do Instituto de Física da USP.

Espectroscopia Raman: Os espectros Raman foram registrados em um espectrofotômetro portátil, modelo InPhotonics, operando com um laser como fonte de excitação no comprimento de onda de 785 nm. Também foram obtidos espectros num comprimento de onda de excitação de 532 nm em um microscópio Raman confocal WITec alpha300R.

Espectrocopia Infravermelho: Os espectros de infravermelho foram registrados através das dispersões dos compostos em pastilhas de KBr, na região de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro FTIR, modelo 8300 da marca SHIMADZU, com resolução de 4 cm^{-1}, perfazendo uma média de 50 varreduras por espectro.

3.3. Construção do modelo estrutural do VXG

A estrutura do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ monoclínico é um tanto complexa mas se faz necessária a sua construção em um programa de modelagem molecular para poder entendê-la de forma clara e assim poder realizar a discussão dos resultados do presente trabalho. Para construir o modelo estrutural do VXG foram usados vários programas. Inicialmente foi usado o servidor de aplicativos cristalográficos “Bilbao Crystallographic Server” [21] que usa um aplicativo do programa “Jmol” [22] que é de livre acesso e permite construir os modelos de cristais usando as seguintes informações: 1) grupo espacial, 2) parâmetros de rede e 3) as posições dos átomos com as respectivas posições de Wyckoff. Os dados fornecidos no trabalho de Petkov [23] são exatamente aqueles necessários para este programa e são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Posições no sistema fracionário (a,b,c) dos átomos de V e O no $V_2O_5 \cdot nH_2O$ monoclínico. Os parâmetros de rede são a = 11,722 Å; b = 3,57 Å; c = 11,52 Å e β = 88,65 ° (α = γ =90 °). Os átomos de V e O ocupam as posições de Wyckoff 4i no espaço de grupo C2/m. Estes valores foram adaptados da referência [23]

Átomo	a	b	c
V (1)	0.9317	0	0.1303
V (2)	0.2227	0	0.1332
O (1)	0.3955	0	0.1035
O (2)	0.07521	0	0.0950
O (3)	0.7537	0	0.0658
O (4)	0.9046	0	0.2670
O (5)	0.2018	0	0.2669
X (representando as moléculas de água)	0.6065	0	0.5085

As posições de Wyckoff são uma forma de indicar a multiplicidade dos átomos de base e a forma em que estes se replicam dentro da cela unitária e entre as várias celas para um grupo espacial específico, mas não são todos os programas que trabalham com esta notação. Por isto se fez necessário obter o grupo espacial do cristal nas diferentes notações que podem ser encontradas em tabelas de cristalografia [24] entre as quais estão a notação “Hall”, a “Hermann-Mauguin” e a “ITA” (com a escolha da cela). Uma vez construída a estrutura no servidor “Bilbao Crystallographic Server” é exportado o arquivo para ser aberto no programa Jmol. Já com este programa foi possível verificar que os símbolos Hall, Hermann-Mauguin e ITA do sistema são “-C 2y”, “C2/m:b1 = C12/m1” e “12:b1” respectivamente.

Conhecendo agora a simetria do sistema nas diferentes notações é usado o programa de livre acesso VESTA [25] para visualização da estrutura cristalina. Foi

usado um átomo de Cl para simular as moléculas de água da estrutura cristalina (Figura 13).

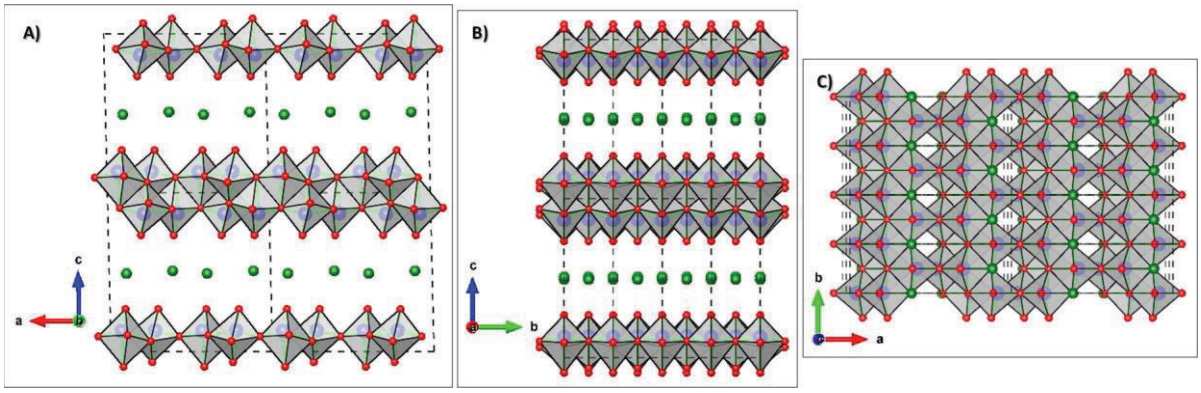


Figura 13. Estrutura cristalina do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ monoclínico obtida com o programa VESTA [25]. As diferentes vistas dos planos ac, bc e ab são ilustradas em A), B) e C) respectivamente. As cores dos átomos são: oxigênio = vermelho, vanádio = azul (dentro dos octaedros) e a representação das moléculas de água = verde.

O programa Gaussview 3.0 possui uma ferramenta para edição de cristais chamada "crystal editor". O procedimento experimental passo a passo de como montar a estrutura no programa Gaussview 3.0 é exemplificado no Anexo. Usando este programa foi encontrado que cada vez que eram inseridas as coordenadas de um átomo, para obter os outros 3 átomos replicados pelas operações de simetria do grupo espacial C12/m1, era alterado automaticamente o grupo espacial para P121/a1. Apesar disto, foi verificado que todos os átomos obtidos por replicação dos átomos de base e replicação da cela unitária usando a simetria P121/a1 são equivalentes aos obtidos com a simetria C12/m1.

3.4. Espectroeletroquímica Raman confocal

Técnicas experimentais que permitem estudar o ambiente "químico" na nanoescala para este tipo de material podem ser cruciais para a criação de novas gerações de materiais. A microscopia Raman confocal tem emergido como uma poderosa ferramenta para estudo da morfologia e características espectrais de vários sistemas (química, materiais, biociências), devido sua alta eficiência de coleta os fótons Raman. Neste contexto, foi construída uma cela eletroquímica especial para ser usada acoplada com o microscópio confocal Raman, e demonstrou-se a sua utilidade no estudo da espectroeletroquímica vibracional do VXG. A disposição das diferentes partes foi considerada para manter a alta resolução da técnica e gerar a maior precisão possível. A técnica permitiu o estudo de outros sistemas que possuem forte absorção de luz o que lhes confere uma tendência à decomposição, precisando ser usadas potências de laser baixas.

A cela foi construída em uma peça cilíndrica de teflon de 2 cm, conforme apresentado na Figura 14. A câmara da cela possui canais para a entrada e saída do eletrólito e, para o eletrodo de referência. Um separador feito com polímero 1 mm de espessura e uma chapa metálica de aço inoxidável foram utilizados como capa do sistema. Uma agulha de aço inox foi utilizada como eletrodo auxiliar, enquanto um *wafer* de platina foi utilizado como eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência usado foi um *luggin* capilar e um fio de prata, com solução de 0,1 mol.L^{-1} de $AgNO_3$.

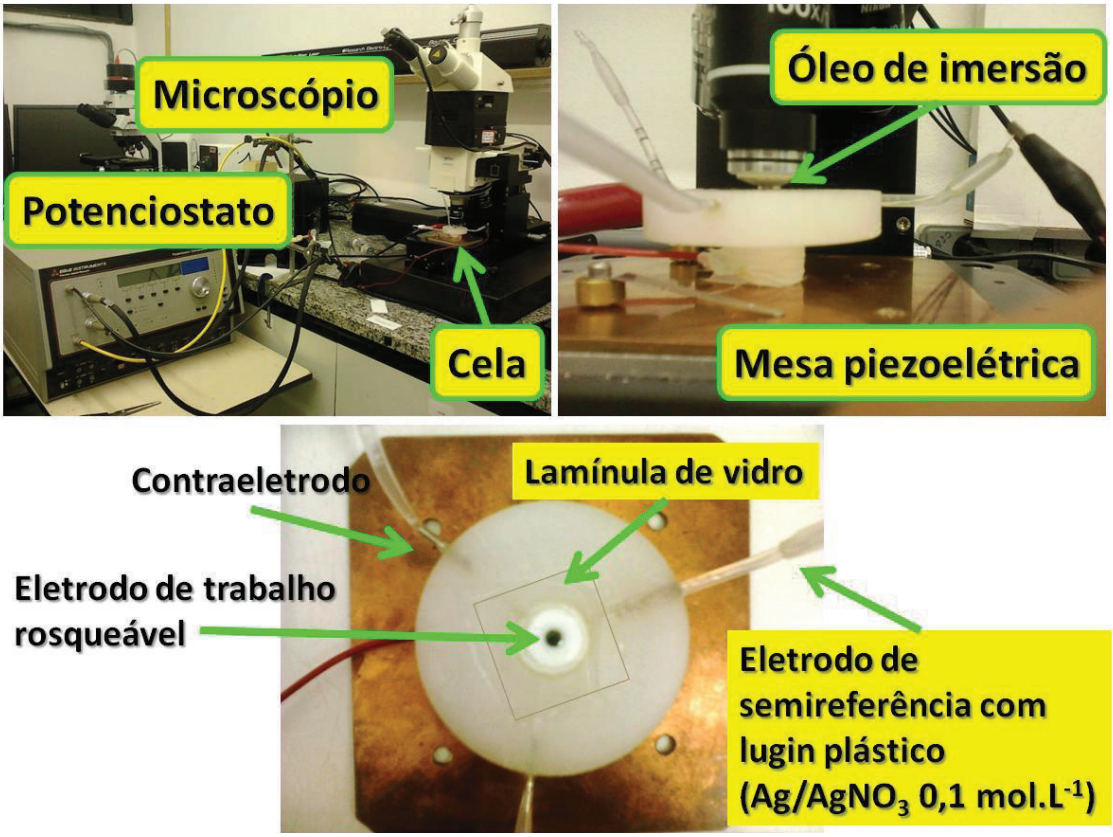


Figura 14. Montagem experimental da espectroeletroquímica Raman acoplada com microscopia *in situ*.

Foi construída uma cela especial para realizar experimentos de espectroeletroquímica acoplada com microscopia Raman que permitisse o uso de solventes orgânicos devido ao fato que estes devem ser evitados em salas de microscopia, pois podem afetar as partes ópticas e mecânicas dos microscópios. Foram consultados vários protótipos reportados na literatura [26-30] para construir esta cela. O material usado foi teflon que se apresenta bastante inerte.

No planejamento, foi previsto que a cela tivesse um eletrodo de fácil troca e passível de reutilização como os eletrodos convencionais. Assim foi elaborado um eletrodo rosqueável que permitisse ajustar a distância entre a superfície da amostra e a lente e que estivesse dentro da distância de trabalho da lente. O desenho da cela permite

o uso de outros eletrodos como FTO e *wafers* metálicos assim como seu uso em espectroscopia eletrônica no modo reflexão.

3.5. Microssensores de gases

Foi elaborado um sistema de sensoriamento de gases baseado em microeletrodos de ouro depositados sobre *chips* de silício separados por uma fina camada de SiO_2. Os *chips* foram fornecidos pelo professor Koiti Araki, que os fabricou na universidade de Osaka. Foi usada a técnica de litografia UV de alto vácuo. Foi realizado um recobrimento parcial dos eletrodos com nitreto de silício para deixar expostas unicamente a região central do *chip* que contém o arranjo dos microeletrodos, e as regiões periféricas onde se colocam os contatos com o circuito do potenciostato (Figura 15). Desta forma, podem ser depositados os filmes do VXG pela técnica *drop casting* sobre os eletrodos premontados.

O sistema de detecção de gases foi montado para se adequar ao *chip* que contém a amostra (Figura 16). Foi escolhido o sistema em fluxo por ser uma metodologia mais rápida de analise que permite um monitoramento continuo. Foram usados fluxos que estivessem bem abaixo do limite da condição de fluxo laminar numa tubulação ou duto retangular. Esta condição permite que o microambiente ao redor da amostra possa entrar e se manter em equilíbrio com o fluxo passante e que este último não influencie na dinâmica de adsorção-dessorção do analito. A determinação do regime laminar do fluxo é realizada ao se calcular o coeficiente de Reynolds (***Re***) específico para os parâmetros experimentais como as dimensões da tubulação, velocidade de escoamento, viscosidade do gás e densidade do gás. O regime de fluxo laminar é caracterizado por ***Re*** < 2000, o turbulento por ***Re*** > 4000 e entre esses dois valores

tem se o regime transitório. Nas medidas foram usados fluxos abaixo de 0,8 L/min o que constitue um coeficiente de Reynolds inferior a 50.

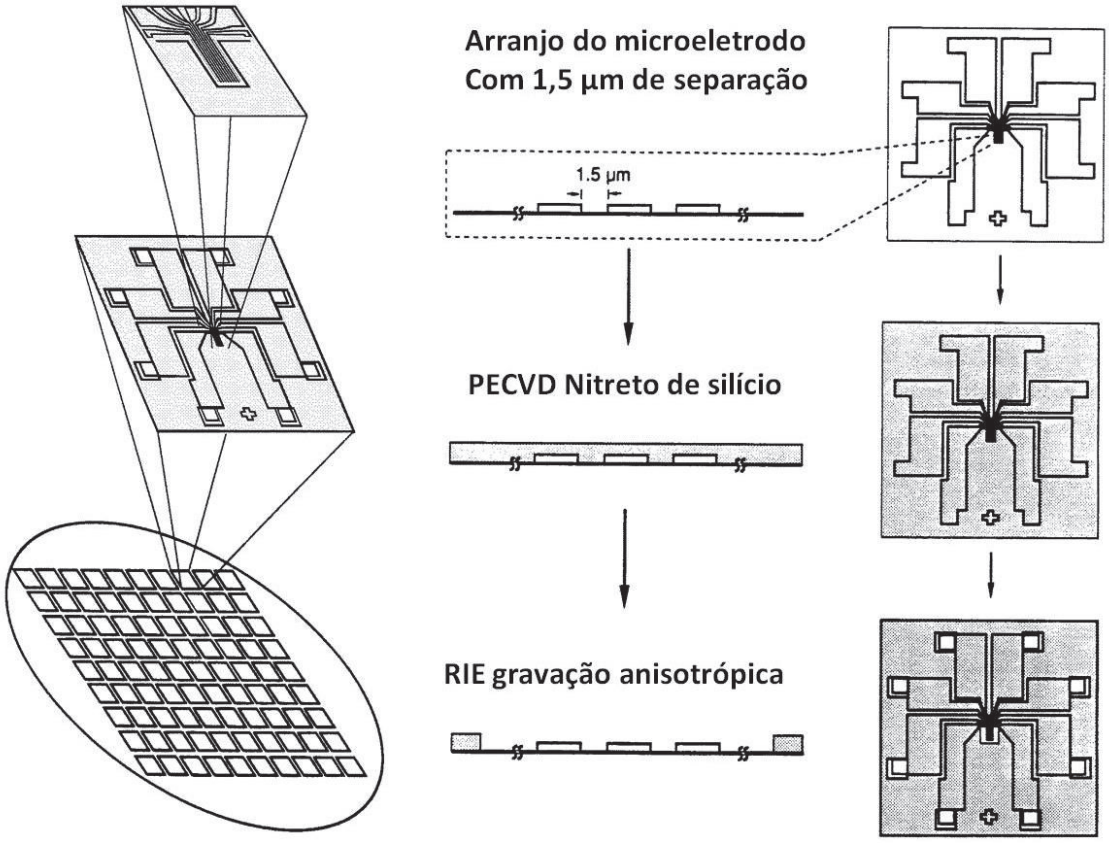


Figura 15. Preparação dos *chips* em *wafers* de silício para estudo de propriedades elétricas e de sensoriamento de filmes finos.

O sistema para saturação do gás foi o de borbulhamento duplo. A câmara de saturação do gás foi mantida submersa em um banho de temperatura controlada. As temperaturas do banho e da sala foram iguais e mantidas em 26 °C.

Na condição de microssensor, o *chip* teve de ser mantido dentro de uma gaiola de Faraday para evitar picos de corrente que podem afetar as medidas, provenientes de fontes próximas, e fotocorrentes que podem se somar às correntes de trabalho. As medidas elétricas foram realizadas com o equipamento “Precision Semiconductor

Parameter Analyzer HP 4156" em parceria com o laboratório do Professor Dr. Francisco Javier Ramirez Fernandez da POLI-USP.

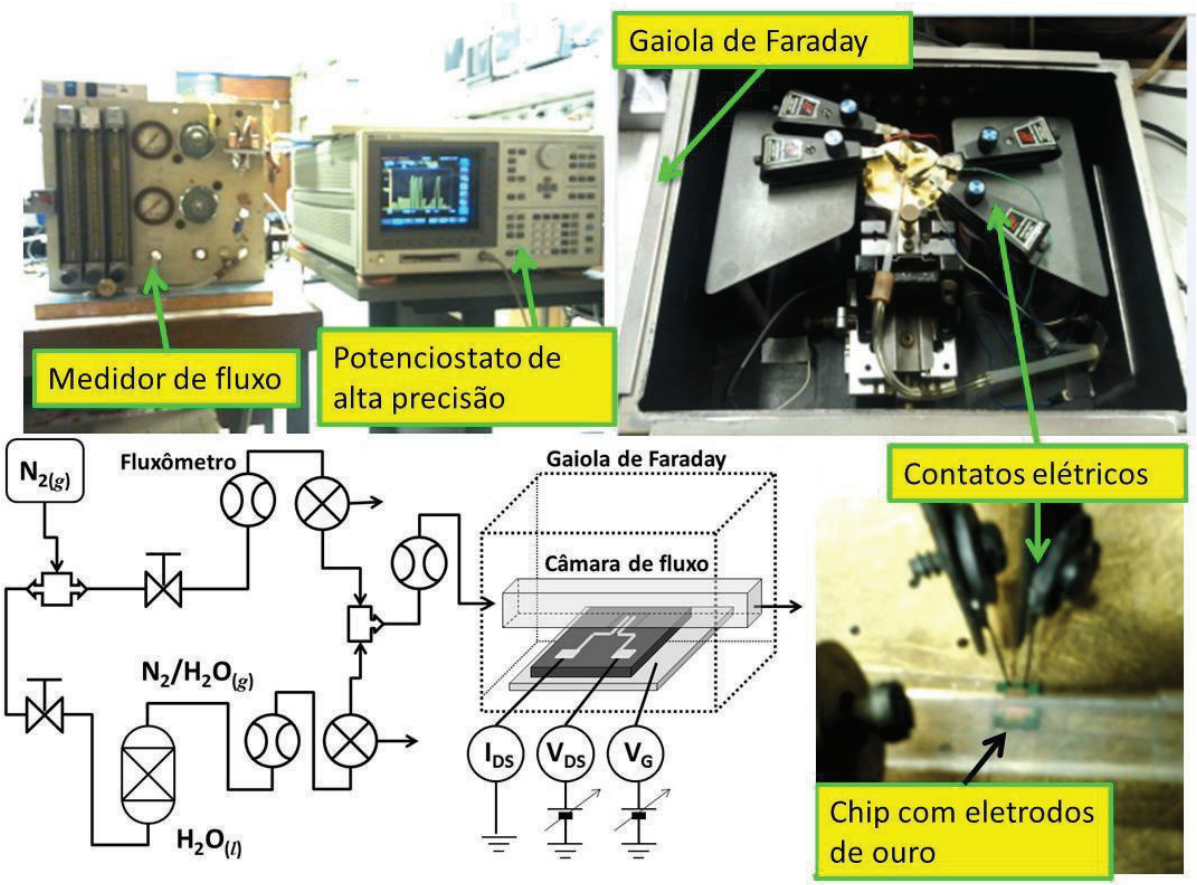


Figura 16. Montagem experimental do sistema de sensoriamento de gases usando *chips* de silício.

A resposta do sensor em muitos sistemas é expressa em termos da variação relativa na resistividade. No nosso caso é mais conveniente expressar a resposta em termos da variação de condutividade absoluta ($\delta\sigma$), pelo fato da variação relativa expressa como $\delta\sigma/\sigma_0$ tender a infinito, por ser σ_0 muito próximo de zero. Nas condições experimentais o potencial usado foi +1 V, assim $\sigma = I_{DS}/V_{DS} = I_{DS}$, e os resultados simplesmente podem ser expressos como variação na corrente I_{DS}. (Figura 17)

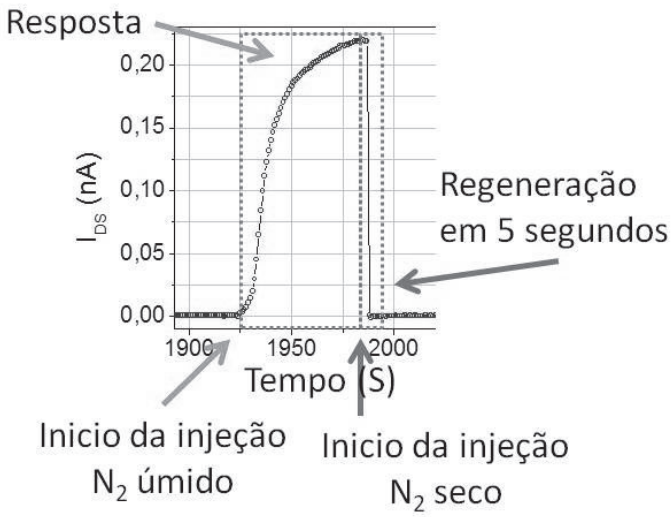


Figura 17. Resposta do sensor a nitrogênio úmido, mostrando os tempos de resposta e regeneração do filme medidos a 26 °C. V_{DS} = -1,0 V, V_G =-15,0 V.

3.6. Microscopia de espalhamento de luz visível *Dark Field*

Os esperimentos foram realizados no microscópio de imageamento hiperespectral CytoViva HSI. A coleção de dados é feita por varredura. O detector (câmera CCD de alta resolução) usa os pixels do eixo x para distribuição espacial e os pixels do eixo y para distribuição espectral com ajuda de elementos ópticos de difração adequados.

3.7. Litografia laser

Os experimentos de litografia laser foram realizados no microscópio Raman confocal WITec alpha300R com ajuda do software DaVinci (WITec). O software se encarrega de controlar o estágio motorizado em Z e também a mesa de varredura piezoelétrica usando comandos sequenciais de deslocamento e velocidade que podem ser agrupados em um roteiro.

4. XEROGEL DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO: ESTRUTURA

4.1. Introdução

Como foi mencionado na apresentação da tese, o pentóxido de vanádio nanoestruturado é um material muito versátil e é por esta razão também muito estratégico devido ao grande número de aplicações em diversas áreas tecnológicas. O gel de pentóxido de vanádio e seus filmes por serem muitas vezes os precursores do V_2O_5 nanoestruturado são sistemas chave para o desenvolvimento das novas tecnologias. É esta uma das motivações da realização deste capítulo.

O gel de pentóxido de vanádio vem sendo estudado no grupo durante duas décadas começando em uma ordem cronológica pelos trabalhos de Herenilton Oliveira que concluiu sua tese de doutorado em 1994 estudando a intercalação de porfirinas e íons lantanídeos [31, 32]. Depois, Fauze Anaissi concluiu sua tese em 2000 investigando compósitos com porfirinas, ftalocianinas e bentonita, além de ter realizado importantes estudos eletroquímicos da matriz pura e dos compósitos [31, 33-38]. A seguir, Grégoire Demets concluiu sua tese de doutorado em 2001 trabalhando com compósitos de VXG com o polipirrol e eletrodos modificados [39, 40]. Posteriormente, Ronaldo Timm concluiu sua tese de doutorado em 2008 e trabalhou com compósitos entre o gel de vanádio e porfirinas supramoleculares, e com molécula 4,5-diamino-2,6-dimercaptopirimidina, desenvolvendo ainda a aplicação dos mesmos em sensores de gases [11, 41].

Os filmes de pentóxido de vanádio V_2O_5 têm sido amplamente estudados por terem características eletrônicas, ópticas, catalíticas e eletroquímicas muito interessantes e úteis em aplicações tecnológicas [10]. Existem diversas metodologias de deposição destes filmes e um detalhe muito importante é que as características do filme não são dadas unicamente pela natureza intrínseca do V_2O_5, permitindo desse modo a

modular e otimizar algumas das propriedades, modificando algumas das variáveis do processo de deposição.

Tipicamente, o V_2O_5 cristalino possui uma geometria ortorrômbica, podendo existir na forma de outros polimorfos metaestáveis preparados a altas temperaturas [42]. Na literatura é comum o V_2O_5 ortorrômbico (α-V_2O_5) ser chamado apenas de V_2O_5 cristalino ou V_2O_5 prístino. É frequente encontrar o V_2O_5 sob a forma de géis, os quais foram considerados durante muito tempo como um material compósito, constituído por moléculas de água trapeadas dentro de uma rede do óxido (V_2O_5) [43].

Uma das formas de obter filmes de V_2O_5 cristalino era através da rota sol-gel, na qual eram preparados géis de V_2O_5 para serem depositados sobre um substrato e posteriormente submetidos a um tratamento térmico. Mas depois de ser apresentada uma série de características específicas e aplicações dos géis de V_2O_5, estes começaram a ser estudados com maior profundidade, não apenas como um mero precursor do V_2O_5 ortorrômbico.

Na década de 90 existiam dois modelos para explicar a estrutura lamelar das fibras que compunham o gel, os modelos de Livage [43] e de Oka [44]. Mas foi só no ano de 2002 que Petkov *et al.* [23] publicou a estrutura definitiva das nanofitas determinada por técnicas avançadas de raios X, e que se mostraram concordantes com o modelo de Oka (Figura 18).

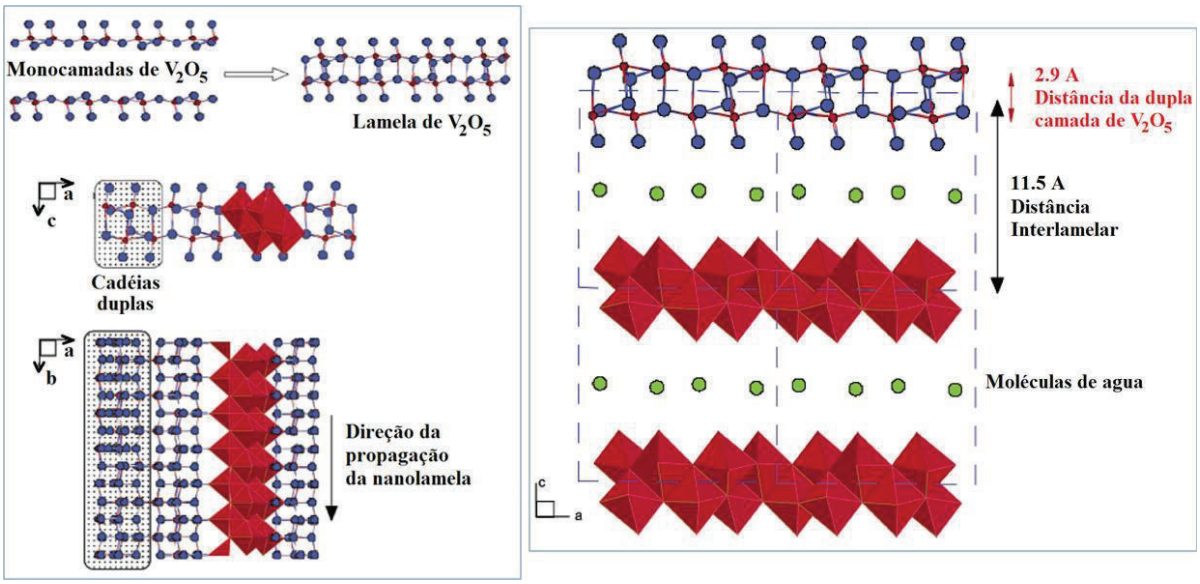


Figura 18. Estrutura do xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ apresentado por Petkov *et al.*, adaptado da referência [23].

Apesar disto pouquíssimas publicações fazem referência ao polimorfo na forma monoclínica. Um dos poucos e mais recentes trabalhos exemplificando a fase monoclínica do V_2O_5 foi apresentado por Tepavcevic *et al*. [45]. Ele obteve através de técnicas de raios X de baixo ângulo e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, os parâmetros cristalinos de acordo com o modelo de Petkov, além de mostrar o material como sendo muito promissor no campo dos supercapacitores.

As aplicações dos géis de V_2O_5 foram destacadas por Livage *et al.* [43, 46, 47] e Wittingham *et al.* [48] na área de síntese hidrotermal de óxidos nanoestruturados, e por Volkov *et al.* [49] na área de compostos de intercalação ou compósitos.

A partir da segunda década de 2000 as nanofitas de pentóxido de vanádio monoclínico ou V_2O_5(M) começaram a ser consideradas um importante material de partida na síntese de outros óxidos nanoestruturados, na forma de nanofios, nanofitas, nanotubos, nanoflores entre outros [47, 50], e com aplicações que compreendem áreas como o armazenamento de energia [51-53], dispositivos eletrocrômicos,

nanotransistores, guias de onda e aplicações em nanoeletrônica e nanofotônica em geral [1].

Justamente, por causa dessas aplicações é que resolvemos investir num estudo mais aprofundado, em que foram revisadas algumas das propriedades estruturais, espectroscópicas e eletroquímicas das nanofitas de V_2O_5(M) e buscadas conclusões no estado da arte. Por isso, acabamos propondo, que se troque a expressão "gel de V_2O_5" por "suspensão de nanofitas de V_2O_5(M)", que caracteriza melhor este importante material.

4.1.1. Outros óxidos de vanádio

Para fins comparativos é importante mostrar também a estrutura do α-V_2O_5 ortorrômbico (Figura 19). Uma clara e importante diferença entre as estruturas do α-V_2O_5 e das nanofitas de V_2O_5(M) é o tipo de oxigênio que está embaixo dos átomos de vanádio de cada ligação V=O. No primeiro caso há um átomo de oxigênio de outra ligação V=O enquanto que nas nanofitas de V_2O_5(M) há um oxigênio das cadeias de O-V-O. Assim pode se dizer que no α-V_2O_5 se tem unidades piramidais de base quadrada enquanto no V_2O_5(M) são octaedros distorcidos.

Existem outros polimorfos do V_2O_5 que seriam o β-V_2O_5 e γ-V_2O_5 preparados a altas temperaturas e pressões. Estes são ilustrados na Figura 20 para serem usados na discussão nos capítulo de inserção de lítio na matriz de V_2O_5 devido ao fato das estruturas dos esqueletos de oxovanadato serem semelhantes.

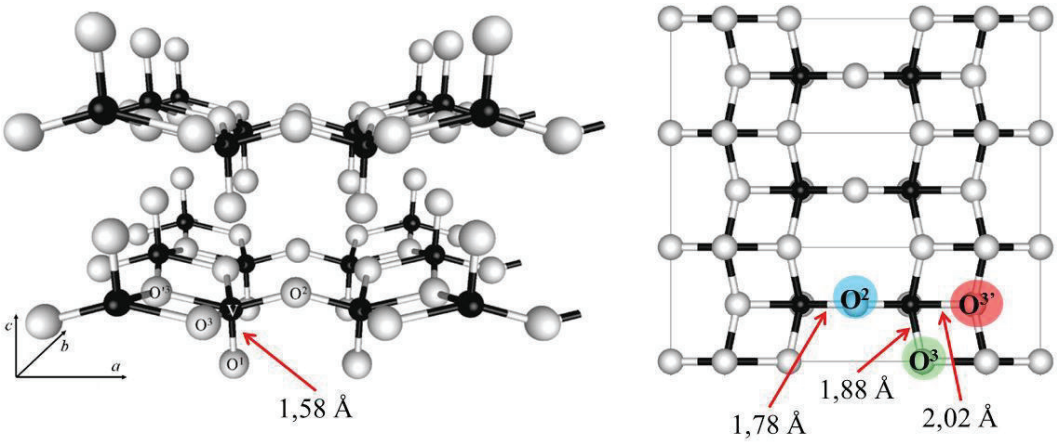


Figura 19. Estrutura molecular do α-V_2O_5 ortorrômbico tomada da referência [54]. As unidades de VO_5 são representadas por pirâmides de base quadrada onde o átomo de vanádio está no centro da base da pirâmide, o átomo de oxigênio da dupla ligação V=O no topo da pirâmide e os outros átomos de oxigênio ocupando os vértices da base.

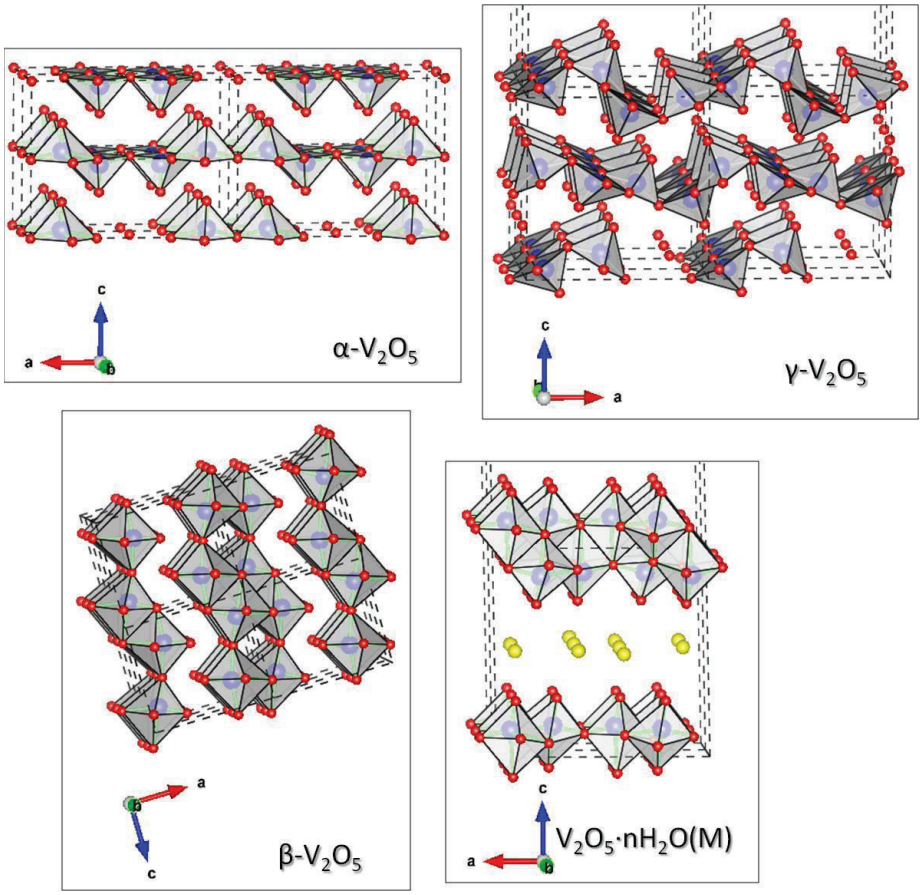


Figura 20. Comparação entre as estruturas dos polimorfos do pentóxido de vanádio α-V_2O_5, β-V_2O_5 e γ-V_2O_5 e V_2O_5(M) tomadas das referencias [23, 42, 55].

Também são encontrados na literatura alguns óxidos de vanádio hidratados sintetizados pela via hidrotermal que foram classificados por Chirayil, Whittingham *et al.* [56] como estruturas do tipo δ-V_2O_5. Fazem parte deste tipo de estruturas o VXG e a bariandita a qual é reportada como $V_{10}O_{24}{\cdot}nH_2O$ [57] ou $V_2O_4{\cdot}4V_2O_5{\cdot}12H_2O$ [58] possuindo uma estrutura lamelar isoestrutural com o V_2O_5(M).

4.2. Resultados

4.2.1. Análise da estrutura molecular das nanofitas de V_2O_5(M).

A estrutura do gel de V_2O_5 ($V_2O_5{\cdot}nH_2O$) já foi um tema bastante controverso na literatura, e continua com alguns pontos a serem esclarecidos, relacionados com 1) a estrutura do esqueleto polimérico, 2) os tipos de prótons e 3) os tipos de sítios de vanádio.

A melhor aproximação da estrutura a nível molecular do $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ foi feita por Petkov *et al*. [23] através da técnica PDF (atomic pair distribution function) que é uma técnica de raios-X que leva em consideração a informação da desordem intrínseca da amostra. Nesse trabalho foi determinado que as nanofitas presentes no gel possuem cristalinidade suficiente para serem caracterizadas como nanofitas nanocristalinas de V_2O_5 na fase monoclínica. Este é um dos poucos trabalhos que demostra a existência de um polimorfo do V_2O_5 à temperatura ambiente diferente do α-V_2O_5 ortorrômbico que é a forma mais comum de V_2O_5. Ao longo deste trabalho é usada a expressão V_2O_5(M) para se referir ao polimorfo V_2O_5 monoclínico

Na Figura 21 é apresentada a estrutura do $V_2O_5{\cdot}nH_2O$ que foi gerada conforme descrito na parte experimental. As nanofitas estão sobre o eixo *b* ou eixo de propagação que dá o comprimento das mesmas e que varia desde centenas de

nanômetros até vários micrometros (~0,3 – 5 μm). O eixo *c* dá a altura das nanofitas (~0,6 nm) e é também o eixo no qual são formados empilhamentos de nanofitas separadas por camadas de moléculas de água. Na literatura é reportado que este empilhamento é responsável pela série de reflexões 00*l* observadas nos difratogramas de raios X de pó do VXG ($V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$) e que corresponderiam a uma distância basal de ~1,15 nm (~11,5 Å) dada pela espessura de uma nanofita (~0,6 nm) somada com duas camadas de moléculas de água (~0,28 nm cada). Este valor pode variar dependendo do número de moléculas de água entre nanofitas. A largura das nanofitas varia entre 10 a 30 nm (constituindo o eixo *a*).

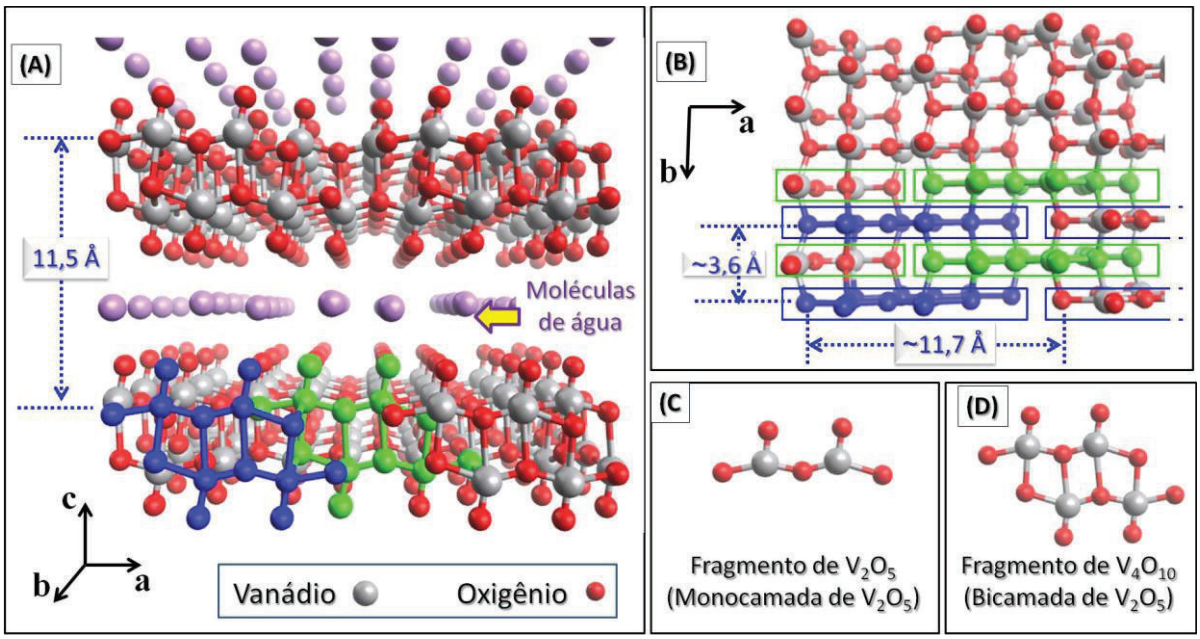


Figura 21. Modelo da estrutura molecular do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ gerado com base na proposta por Petkov *et al.* [23]. As moléculas de água estão localizadas entre duas nanofitas de V_2O_5 monoclínico empilhadas no eixo c ou também chamado de 001 (A). Fragmentos de V_4O_{10} (unidades que se repetem) foram ressaltados em azul e verde para facilitar a localização dentro da estrutura. Vista do plano (*ab*) mostrando a disposição dos fragmentos de V_4O_{10} (B). Em (C) e (D) são apresentados os fragmentos de V_2O_5 e V_4O_{10} respectivamente.

Partindo dessa estrutura realizamos uma análise detalhada das nanofitas. Pode-se distinguir 4 tipos de oxigênio em função do número e tipo de ligações que formam e 2 tipos diferentes de vanádio em função do número dos diferentes oxigênios ligados a estes. Na Figura 22 são descritos os tipos de átomos e as distâncias de ligação.

Na literatura é encontrado um artigo publicado por Giogetti *et al.* [59] que trata sobre as evidências da existência de uma estrutura de bicamada nos géis de V_2O_5 (entenda-se por bicamada a lamela derivada da interligação no plano *ab* de fragmentos de V_4O_{10}). Foi encontrada uma distância V-O de 2,3 Å que equivale a distância V_2–O^3 no eixo c do modelo aqui apresentado, e uma distância de interação V····V de 3,5 Å que equivale a distância V_2(camada 1)····V_1(camada 2).

4.3. Defeitos na estrutura do V_2O_5(M).

A desordem turbostrática (acontece quando os planos basais estão desalinhados) no sistema do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ além de ser influenciado pelo processo de secagem dos filmes do xerogel (como apresentado no próximo capítulo), pode ser derivada da presença de diversos tipos de sítios de vanádio ao longo das nanofitas como reportado por Fontenot *et al.* [60]. Estes sítios podem ser explicados com base no mecanismo de formação das fibras de V_2O_5 via olação-oxolação (Figura 23). As nanofitas são praticamente um sistema 2D onde praticamente todos os sítios estão expostos à interação com o solvente e outras lamelas. Assim podem ser formados pontos pelos quais são entrecruzadas duas nanofitas constituindo o primeiro tipo de defeito e formação de agregados já na suspensão das fibras. O segundo tipo de defeito pode acontecer pelas variações locais de pH no momento da formação das fibras devido a alta viscosidade da suspensão.

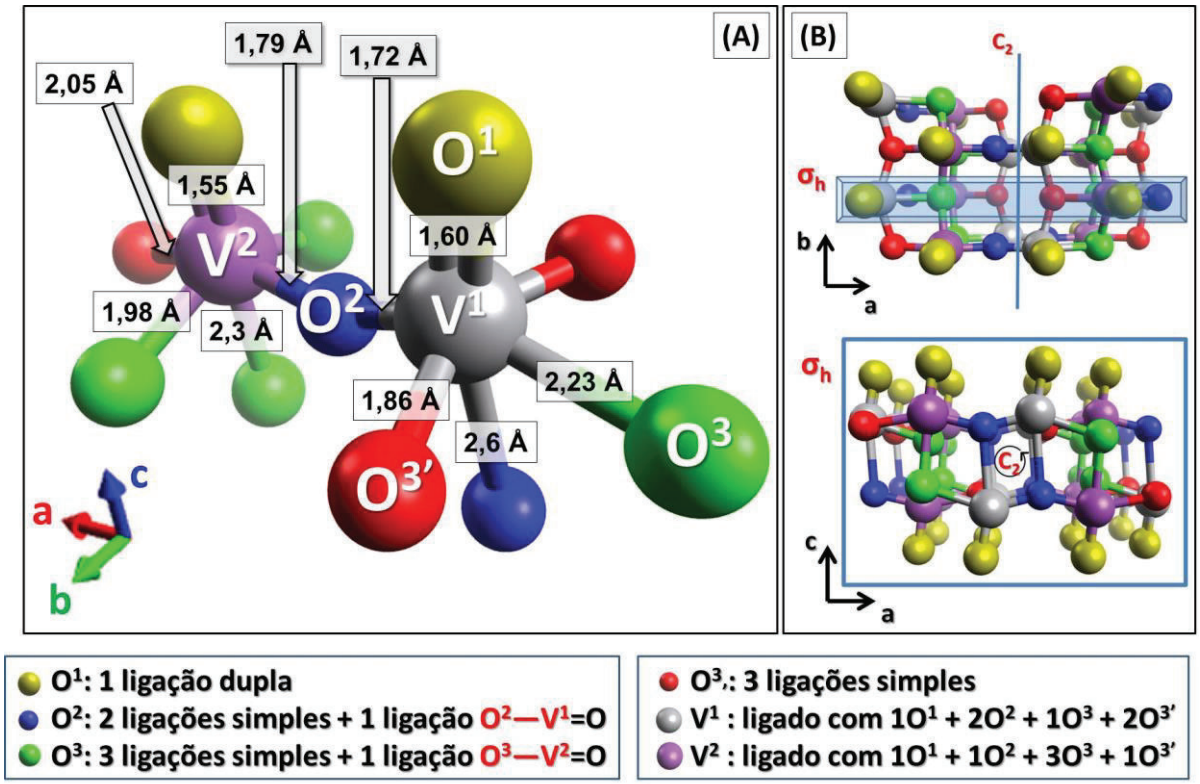


Figura 22. Estrutura geométrica das nanofitas de V_2O_5 monoclínico a partir da análise da estrutura do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ proposta por Petkov *et al.* [23]. (A) A análise dos diferentes tipos de átomos de vanádio e oxigênio, e distâncias de ligação usando duas unidades de VO_6 (um fragmento de V_2O_5 + 6O). (B) Operações de simetria que se aplicam nas nanofitas (grupo de ponto C_{2h}). Foi feita uma diferenciação entre as ligações simples no plano *ab* e as ligações simples no eixo *c* para efeitos de comparação com o α-V_2O_5 ortorrômbico.

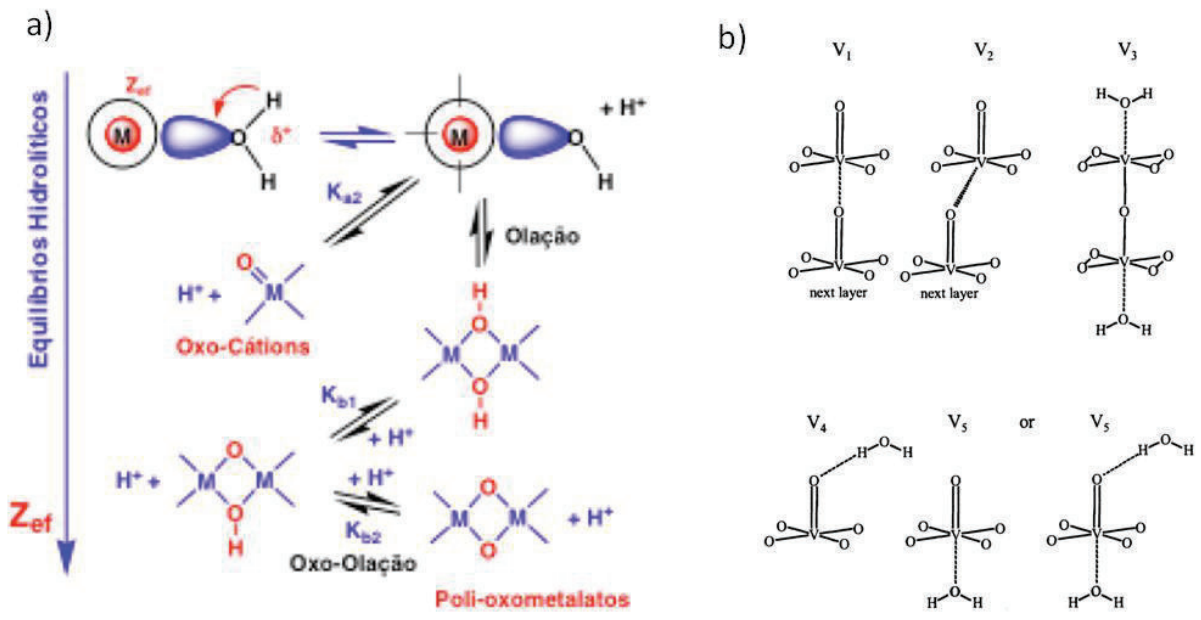


Figura 23. a) Ilustração do mecanismo de formação de polioxometalatos e b) outros sítios de vanádio presentes nos géis de V_2O_5 de acordo com a referência [60].

(Página intencionalmente deixada em branco)

5. FILMES FINOS DO VXG E NANOFITAS DE V_2O_5(M) ISOLADAS

5.1. Introdução

Em 2002 Vigolo, Livage *et al.* [61] apresentaram um estudo muito importante sobre dispersões diluídas do gel e que daria suporte ao modelo que explica o sistema como uma suspensão coloidal das nanofitas. Nesse trabalho verificou-se que as nanofitas se mantêm estáveis mesmo no ponto isoelétrico e foi determinado um diagrama de fases e concentrações onde são estabelecidos os limites em que a suspensão é estável, os pontos onde ocorre a floculação (consequente estaqueamento em massa das nanofitas), e os pontos nos quais ocorre a destruição da estrutura lamelar para dar formação às espécies VO_2^+ e íon decavanadato livres (Figura 24).

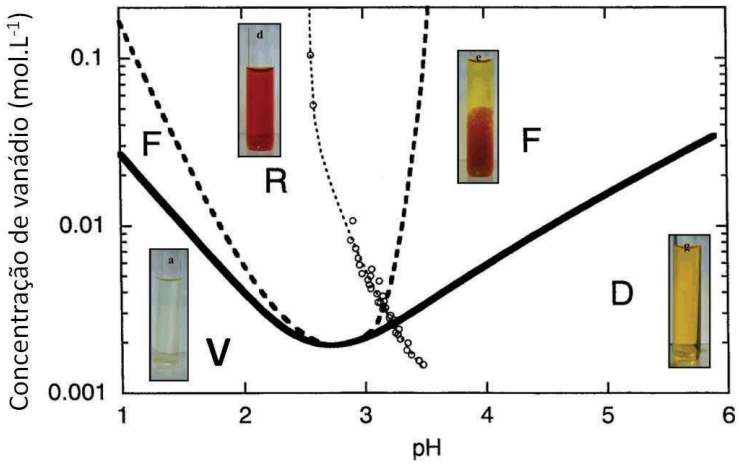


Figura 24. Diagrama de fases de concentração de vanádio vs. pH adaptado da referência [61]. As quatro fases são denominadas R = nanofitas estáveis em suspensão, F = nanofitas floculadas, D = íon decavanadato e V = íon VO_2^+.

Existem na literatura vários relatos sobre preparação e propriedades de filmes finos de VXG assim como das fibras que proveem da solução do gel de V_2O_5. Para filmes finos a técnica utilizada é *spin-coating* que permite a obtenção de filmes com espessura abaixo de 100 nm bastante homogêneos em comparação com outras técnicas como *drop casting* ou *dip coating* [62]. Para obtenção de nanofibras isoladas

a técnica pode utilizar superfícies de silício modificadas com silanos contendo grupos amina que tem forte afinidade pelas nanofibras [63]. Alem da deposição das fibras também pode se obter organização das mesmas pela aplicação de campo elétrico quando o substrato possui eletrodos litografados [64].

Na linha do controle por substrato também existem relatos sobre a forte interação de partículas de semicondutores nanoestruturados com superfícies carregadas como mica ou gipsita [65].

No caso específico do gel de V_2O_5, melhor definido como uma suspensão coloidal de nanofitas de V_2O_5(M), o controle da organização no presente trabalho foi abordado variando o tipo de substrato, a técnica de deposição e por diminuição da tensão superficial. Em vários dos trabalhos encontrados na literatura não se faz alusão ao trabalho do Livage mencionado anteriormente [61], sendo comum realizar diluições e modificações no pH sem levar em conta que importantes mudanças estruturais e químicas podem ocorrer. Algumas destas mudanças serão abordadas em capítulos posteriores.

5.2. Resultados

5.2.1. Microscopia de filmes de VXG

Uma das principais motivações que deram origem a este estudo foram as imagens de AFM e MEV dos filmes do VXG que eram comumente obtidos no grupo (Figura 25a, b e d), os quais apresentavam uma morfologia sugestiva de material lamelar (parecida com folhas de papel amassadas) mas não mostravam efetivamente as nanofitas.

A visualização por microscopia óptica permitiu a primeira aproximação ao controle da morfologia do filme por tipo de substrato. Na Figura 26 são apresentadas imagens ópticas de um filme de VXG sobre vidro e sobre mica. Ao se estudar a borda do filme sobre mica por AFM (Figura 25c) foi possível demonstrar efetivamente a forma individual nas nanofibras que constituem os filmes de VXG. Visto que na borda o filme é bem fino, utilizando a superfície 001 da mica foi possível observar as fibras num arranjo paralelo mas que se perde na medida em que aumenta a espessura do filme acima dos 30 nm como obtido pela altura medida por AFM.

5.3. Obtenção de nanofitas orientadas

Além da organização mediada pelo substrato também foram usadas várias técnicas de deposição e formação de filmes que dessem origem a algum tipo de organização [66] visando caracterização e aplicações das nanofitas. As técnicas usadas para obter algum tipo de organização nos filmes finos de VXG ou até mesmo obtenção de fibras isoladas estão ilustradas na Figura 27, sendo que o material de partida é a suspensão coloidal de V_2O_5(M) sem nenhum tipo de diluição.

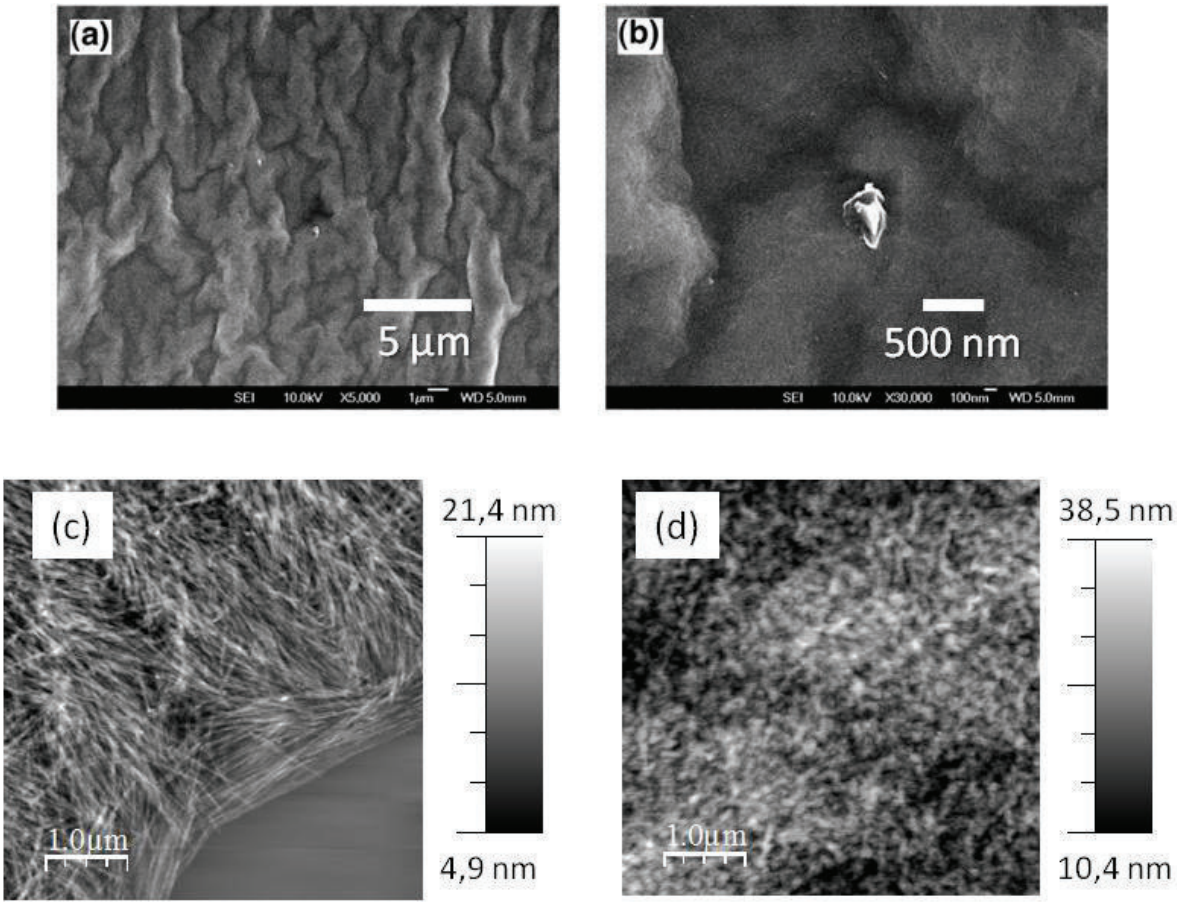


Figura 25. Imagens MEV a) e b) de filmes de VXG obtidos por *drop casting* sobre *wafer* de platina. Imagens AFM c) e d) de filmes de VXG obtidos por *drop casting* sobre mica (muscovita). A figura c) apresenta maiores detalhes por ser na borda do filme e foi possível demonstrar a natureza lamelar das partículas que constituem o VXG.

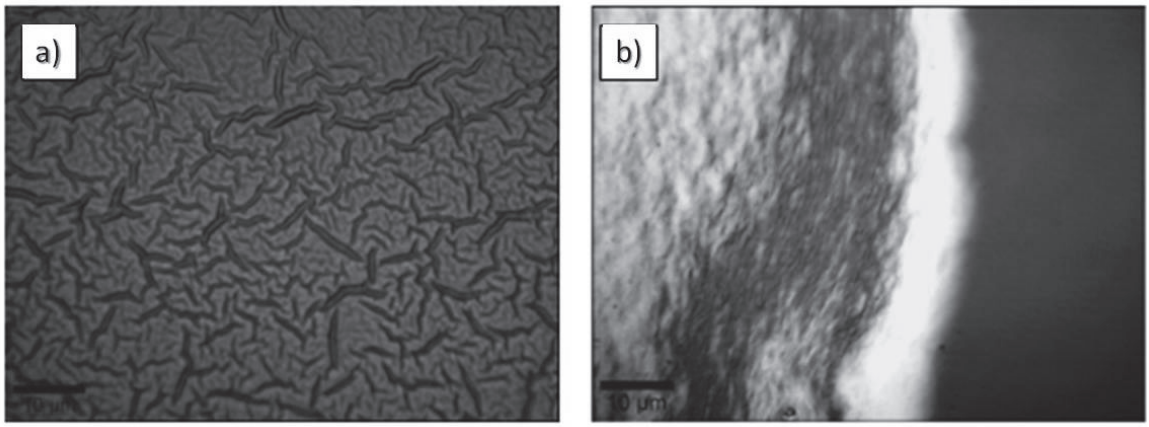


Figura 26. Imagens ópticas de filmes de VXG sobre a) vidro e b) mica.

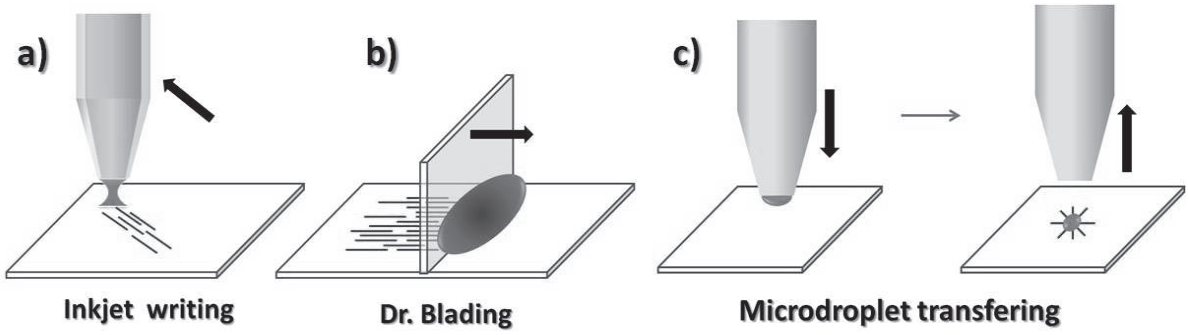


Figura 27. Metodologias de formação de filmes com algum tipo de organização na microescala.

O substrato a ser utilizado foi *wafer* de SiO_2/Si visando aplicações futuras em microsensores de gases e em transistores. As técnicas *inkjet writing* (utilizando uma microponta) e *doctor blading* (utilizando uma lâmina) geram filmes de fibras, ou melhor, agrupamentos micrométricos isolados das nanofitas estaqueadas e que estão orientados paralelamente ao sentido da aplicação. No caso da técnica *doctor blading* elas ficam perpendiculares à lâmina de varredura; basta colocar uma gota da suspensão das nanofitas de V_2O_5(M) e espalhar com uma lamínula de vidro como apresentado na Figura 27.

A técnica *drop casting* gera filmes não orientados, pois o volume a ser depositado da suspensão de nanofitas de V_2O_5(M) é relativamente grande. Quando se usam volumes da suspensão de nanofitas de V_2O_5(M) na ordem de 0,1 μL já se aproxima da técnica *microdroplet transfering* onde é gerado um filme com características semelhantes às de um filme por *drop casting* salvo que nas bordas se consegue manter algumas fibras isoladas com orientação radial (perpendicular á borda do filme) como apresentado na Figura 28. As pontas usadas para *inkjet writing* e *microdroplet transfering* podem ser comerciais, usadas em microsseringas ou capilares plásticos.

Na seguinte seção será abordada a caracterização por Raman confocal com luz polarizada para confirmar a orientação preferencial das fibras e obter informação estrutural das nanofitas de V_2O_5(M) isoladas. Foi também contemplada a adição de solventes à suspensão das nanofitas de V_2O_5(M) para obter uma mistura com menor tensão superficial visando obter melhoras na qualidade dos filmes finos por *drop casting* ou *dip coating*. Foram testados os solventes orgânicos etanol, acetona e acetonitrila.

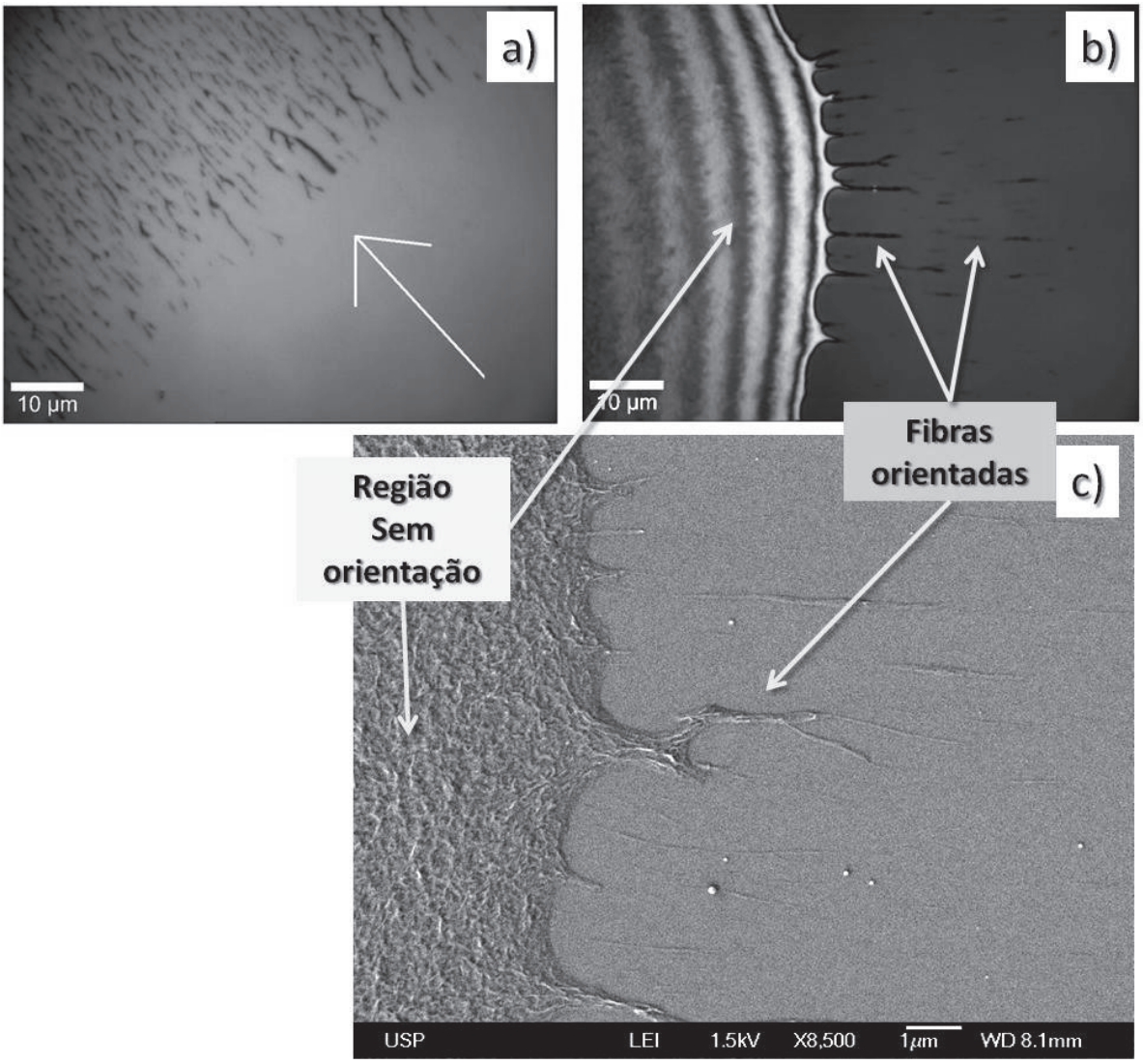


Figura 28. Micrografias ópticas de filmes das nanofitas de V_2O_5(M) orientadas sobre substrato de SiO_2/Si obtidas por a) *doctor blading*, e b) *microdroplet transfering*. Em c) é apresentada a imagem MEV do filme por *microdroplet transfering*.

5.4. Inversão de fase, separação de fases e aerogeis

A aplicação das nanofitas de V_2O_5(M) em nanotecnologia vai depender do controle e do entendimento de processos que permitem a inclusão destes fragmentos como *building-blocks* dentro de materiais mais complexos. Vários trabalhos sobre a interação de solventes com o gel de V_2O_5 são encontrados na literatura, sendo a maioria sobre preparação de aerogéis, catálise ou sensoriamento. A interação das nanofitas de V_2O_5 com o solvente foi pouco estudado. Revisando a literatura aparecem duas estratégias interessantes, uma sobre a adição de solventes para inversão de fase e posterior precipitação das fibras [67], e outra para diminuir a tensão superficial.

Foram testados os seguintes solventes orgânicos em misturas com a suspensão: acetonitrila, acetona, metanol e etanol. Os álcoois depois de alguns minutos começaram a formar um sólido verde. A acetonitrila e a acetona formaram misturas homogêneas. Foi escolhida a acetona por ser um solvente mais barato e foram realizadas diluições com várias concentrações e adições em excesso que acabaram provocando a separação de fases (Figura 29).

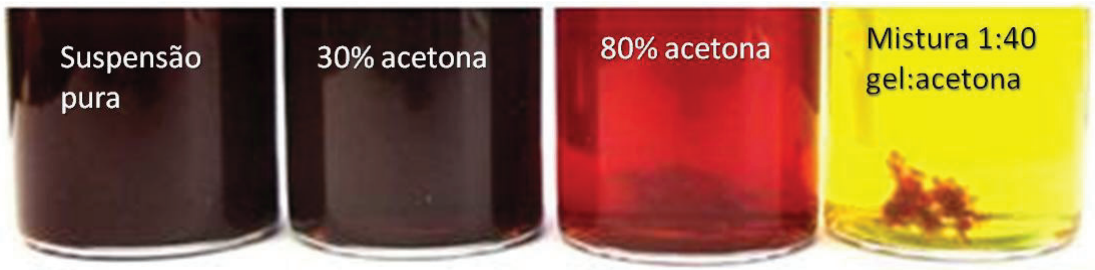


Figura 29. Misturas de gel de V_2O_5 e acetona em diferentes proporções. A separação de fases se da a partir da proporção 1:40.

Ao se estudar filmes por *spin coating* da mistura gel:acetona (1:1), foi apresentado que era possível obter fibras isoladas espalhadas radialmente, além de uma parte que não foi espalhada, o que indica que mesmo na mistura 1:1 já se tem duas fases, sendo uma mais compatível com a acetona que se espalha gerando as fibras isoladas e associadas formando pequenas fibras, e a outra fase que não se espalha com as características de um filme do tipo *drop casting* (Figura 30). Foi conseguido fazer microscopia eletrônica de varredura das fibras isoladas sobre um *wafer* de silício com uma camada de óxido de silício (Figura 31).

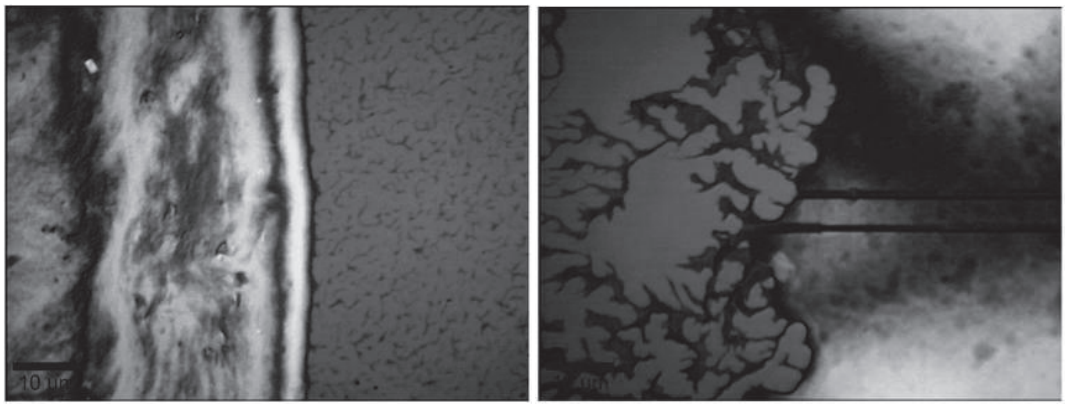


Figura 30. Imagem óptica de um filme da mistura 1:1 de acetona e gel de V_2O_5 depositada sobre SiO_2/Si usando *spin-coating*.

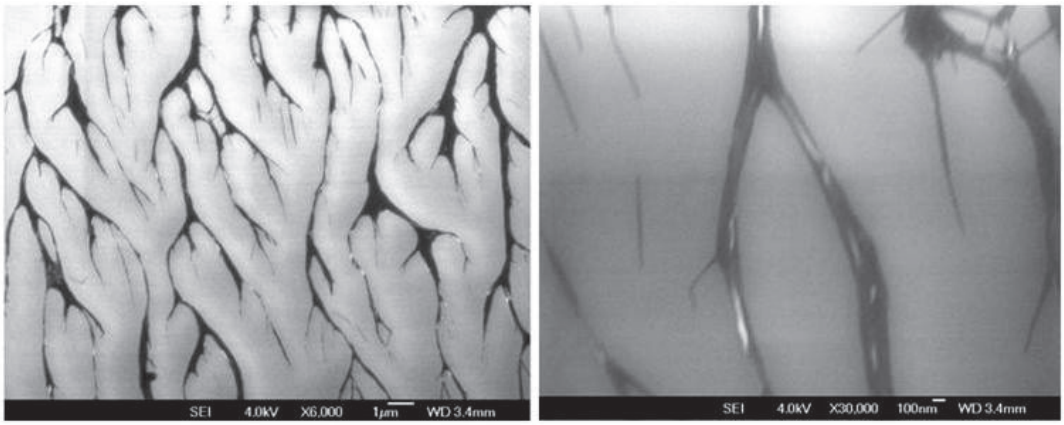


Figura 31. Imagens MEV das fibras isoladas obtidas por *spin coating* da mistura 1:1 suspensão:acetona.

5.5. Medidas de AFM

Uma vez que foram estudadas varias metodologias de formação de filmes finos procedeu-se ao estudo da altura das nanofitas de V_2O_5(M) isoladas e estaqueadas. De acordo com a estrutura cristalina proposta no capítulo anterior, as alturas das nanofitas nas imagens de AFM deveriam ser múltiplos de 0,6 nm se considerarmos que as nanofitas são constituídas por uma única lâmina de V_4O_{10}, ou múltiplos de 1,75 nm (= 0,60 + 1,15) se uma nanofita for considerada como duas lâminas de V_4O_{10} (Figura 32).

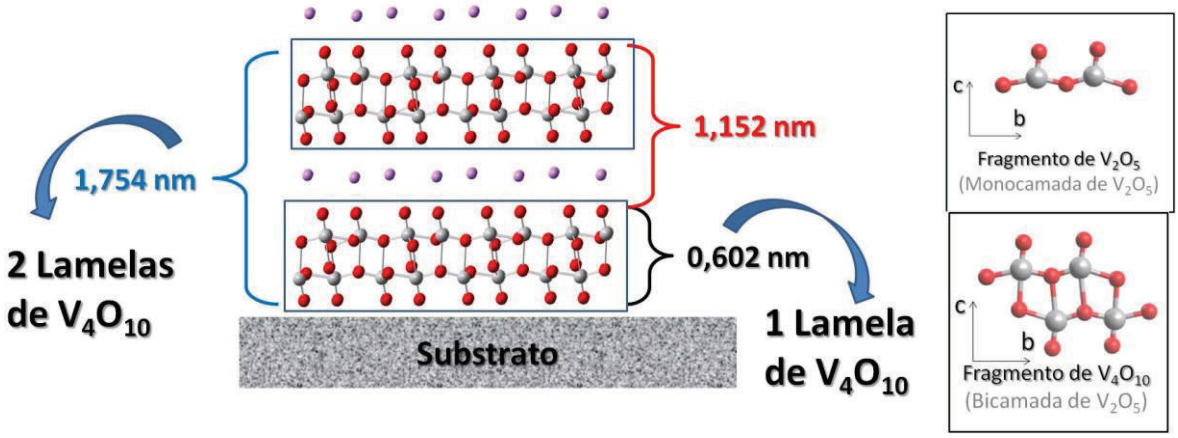


Figura 32. Modelo estrutural das fibras encontradas no VXG as quais são o produto do empilhamento das nanofitas de V_2O_5(M) separadas por moléculas de água.

Medidas de AFM sobre vários substratos revelam que não são encontradas monofibras depositadas. Foram testados os substratos mica e gipsita que geram filmes organizados espontaneamente e no caso do substrato SiO_2/Si foi usada a técnica *doctor blading* para obtenção do filme fino e orientado (Figura 33).

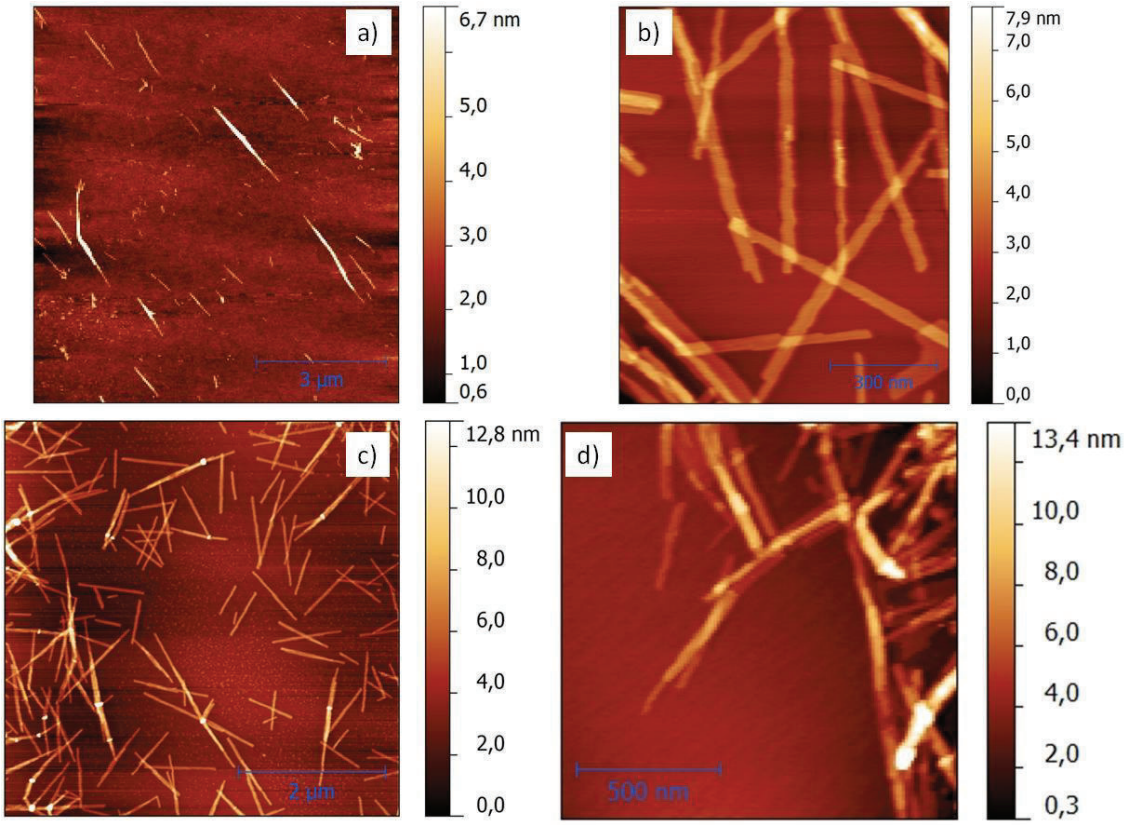


Figura 33. Imagens AFM das nanofitas de V_2O_5 monoclínico. Filme obtido por *doctor blading* da suspensão coloidal pura sobre substrato de SiO_2/Si a). Filme obtido por *drop casting* de uma mistura 1:1 suspensão:acetona sobre superfície 001 gipsita recém esfolhada b). Filmes do precipitado e do sobrenadante de uma mistura 1:40 suspensão:acetona c) e d) respectivamente, sobre superfície 001 de mica (muscovita) recém esfolhada.

Foram elaborados perfis de alturas das nanofitas medidos ao longo das mesmas, em lugar de medir na transversal, para conseguir uma medida mais estatística (Figura 34). Em nenhum dos casos foram encontradas fibras com altura de ~0,6 nm como esperado segundo a estrutura cristalina proposta por Petkov [23]. Em lugar disso foram encontrados valores entre 1 a 2 nm no substrato de silício, de ~1,4 nm para a mistura gel:acetona (1:1) no substrato de gipsita, de ~1,2 nm para o precipitado de uma mistura 1:40 e de ~3 nm para as fibras do sobrenadante. Na literatura é reportado o valor de ~1,5 nm para fibras depositadas sobre substratos de silício com superfície

modificada com grupos amina, com o intuito de depositar as fibras tal como se encontram presentes na suspensão coloidal [63].

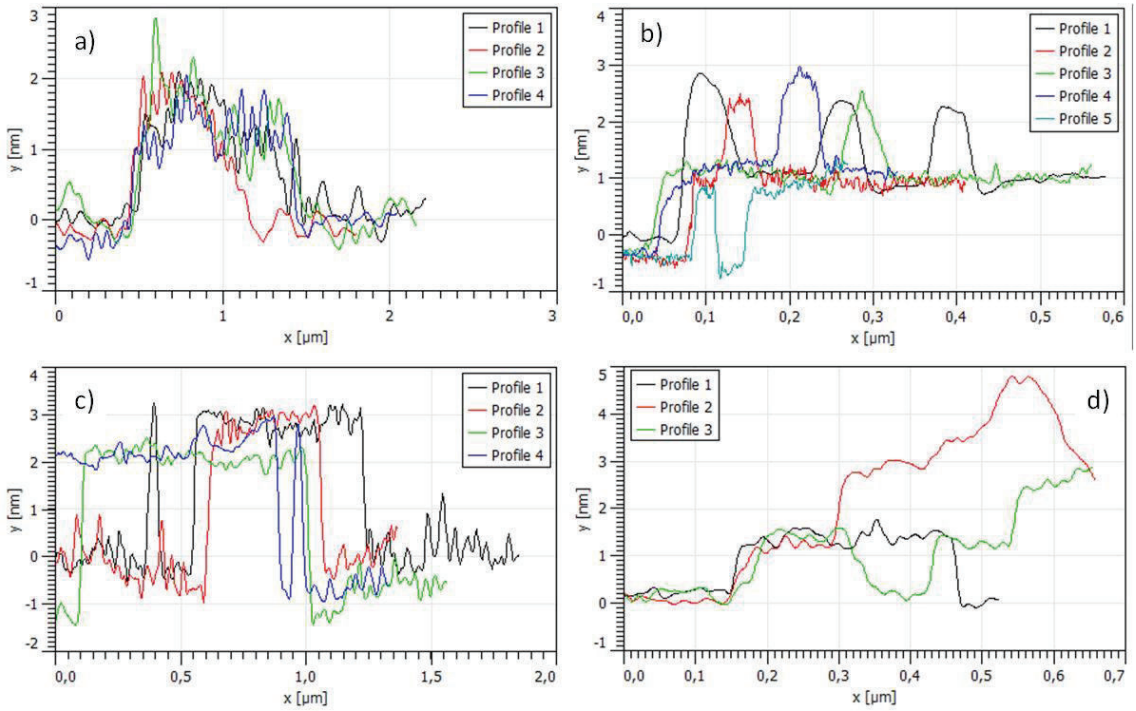


Figura 34. Perfis de altura das nanofitas de V_2O_5(M) a partir das imagens de AFM dos filmes sobre SiO_2/Si a), gipsita b), e mica c) e d). Para realizar a medida da altura das fibras com maior precisão os perfis foram medidos ao longo das mesmas.

Depois de analisar as alturas das nanoestruturas encontradas nos filmes preparados pode se inferir que as lamelas de V_4O_{10} em suspensão se encontram já associadas com outras lamelas (ou fragmentos) adicionais que lhes conferem uma altura superior a 0,6 nm. Assim pode se dizer que uma nanofita de V_2O_5(M) está constituida por duas lamelas de V_4O_{10} que estão provavelmente entrecruzadas por algumas ligações $(V{\cdot\cdot}O^{1}{\cdot})\cdot\cdot V\cdot\cdot(\cdot O^{1}\cdot\cdot V)$ e separadas por moléculas de água. Esta dimensão da altura das lamelas está de acordo com as observações do Vigolo, Livage *et al.* [61] por medidas de espalhamento de luz dinâmico. Isto explicaria o porquê das nanofitas de ~1,4 nm de altura aparecer como sendo uma única unidade e os

estaqueamentos sendo múltiplos deste valor. Também deve ser levado em consideração de que a ponta de AFM pode exercer uma pequena compressão sobre as fibras e diminuir um pouco o valor da altura real das nanofitas.

5.6. Difratometria de raios X de pó

Depois destas análises por AFM procedeu-se a estudar os filmes por difratometria de raios-X de pó. Para ajudar na compreensão do fenômeno da organização das nanofitas foi usado também um gel que foi preparado em 2005 por Ronaldo Timm [20]. A relação de amostras é apresentada na Tabela 2. Foram depositados filmes dos géis preparados em 2005 e em 2011 pelas técnicas *drop casting* e *doctor blading*. Também foram depositados pela técnica *drop casting* os filmes das amostras do precipitado e do sobrenadante da mistura 1:40 do gel em acetona. Todas as amostras foram depositadas sobre lamínulas de vidro para serem analisadas no difratometro. Para efeitos de comparação foi usado também o difratograma registrado por Ronaldo Adriano Timm no ano 2005 [20].

Tabela 2. Relação de amostras das analises por raios X de pó.

Amostra	**Difratograma registrado em 2005. Filme depositado pela técnica:**	**Difratograma registrado em 2011. Filme depositado pela técnica:**
Gel 2005	- *drop casting*	- *drop casting* - *blading*
Gel 2011	—	- *drop casting* - *blading*
Precipitado da mistura 1:40 do gel em acetona	—	- *drop casting*

Sobrenadante da mistura 1:40 do gel em acetona	—	- *drop casting*

Inicialmente são analisados os difratogramas das amostras do gel preparado em 2011 depositadas por *drop casting* e por *blading* (Figura 35). Na literatura é reportado que o difratograma típico de filmes de VXG apresenta os sinais padrão de sistemas unidimensionais $00l$, podendo ser calculada a distância interlamelar através da lei de Bragg (nλ=2dsenθ) usando o valor de 2θ do pico 001 [68]. Também é reportado que a ausência do pico 002 ocorre a temperatura ambiente, mas surge com o aumento da temperatura.

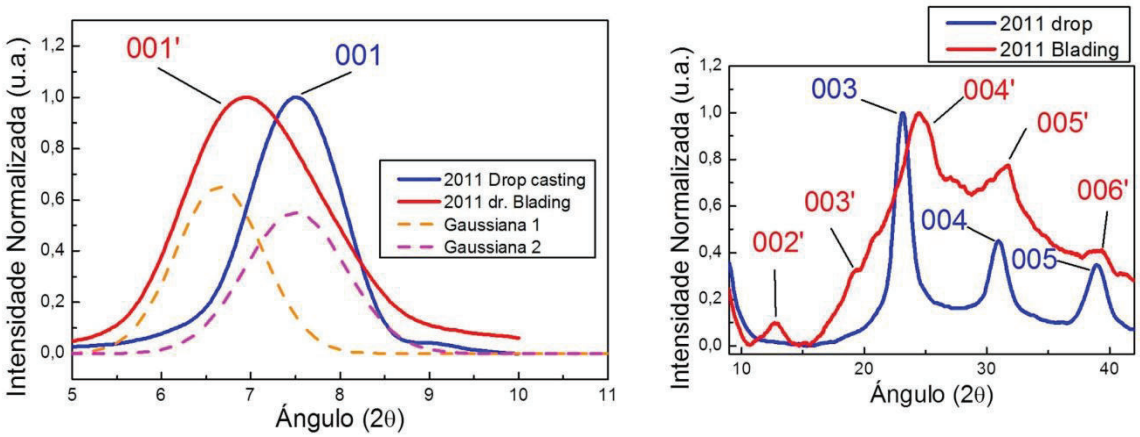


Figura 35. Difratogramas de raios-X de pó de filmes do gel preparado em 2011 obtidos por *drop casting* (linha azul) e *doctor blading* (linha vermelha). Na deconvolução do pico 001 do filme por dr *blading* foram usadas duas gaussianas com máximos em valores de 2θ iguais a 6,65 e 7,4.

No caso do filme por *drop casting* foi encontrado o comportamento típico esperado com picos 001, 003, 004 e 005 em valores de 2θ iguais a 7,5, 23,1, 31,0 e 39,0, assim como também a ausência do pico 002. No difratograma do filme por *doctor blading* pode ser apreciado um alargamento do pico 001' (os picos deste difratograma são

denotados como $00l'$) o qual pode ser deconvoluido aproximadamente com duas gaussianas com máximos em valores de 2θ iguais a 6,6 e 7,4. Também foi observado que o pico 002' surgiu em 2θ igual a 12,7. Usando a lei de Bragg e o valor do pico 002' foram calculados os valores esperados para os outros picos sendo estes 001' (6,36), 003' (19,16), 004' (25,64), 005' (32,20) e 006' (38,88). Estas serie de reflexões $00l'$ somadas com as reflexões $00l$ podem ser então as responsáveis pelos múltiplos picos alargados no difratograma do filme gerados por *doctor blading.* Não pode se obter uma comparação das intensidades relativas entre os dois difratogramas, pois a espessura do filme é bem maior no caso do *drop casting*.

Este comportamento pode decorrer provavelmente como produto do maior ordenamento entre nanofitas vizinhas no filme por *blading*. Desta forma poderia se pensar que o pico 001' se deve a um espaçamento "entre nanofitas", enquanto que o pico 001 se deve ao espaçamento "dentro de uma única nanofita", ou seja, entre duas lamelas de V_4O_{10}.

Os difratogramas do gel preparado em 2005 são apresentados na Figura 36. Inicialmente pode ser observado o efeito do envelhecimento deste gel ao comparar os difratogramas por *drop casting* registrados em 2005 e em 2011. O surgimento dos picos 002' e 003' para a amostra envelhecida indica que pode existir um alinhamento natural das nanofitas vizinhas ou inclusive a formação de ligações que geram o entrecruzamento. Fauze Anaissi e Grégoire Demets [69] estudaram o efeito do envelhecimento dos geis de V_2O_5 e encontraram deslocamentos nos picos de oxidação redução dos filmes assim como também diferenças nos difratogramas de raios X de pó e espectros infravermelhos para estágios de envelhecimento de até 1

ano. No presente trabalho foram encontradas diferenças no padrão de difração após o envelhecimento de 6 anos.

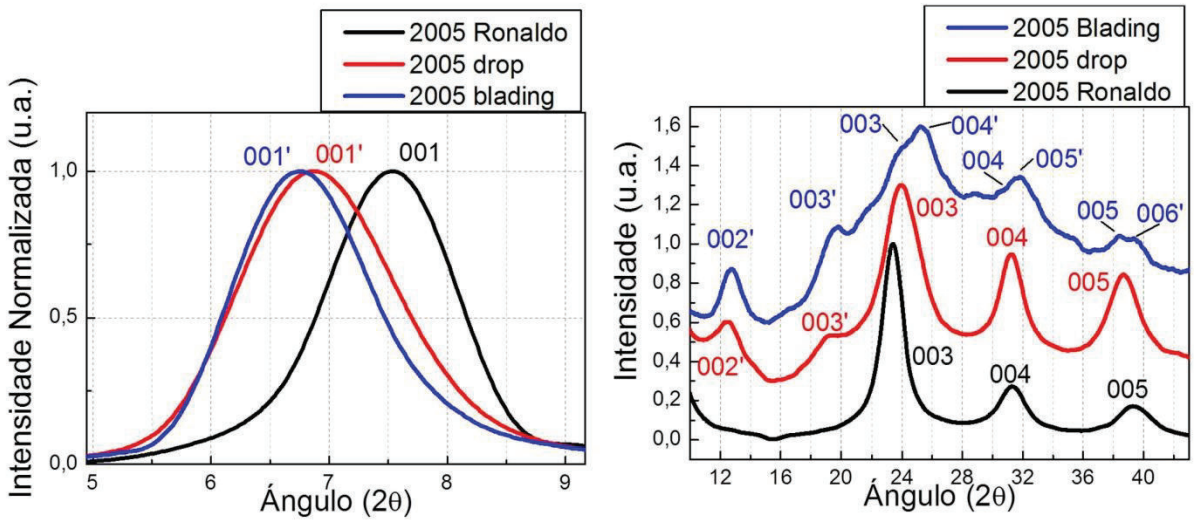


Figura 36. Difratogramas de raios-X de pó de filmes do gel preparado no ano de 2005 obtidos por *drop casting* (linha vermelha) e doctor *blading* (linha azul). O difratograma registrado em 2005 no caso do *drop casting* (linha preta) é apresentado para visualizar o efeito do envelhecimento.

Analisando agora os difratogramas do precipitado e do sobrenadante da mistura 1:40 do gel em acetona , pode ser observada a presença do pico 001 para ambas amostras. No caso do precipitado foi encontrado o padrão semelhante com os filmes obtidos por *blading*, ou seja, são observados os picos 002', 003', 003, 004', 004, etc. Já com a amostra do sobrenadante foi observado unicamente o pico 001 de pouca intensidade comparado com o resto de amostras. A partir destas observações pode se pensar que na precipitação ocorre um alinhamento semelhante ao obtido com a metodologia de deposição *doctor blading*.

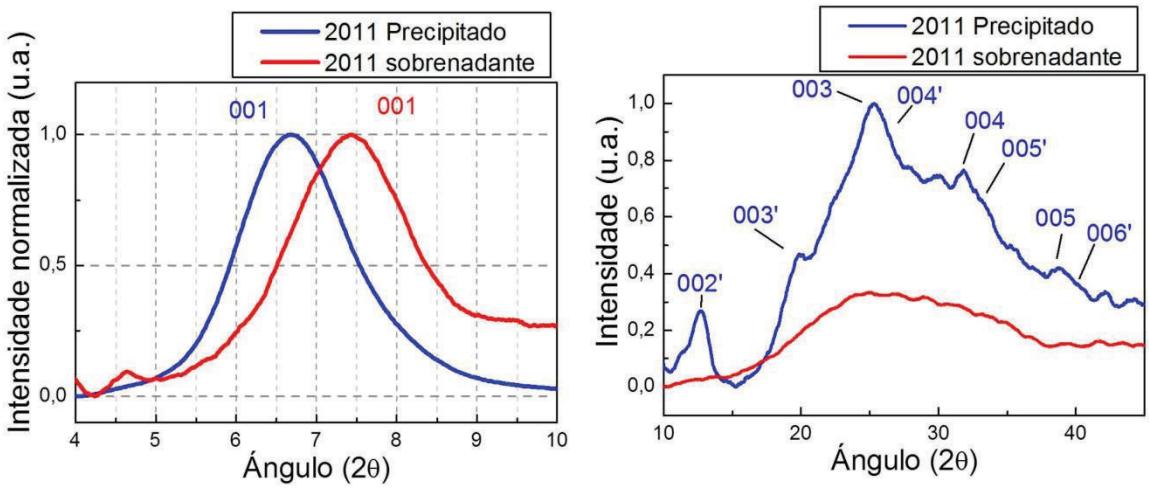


Figura 37. Difratogramas de raios-X de pó de filmes do precipitado (linha azul) e do sobrenadante (linha vermelha) da mistura 1:40 do gel em acetona preparados por *drop casting*.

O modelo do Petkov não estabelece a dimensão das fitas no eixo z mas descreve que existe uma desordem turbostrática no estaqueamento das lamelas de V_4O_{10}. Já nas imagens de AFM não pode ser observada esta irregularidade no estaqueamento, mas pode se inferir que ela ocorra tanto nas nanoestruturas com altura de 1,2 nm como nas estruturas de altura múltipla. Uma única fita com 1,2 nm de altura não é suficiente para provocar a difração de raios X, mas pode atuar como unidade que ao ser empilhada produza uma grade com espaçamento periódico capaz de gerar difração. Na literatura é relatado um estudo dos géis por ressonância magnética de ^{51}V que mostra que existem vários tipos de sítios nas lamelas o que poderia explicar o estaqueamento mesmo na suspensão coloidal das fitas [60].

Os valores indexados como 00l se encontram na Tabela 3. Observa-se que há uma discrepância significativa na distância d calculada a partir da lei de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$) entre os picos 001 e 003. Como já foi mencionado, pode ocorrer a sobreposição dos picos 001 e 001' e desta forma o máximo de intensidade experimental é a resultante

da superposição dos dois picos. Ao se observar os picos de difração e as distâncias calculadas para as amostras 2011/Precipitado e 2005/ *drop casting* observa-se valores muito próximos em todos os picos. Tomando essas informações pode se pensar que o envelhecimento da suspensão causa o ordenamento natural por intercruzamento das nanofitas individuais.

Tabela 3. Indexação dos picos ou máximos de intensidade dos difratogramas e os respectivos valores de distância interlamelar usando o critério de Bragg: nλ=2d.sen(θ) assumindo os picos como sendo 00*l* dos planos.

00*l*/d	Gel 2011 drop	Gel 2011 *blading*	Gel 2005 drop	Gel 2005 *blading*	Gel 2011 precipitado
001 d (Å)	7,52 *11,75*	6,94 *12,73*	6,86 *12,88*	6,74 *13,10*	6,68 *13,22*
002' d (Å)		12,78 *13,84*	12,44 *14,22*	12,76 *13,86*	12,68 *13,95*
003 d (Å)	23,12 *11,53*	24,44 *10,92*	23,96 *11,13*	24,10 *11,07*	25,26 *10,57*
003' d (Å)		19,32 *13,77*	19,26 *13,81*	19,70 *13,51*	19,88 *13,39*
004 d (Å)	30,96 *11,54*	31,74 *11,27*	31,22 *11,45*	31,80 *11,25*	31,80 *11,25*
004' d (Å)		25,14 *14,16*		25,26 *14,09*	25,88 *13,76*
005 d (Å)	38,98 *11,54*	39,34 *11,44*	38,66 *11,64*	39,34 *11,44*	38,82 *11,59*
005' d (Å)		32,00 *13,97*		32,86 *13,62*	32,68 *13,69*
006' d (Å)		*38,36* *14,07*		*38,40* *14,05*	*38,86* *13,89*

Pode-se concluir que embora exista uma estrutura que explique o esqueleto do V_2O_5(M) há ainda controvérsia sobre a estrutura das nanoestruturas que provêm dos géis de V_2O_5 pois que as medidas de AFM não batem com as medidas obtidas por raios X de pó.

6. ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO VXG

6.1. Introdução

No estudo das propriedades espectroscópicas das nanofitas de V_2O_5(M) é importante lembrar que até há pouco tempo, os géis de pentóxido de vanádio eram tomados como um material precursor na preparação de filmes de "V_2O_5 cristalino", representados pelo V_2O_5 na fase ortorrômbica (α-V_2O_5), pela via sol-gel [43]. Só depois do trabalho do Petkov [23] se percebeu que as nanofitas que compunham o gel de V_2O_5 eram constituídas de V_2O_5 nanocristalino na fase monoclínica. Desta forma, neste capítulo será apresentada uma revisão detalhada dos trabalhos publicados sobre espectroscopia eletrônica e Raman do V_2O_5 focalizando os pontos críticos que podem dar suporte às observações encontradas experimentalmente.

6.1.1. Espectroscopia eletrônica

De maneira geral, a estrutura de bandas no V_2O_5 pode ser descrita pelos orbitais 2p(O) e 3d(V) e o fenômeno de absorção de luz corresponde à excitação de transferência de carga (V^{5+}=O^{2-}) → (V^{4+}—O^{1-}) que dão origem a pares buraco-elétron [70, 71]. O espectro eletrônico de filmes de V_2O_5 é geralmente apresentado na forma de transmitância ou até mesmo absorbância (Figura 38), sempre dando ênfase na porção do espectro em que não há absorção de luz para o cálculo do *band gap* óptico a partir do começo da banda de absorção. Isto, na maioria de aplicações "*bulk*" é bem válido, mas tem vários relatos na literatura que mostram que partículas de óxidos semicondutores, quando na escala nanométrica, apresentam desvios do comportamento normal devido ao confinamento quântico. Dessa forma elétrons e buracos são confinados num espaço muito próximo do raio do éxciton de Bohr, constituindo níveis de energia discretos em lugar de bandas de energia. Na teoria do estado sólido, um éxciton é uma quase-partícula formada por um elétron e um

"buraco", ligados através da interação coulombiana. O raio do éxciton de Bohr é a distância entre o elétron e o buraco, que no caso do V_2O_5 cristalino é de aproximadamente 4,5 nm [10].

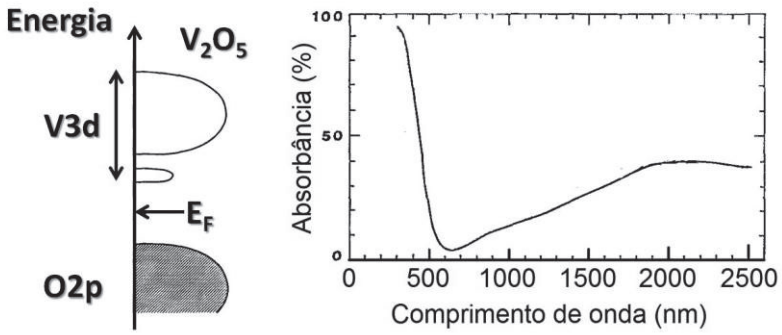


Figura 38. Estrutura de bandas do α-V_2O_5 e o espectro de um filme fino de depositado por sputtering, tomado da referência [71].

As propriedades fotoluminescentes do V_2O_5 são pouco divulgadas na literatura, mas cabe mencionar que a partir destas propriedades eletrônicas surgiram várias aplicações, como a geração de oxigênio singleto e fotocatálise [70, 72, 73]. Na Figura 39 é apresentado o espectro de fotoluminescência e o diagrama de energias destacando a formação da espécie tripleto $T_1(V^{4+}—O^{1-})^*$ responsável pela produção de oxigênio singleto.

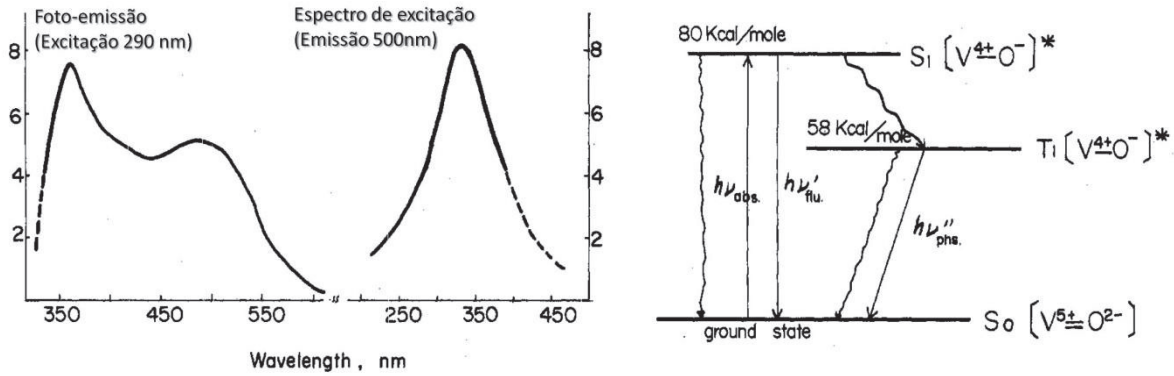


Figura 39. Espectro de fotoluminescência de um filme de V_2O_5 e o diagrama de energias mostrando a formação do estado $(V^{4+}—O^{1-})^*_T$ tomado da referência [72].

Existe outra propriedade derivada da absorção de luz que é o efeito fotocromático reportado por Nishio *et al.* [74] para filmes de V_2O_5 cristalino. Eles observaram que a exposição continua de luz laser focalizada de 514 nm induz um fotocromismo local (Figura 40). Este fotocromismo pode ser evidenciado tanto pela mudança da coloração do filme como pelo decaimento na banda de fotoluminescência. Este fenômeno deve ser considerado principalmente quando são realizadas medidas Raman usando laser com comprimentos de onda nessa região do espectro.

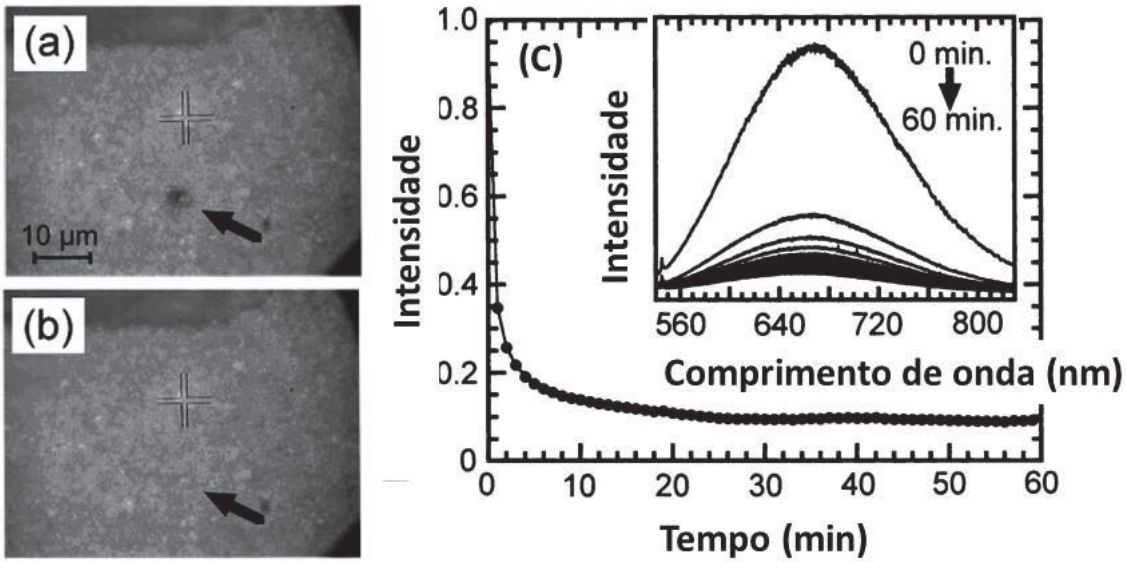


Figura 40. Fotocromismo em filmes de α-V_2O_5 induzido por irradiação laser de 514 nm. a) Filme irradiado em um ponto durante 60 minutos e b) o mesmo filmes após aquecimento a 400 °C por 10 minutos. Em c) se apresenta o decaimento da fotoluminescência em função do tempo de irradiação. Adaptado da referência [74].

6.1.2. Espectroscopia Raman

Para conduzir a discussão dos resultados foi necessário recorrer a informações da literatura sobre a espectroscopia Raman dos sistemas relacionados com o V_2O_5 como

é o caso do α-V_2O_5 [54, 75-78], o gel de V_2O_5 [79-81], vidros [82] e bronzes [83, 84] de V_2O_5; V_2O_5 amorfo [85-87], V_2O_5 disperso sobre superfícies de sílica [88, 89] e nanofios individuais de óxidos de vanádio [90, 91].

Como apresentado no capítulo 4, na estrutura do α-V_2O_5 existem 3 tipos de oxigênio dependendo do número de ligações presentes, com 4 tipos de ligações V-O em função do comprimento da ligação, sendo estes representados por V=O$^{\mathbf{1}}$ (1,58 Å), V-O^2 (1,78 Å), V-O$^{\mathbf{3}}$ (1,88 Å) e V-O$^{\mathbf{3'}}$ (2,02 Å). Há uma discrepância entre duas linhas de raciocínio sobre a atribuição dos modos vibracionais de maior energia no espectro Raman do α-V_2O_5, mais especificamente, os modos de estiramento V-O^2 e V-O$^{\mathbf{3}}$.

Hardcastle e Wachs [77] em 1991 publicaram um trabalho sobre a dependência entre a distância de ligação V-O e a ordem de ligação com a frequência Raman (Figura 41). Eles observaram que existe uma correlação empírica para muitos tipos de vanadatos. No caso do α-V_2O_5 foram atribuídos os picos Raman em 994 cm^{-1} (V=O$^{\mathbf{1}}$), 701 cm^{-1} (V-O^2) e 526 cm^{-1} (V-O$^{\mathbf{3}}$). Esse trabalho discorda da atribuição de Abello, Husson *et al.* [76] realizada em 1983, como sendo 701 cm^{-1} (V-O$^{\mathbf{3}}$) e 526 cm^{-1} (V-O^2).

Baddour-Hadjean *et al.* publicaram em 2008 [92] uma atribuição dos modos vibracionais que resolveu a antiga ambiguidade. Em particular, mostraram que a vibração prevista em 848 cm^{-1}, correspondente ao estiramento V-O^2 com simetria B_{2g} que não seria observada experimentalmente (Figura 42), em concordância com os cálculos teóricos por DFT [54, 78].

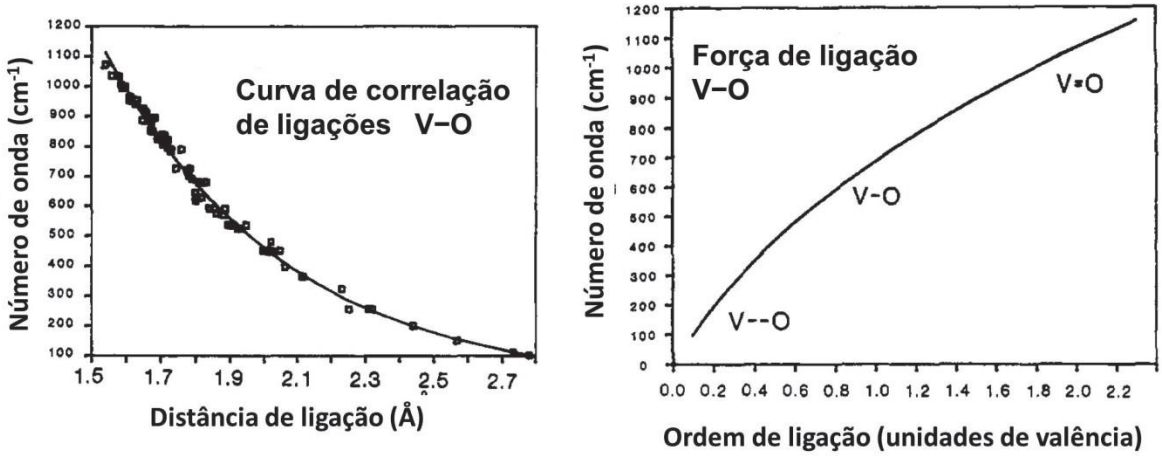


Figura 41. Correlação entre distância de ligação e ordem de ligação com a frequência Raman tomada da referência [77].

Deslocamento atômico	Atribuição	A_g	B_{2g}
Z(O1)	*ν(d1)*	*994*	*976a*
X(O2)	*ν(d2)*		*848a*
X(O3′)	*ν(d4)*	*526*	*502a*
Z(O2)	*δ(V-O2-V)*	*480*	
X(O1)	*ρ*(V=O1)	403	350*a*
Z(O3)		302	310*a*
X(V)	*δ(O3-V-O3)*	*195*	*195*
Z(V)	*δ(O2-V-O3)*	*104*	*143a*
Deslocamento atômico	**Atribuição**	B_{1g}	B_{3g}
Y(O3)	*ν(d3)*	*700*	*700*
Y(O1)	*ρ*(V=O1)	282	282
Y(V)	*δ(O3-V-O2)*	*144*	*144*

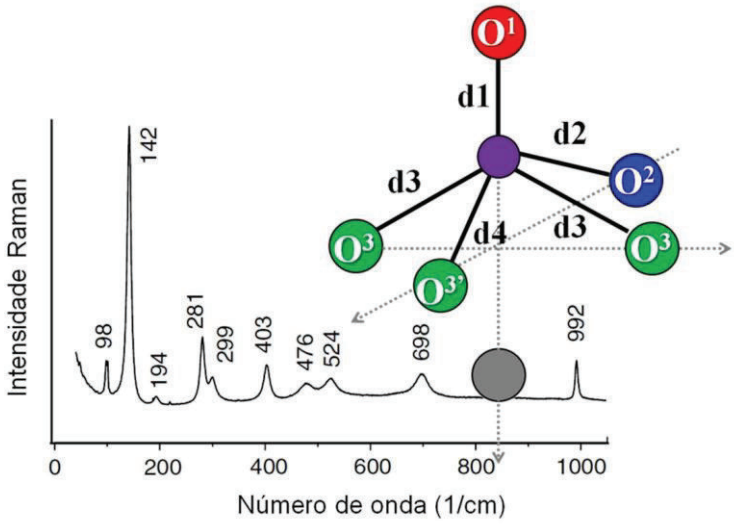
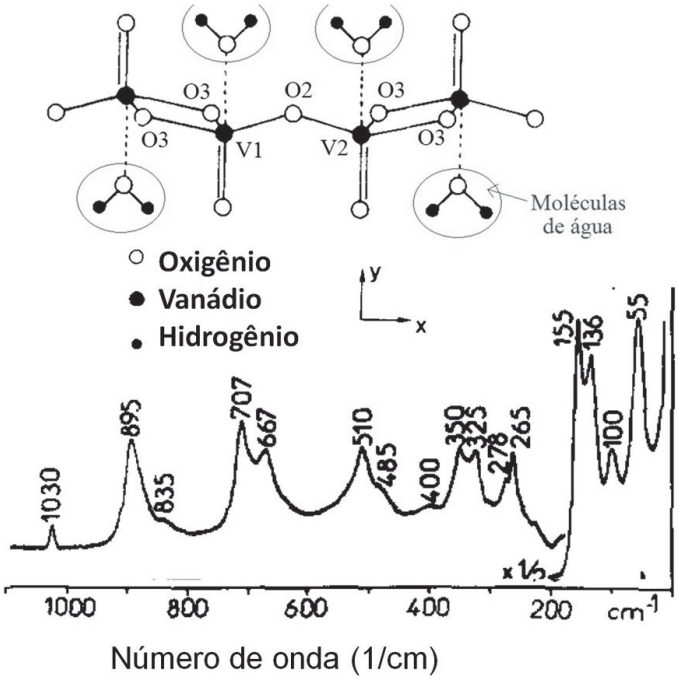


Figura 42. Espectro Raman e atribuições dos modos vibracionais do α-V_2O_5 adaptado da referência [92].

Os primeiros trabalhos de espectroscopia Raman de géis de V_2O_5 foram publicados por Abello *et al.* [79, 80] em 1985, fazendo uma atribuição baseada no modelo de fibras proposto por Livage [43]. O deslocamento do modo V=O¹ para menores frequências foi explicado pela presença de moléculas de água afetando a força da

ligação. Para ajudar na análise dos resultados são apresentadas as atribuições dos modos vibracionais do espectro Raman do VXG feitas por Abello [93] na Figura 43.



No	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
10	1025	$\nu_s(V{=}O^1)$
9	896	$\nu_a(V{=}O^1)$
8	708	$\nu_s(V{-}O^3)$
7	672	$\nu_a(V{-}O^3)$
6	513	$\nu_s(V{-}O^2{-}V)$
5	408, 430	$\delta V\text{-}O^2\text{-}V$
4	380	rotacional
3	355	$V{-}OH_2$
2	327	$\delta V{-}O^3$
1	264	$\delta(O^1\text{-}V\text{-}O^3)$

Figura 43. Espectro Raman e atribuições dos modos vibracionais do $V_2O_5{\cdot}1{,}6H_2O$ feitas por Abello *et al.* adaptado da referência [93].

Era previsto que os picos Raman seriam sensíveis a mudanças estruturais decorrentes da interação com as moléculas de água e ou íons VO_2^+ confinados entre as lamelas, porém não se esperavam mudanças na disposição dos átomos em cada lamela.

Avansi, Leite *et al.* [81] em 2009 publicaram um trabalho sobre a síntese de vários tipos de nanofibras de V_2O_5 geradas por tratamento hidrotermal de uma solução de peroxovanadato. Em algumas das sínteses em temperaturas mais baixas eles obtiveram nanofibras de V_2O_5 monoclínico e observaram algumas diferenças entre essas amostras com relação aos difratogramas de raios X de pó como o surgimento do pico 002, assim como também nos espectros Raman onde observaram

alargamento e diminuição na intensidade da banda em 896 cm^{-1}. Estas mudanças foram atribuídas à presença de mais moléculas de água entre as lamelas e aumento na quantidade de sítios de V^{4+}.

O aumento na quantidade de sítios V^{4+} dentro da estrutura do V_2O_5(M) pode acabar em alguma mudança de fase para óxidos de valência mista como no caso da bariandita mencionada no capitulo 4, ou inclusive terminar em alguma forma de dióxido de vanádio. Neste sentido, realizamos uma revisão da literatura sobre as estruturas dos vários polimorfos do dióxido de vanádio, e encontramos que o VO_2(B) possui uma estrutura monoclínica de alguma forma parecida com o da estrutura do V_2O_5(M). O VO_2(B) possui lamelas de unidades octaédricas dispostas da mesma forma que no V_2O_5(M) ao longo do plano ab. O empilhamento das lamelas no eixo c ocorre de formas diferentes sendo no VO_2(B) através de ligações V-O-V e no caso do V_2O_5(M) através de moléculas de água interagindo com os sítios V=O.

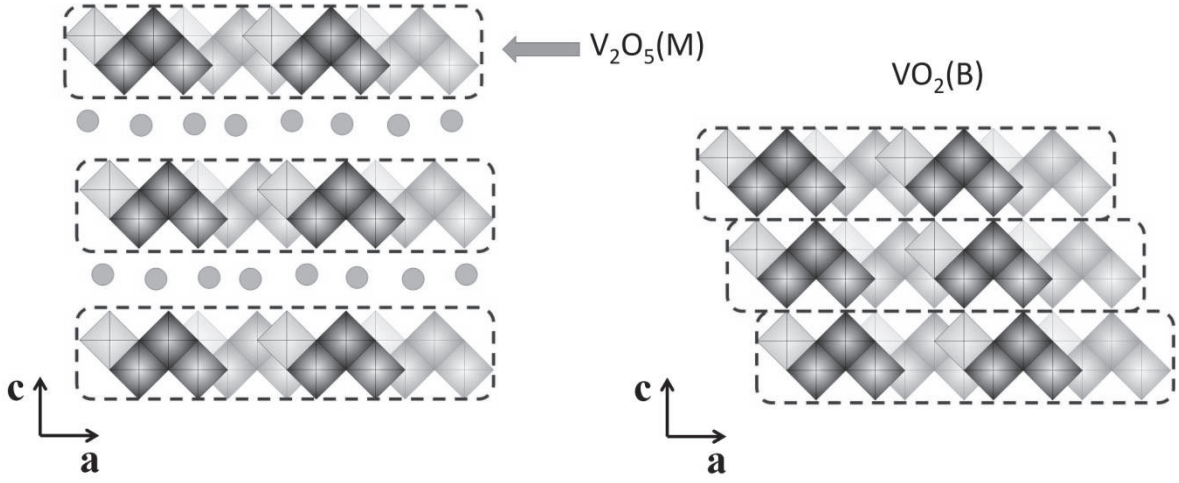


Figura 44. Comparação entre as estruturas do VO_2(B) (estrutura do polimorfo de VO_2 monoclínico proposta por Théobald *et al.* adaptada da Referência [94]) e do V_2O_5(M). O arranjo espacial dos átomos de V^{4+} e O na cela unitária do VO_2(B) é similar ao dos átomos de V^{5+} e O na estrutura da bicamada de V_2O_5 em $V_2O_5 \cdot nH_2O$ proposta por Petkov *et al.* [23] (nanofitas do polimorfo V_2O_5(M) monoclínico).

A evolução da espectroscopia Raman acoplada ao uso de microscópios, permitiu um ganho de sensibilidade, tornando possível o estudo de nanopartículas isoladas. Além disto, estudos de espectroscopia Raman com polarização, sobre estruturas organizadas podem fornecer importantes informações sobre as características moleculares, por meio de vibrações específicas [95]. Isto é devido ao fato que a atividade Raman está ligada a variação do momento de dipolo induzido na molécula ou partícula pelo campo elétrico da radiação incidente [95].

Considerando que o momento de dipolo induzido pode ser descrito a partir dos componentes do tensor de polarizabilidade, a atividade Raman depende do fato que menos um dos componentes deste tensor muda pela interação com a luz. Para que haja interação do fóton (absorção) com um modo vibracional, deve ocorrer um alinhamento entre o campo elétrico da radiação e um componente do momento de dipolo oscilante. Desta forma, alguns modos vibracionais podem ser observados seletivamente dependendo da orientação da luz polarizada e da molécula. Assim, a espectroscopia Raman com polarização tem se apresentado como uma ferramenta muito importante na área de caracterização de nanopartículas anisotrópicas isoladas depositadas sobre superfícies [90].

Utilizando então novos recursos, no presente capítulo estamos apresentando os espectros Raman de filmes finos preparados pelas técnicas *doctor blading* e *drop casting*, incluindo a investigação do efeito da adição de acetona, bem como a obtenção do espectro Raman polarizado de nanofitas de V_2O_5 monoclínico orientadas, preparadas conforme descrito no capítulo anterior.

6.2. Resultados

6.2.1. Espectroscopia Eletrônica

Focalizando as nanofitas de V_2O_5(M), na Figura 45 está apresentado o espectro eletrônico de um filme de VXG depositado por *doctor blading*. Podem ser observadas duas bandas bem definidas em 273 e 392 nm. Estas estão em acordo com o espectro eletrônico registrado por Vigolo *et al.* [61] de suspensões bem diluídas do gel. Cabe salientar que o espectro medido é de extinção já que inclui os efeitos tanto de absorção como de espalhamento.

A banda em 392 nm não é uma gaussiana perfeita, sugerindo a presença de um componente entre 400 e 600 nm. Para explorar esse comportamento foram realizadas medidas de espalhamento em um microscópio *Dark-field*. Em sistemas nanométricos onde o tamanho de partícula é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, o fenômeno de espalhamento está fortemente ligado ao efeito ressonante, onde o máximo de espalhamento é muito próximo do máximo de absorção [16].

Por meio do microscópio Cytoviva. foi possível verificar o padrão de espalhamento de pequenos agregados de nanofitas ou denominados simplesmente como nanofibras. Para isso, foi feita uma diluição 1:1 de gel em água e colocados 20 µL da mesma sobre uma lamínula de microscopia. Sem que a lamínula de cobertura (*cover slip)* e as bordas do conjunto secassem, as mesmas foram seladas com esmalte. Inicialmente foi realizada uma varredura hiperespectral, coletando espectros completos (na faixa entre 430 a 820 nm) em cada ponto da área varrida. Foram selecionadas duas regiões como apresentado na Figura 46 e realizado uma media dos espectros nas mesmas regiões.

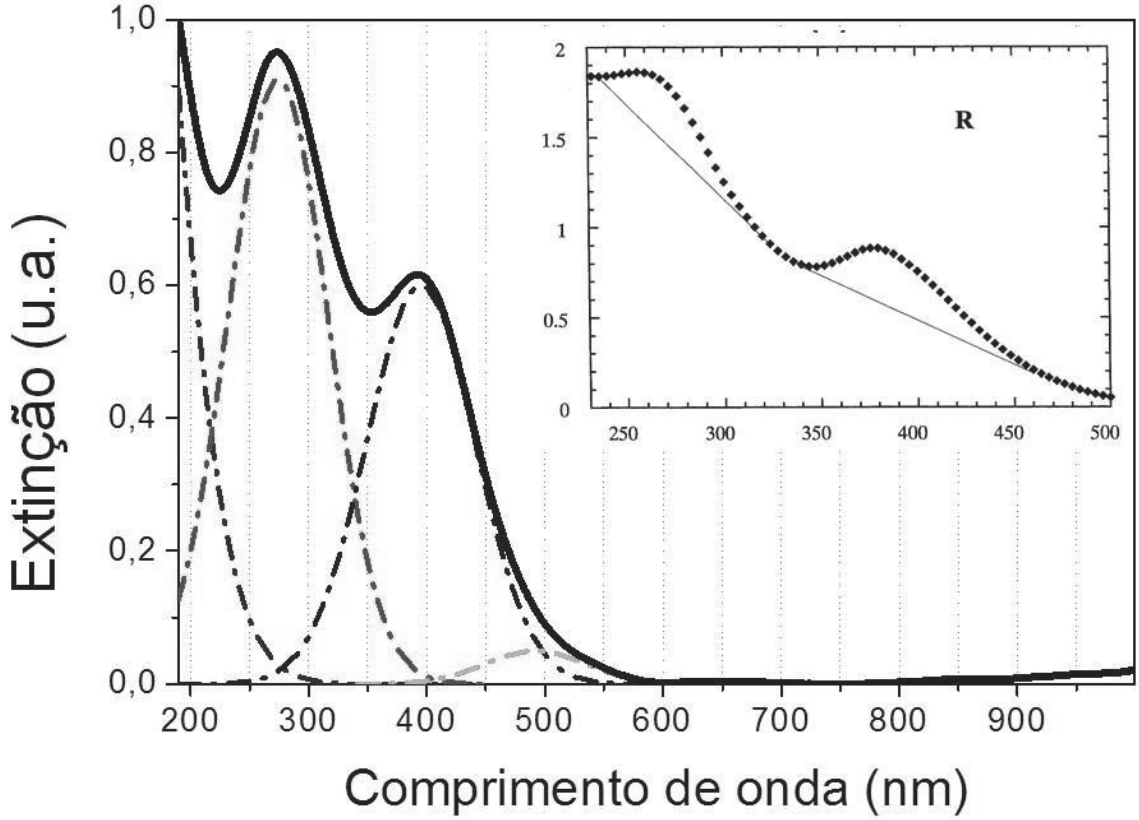


Figura 45. Espectro eletrônico deconvoluido de um filme das nanofitas de V_2O_5(M) depositado por *doctor blading* sobre janela espectroscópica de quartzo. O gráfico inserido corresponde a um espectro eletrônico de uma suspensão diluída das nanofitas de V_2O_5(M) tomado da referência [61].

Na Figura 47b é apresentada a imagem óptica *Dark-field* da região central do filme. Como pode ser observado no gráfico das intensidades de espalhamento, com o aumento de camadas de nanofitas há um incremento no espalhamento em 460 nm. Quando o agregado assume a dimensão de um filme, além deste componente aparece outro acima de 500 nm.

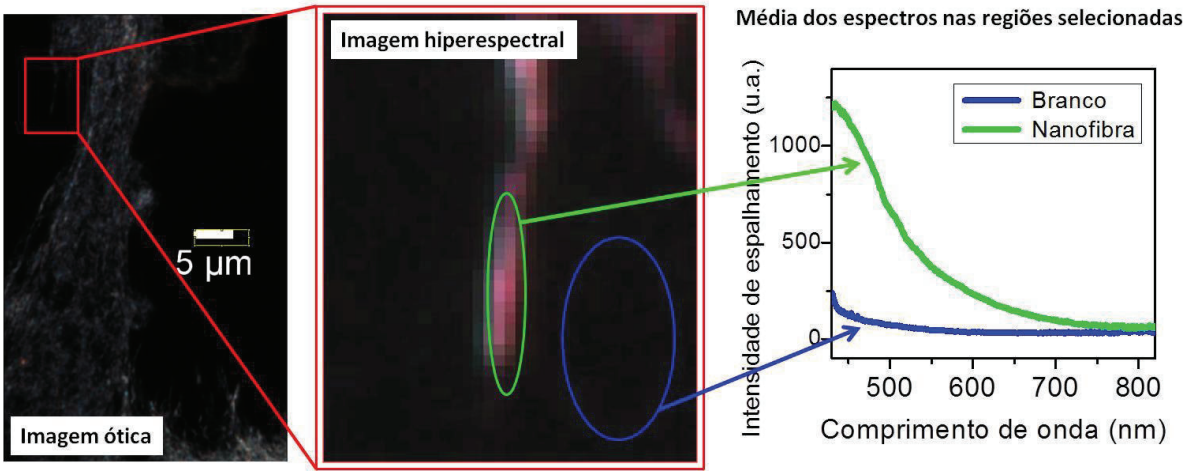


Figura 46. Varredura hiperespectral de espalhamento de luz visível de um agregado de nanofitas de V_2O_5(M). São apresentadas as médias dos espectros do branco (linha azul) e da nanofibra (linha verde).

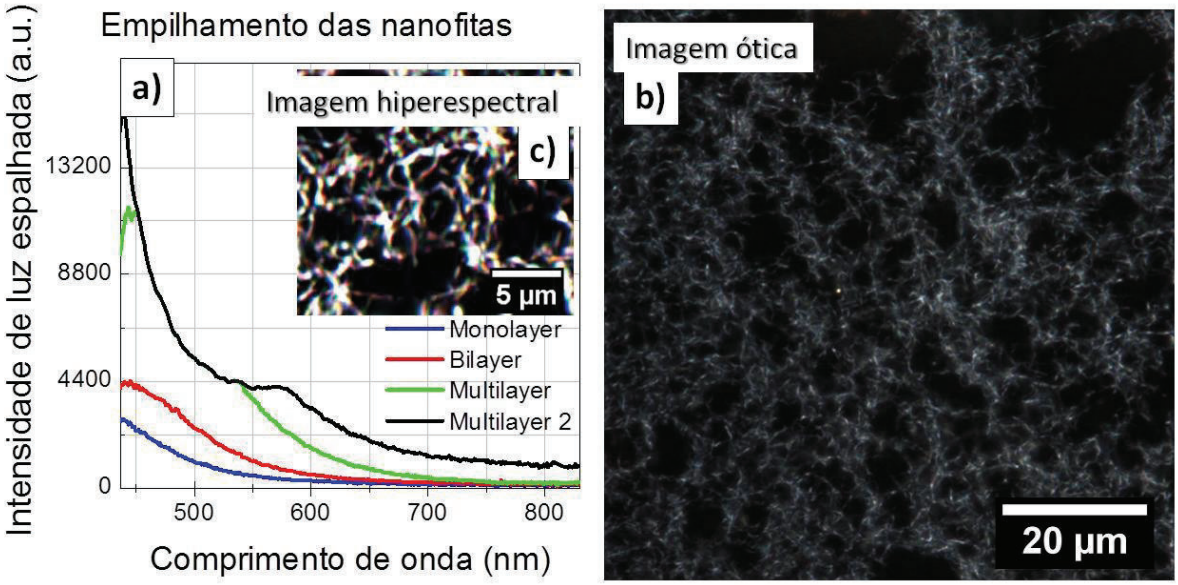


Figura 47. Espectros de espalhamento das nanofitas de V_2O_5 monoclínico a). É apresentado o efeito do empilhamento e/ou espessura do filme. Imagem óptica *dark-field* de espalhamento de um filme das nanofitas. Imagem hiperespectral da varredura de espalhamento do filme c). Esta imagem hiperespectral está representada na escala de cores RGB onde a cor vermelha representa a intensidade do espectro em 450 nm, verde em 600 nm e azul em 490 nm. A imagem ótica é apresentada em b).

Conclui-se portanto que estas bandas dependem da presença de fitas vizinhas e não fazem parte da natureza intrínseca de uma única nanofita. Este fenômeno não foi relatado na literatura, pois as técnicas *hyperspectral dark field* são relativamente recentes. O espalhamento na região acima de 500 nm é compatível com a formação de éxciton-polaritones [96, 97] entre as nanofitas. Portanto, os valores do *band gap* óptico e a atribuição do tipo de transição envolvida para filmes de VXG reportados na literatura devem ser revisadas, diante das novas perspectivas decorrentes da escala nanometrica.

Ao serem comparados os espectros normalizados de varias nanofibras individuais podem ser apreciadas as diferenças mais acentuadas das contribuições para o espalhamento principalmente para os comprimentos de onda 455, 480, 510, 535, 580 e 650 nm aproximadamente (Figura 48). Desta forma são eliminadas as diferenças nas intensidades decorrentes de pequenas variações na altura do plano focal.

Para explorar um pouco mais o efeito da espessura e do empacotamento do filme, foi analisado também, por microscopia *dark field*, um filme de VXG depositado por *drop casting* e previamente seco antes de se selar as lamínulas. Como pode ser observado na Figura 49, nas bordas do filme o comportamento do espectro de espalhamento é semelhante ao da suspensão diluída. Nas regiões mais espessas do filme, o padrão é diferente, e o aparecimento de uma nova banda que se desloca progressivamente com a distância pode estar associado a fenômenos de difração, características das cores nano, normalmente observadas quando a espessura do filme se aproxima do comprimento de onda da luz.

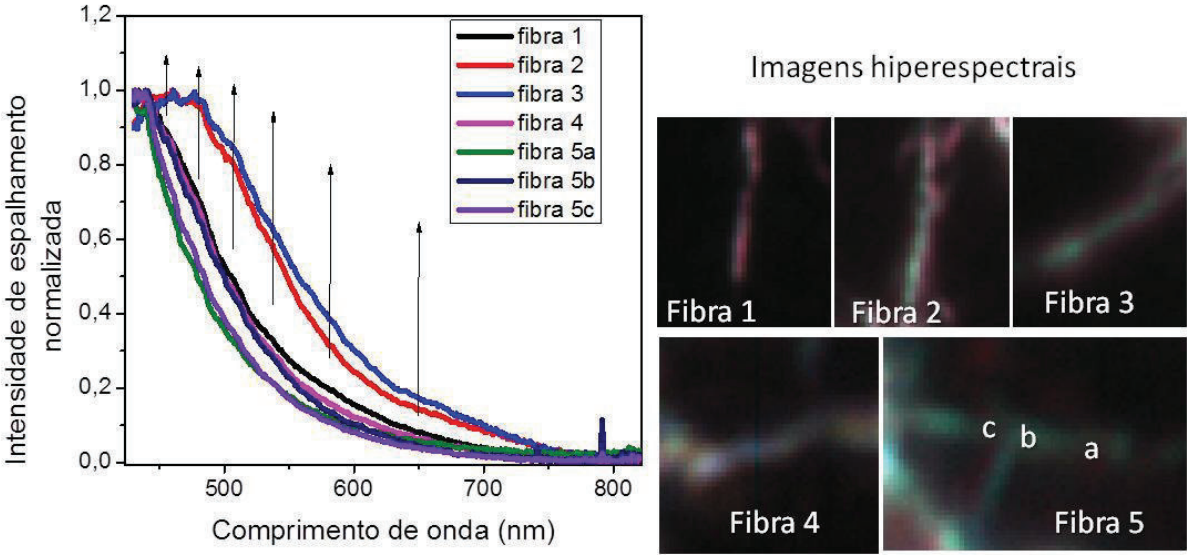


Figura 48. Espectros de espalhamento normalizados de nanofibras individuais.

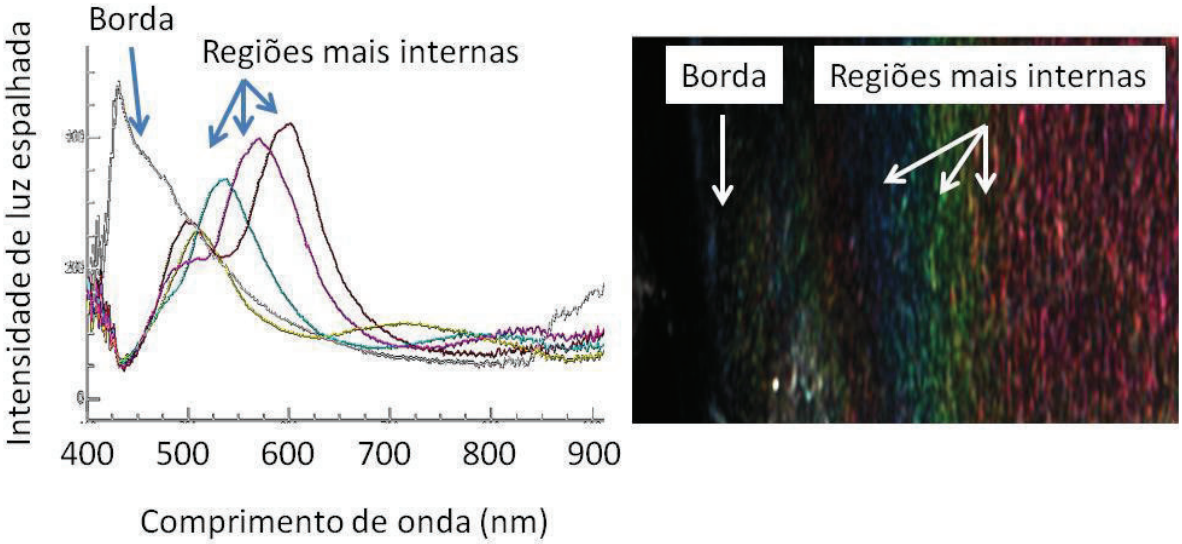


Figura 49. Espectros de espalhamento de um filme de VXG depositado por *drop casting* previamente seco e a correspondente imagem hiperespectral.

6.2.2. Espectroscopia Raman

Na Figura 50 são comparados os espectros Raman dos filmes usados para as análises de raios-X do capítulo anterior. Pode se observar que as mudanças mais significativas envolvendo deslocamento e alargamento são concernentes à banda $\nu(V{=}O^1)$. Segundo Abello *et al.* [79, 80], se considerarmos uma unidade de VO_5 como uma pirâmide de base quadrada onde o oxigênio O^1 da dupla ligação ocupa a posição no topo da pirâmide, a frequência da banda $\nu(V{=}O^1)$ seria sensível ao ambiente químico localizado na posição correspondente ao que seria o sexto ponto de coordenação que completaria um octaedro (O_X---VO_5).

No caso do α-V_2O_5 a posição desta banda está em 994 cm^{-1} e o sexto ponto de coordenação estaria ocupada por outro oxigênio O^1 de outra camada de V_2O_5 adjacente, ($V{=}O^1$----$V{=}O^1$), mas com capacidade de interagir apenas fracamente pois a distância de ligação é de 3,08 Å. No caso das nanofitas de V_2O_5(M) essa posição é ocupada por um oxigênio de um dos 4 oxigênios da base de uma unidade de VO_5 adjacente (ver Figura 22) a uma distância de aproximadamente 2,5 Å e a frequência da banda $\nu(V{=}O^1)$ cai para 894 cm^{-1}. Comparando então o α-V_2O_5 com as nanofitas de V_2O_5(M) observa-se que a frequência da vibração $\nu(V{=}O^1)$ diminuiu de 994 cm^{-1} para 894 cm^{-1}, a distância de ligação $V{=}O^1$ aumenta de 1,58 para 1,6 Å. Assim, pode se concluir que o efeito da coordenação do sexto átomo de oxigênio enfraquece a ligação $V{=}O^1$.

Quando comparamos os espectros do precipitado e do sobrenadante na mistura 1:40 do gel em acetona podemos observar o alargamento e deslocamento para menor frequência do modo $\nu(V{=}O^1)$. Para evitar a redução do filme devido à possível ocorrência de fotocromismo, foram usados tempos de aquisição curtos e aplicando

movimentos no plano *xy* da amostra, para evitar a irradiação continua de um mesmo ponto do filme.

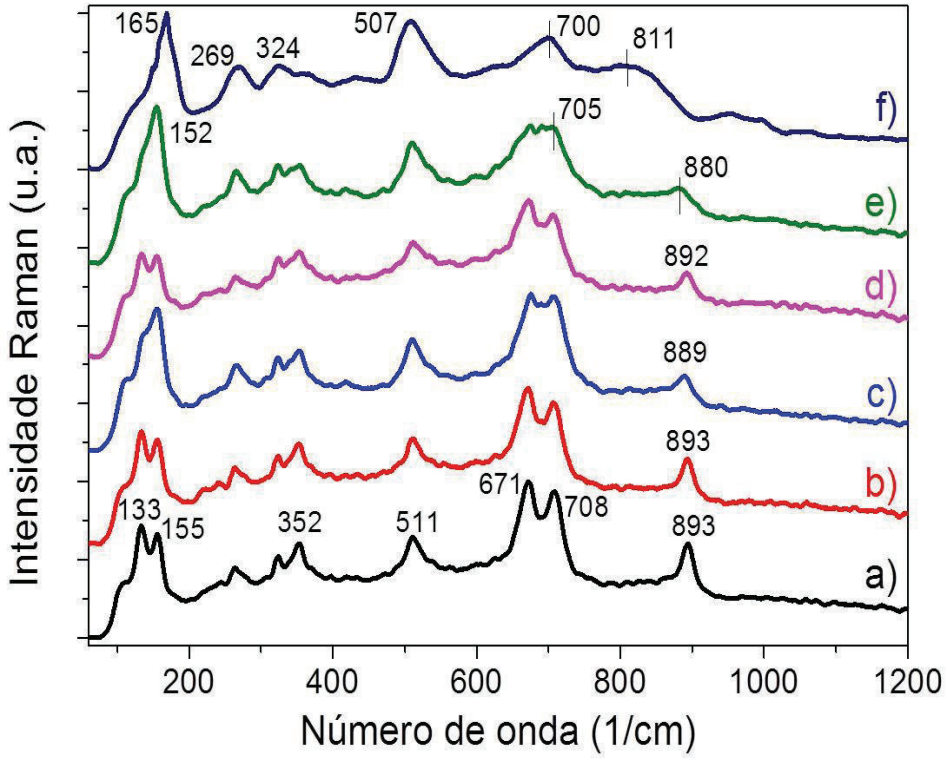


Figura 50. Espectros Raman de filmes de VXG. Amostra de VXG preparado em 2005 depositada por a) *doctor blading* e b) *drop casting*. Amostra de VXG preparado em 2011 depositada por c) *doctor blading* e d) *drop casting*. Amostras do e) precipitado e f) sobrenadante de uma mistura 1:40 de gel:acetona.

O deslocamento da banda ν(V=O[1]) nestes casos pode ser devido à formação de ligações V^{4+}=O mais longas. A redução V^{5+}/V^{4+} de alguns sítios dentro das lamelas podem ocorrer dando origem a espécies oxidadas derivadas das moléculas de acetona e de água presentes na superfície das lamelas. Observa-se também que ocorre uma diminuição na intensidade do pico em 674 cm^{-1} atribuído à ligação V–O[3]. Segundo o modelo de Abello *et al.* [79], há um pequeno deslocamento e alargamento da banda em 511 para 505 cm^{-1} atribuída a banda de deformação δV–O[3], e a

intensidade da banda em 350 cm^{-1} também diminui. Estas mudanças podem ser decorrentes da oxidação da acetona com redução dos átomos de V^{5+} para V^{4+}, levando à quebra de algumas das ligações simples V-O [98].

Quando comparado o espectro Raman VO_2(B) reportado por Ni *et al.* [99] ou o espectro de um óxido isoestrutural com a bariandita reportado por Menezes *et al.* [57] com o espectro do sobrenadante, vamos observar algumas semelhanças no padrão de picos (Figura 51). Uma das possibilidades é que as nanofitas de V_2O_5(M) conservam em grande parte a geometria do esqueleto V-O após a redução dos sítios de V^{5+}, e de fato, como foi apresentado em um capitulo anterior, as estruturas monoclínicas do VO_2(B) e do V_2O_5(M) são análogas. É de se esperar então que a redução total dos sítios no $V_2O_5 \cdot nH_2O$ por ação da adição de acetona, ou exposição atmosférica prolongada, acabe gerando lamelas de VO_2(B) hidratadas e/ou recobertas por espécies derivadas da acetona.

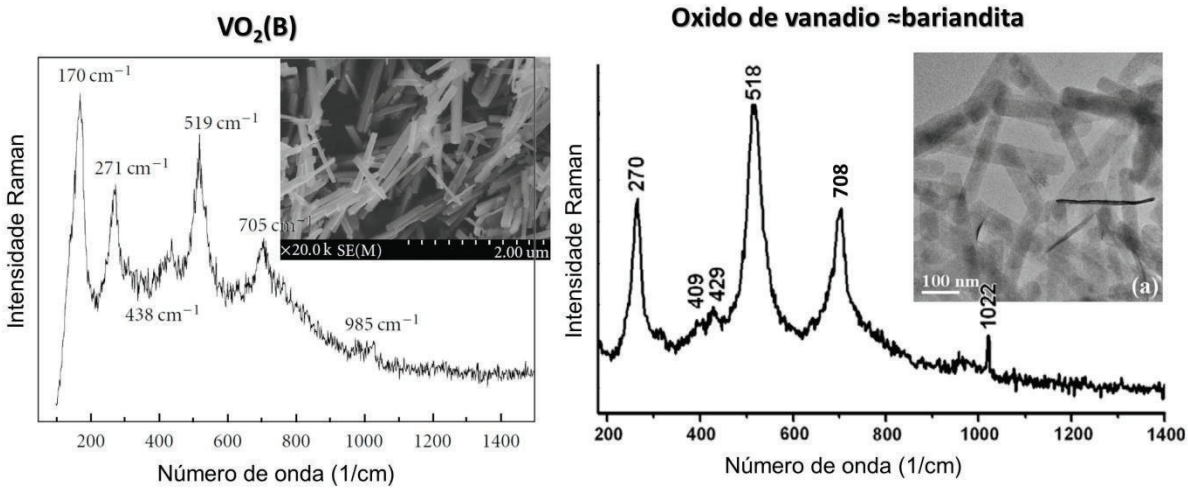


Figura 51. Espectros Raman encontrados na literatura do VO_2(B) tomado da referência [99] e de um oxido de vanádio isoestrutural com a bariandita tomado da referência [57].

6.2.3. Espectroscopia Raman com polarização

Usando a metodologia de deposição *microdroplet transferring* sobre substrato de silício foi possível obter uma amostra com agregados nanométricos das nanofitas orientadas como apresentado na Figura 54. O arranjo experimental foi ajustado para que o eixo X do sistema de coordenadas do microscópio (mesa de varredura e o campo elétrico do laser) estivesse paralelo ao eixo *b* das nanofitas (o eixo de propagação). O eixo *z* é paralelo ao feixe do laser de irradiação. O sistema de Porto para notação das configurações nas medidas de Raman polarizado não especifica a orientação da amostra, mas ilustra o sentido da irradiação, o sentido do campo elétrico do laser, o sentido do polaroide analisador e o sentido da coleta do sinal Raman. No presente trabalho, foi apenas variado o sentido do campo elétrico do laser e do analisador, sendo que a orientação das fibras foi mantida fixa da forma acima descrita. Desta forma, para as medidas em paralelo nas quais as configurações de Porto seriam $z(xx)\bar{z}$ e $z(yy)\bar{z}$ vão ser apenas especificadas como XX e YY respectivamente.

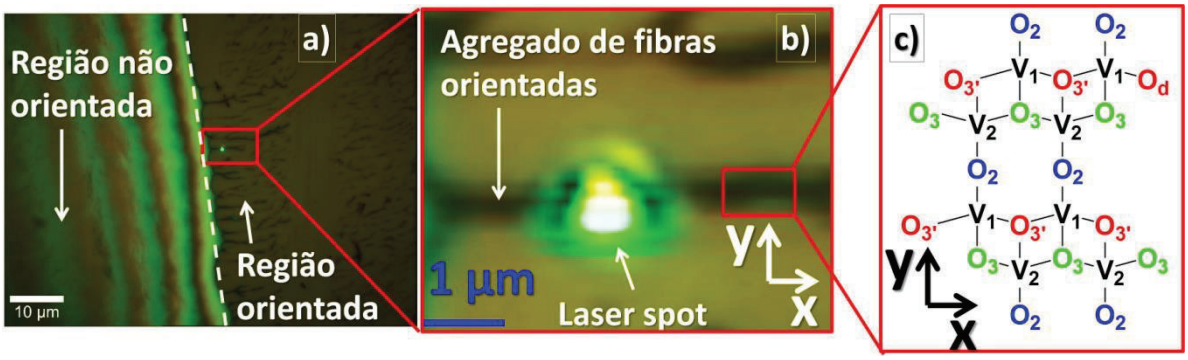


Figura 52. Micrografias ópticas do filme realizado por *microdroplet transfering* na interfase entre a região espessa do filme não orientado e a região dos agregados orientados a). Em b) é apresentado uma ampliação da imagem a) para mostrar o ponto irradiado com o laser e a orientação do campo elétrico. Em c) é apresentada a estrutura das nanofitas orientadas no plano *xy*, sendo que o eixo *x* coincide com o eixo cristalográfico *b* das nanofitas.

Inicialmente foram registrados os espectros Raman nas configurações paralelo XX e perpendicular XY na região não orientada do filme (Figura 53). Considerando as nanofitas com uma simetria C_{2h}, o tensor de polarizabilidade possui componentes de simetria A_g (σ_{xx}, σ_{yy}, σ_{zz} e σ_{yz}) e B_g (σ_{xz} e σ_{xy}) com atividade Raman. Para uma amostra não orientada o que se espera observar com estes experimentos é verificar se existem alguns modos totalmente simétricos (A_g). Para isto a razão das intensidades de um pico nas configurações em perpendicular ($I_{perpendicular}$) e paralelo ($I_{paralelo}$), $\rho = I_{perpendicular}/I_{paralelo}$ deve ser menor que 0,75 [95] mas este valor pode variar dependendo de condições experimentais principalmente relacionadas com a instrumentação utilizada. Na maioria dos picos foram observadas razões de despolarização menores que 0,75 e isto pode se dever a que cada pico seja derivado de uma soma de vários modos vibracionais como apresentado mais adiante.

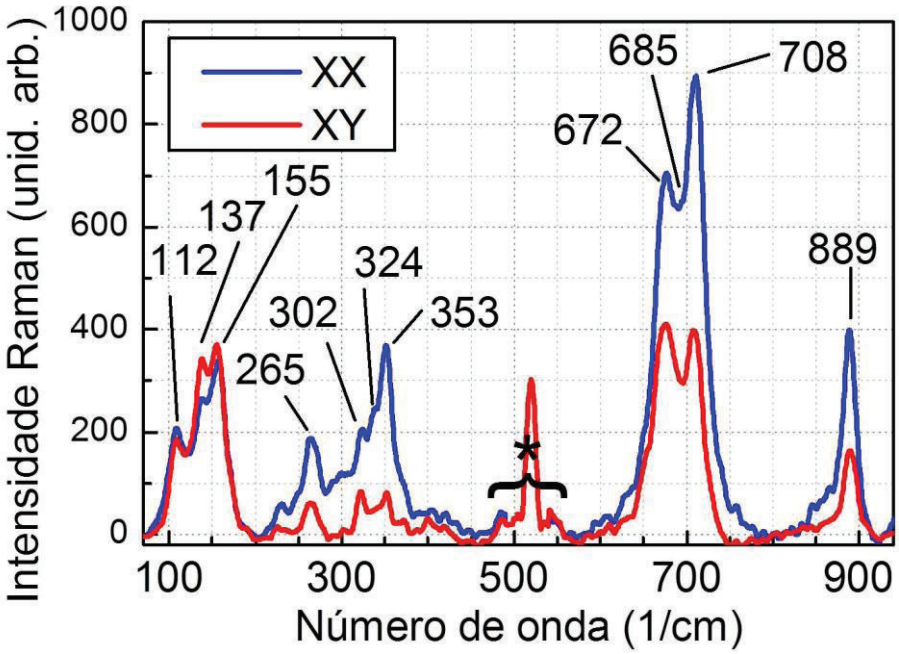


Figura 53. Espectros Raman polarizado nas configurações paralelo XX e perpendicular XY de um filme de VXG não orientado.

Já no caso dos agregados de nanofitas orientadas, devido ao sinal de alguns picos Raman não ser tão intenso foram realizadas duas medidas de Raman polarizado em dois agregados diferentes para tentar fazer uma melhor atribuição dos espectros. Os espectros Raman com diferentes configurações de polarização são apresentados na Figura 54. O pico perto de 500 cm^{-1} do VXG está comprometido pelo pico do substrato de silício e por esta razão não se tem informação sobre esta vibração.

Os espectros dos dois agregados são bastante semelhantes o que nos leva a pensar que a técnica de deposição gera agregados com uma orientação no nível molecular bem definida. Os agregados possuem um comprimento de vários mícrons (eixo cristalográfico *b*), mas uma largura inferior a um mícron (eixo cristalográfico *a*), e isto fez com que os espectros YY e YX tivessem uma intensidade menor.

Na Tabela 4 são apresentadas as atribuições para o espectro Raman do VXG polarizado propostas neste trabalho. As atribuições tentativas estão baseadas nos trabalhos do Abello sobre o VXG e de Baddour-Hadjean sobre o α-V_2O_5. O primeiro pico a ser estudado é o pico em 896 cm^{-1} da ligação V=O[1]. A este pico se lhe atribui um único modo vibracional com simetria Ag, pois é só observado no espectro YY e a sua intensidade cai praticamente a zero nas configurações YX, XX e XY. Isto é coerente com a estrutura octaedral distorcida proposta por Petkov, aonde as ligações V=O estão desviadas da vertical no plano YZ (plano cristalográfico *ac*) por um ângulo de aproximadamente 7°.

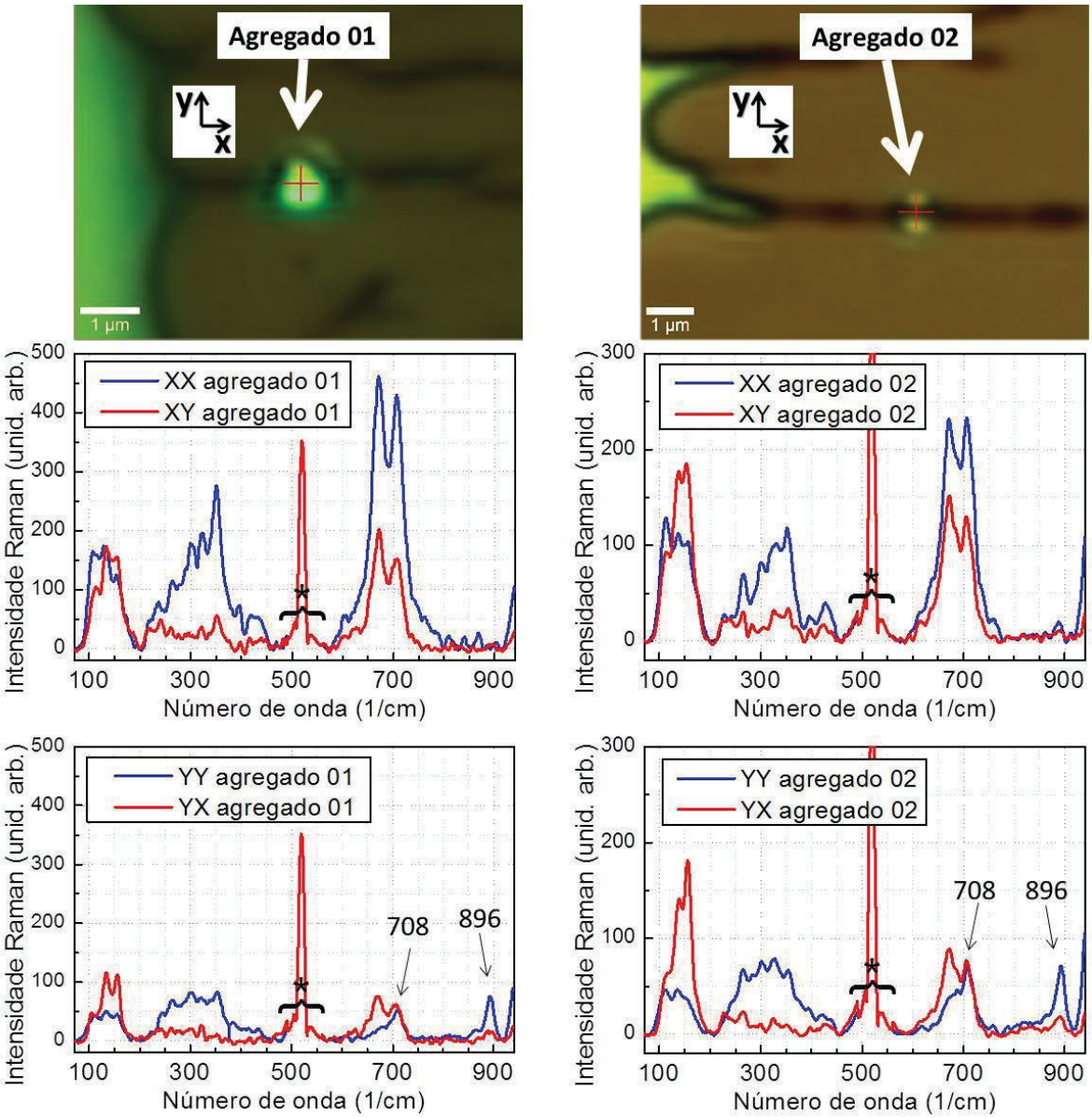
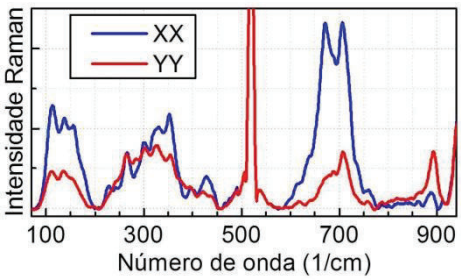
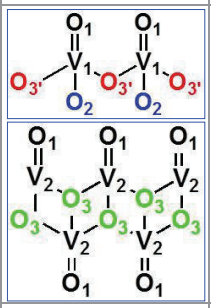
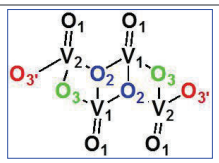
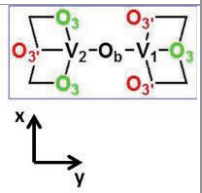


Figura 54. Espectros Raman com polarização no plano *xy* de dois microagregados diferentes de nanofitas orientadas preparadas pela metodologia *microdroplet transfering*. As nanofitas de V_2O_5(M) se encontram orientadas de maneira que o eixo cristalográfico *b* (010) coincide com o eixo *x* do sistema de coordenadas do microscópio. As diferentes orientações foram obtidas com a amostra fixa e rotação da lâmina de meia onda e do polaroide analisador. Foi realizada a subtração da linha base e conservada a escala absoluta medida em contagens da CCD para comparar as intensidades relativas. Fonte de excitação laser 532 nm e potência 0,1 mW/cm^2.

Tabela 4. Atribuição tentativa dos modos vibracionais† do V_2O_5(M) a partir das medidas de Raman polarizado. Sistema de coordenadas nos espectros: a=y, b=x, c=z.

Número de onda (cm^{-1}) ‡	plano xz	Plano yz	Plano xy	Simetria
				
1025 896		ν_s(V=O¹) ν_a(V=O¹)		A_g
708	ν(V–O³’)	ν(V–O³’)		A_g+B_g
685				
672	ν(V–O³)	ν(V–O³)		A_g+B_g
513	ν(V–O³’)			—
430	δ(V¹-O³-V¹)			B_g
354	ρ(V=O¹)	ρ(V=O¹)		A_g+B_g
300	δ(O³-V-O³)	δ(O³-V-O³’)	δ(O³-V-O³)	A_g+B_g
264		δ(O¹-V-O³)	δ(O¹-V-O³)	A_g+B_g

† A atribuição de alguns modos foi comprometida pela presença dos picos do substrato nos espectros.
‡ Atribuição acordo com as referencias XY.
ν: estiramento. δ: deformação angular. ρ: rocking.

Com relação ao pico em 708 cm^{-1} pode ser observado que a razão de despolarização I_{YX}/I_{YY} é bem próxima de 1 indicando que quando o campo elétrico da luz está alinhado com o eixo cristalográfico ***a*** são apenas excitados os modos V^1-$O^{3'}$ (ao longo do eixo Y) e a simetria deste modo é B_g. Quando observados os espectros XX e XY pode ser observado que um outro modo de simetria A_g tribuído ligação V^2-$O^{3'}$ (no eixo X) contribui para o pico 708 cm^{-1}.

Os demais picos foram atribuídos utilizando o mesmo raciocínio, porém foi observado que o comportamento das razões de despolarização indica que estes picos contêm misturas mais complexas de vários modos vibracionais.

7. INSERÇÃO ELETROQUÍMICA DE LÍTIO NA MATRIZ DE VXG

7.1. Introdução

O $V_2O_5 \cdot nH_2O$ é importante na área de materiais para armazenamento de energia, em virtude de suas propriedades eletroquímicas associadas à incorporação de 1,8 Li^+ por unidade de V_2O_5, além de servir como precursor de outros óxidos derivados, que apresentam altas capacidades de carga e reversibilidade.

Neste capítulo será focalizado o processo de intercalação de íons Li^+ na matriz do VXG. Primeiro foram considerados os estudos prévios feitos por outros grupos sobre o VXG, e depois alguns resultados após a publicação da estrutura cristalina proposta por Petkov *et al*. Posteriormente são apresentados os resultados das espectroeletroquímicas eletrônica e Raman, e a discussão dos resultados confrontados com a literatura. Neste trabalho ainda exploramos as possíveis aplicações nas áreas de armazenamento de carga e de eletrocromismo utilizando o xerogel de V_2O_5.

Para melhor acompanhamento, os potenciais de eletrodo apresentados podem ser interconvertidos usando a relação: 0,00V vs. SHE = -3,05 V vs. Li/Li^+ = -0,542 V vs. $Ag/AgNO_3$ 0,01 $mol.L^{-1}$ = -0,540 V vs. $Ag/AgClO_4$ 0,01 $mol.L^{-1}$ = -0,244 V vs. SCE [100].

7.1.1. Mudanças químicas e estruturais com a inserção de Li^+

Livage [46] mostrou que a inserção de íons Li^+ em $V_2O_5 \cdot nH_2O$ acontece de forma semigradual e não apresenta patamares como no caso do α-V_2O_5. Estes patamares correspondem a diferentes fases litiadas, de fórmula $Li_xV_2O_5$, no intervalo $0 < x < 3$ (Figura 55), isto é, α-$Li_{(0,1)}V_2O_5$; ε-$Li_{(0,35-0,7)}V_2O_5$; δ-$Li_{0,9}V_2O_5$; γ-$Li_1V_2O_5$; ξ-$Li_2V_2O_5$; e ω-$Li_3V_2O_5$. Além da quantidade de íons lítio por fórmula, as diferenças estruturais entre

estas fases vem dadas por diferenças tanto nas distâncias e ângulos de ligação das unidades de VO_5 piramidais como na disposição destas unidades repetitivas ao longo do retículo cristalino.

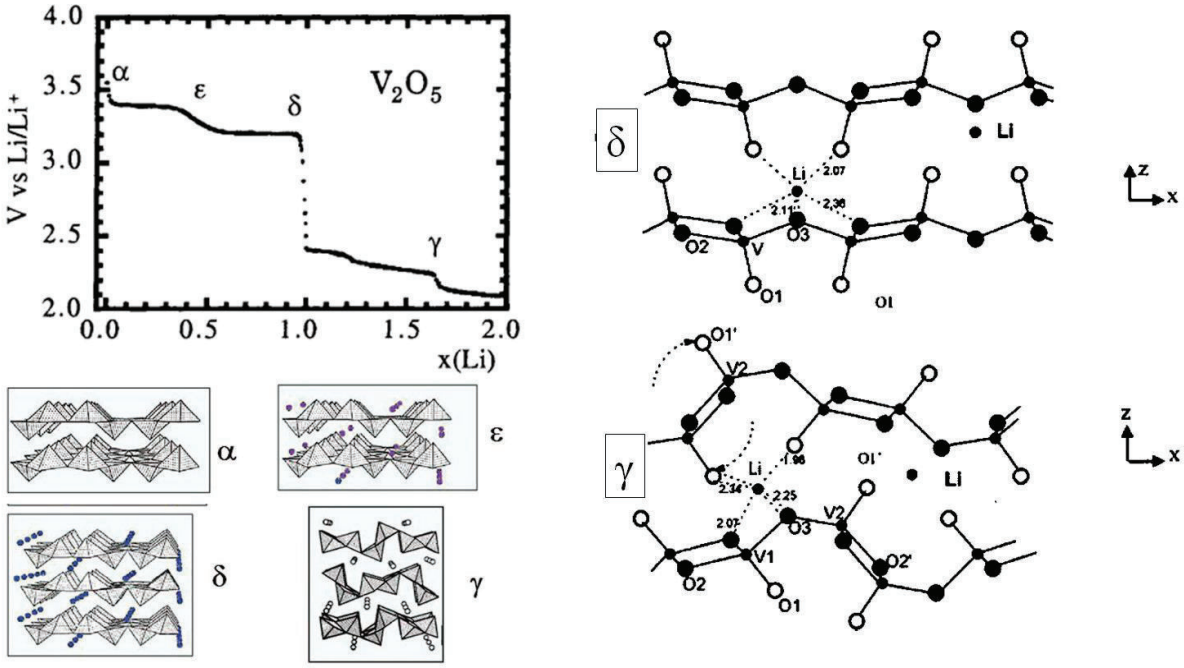


Figura 55. Processo de inserção de íons Li^+ em filmes de V_2O_5 cristalino e as diferentes fases de $Li_xV_2O_5$ formadas (adaptado da Referência [28]).

O processo de inserção de íons Li^+ na matriz de VXG compreende várias etapas. Quando o filme de $V_2O_5 \cdot 1{,}6H_2O$ entra em contato com a solução de eletrólito, antes da aplicação de qualquer potencial, pode ser constatada uma primeira mudança na estrutura do gel. Segundo Livage *et al.* [43, 101] antes do processo eletroquímico todas as moléculas de água susceptíveis de troca (~$1.1H_2O$ por V_2O_5) e aproximadamente 0,3 H_3O^+ por unidade de V_2O_5 são removidas e substituídas por moléculas do solvente, deixando uma distância basal de 21,6 Å. Ele observou que durante as varreduras de potencial aconteciam principalmente dois processos eletroquímicos, e na curva de descarga de circuito aberto apareciam dois degraus que

atribuiu às fases $Li_{1.1}V_2O_5$ e $Li_{1.8}V_2O_5$ (Figura 56). Ele também registrou os diferentes estágios de incorporação de Li^+ pelas variações das posições das reflexões $00l$ típicas do xerogel. Baddour-Hadjean *et al.* [101] conduziram estudos de raios X de pó sobre a eletrointercalação de íons Li^+ na matriz de VXG e observou que os processos de redução eletroquímica promovem uma deformação da estrutura quando ocorre a redução V^{5+} para V^{4+} com a respectiva inserção de Li^+.

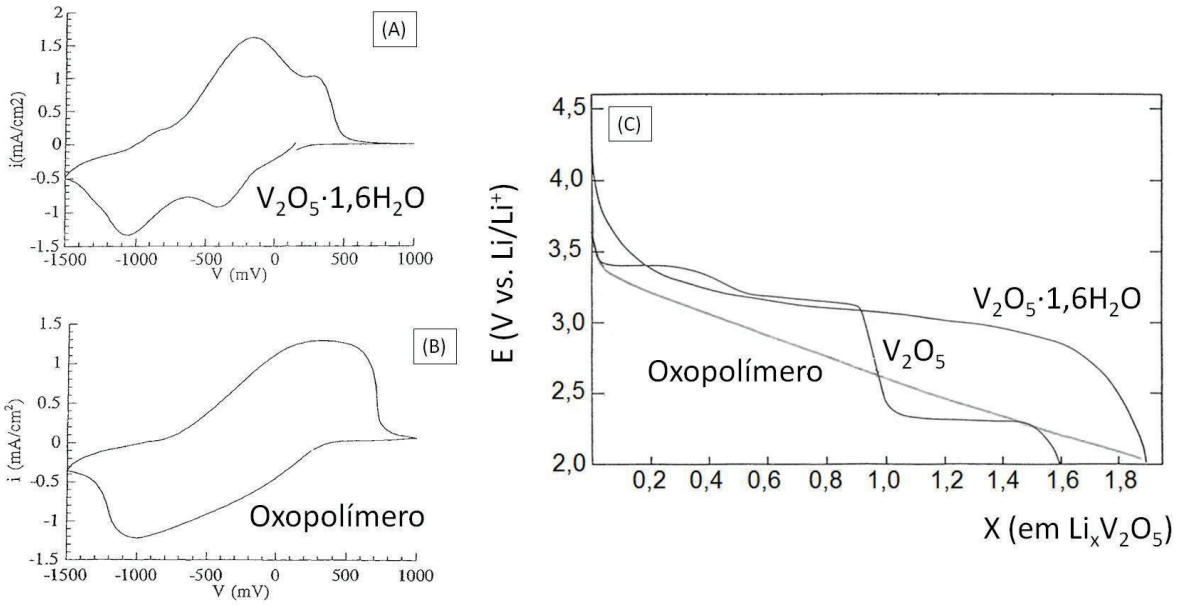


Figura 56. Inserção de íons Li^+ em filmes de $V_2O_5{\cdot}1{,}6H_2O$ e filmes finos de óxido de vanádio amorfo (oxopolímero) reportada por Livage (adaptado da Referência [46]). Voltamogramas cíclicos de filmes finos de $V_2O_5{\cdot}1{,}6H_2O$ (A) e oxopolímero (B). Velocidade de varredura 10mV.s^{-1} e potencial vs. Ag/$AgClO_4$. Em (C) é apresentada uma curva de descarga de filmes de V_2O_5 cristalino, $V_2O_5{\cdot}1{,}6H_2O$ e oxopolímero.

Uma observação importante com relação às diferenças nos resultados reportados na literatura sobre o comportamento eletroquímico dos filmes em geral surge em função das diferentes metodologias de preparação dos géis, deposição dos filmes, tratamentos térmicos ou secagem, tipo de eletrodo de trabalho, entre outros.

Neste sentido é importante trazer em consideração os estudos de Wittingham [48] sobre as reações catódicas entre o lítio e diferentes óxidos de metais de transição. Ele descreveu vários tipos de reações nas quais as mudanças estruturais determinam o comportamento eletroquímico dos eletrodos e as classificou em dois grupos, reações por desproporcionamento, onde a estrutura cristalina do óxido se perde completamente no processo de redução; e reações topoquímicas, onde os diversos processos de redução ocorrem com a conservação parcial da estrutura (Figura 57). A inserção de íons lítio na matriz do α-V_2O_5 é um tipo especial de reação topoquímica denominada como intercalação, onde a estrutura lamelar inicial sofre pequenas mudanças graduais com a inserção do Li^+ e consequente expansão da distância interlamelar

No caso do α-V_2O_5 as reações catódicas que acontecem nos processos reversíveis ocorrem pela via da intercalação, e em outros processos irreversíveis podem acontecer reações de abstração de átomos de oxigênio da rede cristalina, gerando defeitos locais e a formação de óxidos do tipo Li_2O. Na literatura são relatados trabalhos teóricos e experimentais sobre os tipos de vacâncias de oxigênio no α-V_2O_5 [102, 103]. A formação de ligações V-O-V entre camadas de planos 010 estabilizam as vacâncias de oxigênio O^1 das ligações $V{=}O^1$ e nos outros casos se dá a estabilização por deformações no retículo cristalino, sendo mais estável a vacância do O^2 frente a do O^3.

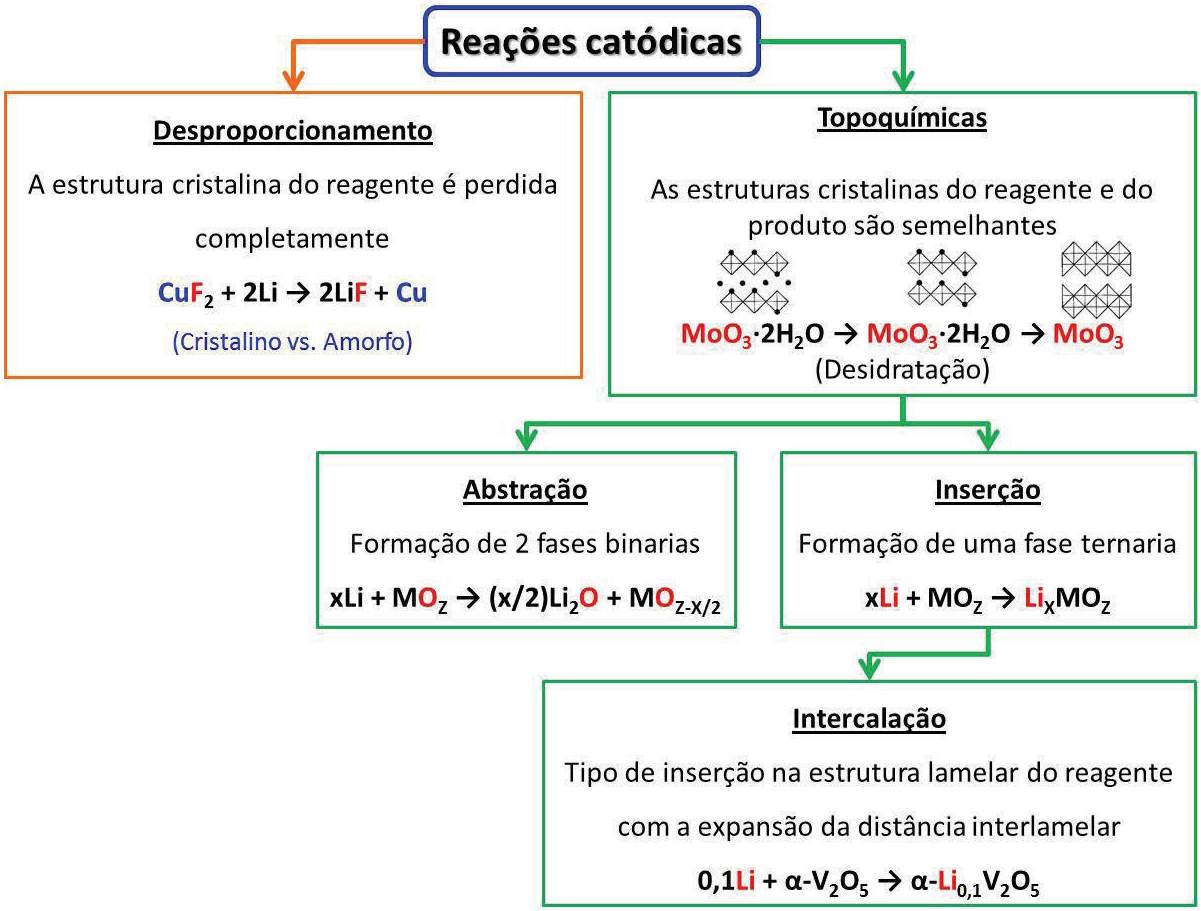


Figura 57. Tipos de reações catódicas segundo Wittingham adaptado da referência [48].

Tepavcevic *et al.* [45] descreveu num trabalho recente a reversibilidade do processo de inserção de sódio em um material nanoestruturado de pentóxido de vanádio monoclínico depositado eletroquimicamente sobre um substrato de níquel. Ele mostra que a estrutura dos bilayers não se perde nos processos de carga e descarga, e que as pequenas perdas na eficiência podem se dever à formação de NiO. Também atribuiu os processos de descarga (entrada do sódio) e carga às variações entre um sistema organizado conformado por bilayers empilhados regularmente com íons sódio intercalados no espaço interlamelar, e um sistema desorganizado onde são mantidos os bilayers mas sem nenhum empilhamento ordenado. Essas atribuições foram realizadas baseados em resultados de difração de raios X em baixo ângulo, onde um

pico correspondente a 6,1 Å, que seria a altura do bilayer como apresentado no capitulo anterior, aparece no material de partida e se mantém ao longo da carga e descarga do eletrodo.

7.1.2. Mudanças espectroscópicas

Em filmes de α-V_2O_5, os processos de inserção de íons Li^+ nos espaços interlamelares acarretam mudanças na coloração do filme as quais podem ser registradas a partir dos espectros eletrônicos nos diferentes estágios eletroquímicos. Na literatura são encontrados estudos comparativos de eletrocromismo de filmes de V_2O_5 com dois diferentes graus de cristalinidade [71, 104]. Em ambos os casos os espectros eletrônicos iniciais apresentam uma forte absorção abaixo do 400 nm e com a inserção de Li^+ foram observados o surgimento de uma banda em 500 nm provavelmente devida à formação de sítios de V^{4+}=O na estrutura, mas a ocorrência de polarons na região acima dos 700 nm só foi observada no material que possuía uma maior cristalinidade.

Em termos da espectroscopia Raman as diversas fases resultantes da incorporação de lítio, α-, ε-, δ- e γ-$Li_xV_2O_5$, apresentam espectros diferentes que as caracterizam. A maior parte dos trabalhos encontrados são do grupo de Baddour-Hadjean [28, 92, 93, 105]. Eles apresentam que as diferenças mais significativas no espectro Raman começam a ser observadas quando o teor de Li^+ inserido é alto. Na fase δ- $Li_xV_2O_5$ o pico em 190 cm^{-1} atribuído a modo do retículo cristalino (modo de translação) diminui e já na fase γ-$Li_xV_2O_5$ picos bem alargados na região dos estiramentos simétricos e assimétricos V-O começam a surgir, indicando que o material começa a ficar mais amorfo.

No caso do gel de V_2O_5 podem ser encontrados alguns poucos trabalhos na literatura abordando as variações nos espectros eletrônicos e Raman com a inserção eletroquímica de íons Li^+ [106, 107]. Mas apenas no presente trabalho foram feitas considerações enquanto a estrutura cristalina, o efeito do tipo de formação do filme e do tipo de eletrodo usado.

7.2. Resultados e discussão

7.2.1. Espectroeletroquímica eletrônica

Foram realizadas medidas de espectroeletroquímica eletrônica usando eletrodos de FTO e de Pt. Na Figura 58 são apresentados os voltamogramas cíclicos de filmes finos de VXG depositados sobre eletrodos de FTO (por *doctor blading*) e de platina (por *drop casting*). Inicialmente constatou-se que sobre o eletrodo de Pt, ao longo de sucessivos ciclos de potencial, os processos iam se tornando irreversíveis, mesmo em velocidades de varredura baixas, enquanto que com o eletrodo de FTO isto não acontecia.

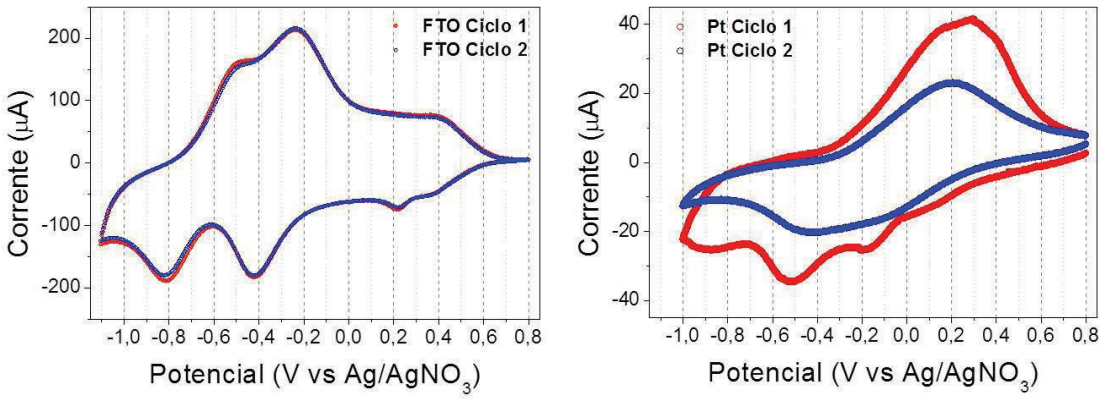


Figura 58. Voltamogramas cíclicos de filmes finos de VXG sobre eletrodos de FTO e platina depositados por doctor *blading* e *drop casting* respectivamente registrados na cela para espectroeletroquímica. Velocidade de varredura 5 mV/s, eletrólito $LiClO_4$ 0,1 mol.L^{-1} em acetonitrila.

A irreversibilidade dos processos sobre eletrodo de platina foi observada anteriormente por Anaisi *et al.* [108], que concluiram que a matriz de VXG devia ser condicionada eletroquimicamente para atingir um estado estável. É possível que em potenciais negativos, a platina possa catalisar a redução das moléculas de água da estrutura interna das lamelas gerando modificações irreversíveis. A formação de VO_2 em potenciais negativos foi evidenciada por vários autores, entretanto a reversibilidade desta transformação não foi discutida em função da perda de moléculas de água da matriz embora tenham evidenciado a não estabilidade dos filmes quando usados vários tipos de metais como eletrodos [109, 110].

Na Figura 59 são apresentados os resultados da espectroeletroquímica eletrônica. No voltamograma cíclico do VXG sobre FTO podem ser observados quatro processos de eletrodo em +0,38, +0,22, -0,42 e -0,81 V (vs $Ag/AgNO_3$ 0,01 $mol.L^{-1}$) durante a redução do filme. A espectroeletroquímica foi realizada mantendo fixos os potenciais definidos durante uns 20 segundos, tempo suficiente para observar a estabilização do espectro eletrônico, começando desde +1,2 V até -1,1 V.

Entre +1,2 e +0,5 V não se observa uma mudança considerável no formato dos espectros, apenas uma pequena diminuição na banda em 378 nm atribuída ao processo de transferência de carga $O(2p) \rightarrow V^{5+}(3d)$, ou melhor, $(V^{5+}{=}O^{2-}) \rightarrow (V^{4+}{-}O^{1-})$. Comparado com o espectro eletrônico do filme antes dos estudos eletroquímicos, houve um deslocamento desta banda de 394 para 378 nm que poderia ser explicado pela incorporação parcial de alguns íons Li^+ e moléculas de solvente (acetonitrila).

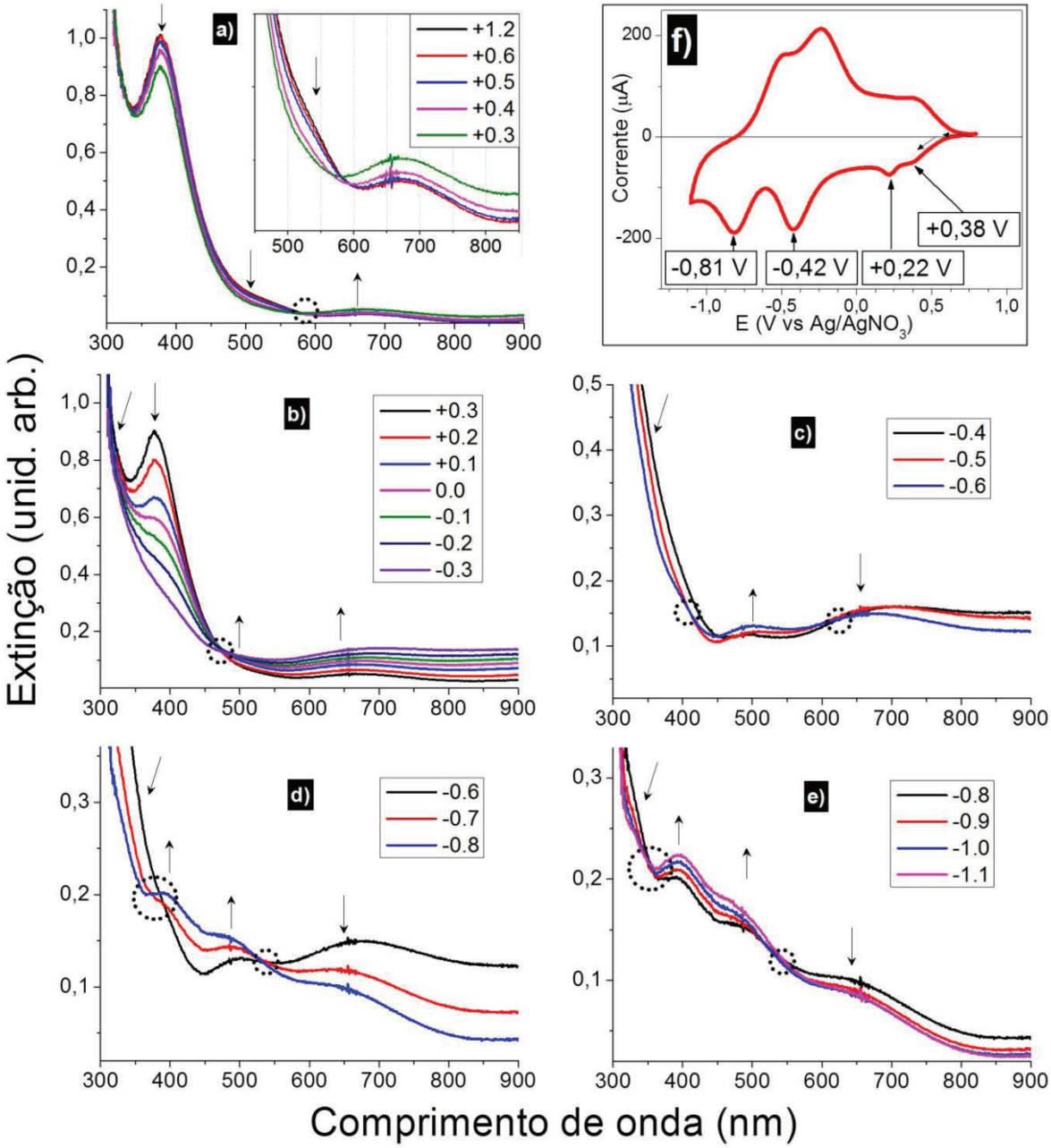


Figura 59. Espectroeletroquímica UV-Vis de um filme de VXG depositado pelo método *doctor blading* sobre um eletrodo de FTO. Os espectros eletrônicos de extinção (a-e) estão agrupados por partes para observar melhor os pontos isosbésticos. Cada espectro foi adquirido colocando o potencial especificado e dando um tempo de estabilização de aproximadamente 20 segundos. O voltamograma cíclico apresentado em f) mostra os processos que ocorrem em +0,38, +0,22, -0,42 e -0,81 V. Eletrólito: $LiClO_4$ 0,1 mol.L^{-1} (em acetonitrila).

Entre +0,5 e +0,3 V se observa a diminuição da banda em 531 nm atrelada ao processo em +0,38 V. Segundo o espectro de espalhamento das nanofibras apresentado na Figura 47, a intensidade neste comprimento de onda depende do empilhamento das nanofibras devido ao acoplamento éxciton-polariton entre lamelas vizinhas. Por isto seria provável que a diminuição desta banda em 531 nm esteja relacionada com a entrada de alguns íons Li^+ e moléculas de solvente na região interlamelar. Como mencionado na introdução deste capítulo, Livage e Baddour [43, 101] atribuíram a primeira incorporação de 0,1 mols de Li^+ acompanhados de moléculas de solvente que lhe conferiam ao material uma expansão da distância basal que chegou até 21 Å.

O incremento que se começa a observar da banda em 670 nm também no intervalo entre +0,5 e +0,3 V, é atribuído ao aumento na formação de sítios V^{4+} constituindo a formação de sítios de valência mista V^{5+}/V^{4+} dentro de uma mesma lamela. Quando estes sítios são formados, a atribuição da banda de absorção resultante, que geralmente cai na região do vermelho-infravermelho próximo, é considerada em termos gerais como uma transição de intervalência (como no caso do pigmento Azul de Prússia) [15]; mas se tratando de um semicondutor é mais comum chamar este fenômeno de "*hopping*" ou percolação de pequenos polarons [18].

Entre +0,3 e -0,2 V se observa a diminuição gradual da banda ($V^{5+}{=}O^{2-}$) → (V^{4+}—O^{1-}) o que indica que neste potencial muitos dos sítios de V^{5+} estão sendo reduzidos a V^{4+} enquanto a banda em 670 nm sofreu ligeiro aumento. Especificamente entre +0,3 e +0,1 pode se observar que o processo em +0,22 V se inicia o surgimento de uma nova banda ao redor de 500 nm. De acordo com o trabalho de Baddour [43, 101] após a intercalação de 0,2 Li^+ a distância basal cai para apenas 10,6 Å. Nestas

condições a formação de éxciton-polaritons interlamelares pode acontecer de novo, mas não dá para tirar conclusões definitivas.

A intensidade da banda em 670 nm que começou a surgir em +0,4 V, continua aumentando até atingir o máximo em -0,5 V, para depois começar a diminuir. Esta observação permite pensar que a produção de sítios de V^{5+}/ V^{4+} por redução de sítios de V^{5+} atinge o ponto máximo em -0,43 V.

O aumento da banda em 395 nm começa a partir de -0,6 V, o que somado ao processo de diminuição da banda em 670 nm permite pensar que começam a ser reduzidos o resto de sítios de V^{5+} para formar uma fase com uma estequiometria próxima de $Li_2V_2O_5$. Em termos gerais foi observado que a inserção de íons Li^+ nos filmes de VXG não ocorre pelo mesmo mecanismo que nos filmes de α-V_2O_5. As mudanças na coloração dos filmes finos incluem a passagem pelas cores laranja, amarelo, verde, azul e marrom como apresentado na Figura 60.

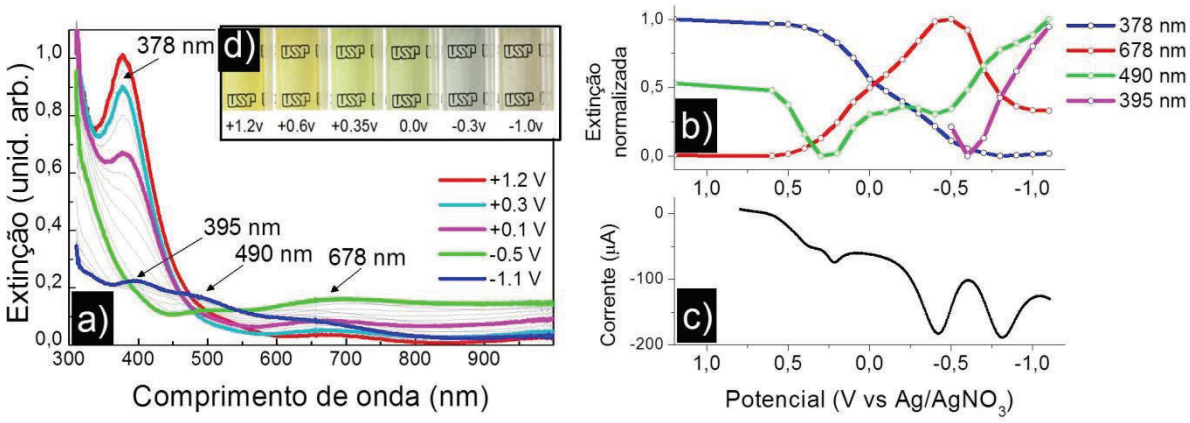


Figura 60. Resumo da espectroeletroquímica eletrônica de um filme fino de VXG a), e imagens ópticas dos filmes mostrando as mudanças de cor d). Em b) são apresentadas as evoluções das bandas de absorção em 378, 678, 490 e 395 nm atreladas aos processos eletroquímicos em c). O filme foi depositado por *doctor blading* sobre um eletrodo de FTO. Inset: voltamograma no intervalo +0,8 a -1,1 V.

7.2.2. espectroeletroquímica Raman

Para expandir as informações sobre o sistema, foram conduzidos experimentos de espectroeletroquímica Raman confocal *in situ* com ajuda de uma cela especialmente construída, como especificado na parte experimental. Para maior claridade serão apresentados os resultados obtidos por etapas, da mesma forma que na espectroeletroquímica eletronica.

Com o laser de 532 nm foi possível obter espectros apenas na região de potenciais positivos, pois em potenciais negativos observaram-se sinais de fluorescência muito forte sobrepondo-se ao sinal Raman. Esse fenômeno não foi observado com o laser de 633 nm, permitindo o estudo de espectroeletroquímica Raman na faixa de potenciais de +1,2 a -1,1 V.

Na Figura 61 é apresentada a espectroeletroquímica Raman do filme de VXG depositado por *blading* na faixa de potenciais entre +0,7 e 0,0 V. Comparando os espectros do VXG puro e em +0,7 V podem ser observadas intensificações nos picos em 338, 351, 422 e 535 cm^{-1}. O pico que apareciam originalmente em 672 cm^{-1} no espectro do VXG puro agora aparece bem alargado e deslocado para 630 cm^{-1}. Os picos em 268, 512, 705 e 886 cm^{-1} não apresentam diferenças significativas.

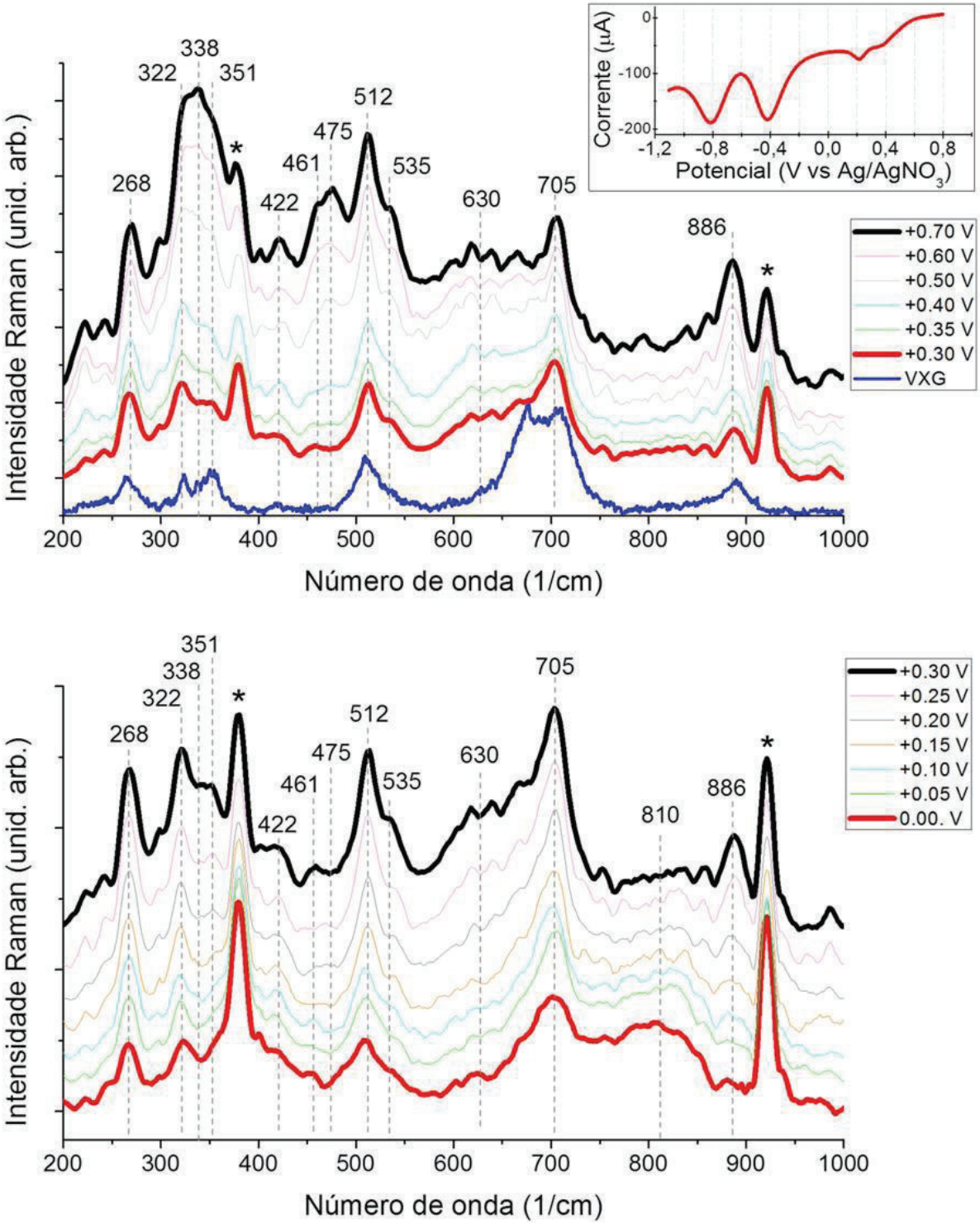


Figura 61. Espectroeletroquímica Raman do filme de VXG sobre FTO usando laser de 633 nm na faixa de potenciais entre +0,7 e 0,0 V. Os picos assinalados com uma estrela em 80, 380 e 920 cm^{-1} pertencem ao solvente acetonitrila. Inset: voltamograma no intervalo +0,8 a -1,1 V.

Em +0,7 V praticamente todos os sítios de vanádio são V^{5+} e deve haver uma quantidade grande de solvente entre as lamelas. Entre +0,7 e +0,5 V não se observa uma mudança muito significativa, mas já se evidencia a diminuição dos picos em 338, 351, 461 e 475 cm^{-1}. Nestas regiões diminuem os modos vibracionais que envolvem os átomos de O^1 e O^2, $\rho(V{=}O^1)$ e $\delta(V\text{-}O^2\text{-}V)$. Assim pode se concluir que são os modos mais afetados pela presença do solvente. A intensidade do pico em 890 cm^{-1} atribuído ao modo $\nu(V^{5+}{=}O)$ não muda.

Entre +0,5 e +0,3 V começa uma diminuição do pico em 890 cm^{-1} como produto da redução dos sítios de V^{5+} para V^{4+}. O pico em 470 cm^{-1} desaparece, e dos picos que haviam entre 300 a 350 cm^{-1} só persiste o pico em 320 cm^{-1}. O pico em 512 cm^{-1} começa a diminuir de intensidade tudo isto indicando que provavelmente quando se atinge +0,35 V o solvente sai deixando as lamelas colapsarem.

Entre +0,3 e +0,1 V começa a se evidenciar uma banda alargada em 820 cm^{-1} atribuída como $\nu(V^{4+}{=}O)$. O espectro em +0,10 V possui uma forte semelhança com o espectro do sobrenadante da mistura 1:40 do gel em acetona (Figura 50).

Na Figura 62 é apresentada a continuação da voltametria cíclica na faixa de potenciais de 0,0 a -1,1 V. Entre +0,1 e -0,1 V se observa a diminuição da banda em 705 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu(V^{(5+)}\text{–}O^{3'})$ a qual se manteve constante no intervalo entre +0,7 e +0,1 V, e começa a surgir uma banda em 752 cm^{-1}. A banda em 512 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu(V\text{-}O^2)$ continua a diminuir de intensidade e começa a se deslocar para menor comprimento de onda resultando em 500 cm^{-1} para -0,1 V e finalmente em 490 cm^{-1} para -0,3 V; já em -0,4 V não é mais distinguível.

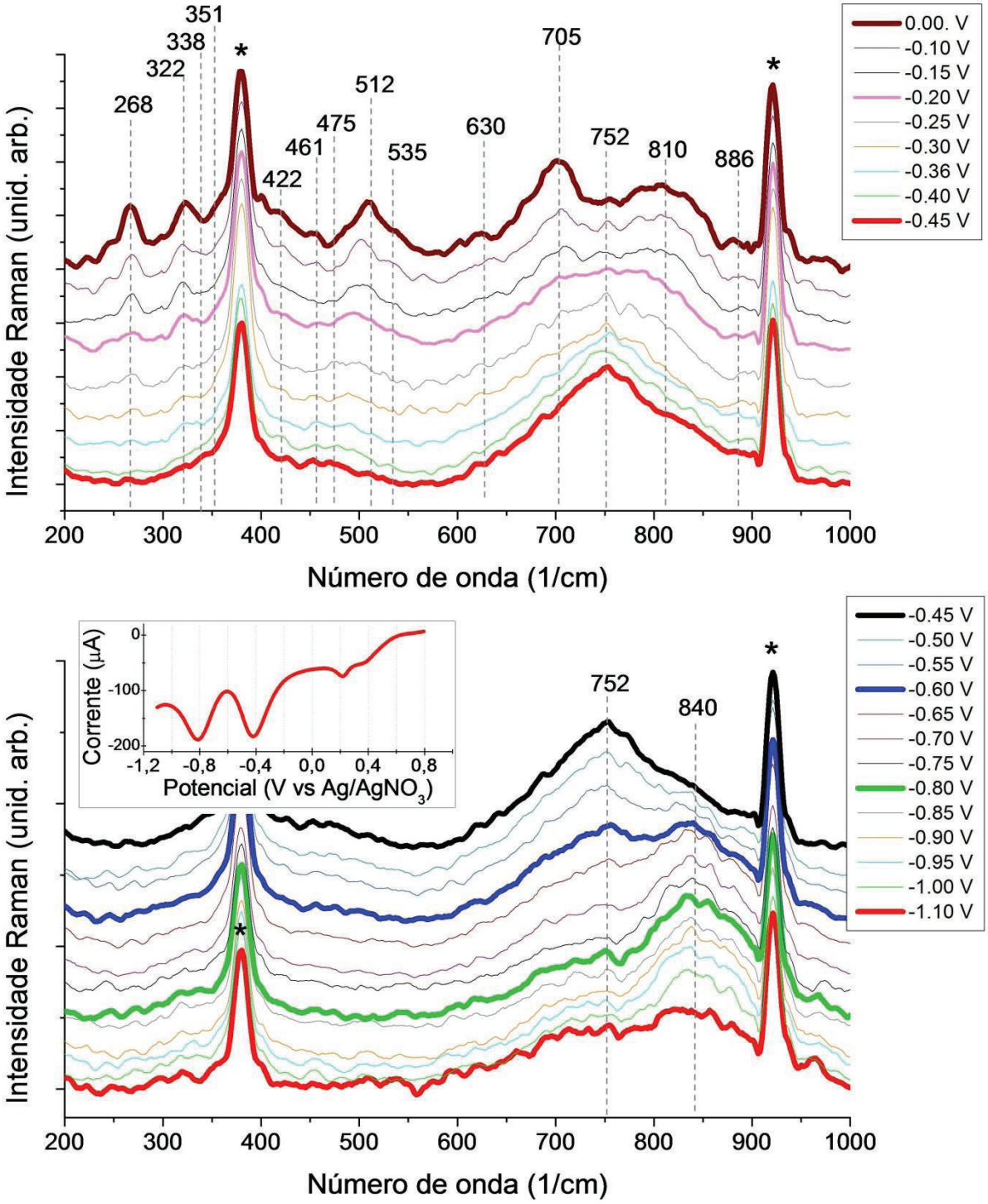


Figura 62. Continuação da espectroeletroquímica Raman do filme de VXG sobre FTO usando laser de 633 nm na faixa de potenciais entre 0,0 e -1,1 V. Inset: voltamograma no intervalo +0,8 a -1,1 V.

Para facilitar a análise dos resultados foi elaborado um quadro resumindo os processos mais importantes referentes à cadeia polioxometalato, na forma de gráfico, conforme apresentado na Figura 63.

Prosseguindo, em -0,4 V só é notável uma banda intensa e alargada em 750 cm^{-1}, mas a largura pode envolver contribuições das bandas em 705 e 820 cm^{-1}. Entre -0,5 e -0,9 V há diminuição da banda em 750 cm^{-1} e começa a surgir uma banda em 840 cm^{-1}. O desaparecimento dos picos entre 140 e 160 cm^{-1} atribuídos a modos translacionais indica a perda da ordem local, em outras palavras, sugere a quebra da sequência que dá o caráter nanocristalino a amostra.

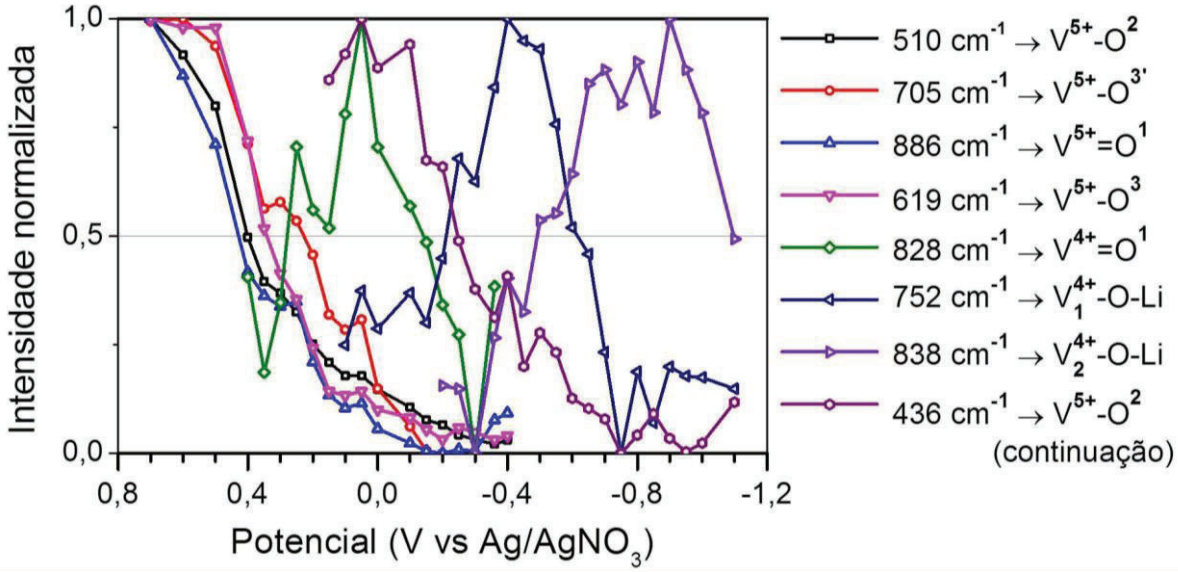


Figura 63. Variação na intensidade dos picos Raman ao longo da varredura de potencial. Fonte de irradiação laser de 633 nm.

Um ponto importante a ser discutido é a banda em 840 cm^{-1}. De acordo com os trabalhos de Baddour-Hadjean no sistema α-V_2O_5 [105] esta banda se deve à formação de Li_3VO_4 em altas taxas de incorporação de Li^+. Uma das questões fundamentais em óxidos é o tipo de inserção de lítio. A inserção pode se dar pela

formação de fases terciárias onde não são quebradas as ligações metal–oxigênio e a rede cristalina se mantém, ajudando na reversibilidade do processo [48]. Já em outros casos a reversibilidade da inserção de Li^+ no sistema pode se ver comprometida através de mecanismos que envolvem a formação de Li_2O, a formação de V_2O_3 por desproporcionamento ($2V^{4+} \rightarrow V^{3+} + V^{5+}$) e formação de vanadatos como Li_3VO_4 e $LiVO_3$ [53].

Nitidamente se observa que no eletrodo de FTO acontecem quatro processos de redução da matriz de VXG com uma reversibilidade razoável. Isto indica que a estrutura lamelar ou retículo nanocristalino não se perde totalmente durante a descarga do eletrodo (inserção de Li^+). Se há evidências da formação de vanadatos no sistemas do xerogel, mas ao mesmo tempo há uma reversibilidade razoável, significa que os tipo de vanadatos formados constituem uma rede polimérica baseada na cadeia fibrosa do V_2O_5(M) que serve como molde para a restauração da estrutura nanocristalina. Desta forma a banda em 850 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação V—O^- Li^+ que começa a ser formada no processo eletroquímico em -0,43 V.

A partir de -0,2 V começa a aumentar a banda em 750 cm^{-1}, mas a banda em 510 cm^{-1} atribuída à ligação V-O^3 só desaparece em -0,4 V. Isto sugere tratar-se da ligação que se rompe para dar lugar à ligação V-O^-.

Abaixo de -0,8 V ocorre uma diminuição na intensidade da banda em 850 cm^{-1} enquanto que a intensidade da banda em 750 cm^{-1} se mantém. Como foi mencionado antes, teores altos de inserção de lítio em potenciais negativos podem dar lugar à formação de Li_2O. A diminuição da banda em 850 cm^{-1} pode então indicar que o O^2 estaria sendo abstraído dando origem a diferentes estequiometrias locais, constituindo

a origem da irreversibilidade. A banda em 750 cm^{-1} poderia ser explicada a partir da diminuição da banda em 625 cm^{-1} atribuído ao modo V–O[3]

Na Figura 64 é apresentada a eletroquímica entre +0,7 e +0,2 V sobre eletrodo de platina usando o laser de 532 nm. Em geral se observam modificações semelhantes às observadas com 633 nm. Em +0,7 V são novamente observados os picos em 240 e 340 cm^{-1}, os quais vão desaparecendo gradualmente até +0,35 V. O pico em 500 cm^{-1}parece menos intenso e alargado, mas isto pode ocorrer pelo fato de o espectro ter uma contribuição de fluorescência maior e devido às contribuições de picos adjacentes como foi observado no experimento com 633 nm, particularmente em 470 cm^{-1}. A banda alargada que com excitação em 633 nm, aparecia em 619 cm^{-1}, agora se apresenta com maior clareza e sua posição é dependente do potencial, variando de 640 a 600 cm^{-1}, no intervalo +0,7 a + 0,2 V. Observou-se também a evolução do pico em 890 cm^{-1} esperada para a conversão V^{5+} a V^{4+}.

Na comparação entre os resultados obtidos com excitação em 532 e 633 nm, também é possível que efeitos pré-ressonantes estejam contribuindo para a excitação de diferentes fônons.

Apesar disto, existem estudos Raman de filmes de V_2O_5 amorfo que mostram a ocorrência de bandas alargadas atribuídas ao modo V^{4+}=O na região entre 800 a 1000 cm^{-1}, as quais se mantêm, mesmo com a incorporação de íons Li^+ [98]. Os trabalhos de Baddour-Hadjean também mostram este tipo de bandas para conteúdos de lítio acima de 1,8 por V_2O_5, mas que foram atribuídos à formação de vanadatos.

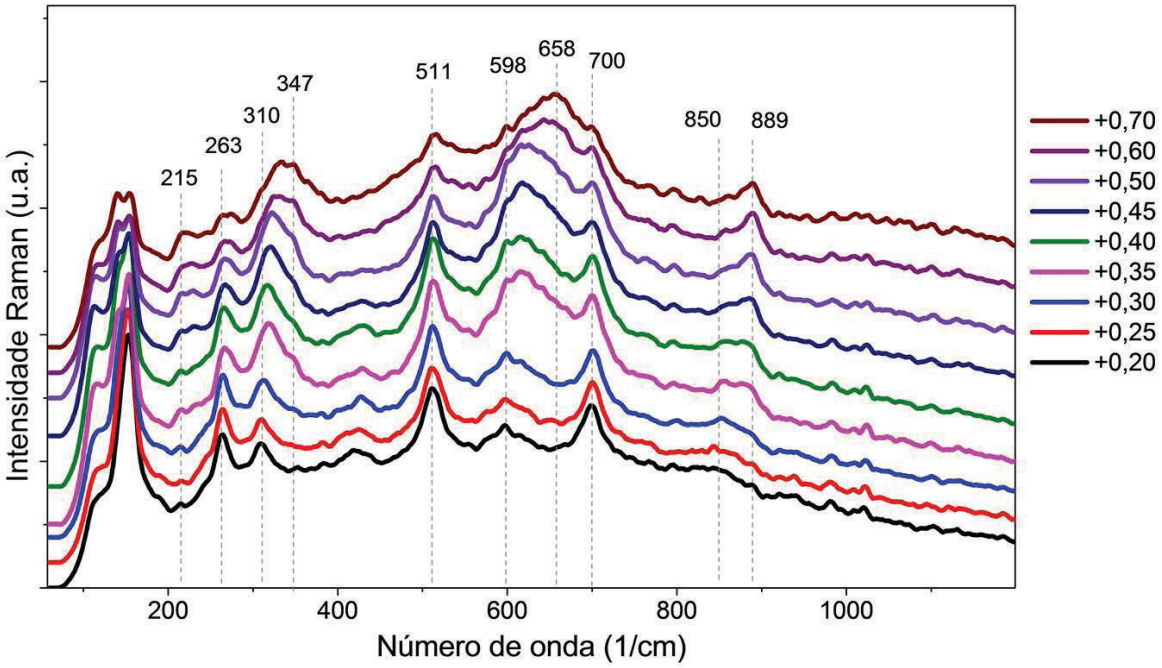


Figura 64. Espectroeletroquímica Raman do filme de VXG sobre platina usando laser de 532 nm. Intervalo de potenciais foi entre +0,70 e +0,2 V vs. Ag/$AgNO_3$ 0,01 mol.L^{-1}.

Então como considerações finais deste capítulo pode ser ressaltado que o processo de incorporação eletroquímica de íons Li^+ na matriz do VXG procede através de 4 processos e através de uma rota diferente a que acontece no caso do α-V_2O_5. Isto é devido à rede do polioxovanadato possuir uma estrutura nanocristalina monoclínica no V_2O_5(M) bem diferenciada da estrutura ortorrômbica do α-V_2O_5 e também pelo fato da nanoestruturação adquirida pelo filme de VXG graças ao pequeno tamanho das nanofitas. Há uma grande complexidade de informações na literatura para o V_2O_5(M), em parte porque muitos trabalhos envolvem processos térmicos para melhorar a eficiência de carga/descarga. O V_2O_5(M) por ser um material metaestável pode ser transformado facilmente em α-V_2O_5 por tratamentos térmicos, e deste modo os resultados não são comparáveis sob o ponto de vista molecular. O tipo de eletrodo utilizado também tem influência na reversibilidade do processo eletroquímico, sendo outro ponto que dificulta a comparação dos resultados.

Um quadro ilustrativo do processo de intercalação de Li^+ pode ser visto na Figura 65. Este quadro também permite entender o comportamento eletrocrômico e de armazenamento de carga, e destaca a relevância da microscopia Raman confocal acoplada a eletroquímica, e de técnicas associadas com a espectroscopia eletrônica, na elucidação dos mecanismos envolvendo estruturas cristalinas.

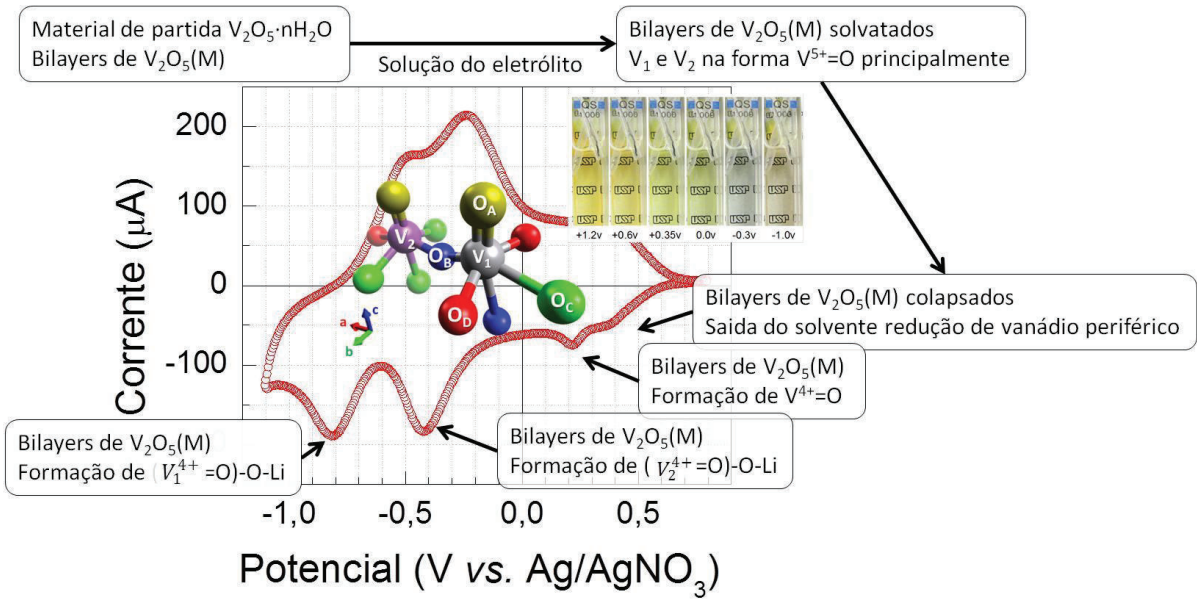


Figura 65. Ilustração do processo de inserção eletroquímica de íons Li^+ em filmes de xerogel de pentóxido de vanádio.

(Página intencionalmente deixada em branco)

8. TRANSIÇÃO DE FASE EM FILMES DE VXG

8.1. Introdução

Nos capítulos anteriores foi abordada a estrutura nanocristalina do xerogel de pentóxido de vanádio monoclínico, incluindo as diferenças estruturais, espectroscópicas e eletroquímicas em comparação com o pentóxido de vanádio ortorrômbico. Desde os trabalhos de Livage [43], os filmes de VXG tem sido considerados materiais com boas propriedades de intercalação (hóspede), e pela presença de moléculas de água intercambiáveis. Os compostos de intercalação baseados no VXG tem chamado bastante a atenção devido às suas propriedades eletrônicas/eletroquímicas especiais, e foram assunto de artigo de revisão por Volkov *et al.* [49].

Ao se considerar o gel e/ou xerogel de pentóxido de vanádio, não apenas como um material reticulado ou matriz de intercalação, mas como uma suspensão de nanofitas de V_2O_5(M), têm uma nova visão para lidar com os materiais nanoestruturados [50, 52, 53, 81, 111, 112]. Na maioria das vezes, a preparação de materiais nanoestruturados se baseia no tratamento térmico e hidrotérmico de géis, aerogeis e outras nanopartículas de óxidos de vanádio, como recentemente foi publicado por Li *et al.* [111], e ilustrado na Figura 66.

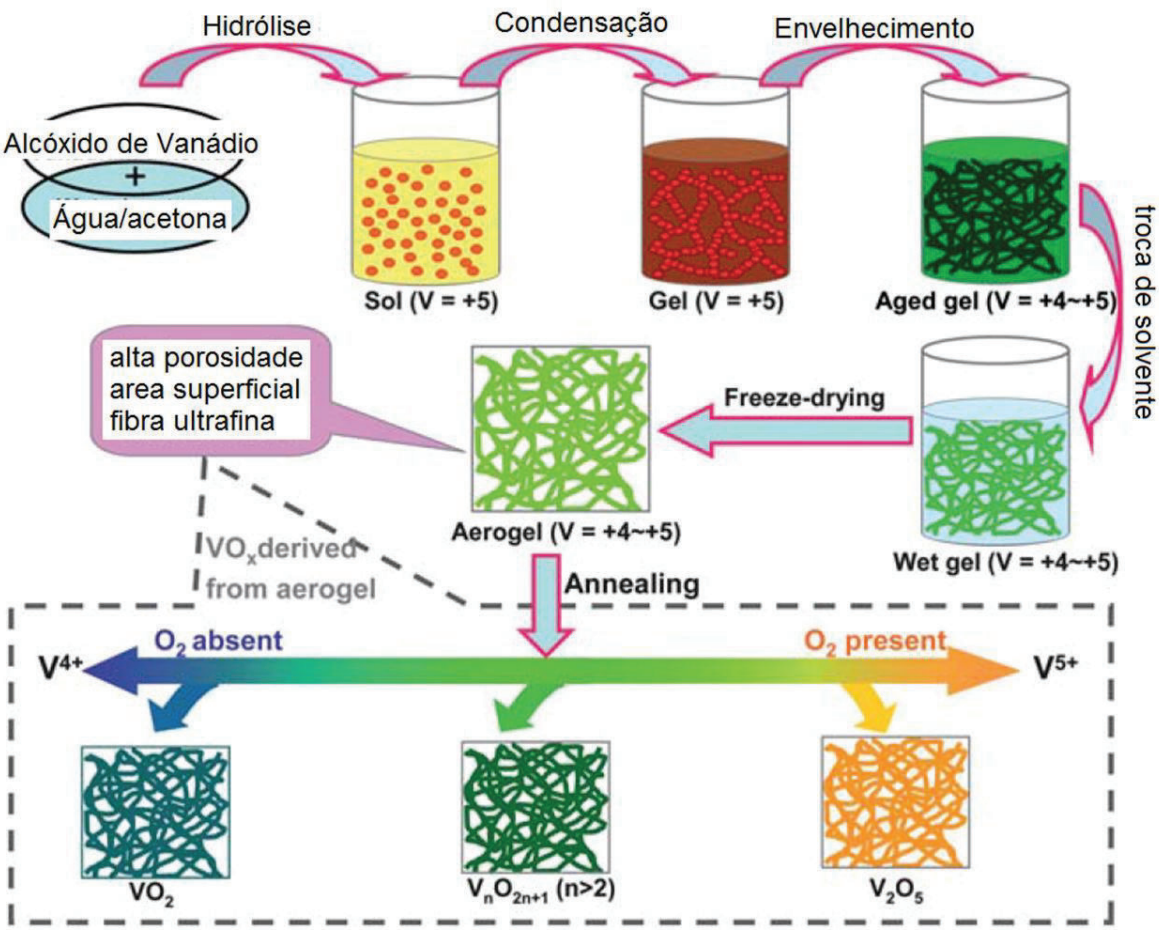


Figura 66. Obtenção de óxidos com alta área superficial para aplicações em baterias de íon-Li a partir de aerogéis de pentóxido de vanádio adaptado da referência [111].

Além dessas técnicas para processamento de óxidos existem também as técnicas que empregam laser para geração de filmes a partir de deposição atômica [93]. Recentemente Beke *et al.* [10, 113] reportaram a síntese de filmes finos de pentóxido de vanádio cristalino a partir da irradiação de filmes de VXG com laser de 1064 nm. Esta irradiação leva a mudanças morfológicas como densificação e deslocamento de massa. Neste caso a luz laser de 1064 nm causa excitações coletivas vibracionais da rede cristalina ao excitar os fônons (modos vibracionais nos cristais).

Siegal *et al.* [114] publicaram um artigo de revisão sobre a transição de fase em semicondutores induzida por laser. Sob irradiação intensa de luz laser, uma transição de fase ultra-rápida pode acontecer antes que o sistema eletrônico tenha tempo para se equilibrar termicamente com a rede cristalina. A excitação de uma densidade crítica de elétrons da banda de valência desestabiliza as ligações covalentes no cristal, resultando na transição de fase estrutural. A deformação da rede cristalina pode levar à diminuição na separação média de orbitais ligante-antiligante, até levar ao colapso do *bandgap*.

As transições de fase entre os polimorfos do pentóxido de vanádio envolvem a fase α-V_2O_5 e as fases metaestáveis, obtidas a altas temperaturas e pressões, como o β-V_2O_5 e γ-V_2O_5. Como já discutido anteriormente sobre a estrutura do VXG, o V_2O_5(M) pode ser considerado uma fase cristalina metaestável, e a passagem do V_2O_5(M) para α-V_2O_5 como uma transição de fase entre polimorfos do pentóxido de vanádio. Também foram apresentadas as semelhanças estruturais entre o V_2O_5(M) e o VO_2(B), destacando a compatibilidade do espectro Raman deste último com o espectro da espécie reduzida do V_2O_5(M).

8.2. Resultados

Neste capítulo focalizamos a transição de fase do pentóxido de vanádio monoclínico para ortorrômbico, mediada por irradiação laser em 532 nm, bem como a transição de fase da espécie reduzida do V_2O_5(M) para o dióxido de vanádio cristalizado na forma rutilo, VO_2(R), a qual é a forma termodinâmica mais estável.

A irradiação laser foi conduzida in situ no microscópio Raman confocal, com o acompanhamento necessário para as respectivas caracterizações. De fato, a espectroscopia Raman confocal vem sendo explorada nos trabalhos do grupo como uma ferramenta muito poderosa na caracterização do polimorfismo de materiais na escala abaixo de 1 mícron, pois o padrão de picos Raman se apresenta sensível à fase cristalina, orientação preferencial, defeitos estruturais, stress, tamanho de cristalito e vários outros fatores [28, 90, 115, 116].

Os filmes foram preparados sobre vários substratos como vidro, FTO, e *wafers* de SiO_2/Si, Au/Si e Pt/Si. Foi observado que o substrato que melhor se adequa para a retenção do estado oxidado V^{5+} é SiO_2/Si, pois sobre este se obtém mais facilmente o α-V_2O_5. Já sobre os eletrodos de ouro ou platina tem sido mais fácil observar a redução prévia do filme por exposição ao ambiente num período de algumas horas, dependendo da espessura do filme, bem como a transição de fase para VO_2(R) com a irradiação de luz laser. Os espectros Raman obtidos nos experimentos estão apresentados na Figura 67.

A redução do VXG por exposição ao ambiente já tinha sido mencionada por Livage [43] mas nunca investigada por meio da espectroscopia Raman. Neste processo, a redução parcial do V^{5+} para V^{4+} resulta em mudança apreciável de cor do filme, passando de laranja para verde. Dependendo da espessura do filme e do tipo de substrato sobre o qual está depositado, este processo pode variar de alguns minutos (para filmes muito finos sobre superfícies de nanopartículas metálicas, como no caso dos *wafers* metálicos) até alguns dias.

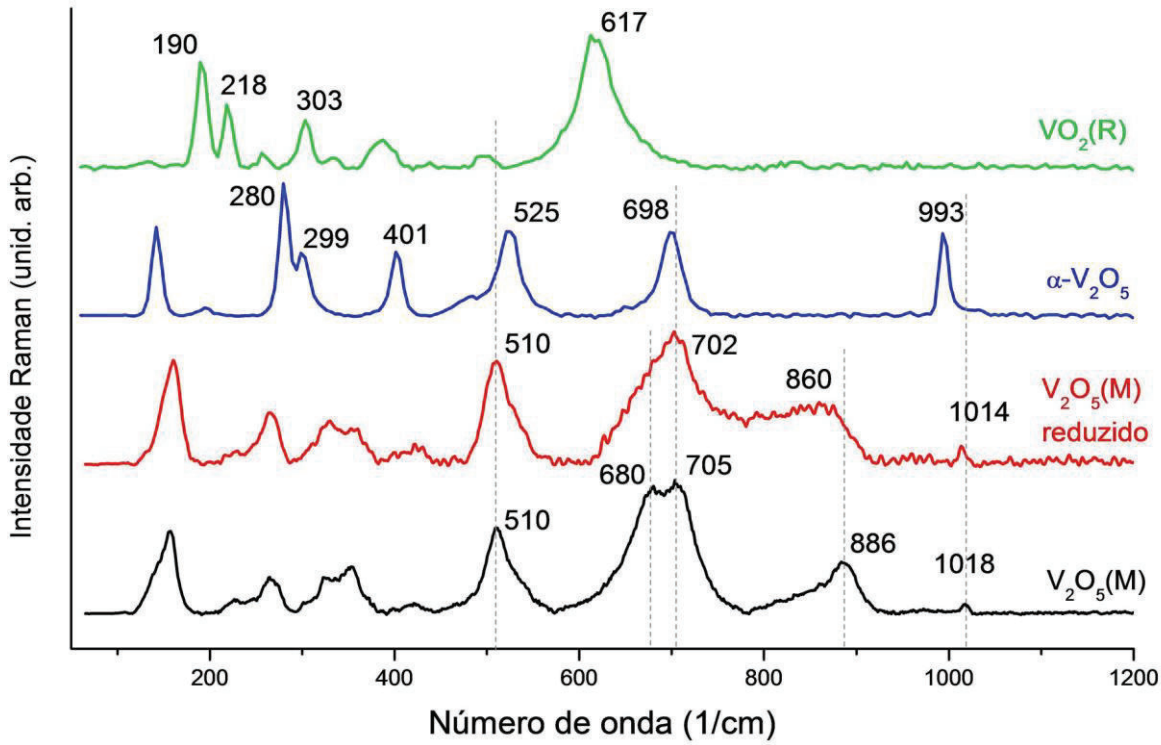


Figura 67. Espectros Raman do V_2O_5(M), da espécie reduzida do V_2O_5(M), do α-V_2O_5 e do VO_2(R) obtidos experimentalmente

Neste sentido, mesmo durante a preparação do filme de VXG para ser estudado por microscopia Raman, já se deve tomar cuidados pois além do tempo de exposição ao ar, a luz laser concentrada pelas lentes do microscópio, mesmo utilzando baixas potências, também favorece a redução do VXG; fenômeno este já mencionado no capítulo de espectroscopia eletrônica, como fotocromismo do V_2O_5. Por este motivo todos os espectros do VXG foram tomados com potencias de laser inferiores a 2 mW/cm^2 medido na saída do laser e usando técnicas de rotação ou deslocamento da amostra para minimizar os efeitos da irradiação continua.

Em um filme sobre substrato de vidro, com alguns minutos de exposição ao ar, foi possível evidenciar a mudança de fase empregando potências superiores a 15 mW/cm^2. Na Figura 68 é apresentada a imagem de varredura no microscópio Raman

confocal, de um ponto irradiado com uma potência de 40 mW/cm^2. Verifica-se nesta potência a produção de um teor suficiente de V^{4+}, para gerar uma região mista contendo VO_2 e V_2O_5 cristalinos.

O VO_2(R) é um material semicondutor que apresenta uma transição de fase próxima à temperatura ambiente para o polimorfo monoclínico VO_2(M), o qual se comporta como um metal. Esta transição de fase é evidenciada no Raman como uma perda nas intensidades nos picos do VO_2(R) quando a potência do laser é suficiente para aumentar a temperatura local [117].

Na microscopia eletrônica de varredura, no ponto irradiado com o laser observa-se a formação de um buraco com alterações nas bordas. Segundo o Raman confocal, as bordas são constituídas por V_2O_5 e o fundo, de VO_2. A temperatura atingida no processo deve ser muito alta para provocar a fusão, e a transição de fase. O mecanismo da transição de fase para VO(R) está ilustrado na Figura 69.

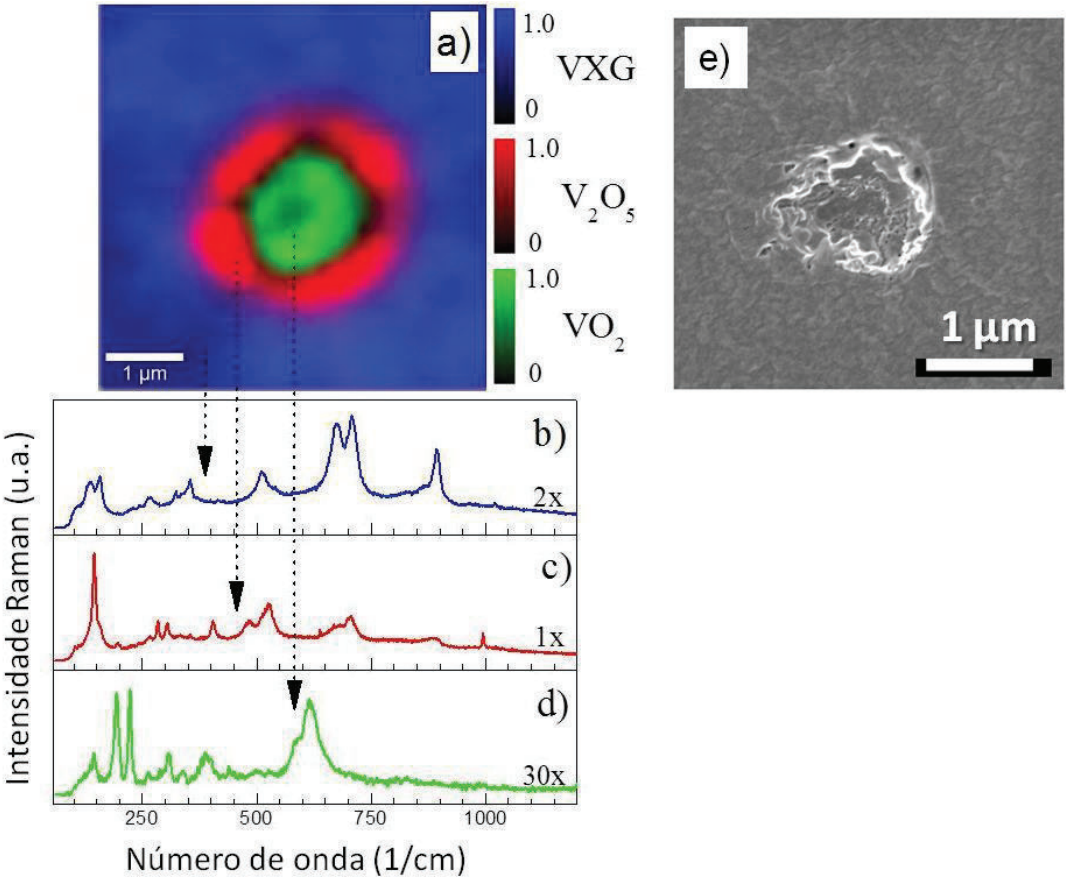


Figura 68. Mapeamento Raman a) e imagem MEV e) de um ponto dentro de filme de VXG no qual foi realizada a transição de fase induzida por laser. O mapeamento Raman de uma área de 5 x 5 µm² do filme, mostra o VXG (em azul) e a formação do VO_2 (em verde) e do V_2O_5 (em vermelho). Os espectros apresentados foram tomados com potência do laser de 0,1 mW/cm², nas regiões indicadas, correspondentes a (b) VXG original, (c) V_2O_5 e (d) VO_2. A potencia de irradiação na transição de fase foi de 40 mW/cm² medidos na saida da fonte laser.

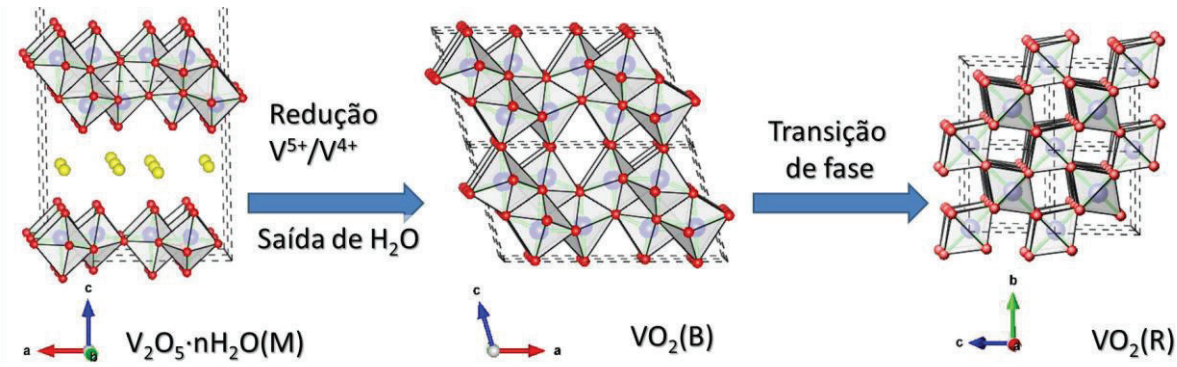


Figura 69. Mecanismo da transição de fase de $V_2O_5(M).nH_2O$ para $VO_2(R)$

8.2.1. Litografia laser

Foi demonstrado em nossos experimento que o processo de transição de fase em filmes de VXG pode ser contínuo, acompanhando um movimento programado da amostra. Neste sentido, a irradiação com laser proporciona um processo de litografia bastante interessante [118]. Esse processo que pode ser conduzido cos filmes finos de VXG, tem se apresentado reproduzível mesmo sob uma atmosfera não controlada, proporcionando vantagens técnicas e de menor custo.

Na Figura 70 é ilustrado um ensaio litográfico sobre um filme de VXG. Através da microscopia Raman confocal pode ser determinada a fase na qual foi convertido o VXG inicial e se há mistura de fases. Nesse caso o filme de VXG foi depositado por *drop casting* sobre um *wafer* de silício e foi deixado intencionalmente alguns minutos exposto ao ar. Pode ser observado que em algumas regiões do filme houve formação de fases mistas sendo o V_2O_5 o principal produto. A morfologia das linhas formadas apresenta a forma de uma valeta, onde essencialmente as paredes cristalizaram na forma de V_2O_5 e no vale podem ser encontrados pequenas frações de tanto de VO_2 como V_2O_5; as vezes no vale se observou que todo o material foi deslocado para as bordas, fato evidenciado pelo pico do silício.

Para chegar ao processo litográfico sem interferência de fases misturadas foram selecionadas amostras de filmes de VXG sobre *wafers* de SiO_2/Si e de Au/Si para as litografias de V_2O_5 e VO_2 respectivamente apresentadas na Figura 71. Cabe ressaltar que nessas condições foi possível atingir cada uma das fases seletivamente como foi comprovado através do mapeamento Raman, o qual indicava ao longo de todos os pixels a presença só do VXG e de só uma das fases convertidas.

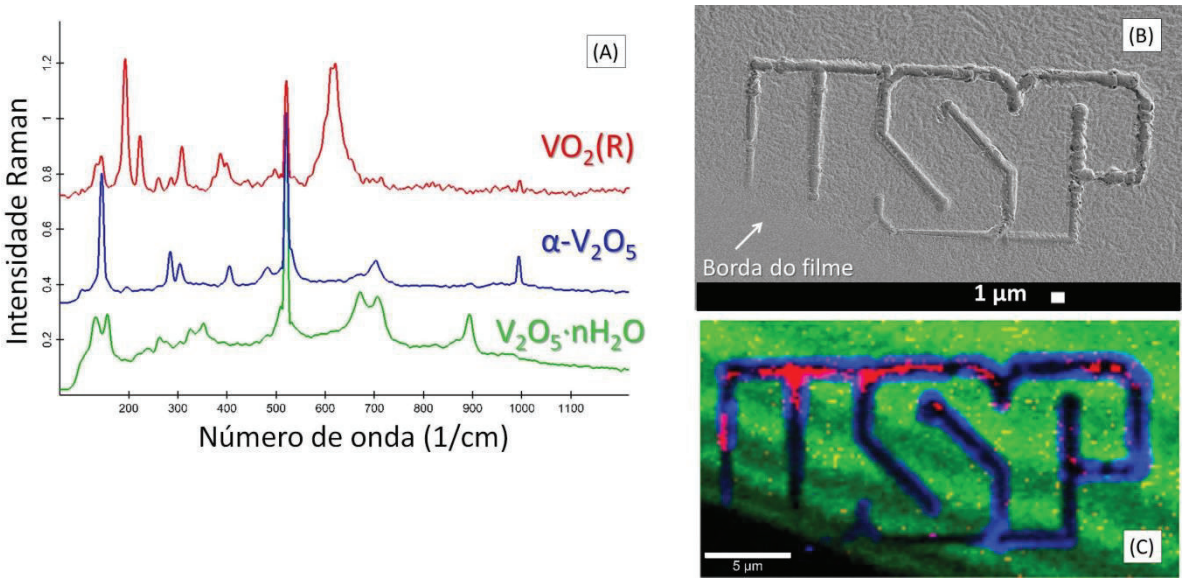


Figura 70. Litografia de transição de fase em um filme de VXG sobre *wafer* de silício. Foi deixado um tempo de 15 minutos de exposição ao ar, antes da irradiação laser. a) Espectros Raman representativos dos 3 tipos de regiões encontradas na varredura Raman em c). Imagem MEV da região litografada b).

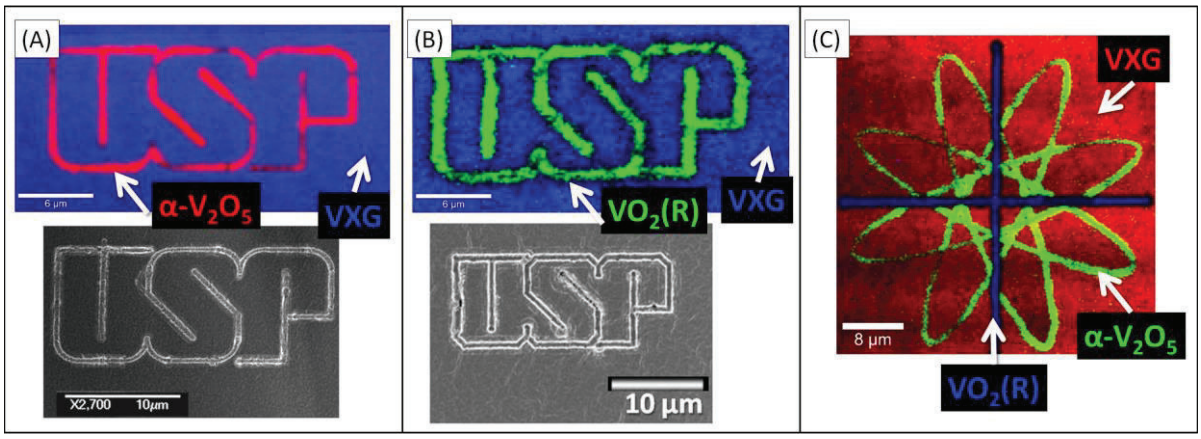


Figura 71. Litografia de transição de fase a laser sobre filmes de VXG. Imagens Raman e MEV da litografia com (A) V_2O_5, (B) VO_2 e (C) mista.

Também foi possível construir uma litografia mista (Figura 71c) aonde foi preparado um filme de VXG sobre um *wafer* de SiO_2/Si e elaborado primeiramente o desenho com V_2O_5. Depois o filme foi deixado exposto ao ar por um dia e posterior elaboração do desenho com VO_2. A eficiência da conversão de fase não foi total em algumas

regiões do filme e a pureza das fases não foi absoluta mas já apresenta grande potencial para este tipo de aplicação.

A litografia de transição de fase com luz visível de 532 nm constitui mais um exemplo das novas aplicações do xerogel de pentóxido de vanádio na preparação dos óxidos cristalinos V_2O_5 ortorrômbico e VO_2 rutilo, que pode ser amplamente explorado futuramente. O estudo dos filmes produzidos permitiu também reconhecer mais uma vez a importância dos cuidados na manipulação dos filmes de VXG, pois em qualquer aplicação direta do gel de V_2O_5 ou mesmo como precursor, a quantidade de sítios reduzidos de V^{4+} pode mudar as propriedades morfológicas e eletrônicas do material resultante.

(Página intencionalmente deixada em branco)

9. SENSORES DE GASES

9.1. Introdução

Sensores de gases baseados em materiais derivados do gel de pentóxido de vanádio têm sido estudados por vários autores [11]. Existem diversas formas nas quais foi usado o V_2O_5, de entre elas existem sensores baseados em uma única nanofibra [119], em filmes de poucas fibras [12] [13], fillmes espessos, filmes sinterizados, e como compósito contendo diversas tipos de espécies intercaladas como íons alcalinos, terras raras, polímeros orgânicos [112], complexos inorgânicos [49].

Neste capítulo foi abordado o material VXG na condição de filme com espessura nanométrica, com apenas algumas fibras formando a ponte eletrônica entre dois microeletrodos de ouro. Entre as novidades, destacamos a impossibilidade do sensoriamento de etanol à temperatura ambiente, pois segundo o mecanismo apresentado por Livage [120] uma reação química acontece, mas na temperatura aplicada não há condições para a regeneração do sensor. O etanol acaba envenenando o sensor e por isto deu-se preferência ao estudo da atividade do sensor frente à umidade.

A miniaturização de dispositivos se faz muito importante, sobretudo quando os materiais nanoestruturados possuem alto valor agregado como é o caso de compósitos de V_2O_5 com porfirinas tetrarutenadas [11]. Ao se diminuir em mais de 1000 vezes a quantidade utilizada do material, surgem aspectos limitantes no desempenho do dispositivo, como tempo de resposta, tempo de regeneração, sensibilidade e pouca quantidade de gás [121]. Os trabalhos do grupo mostraram que filmes de materiais compósitos de VXG com porfirinas possuem uma boa resposta como sensores de gases [11, 20].

Por estes motivos investiu-se na montagem de um sistema que permitisse o uso de *chips* miniaturizados (Figura 72) contendo um filme nanométrico da amostra contatada com os microeletrodos de ouro. Os detalhes experimentais foram incluídos na parte experimental da tese.

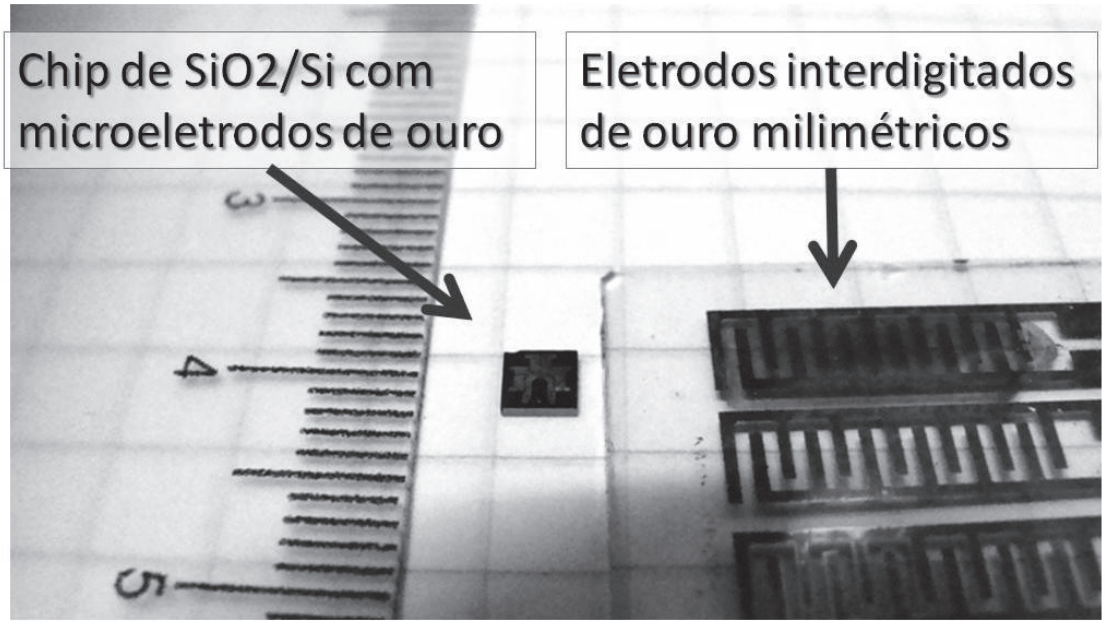


Figura 72. Comparação entre eletrodos interdigitados de ouro milimétricos e micrométricos.

Como foi mencionado antes, o sistema foi testado como sensor de vapores de etanol[13, 120] ou de umidade em gás saturado com etanol [11]. Na literatura é encontrado um mecanismo de sensoriamento químico utilizando nanofitas de V_2O_5 no qual a corrente através do filme aumenta na presença de etanol [120]. O que foi sugerido é que quando o etanol entra em contato com a superfície das fibras acontecem reações de oxidação superficiais (Figura 73).

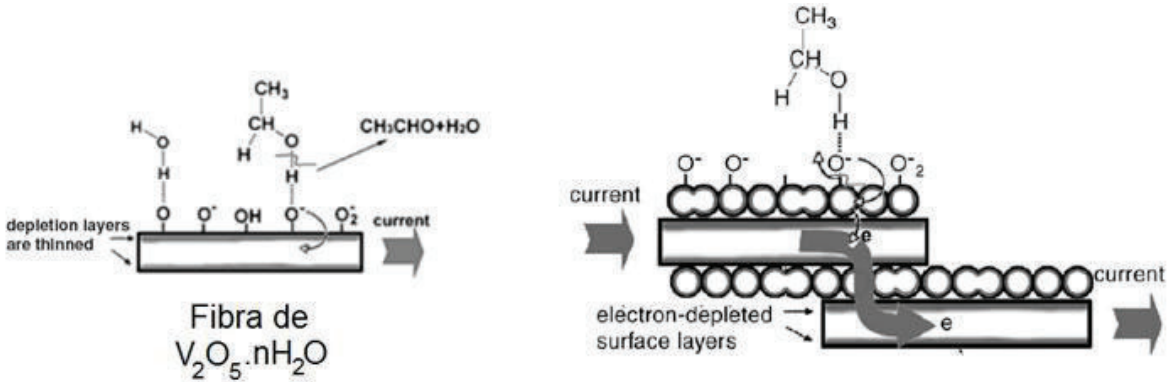


Figura 73. Mecanismo de sensoriamento de etanol em fibras de pentóxido de vanádio adaptado das referências [120] e [13].

Existem relatos sobre o envenenamento de sensores de gases baseados em pentóxido de vanádio determinados por mudanças na morfologia dos filmes e por mudanças no espectro Raman [122, 123] que sugerem reações de redução dos sítios de V^{5+} e destruição das nanofibras (Figura 74).

Quando foram realizados os testes com etanol não foram obtidas respostas lineares e constantes, nas injeções de nitrogênio contendo etanol. Observou-se uma diminuição gradual na condutividade do filme.

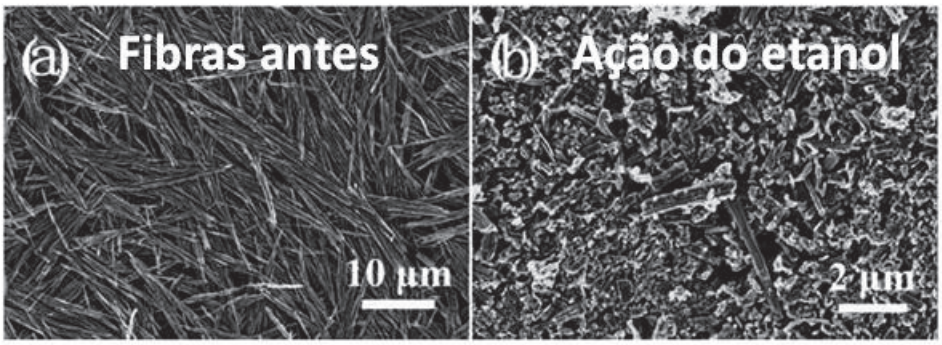


Figura 74. Efeito da exposição a etanol por 48 h de um filme de nanofibras de pentóxido de vanádio monitorado por microscopia eletrônica de varredura.

O pentóxido de vanádio é um material semicondutor que apresenta características eletrônicas e eletroquímicas bastante interessantes. O *design* de materiais e as estratégias para modular as propriedades para uma aplicação específica se faz muito importante quando lida com a nanoescala. Morfologia, polimorfismo e estado de oxidação são as propriedades mais pesquisadas, envolvendo variações nas metodologias de preparo/deposição. É neste ponto específico em que a rota sol-gel tem se apresentada uma metodologia muito versátil. O principal problema se encontra na interface eletrodo-material onde frequentemente pode não haver um contato efetivo ou eficiente.

A transição de fase induzida por laser geralmente se processa com uma densificação e deslocamento de massa. Isso possibilita explorar a transição de fase como um meio de fazer conexões entre o material e o eletrodo. Desta forma, a litografia de transição de fase foi empregada para realizar contatos efetivos dos filmes finos de VXG depositados sobre os microeletrodos interdigitados de ouro, visando o uso em sensoriamento de gases.

Existem relatos de que as fibras de pentóxido de vanádio podem ser orientadas pela ação de um campo elétrico e que os filmes de VXG podem ter um comportamento de transistor, no qual a corrente entre fonte e dreno é modulada por um potencial de porta [124-126]. Assim é possível que o mecanismo de ativação do sensor esteja relacionado com a reorganização do filme entre os eletrodos de ouro.

9.2. Resultados

Os filmes foram depositados na superfície do eletrodo na condição de *microdroplet transfering*. Depois da deposição do filme e aproximadamente 2 minutos de secagem ao ar, foram litografadas duas linhas sobre as bordas dos microeletrodos com ajuda do microscópio confocal usando o laser de 532 nm e uma potência de 15 mW/cm^2 medidos na saída do laser, com o intuito de produzir V_2O_5 ortorrômbico como apresentado na Figura 75.

A fase produzida e a localização foi verificada por microscopia Raman confocal (Figura 76). É possível observar que o filme de VXG ficou entre os dois eletrodos de ouro, estando contatado a ambos os lados do filme por uma fina interfase de V_2O_5 ortorrômbico. Na média dos espectros tanto da região entre os dois eletrodos como fora deles não é observado o pico em 890 cm^{-1} característico do grupo V^{5+}=O^1 indicando que o filme de VXG está reduzido. Esta rápida redução pode estar relacionada com 3 fatores, sendo estes a espessura do filme muito fina, a proximidade dos eletrodos de ouro e o tratamento litográfico com a luz laser.

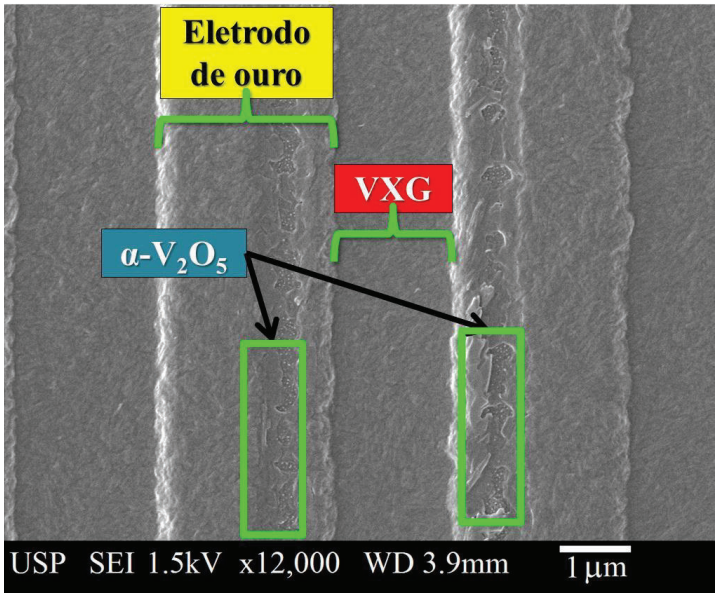


Figura 75. Microscopia eletrônica do filme de VXG sobre o *chip* de silício com eletrodos de ouro.

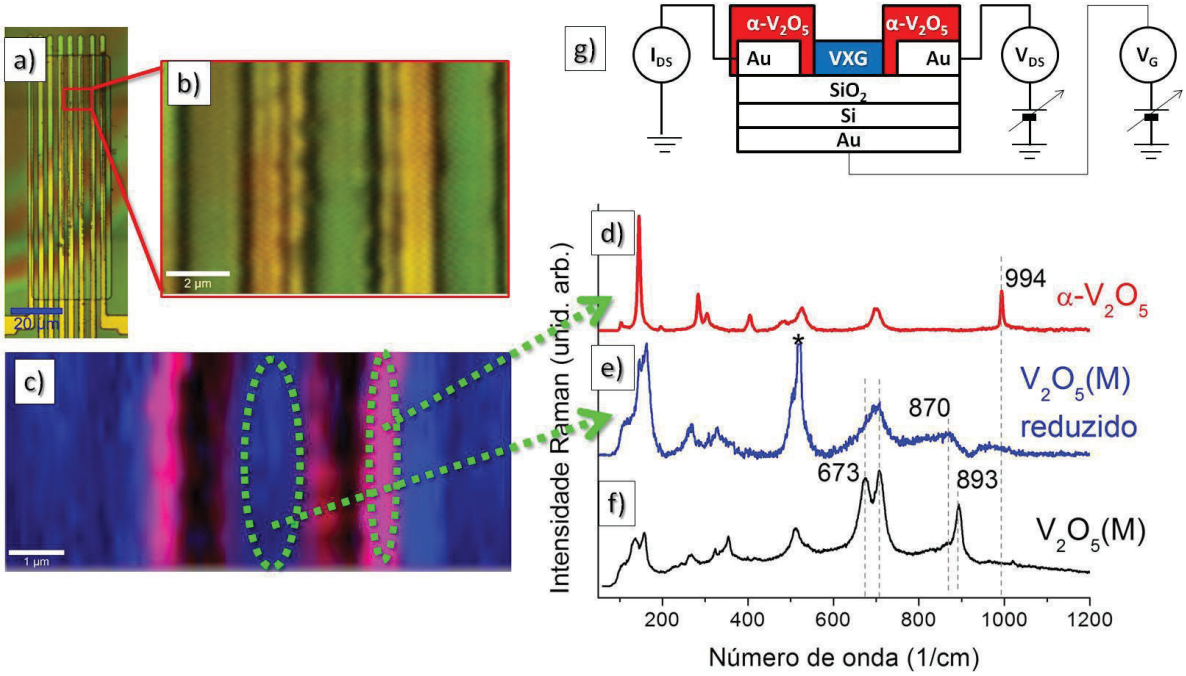


Figura 76. Imagem óptica do filme de VXG sobre o *chip* de SiO_2/Si com eletrodos de ouro a) e uma ampliação b). O mapeamento Raman da área selecionada c), apresenta os contatos efetivos realizados por tratamento laser em vermelho d) e o filme de VXG reduzido que ficou entre os eletrodos e). O espectro do VXG é apresentado em f) apenas para fins comparativos. O esquema ilustrativo da montagem experimental é apresentada em g).

Inicialmente procurou-se verificar as condições de corrente de operação do sensor. A resposta das curvas I_{DS}-V_{DS} (Figura 77) é típica do filme de VXG como reportado na literatura [127], derivada da condução pela via *electron hopping*, apresentando um comportamento não linear e parcialmente simétrico. Estas medidas foram realizadas sobre atmosfera de nitrogênio seco. Foi verificado que um aumento de corrente I_{DS} em uma ordem de magnitude é atingido pela aplicação de potencial de porta V_G de 15 V. Já com atmosfera de nitrogênio saturado com água foi verificado um aumento na corrente I_{DS} de até 3 ordens de magnitude para potenciais V_G acima de 8 V. Desta forma foi observado que para o nosso sistema baseado em chip de silício com arranjo dos eletrodos, é necessário aplicar um potencial de porta para ativar o dispositivo e ficar com condições ótimas para o sensoriamento de umidade.

Com base nas condições encontradas foram feitas medidas da variação de corrente com o tempo para diferentes teores de umidade. Com o arranjo experimental obtido foram observados tempos de resposta inferiores a 100 segundos e tempos de recuperação muito rápidos na ordem de 5 a 10 segundos (Figura 78). O sistema de controle dos fluxos foi otimizado com relação aos experimentos realizados anteriormente por outros membros do grupo [20], para manter o fluxo total sempre constante, pois foi verificado que a resposta de corrente é também sensível as variações de fluxo (velocidade de escoamento). Os fluxos usados foram sempre menores que 0,8 $L.min^{-1}$ para manter um regime laminar e evitar flutuações térmicas que afetam tanto medidas sucessivas como também a linha base da corrente ao longo das medidas.

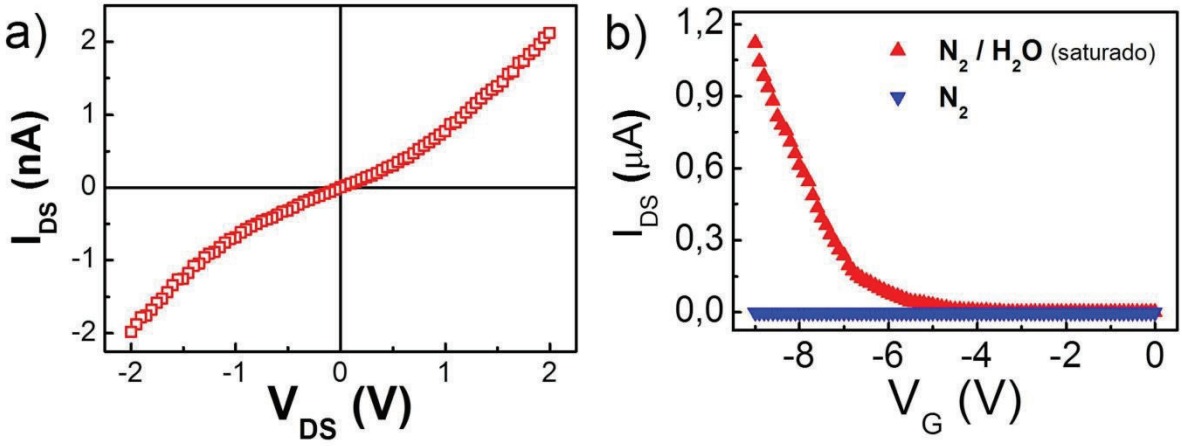


Figura 77. a) Curva I-V do filme de VXG litografado nos contatos depositado sobre o *chip* de SiO_2/Si. b) Curvas I_{DS}-V_G do mesmo filme mostrando a ativação pela aplicação de potenciais V_G negativos apenas para a atmosfera de nitrogênio saturado com água.

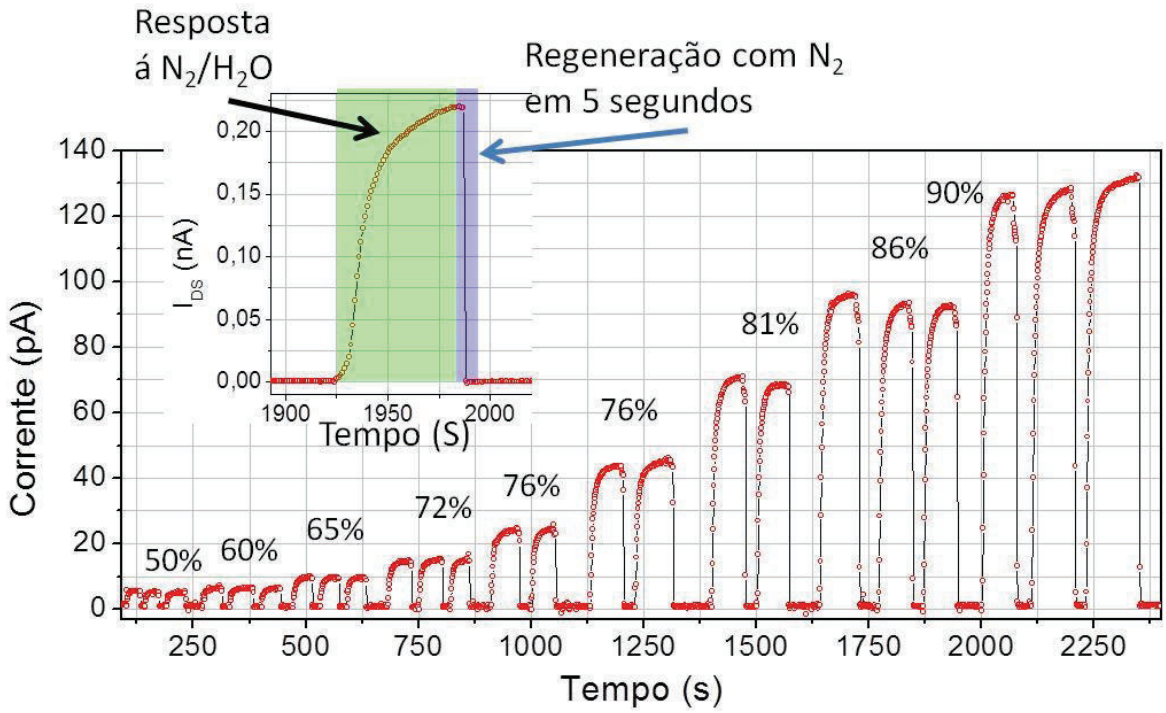


Figura 78. Curvas de corrente em função do tempo para diferentes concentrações de umidade, alternando entre cada uma um processo de regeneração do filme de VXG litografado sobre os contatos. A temperatura foi de 26 °C

Comparando a sensibilidade do filme com ou sem a aplicação do laser nos contatos foi observado que com a aplicação do laser a resposta (corrente entre I_{DS} entre os eletrodos de ouro) aumenta até uma ordem de magnitude demonstrando que a técnica de formar contatos com laser aumenta o desempenho e a sensibilidade do sensor (Figura 79).

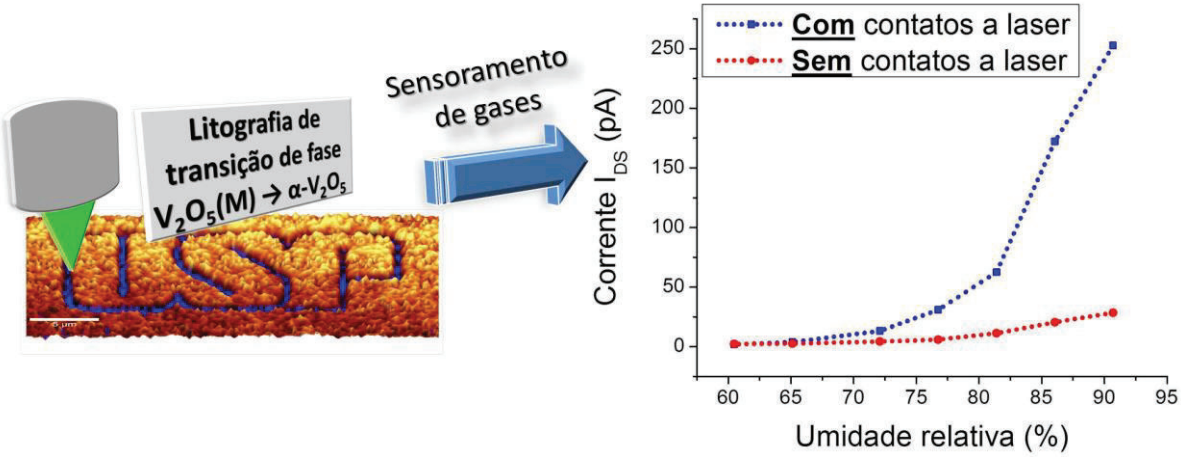


Figura 79. Curva de corrente I_{DS} vs a umidade relativa para filmes com e sem tratamento laser nos contatos.

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A primeira consideração a ser destacada é que existe um polimorfo metaestável do V_2O_5 que cristaliza na fase monoclínica (aqui denominado como V_2O_5(M)), e é dominante no gel de pentóxido de vanádio. De fato, este pode ser considerado como uma suspensão das nanofitas de V_2O_5(M). O material composto pelas nanofitas na forma de filmes secos ao ar é comumente conhecido como $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ou VXG. Assim o V_2O_5(M) se diferencia nitidamente do V_2O_5 ortorrômbico (α-V_2O_5) através das suas propriedades espectroscópicas, cristalográficas e eletroquímicas.

As nanofitas de V_2O_5(M) constituem um material precursor muito versátil na preparação de outros óxidos de vanádio nanoestruturados como α-V_2O_5, VO_2(B) e VO_2(R), em função das suas dimensões, da sua estrutura cristalina com centros de vanádio octaédricos e da facilidade de controlar o estado de oxidação destes últimos.

As nanofitas de V_2O_5(M) observadas nas microscopias eletrônica e de AFM comportam-se como se fossem compostas por várias lamelas empilhadas de V_4O_{10}.

A microscopia Raman confocal se mostrou uma técnica fundamental para a descrição da estrutura do material ao nível molecular, auxiliando na caracterização dos óxidos de vanádio nanoestruturados. Também permitiu determinar o processo de redução dos filmes de VXG, servindo para forma de controle do estado de redução dos mesmos em aplicações tecnológicas como sensoriamento de gases.

Avanços técnicos importantes foram incorporados pelo Grupo, através do desenvolvimento desta tese, como o domínio das técnicas de imageamento por Raman confocal e a construção de uma cela que permite acompanhar os processos eletroquímicos *in situ* por espectroscopia/microscopia Raman confocal e

espectroscopia eletrônica no modo reflectância difusa. Também foram desenvolvidas técnicas de litografia por laser, assim como a sua aplicação direta no melhoramento nos sistemas de sensoriamento de gases, incluindo a otimização dos detalhes experimentais, como a miniaturização e redução dos tempos de resposta e de recuperação.

Novas perspectivas foram abertas para estudos futuros, sobre a inserção de lítio em fibras isoladas e orientadas, e seu acompanhamento por microscopia Raman confocal. Essas perspectivas também permitem vislumbrar um grande potencial de aplicação da microscopia de espalhamento de campo escuro no estudo desses materiais. Fica ainda a expectativa de se realizar cálculos teóricos sobre o espectro Raman do V_2O_5(M) e das possíveis estruturas das fases litiadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Devan, R.S., R.A. Patil, J.-H. Lin, and Y.-R. Ma, *One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications.* Advanced Functional Materials, 2012. **22** p. 3326-3370.

2. Patzke, G.R., Y. Zhou, R. Kontic, and F. Conrad, *Oxide Nanomaterials: Synthetic Developments, Mechanistic Studies, and Technological Innovations.* Angewandte Chemie-International Edition, 2011. **50** p. 826-859.

3. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries.* Nature, 2001. **414** p. 359-367.

4. Li, Y., X.-Y. Yang, Y. Feng, Z.-Y. Yuan, and B.-L. Su, *One-Dimensional Metal Oxide Nanotubes, Nanowires, Nanoribbons, and Nanorods: Synthesis, Characterizations, Properties and Applications.* Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2012. **37** p. 1-74.

5. Chernova, N.A., M. Roppolo, A.C. Dillon, and M.S. Whittingham, *Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics.* Journal of Materials Chemistry, 2009. **19** p. 2526-2552.

6. Tang, W., X. Gao, Y. Zhu, Y. Yue, Y. Shi, Y. Wu, and K. Zhu, *A hybrid of V2O5 nanowires and MWCNTs coated with polypyrrole as an anode material for aqueous rechargeable lithium batteries with excellent cycling performance.* Journal of Materials Chemistry, 2012. **22** p. 20143-20145.

7. Lopes, F.N., *ESPECTROSCOPIA RAMAN APLICADA AO ESTUDO DEPIGMENTOS EM BENS CULTURAIS: I – PINTURAS RUPESTRES*, in *Instituto de Química*. 2005, USP: São Paulo.

8. Schmidt, U., A. Jauss, W. Ibach, K. Weishaupt, and O. Hollricher, *Nondestructive, High-Resolution Materials Characterization with the CR-AFM.* Microscopy and Microanalysis, 2005. **11** p. 674-675.

9. Aroca, R., *Theory of Molecular Vibrations. The Origin of Infrared and Raman Spectra*, in *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. 2007, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-33.

10. Beke, S., *A review of the growth of V2O5 films from 1885 to 2010.* Thin Solid Films, 2011. **519** p. 1761-1771.

11. Timm, R.A., M.P.H. Falla, M.F.G. Huila, H.E.M. Peres, F.J. Ramirez-Fernandez, K. Araki, and H.E. Toma, *Vanadium oxide-porphyrin nanocomposites as gas sensor interfaces for probing low water content in ethanol.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **146** p. 61-68.

12. Liu, J., X. Wang, Q. Peng, and Y. Li, *Vanadium pentoxide nanobelts: Highly selective and stable ethanol sensor materials.* Adv. Mater., 2005. **176** p. 764-767.

13. Liu, J.F., X. Wang, Q. Peng, and Y. Li, *Preparation and gas sensing properties of vanadium oxide nanobelts coated with semiconductor oxides.* Sens. Actuator B: Chem., 2006. **115** p. 481487.

14. Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*. 2nd Edition ed. 2001: Wiley-VCH. 504.

15. Toma, H.E., *Espectroscopia eletrônica: tendências modernas e exploração dos estados excitados.* 2004pp51.

16. Pasternack, R.F. and P.J. Collings, *RESONANCE LIGHT-SCATTERING - A NEW TECHNIQUE FOR STUDYING CHROMOPHORE AGGREGATION.* Science, 1995. **269** p. 935-939.

17. Zamarion, V.d.M., *Funcionalização de nanopartículas plasmônicas para o desenvolvimento de sensores SERS*, in *Instituto de Química*. 2012, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 240.

18. Galvão, J.R. and J. Scarminio, *Fotocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio de diferentes composições.* Química Nova, 2003. **26** p. 488-492.

19. Dieing, T. and W. Ibach, *Software Requirements and Data Analysis in Confocal Raman Microscopy*, in *Confocal Raman Microscopy*, T. Dieing, O. Hollricher, and J. Toporski, Editors. 2011, Springer Berlin Heidelberg. p. 61-89.

20. Timm, R.A., *Nanocompósitos Híbridos Metal-Orgânicos Baseados em Pentóxido de Vanádio*, in *Instituto de Química*. 2008, Universidade de São Paulo: São Paulo.

21. Aroyo, M.I., A. Kirov, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, and H. Wondratschek, *Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups.* Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 2006.

22. *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.* http://www.jmol.org/.

23. Petkov, V., P.N. Trikalitis, E.S. Bozin, S.J.L. Billinge, T. Vogt, and M.G. Kanatzidis, *Structure of $V_2O_5.nH_2O$ xerogel solved by the atomic pair distribution function technique.* J. Am. Chem. Soc., 2002. **124** p. 10157-10162.

24. Henry, N.M.F. and K. Lonsdale, *International Tables for Crystallography, Vol. A, 3rd Edition, Symmetry Relations between Space Groups*. 1969: Wiley.

25. Momma, K. and F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data.* Journal of Applied Crystallography, 2011. **44** p. 1272-1276.

26. Ren, B., X.-B. Lian, J.-F. Li, P.-P. Fang, Q.-P. Lai, and Z.-Q. Tian, *Spectroelectrochemical flow cell with temperature control for investigation of electrocatalytic systems with surface-enhanced Raman spectroscopy.* Faraday Discussions, 2009. **140** p. 155-165.

27. Howlett, P.C., D.R. MacFarlane, and A.F. Hollenkamp, *A sealed optical cell for the study of lithium-electrode|electrolyte interfaces.* Journal of Power Sources, 2003. **114** p. 277-284.

28. Baddour-Hadjean, R. and J.-P. Pereira-Ramos, *Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries.* Chemical Reviews, 2009. **110** p. 1278-1319.

29. Alencar, M.A.S., A.V. Benedetti, C.S. Fugivara, and Y. Messaddeq, *Construção de célula eletroquímica para observação de amostras in situ em estereomicroscópio.* Química Nova, 2010. **33** p. 1394-1397.

30. Rey, I., J.L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant, and J.C. Lassègues, *Raman Spectroelectrochemistry of a Lithium/Polymer Electrolyte Symmetric Cell.* Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145** p. 3034-3042.

31. Oliveira, H.P., F.J. Anaissi, and H.E. Toma, *Structural characterization and thermal behavior of lanthanide(III)-vanadium(V)-oxide xerogels.* Mater. Res. Bull., 1998. **33** p. 1783-1792.

32. Toma, H.E., H.P. Oliveira, and H.R. Rechenberg, *Spectroscopic characterization and electrocatalytical activity of tetrapyridylporphyrins intercalated into hydrated vanadium(V) oxide.* J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 1994. **17** p. 351-63.

33. Anaissi, F.J., G.J.F. Demets, and H.E. Toma, *Electrochemical conditioning of vanadium(V) pentoxide xerogel films.* Electrochem. Commun., 1999. **1** p. 332-335.

34. Anaissi, F.J., G.J.F. Demets, H.E. Toma, S. Dovidauskas, and A.C.V. Coelho, *Characterization and properties of mixed bentonite-vanadium(V) oxide xerogels.* Mater. Res. Bull., 2001. **36** p. 289-306.

35. Anaissi, F.J., G.J.-F. Demets, E.B. Alvarez, M.J. Politi, and H.E. Toma, *Long-term aging of vanadium(V) oxide xerogel precursor solutions: structural and electrochemical implications.* Electrochim. Acta, 2001. **47** p. 441-450.

36. Anaissi, F.J., G.J.F. Demetz, H.E. Toma, and A.C.V. Coelho, *Modified electrodes based on mixed bentonite vanadium(V) oxide xerogels.* J. Electroanal. Chem., 1999. **464** p. 48-53.

37. Anaissi, F.J., F.M. Engelmann, K. Araki, and H.E. Toma, *Porphyrin doped vanadium pentoxide xerogel as electrode material.* Solid State Sci., 2003. **5** p. 621-628.

38. Anaissi, F.J. and H.E. Toma, *Catechol incorporation and detection using bentonite-vanadium(V) oxide xerogels.* Sens. Actuators, B, 2005. **B110** p. 175-180.

39. Demets, G.J.F., F.J. Anaissi, and H.E. Toma, *Electrochemical properties of assembled polypyrrole/V2O5 xerogel films.* Electrochim. Acta, 2000. **46** p. 547-554.

40. Demets, G.J.F., F.J. Anaissi, H.E. Toma, and M.B.A. Fontes, *Preparation and properties of polypyrrole/bentonite/vanadium (V) oxide ternary composites.* Mater. Res. Bull., 2002. **37** p. 683-695.

41. Toma, H.E., R.A. Timm, M.F. Gonzalez, and K. Araki, *Vanadium(V) oxide - metal organic nanocomposites as electrochemical sensing materials.* Mater. Sci. Forum, 2010. **636-637** p. 729-736.

42. Baddour-Hadjean, R., M.B. Smirnov, K.S. Smirnov, V.Y. Kazimirov, J.M. Gallardo-Amores, U. Amador, M.E. Arroyo-de Dompablo, and J.P. Pereira-Ramos, *Lattice Dynamics of β-V2O5: Raman Spectroscopic Insight into the Atomistic Structure of a High-Pressure Vanadium Pentoxide Polymorph.* Inorganic Chemistry, 2012. **51** p. 3194-3201.

43. Livage, J., *Vanadium pentoxide gels.* Chem. Mater., 1991. **3** p. 578-593.

44. Yao, T., Y. Oka, and N. Yamamoto, *LAYERED STRUCTURES OF VANADIUM PENTOXIDE GELS.* Materials Research Bulletin, 1992. **27** p. 669-675.

45. Tepavcevic, S., H. Xiong, V.R. Stamenkovic, X. Zuo, M. Balasubramanian, V.B. Prakapenka, C.S. Johnson, and T. Rajh, *Nanostructured Bilayered Vanadium Oxide Electrodes for Rechargeable Sodium-Ion Batteries.* ACS Nano, 2012. **6** p. 530-538.

46. Livage, J., *Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides.* Coordination chemistry reviews, 1999. **190** p. 391-403.

47. Livage, J., *Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides.* Materials, 2010. **3** p. 4175-4195.

48. Whittingham, M.S., *The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions.* Journal of The Electrochemical Society, 1976. **123** p. 315-320.

49. Volkov, V.L., G.S. Zakharova, and L.A. Perelyaeva, *Nanocomposites with the layered structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel.* Russ. J. Inorg. Chem., 2006. **51** p. 41-45.

50. Wang, Y. and G. Cao, *Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides.* Chem. Mater., 2006. **18** p. 2787-2804.

51. Sathiya, M., A.S. Prakash, K. Ramesha, J.M. Tarascon, and A.K. Shukla, *V2O5-Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage.* Journal of the American Chemical Society, 2011. **133** p. 16291-16299.

52. Wang, Y. and G. Cao, *Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries.* Advanced Materials, 2008. **20** p. 2251-2269.

53. Wang, Y., K. Takahashi, K.H. Lee, and G.Z. Cao, *Nanostructured Vanadium Oxide Electrodes for Enhanced Lithium-Ion Intercalation.* Advanced Functional Materials, 2006. **16** p. 1133-1144.

54. Brazdova, V., M.V. Ganduglia-Pirovano, and J. Sauer, *Periodic density functional study on structural and vibrational properties of vanadium oxide aggregates.* Physical Review B, 2004. **69** p. 165420.

55. Willinger, M., N. Pinna, D.S. Su, and R. Schlögl, *Geometric and electronic structure of γ-V_{2}O_{5}: Comparison between α-V_{2}O_{5} and γ-V_{2}O_{5}.* Physical Review B, 2004. **69** p. 155114.

56. Chirayil, T., P.Y. Zavalij, and M.S. Whittingham, *Hydrothermal synthesis of vanadium oxides.* Chemistry of Materials, 1998. **10** p. 2629-2640.

57. Menezes, W.G., D.M. Reis, T.M. Benedetti, M.M. Oliveira, J.F. Soares, R.M. Torresi, and A.J. Zarbin, *V2O5 nanoparticles obtained from a synthetic bariandite-like vanadium oxide: synthesis, characterization and electrochemical behavior in an ionic liquid.* J Colloid Interface Sci, 2009. **337** p. 586-93.

58. Yao, T., Y. Oka, and N. Yamamoto, *Layered structures of hydrated vanadium oxides. Part 2.-Vanadyl intercalates (VO)V2O5[middle dot]nH2O.* Journal of Materials Chemistry, 1992. **2** p. 337-340.

59. Giorgetti, M., S. Passerini, W.H. Smyrl, and M. Berrettoni, *Evidence of Bilayer Structure in V2O5 Xerogel.* Inorganic Chemistry, 2000. **39** p. 1514-1517.

60. Fontenot, C.J., J.W. Wiench, G.L. Schrader, and M. Pruski, *17O MAS and 3QMAS NMR Investigation of Crystalline V2O5 and Layered V2O5·nH2O Gels.* Journal of the American Chemical Society, 2002. **124** p. 8435-8444.

61. Vigolo, B., C. Zakri, F. Nallet, J. Livage, and C. Coulon, *Detailed study of diluted V_2O_5 suspensions.* Langmuir, 2002. **18** p. 9121-9132.

62. Passerini, S., D. Chang, X. Chu, D.B. Le, and W. Smyrl, *Spin-Coated V2O5 Xerogel Thin Films. 1. Microstructure and Morphology.* Chemistry of Materials, 1995. **7** p. 780-785.

63. Park, S.J., J.S. Ha, Y.J. Chang, and G.T. Kim, *Time dependent evolution of vanadium pentoxide nanowires in sols.* Chemical Physics Letters, 2004. **390** p. 199-202.

64. Yong-Kwan, K., P. Sung Joon, K. Jae Pil, K. Gyu Tae, H. Seunghun, and H. Jeong Sook, *Control of adsorption and alignment of V 2 O 5 nanowires via chemically functionalized patterns.* Nanotechnology, 2007. **18** p. 015304.

65. Matolínová, I., M. Gillet, E. Gillet, and V. Matolín, *A study of tungsten oxide nanowires self-organized on mica support.* Nanotechnology, 2009. **20** p. 445604.

66. Liu, S., W.M. Wang, A.L. Briseno, S.C.B. Mannsfeld, and Z. Bao, *Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Applications.* Advanced Materials, 2009. **21** p. 1217-1232.

67. Gordon, R.D., M.G. Kulkarni, and E.L. Cussler, *Preparation of microporous vanadium pentoxide membrane electrodes by phase inversion.* Journal of Membrane Science, 1997. **127** p. 153-160.

68. Bahgat, A.A., F.A. Ibrahim, and M.M. El-Desoky, *Giant extrinsic negative thermal expansion in vanadium pentoxide nanocrystalline films.* Phys. Status Solidi A, 2006. **203** p. 1999-2006.

69. Anaissi, F.J., G.J.-F. Demets, E.B. Alvarez, M.J. Politi, and H.E. Toma, *Long-term aging of vanadium(V) oxide xerogel precursor solutions: structural and electrochemical implications.* Electrochimica Acta, 2001. **47** p. 441-450.

70. Iida, Y., H. Takashima, and Y. Kanno, *Optical and Electrical Properties of V_2O_5 Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition.* Jpn. J. Appl. Phys., 2008. **47** p. 633-636.

71. Talledo, A. and C.G. Granqvist, *Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties.* Journal of Applied Physics, 1995. **77** p. 4655-4666.

72. Anpo, M., I. Tanahashi, and Y. Kubokawa, *Photoluminescence and photoreduction of vanadium pentoxide supported on porous Vycor glass.* The Journal of Physical Chemistry, 1980. **84** p. 3440-3443.

73. Shcherbakov, N.V., A.N. Emel'yanov, E.V. Khaula, A.N. Il'ichev, M.V. Vishnetskaya, and Y.N. Rufov, *Photo- and thermogeneration of singlet oxygen by the metal ions deposited on Al2O3 and SiO2.* Russian Journal of Physical Chemistry, 2006. **80** p. 799-802.

74. Nishio, S. and M. Kakihana, *Evidence for Visible Light Photochromism of V2O5.* Chemistry of Materials, 2002. **14** p. 3730-3733.

75. Gilson, T., O. Bizri, and N. Cheetham, *Single-crystal Raman and infrared spectra of vanadium (V) oxide.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973291-294.

76. Abello, L., E. Husson, Y. Repelin, and G. Lucazeau, *Vibrational spectra and valence force field of crystalline V< sub> 2</sub> O< sub> 5</sub>.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1983. **39** p. 641-651.

77. Hardcastle, F.D. and I.E. Wachs, *Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy.* The Journal of Physical Chemistry, 1991. **95** p. 5031-5041.

78. Zhou, B. and D. He, *Raman spectrum of vanadium pentoxide from density-functional perturbation theory.* Journal of Raman Spectroscopy, 2008. **39** p. 1475-1481.

79. Abello, L., E. Husson, Y. Repelin, and G. Lucazeau, *Structural study of gels of V2O5: Vibrational spectra of xerogels.* Journal of Solid State Chemistry, 1985. **56** p. 379-389.

80. Repelin, Y., E. Husson, L. Abello, and G. Lucazeau, *STRUCTURAL STUDY OF GELS OF V2O5 - NORMAL COORDINATE ANALYSIS.* Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1985. **41** p. 993-1003.

81. Avansi Jr, W., C. Ribeiro, E.R. Leite, and V.R. Mastelaro, *Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions.* Crystal Growth & Design, 2009. **9** p. 3626-3631.

82. Garbarczyk, J., P. Machowski, M. Wasiucionek, L. Tykarski, R. Bacewicz, and A. Aleksiejuk, *Studies of silver–vanadate–phosphate glasses by Raman, EPR and impedance spectroscopy methods.* Solid State Ionics, 2000. **136** p. 1077-1083.

83. Fomichev, V.V., P.I. Ukrainskaya, and T.M. Ilyin, *Vibrational spectra and electrostatic fields of V2O5 and lithium vanadium bronzes.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1997. **53** p. 1833-1837.

84. Popović, Z., A. Kontos, Y. Raptis, M. Isobe, and Y. Ueda, *Raman scattering study of β-Sr0. 33V2O5 in charge disordered and ordered phase.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18** p. 7779.

85. Sanchez, C., J. Livage, and G. Lucazeau, *Infrared and Raman study of amorphous V2O5.* Journal of Raman Spectroscopy, 1982. **12** p. 68-72.

86. Lee, S.-H., H.M. Cheong, M.J. Seong, P. Liu, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, and S.K. Deb, *Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films.* Solid State Ionics, 2003. **165** p. 111-116.

87. Lee, S.-H., H.M. Cheong, M. Je Seong, P. Liu, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, and S.K. Deb, *Microstructure study of amorphous vanadium oxide thin films using raman spectroscopy.* Journal of Applied Physics, 2002. **92** p. 1893-1897.

88. Gao, X., R. Simon, B.M. Weckhuysen, and I.E. Wachs, *In situ spectroscopic investigation of molecular structures of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions.* The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102** p. 10842-10852.

89. Moisii, C., M.D. Curran, L.J. van de Burgt, and A. Stiegman, *Raman spectroscopy of discrete silica supported vanadium oxide: assignment of fundamental stretching modes.* J. Mater. Chem., 2005. **15** p. 3519-3524.

90. Chou, J.Y., J.L. Lensch-Falk, E.R. Hemesath, and L.J. Lauhon, *Vanadium oxide nanowire phase and orientation analyzed by Raman spectroscopy.* Journal of Applied Physics, 2009. **105** p. 034310-6.

91. Yan, B., C. Du, L. Liao, Y. You, H. Cheng, Z. Shen, and T. Yu, *Raman mapping probing of tip-induced anomalous polarization behavior in< equation>< font face='verdana'> V< sub> 2</sub>< font face='verdana'> O< sub> 5</sub></equation> waveguiding nanoribbons.* Applied Physics Letters, 2010. **96** p. 073105-073105-3.

92. Baddour-Hadjean, R., J. Pereira-Ramos, C. Navone, and M. Smirnov, *Raman microspectrometry study of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline V2O5 thin films.* Chemistry of Materials, 2008. **20** p. 1916-1923.

93. Baddour-Hadjean, R., V. Golabkan, J. Pereira-Ramos, A. Mantoux, and D. Lincot, *A Raman study of the lithium insertion process in vanadium pentoxide thin films deposited by atomic layer deposition.* Journal of Raman Spectroscopy, 2002. **33** p. 631-638.

94. Théobald, F., R. Cabala, and J. Bernard, *Essai sur la structure de VO2(B).* Journal of Solid State Chemistry, 1976. **17** p. 431-438.

95. Sala, O., *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2ª ed. 2008: Editora Unesp. 276.

96. Xu, T., Y. Lambert, C. Krzeminski, B. Grandidier, D. Stievenard, G. Leveque, A. Akjouj, Y. Pennec, and B. Djafari-Rouhani, *Optical absorption of silicon nanowires.* Journal of Applied Physics, 2012. **112** p. 033506-7.

97. van Vugt, L.K., B. Piccione, C.-H. Cho, C. Aspetti, A.D. Wirshba, and R. Agarwal, *Variable Temperature Spectroscopy of As-Grown and Passivated CdS Nanowire Optical Waveguide Cavities.* The Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115** p. 3827-3833.

98. Lee, S.-H., H.M. Cheong, M. Je Seong, P. Liu, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, J.R. Pitts, and S.K. Deb, *Microstructure study of amorphous vanadium oxide thin films using raman spectroscopy.* Journal of Applied Physics, 2002. **92** p. 1893.

99. Ni, S., H. Zeng, and X. Yang, *Fabrication of VO2 (B) Nanobelts and Their Application in Lithium Ion Batteries.* Journal of Nanomaterials, 2011. **2011** p.

100. Pavlishchuk, V.V. and A.W. Addison, *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C.* Inorganica Chimica Acta, 2000. **298** p. 97-102.

101. Baddour, R., J.P. Pereira-Ramos, R. Messina, and J. Perichon, *A thermodynamic, structural and kinetic study of the electrochemical lithium intercalation into the xerogel V2O5 · 1.6 H2O in a propylene.* Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1991. **314** p. 81-101.

102. Su, Q., X. Liu, H. Ma, Y. Guo, and Y. Wang, *Raman spectroscopic characterization of the microstructure of V₂O₅ films.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2008. **12** p. 919-923.

103. Scanlon, D.O., A. Walsh, B.J. Morgan, and G.W. Watson, *An ab initio Study of Reduction of V2O5 through the Formation of Oxygen Vacancies and Li Intercalation.* The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112** p. 9903-9911.

104. Khan, M.S.R., K.A. Khan, W. Estrada, and C.G. Granqvist, *Electrochromism and thermochromism of Li[sub x]VO[sub 2] thin films.* Journal of Applied Physics, 1991. **69** p. 3231-3234.

105. Baddour-Hadjean, R., A. Marzouk, and J.P. Pereira-Ramos, *Structural modifications of LixV2O5 in a composite cathode (0≤x < 2) investigated by Raman microspectrometry.* Journal of Raman Spectroscopy, 2012. **43** p. 153-160.

106. Cazzanelli, E., G. Mariotto, S. Passerini, and W.H. Smyrl, *Raman spectroscopic investigations of Li-intercalated V2O5 xerogel.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **208** p. 89-98.

107. Costa, C., C. Pinheiro, I. Henriques, and C.A.T. Laia, *Electrochromic Properties of Inkjet Printed Vanadium Oxide Gel on Flexible Polyethylene Terephthalate/Indium Tin Oxide Electrodes.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4** p. 5266-5275.

108. Anaissi, F.J., G.J.F. Demets, and H.E. Toma, *Electrochemical conditioning of vanadium(V) pentoxide xerogel films.* Electrochemistry Communications, 1999. **1** p. 332-335.

109. Pergament, A.L., E.L. Kazakova, and G.B. Stefanovich, *Optical and electrical properties of vanadium pentoxide xerogel films: modification in electric field and the role of ion transport.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2002. **35** p. 2187.

110. Zhang, J.G. and P.C. Eklund, *The switching mechanism in V[sub 2]O[sub 5] gel films.* Journal of Applied Physics, 1988. **64** p. 729-733.

111. Li, H., P. He, Y. Wang, E. Hosono, and H. Zhou, *High-surface vanadium oxides with large capacities for lithium-ion batteries: from hydrated aerogel to nanocrystalline VO2(B), V6O13 and V2O5.* Journal of Materials Chemistry, 2011. **21** p. 10999-11009.

112. Leroy, C.I.M., M.-F. Achard, O. Babot, N. Steunou, P. Massé, J. Livage, L. Binet, N. Brun, and R.n. Backov, *Designing Nanotextured Vanadium Oxide-Based Macroscopic Fibers: Application as Alcoholic Sensors.* Chem. Mater., 2007. **19** p. 3988-3999.

113. Beke, S., L. Korösi, S. Papp, L. Nánai, A. Oszkó, J.G. Kiss, and V. Safarov, *Nd:YAG laser synthesis of nanostructural V2O5 from vanadium oxide sols: Morphological and structural characterizations.* Applied Surface Science, 2007. **254** p. 1363-1368.

114. Siegal, Y., E.N. Glezer, L. Huang, and E. Mazur, *Laser-Induced Phase Transitions in Semiconductors.* Annual Review of Materials Science, 1995. **25** p. 223-247.

115. Parussulo, A.L.A., M.F.G. Huila, K. Araki, and H.E. Toma, *N3-Dye-Induced Visible Laser Anatase-to-Rutile Phase Transition on Mesoporous TiO2 Films.* Langmuir, 2011. **27** p. 9094-9099.

116. Parussulo, A.L.A., J.A. Bonacin, S.H. Toma, K. Araki, and H.E. Toma, *Unravelling the Chemical Morphology of a Mesoporous Titanium Dioxide Interface by Confocal Raman Microscopy: New Clues for Improving the Efficiency of Dye Solar Cells and Photocatalysts.* Langmuir, 2009. **25** p. 11269-11271.

117. Petrov, G.I., V.V. Yakovlev, and J. Squier, *Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide.* Applied Physics Letters, 2002. **81** p. 1023-1025.

118. Innocenzi, P., T. Kidchob, P. Falcaro, and M. Takahashi, *Patterning Techniques for Mesostructured Films.* Chem. Mater., 2007. **20** p. 607-614.

119. Muster, J., G.T. Kim, V. KrstiÄ‡, J.G. Park, Y.W. Park, S. Roth, and M. Burghard, *Electrical Transport Through Individual Vanadium Pentoxide Nanowires.* Advanced Materials, 2000. **12** p. 420-424.

120. Leroy, C.M., M.-F. Achard, O. Babot, N. Steunou, P. Massé, J. Livage, L. Binet, N. Brun, and R. Backov, *Designing Nanotextured Vanadium Oxide-Based Macroscopic Fibers: Application as Alcoholic Sensors.* Chemistry of Materials, 2007. **19** p. 3988-3999.

121. Huang, J. and Q. Wan, *Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **9** p. 9903-9924.

122. Ding, N., S. Liu, C. Chen, and I. Lieberwirth, *An electron microscopic investigation of structural variation of V2O5 fibers after working as ethanol sensors.* Applied Physics Letters, 2008. **93** p. 173510-2.

123. Seo, C., H. Cheong, and S.-H. Lee, *Color change of V2O5 thin films upon exposure to organic vapors.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92** p. 190-193.

124. Kim, Y.K., S.J. Park, J.P. Koo, G.T. Kim, S. Hong, and J.S. Ha, *Control of adsorption and alignment of V_2O_5 nanowires via chemically functionalized patterns.* Nanotechnology, 2007. **18** p. 015304.

125. Yanbo, L. and D. Jean-Jacques, *Progress Toward Nanowire Device Assembly Technology*. 2010.

126. Shen, W.J., K.W. Sun, and C.S. Lee, *Electrical characterization and Raman spectroscopy of individual vanadium pentoxide nanowire.* Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13** p. 4929-4936.

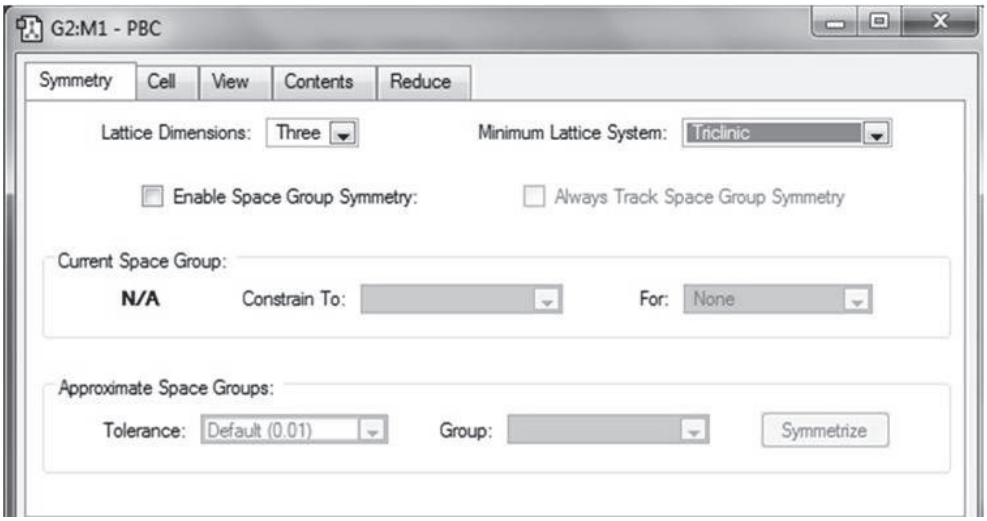
127. Muster, J., G.T. Kim, V. Krstić, J.G. Park, Y.W. Park, S. Roth, and M. Burghard, *Electrical Transport Through Individual Vanadium Pentoxide Nanowires.* Advanced Materials, 2000. **12** p. 420-424.

ANEXOS

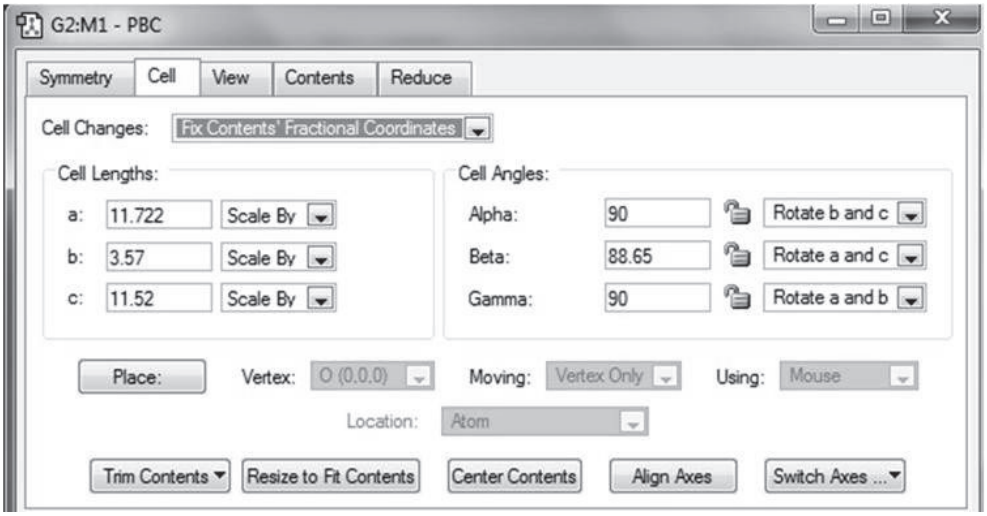
A1. Construção do modelo molecular do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ monoclínico proposto por Petkov usando o programa Gaussview 3.0.

Os passos para inserir os dados no “Crystal editor” são os seguintes:

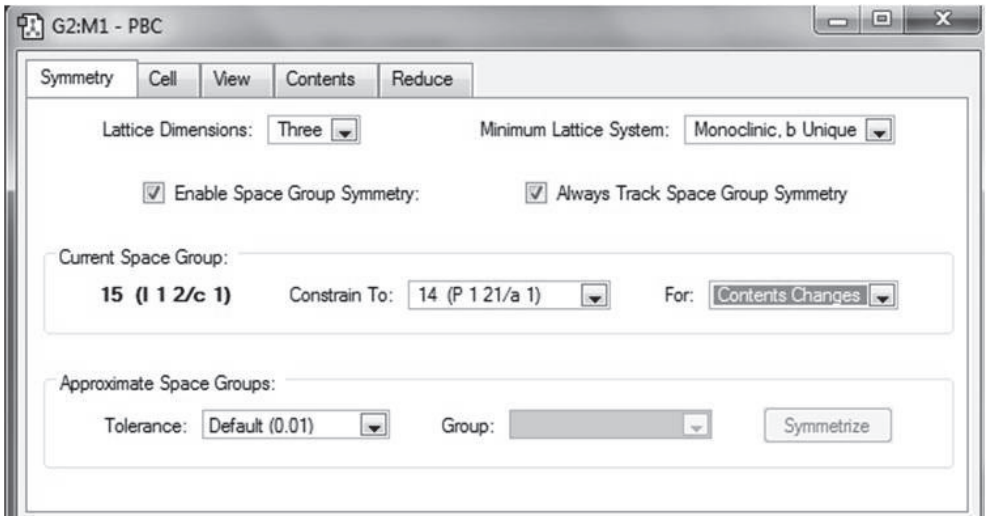
1. Criar um novo modelo. Abrir o “Crystal editor” (janela PBC) e escolher as opções “Lattice Dimensions” e “Minimum Lattice System” como apresentado a seguir:



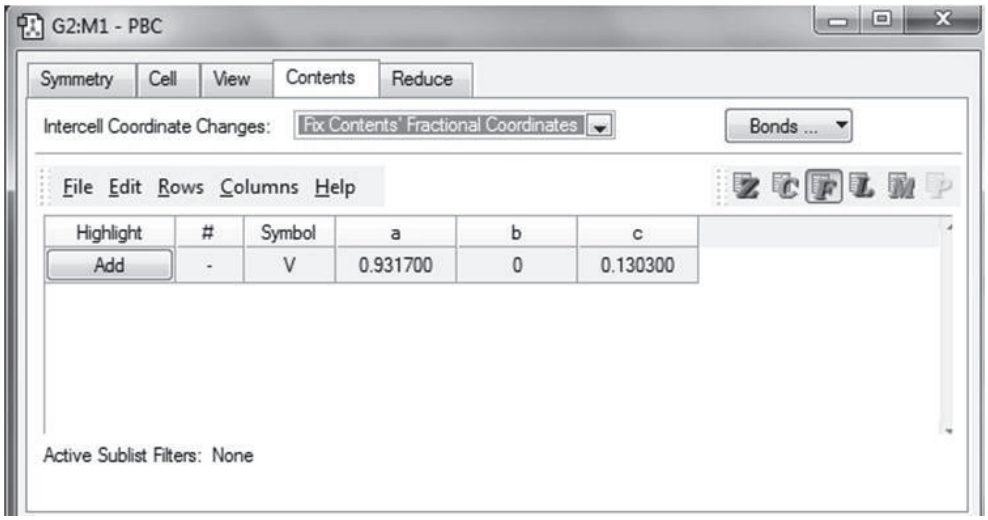
2. Na aba “Cell” escolher a opção “Cell changes” e inserir os valores de “Cell Lengths” e “Cell Angles” como apresentado a seguir:



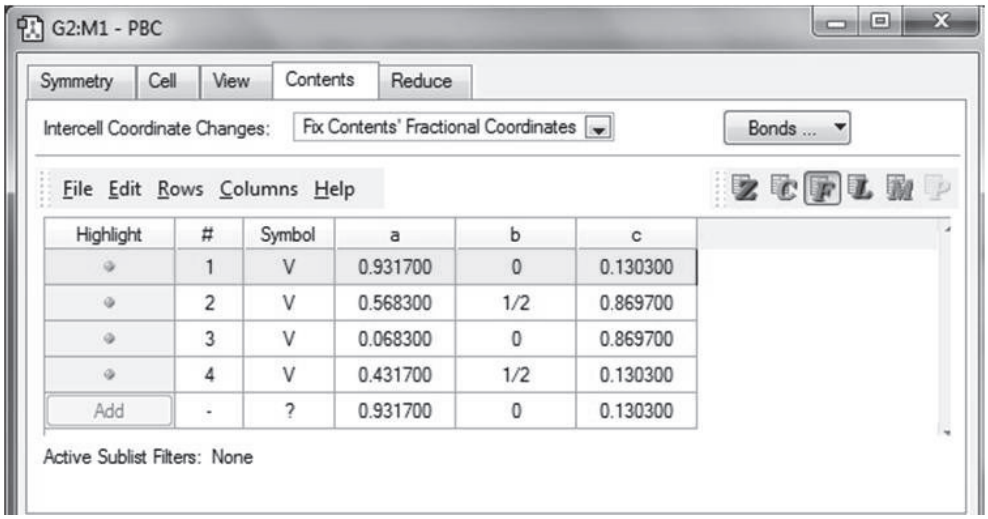
3. Voltar na aba “Symmetry” e selecionar as opções “Lattice Dimensions”, “Minimum Lattice System”, “Enable Space Group Symmetry”, “Always Track Space Group Symmetry” e “Current Space Group” como apresentado a seguir:



4. Depois selecionar na aba “Contents” a opção “Intercell Coordinate Changes” como apresentado a seguir. Também inserir as coordenadas do átomo V(1) da Tabela 1 e clicar no botão “Add”.

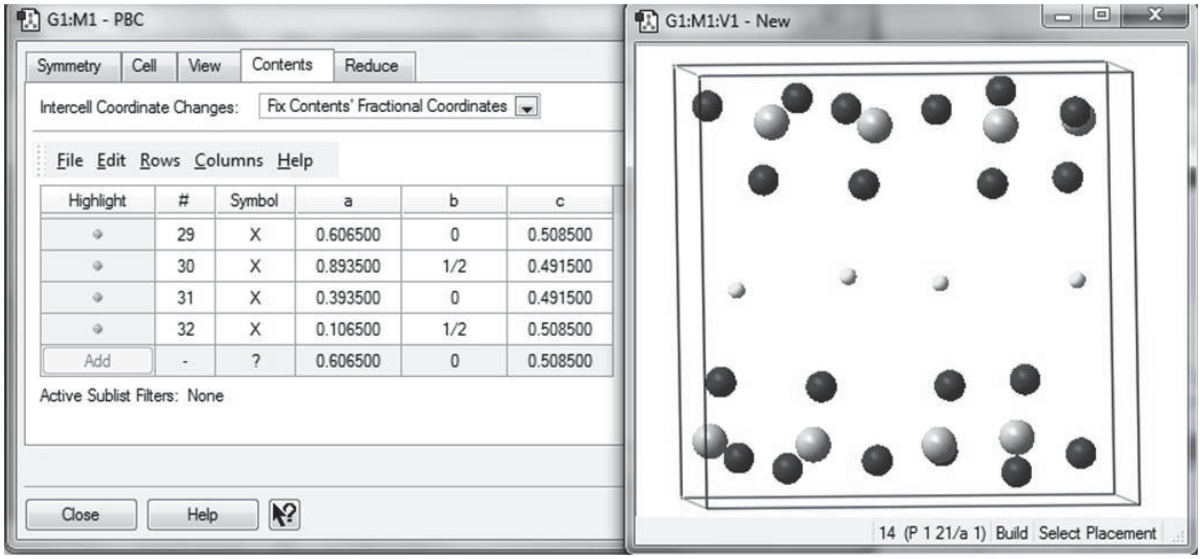


Depois de clicar no botão “Add” deve ser verificada a adição automática de outros 3 átomos de vanádio como apresentado a seguir. Isto ocorre devido ás opções selecionadas previamente na aba “Symmetry”.



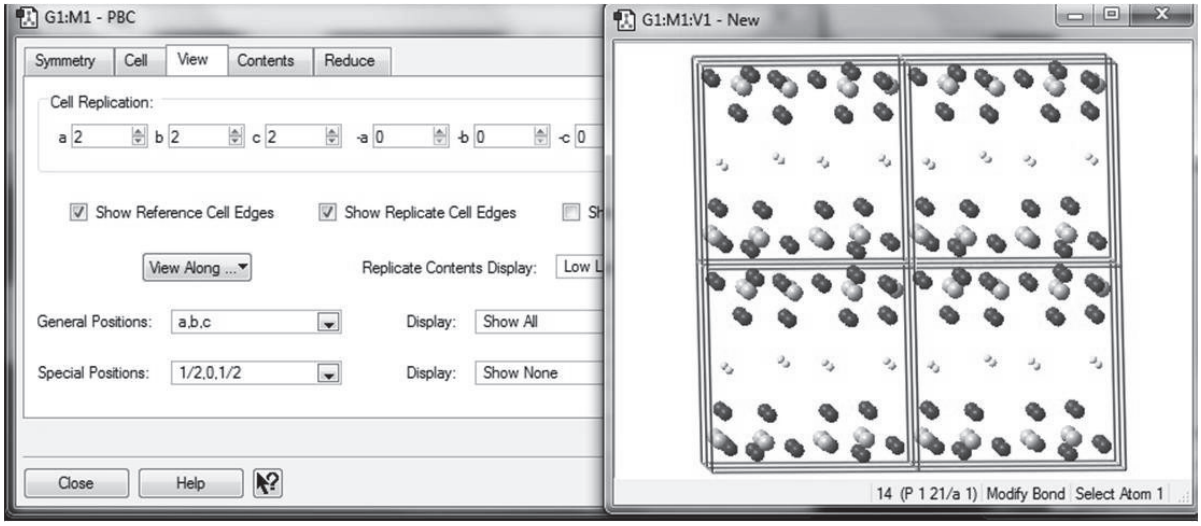
Highlight	#	Symbol	a	b	c
	1	V	0.931700	0	0.130300
	2	V	0.568300	1/2	0.869700
	3	V	0.068300	0	0.869700
	4	V	0.431700	1/2	0.130300
Add	-	?	0.931700	0	0.130300

5. Depois de serem adicionados os outros átomos da tabela 1 deve se verificar a aba “Contents” contendo 8 átomos de vanádio, 20 átomos de oxigênio e 4 átomos X para indicar as moléculas de água como apresentado a seguir:

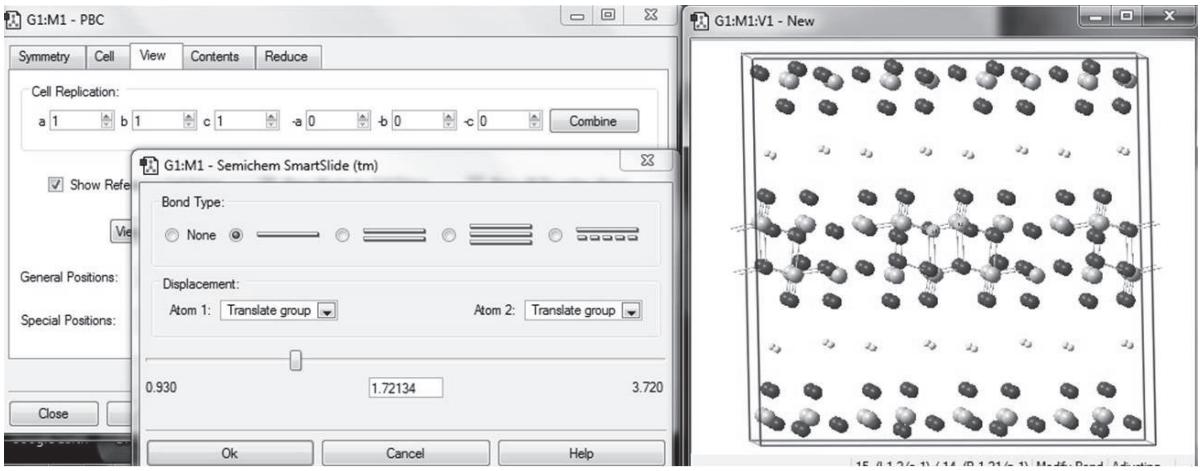


Highlight	#	Symbol	a	b	c
	29	X	0.606500	0	0.508500
	30	X	0.893500	1/2	0.491500
	31	X	0.393500	0	0.491500
	32	X	0.106500	1/2	0.508500
Add	-	?	0.606500	0	0.508500

6. Uma vez construída a cela unitária, na aba “View” podem ser adicionadas varias celas escolhendo a opção “Cell Replication” como apresentado a seguir, para visualizar o que seriam as lamelas de V_2O_5 monoclínico separadas por moléculas de água:



7. Finalmente e de maneira opcional, na mesma aba “View” podem ser combinadas varias celas unitárias ao clicar na opção “Combine” como apresentado a seguir. Também podem ser adicionadas as ligações entre os átomos sem fechar a janela do “crytal editor”.



A2. CURRÍCULO

1. DADOS PESSOAIS

Manuel Fernando Gonzalez Huila
Local e data de nascimento. Armenia, Quindío. Colômbia – 17/12/1982.

2. EDUCAÇÃO

jan/2000 – Mar/2007. Químico – Universidad del Valle, Cali - Colômbia

3. PUBLICAÇÕES (durante o doutorado),

1) **Huila, Manuel F. G.** ; Lukin, Nikolas ; Parussulo, Andre L. A. ; Oliveira, Pedro V. ; Kyohara, Pedro K. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . Unraveling the Mysterious Role of Palladium in Feigl (dimethylglyoximate)nickel(II) Spot Tests by Means of Confocal Raman Microscopy. Analytical Chemistry (Washington), v. 84, p. 3067-3069, 2012.

2) Armas, L.E.G. ; Landi, G.T. ; **Huila, M.F.G.** ; Champi, A. ; Pojar, M. ; Seabra, A.C. ; Santos, A.D. ; Araki, K. ; Toma, H.E. . Graphene modification with gold nanoparticles using the gas aggregation technique. Diamond and Related Materials, v. 23, p. 18-22, 2012.

3) Parussulo, AndreÌ L. A. ; **Huila, Manuel F. G.** ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. N3-Dye-Induced Visible Laser Anatase-to-Rutile Phase Transition on Mesoporous TiO. Langmuir, v. 27, p. 110630163710097, 2011.

4) Toma, H.E. ; Timm, R.A. ; **HUILA, M. F. G.** ; Araki, K. . Vanadium(V) Oxide Metal Organic Nanocomposites as Electrochemical Sensing Materials. Materials Science Forum, v. 636-637, p. 729-736, 2010.

5) Timm, Ronaldo A. ; Falla, Maria P.H. ; **Huila, Manuel F.G**. ; Peres, Henrique E.M. ; Ramirez-Fernandez, Francisco J. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . Vanadium oxide-porphyrin nanocomposites as gas sensor interfaces for probing low water content in ethanol. Sensors and Actuators. B, Chemical, v. 146, p. 61-68, 2010.

6) dePaula, S.M. ; **Huila, M.F.G.** ; Araki, K. ; Toma, H.E. . Confocal Raman and electronic microscopy studies on the topotactic conversion of calcium carbonate from Pomacea lineate shells into hydroxyapatite bioceramic materials in phosphate media. Micron (Oxford. 1993), v. 41, p. 983-989, 2010.

3.1. Trabalhos em elaboração:

1) Raman spectrum of single nanoribbons of monoclinic vanadium pentoxide from gels.

2) Raman study of lithium insertion in monoclinic vanadium pentoxide thin films from gels.

3) Laser assisted phase transition from monoclinic to orthorhombic vanadium pentóxide and lithography applications.

4. PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

1) RASBQ - 31 (2008). “Síntese, caracterização e simulação do espectro eletrônico do complexo $[Fe(diimpyt)_2](PF_6)_2$”.

2) BMIC - XIV (2008). “Electropolymerized films of Iron(II)-diimpyt complex monitored by ESPR”. “Composite films of Iron(II)-diimpyt intercalated in vanadium pentoxide xerogel”

3) ICAM - XI (2009). “Confocal Raman Microscopy: a powerful technique to characterize intercalated materials”

4) RASBQ - 32 (2009). “Química de coordenação de nanopartículas de ouro: trabalhando conceitos de “Nanociência” na graduação”

5) RASBQ - 33 (2010). “Investigação estrutural e eletroquímica de nanocompósitos de pentóxido vanádio com complexos ferro-terpiridinicos substituidos”

6) RASBQ - 34 (2011). “Transição de fase anatase-rutilo em filmes de TiO_2 induzida por laser”

5. DISCIPLINAS CURSADAS

1) Preparação e Propriedades de Porfirinas e Nanomateriais Porfirínicos Supramoleculares

2) Nanotecnologia Molecular

3) Espectroscopia Eletrônica Avançada

4) Espectroscopia de Superfícies

5) Química de Coordenação Avançada

6) Nanocatálise

7) Microscopia de Força Atômica e Tunelamento (IF-USP)

8) Estágio de Preparação Pedagógica PAE IQ-USP (QBQ5825-6 Prática de Ensino de Química e Bioquímica) Disciplina QFL3103- Química de Coordenação e Materiais, Prof. Dr. Koiti Araki, 1º semestre/2008.

9) Programa de Aperfeiçoamento de Ensino PAE IQ-USP Disciplina QFL2145- Química de Coordenação, Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, 2 semestre/2008. Disciplina QFL2129- Química Inorgânica, Prof. Dr. Ana Maria da Costa Ferreira, 1 semestre/2009. Disciplina QFL0140- Química Inorgânica, Prof. Dr. Breno Pannia Espósito, 2 semestre/2009.