Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Intercalados de pentóxido de vanádio com cucurbit[n]urilas e hemi-cucurbit[6]urila

Francisco de Araújo Silva

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, área: **Química**.

**Ribeirão Preto - SP
2014**

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Intercalados de pentóxido de vanádio com cucurbit[n]urilas e hemi-cucurbit[6]urila

Francisco de Araújo Silva

Orientador: Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, área: **Química**.

Versão corrigida

Ribeirão Preto - SP
2014

Silva, Francisco A.

Intercalados de pentóxido de vanádio com cucurbit[n]urilas e hemi-cucurbit[6]urila.

81 p.: il.; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP - Área de concentração: Química.

Orientador: Grégoire Jean-François Demets.

1. Pentóxido de Vanádio
2. Cucurbiturilas
3. Hemi-cucurbiturilas
4. Compostos intercalados

Banca:

Prof. Dr.
Fauze Jacó Anaíssi

Prof. Dr.
Paulo Teng An Sumodjo

Prof. Dr.
Grégoire Jean-François Demets.

*Para os meus pais José Manoel e Maria Antoniêta.
Para as minhas irmãs Vânia, Lúcia, Selma, e Kátia, e irmãos Zé Carlos e Tiago.
Para Aline Kowara.*

"O bom senso é a coisa do mundo melhor partilhada,
pois cada qual pensa estar tão bem provido dele,
que mesmo os que são mais difíceis de contentar
em qualquer outra coisa não costumam desejar tê-lo
mais do que o têm."

(Discurso do Método - René Descartes)

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets, pela oportunidade concedida, confiança e paciência;

Ao Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin pelos ensinamentos sobre eletroquímica e por disponibilizar o seu laboratório;

À Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves por disponibilizar o seu laboratório;

Ao Prof. Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes por disponibilizar o seu laboratório;

Ao Prof. Dr. Fauze J. Anaissi por disponibilizar o seu laboratório e pelas medidas de DRX;

À Profa. Dra. Vera Constantino e o técnico Ricardo Couto pelas análises de DRX e TGA;

À Profa. Dra. Sofia Nikolaou e o técnico Clóvis Júnior pelas análises de FTIR;

À Profa. Dra. Maria Cristina Nonato Costa por sua dedicação com os alunos na disciplina de Introdução à Cristalografia, na FCFRP/USP;

À todos os funcionários, particularmente a Ivana, Lourivaldo, Mércia, e Lâmia pelo suporte e atenção na resolução dos nossos problemas;

Ao Rodrigo Silva, pelas análises de MEV, pela amizade e preocupação com os nossos trabalhos;

À Nelson Galiote, Wellington Gomes, Tiago Facci e Bruno Bravin pela ajuda incommensurável, principalmente em eletroquímica;

Ao Rafael Ramiro, Felipe Aquino e Wesley Muscelli por toda a atenção e ajuda;

À Bruna Possato, Marcela Oliveira, e Laura Novais por toda a atenção e ajuda;

Aos amigos do laboratório: Ayla, Evandro, Henrique, Renato, Tiago Cavallini e Ulisses; a ajuda de cada um foi imprescindível neste trabalho e na formação pessoal e profissional; e a Silvânia, que dentre outras coisas deu outros rumos a este trabalho ao disponibilizar o seu.

Aos amigos Bruno e Aline por terem me incentivado nesta escolha;

À minha família, pelo apoio incondicional;

À minha namorada Aline Kowara, pela cumplicidade e compreensão;

À Capes pelo auxílio financeiro.

Resumo

Silva, Francisco de A. **"Intercalados de pentóxido de vanádio com cucurbit[n]urilas e hemi-cucurbit[6]urila"**. 2014, 81p - Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo.

Compósitos de xerogel de pentóxido de vanádio (VXG) com cucurbit[6]urila (CB[6]), hemicucurbit[6]urila (HCB[6]) e oxovanádio(IV)cucurbit[6]urila (CB[6]VO) em diferentes concentrações foram preparados por mistura mecânica dos macrociclos com o gel de V_2O_5 . Misturas homogêneas foram obtidas para quantidades até 10% em mol de CB[6] e HCB[6], e 1% de CB[6]VO. Estes macrociclos foram intercalados nos espaços interlamelares do VXG como mostram os dados de difração de raios-X (DRX), aumentando o espaço interlamelar e criando dois domínios cristalográficos distintos. As propriedades estruturais e composição destes intercalados foram estudadas por espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Ensaio eletroquímico mostraram que a capacidade específica de carga inicial do VXG (158 mA.h.g^{-1}) melhora com a presença de CB[6] (168 mA.h.g^{-1}), da HCB[6] (200 mA.h.g^{-1}), e principalmente com CB[6]VO (230 mA.h.g^{-1}), em filmes finos com baixa concentração dos macrociclos. Isto supera a capacidade de eletrodos de bateria comerciais. Nos intercalados com CB[6] a complexação dos íons Li^+ com seus opérculos prejudica a reversibilidade na inserção/desinserção deste íon, diminuindo drasticamente a ciclabilidade de carga/descarga; a presença da HCB[6], que não complexa com o íon Li^+ , não sustenta a estrutura do VXG ao longo de vários ciclos, por não ser um macrociclo rígido. A presença de CB[6]VO parece estabilizar a estrutura do VXG oferecendo caminhos alternativos na difusão do íon Li^+ , que não complexa com os opérculos da CB obstruído pelo íon VO^{2+} , aumentando a ciclabilidade, mantendo sua carga específica em aproximadamente 88% após 40 ciclos cronopotenciométricos.

Palavras-chave: Pentóxido de vanádio, Cucurbiturilas, Hemi-cucurbiturilas, Compostos intercalados.

Abstract

Silva, Francisco de A. "**Vanadium pentoxide intercalates with cucurbit[n]uril (CB[n]) and hemi-cucurbit[6]uril (HCB[6])**". 2014, 81p - Master's Thesis - Universidade de São Paulo.

Cucurbit[n]uril (CB[n]), hemi-cucurbit[6]uril (HCB[6]), and oxovanadium(IV)cucurbit[6]uril (CB[6]VO) vanadium pentoxide composites were prepared in several mole ratios by mechanically mixing the macrocycles and the V_2O_5 gel. Homogeneous mixtures were obtained for amounts as high as 10% in mol of CB[6] and HCB[6] and 1% of CB[6]VO. These macrocycles were intercalated in VXG interlamellar space as we could demonstrate with X-ray powder diffraction experiments (XRPD), which clearly show basal distance expansions and the formation of two crystallographic domains. The structural properties of such intercalates as well as their composition were studied with infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, sweeping electron microscopy, and atomic force microscopy. Electrochemical experiments have shown that the initial specific charge capacity of VXG (158 mA.h.g^{-1}) was enhanced with the addition of CB[6] (168 mA.h.g^{-1}) and HCB[6] (200 mA.h.g^{-1}) and even more with (230 mA.h.g^{-1}) in thin films with low macrocycle amounts. These capacities exceed commercial batteries electrodes. Complexation of CB[6] with Li^+ ions in CB[6]/VXG intercalates reduces considerably the reversibility of insertion/expulsion of this ion, reducing drastically its charge/discharge cyclability. The presence of HCB[6], who does not bind Li^+ ions, is not rigid enough to sustain the oxide structure during many cycles. The presence of CB[6]VO seems to stabilize the VXG structure and offers alternative pathways for Li^+ diffusion. It does not bind these ions since the occulli are occupied by VO^{2+} ions, enhancing cyclability. Its specific charge remains as high as 88% of the maximum charge capacity after 40 chronopotentiometric cycles.

Keywords: Vanadium pentoxide, cucurbiturils, hemi-cucurbiturils, intercalate compounds.

Lista de Figuras

1.1	Representação de matrizes hospedeiras com diferentes estruturas dimensionais.	3
1.2	a) Fotomicrografia da estrutura fibrosa do gel de pentóxido de vanádio, b) estrutura das fitas do gel ¹⁷ .	4
1.3	Difração de raios-X do xerogel de pentóxido de vanádio ²¹ .	5
1.4	Formação de diferentes compostos de vanadato, em solução aquosa, em função da variação de sua concentração e pH (<i>Apud</i> ¹⁷).	6
1.5	a) Representação estrutural da reação 1.1, com VO(OH) ₃ (tetraédrico) transformando-se em VO(OH) ₃ (OH ₂) ₂ (octaédrico); b) fitas de V ₂ O ₅ formadas pela oxidação de VO(OH) ₃ (OH ₂) ₂ e as fibras formadas pela oxidação das fitas ¹⁹ .	7
1.6	Abundância relativa (expressa em %V) de diferentes espécies em solução de ácido polivanádico em função da concentração de vanádio: a) espécies deca-vanadato, b) espécies poliméricas (fitas de V ₂ O ₅) e c) espécies associadas. ⁴⁰	9
1.7	Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ⁵¹ V durante polimerização do V ₂ O ₅ durante 11 dias ⁴² .	9

1.8	1) Resultado da função de Patterson aplicada aos dados de DRX na direção c (001); 2) Interpretação dos dados obtidos a partir da função de Patterson da subfigura 1; 3) Superposição da função experimental de Patterson no plano ab e os vetores interatômicos do V_2O_5 ortorrômbico (Os círculos cheios correspondem aos picos experimentais de Patterson, os círculos grandes vazios aos vetores entre vanádios e os pequenos entre oxigênios); 4) Interpretação dos dados obtidos a partir da função de Patterson da subfigura 3 ^{14,15}	11
1.9	1) Função de Patterson obtida por Oka com os dados de DRX do VXG; 2) Interpretação das distâncias entre os átomos de vanádio, oxigênio e as moléculas de água, à esquerda.	12
1.10	Modelo estrutural do xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ proposto por (a) Livage <i>et. al.</i> ¹⁵ , e (b) Oka <i>et. al.</i> ^{44,45}	13
1.11	Condutividade eletrônica do VXG em função da temperatura ¹⁸	15
1.12	Representação de descarga de uma bateria secundária de íon lítio (Adaptado de ⁵⁰).	16
1.13	Esquema de síntese e estruturas das cucurbit[5, 6 e 7]urilas (vistas de cima) ⁵⁶ . .	18
1.14	Estrutura da hemicucurbit[6]urila ⁵⁸	19
1.15	Estrutura do oxovanádio(IV)-CB[6] (C = preto; H = cinza; N = azul; O = vermelho; V = verde).	20
3.1	Gel de V_2O_5 após 7 dias de envelhecimento.	25
3.2	Espectros de absorção do complexo formado pelo vanádio presente em NH_4VO_3 com H_2O_2 em meio ácido.	28
3.3	Curva analítica da concentração do vanádio pela absorvância, para determinação da massa de vanádio nos filmes.	28
4.1	a)CB[6]/HVO ₃ nas concentrações de 1, 5, 7 e 10%; b) HCB[6]/HVO ₃ ; c) CB[7]/HVO ₃ . Misturas com a solução recém saída da coluna de troca iônica. .	30

4.2	a) CB[6]/V ₂ O ₅ nas concentrações de 1, 5, 7 e 10%; b) HCB[6]/ V ₂ O ₅ ; c) gel utilizado na formação de híbridos, com 30 dias de envelhecimento.	30
4.3	(a) HVO ₃ logo após a coluna de troca iônica, (b) após 2h, (c) após 7h, (d) após 24h, (e) intercalado com HCB[6], (f) formação do xerogel sobre eletrodos de vidro (FTO).	31
4.4	Difratogramas do VXG puro e intercalado com CB[6] (1, 5, 7 e 10%).	32
4.5	Desconvolução do pico 001 para o intercalado com CB[6] 10%.	33
4.6	Relações entre a concentração da CB[6], distância interlamelar e intensidade do pico 001 - pico 001, referente ao pico da direita da desconvolução, e 001* ao da esquerda.	33
4.7	Difratogramas do VXG puro e intercalado com HCB[6] (1, 5, 7 e 10%).	34
4.8	Relações entre a concentração da HCB[6], distância interlamelar e intensidade do pico 001 - pico 001, referente ao desdobramento da direita da desconvolução, e 001* ao da esquerda.	35
4.9	Difratogramas do VXG puro e intercalado com CB[6]VO 1%.	35
4.10	Fotomicrografias da borda de filmes de a)VXG, e intercalado com CB[6] b)1%, c) 5%, d) 7%, e) 10%.	37
4.11	Fotomicrografias da superfície de filmes de a)VXG, e intercalado com CB[6] b)1%, c) 5%, d) 7%, e) 10%.	38
4.12	Fotomicrografias da borda de filmes de VXG intercalado com HCB[6] a)1%, b) 5%, c) 7%, d) 10%.	39
4.13	Fotomicrografias da superfície de filmes de VXG ntercalado com HCB[6] a)1%, b) 5%, c) 7%, d) 10%.	39
4.14	Curvas termogravimétricas do VXG e seus intercalados com CB[6].	40
4.15	Curvas termogravimétricas da CB[6] (acima) e HCB[6] (abaixo).	41
4.16	Curvas termogravimétricas do VXG e seus intercalados com HCB[6].	43
4.17	Curvas termogravimétricas do VXG e seus intercalados com CB[6]1% e CB[6]VO1%.	45

4.18	Espectros de FTIR do VXG, CB[6] e compostos intercalados.	46
4.19	Espectros de FTIR do VXG, HCB[6] e seus intercalados.	47
4.20	Espectros de FTIR do VXG, CB[6]VO e VXG.CB[6]VO.	48
4.21	Morfologia do filme de a) VXG, b) VXG.CB[6]1%, c) VXG.HCB[6]1% e d) VXG.CB[6]VO1%.	49
5.1	Espectros de absorção do V_2O_5 (em H_2O_2 3mM, e H_2SO_4 0,2 M) contido nos filmes submetidos aos ensaios eletroquímicos.	52
5.2	Voltamogramas cíclicos do VXG - 2°, 10°, 20°, 30° e 40° ciclos a 20 mV/s, ref. Ag/AgNO ₃ , eletrólito LiClO ₄ em MeCN.	53
5.3	Possíveis sítios de inserção do íon lítio na estrutura do V_2O_5 lamelar ⁸³	54
5.4	Voltamogramas cíclicos do VXG.CB[6]1% (acima), VXG.HCB[6]1% (meio) e VXG.CB[6]VO1% (abaixo) - 2°, 10°, 20° e 40° ciclos a 20 mV/s).	56
5.5	Quantidade de carga (mC) obtida pela integração da corrente anódica dos vol- tamogramas das figuras 5.2 e 5.4, em função do número de ciclos.	57
5.6	Voltamogramas cíclicos dos intercalados de CB[6], 5% (acima), 7% (meio) e 10% (abaixo) - 2°, 10°, 20° e 40° ciclos a 20 mV/s).	58
5.7	Voltamogramas cíclicos dos intercalados de HCB[6], 5% (acima), 7% (meio) e 10% (abaixo) - 2°, 10°, 20° e 40° ciclos a 20 mV/s).	58
5.8	Cronopotenciometria do VXG.	60
5.9	Quantidade de íon Li^+ , intercalado nas matrizes durante varredura cronopoten- ciométrica (2° ciclo) em diferentes densidades de corrente catódica, por mol de VXG nos compostos.	61
5.10	Relações entre a quantidade de íons lítio intercalados por mol de VXG, densi- dade de corrente catódica e a capacidade específica de carga para o VXG puro e seus intercalados com 1% de CB[6], HCB[6] e CB[6]VO.	62

5.11	Diferença relativa, em relação a carga do 1º ciclo, da quantidade de carga armazenada por filme durante 40 ciclos.	63
5.12	Medida de GITT, ou cronopotenciometria, com 5 ciclos sequenciais de dois tempos distintas: um pulso de 100s (tempo transiente) à 0,02 mA seguido de 10.000s em circuito aberto (acima), e tratamento dos dados para obtenção dos valores da equação 5.1 (abaixo).	64
5.13	Fotomicrografias das bordas dos filmes de a) VXG, e seus intercalados em 1% de b)CB[6], c) HCB[6] e d) CB[6]VO.	65
5.14	Relação entre a Difusão do íon lítio e quantidade de carga, intercalada (cálculo teórico pelo pulso de corrente) ao longo dos cinco ciclos na medida de GITT. . .	66
5.15	Espectros de impedância eletroquímica de 10KHz a 0,1Hz ($V = 0,1 \text{ mV}$), dos filmes de VXG, VXG.CB[6]1%, VXG.HCB[6]1% e VXG.CB[6]VO1%. . . .	67
5.16	Circuito elétrico equivalente.	68
7.1	1ª etapa da síntese de CB[n].	77
7.2	2ª etapa da síntese de CB[n].	78
7.3	3ª etapa da síntese de CB[n].	79

Lista de Tabelas

1.1	Constante de formação de CB[6] com diferentes metais alcalinos e alcalinoterrosos ⁵⁹ , e de HCB[6] com diferentes ânions ⁵⁷ (unidade de $K = \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). . .	19
3.1	Procedência e pureza dos reagentes e solventes utilizados.	24
3.2	As diferentes amostras selecionadas para os testes de intercalação propostas entre V_2O_5 e as cucurbiturilas, organizadas por tempo de envelhecimento da solução após a coluna de troca iônica, e diferentes concentrações dos macrociclos (todas elas foram submetidas a dois métodos de agitação)	26
3.3	Dados da curva analítica para determinação da massa de vanádio nos filmes. . .	28
4.1	Perdas de massa do VXG e de seus intercalados com CB[6] em diferentes faixas de temperatura.	42
4.2	Composição nominal e real após análise das curvas de TGA.	43
4.3	Perdas de massa dos intercalados à base de HCB[6] nas diferentes faixas de temperatura.	44
4.4	Composição nominal e real após análise das curvas de TG.	45
4.5	Valores de rugosidade por área (a) e maiores picos (z), dos filmes de VXG e intercalados com 1% dos cavitandos, produzidos por dip-coating em FTOs. . .	50
5.1	Conversão da absorção em 460 nm em massa de V_2O_5 contida nos filmes utilizados nos ensaios eletroquímicos.	52

5.2	Elementos dos circuitos equivalentes para os compósitos, VXG puro e intercalado nas concentrações de 1%.	68
-----	--	----

Lista de Abreviaturas*

Abs - Absorvância

AFM - Abreviação em inglês para *Atomic Force Microscopy*.

CB[6] - Cucurbit[6]urila

CB[6]VO - Oxovanadio(IV)cucurbit[6]urila

CB[7] - Cucurbit[7]urila

EIS - Abreviação em inglês para *Electrochemical Impedance Spectroscopy*.

FTIR - Abreviação em inglês para *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

FTO - Abreviação em inglês para *Fluorine doped Tin Oxide*.

GITT - Abreviação em inglês para *Galvanostatic Intermittent Titration Technique*.

HCB[6] - Hemicucurbit[6]urila

HDL - Hidróxidos duplos lamelares

RMN - Ressonância magnética nuclear

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

TGA - Abreviação em inglês para *Thermogravimetric Analysis*.

UV-Vis - Espectroscopia no ultravioleta e visível

VXG - Xerogel de pentóxido de vanádio

VXG.CB[6](x)% - Xerogel de pentóxido de vanádio com x%, em mols, de cucurbit[6]urila intercaladas em sua matriz

VXG.HCB[6](x)% - Xerogel de pentóxido de vanádio com x%, em mols, de hemicucurbit[6]urila intercaladas em sua matriz

VXG.CB[6]VO1% - Xerogel de pentóxido de vanádio com 1%, em mols, de CB[6]VO intercaladas em sua matriz

* Algumas abreviaturas foram mantidas em inglês por ser a língua internacional.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Química dos materiais	1
1.2	Pentóxido de Vanádio	3
1.2.1	Principais aspectos da síntese de $V_2O_5 \cdot nH_2O$	5
1.2.2	A estrutura do $V_2O_5 \cdot nH_2O$	11
1.2.3	Propriedades e aplicações do VXG	14
1.3	Cucurbiturilas	17
2	Justificativa e objetivos	21
2.1	Justificativa	21
2.2	Objetivos	22
3	Descrição Experimental	24
3.1	Síntese	24
3.1.1	Pentóxido de Vanádio - V_2O_5	25
3.1.2	CB[6], CB[7], CB[6]VO e HCB[6]	25
3.1.3	Intercalação da CB[6], CB[7], CB[6]VO e HCB[6]	26
3.1.4	Análises	27
4	Caracterização	29
4.1	Critérios de seleção das amostras	29

4.2	Estrutura dos compósitos	32
4.3	Fórmula bruta dos compósitos	40
4.4	Espectroscopia vibracional no infravermelho	46
4.5	Morfologia e rugosidade	49
5	Propriedades Eletroquímicas	51
5.1	Comportamento redox na presença do íon Li^+	53
5.2	Capacidade específica de carga e reversibilidade	60
5.2.1	Coefficiente de difusão	64
5.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica	67
6	Considerações finais e perspectivas	69
	Referências Bibliográficas	72
7	Anexos	77
8	Súmula Curricular	80

Capítulo 1

Introdução

1.1 Química dos materiais

O uso de materiais na vida cotidiana é tão corriqueiro que passa despercebido, mas tem grande importância desde os primórdios da nossa história. Antes mesmo da invenção da escrita pelos sumérios tivemos longos períodos delimitados pelo uso de materiais, com a exploração rústica de rochas e metais. No entanto, depois de milhares de anos da investigação e intervenção do homem na natureza, foi somente no recente século XX que um conjunto de conhecimentos e metodologias mudou consideravelmente os caminhos destas investigações: as ideias sobre ligação química tem aproximadamente 100 anos; a compreensão da geometria de uma molécula é ainda mais recente, só nos últimos 50 anos foi possível agregar estruturas 3D, em nível molecular, as ideias de síntese e mecanismos de reação; modelos computacionais surgiram nos últimos 30-40 anos, tanto para sínteses conhecidas quanto para as hipotéticas.

A pesquisa em materiais envolve diversas áreas do conhecimento como química, engenharias, física, biologia, metalurgia, etc. Esta diversidade é justificada pela abrangência de sua definição: a ciência que explora as propriedades de substâncias (mecânicas, elétricas, magnéticas, óticas, etc) sólidas, em diferentes condições, em favor de sua funcionalidade. Muitas

vezes são divididos em grupos, delimitados pela estrutura e/ou composição: como os metais e ligas metálicas; materiais inorgânicos como cerâmicas e cimentos, compósitos e semicondutores; substâncias orgânicas e polímeros sintéticos, além de estruturas biológicas. Estas divisões variam na literatura e nas diferentes áreas citadas^{1,2}.

A química supramolecular, ou a química dos arranjos moleculares, que segundo Lehn³, trata-se da combinação ou automontagem molecular a partir das ligações intermoleculares (atrações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ou forças de Van der Waals, ou ainda interações doador-aceptor (ácido-base de Lewis)), abriu caminho para a obtenção de materiais diferenciados, sistemas que preservam suas unidades precursoras mas apresentam propriedades intrínsecas ao conjunto, proveniente da sinergia dos seus elementos. Isto possibilitou infinitas combinações moleculares na produção de filmes, membranas, micelas, cápsulas, etc⁴.

Os compostos de intercalação ou inclusão, ou ainda "host-guest"(hospedeiro-hóspede) são termos comumente usados em sistemas supramoleculares. Neste tipo de material há uma matriz (hospedeiro) que possui espaços disponíveis para acolher moléculas ou íons menores (hóspede) - ou substituir outras moléculas que já ocupam estes espaços, que se mantêm juntas por interações não-covalentes⁴. Estas matrizes hospedeiras podem ser classificadas em sistemas monodimensional, como o NbSe_3 ⁵; bidimensional, também chamados de lamelas, como nos hidróxidos duplos lamelares⁶ e alguns óxidos de metais de transição⁷); e tridimensional, como as zeólitas⁸) (figura 1.1). As espécies hospedeiras monodimensionais possuem elevada flexibilidade mas podem apresentar desordem em quase toda a estrutura. As espécies bidimensionais, lamelares, com uma região vazia entre planos, permite inserção e troca de espécies de diversos formatos, uma vez que este espaço entre as lamelas pode ser expandido. E as estruturas tridimensionais apresentam restrições às espécies convidadas, devido às dimensões dos canais⁹.

Um destes óxidos lamelares, o pentóxido de vanádio, na forma de xerogel (VXG - gel seco à temperatura ambiente), tem sido um dos mais pesquisados. Há vários trabalhos na literatura

Figura 1.1: Representação de matrizes hospedeiras com diferentes estruturas dimensionais.

sobre diferentes rotas sintéticas em busca de modificações estruturais ou sobre a intercalação de diferentes moléculas no VXG, como no trabalho de Demets¹⁰ na produção do compósito ternário de polipirrol/betonita/VXG produzidos por reação redox durante a intercalação, e o trabalho de Barbosa¹¹ na produção do compósito de VXG e dióxido de silício por automontagem, ou no trabalho de Silva¹² na produção do nanocompósito de VXG intercalado com brometo de N-cetil-N,N,N-trimetil-amônio (CTA^+Br^-), além de diversos outros trabalhos realizados por Livage e seus diversos colaboradores^{7,13-21}, bem como os de Anaissi e seu grupo²²⁻²⁵, Huguenin e seu grupo²⁶⁻³³, além do nosso grupo^{10,34}, etc.

1.2 Pentóxido de Vanádio

O pentóxido de vanádio existe em diversas formas: como suspensão coloidal (gel de coloração vermelho intenso); com o sólido mesomorfo a partir da perda da água pelo gel a temperatura ambiente (xerogel); com o sólido cristalino (pó laranja), ao aquecer o sólido amorfo acima de 600°.

O gel é uma suspensão coloidal de fibras (figura 1.2) de pentóxido de vanádio cuja formação será descrita adiante. As fibras são cadeias de VO-V-O-V, emaranhadas com aproximadamente 5000Å de extensão, 100Å de largura e 10Å de altura, formadas pela ligação de fitas menores de aproximadamente 27Å de largura ligadas lado a lado. Existem moléculas de água entre as fibras, o que mantém o colóide. Quando este gel é depositado em um substrato e a água

Figura 1.2: a) Fotomicrografia da estrutura fibrosa do gel de pentóxido de vanádio, b) estrutura das fitas do gel¹⁷.

evapora a temperatura ambiente, estas fitas orientam-se espontaneamente em uma direção, criando um espaçamento regular entre si. Esta organização é evidente na difração de raios-X (DRX) (figura 1.3), que demonstra os picos 00l típicos de uma estrutura turbostrática das lamelas do óxido ao longo da normal ao plano do substrato. O xerogel obtido nestas condições geralmente apresenta 1.6 H₂O para cada V₂O₅.^{14,17,19,21}

O gel de pentóxido de vanádio foi sintetizado pela primeira vez em 1885 por Ditte ao aquecer vanadato de amônio em cadinho de platina e misturar o resíduo com ácido nítrico, acrescentando água ao produto final para produzir uma solução de coloração vermelha intensa, que após alguns dias se transformou em gel. Outras rotas sintéticas surgiram ao longo do século passado como termo-hidrólise e condensação de VOCl₃, ou de alcoóxidos de vanádio, ou ainda a partir do próprio V₂O₅ cristalino misturando com peróxido de hidrogênio^{17,35}. O VXG pode ser facilmente obtido evaporando a água do gel à temperatura ambiente.

Figura 1.3: Difração de raios-X do xerogel de pentóxido de vanádio²¹.

Desde a primeira síntese até os dias atuais, este óxido metálico foi investigado intensamente, particularmente em aplicações como eletrodos^{33,36}, sensores^{37,38} e catalisadores devido suas características de semicondução, eletrocromismo e potencial redox³⁵, e ainda, devido à baixa eletronegatividade do metal e seu número de coordenação variável⁷.

1.2.1 Principais aspectos da síntese de $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

O processo sol-gel tem sido largamente utilizado na síntese de óxidos de metais de transição devido algumas vantagens que oferece: baixa temperatura durante a reação; homogeneidade em sistemas com vários componentes; propriedades reológicas que permitem a formação de fibras, e a possibilidade de formar filmes e compósitos através de técnicas como spin-coating ou dip-coating⁷. Para Livage¹⁷, as sínteses mais confiáveis do gel de pentóxido de vanádio são as que usam os processos de hidrólise e condensação de precursores à base de vanadato ou alcóxidos de vanádio. Além disso, o uso de uma resina de troca iônica e de um sal de vanadato dispensa a lavagem do produto, devido à purificação simultânea provocada pela coluna^{7,39}.

Figura 1.4: Formação de diferentes compostos de vanadato, em solução aquosa, em função da variação de sua concentração e pH (Apud ¹⁷).

Por este método, um sal de vanádio (NH₄VO₃, NaVO₃, etc.) se transforma, por troca iônica, em ácido metavanádico (HVO₃), com mudança de coloração em poucas horas passando do amarelo ao vermelho escuro. A hidrólise e a condensação deste ácido são duas etapas importantes na produção do óxido. As reações que ocorrem neste período dependem da concentração e do pH, uma vez que diferentes espécies de íons de vanádio são formadas com a variação destes parâmetros (figura 1.4). Equilíbrios rápidos de associação/dissociação são observados durante a produção do V₂O₅, onde o controle das concentrações dos íons de vanádio é essencial para que o processo a seguir aconteça:

Para o caso específico de um sal de vanadila transformando-se em ácido, temos a presença da espécie [VO(OH)₃]^o. O vanádio presente neste precursor, monomérico de estrutura tetraédrica,

tem alto caráter eletrofílico e sofrerá a adição de água, que aparece como nucleófilo, possibilitando uma mudança no número de coordenação do vanádio, de 4 para 6, e desencadeando uma etapa de hidrólise, demonstrada na reação 1.1 e na figura 1.5a. O complexo octaédrico formado apresenta uma ligação longa V-OH em oposição a ligação curta V=O ao longo do eixo z (produto da reação 1.1, representado estruturalmente na figura 1.5a).

Figura 1.5: a) Representação estrutural da reação 1.1, com $\text{VO}(\text{OH})_3$ (tetraédrico) transformando-se em $\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2$ (octaédrico); b) fitas de V_2O_5 formadas pela olação de $\text{VO}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2$ e as fibras formadas pela oxolação das fitas¹⁹.

Uma reação paralela, a reação 1.2, ocorre com a formação do ácido decavanádico ($\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$) a partir da adição nucleofílica das espécies neutras entre si, que geram poliânions a partir da reação 1.3. Parte destes poliânions (também são observados na mistura reacional final) sofrem dissociação em baixos valores de pH (reação 1.4), formando os mesmos precursores neutros

da reação 1.1²⁰.

O complexo octaédrico formado nas reações 1.1 e 1.4, possui um bom grupo de saída (H_2O) e um bom nucleófilo ($-\text{OH}$), neste caso a olação (adição nucleofílica de um grupo $-\text{OH}$ em um cátion metálico hidratado, formando ponte do tipo $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$ via SN_1) ocorre primeiro na formação de fitas, seguida do processo de oxolação (condensação de dois grupos $-\text{OH}$ formando uma molécula de água, e gerando uma ponte $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ via SN_2) que condensa duas fitas entre si transformando as pontes instáveis de $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$ em pontes estáveis de $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ (figura 1.5b). A condensação contínua destas fitas leva a formação de um material fibroso constituinte do gel.

Lemerle et. al.⁴¹ foi um dos primeiros a observar a presença de duas espécies diferentes, durante o processo de polimerização: uma com alta massa molar facilmente separada por centrífuga, que seria o pentóxido de vanádio polimérico, e outra de baixa massa molar, o ácido decavanádico. Gharbi et. al.⁴⁰ mapeou quantitativamente a abundância relativa destas espécies em soluções de vanádio identificando o ácido decavanádico, a espécie polimérica e espécies associadas (figura 1.6).

Por fim, estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) (figura 1.7) do ^{51}V ^{42,43} reforçam

Figura 1.6: Abundância relativa (expressa em %V) de diferentes espécies em solução de ácido polivanádico em função da concentração de vanádio: a) espécies decavanadato, b) espécies poliméricas (fitas de V_2O_5) e c) espécies associadas.⁴⁰

Figura 1.7: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{51}V durante polimerização do V_2O_5 durante 11 dias.⁴²

a presença do íon decavanadato durante o processo de polimerização, e após formação do polímero, bem como a sua dissociação, que forma as espécies neutras octaédricas que sofrem a olação e oxolação para formação das fibras poliméricas do pentóxido de vanádio, ao longo de 11 dias.

1.2.2 A estrutura do $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Livage e seu grupo¹³ se destacaram ao observarem a estrutura lamelar via difração de raios-X (DRX) e a demonstrarem a relação entre a distância interlamelar do VXG e a quantidade de água presente entre estas lamelas: 11,55 Å com a presença de 1,6 moléculas de água para cada V_2O_5 , e 8,75 Å para 0,5 moléculas de água. Logo precebe-se a importância e influência da água na estrutura do material.

Figura 1.8: 1) Resultado da função de Patterson aplicada aos dados de DRX na direção c (001); 2) Interpretação dos dados obtidos a partir da função de Patterson da subfigura 1; 3) Superposição da função experimental de Patterson no plano ab e os vetores interatômicos do V_2O_5 ortorrômbico (Os círculos cheios correspondem aos picos experimentais de Patterson, os círculos grandes vazios aos vetores entre vanádios e os pequenos entre oxigênios); 4) Interpretação dos dados obtidos a partir da função de Patterson da subfigura 3^{14,15}.

Dois modelos para a estrutura do VXG têm sido propostos e discutidos na literatura. O primeiro deles, por Livage e seu grupo (estudos anteriores são raros mas existem os trabalhos de Takyama e Bachman, citados na referência¹³), considera que é composto por lamelas formadas de fitas de V_2O_5 , alternadas e separadas de 8 a 14 Å, dependendo do seu grau de hidratação como já mencionamos.

Este modelo foi obtido pelos seus autores em duas etapas: observaram o empilhamento

das lamelas na direção 00l, ou no eixo c, a partir dos dados de difração de raios-X. Usando a intensidade dos picos de Bragg, e a função de Patterson (mapa de distância interatômicas) (figura 1.8.1), Livage e seu grupo¹⁵, gerou um mapa de Patterson em 1-D para demonstrar as distâncias interatômicas na direção em que as fitas se sobrepõem (00l) e sugeriram que as fitas de pentóxido de vanádio, de 27Å, não estariam interligadas em um mesmo plano, mas adjacentes com uma distância de 2,8Å na direção c de sobreposição das lamelas (figura 1.8.1 e 1.8.2). Testando diversos solventes Livage¹⁴ também observou que estes geravam diferentes distâncias entre as lamelas, mas a estrutura atômica na direção hk0, ou plano ab, não sofria modificações, constatando que as moléculas do solvente ocupavam apenas os espaços ao longo da direção 00l. Com os dados dos halos experimentais de difração, obteve um mapa de densidade eletrônica em 2-D (figura 1.8.3), do qual propuseram a organização estrutural dos átomos de vanádio e oxigênio presentes nas fitas de V_2O_5 ao longo do plano ab (figura 1.8.4) consistindo em blocos ortorrômnicos ligados entre si, com 5 grupos de V_2O_5 por bloco, associando estes blocos ao precursor decavanadato, apresentado na seção anterior.

Figura 1.9: 1) Função de Patterson obtida por Oka com os dados de DRX do VXG; 2) Interpretação das distâncias entre os átomos de vanádio, oxigênio e as moléculas de água, à esquerda.

Porém, repetindo uma única etapa do trabalho de Livage ao aplicar o método de Patterson nos resultados de DRX, em relação a organização estrutural na direção c (001), Oka⁴⁴ concluiu que as placas estariam sobrepostas duas a duas (figura 1.9.1 e 1.9.2), sendo o óxido composto por lamelas duplas, com espaçamento de $2,8\text{\AA}$ entre elas, e portanto esta distância presente nos mapas de Patterson não se tratava da rugosidade proposta por Livage, gerando assim um segundo modelo. Ambos são usados pois contemplam o espaço entre as lamelas como podemos visualizar na figura 1.10 a seguir.

Figura 1.10: Modelo estrutural do xerogel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ proposto por (a) Livage *et. al.*¹⁵, e (b) Oka *et. al.*^{44,45}.

1.2.3 Propriedades e aplicações do VXG

Durante as várias décadas de pesquisas com o pentóxido de vanádio algumas propriedades importantes foram descobertas, cruciais para as aplicações deste material em eletrodos, sensores, dispositivos eletrônicos, etc. Na década de 70, patentes foram depositadas na França por Guestaux, fazendo referência às suas aplicações como semicondutor e revestimento antiestático na indústria fotográfica (Apud¹⁷). Em 1980, Bullot e seu grupo⁴⁶ mediu alta condutividade (relativamente entre óxidos de metais de transição) em filmes de V_2O_5 , $\sigma \approx 1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Atualmente sabe-se que o VXG é um condutor misto (condução elétrica e iônica)²¹, e que a condutividade elétrica depende da hidratação ($10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para 0,5 mol de H_2O por mol de V_2O_5 e $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para 1,8 mol de H_2O por mol de V_2O_5) e da quantidade de íons V^{4+} presentes na matriz ($\sigma \approx 4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para 1% de V^{4+} e $\sigma \approx 2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para 10% de V^{4+})²¹.

Sua condução elétrica se dá através do salto de elétrons (electron-hopping) do sítio de menor valência para o de maior valência⁷ e é dependente da distância entre estes centros. Tal fenômeno é explicado em sistemas de metais de valência mista pelo modelo da formação de polarons^{18,46-49}: um forte acoplamento elétron-fônon dá origem ao chamado polaron pequeno, ou o confinamento do elétron. Trata-se de um poço de potencial, gerado pelo afastamento dos oxigênios dos centros de menor valência, devido à forte interação da rede polar do óxido com os elétrons desemparelhados. Para a maioria dos metais de transição este polaron tem uma energia de ligação $W_p = 0,5 \text{ eV}$. A transferência eletrônica ocorre quando os sítios tiverem a mesma energia potencial. Matematicamente Austin and Mott⁴⁷ expressam este tipo de condutividade elétrica da seguinte forma:

$$\sigma = v(e^2/RkT)C(1-C)\exp(2\alpha R)\exp(-W/kT) \quad (1.5)$$

onde ν é a frequência do fônon; R é a distância entre os centros metálicos; C é a concentração de íons com valência baixa ($V^{4+} / V^{4+} + V^{5+}$); $\exp(2\alpha R)$ corresponde a um termo de tunelamento; e W é a energia térmica de ativação. Nota-se a dependência da temperatura nesta relação, o que pode ser observado experimentalmente no trabalho de Livage¹⁸ na figura 1.11, que mostra a variação da condutividade em função da temperatura.

Figura 1.11: Condutividade eletrônica do VXG em função da temperatura¹⁸.

A anisotropia deste material fica evidente quando comparados os valores de condutividade na direção c (normal ao alinhamento ou empilhamento das lamelas), $\sigma \approx 1,3 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e na direção b (paralelo as lamelas), $\sigma \approx 0,44 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (temperatura ambiente e $C = 0,097$)⁴⁸.

A condutividade da matriz do VXG deu origem a vários trabalhos devido à possibilidade da aplicação deste material em dispositivos eletrônicos, como cátodos de bateria de íons lítio. Além disso, sua estrutura lamelar permite a reação (1.6) de inserção de íons, necessária nestes dispositivos.

Figura 1.12: Representação de descarga de uma bateria secundária de íon lítio (Adaptado de [50](#)).

Nesta reação os íons Li^+ presentes na solução eletrolítica são necessários para manter a neutralidade do sistema, inseridos nas lamelas do VXG quando este recebe elétrons durante a descarga da bateria, e saindo durante o processo de recarga. A ligação oxigênio/metal é mantida devido à sua alta energia, assim como a estrutura lamelar. No entanto, ao longo de vários ciclos de carga/descarga a estrutura sofre modificações irreversíveis e a eficiência diminui com o aprisionamento dos íons dentro da matriz. Por isso inúmeros trabalhos buscam modificações estruturais, ou intercalações de outras moléculas nos espaços interlamelares, que facilitem o trânsito de íons Li^+ e mantenham sua estrutura, evitando o aprisionamento do íon na matriz do VXG.

As propriedades eletrocromicas dos óxidos de metais de transição também foram exaustivamente estudadas desde a década de 1950. Cromismo é uma mudança de coloração da

substância, causada por algum tipo de estímulo, e na maioria dos casos está relacionado com a configuração eletrônica da substância. Eletrocromismo é uma mudança reversível de dois estados de oxidação de uma espécie química, com espectros de absorção ou reflexão distintos, causada por uma corrente elétrica ou diferença de potencial⁵¹. O VXG apresenta estas transições de intervalência com a formação de pares redox (V^4 / V^5), sua absorção aumenta na região do visível e infravermelho próximo devido a redução do metal, com consequente mudança de coloração. Materiais à base de WO_3 e MoO_3 já foram empregados em dispositivos eletrocromicos, espelhos retrovisores e janelas inteligentes.^{9,17,52}

1.3 Cucurbiturilas

As cucurbit[n]urilas (CB[n], $n = 5, 6, 7, 8$ e 10) são moléculas de estrutura cíclica toroidal compostas por n unidades de glicolurila interligadas por grupos $-CH_2-$ nos nitrogênios do grupo amina. Foram sintetizadas pela primeira vez em 1905 por Behrend e colaboradores mediante condensação de uréia e glioxal. No entanto sua estrutura só foi elucidada corretamente por Mock e seu grupo⁵³, 80 anos depois. Atualmente, a síntese e a separação das CB[n]s, com n variando de 5 unidades de glicolurila até 10 unidades, é bem descrita na literatura⁵⁴.

A molécula mais abundante desta família é a cucurbit[6]urila (CB[6], figura 1.13). Possui 6,8 Å de diâmetro externo e 9,1 Å de altura e é uma molécula rígida, de estrutura simétrica com cavidade central hidrofóbica com 6 carbonilas orientadas para fora de cada lado da estrutura, que geram um caráter de base de Lewis. Possui baixa solubilidade (contornado com o uso de meios salinos ou ácidos, pois formam complexos de ácidos duros) e inércia química, além de ser termicamente estável com temperatura de decomposição superior a 300°C. A elevada densidade eletrônica em seus opérculos justifica a afinidade por cátions. Os cucurbitandos, outra designação para estes compostos, são capazes de formar compostos de inclusão, complexos e adutos com uma enorme variedade de espécies químicas^{53,55}.

A síntese de CB[n] gera diversos homólogos e esta mistura é separada por diferenças de solubilidade em soluções de água/acetona/metanol. Quanto maior o número de unidades glicolúricas maior o tamanho da cavidade e dos opérculos. A figura 1.13 a seguir demonstra as dimensões e a solubilidade para a CB[5], CB[6] e CB[7].

Figura 1.13: Esquema de síntese e estruturas das cucurbit[5, 6 e 7]urilas (vistas de cima)⁵⁶.

Um composto similar, a hemicucurbit[6]urila, (HCB[6]), que corresponde à metade da estrutura da CB[6], possui propriedades similares, exceto pela afinidade de seus opérculos (diferentemente da CB[6], que complexa com cátions, a HCB[6] interage com ânions)^{57,58}.

Alguns processos de automontagem são possíveis devido à simetria D_{nh} das CBs, que facilita a sua organização em retículos mono, bi e tridimensionais. Adutos poliméricos podem ser formados a partir das ligações de hidrogênio de aquo-complexos de metais de transição com as cucurbiturilas ou ainda com a complexação de metais com as carbonilas glicolúricas. A simetria das moléculas ponte ou dos hospédes e os ambientes de coordenação dos ácidos de Lewis são os reguladores na formação destes adutos e complexos⁵³. Buschmann e cola-

Figura 1.14: Estrutura da hemicucurbit[6]urila⁵⁸.

Tabela 1.1: Constante de formação de CB[6] com diferentes metais alcalinos e alcalinoterrosos⁵⁹, e de HCB[6] com diferentes ânions⁵⁷ (unidade de $K = \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Complexação com CB[6]		Complexação com HCB[6]	
Cátions	Log de K	Ânions	Log de K
Li^+	2,38	NaSCN	2,21
Na^+	3,23	KSCN	2,17
K^+	2,79	NH_4SCN	2,15
Rb^+	2,68	NaJ	2,02
Cs^+	-	KJ	1,96
Ca^{2+}	2,8	RbJ	2,00
Sr^{2+}	3,18	CsJ	2,00
Ba^{2+}	2,83	-	-

boradores testaram a complexação de cátions e ânions na CB[6] e HCB[6] observando que a CB[6] complexa com metais alcalinos e alcalinoterrosos através de titulação calorimétrica em solução de ácido fórmico 60%, necessária para otimização da solubilidade do macrociclo⁵⁹, em contraste a HCB[6] forma complexos estáveis com ânions⁵⁷. A tabela 1.1 traz estes dados.

Nosso grupo tem demonstrado diversas aplicações as cucurbiturilas como a utilização de CB[7] na produção de nanodiscos de iodeto de chumbo⁶⁰ e nanoesferas de óxidos de zinco⁶¹; o uso da CB[6] com PVC na produção de membranas semipermeáveis para eletrodos modificados⁵⁶; pioneiros na fabricação de compósitos de intercalação, na formação de estruturas de hidróxidos duplos lamelares (HDL), por exemplo, $\text{CB}[7]_{0.03}@\text{Zn}_{0.69}\text{A}_{10.31}(\text{OH})_2(\text{DS})_{0.313}$

2.3H₂O, pilarizadas com a intercalação da CB[6 e 7] no espaço interlamelar deste composto⁶²; na produção de membranas para nanofiltração de macromoléculas⁶³, neste caso empregando também a HCB[6]; na produção de complexos como oxovanádio(IV)-CB[6]⁶⁴, este último pode ser visto na figura 1.15.

Figura 1.15: Estrutura do oxovanádio(IV)-CB[6] (C = preto; H = cinza; N = azul; O = vermelho; V = verde).

O oxovanádio(IV)-CB[6], [(CB[6])VO²⁺](SO₄²⁻) - (CB[6]VO), é um complexo que une as propriedades catalíticas do íon metálico com a propriedade seletiva da cavidade do macrociclo. O íon VO²⁺ está localizado nos oxigênios das carbonilas do opérculo em conformação de pirâmide quadrada ligeiramente distorcida (C_{2v}), e há ainda a presença do contra-íon SO₄²⁻. Medidas de voltametria cíclica demonstraram dois pares de ondas redox que foram atribuídas às transições V^{3+/4+} e V^{4+/5+}⁶⁴.

Capítulo 2

Justificativa e objetivos

2.1 Justificativa

O VXG, com potencial aplicação em cátodos de bateria de íons lítio, e outros dispositivos, oferece propriedades descritas nas seções anteriores que o habilitam para este fim. No entanto, é sabido que nas aplicações que dependem da reversibilidade da entrada e saída de íons na matriz deste óxido, sua estrutura sofre modificações irreversíveis, e sua capacidade de carga e ciclabilidade diminui ao longo do tempo. Recentemente, nosso grupo demonstrou que é possível intercalar CB[6] em HDL (Hidróxidos Duplos Lamelares) e que o macrociclo age como um pilar, mantendo seus portais paralelos às lamelas da matriz⁶². Isto abre portas quando pensamos em estabilizar estruturas lamelares como é o caso do VXG. Ruiz-Hitzky e o seu grupo investigaram as propriedades do VXG intercalado com éteres de coroa⁶⁵⁻⁶⁷, mas o uso de cucurbiturilas ainda não foi descrito para este sistema.

Por serem bases duras, espera-se que as CBs[6 e 7], assim como a HCB, de estrutura análoga, intercaladas nas matrizes lamelares do VXG, sejam capazes de se coordenar fracamente com íons Li^+ , mas em grande quantidade, e criar caminhos para os íons na estrutura, podendo em tese aumentar a eficiência de carga e descarga de eletrodos modificados, para aplicações em

baterias. No processo de carga e descarga destas baterias o movimento dos íons metálicos no eletrólito é constante e quanto maior a capacidade do cátodo em concentrar cátions ao seu redor, maior será a carga disponível. Além disso, elas possuem estruturas rígidas, podendo atuar como pilares da estrutura lamelar do VXG, mantendo o espaço livre para o percurso dos íons intercalados.

O uso do complexo de CB[6]VO foi acrescentado a este trabalho para que pudessemos observar a real influência do opérculo da CB nos processos estudados, uma vez que poderia ocorrer a complexação do íon lítio nos opérculos do macrociclo, modificando a reversibilidade química das reações. A presença do íon VO^{2+} impede a complexação de íons Li^+ na outra extremidade da CB por repulsão eletrostática.

2.2 Objetivos

Os objetivos gerais deste trabalho pautam-se na investigação de compósitos de VXG com diferentes macrociclos, seguido da análise de suas propriedades estruturais e eletroquímicas. Para tanto, os objetivos específicos foram traçados:

- Investigar meios de dissolução dos macrociclos no gel de pentóxido de vanádio que possibilitem a formação de intercalados, uma vez que estes macrociclos apresentam baixa solubilidade em água;
- Testar diferentes concentrações dos diferentes macrociclos suportados na matriz do gel;
- Caracterizar a estrutura dos materiais gerados, particularmente daqueles que apresentarem aspecto homogêneo, através das técnicas convencionais como difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM);
- Investigar as propriedades eletroquímicas destes materiais através de ensaios de volta-

metria cíclica, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica (ESI) afim de se avaliar o real efeito dos macrociclos nos processos de eletro-inserção de íons Li^+ ;

Capítulo 3

Descrição Experimental

3.1 Síntese

Os reagentes utilizados, seu grau de pureza e procedência estão listados a seguir.

Tabela 3.1: Procedência e pureza dos reagentes e solventes utilizados.

Reagentes e Solventes	Grau de pureza	Procedência
Acetona	99,5%	Chemis
Acetonitrila	99,5%	J.T.Baker
Ácido clorídrico	12M	Synth
Ácido sulfúrico	18M	Synth
Formaldeído	37%	Acros Organics
Cucurbit[6]urila	-	Produzido no laboratório
Cucurbit[7]urila	-	Produzido no laboratório
Glicolurila	99%	Acros Organics
Hemicucurbit[6]urila	-	Produzido no laboratório
Metavanadato de amônio	P.A.	Vetec
Nitrato de prata	P.A.	Aldrich
Perclorato de lítio	99%	Aldrich
Resina 50W-2x	-	Dow Chemicals

3.1.1 Pentóxido de Vanádio - V_2O_5

Existem várias rotas sintéticas para o pentóxido de vanádio, que usam o processo sol-gel^{4,7,22,68,69}, sendo uma das melhores aquela que usa resina de troca iônica, por possibilitar a retenção de possíveis impurezas presentes no precursor⁷. Para a síntese do V_2O_5 foi usado o NH_4VO_3 , metavanadato de amônio, em água a 0,1 M. Esta solução foi passada em uma coluna de troca iônica (50 mL de resina catiônica 50W-2x Dowex, previamente hidratada, lavada com HCl 1M e água para o controle do pH = 4) para a formação do ácido metavanádico, HVO_3 . A solução obtida, de coloração laranja, ficou avermelhada nas primeiras horas, e mais viscosa no primeiro dia, tornando-se um gel vermelho escuro após a primeira semana.

Figura 3.1: Gel de V_2O_5 após 7 dias de envelhecimento.

3.1.2 CB[6], CB[7], CB[6]VO e HCB[6]

A síntese da CB[6] e CB[7] foi realizada conforme descrito nas referências^{54,70} e o esquema pode ser visto no anexo 1.

Para a síntese da HCB[6] foram misturados sob agitação quantidades equimolares de etilenourea e formaldeído (37%), em ácido clorídrico 4M, à temperatura ambiente. Após 30 minutos houve a formação de um sólido branco que foi então filtrado e purificado, conforme referência⁵⁸.

A complexação da vanadila com a CB[6] para a produção da CB[6]VO foi feita colocando em refluxo CB[6] e VOSO_4 , em solução de H_2SO_4 concentrado por 6h, seguido da redução de volume da solução e uso de álcool para a precipitação de um sólido azul, que foi então filtrado e purificado, conforme procedimento descrito na referência⁶⁴.

3.1.3 Intercalação da CB[6], CB[7], CB[6]VO e HCB[6]

As tentativas de intercalação dos cavitandos no gel foram feitas misturando mecanicamente as duas substâncias, variando alguns parâmetros: diferentes concentrações dos macrociclos, de 1% a 10% (proporção molar em relação à concentração do vanádio no NH_4VO_3), limitados pela solubilidade de cada um no gel; diferentes formas de agitação, com shaker a 200 rpm por 24h ou agitador magnético por 24h com auxílio de sonificador por 30 min; e diferentes tempos de envelhecimento do gel, ainda com a predominância da espécie HVO_3 na solução 1h após saída da coluna de troca iônica, e após 30 dias com o gel já formado. A tabela 3.2 reúne

Tabela 3.2: As diferentes amostras selecionadas para os testes de intercalação propostas entre V_2O_5 e as cucurbiturilas, organizadas por tempo de envelhecimento da solução após a coluna de troca iônica, e diferentes concentrações dos macrociclos (todas elas foram submetidas a dois métodos de agitação)

HVO ₃ (1h) - 10 mL	Massa dos cavitandos (mg)	gel de V ₂ O ₅ (30 dias) - 10 mL
HVO ₃	0,0	V ₂ O ₅
HVO ₃ .CB[6]1%	9,96	V ₂ O ₅ .CB[6]1%
HVO ₃ .CB[6]5%	49,80	V ₂ O ₅ .CB[6]5%
HVO ₃ .CB[6]7%	69,72	V ₂ O ₅ .CB[6]7%
HVO ₃ .CB[6]10%	99,60	V ₂ O ₅ .CB[6]10%
HVO ₃ .CB[7]1%	11,51	V ₂ O ₅ .CB[7]1%
HVO ₃ .CB[7]5%	57,57	V ₂ O ₅ .CB[7]5%
HVO ₃ .CB[7]7%	80,60	V ₂ O ₅ .CB[7]7%
HVO ₃ .CB[7]10%	115,14	V ₂ O ₅ .CB[7]10%
HVO ₃ .HCB[6]1%	5,83	V ₂ O ₅ .HCB[6]1%
HVO ₃ .HCB[6]5%	29,14	V ₂ O ₅ .HCB[6]5%
HVO ₃ .HCB[6]7%	40,80	V ₂ O ₅ .HCB[6]7%
HVO ₃ .HCB[6]10%	58,27	V ₂ O ₅ .HCB[6]10%
HVO ₃ .CB[6]VO1%	11,59	V ₂ O ₅ .CB[6]VO1%

todas as tentativas de preparação dos intercalados, assim como os volumes utilizados do gel, as porcentagens em número de mols e a massa dos cavitandos.

3.1.4 Análises

Para as análises, parte das amostras foi depositada, por dip-coating, em placas de vidro condutor cobertas por uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, substrato condutor transparente, $R < 20\Omega$), seguido da evaporação da água formando o VXG à temperatura ambiente. Para verificar a formação de estruturas lamelares, foram realizadas medidas de DRX em difratômetro Siemens 5005, lâmpada de cobre com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, utilizando varredura de 2θ entre 2° e 70° , com velocidade de $0,05^\circ/\text{s}$. Foram realizados testes de TGA, para análise das quantidades de CBs, V_2O_5 e H_2O presentes nas misturas, em um aparelho TGA/DSC modelo SDT 2960. Espectros vibracionais foram realizados para investigar as interações entre as moléculas da mistura que modifiquem seus modos vibracionais, em espectrofotômetro ABB Bomem MB 100 com transformada de Fourier, em pastilhas de KBr. As fotomicrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio Zeiss EVO 50. Para as análises de rugosidade, utilizamos AFM em um aparelho Shimadzu SPM 9600, modo de varredura dinâmico.

Para os ensaios eletroquímicos, foi utilizado o Potenciostato $\mu\text{Autolab III}$, célula convencional com três eletrodos: eletrodo de trabalho, FTO com filme modificador de VXG; eletrodo de referência para meio orgânico, $\text{Ag}^+/\text{AgNO}_3$ 0,01M em MeCN; eletrodo auxiliar de platina com área de $0,8 \text{ cm}^2$, e LiClO_4 0,1M em MeCN como eletrólito de suporte. Os filmes foram produzidos por dip-coating e secos à temperatura ambiente.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos foram normalizados pela área dos filmes, 1 cm^2 , e os intercalados com 1% dos macrociclos pela massa de V_2O_5 , determinada por espectrofotometria da complexação do vanádio, dissolvido em H_2O_2 3 mM, em meio ácido (H_2SO_4 0,2M). A curva analítica foi feita com NH_4VO_3 e consta na figura 3.2 e 3.3 e tabela 3.3⁷¹⁻⁷³.

Figura 3.2: Espectros de absorção do complexo formado pelo vanádio presente em NH_4VO_3 com H_2O_2 em meio ácido.

Tabela 3.3: Dados da curva analítica para determinação da massa de vanádio nos filmes.

$[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ mM	Absorvância
0,1	0,026
0,2	0,050
0,3	0,074
0,4	0,097
0,5	0,120

Figura 3.3: Curva analítica da concentração do vanádio pela absorvância, para determinação da massa de vanádio nos filmes.

Capítulo 4

Caracterização

4.1 Critérios de seleção das amostras

Nas misturas com o gel já polimerizado e submetidos a agitação magnética e sonicação, ocorreu a homogeneização com CB[6] e HCB[6] nas concentrações de 1, 5, 7 e 10%, e com CB[6]VO, na concentração 1%. A figura 4.2a e 4.2b mostram as misturas homogêneas para a CB[6] e HCB[6], além do gel usado após envelhecimento de 30 dias (figura 4.2c).

Estes 10 compostos foram selecionados para a próxima etapa de caracterização: VXG puro, VXG.CB[6](1, 5, 7, e 10%), VXG.HCB[6] (1, 5, 7, 10%) e VXG.CB[6]VO 1%.

As tentativas de intercalação dos macrociclos durante a formação do gel, com o uso da solução de HVO_3 logo após saída da coluna de troca iônica, não foram bem sucedidas, independentemente da forma de agitação ou do macrociclo usado, uma vez que as misturas interromperam o processo de polimerização do gel. Na figura 4.1 é possível observar que os diferentes macrociclos interrompem em graus distintos a polimerização, visível pelas colorações características. Nota-se que a CB[7], figura 4.1c, foi o que mais modificou o processo de polimerização, independente da concentração, mantendo a solução amarela e precipitando com uma mistura de sólidos com coloração característica do gel, mas de aspecto bem distinto. Uma amostra de HVO_3 usada nestas misturas foi submetida as mesmas formas de agitação e

Figura 4.1: a) CB[6]/HVO₃ nas concentrações de 1, 5, 7 e 10%; b) HCB[6]/HVO₃; c) CB[7]/HVO₃. Misturas com a solução recém saída da coluna de troca iônica.

Figura 4.2: a) CB[6]/V₂O₅ nas concentrações de 1, 5, 7 e 10%; b) HCB[6]/V₂O₅; c) gel utilizado na formação de híbridos, com 30 dias de envelhecimento.

sofreu a polimerização formando o gel de coloração vermelha característico. Para os demais macrociclos a interferência varia com a concentração: quanto maior a concentração de CBs

menor a polimerização do ácido em gel, observável através da coloração amarela nos frascos com maiores concentrações do macrociclo (figura 4.1a e 4.1b).

O uso de shaker com agitação de 200 rpm por 24h não possibilitou a mistura em nenhum dos casos propostos na tabela 3.2. A homogeneização com CB[7] também não ocorreu em nenhum dos casos, independentemente do tempo de envelhecimento do gel ou método de agitação.

O processo completo está apresentado na figura 4.3, desde a saída do HVO_3 da coluna de troca iônica até a aplicação do pentóxido de vanádio puro, e os intercalados citados no início deste tópico, ou as misturas de aspecto homogêneo, na superfície de eletrodos para caracterização e ensaios eletroquímicos.

Figura 4.3: (a) HVO_3 logo após a coluna de troca iônica, (b) após 2h, (c) após 7h, (d) após 24h, (e) intercalado com HCB[6], (f) formação do xerogel sobre eletrodos de vidro (FTO).

4.2 Estrutura dos compósitos

Típicos de estrutura lamelar, os difratogramas mostraram que o VXG apresenta estrutura lamelar com distância interlamelar de 11,43Å para 1 mês de envelhecimento do gel e 11,14Å para o gel com 5 meses de envelhecimento, resultado coerente com vários outros trabalhos^{24,26,45,74} (25 °C).

Figura 4.4: Difratogramas do VXG puro e intercalado com CB[6] (1, 5, 7 e 10%).

Com a intercalação de CB[6] houve variações nesta distância. O incremento de concentração de CB[6] de 1 a 10% é seguido do aumento da distância entre as lamelas do VXG, verificável através do deslocamento do pico referente ao índice de Miller 001 para valores menores de 2θ (os valores de 2θ são facilmente convertidos em distância interlamelar pela Lei de Bragg), e da redução de intensidade sinalizando uma diminuição na organização turbostrática do material (figura 4.4). Este resultado sinaliza a intercalação do macrociclo nos espaços entre as lamelas. Para a intercalação com concentração de 10% de CB[6] foi realizada uma desconvolução do pico 001 (figura 4.5), demonstrando ainda duas possíveis distâncias interlamelares, o que sinalizaria o efeito *staging* (duas fases em regiões distintas) nestes filmes. A relação entre

Figura 4.5: Desconvolução do pico 001 para o intercalado com CB[6] 10%.

Figura 4.6: Relações entre a concentração da CB[6], distância interlamelar e intensidade do pico 001 - pico 001, referente ao pico da direita da desconvolução, e 001* ao da esquerda.

a intensidade do pico 001 e a respectiva distância entre as lamelas por concentração de CB[6] está expressa na figura 4.6.

Figura 4.7: Difratogramas do VXG puro e intercalado com HCB[6] (1, 5, 7 e 10%).

O mesmo ocorre para as intercalações com HCB[6] nas mesmas porcentagens. O aumento da concentração de HCB[6] resulta no deslocamento do pico 001 para valores menores de 2θ , mais uma vez remetendo ao aumento da distância entre as lamelas, e é também seguida pela redução de intensidade deste pico (figura 4.7). Os intercalados de HCB[6] apresentam, de forma mais pronunciada e em todas as suas concentrações, a possibilidade de duas regiões distintas nas lamelas, evidenciadas na desconvolução do pico 001 onde se nota seu desdobramento em dois possíveis picos. A relação entre a intensidade do pico 001 e a respectiva distância entre as lamelas, com os valores obtidos na desconvolução, por concentração de HCB[6] está expressa na figura 4.8.

Os difratogramas sinalizam que também houve a intercalação da HCB[6] nos espaços interlamelares do VXG, uma vez que esse espaço sofreu as modificações apresentadas. Por fim o

Figura 4.8: Relações entre a concentração da HCB[6], distância interlamelar e intensidade do pico 001 - pico 001, referente ao desdobramento da direita da desconvolução, e 001* ao da esquerda.

Figura 4.9: Difratogramas do VXG puro e intercalado com CB[6]VO 1%.

intercalado com CB[6]VO também apresentou um desdobramento no pico 001 nos primeiros valores de 2θ resultando em duas possibilidades de espaçamento entre as lamelas: aproximadamente 10,8 Å e 13 Å (figura 4.9).

As imagens do VXG com diferentes intercalações de CB[6] possibilitam uma melhor visualização do perfil do material devido a um melhor arranjo ou organização deste, conforme se aumenta as concentrações de 1% até 7%. O material se apresenta ordenado em camadas sobrepostas mais compactadas para a intercalação de 7% de CB[6]. Outra informação importante é que os filmes formados previamente em placas de vidro, para estas medidas, se desprendem do vidro com maior facilidade quando intercalados, além de serem mais rígidos conforme o aumento de concentração de CB[6] (figura 4.10).

É possível observar também a diferença gerada na superfície do material com a intercalação da CB[6]: para o VXG puro pode-se observar uma superfície irregular decorrente do processo de evaporação da água, mas nas imagens subsequentes observa-se uma pequena diferença na superfície do intercalado em 1% e uma grande deformação nas concentrações 5, 7 e 10% (figura 4.11).

Para as intercalações com HCB[6] percebe-se uma melhor organização da lateral dos filmes em relação ao VXG puro e as intercalações com CB[6]. O filme com HCB[6]1% apresenta uma maior homogeneidade na organização das camadas sobrepostas, os demais filmes, com HCB[6] 5-10% são semelhantes e mostram a aglomeração de parte do material em determinados pontos (figura 4.12). Quanto a superfície dos filmes percebe-se pouca modificação nas diferentes concentrações de HCB[6], diferentemente das intercalações com CB[6] (figura 4.13). As imagens do filme intercalado com CB[6]VO será apresentada na seção de eletroquímica.

Figura 4.10: Fotomicrografias da borda de filmes de a)VXG, e intercalado com CB[6] b)1%, c) 5%, d) 7%, e) 10%.

Figura 4.11: Fotomicrografias da superfície de filmes de a) VXG, e intercalado com CB[6] b) 1%, c) 5%, d) 7%, e) 10%.

Figura 4.12: Fotomicrografias da borda de filmes de VXG intercalado com HCB[6] a) 1%, b) 5%, c) 7%, d) 10%.

Figura 4.13: Fotomicrografias da superfície de filmes de VXG intercalado com HCB[6] a) 1%, b) 5%, c) 7%, d) 10%.

4.3 Fórmula bruta dos compósitos

A partir das medidas termogravimétricas foi possível obter a fórmula bruta dos intercalados. Os resultados foram utilizados para calcular a relação percentual entre a matriz de V_2O_5 e a quantidade de CB[6] e HCB[6] inicialmente nas concentrações 1, 5, 7 e 10%, e CB[6]VO inicialmente na concentração 1%, em número de mols, em relação a concentração do vanádio na solução do reagente de partida NH_4VO_3 .

Figura 4.14: Curvas termogravimétricas do VXG e seus intercalados com CB[6].

Observamos a existência de três tipos distintos de interação entre a água e o pentóxido de vanádio através das perdas de massa referentes a água em diferentes intervalos de temperatura : entre 20° e 115°, referente a água interlamelar; entre 115° e 280°, referente a água intralamelar;

Figura 4.15: Curvas termogravimétricas da CB[6] (acima) e HCB[6] (abaixo).

e 280° a 350° referente a água fortemente ligada ao óxido de vanádio seguida da consequente formação do pentóxido de vanádio cristalino. Estas perdas de massa relativas à água são compatíveis com outros trabalhos encontrados na literatura^{9,75,76}. Com base nos dados para o VXG

puro, observamos a perda de aproximadamente 15% de massa referente à água, e assim obtivemos a fórmula $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$. A temperaturas próximas de 400° observamos um leve ganho de massa justificado pela reação do vanádio com o oxigênio do meio, devido a oxidação do V^{4+} a V^{5+} (figura 4.14).

A quebra das moléculas orgânicas utilizadas na intercalação é similar e todas demonstram perda de água até 120 °C seguida da quebra por volta de 300 °C para a CB[6] e 280 °C para a HCB[6], como podem ser observados as curvas termogravimétricas da CB[6] e HCB[6] (figura 4.15).

Tabela 4.1: Perdas de massa do VXG e de seus intercalados com CB[6] em diferentes faixas de temperatura.

Amostra	Temperatura(°C)	Perda de massa (%)	Massa total (%)
V_2O_5	25 - 115	10,78	15,22
	115 - 280	3,51	
	280 - 420	0,93	
$V_2O_5.CB[6]1\%$	25 - 115	11,42	23,83
	115 - 300	3,72	
	300 - 420	8,70	
$V_2O_5.CB[6]5\%$	25 - 115	11,63	44,81
	115 - 300	6,21	
	300 - 420	26,97	
$V_2O_5.CB[6]7\%$	25 - 115	8,16	50,02
	115 - 300	9,88	
	300 - 391	31,98	
$V_2O_5.CB[6]10\%$	25 - 115	8,43	58,16
	115 - 300	8,37	
	300 - 416	41,36	

Para os intercalados com CB[6] apresentados na figura 4.14 o aumento gradativo da perda de massa, na faixa de 300 à 420°, acompanha o aumento do percentual de CB[6]. Com base nos dados compilados nas tabelas 4.1 e 4.2, onde representamos as diferentes perdas de massa de todas as amostras contendo CB[6], propusemos a formulação $CB[6]_{0.02-0.18} \cdot V_2O_5 \cdot 2-4,1H_2O$. A presença da CB[6] aumentou a quantidade de água na mistura provavelmente devido a pre-

Tabela 4.2: Composição nominal e real após análise das curvas de TGA.

CB[6] : NH_4VO_3	$x\text{CB}[6] : \text{V}_2\text{O}_5$ (caracterização)	$\text{CB}[6]_x \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
1:100	2:100	$\text{CB}[6]_{0,02} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5:100	9:100	$\text{CB}[6]_{0,09} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$
7:100	12:100	$\text{CB}[6]_{0,12} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$
10:100	18:100	$\text{CB}[6]_{0,18} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4,1\text{H}_2\text{O}$

sença da mesma já nos macrociclos puros conforme curvas termogravimétricas apresentadas (figura 4.15).

Figura 4.16: Curvas termogravimétricas do VXG e seus intercalados com HCB[6].

O mesmo procedimento foi realizado com as amostras intercaladas com HCB[6] nas diferentes concentrações já citadas. O resultado das curvas termogravimétricas está apresentado na figura 4.16 e as perdas de massa foram compiladas nas tabelas 4.3 e 4.4, pelas quais chegamos em uma constituição aproximada $\text{HCB[6]}_{0,029-0,16} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,9-2,3\text{H}_2\text{O}$.

As curvas termogravimétricas com as intercalações de HCB[6] apresentam o mesmo perfil que as intercalações com CB[6]: diferentes perdas de água determinadas pelas diferentes interações das moléculas de água com o pentóxido de vanádio e com o macrociclo e a degradação da HCB[6] a partir dos 280°C. A concentração de água aumenta de acordo com o incremento de HCB[6] intercalado, mas inferior ao aumento proporcionado pela CB[6], também provavelmente devido ao acúmulo de água já apresentado pela HCB[6] pura. O ganho de massa após a quebra da HCB é bem mais pronunciado que nos intercalados com CB[6].

Tabela 4.3: Perdas de massa dos intercalados à base de HCB[6] nas diferentes faixas de temperatura.

Amostra	Temperatura(°C)	Perda de massa (%)	Massa total (%)
V_2O_5	34 - 140	8,33	14,18
	140 - 280	4,72	
	280 - 400	1,13	
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCB[6]1\%}$	34 - 140	9,27	22,51
	140 - 280	5,26	
	280 - 400	7,98	
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCB[6]5\%}$	34 - 140	7,53	31,30
	140 - 280	6,79	
	280 - 434	16,98	
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCB[6]7\%}$	34 - 140	7,95	37,50
	140 - 280	6,50	
	280 - 455	23,05	
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCB[6]10\%}$	34 - 140	7,32	41,60
	140 - 280	5,91	
	300 - 474	28,37	

Por fim também foram realizadas medidas com a intercalação da CB[6]VO1% cuja curva termogravimétrica é similar ao intercalado com CB[6]1% com uma diferença no ganho de massa por volta dos 400°. Tal diferença pode ser oriunda da presença do grupo vanadila que

Tabela 4.4: Composição nominal e real após análise das curvas de TG.

HCB[6] : NH_4VO_3	xHCB[6] : V_2O_5 (caracterização)	HCB[6] _x . V_2O_5 .n H_2O
1:100	2,9:100	HCB[6] _{0,029} . V_2O_5 .1,9 H_2O
5:100	8:100	HCB[6] _{0,08} . V_2O_5 .2,1 H_2O
7:100	12:100	HCB[6] _{0,12} . V_2O_5 .2,3 H_2O
10:100	16:100	HCB[6] _{0,16} . V_2O_5 .2,3 H_2O

perderá suas ligações com as carbonilas da CB[6] e poderá fazer novas ligações com o oxigênio disponível no meio gerando assim um ganho de massa superior. A figura 4.17 a seguir confronta os dados para o VXG, VXG.CB[6]1% e VXG.CB[6]VO1%. A fórmula bruta aproximada para o intercalado com CB[6]VO1% foi $\text{CB[6]VO}_{0,022}.\text{V}_2\text{O}_5.2,2\text{H}_2\text{O}$.

Figura 4.17: Curvas termogravimétricas do VXG e seus intercalados com CB[6]1% e CB[6]VO1%.

4.4 Espectroscopia vibracional no infravermelho

O espectro vibracional das cucurbiturilas são complicados mas duas bandas são características: em 1720 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais da carbonila ($\nu\text{ C=O}$) e 1470 cm^{-1} referente aos modos vibracionais da ligação carbono-nitrogênio ($\nu\text{ C-N}$), além de bandas em 1639 (C-N) , 1417 , 1376 e 1322 cm^{-1} ^{53,77}. As bandas características do VXG são referentes a ligação em modo simétrico entre V-O-V em 520 cm^{-1} , assimétrica entre V-O em 765 cm^{-1} , e a ligação estreita V=O em $1010\text{-}987\text{ cm}^{-1}$ referente a unidade tetraédrica do V_2O_5 ^{27,78}.

Figura 4.18: Espectros de FTIR do VXG, CB[6] e compostos intercalados.

Os espectros não evidenciam novas interações específicas entre os componentes dos intercalados apresentando apenas os picos característicos ao VXG da região entre 400 até 1020 cm^{-1} , e os picos característicos de CB[6] entre 1000 e 1800 cm^{-1} , em todas as concentrações. Ainda que esta técnica não possibilite análises quantitativas precisas é possível observar que os os picos característicos da CB[6] tornam-se mais intensos conforme o aumento da concentração do cavitando (figura 4.18), o que condiz com as fórmulas brutas obtidas por TGA no capítulo 4.3.

Figura 4.19: Espectros de FTIR do VXG, HCB[6] e seus intercalados.

Para os intercalados com HCB[6] podemos observar os picos característicos já citados do pentóxido de vanádio bem como podemos comparar os picos característicos da HCB[6] pura e em seus respectivos intercalados, com aumentos de concentração de 1% até 10%, nas mesmas posições dos picos referentes a CB[6] quanto aos modos vibracionais da carbonila e das

ligações entre carbono-nitrogênio.

Por fim, a figura 4.20 apresenta a comparação entre os espectros de infravermelho do VXG, CB[6]VO1% e VXG.CB[6]VO1%. Mais uma vez os picos característicos da CB[6] aparecem na mistura de VXG/CB[6]VO demonstrando sua presença na mistura mas sem nenhuma modificação significativa. A diferença entre os espectros da CB[6] e CB[6]VO está em um pequeno deslocamento da carbonila devido as ligações do vanádio com as mesmas.

Figura 4.20: Espectros de FTIR do VXG, CB[6]VO e VXG.CB[6]VO.

4.5 Morfologia e rugosidade

Através de medidas de AFM foi possível obter informações sobre a morfologia dos filmes destes materiais. As medições da espessura dos filmes também foram realizadas, mas não geraram dados conclusivos. A figura 4.21 mostra a comparação da morfologia dos filmes de VXG, VXG.CB[6]1%, VXG.HCB[6]1% e VXG.CB[6]VO1%.

Os dados de rugosidade destes filmes foram compilados na tabela 4.5. Percebe-se o aumento da rugosidade para os intercalados com CB[6], CB[6]VO, e HCB[6], nesta sequência. Em aplicações que envolvem fenômenos de superfície este é um parâmetro importante, desta forma

Figura 4.21: Morfologia do filme de a) VXG, b) VXG.CB[6]1%, c) VXG.HCB[6]1% e d) VXG.CB[6]VO1%.

é um fator significativo na resposta eletroquímica, como nas medidas de resistência obtidas por EIS^{79,80}.

Tabela 4.5: Valores de rugosidade por área (a) e maiores picos (z), dos filmes de VXG e intercalados com 1% dos cavitandos, produzidos por dip-coating em FTOs.

Filmes	Rugosidade a (nm)	Rugosidade z (nm)
VXG	19,593	144,951
VXG.CB[6]1%	17,848	158,459
VXG.CB[6]VO1%	30,407	194,476
VXG.HCB[6]1%	23,339	249,141
VXG.HCB[6]5%	85,126	771,737

Capítulo 5

Propriedades Eletroquímicas

Nos ensaios eletroquímicos foram utilizadas a voltametria cíclica, para informações sobre o comportamento redox; a cronopotenciometria, para análise de capacidade de carga; o GITT, para medidas de difusão dos íons Li^+ na matriz; e a espectroscopia de impedância eletroquímica para obtenção da resistência de transferência de carga dos intercalados.

Quantificamos a massa de V^{5+} nos filmes utilizando o método descrito no capítulo 3.1.4, e os dados (figura 5.1 e tabela 5.1) mostraram que os filmes de VXG e intercalados com 1% dos macrociclos apresentam valores de massa inferiores à 0,1 mg. Os intercalados com concentrações maiores têm valores de massa elevado, principalmente aqueles contendo CB[6]. Com concentrações maiores dos macrociclos os geis se tornaram mais espessos, dificultando a produção de filmes mais finos ao acumular maior quantidade de material no eletrodo durante o dip-coating.

Figura 5.1: Espectros de absorção do V_2O_5 (em H_2O_2 3mM, e H_2SO_4 0,2 M) contido nos filmes submetidos aos ensaios eletroquímicos.

Tabela 5.1: Conversão da absorção em 460 nm em massa de V_2O_5 contida nos filmes utilizados nos ensaios eletroquímicos.

Filmes	Abs	[V] mM	[V_2O_5]mM	V_2O_5 / mg (por filme)
VXG	0,054	0,221	0,111	0,080
VXG.CB[6]VO1%	0,036	0,145	0,073	0,053
VXG.HCB[6]1%	0,054	0,221	0,111	0,080
VXG.HCB[6]5%	0,096	0,396	0,198	0,144
VXG.HCB[6]7%	0,116	0,480	0,240	0,174
VXG.HCB[6]10%	0,121	0,500	0,250	0,182
VXG.CB[6]1%	0,051	0,208	0,104	0,076
VXG.CB[6]5%	0,124	0,513	0,257	0,187
VXG.CB[6]7%	0,177	0,735	0,368	0,267
VXG.CB[6]10%	0,240	0,998	0,499	0,363

5.1 Comportamento redox na presença do íon Li^+

Durante 40 ciclos de voltametria cíclica, a uma velocidade de varredura de 20 mV/s, na janela de potencial de +1,5V à -1,5V, ocorreram mudanças importantes no voltamograma do VXG (figura 5.2): no 2º ciclo observamos duas ondas de oxidação, em 0,246V e 0,580V, e duas ondas de redução, em -0,373V e 0,112V; no 20º ciclo o voltamograma apresentou apenas uma onda de oxidação, e as de redução sofreram mudanças significativas sendo que a 1ª onda tornou-se menos intensa até o 40º ciclo, e a 2ª onda sofreu uma diminuição seguido de um deslocamento para valores de potenciais menores. O voltamograma demonstra baixa reversibilidade química para o VXG através da diminuição dos picos de corrente anódica e catódica.

Figura 5.2: Voltamogramas cíclicos do VXG - 2º, 10º, 20º, 30º e 40º ciclos a 20 mV/s, ref. Ag/AgNO₃, eletrólito LiClO₄ em MeCN.

A redução do V^{5+} em V^{4+} na matriz do VXG ocorre simultaneamente à entrada dos íons Li^+ (reação 1.6)^{81,82}, para neutralidade do sistema. Segundo Hibino⁸³, os dois picos de redu-

ção observados são representativos desta intercalação dos íons Li^+ em dois sítios distintos na matriz do VXG, conforme modelo apresentado na figura 5.3. Neste modelo, o sítio **a**, localizado na base piramidal formada pelos oxigênios, apresenta potencial mais anódico, e o sítio **b**, acima da ligação $\text{V}=\text{O}$ no topo da pirâmide, apresenta potencial mais catódico. Supomos que a maior retenção dos íons ocorre na região dos oxigênios da base da pirâmide pois o primeiro pico sofreu as maiores modificações.

Figura 5.3: Possíveis sítios de inserção do íon lítio na estrutura do V_2O_5 lamelar⁸³.

A difusão dos íons através destes sítios, que podem sofrer modificações devido a modificação estrutural causada pela inserção/desinserção de íons, na matriz hospedeira, é a etapa limitante para a reversibilidade deste processo. A cada ciclo de carga/descarga parte do lítio que difunde dentro desta matriz fica preso em alguns sítios tornando o processo irreversível nesta área^{28,33}.

O processo redox foi sinalizado pela mudança de coloração dos filmes: durante os primeiros ciclos, a coloração amarela, em potencial +1,5V, e a coloração verde, em potencial -1,5V, foi bem nítida. Após 15 ciclos, a coloração verde, característica da espécie reduzida, predominou em alguns pontos do filme, sinalizando que íons Li^+ ficaram presos na matriz. Estas modificações estruturais, a medida que os íons desativaram os sítios na matriz, são responsáveis

pelas mudanças no voltamograma²⁹.

Os voltamogramas dos filmes intercalados com CB[6]1%, HCB[6]1% e CB[6]VO1% (figura 5.4) são distintos do VXG. O voltamograma da intercalação com CB[6]1% apresenta durante seu 2° ciclo as duas ondas de redução, em -0,480V e 0,083V, mas termina o 40° ciclo com apenas um, apresentando baixa reversibilidade química. Para o intercalado com HCB[6]1%, o 2° ciclo apresenta 3 ondas de redução, em -0,998V, -0,209V e 0,238V, demonstrando modificações estruturais através da difusão do íon Li^+ , a partir do 10° ciclo duas ondas de redução tornam-se mais organizadas.

Para o intercalado com CB[6]VO1% observamos 4 ondas de redução no 2° ciclo, -0,908V, -0,587V, -0,160V, e 0,235V, também demonstrando uma difusão bem distinta dos outros filmes, e este comportamento se repete até o 40° ciclo. O DRX deste último filme mostrou duas regiões distintas no pico 001, com distância interlamelar de aproximadamente 10,8 Å e 13 Å (figura 4.9), possibilitando a existência de caminhos alternativos de difusão do íon. Além disso a espessura dos filmes intercalados com CB[6]VO1% são em média 4 vezes menores (seção 5.2.2) que a dos outros intercalados neste percentual, bem como a massa detectada neste filme também é menor. Outro fator que favorece eletroquimicamente este filme, em relação aos de mesma proporção de intercalação, é a rugosidade, maior que os demais, visto na seção 4.6. Para estes filmes, além do filme de VXG, foi realizado a integração da corrente anódica, convertida desta forma em carga Q (mC) (figura 5.5).

Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos do VXG.CB[6]1% (acima), VXG.HCB[6]1% (meio) e VXG.CB[6]VO1% (abaixo) - 2°, 10°, 20° e 40° ciclos a 20 mV/s.

Figura 5.5: Quantidade de carga (mC) obtida pela integração da corrente anódica dos voltamogramas das figuras 5.2 e 5.4, em função do número de ciclos.

Podemos observar que a carga dos filmes intercalados aumenta nos primeiros ciclos, demonstrando um condicionamento distinto do VXG puro. No VXG, a corrente anódica cai a partir do 12º ciclo, e de forma mais drástica a partir do 3º ciclo no intercalado com CB[6]1%. Os intercalados de HCB[6]1% e CB[6]VO1% apresentaram um aumento seguido de uma diminuição deste valor, mas chegando ao 40º ciclo com valores próximos do 2º ciclo. Para o VXG o desgaste estrutural retém os íons durante a redução mas não os libera no processo inverso, isto pode ser notado na figura 5.2 através do aumento da densidade de corrente, a partir do 20º ciclo, em +1,5V, onde a quantidade de energia necessária para saída do íon vai se tornando cada vez maior. Este efeito inicia desde o 10º ciclo e torna-se relativamente mais pronunciado para os intercalados de CB[6], devido sua baixa densidade de corrente no 40º ciclo, além disso estes compostos poderiam reter o íon no opérculo da CB[6], durante a redução, não o liberando na oxidação.

Os voltamogramas dos filmes intercalados com CB[6] 5, 7 e 10% (figura 5.6) apresentaram

Figura 5.6: Voltamogramas cíclicos dos intercalados de CB[6], 5% (acima), 7% (meio) e 10% (abaixo) - 2° , 10° , 20° e 40° ciclos a 20 mV/s).

Figura 5.7: Voltamogramas cíclicos dos intercalados de HCB[6], 5% (acima), 7% (meio) e 10% (abaixo) - 2° , 10° , 20° e 40° ciclos a 20 mV/s).

apenas uma onda de redução, em potencial mais baixo ($-0,8\text{V}$), sinalizando que a CB[6] bloqueia a passagem dos íons através dos oxigênios da base da pirâmide (sítio a). Os filmes também não demonstram boa reversibilidade química, principalmente para concentrações maiores de CB[6] cujo os filmes têm massas maiores (tabela 5.1). Isto pode ser justificado pela maior desordem na organização lamelar para maiores concentrações de CB[6] (conforme figura 4.4), e a possibilidade de complexação dos íons Li^+ no opérculo do cavitando, que aumentaria com a concentração.

Os voltamogramas dos filmes intercalados com HCB[6] 5, 7 e 10% (figura 5.7) mostram um comportamento distinto com a densidade de corrente anódica e catódica aumentando até o 20º ciclo. O 2º ciclo nos três voltamogramas tem um perfil diferenciado apresentando várias ondas de redução em posições distintas às do VXG e dos intercalados com CB[6]. Isto pode ser um indício da desordem turbostrática das lamelas e da presença de regiões distintas na matriz, devido ao efeito "staging" observado para estes materiais (figura 4.7), ou presença de alguns domínios com maior ou menor concentração de HCB[6], ou ainda, domínios com a presença da HCB[6] e domínios com a ausência da HCB[6], o que levaria o Li^+ a difundir de forma distinta nestas regiões. Estes filmes também apresentam quantidade de massa relativamente alta (tabela 5.1).

5.2 Capacidade específica de carga e reversibilidade

Os filmes de VXG, VXG.CB[6]1%, VXG.HCB[6]1% e VXG.CB[6]VO1% foram selecionados para ensaios de cronopotenciometria, uma vez que estes filmes apresentaram as menores relações entre densidade de corrente/massa, na voltametria cíclica, essencial na produção de filmes mais finos. Estes filmes foram submetidos a 2 ciclos em diferentes densidades de corrente constante: 500, 300, 100, e 50 μA , anódica e catódica respectivamente, em uma janela de potencial de +1,5 a -1,5. Os dados obtidos na forma de 'potencial vs tempo' (figura 5.8) foram convertidos através da lei de Faraday em 'potencial vs quantidade de lítio' intercalado.

Figura 5.8: Cronopotenciometria do VXG.

A figura 5.9 representa as curvas cronopotenciométricas durante varredura em corrente catódica, com entrada dos íons Li^+ . A quantidade máxima de íons Li^+ intercalado foram: 1,09 para o VXG; 1,16, VXG.CB[6]1%; 1,38, VXG.HCB[6]1%; e 1,55 para o VXG.CB[6]VO1%.

Figura 5.9: Quantidade de íon Li^+ , intercalado nas matrizes durante varredura cronopotenciométrica (2º ciclo) em diferentes densidades de corrente catódica, por mol de VXG nos compostos.

A relação entre a quantidade de lítio intercalado nos diferentes materiais em função da densidade de corrente aplicada, bem como a conversão deste dado em capacidade específica de

carga está apresentada na figura 5.10.

Figura 5.10: Relações entre a quantidade de íons lítio intercalados por mol de VXG, densidade de corrente catódica e a capacidade específica de carga para o VXG puro e seus intercalados com 1% de CB[6], HCB[6] e CB[6]VO.

Percebe-se dois comportamentos distintos nas curvas da figura 5.10: os intercalados com HCB[6] e CB[6]VO apresentam incrementos semelhantes com a diminuição da densidade de corrente; já os filmes de VXG e intercalado com CB[6] apresentam incrementos maiores nos valores mais baixos de densidade de corrente. Para o comportamento similar dos filmes de VXG e VXG.CB[6]1%, Galiote⁷³ sugeriu uma transição de difusão finita, para valores mais baixos de densidade de corrente, para semi-infinita, para valores mais altos, onde a capacidade de carga se torna mais dependente da difusão do íon. Além disso, a velocidade difusional dos íons seria maior nos filmes de VXG e VXG.CB[6]. Quanto a capacidade específica de carga o intercalado com CB[6]VO apresentou-se superior ao VXG, passando de 160 mA.h.g⁻¹ para

230 mA.h.g⁻¹.

A ciclabilidade é um dos fatores mais importantes na aplicação destes materiais, ou seja, sua estabilidade ao longo de inúmeros ciclos de inserção/desinserção dos íons durante a carga/descarga. A figura 5.11 mostra o comportamento dos 4 filmes ao longo de 40 ciclos de cronopotenciometria, com densidade de corrente à 200 μ A. Assim como nos ensaios de voltametria cíclica o intercalado à base de CB[6]VO1% apresentou melhor reversibilidade química.

Figura 5.11: Diferença relativa, em relação a carga do 1º ciclo, da quantidade de carga armazenada por filme durante 40 ciclos.

5.2.1 Coeficiente de difusão

Em geral a intercalação do lítio é dependente de três processos principais: difusão e migração dos íons solvatados no eletrólito, dessolvatação e entrada do íon na vacância estrutural e a difusão do íon na rede hospedeira²⁸.

Figura 5.12: Medida de GITT, ou cronopotenciometria, com 5 ciclos sequenciais de dois tempos distintas: um pulso de 100s (tempo transiente) à 0,02 mA seguido de 10.000s em circuito aberto (acima), e tratamento dos dados para obtenção dos valores da equação 5.1 (abaixo).

Para obter dados sobre a difusão do íon na rede hospedeira, foram realizados testes de

difusão por titulação galvanostática intermitente (GITT)^{33,84–86} onde um pulso de corrente de $20 \mu\text{A.cm}^{-2}$ foi aplicado por 100s seguido de 10.000s em circuito aberto, com intuito de atingir o potencial de equilíbrio do sistema. Este procedimento é repetido sequencialmente por mais 4 vezes. O coeficiente de difusão do íon é calculado com base na seguinte equação:

$$D_{Li} = 4/\pi ((iL(dE/dq))/(dE/d\sqrt{t}))^2 \quad (5.1)$$

onde i refere-se a densidade de corrente aplicada durante o pulso, L é a espessura do filme, dE/dq refere-se aos valores de potencial alcançado no equilíbrio durante circuito aberto em função da carga alcançada em cada pulso e $dE/\sqrt{t}$ refere-se aos valores de potencial em função da raiz do tempo transiente (tempo do pulso de corrente aplicada). Os dados são apresentados através dos seus logaritmos demonstrando suas ordens de grandeza (as condições de contorno são detalhadamente deduzidas no texto de Weppner e Huggins⁸⁶). A espessura dos filmes foi estimada por fotomicrografia da borda na figura 5.13.

Figura 5.13: Fotomicrografias das bordas dos filmes de a) VXG, e seus intercalados em 1% de b)CB[6], c) HCB[6] e d) CB[6]VO.

Um processo comum durante estas medidas é o decaimento dos valores de difusão, independente do material estudado, devido as repulsões eletrostáticas dos íons lítio acumulados no filme^{33,81}. O filme de VXG.CB[6]VO demonstrou ter o menor coeficiente de difusão, aproximadamente duas ordens de grandeza menor que o filme de VXG. Os valores de difusão estão inversamente proporcionais à quantidade de lítio armazenado, observado na figura 5.10, à 50 μA . Este comportamento estaria de acordo com a ideia da repulsão eletrostática causada pelo acúmulo dos íons, levando os filmes que acumulam maior quantidade de íons apresentarem menores valores de difusão.

Figura 5.14: Relação entre a Difusão do íon lítio e quantidade de carga, intercalada (cálculo teórico pelo pulso de corrente) ao longo dos cinco ciclos na medida de GITT.

5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Com as medidas de EIS, em frequências de 10 KHz a 0,1Hz, e 0,1mV de potencial (sistema em equilíbrio após uma hora), foram obtidos os dados apresentados no gráfico de Nyquist (figura 5.15). Foi possível análise comparativa baseada em elementos elétricos de circuito equivalente (figura 5.16): os primeiros pontos do semicírculo em Z' , em alta frequência, característico da resistência da solução (R_s); o segundo contato do semicírculo em Z' (obtido por aproximação no FRA, Frequency Response Analyser) correspondente a resistência do filme ou de transferência de carga (R_{ct}), e a linha reta em baixa frequência relacionada à impedância de Warburg⁸⁷.

Figura 5.15: Espectros de impedância eletroquímica de 10KHz a 0,1Hz ($V = 0,1$ mV), dos filmes de VXG, VXG.CB[6]1%, VXG.HCB[6]1% e VXG.CB[6]VO1%.

Por se tratar de um eletrodo quimicamente modificado, com filme heterogêneo, observamos

Tabela 5.2: Elementos dos circuitos equivalentes para os compósitos, VXG puro e intercalado nas concentrações de 1%.

Filmes	R_s	$R_{ct}(R_2 - R_1)$	Q_1	n	W_1
VXG	76,8	986,2	0,21 e-3	0,789	0,88 e-2
VXG.CB[6]1%	52,6	397,4	0,24 e-3	0,713	0,42 e-2
VXG.CB[6]VO1%	59,0	41,0	0,80 e-4	0,694	0,82 e-2
VXG.HCB[6]1%	111,8	89,0	0,15 e-3	0,586	0,70 e-2

Figura 5.16: Circuito elétrico equivalente.

a presença de elementos de fase constante no gráfico de Nyquist, através do deslocamento angular do espectro. O semi-circulo neste caso é chamado de 'deprimido', e a capacitância (C) passa a ser expressa como elemento de fase constante (Q). O deslocamento angular do espectro é expresso por n (tabela 5.2) e varia entre 0 e 1. Quando $n = 1$, não há deslocamento e $Q = C$. Este deslocamento pode aumentar com a rugosidade do filme. De fato, isto pode ser verificado quando confrontamos o valor de n na tabela 5.2, com o valor de R_z na tabela 4.5: os dois variam inversamente.

O que mais chama a atenção é o valor de R_{ct} : aproximadamente vinte vezes menor para o intercalado com CB[6]VO, dez vezes para o intercalado com HCB[6], e duas vezes para o intercalado com CB[6], em relação ao VXG puro.

Capítulo 6

Considerações finais e perspectivas

Ao longo de nossas pesquisas demonstramos que é possível preparar compostos de intercalação entre o V_2O_5 e diferentes macrociclos como CB[6], CB[6]VO e HCB[6]. Duas rotas sintéticas foram utilizadas, com a adição do macrociclo no gel e no precursor do gel sendo que só a primeira é efetiva. Percebemos também que o CB[6 e 7] inibem a polimerização do V_2O_5 , o que inviabilizou a segunda rota sintética.

A intercalação dos macrociclos na matriz do VXG foi confirmada por DRX, através do aumento do espaço interlamelar, além do aparecimento de dois domínios cristalográficos distintos na matriz. Suas fórmulas brutas foram calculadas utilizando dados de termogravimetria e correspondem a $CB[6]_{0,02-0,18} \cdot V_2O_5 \cdot 2-4,1H_2O$, $HCB[6]_{0,029-0,16} \cdot V_2O_5 \cdot 1,9-2,3H_2O$ e $CB[6]VO_{0,022} \cdot V_2O_5 \cdot 2,2H_2O$. O aumento na concentração do macrociclo nos sólidos é seguido pelo aumento da desordem turbostrática das lamelas dos xerogeis, do seu espaçamento interlamelar, e da rugosidade de filmes.

Os ensaios eletroquímicos com os intercalados de CB[6], nas concentrações de 5% a 10%, mostraram baixa ciclabilidade química na entrada e saída do íon Li^+ , e baixa quantidade de carga por massa do composto. Estes compostos são muito densos, o que dificulta a produção de filmes finos, além de apresentar pouca aderência na superfície dos eletrodos de FTO. Os ensaios eletroquímicos com os intercalados de HCB[6], nas concentrações 5% a 10% mostraram boa

ciclabilidade química nos testes de voltametria cíclica, mas a variação de densidade de carga vista na voltametria é de difícil controle e pouco reproduzível. A densidade destes compostos também dificulta a produção de filmes finos.

Os ensaios eletroquímicos de intercalados a 1% dos diferentes macrociclos foram mais eficientes. Nestas concentrações foi possível produzir filmes mais finos. Os resultados mostraram que a intercalação com CB[6]1% pode melhorar as propriedades eletroquímicas do VXG (resistência menor que do VXG puro, e maior carga específica (168 mA.h.g^{-1} para o VXG.CB[6] e 158 mA.h.g^{-1} , para o VXG), mas esta melhora não é duradoura, já que a complexação do íon lítio no operculo livre do CB diminui sua ciclabilidade drasticamente. A intercalação com HCB[6]1% é melhor eletroquimicamente, pois tem afinidade por ânions e não se coordena a íons lítio (resistência inferior a do VXG, e capacidade específica de carga inicial maior, 200 mA.h.g^{-1}), mas sua falta de rigidez não contribuiu para manutenção da estrutura em testes de ciclabilidade da mesma forma.

A intercalação com CB[6]VO1% gera estruturas rígidas, e melhora o desempenho eletroquímico dos intercalados uma vez que seu opérculo está ocupado com o íon VO^{2+} , e que o outro não acolhe Li^+ por repulsão eletrostática. Os filmes deste composto são os mais finos, apresentam maior rugosidade em relação aos intercalados em 1%, além da menor resistência de troca de carga, aproximadamente vinte vezes menor que o VXG puro. Sua capacidade específica de carga inicial é de 230 mA.h.g^{-1} que se mantém em aproximadamente 88% após 40 ciclos. Esta capacidade específica de carga está acima dos compostos utilizados em cátodos convencionais: entre $140\text{-}170 \text{ mA.h.g}^{-1}$ para LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 ⁸⁸.

Ao longo do trabalho percebemos que ainda há muito a ser explorado nesta temática. Um ponto a ser elucidado, por exemplo, é o processo de interrupção da polimerização do V_2O_5 , ou ainda a formação de novos complexos. Novos ensaios eletroquímicos devem ser realizados com os intercalados de HCB[6] na presença de diferentes ânions no eletrólito, para verificar a possibilidade de interação com este macrociclo e os ânions. Outra perspectiva quanto à HCB é a possibilidade da funcionalização do seu opérculo, tornando-o mais rígido e eletroquimicamente

funcionalizado, para novos ensaios intercalados na matriz do VXG.

Por fim, também merece atenção o efeito 'staging' observado nas medidas de DRX, modificando alguns parametros de síntese e produção dos filmes para torná-lo mais evidente, para um possível mapeamento de densidade eletrônica, destas diferentes regiões interlamelares dos intercalados.

Referências Bibliográficas

- [1] A. J. G. Zarbin, *Quím. Nova*, 2007, **30**, 1469–1479.
- [2] G. Allen, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 1–3.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, 1995.
- [4] R. A. Timm, *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2008.
- [5] P. Monceau, *Adv. Phys.*, 2012, **61**, 325–581.
- [6] E. L. Crepaldi and J. B. Valim, *Quím. Nova*, 1998, **21**, 300–311.
- [7] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem*, 1988, **18**, 259–341.
- [8] S. I. Zones and M. E. Davis, *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.*, 1996, **1**, 107–117.
- [9] H. P. Oliveira, *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1994.
- [10] G. J.-F. Demets, F. J. Anaissi, H. E. Toma and M. B. A. Fontes, *Mater. Res. Bull.*, 2002, **37**, 683–695.
- [11] G. N. Barbosa, C. A. Brunello, C. F. Graeff and H. P. Oliveira, *J. Sol. Stat. Chem.*, 2004, **177**, 960–965.
- [12] L. F. da Silva, L. P. Profeti, N. R. Stradiotto and H. P. Oliveira, *J. Non-Cryst. Sol.*, 2002, **298**, 213–218.
- [13] P. Aldebert, N. G. N. Baffier and J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, 1981, **16**, 669–676.
- [14] J.-J. Legendre and J. Livage, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, **94**, 75–83.
- [15] J.-J. Legendre, P. Aldebert, N. Baffier and J. Livage, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, **94**, 84–89.
- [16] P. Aldebert, H. W. Haesslin, N. Baffier and J. Livage, *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, **98**, 478–483.
- [17] J. Livage, *Chem. Mat.*, 1991, **3**, 578–593.

- [18] J. Livage, J. P. Jolivet and E. Tronc, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1990, **121**, 35–39.
- [19] J. Livage, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178**, 999–1018.
- [20] J. Livage, *Catalysis Today*, 1998, **41**, 3–19.
- [21] J. Livage, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190**, 391–403.
- [22] F. J. Anaissi, *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1996.
- [23] F. J. Anaissi, G. J. F. Demets, H. E. Toma and A. C. V. Coelho, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **464**, 48–53.
- [24] F. J. Anaissi, G. J.-F. Demets, E. B. Alvarez, M. J. Politi and H. E. Toma, *Electrochim. Acta*, 2001, **47**, 441–450.
- [25] F. J. Anaissi, G. J. F. Demets, R. A. Timm and H. E. Toma, *Mater. Sci. & Eng. A*, 2003, **347**, 374–381.
- [26] F. Huguenin, M. T. do Prado Gambardella, R. M. Torresi, S. I. C. de Torresi and D. A. Buttry, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2437–2444.
- [27] F. Huguenin, M. J. Giz, E. A. Ticianelli and R. M. Torresi, *J. Power Sources*, 2001, **103**, 113–119.
- [28] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta and R. M. Torresi, *Quím. Nova*, 2002, **25**, 287–299.
- [29] F. Huguenin and R. M. Torresi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003, **14**, 536–543.
- [30] F. Huguenin, D. S. dos Santos Jr., A. Bassi, F. C. Nart and O. N. O. Jr., *Adv. Funct. Mat.*, 2004, **14**, 985–991.
- [31] F. Huguenin, M. Ferreira, V. Zucolotto, F. C. Nart, R. M. Torresi and J. Osvaldo N. Oliveira, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2293–2299.
- [32] F. Huguenin and R. M. Torresi, *Quim. Nova*, 2004, **27**, 393–398.
- [33] N. A. Galiote, M. N. L. Camargo, R. M. Lost, F. Crespilho, and F. Huguenin, *Langmuir*, 2011, **27**, 12209–12217.
- [34] G. J. Demets, F. J. Anaissi and H. E. Toma, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 547–554.
- [35] S. Beke, *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 1761–1771.
- [36] N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon and M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2526–2552.
- [37] E. M. Guerra, G. R. Silva and M. Mulato, *Solid State Sci.*, 2009, **11**, 456–460.

- [38] R. A. Timm, M. P. Falla, M. F. Huila, H. E. Pere, F. J. Ramirez-Fernandezb, K. Arakia and H. E. Tomaa, *Sens. Actuators B*, 2010, **146**, 61–68.
- [39] J. F. Hazel, W. M. McNabb and R. S. Jr., *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 681–684.
- [40] N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Nejem and J. Lefebvre, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2758–2765.
- [41] J. Lemerle, L. Nejem and J. Lefebvre, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, **42**, 17–20.
- [42] G. A. Pozarnsky and A. V. McCormick, *Chem. Mat.*, 1994, **6**, 380–385.
- [43] O. W. Howarth and M. Jarrold, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1978, 503–505.
- [44] Y. O. Takeshi Yao and N. Yamamoto, *Mater. Res. Bull.*, 1992, **27**, 669–675.
- [45] Y. J. Liu, J. L. Schindler, D. C. DeGroot, C. R. Kannerwurf, W. Hirpo and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 525–534.
- [46] J. Bullo, O. Gallais, M. Gauthier and J. Livage, *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36**, 986–988.
- [47] I. Austin and N. Mott, *Adv. Phys.*, 1969, **18**, 41–72.
- [48] J. Bullo, P. Cordier, O. Gallais and M. Gauthier, *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, **68**, 123–134.
- [49] C. Sanchez, F. Babonneau, R. Morineau, J. Livage and J. Bullo, *Philosoph. Mag. B*, 1983, **47**, 279–290.
- [50] P. G. Bruce, B. Scrosati and J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int.*, 2008, **47**, 2930–2946.
- [51] V. K. Thakur, G. Ding, J. Ma, P. S. Lee and X. Lu, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 4071–4096.
- [52] R. J. Colton, A. M. Guzman and J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 409–416.
- [53] G. J.-F. Demets, *Quím. Nova*, 2007, **30**, 1313–1322.
- [54] A. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch and B. Snushall, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 8094–8100.
- [55] J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti and L. Isaacs, *Angew. Chem. Int.*, 2005, **44**, 4844–4870.
- [56] H. D. Correia, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2012.
- [57] H. J. Buschmann, E. Cleve and E. Schollmeyer, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 125–127.
- [58] Y. Miyahara, K. Goto, M. Oka and T. Inazu, *Angew. Chem. Int.*, 2004, **43**, 5019–5022.

- [59] H. J. Buschmann, K. Jansen, C. Meschke and E. Schollmeyer, *J. Solution Chem.*, 1998, **27**, 135–140.
- [60] E. M. S. dos Santos, L. S. Pereira and G. J.-F. Demets, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, **22**, 1595–1600.
- [61] L. F. S. da Silva, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, J. B. Valim and G. J.-F. Demets, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, 2013, **43**, 1078–1082.
- [62] L. F. S. da Silva, G. J.-F. Demets, C. Taviot-Gueho, F. Leroux and J. B. Valim, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1350–1352.
- [63] M. T. Bezerra, T. S. Cavallini, G. J. F. Demets and H. D. Correia, 2010.
- [64] S. M. de Lima, J. A. G. V. P. Barros, G. de S. Vertuana, M. das Dores Assis, C. F. de Oliveira Graeff and G. J.-F. Demets, *Polyhedron*, 2010, **29**, 3008–3013.
- [65] E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, P. Aranda and J. Galv Rev. *Inorg. Chem.*, 2001, **21**, 125–154.
- [66] M. L. Rojas-Cervantes, B. Casal, P. Aranda, M. Savir. C. Galvnd E. Ruiz-Hitzky, *Colloid Polym. Sci.*, 2001, **279**, 990–1004.
- [67] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda and B. Casal, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2(5)**, 581–582.
- [68] E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mat.*, 1993, **5**, 334–340.
- [69] M. Witko, R. Tokarz and J. Haber, *Appl. Catal. A*, 1997, **157**, 23–44.
- [70] E. Masson, X. Ling, R. Joseph, L. Kyeremeh-Mensah and X. Lu, *RSC Advances*, 2012, **2**, 1213–1247.
- [71] M. J. C. Taylor and J. F. van Staden, *Analyst*, 1994, **119**, 1263–1276.
- [72] A. M. Almuaibed and A. Townsheud, *Analytische Chemie*, 1989, **335**, 905–909.
- [73] N. A. G. Silva, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2011.
- [74] V. Petkov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10157–10162.
- [75] E. Potiron, A. L. G. L. Salle, A. Verbaere, Y. Piffard and D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 197–214.
- [76] A. L. Moreira, *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2004.
- [77] G. J.-F. Demets, B. V. S. Schneider, H. D. Correia, R. R. Gonves, T. M. Nobre and M. E. D. Zaniquelli, *J. Nanosci. Nanotechol.*, 2008, **8**, 432–435.

- [78] A. A. Bahgat, A. Al-Hajry and M. M. El-Desoky, *Phys. Stat. Sol.*, 2006, **203**, 1999–2006.
- [79] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley - John & Sons Incorporated, 2000.
- [80] V. Timoshevskii, Y. Ke, H. Guo and D. Gall, *J. Appl. Physics*, 2008, **103**, 113705.
- [81] R. Baddour, J. Pereira-Ramos, R. Messina and J. Perichon, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **314**, 81–101.
- [82] J. S. Braithwaite, C. R. A. Catlow, J. D. Gale and J. H. Harding, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1990–1998.
- [83] M. Hibino and T. Kudo, *Hyomen*, 1998, **36**, 45–53.
- [84] J. Scarminio, P. R. Catarini, A. Urbano, R. V. Gelamo, F. P. Rouxinolb and M. A. B. de Moraes, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2008, **19**, 788–794.
- [85] A. R. Rezende, M. A. Bizeto, V. R. L. Constantino and F. Huguenin, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 10868–10876.
- [86] W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1569–1578.
- [87] C.-J. Cui, G.-M. Wu, J. Shen, B. Zhou, Z.-H. Zhang, H.-Y. Yang and S.-F. She, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 2536–2541.
- [88] J. Liu, J.-G. Zhang, Z. Yang, J. P. Lemmon, C. Imhoff, G. L. Graff and L. Li, *Adv. Funct. Mat.*, 2013, **23**, 929–946.

Capítulo 7

Anexos

Figura 7.1: 1ª etapa da síntese de CB[n].

Figura 7.2: 2ª etapa da síntese de CB[n].

Figura 7.3: 3ª etapa da síntese de CB[n].

Capítulo 8

Súmula Curricular

Francisco de Araújo Silva

Informações Pessoais

Data de Nasc: 15 de Setembro de 1984; solteiro (sem filhos).

Natural de Água Branca/AL.

Endereço

Rua Mangueiras, 93, Jardim Recreio - Ribeirão Preto/SP. CEP: 14040-057.

Formação Profissional

- 2006 - 2010: Graduação - Licenciatura em Química, Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto, SP.

Atividade docente

- 2008 - 2013: Professor voluntário.
CAPE (Centro de Apoio Popular Estudantil) cursinho pré-vestibular - Ribeirão Preto/SP.
- 2007: Monitor da disciplina Iniciação à Química do curso de Lic. em Química da FFCLRP/USP (1º semestre de 2007).

Algumas participações em congressos e outros eventos extracurriculares

- 2013: Third international Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Sorrento/Itália.
- 2012: IV International Workshop on Layered Materials. Unicamp, Campinas/SP.
- 2011: Feira de Ciências da USP: despertando vocações científicas e tecnológicas em jovens potencialmente talentosos. USP, São Carlos/SP.
- 2008: XIV Encontro Nacional de Ensino de Química. UFPR, Curitiba/PR.
- 2008: Monitor da Olimpíada Regional de Química. FFCLRP/USP, Ribeirão Preto/SP.
- 2007: Evento de Educação em Química (EVEQ). IQ/UNESP, Araraquara/SP.

Bolsas de Iniciação científica

2007: Programa ensinar com pesquisa. Prof^a Orientadora: Gláucia Maria da Silva.

Prêmios

- 2010: Prêmio Lavoisier concedido ao melhor aluno do curso de Licenciatura em Química da FFCLRP/USP no período de 2006 à 2010.