

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS

“Obtenção, caracterização e estudo das propriedades eletroquímicas e condutoras de compostos de intercalação obtidos pelo método sol-gel utilizando matrizes de pentóxido de vanádio e de óxido de silício”.

Glauciane do Nascimento Barbosa

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO -SP

2002

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS

“Obtenção, caracterização e estudo das propriedades eletroquímicas e condutoras de compostos de intercalação obtidos pelo método sol-gel utilizando matrizes de pentóxido de vanádio e de óxido de silício”.

Glauciane do Nascimento Barbosa

Orientador: Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO -SP

2002

*Agradeço a Deus por tudo.*

*Ao meu esposo Marcelo, pelo carinho, compreensão  
e dedicação em todos os momentos.*

*A Nathália, pelos agradáveis  
momentos de descontração.*

*Ao meu pai Dorival e minha mãe Nair que  
com amor e dedicação me guiaram  
e continuam me guiando.*

*Ao meu irmão Giuliano.*

*À minha avó Sebastiana e meu avô Nicolino.*

*À minha tia Laura que sempre me ajudou a orientou.*

*Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira pela  
orientação e amizade nestes anos de trabalho.*

## Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa e auxílios concedidos.

Ao Departamento de Física e Matemática da FFCLRP – USP por ter permitido a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos F.O. Graeff pela orientação em minha iniciação científica e colaboração neste trabalho nas discussões de medidas de EPR e condutividade.

À Prof. Dr. Yassuko Iamamoto pela orientação e compreensão em minha iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Paulo Olivi e a Dra. Tânia A. F. Lassali, que gentilmente permitiram a utilização do potenciostato e análises de impedância.

Aos funcionários do Departamento de Física e Matemática da FFCLRP - USP, em especial ao Carlão pelas análises de difração de raios-X, medidas de EPR e condutividade elétrica.

Aos funcionários do Departamento de Química da FFCLRP - USP, em especial ao Dias.

Aos companheiros de laboratório, Luiz Fernando (Pilão), Elaine, Mariza, Dora Ricardo e Elidia pelo companheirismo e momentos de descontração.

Aos companheiros do laboratório de compostos intercalados Fabiano, Glauce, Jairo, Lucelena e Márcio, pela amizade e colaboração.

Aos amigos do Departamento de Física: Fábio, George, Juliana, Lucimara, Pablo, Roberto, entre outros.

Aos amigos que tanto estimo: Débora, Elaine, Fernanda (Neusa), Jairo, Josimar, Lisiane, Lucelena, Maria Sílvia, entre outros.

A todos que de qualquer maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

# Sumário

<b>Sumário</b> .....	<b>i</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>iv</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>vii</b>
<b>Abreviaturas</b> .....	<b>viii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>x</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xi</b>
<b>I. Introdução</b> .....	<b>1</b>
I.1. O Gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .....	1
I.1.a. Estrutura do xerogel de pentóxido de vanádio hidratado ( $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$ ).....	1
I.1.b. Propriedades de intercalação .....	3
I.1.c. Cátodos de baterias de lítio .....	5
I.1.d. Propriedades Físicas do $V_2O_5$ .....	6
I.1.d.1. Propriedades eletrocromicas .....	6
I.1.d.2. Propriedades semicondutoras do $V_2O_5$ .....	7
I.1.e. Óxidos de vanádio e silício obtidos pelo método sol-gel .....	8
<b>II. Objetivos</b> .....	<b>12</b>
<b>III. Parte Experimental</b> .....	<b>13</b>
III.1. Síntese.....	13
III.1.a. Síntese da matriz de pentóxido de vanádio hidratado ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) .....	13
III.1.b. Intercalação do surfactante na matriz de $V_2O_5$ .....	14
III.1.c. Síntese do compósito $V_2O_5/SiO_2$ .....	15
III.2. Tratamento térmico.....	16
III.2.a. Tratamento térmico do xerogel de $V_2O_5$ .....	16
III.2.b. Tratamento térmico do composto intercalado $V_2O_5/CTA^+$ .....	16
III.3. Preparação dos Eletrodos Modificados .....	17
III.3.a. Eletrodos modificados com o compósito $V_2O_5/CTA^+$ .....	17
III.3.b. Eletrodos modificados com o compósito $V_2O_5/SiO_2$ .....	18
III.3.b.1. Tratamento térmico dos eletrodos modificados.....	18
III.4. Caracterização das amostras .....	18

III.4.a. Difração de Raios-X no pó (DRXP).....	18
III.4.b. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF).....	18
III.4.c. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	19
III.4.d. Voltametria Cíclica (VC).....	19
III.4.e. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD) .....	19
III.4.f. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	20
III.4.g. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	20
III.4.h. Microanálise de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).....	20
III.4.i. Análise Elementar por Combustão.....	20
III.4.j. Condutividade Elétrica.....	21
III.4.k. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	22
<b>IV. Resultados e Discussões .....</b>	<b>25</b>
IV.1. O pentóxido de vanádio.....	25
IV.1.a. Análise Termogravimétrica (ATG).....	25
IV.1.b. Difração de Raios-X no Pó (DRXP).....	26
IV.1.c. Espectroscopia no Infravermelho (IV-TF).....	27
IV.1.e. Espectroscopia Eletrônica (Uv-Vis).....	29
IV.1.f. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	30
IV.1.g. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
IV.1.h. Condutividade Elétrica.....	33
IV.2. O composto intercalado $V_2O_5/CTA^+$ .....	35
IV.2.a. Difração de Raios-X no Pó (DRXP).....	35
IV.2.b. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF).....	36
IV.2.c. Compostos intercalados sintetizados à temperatura ambiente.....	37
IV.2.d. Compostos intercalados sintetizados à temperatura de 45°C.....	40
IV.2.e. Tratamento Térmico.....	41
IV.2.e.1. Difração de raios-X no Pó (DRXP).....	41
IV.2.e.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IVTF).....	44
IV.2.e.3. Condutividade Elétrica.....	45
IV.2.e.4. Voltametria cíclica.....	46
IV.2.e.5. Estudo preliminar do composto $V_2O_5/CTA^+$ como sensor eletroquímico.....	47
IV.3. O compósito $V_2O_5/SiO_2$ .....	51
IV.3.a. Dispersão de energia de raios-X (EDS).....	51

IV.3.b. Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (DTA) .....	52
IV.3.c. Difração de raios-X .....	54
IV.3.d. Espectroscopia no Infravermelho (IV-TF) .....	56
IV.3.e. Espectroscopia Eletrônica (Uv-Vis) .....	58
IV.3.f. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	58
IV.3.g. Voltametria Cíclica (VC) .....	59
IV.3.h. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	63
IV.3.i. Condutividade elétrica .....	68
<b>V. Conclusões .....</b>	<b>71</b>
<b>VI. Perspectivas.....</b>	<b>73</b>
<b>VII. Bibliografia .....</b>	<b>74</b>
<b>VIII. Apêndice A - Reagentes .....</b>	<b>78</b>

# Índice de Figuras

<b>Figura I.1:</b> Figura esquemática dos modelos estruturais do $V_2O_5$ , (a) modelo de camada simples e (b) modelo de dupla camada [12].	2
<b>Figura I.2:</b> Formação de uma multicamada por intercalação de um composto lamelar [15].	3
<b>Figura I.3:</b> Diagrama esquemático da descarga de lítio. [24].	5
<b>Figura I.4:</b> Visão geral do processo sol-gel [45].	9
<b>Figura I.5:</b> Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise ácida [45].	10
<b>Figura III.1:</b> Formação do gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a partir do ácido vanádico em solução aquosa: (a) expansão de coordenação; (b) condensação [5].	14
<b>Figura III.2:</b> Disposição dos contatos elétricos no filme de pentóxido de vanádio depositado sobre a placa de vidro.	22
<b>Figura IV.1:</b> Análise termogravimétrica do xerogel de pentóxido de vanádio.	25
<b>Figura IV.2:</b> Difratogramas do xerogel de $V_2O_5$ : (a) $A_{25}$ ; (b) $A_{150}$ ; (c) $A_{270}$ e (d) $A_{600}$ .	26
<b>Figura IV.3:</b> Espectros de IV-TF de (a) $A_{25}$ ; (b) $A_{150}$ ; (c) $A_{270}$ e (d) $A_{600}$ .	28
<b>Figura IV.4:</b> Espectros eletrônicos do xerogel de pentóxido de vanádio aquecido em diferentes temperaturas.	29
<b>Figura IV.6:</b> Microscopia eletrônica de varredura das amostras antes e após tratamento térmico.	32
<b>Figura IV.7:</b> Gráfico de condutividade elétrica <i>versus</i> temperatura.	33
<b>Figura IV.8:</b> Difratogramas de raios-X de (a) xerogel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot 1,9 H_2O$ ); (b) surfactante e (c) composto intercalado $V_2O_5/CTA^+$ .	35
<b>Figura IV.9:</b> Espectros de IV-TF de (a) matriz de pentóxido de vanádio pura; (b) composto intercalado e (c) surfactante.	36
<b>Figura IV.10:</b> Estrutura proposta do compósito $V_2O_5/CTA^+$ [62].	37
<b>Figura IV.11:</b> Difratogramas de raios-X dos compostos intercalados à temperatura ambiente. (a) amostras 1 onde $d(001) = 39,4 \text{ \AA}$ ; (b) amostra 2 onde $d(001) = 30,4 \text{ \AA}$ ; (c) amostra 3 onde $d(001) = 36,2 \text{ \AA}$ e (d) amostra 4 onde $d(001) = 37,0 \text{ \AA}$ .	38
<b>Figura IV.12:</b> Estrutura proposta da amostra 3.	39
<b>Figura IV.13:</b> Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas à $45^\circ\text{C}$ . (a) amostra 5 onde $d(001) = 37,0 \text{ \AA}$ (b) amostra 6 onde $d(001) = 36,8 \text{ \AA}$ (c) amostra 7 onde $d(001) = 36,8 \text{ \AA}$ .	40
<b>Figura IV.14:</b> Difratogramas do composto $V_2O_5/CTA^+$ em (a) $B_{25}$ (b) $B_{190}$ e (c) $B_{500}$ .	42
<b>Figura IV.15:</b> Espectros de IV-TF do composto intercalado: (a) $B_{25}$ ; (b) $B_{190}$ e (c) $B_{500}$ .	44

<b>Figura IV.16:</b> Gráfico da condutividade do composto intercalado $V_2O_5/CTA^+$ em diferentes temperaturas; (a) $B_{25}$ ; (b) $B_{190}$ e (c) $B_{500}$ .	45
<b>Figura IV.17:</b> Voltamogramas cíclicos da matriz de pentóxido de vanádio e do compósito utilizando perclorato de lítio 0,1 M como eletrólito suporte.	47
<b>Figura IV.18:</b> Voltamogramas cíclicos do compósito $V_2O_5/CTA^+$ e do $V_2O_5/CTA^+/[Fe(CN)_6]^{3-}$ em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .	48
<b>Figura IV.19:</b> Esquema da imobilização de ânions eletroativos.	49
<b>Figura IV.20:</b> Voltamogramas cíclicos do compósito $V_2O_5/CTA^+/[Fe(CN)_6]^{3-}$ em (a) 20 mL da solução aquosa de KCl 0,5 M, 5mL da solução de tampão fosfato 0,2 M e (b) 20 mL da solução aquosa de KCl 0,5 M, 5mL da solução de tampão fosfato 0,2 M e 4 mL da solução de DL-dopamina 0,1 M.	50
<b>Figura IV.21:</b> Mecanismo de oxidação da dopamina.	51
<b>Figura IV.22:</b> Curvas de obtidas a partir de análise termogravimétrica de (a) $SiO_2$ , (b) C5 e (c) C10.	52
<b>Figura IV.23:</b> Curvas de ATD das amostras: (a) $SiO_2$ , (b) C5 e (c) C10.	53
<b>Figura IV.24:</b> Difratoogramas de raios-X de:(a) $V_2O_5$ puro; (b) C5 e (c) C10.	55
<b>Figura IV.25:</b> (a) $V_2O_5$ puro; (b) C10 e (c) C10 após tratamento térmico à 150 <sup>o</sup> C.	55
<b>Figura IV.26:</b> Espectros de IV-TF. Onde (a) matriz de $V_2O_5$ ; (b) matriz de $SiO_2$ e (c) C10.	56
<b>Figura IV.27:</b> Espectros mostrados na figura IV.26, porém ampliados na região entre 450 cm <sup>-1</sup> e 1350 cm <sup>-1</sup> .	57
<b>Figura IV.28:</b> Espectro de Uv-Vis do $V_2O_5$ xerogel puro e do $SiO_2/V_2O_5$ .	58
<b>Figura IV.29:</b> Espectros de RPE. (a) C5 (b) C10 à temperatura ambiente.	58
<b>Figura IV.30:</b> Voltamogramas cíclicos do xerogel de pentóxido de vanádio(a) e do compósito $V_2O_5/SiO_2$ (b) a $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ utilizando solução de $LiClO_4$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.	60
<b>Figura IV.31:</b> Voltamogramas cíclico do C10, utilizando $LiClO_4$ como eletrólito suporte ( $v=30\text{mV/s}$ ), onde a linha contínua (—) corresponde ao 1 <sup>o</sup> ciclo e a linha tracejada (----) corresponde ao 50 <sup>o</sup> ciclo voltamétricos.	61
<b>Figura IV.32:</b> Voltamogramas cíclico do C10 após tratamento térmico, utilizando $LiClO_4$ como eletrólito suporte ( $v=30\text{mV/s}$ ), onde a linha contínua (—) corresponde ao 1 <sup>o</sup> ciclo e a linha tracejada (----) corresponde ao 50 <sup>o</sup> ciclo voltamétricos.	62

<b>Figura IV.33:</b> Voltamogramas cíclicos do compósito $V_2O_5/SiO_2$ : (—) perclorato de lítio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (---) perclorato de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e (-.-.-) perclorato de tetrabutilamônio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .	63
<b>Figura IV.34:</b> Gráfico do plano complexo do compósito $V_2O_5/SiO_2$ xerogel em acetonitrila, $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ $LiClO_4$ , faixa de potencial entre $+0,60$ e $-0,20V$ (ECS)	64
<b>Figura IV.35:</b> Circuito equivalente empregado na simulação do espectro de impedância. ....	65
<b>Figura IV.36:</b> Dependência de $R_s$ (a), $R_2$ (b), $Q_1$ (c) e $Q_2$ (d) com o potencial aplicado para o compósito $V_2O_5/SiO_2$ xerogel. ....	66
<b>Figura IV.37:</b> Gráfico da condutividade onde: (a) C10 antes do tratamento térmico; (b) C10 após tratamento térmico à $150^\circ\text{C}$ e (c) $V_2O_5$ xerogel. ....	68

## *Índice de Tabelas*

<b>Tabela I:</b> Variação das condições de síntese dos compostos intercalados.....	15
<b>Tabela II:</b> Temperatura do tratamento térmico ao qual o xerogel de pentóxido de vanádio foi submetido .....	16
<b>Tabela III:</b> Tratamento térmico ao qual o composto intercalado $V_2O_5/CTA^+$ foi submetido .....	17
<b>Tabela IV:</b> Tensão aplicada em cada uma das amostras durante as medidas de condutividade elétrica .....	21
<b>Tabela V:</b> Variação de quantidade de água e espaçamento interlamelar do xerogel de $V_2O_5$ após tratamento térmico.....	27
<b>Tabela VI:</b> Atribuição das bandas vibracionais mostradas no espectro de IV-TF.....	29
<b>Tabela VII:</b> Valores de condutividade elétrica a 25°C e energia de ativação das amostras de $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$ (amostras $A_T$ ), onde T é a temperatura do tratamento térmico. ....	33
<b>Tabela VIII:</b> Atribuição das bandas vibracionais mostradas no espectro de IV-TF.....	36
<b>Tabela IX:</b> Porcentagem de carbono, nitrogênio e oxigênio, além de tamanho do microcristalito ( $L$ ) e espaçamento interlamelar ( $\Delta d$ ) obtido para as amostras $V_2O_5/CTA^+$ sintetizadas à temperatura ambiente.....	39
<b>Tabela X:</b> Porcentagem de carbono, nitrogênio e oxigênio, além de tamanho do microcristalito ( $L$ ) e espaçamento interlamelar ( $\Delta d$ ) obtido para as amostras $V_2O_5/CTA^+$ sintetizadas à temperatura de 45°.....	40
<b>Tabela XI:</b> Variação da distância interlamelar do composto intercalado após tratamento térmico.....	41
<b>Tabela XII:</b> Valores de condutividade elétrica a 25°C e energia de ativação das amostras de $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$ (amostras $A_T$ ) e $V_2O_5/CTA^+$ (amostras $B_T$ ), onde T temperatura do tratamento térmico.....	46
<b>Tabela XIII:</b> Porcentagem de átomos de vanádio e silício nas amostras de C5 e C10 detectadas por EDS.....	52
<b>Tabela XIV:</b> Porcentagem de massa perdida por cada uma das amostras de óxido até à temperatura de 450°C .....	53
<b>Tabela XV:</b> Atribuição das bandas vibracionais mostradas no espectro de IV-TF do compósito $V_2O_5/SiO_2$ .....	57
<b>Tabela XVI:</b> Valores de condutividade elétrica obtidos para o C10.....	69

## *Abreviaturas*

- AC – Corrente alternada
- ATD – Análise térmica diferencial
- ATG – Análise termogravimétrica
- CE – Circuito equivalente
- CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio
- DC – Corrente contínua
- DRXP – Difração de raios-X no pó
- EFC – Elemento de fase constante
- EDX – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
- EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
- ITO – Óxido de estanho e índio
- IV-TF – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- PRI – Polímero de redes interpenetradas
- RPE – Ressonância paramagnética eletrônica
- TEOS – Tetraetilortosilicato
- UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível
- VC – Voltametria cíclica
- VOTIP – Triisopropóxido óxido de vanádio

## Resumo

Xerogel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) possui estrutura lamelar com um espaçamento de aproximadamente 11,6 Å que viabiliza a intercalação de diferentes espécies (polianilina, complexos de  $[M(bpy)_3]^{2+}$ , íons de metais alcalinos, porfirinas, etc) mantendo sua integridade estrutural após a intercalação. Além disso, apresenta condutividade elétrica, o que permite sua utilização em dispositivos eletrocromáticos, cátodos de bateria de lítio, etc. Estudos das propriedades condutoras do  $V_2O_5$  são baseados principalmente nas teorias de Austin e Mott. Segundo estes autores, os óxidos amorfos de metais de transição são conhecidos por exibir propriedades semicondutoras oriundas de "hopping" de elétrons desemparelhados entre os íons do metal de transição em diferentes estados de valência.

Neste contexto, o presente trabalho investigou a influência da água na condutividade elétrica no xerogel de pentóxido de vanádio obtido por polimerização do ácido decavanádico. A influência da morfologia das amostras condutividade elétrica também foram investigadas por. Demonstrou-se que a condutividade dos filmes de pentóxido de vanádio é dependente da quantidade de moléculas de água presentes. A remoção, por tratamento térmico, de água fracamente ligada ocasionou um aumento da condutividade com a manutenção da estrutura fibrilar do pentóxido de vanádio. Verificou-se a saída de água com concomitante redução dos centros  $V^V$  para  $V^{IV}$ . Então, com base nos experimentos realizados, pode-se afirmar que a condutividade deste material é determinada pelo processo de "hopping" de elétrons entre os centros  $V^{IV}$ - $V^V$ .

Além disso, a partir da intercalação de surfactante foi obtido um material híbrido, o qual foi caracterizado por difração de raios-X no pó (DRXP), espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF), voltametria cíclica (VC) e condutividade elétrica. Neste caso procurou-se manipular a distância interlamelar do material variando-se a concentração de surfactante durante o processo de síntese. Este material mostrou-se eficaz na imobilização de espécie eletroativa, sendo utilizado na confecção de eletrodos modificados.

Realizou-se, também, a síntese e caracterização óxidos mistos de vanádio e sílica empregando o processo sol-gel, e utilizando gel de  $V_2O_5$  e tetraetilortosilicato (TEOS) como precursores. Neste caso obteve-se, como produto final um material lamelar, que apresentou um valor de condutividade elétrica superior ao encontrado na literatura, além disso, a partir de estudos de voltametria cíclica observou-se um comportamento similar ao da matriz de pentóxido de vanádio, e a presença de eletrocromismo.

## *Abstract*

Vanadium pentoxide xerogel can be produced by sol-gel process and exhibits a layered structure, which is suitable for host-guest intercalation chemistry with a variety of species (e.g. polyaniline,  $[M(\text{bpy})_3]^{2+}$  complexes, alkali-metal ions and porphyrins). Besides, it maintains its basic structural integrity during the course of reactions. The conductivity of vanadium pentoxide xerogel enables its utilization in many systems such as rechargeable cathodic material, electrochromic devices, and electrochemical sensors. The conduction in this transition metal oxide can be explained by the electron hopping thermally activated between metallic centers in different oxidation states: hopping of unpaired electrons between  $\text{V}^{\text{IV}}$  and  $\text{V}^{\text{V}}$  ions. In this context, one of the purposes of this study was to clarify the effect of water content in vanadium pentoxide xerogel prepared by polymerizing decavanadic acid. In addition, the morphology of the samples on electrical conductivity was also investigated, mainly related to particle surface and intergranular regions that affect the connectivity of particles. It was demonstrated that the conductivity of vanadium pentoxide films is dependent on water molecules content. The removal of weakly bonded water molecules by thermal treatment at low heating rate results in an increase of the conductivity with the maintenance of fibrous texture of the vanadium pentoxide xerogel. It was also verified the release of water molecules with concomitant reduction of  $\text{V}^{\text{V}}$  centers to  $\text{V}^{\text{IV}}$  upon heating. Thus, this set of experiments reveals that the conduction of this material is primarily determined by the hopping process of unpaired electron between  $\text{V}^{\text{IV}}\text{-V}^{\text{V}}$  centers.

We also report the synthesis, characterization of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$  intercalation compounds and the study of the influence of surfactant molecules on the conductivity and electrochemical properties along with its potential application as a battery cathode. Moreover, it was demonstrated that using  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$  matrices are capable of immobilizes anionic complexes (hexacyanoferrate (III)) allowing the tailoring of chemical sensors for instance.

Finally, we prepared an interpenetrating  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  homogeneous network using “in situ” polymerization. In the preparation of the material, the polycondensation of the silicon alkoxide was carried out in the presence of vanadium pentoxide gel; thus, generating Si–O–Si network interpenetrated with V–O–V and V–OH–V polymeric chains previously formed by oxolation and ololation reactions. The methodology developed in this work allowed the preparation of homogeneous bicomponent system in which the intimate mixing of inorganic

polymers in the solid state are stabilized and lead to the maintenance of conductivity, electrochemical and electrochromic properties of vanadium pentoxide xerogel.

# I. Introdução

---

## I.1. O Gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Xerogel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot 1,8-2,4H_2O$ ) possui estrutura lamelar com um espaçamento de aproximadamente 11,6 Å que viabiliza a intercalação de diferentes espécies (polianilina, complexos de  $[M(bpy)_3]^{2+}$ , íons de metais alcalinos, porfirinas, etc) mantendo sua integridade estrutural após a intercalação [1, 2]. Além disso, apresenta condutividade elétrica, o que permite sua utilização em dispositivos eletrocromáticos, cátodos de bateria de lítio, etc.

O vanádio difere dos outros elementos de transição por se estabilizar ao adotar coordenação de bipirâmide trigonal ou piramidal quadrada. Este metal em seus estados de maior oxidação possibilita a formação isopolivanadatos que apresentam uma grande variedade de estruturas, desde correntes de metavanadatos  $[VO_3^-]_n$ , até óxidos em camadas  $[V_2O_5]$  e poliânions compactos  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$  [3]. Até mesmo o encapsulamento de ânions em “gaiolas” polianiônicas tais como o  $[V_{15}O_{36}]^{5-}$  foram descritos na literatura [4].

A síntese do  $V_2O_5$  é um bom exemplo da versatilidade do enfoque “chimie douce”. As sínteses via “chimie douce” utilizam fases líquidas, geralmente soluções aquosas. Uma das principais vantagens deste procedimento é que as interações fracas (pontes de hidrogênio, van der Waals, etc) não são desfeitas em baixas temperaturas [5].

### **I.1.a. Estrutura do xerogel de pentóxido de vanádio hidratado ( $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$ )**

A estrutura do pentóxido de vanádio consiste em várias camadas poliméricas com ligações cruzadas, dispostas em superfícies planas regularmente espaçadas e separadas por moléculas de água [6, 7]. Cada rede polimérica possui aproximadamente 1000Å de comprimento 100 Å de largura e 10 Å de espessura [8]. A rede é resultante do empilhamento ao longo do eixo cristalográfico *c* de “fibras” de aproximadamente 1000 Å x 100 Å no plano

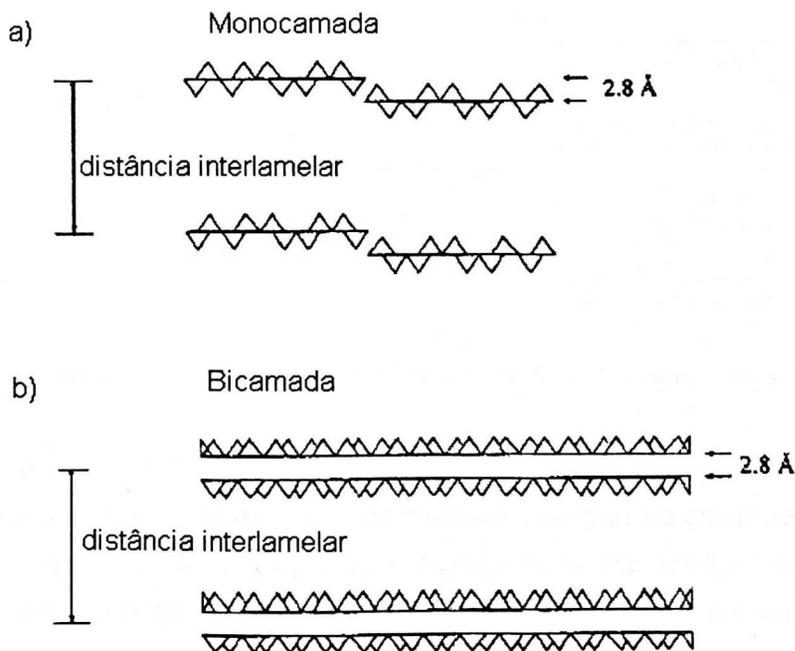
## I. Introdução

ab. A “fibra” é composta de quatro “blocos” com 27 Å de largura na direção  $a$ , unidos por moléculas de água.

As cadeias poliméricas não exibem preferência em relação à orientação na camada, e a distância entre as camadas é definida e depende da quantidade de água presente [9]. O espaçamento basal entre as fitas de  $V_2O_5$  aumentam quando aumenta a quantidade de água,  $d=8,8$  Å para  $n=0,5$  e  $d=11,5$  Å para  $n=1,8$ . A variação de  $\Delta d \approx 2,8$  Å corresponde à intercalação de uma camada de água entre as fitas. [10].

O compostos de pentóxido de vanádio apresenta estrutura complexa, pois o metal pode adotar uma grande variedade de geometria de coordenação e vários estados de oxidação. As características estruturais dos  $V_2O_5$  foi proposta primeiramente por Livage et al [11], o qual propõe um modelo estrutural composto de camadas individuais compostas por partículas simples de  $V_2O_5$  com um espaçamento de 2,8 Å entre as camadas (figura I.1 (a)).

Um segundo modelo foi proposto por Oka et, este modelo difere proposto por Livage devido às fitas do  $V_2O_5$  estarem faceadas uma a outra à distância de 2,8 Å (figura I.1 (b)). Este segundo modelo foi confirmado em estudos realizados por Giorgetti et al [12].



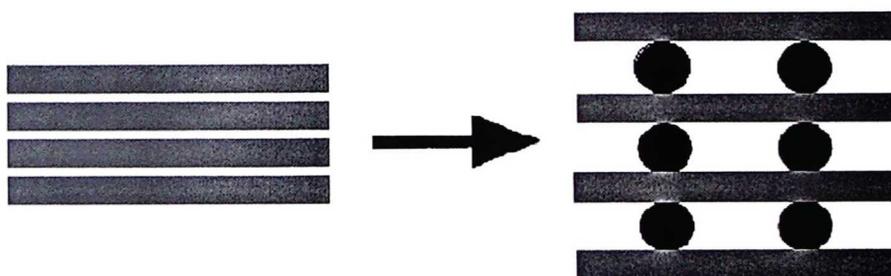
**Figura I.1:** Figura esquemática dos modelos estruturais do  $V_2O_5$ , (a) modelo de camada simples e (b) modelo de dupla camada [12].

### I.1.b. Propriedades de intercalação

A possibilidade de combinação das propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um grande desafio que começou com o início da era industrial. Um dos mais antigos compostos “híbridos orgânicos-inorgânicos” emergiram das indústrias de tintas, onde pigmentos inorgânicos eram suspensos em misturas orgânicas. Estes novos materiais têm se tornado alvo de grande estudo e investigação [13].

Um importante grupo de compostos “híbridos orgânicos-inorgânicos” são chamados compostos de intercalação que são formados através de reações topotáticas do estado sólido. Este processo envolve a inserção reversível de espécies convidadas numa matriz sólida, a qual retém sua estrutura e composição ao longo do processo de intercalação e desintercalação [14].

A intercalação, mostrada esquematicamente na figura I.2, é um processo no qual as espécies convidadas são inseridas em espaços vazios de tamanho nanométrico que existe entre as camadas da matriz hospedeira. Tanto a concepção como a síntese, baseiam-se em um processo modular pelo qual, a estrutura final é ordenada por uma auto-organização de subunidades pré-formadas [15].



**Figura I.2.** Formação de uma multicamada por intercalação de um composto lamelar [15].

Os materiais “híbridos orgânico-inorgânico” representam, em geral, uma interface natural entre os componentes orgânicos e inorgânicos. Ou seja, cada um desses materiais com significantes contribuições e propriedades características que resultam em vantagens e limitações distintas como, por exemplo, maior estabilidade mecânica e térmica, melhoria de propriedades eletroquímicas, luminescentes, ópticas, etc.

A natureza da interface entre os componentes tem sido usada para classificar estes materiais em: (i) A classe I corresponde a todos os sistemas onde não há ligações covalentes ou iônico-covalentes entre os componentes orgânico e inorgânico, mas apenas interações como

## I. Introdução

ligações de hidrogênio ou forças eletrostáticas; (ii) a classe II que corresponde aos materiais nos quais os componentes estão ligados através de ligações químicas fortes (covalentes ou iono-covalentes) [16]. Por outro lado, o maior desafio é ter controle da síntese de combinações híbridas que mantenham ou acentue as melhores propriedades de cada um dos componentes enquanto as propriedades indesejáveis são reduzidas ou mesmo eliminadas [16, 17].

Como exemplo de materiais da classe I podemos citar, a obtenção de estruturas orgânico-inorgânicas ordenadas como a matriz hospedeira do gel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ). Sua estrutura lamelar, mantida por forças de van der Waals, torna possível a intercalação reversível de espécies hospedeiras. A força que dirige esta reação é a troca iônica entre prótons ( $H_3O^+$ ) presentes na região interlamelar e os cátions em solução [6].

A intercalação de monômeros orgânicos como a anilina, pirrol ou tiofeno, seguido por sua polimerização oxidativa *in situ* viabiliza a síntese de uma nova classe de materiais nos quais uma variedade de polímeros orgânicos condutores são inseridos dentro dos óxidos lamelares de estrutura bidimensional e têm sido descritos na literatura [18, 19].

Guey-Chun et al [19] reportaram a síntese de nanocompósitos condutores polianilina/ $V_2O_5$  através de agitação simples de solução aquosa de poli (anilina-co-N-(4-sulfo-fenil)anilina) e gel de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  resultando em um material nanocompósito de propriedades eletrocromicas estáveis. Alguns materiais híbridos também podem ser obtidos através da intercalação de metaloporfirinas na matriz de  $V_2O_5$  [2] ou a partir da intercalação de surfactantes, como o brometo de N-cetiltrimetilamônio, na matriz de pentóxido de vanádio [20].

Este último apresenta as propriedades condutoras do  $V_2O_5$ , além da insolubilidade em água, na presença do  $CTA^+$  e tem sido utilizado no desenvolvimento de eletrodos modificados através da imobilização de ânions eletroativos, visando a aplicação em sensores químicos, eletrônica molecular, eletrossíntese orgânica, conservação de energia e armazenamento [21, 22].

Como exemplo de materiais híbridos da classe II, a obtenção de compostos híbridos obtidos a partir de alcóxido de silício organicamente modificado. Este tipo de material é obtido com a complexação de alcóxidos de metais de transição a partir de um agente complexante forte [13]. Neste caso, quando os complexos são hidrolisados, os grupos alcóxi são removidos, promovendo a formação de polímeros oxo-metálicos.

### I.1.c. Cátodos de baterias de lítio

Devido à densidade de energia limitada dos eletrodos de células aquosas como os sistemas chumbo-ácido e níquel-cádmio, muitos estudos têm sido direcionados ao desenvolvimento e comercialização de baterias secundárias (sistemas capazes de serem recarregados ou carregados) de alta energia que utilizam anodo de lítio. [23]. Estas baterias exibem alta densidade de carga, e a natureza reversível torna esta célula economicamente atrativa.

As células eletroquímicas das baterias de lítio geralmente apresentam um anodo de lítio e um óxido de metal de transição como cátodo. Materiais como  $\text{LiMnO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  são exemplos promissores para este fim. Uma visão esquemática da bateria de lítio é mostrada na figura I.3.

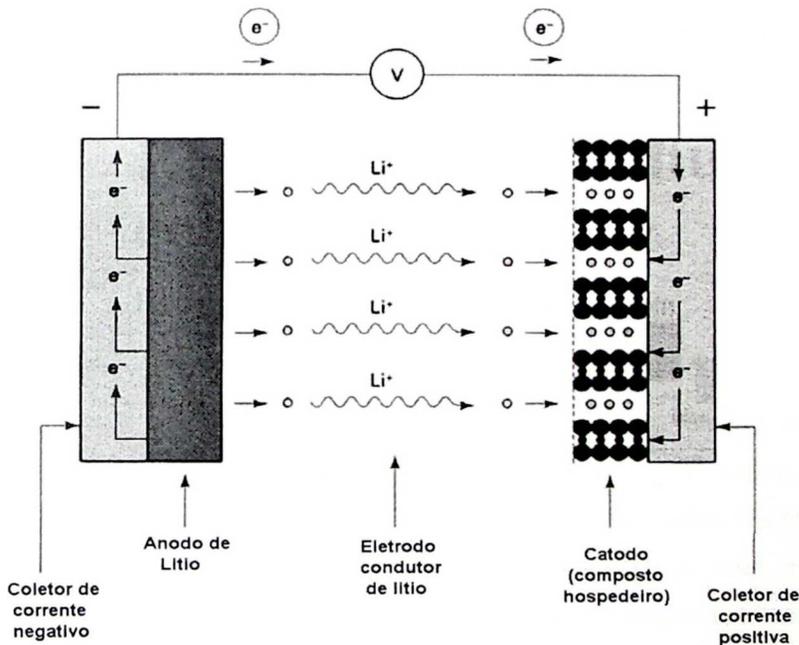
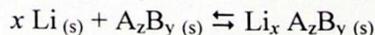


Figura I.3: Diagrama esquemático da descarga de lítio. [24].

Durante a descarga ocorre a dissolução dos íons lítio do anodo, ocorre a migração através do eletrólito e a inserção dentro da estrutura cristalina do composto hospedeiro, enquanto ocorre a compensação de elétrons em um circuito externo para serem injetados na banda eletrônica do mesmo hospedeiro. O processo de carga é o reverso do descrito. A reação que ocorre na célula pode ser escrita como:



onde,  $A_zB_y(s)$  corresponde ao composto hospedeiro (cátodo) [24].

Neste contexto, o xerogel lamelar de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  é considerado um material promissor para este fim, pois combina sua estrutura com espaçamento interlamelar favorável a reações de inserção com o caráter aniônico da lamela, que favorece a troca entre prótons que se encontram entre as camadas e íons metálicos em solução. A estrutura do gel faz com que esta troca seja muito rápida, ocorrendo em poucos minutos quando o xerogel é mergulhado em uma solução aquosa de um cloreto metálico. Este processo é facilmente notado pela diminuição do pH da solução e o aumento do espaçamento basal entre as fitas de  $V_2O_5$  [3]. Contudo, há uma diminuição da capacidade de carga-descarga após alguns ciclos que podem ser atribuídas às trocas do solvente, mudanças irreversíveis na estrutura e impedimento estérico que dificultam o processo de carga e descarga. Uma possibilidade de minimizar estas restrições e melhorar a difusão de íons lítio através do espaçamento interlamelar é manipulando este espaçamento através da intercalação de espécies apropriadas como surfactantes [23], por exemplo.

### **I.1.d. Propriedades Físicas do $V_2O_5$**

#### ***I.1.d.1. Propriedades eletrocromicas***

Eletrocromismo é a mudança reversível de coloração de um material causada por um campo elétrico aplicado ou uma corrente. Esta mudança pode ocorrer devido à formação de centros coloridos ou a uma reação eletroquímica que origina o composto colorido. [25]

Materiais que apresentam propriedades eletrocromicas e suas aplicações em dispositivos foram extensivamente estudados após o descobrimento de eletrocromismo em filmes finos de trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ) e trióxido de molibdênio ( $MO_3$ ) em 1969 [26].

Estes materiais são geralmente classificados como materiais anodicamente ou catódicamente coloridos, dependendo do sentido da mudança da cor durante a intercalação do íon [27].

O eletrocromismo do  $V_2O_5$  pode ser considerado como um processo de redução-oxidação reversível acompanhado pela injeção/extração de íons lítio e elétrons. Durante o ciclo de oxidação e redução, a coloração muda de laranja para verde e de verde para azul. Este

## I. Introdução

processo de mudança de coloração é altamente reversível e no caso de dispositivos ópticos ocorre em poucos segundos quando uma voltagem de +2V é aplicada [10].

### *1.1.d.2. Propriedades semicondutoras do $V_2O_5$*

Estudos das propriedades condutoras do  $V_2O_5$  são baseados principalmente nas teorias de Austin e Mott [28]. Segundo estes autores, os óxidos amorfos de metais de transição são conhecidos por exibir propriedades semicondutoras oriundas de "hopping" de elétrons desemparelhados entre os íons do metal de transição em diferentes estados de valência.

Os óxidos de metais de transição são geralmente compostos de valência mista. Íons metálicos podem exibir mais de um estado de oxidação dando origem ao processo de "hopping" de elétrons desemparelhados entre centros metálicos de diferentes estados de valência:  $V^{IV}-V^V$  ou  $W^{IV}-W^V$ , por exemplo. Este fato é responsável pelas propriedades ópticas e elétricas específicas como as propriedades semicondutoras do  $V_2O_5$  [29].

De acordo com os estudos de Austin e Mott, as propriedades elétricas do gel de pentóxido de vanádio são governadas, principalmente por dois processos: a transferência de pequenos polarons de um íon vanádio para outro e a localização do carregador de carga oriunda da desordem estrutural.

Szörényi et al [30] reportou que a condutividade do xerogel de pentóxido de vanádio, sintetizado à partir da deposição do vapor de  $VOCl_3$  é determinada pela quantidade de água, e não é muito afetada pela quantidade de sítios de  $V^{IV}$  presente no material.

Neste artigo Szörényi citou estudos efetuados por Bullot et al [31], e Barboux et al [32], onde a condutividade elétrica do pentóxido de vanádio foi atribuída como um aspecto intrínseco do material e independente da presença de água, explicando que a condutividade é essencialmente determinada pela quantidade de  $V^{IV}$ . No estudo de Barboux, o gel de pentóxido de vanádio comporta-se como um condutor misto no qual a parte iônica da condução é oriunda da difusão de prótons através do gel [32].

Os géis de óxidos de metais de transição também podem ser considerados como óxidos hidratados. As propriedades iônicas são oriundas da ionização de moléculas de água, confinadas no gel, através da superfície de óxido. Alguns óxidos hidratados exibem alta condutividade de prótons à temperatura ambiente e podem se comportar como trocadores de íons inorgânicos [29].

Kittaka et al [33] também estudaram o efeito exercido pela presença de moléculas de água intercalada no pentóxido de vanádio cristalino na condutividade elétrica em conexão

## I. Introdução

com seu estado adsorvido. Segundo estes estudos, a condutividade de sistemas que contêm moléculas de água é proveniente de “hopping de prótons” através das ligações de hidrogênio. Segundo Kittaka et al [33], o “hopping de prótons” é promovido pelo movimento rotacional das moléculas de água e este processo ocorre somente quando as moléculas de água vizinhas estão em uma posição apropriada para que se formem as ligações de hidrogênio.

Apesar da publicação de alguns trabalhos relacionados às propriedades condutoras do gel de pentóxido de vanádio, não há um consenso a respeito da importância da água presente no domínio interlamelar do gel. Isto é, se a presença da água é determinante ou não, na condutividade elétrica do gel.

Um aspecto importante é a variação da rota de síntese empregada na preparação do gel. Alguns autores sintetizaram o gel de  $V_2O_5$  a partir de troca iônica de uma solução de  $NaVO_3$  [34, 35], ou  $NH_4VO_3$  [33], deposição do vapor de  $VOCl_3$  com água à temperatura ambiente [30], além de diferentes técnicas experimentais utilizadas para a realização de medidas de condutividade elétrica. A variação destes parâmetros dificulta a comparação de resultados.

### **I.1.e. Óxidos de vanádio e silício obtidos pelo método sol-gel**

Do ponto de vista clássico, materiais multicomponentes, também chamados materiais compósitos, geralmente apresentam uma combinação de propriedades as quais não são disponíveis nos componentes individuais, como aumento de resistência mecânica ou térmica [36, 37, 15].

Materiais multicomponentes homogêneos como os compostos de metais de transição dispersos em matriz de sílica têm recebido considerável atenção. O óxido de vanádio possui grande potencial de aplicação tecnológica em catálise, sensores químicos, ópticos e baterias [38, 39, 40] por apresentar propriedades semicondutoras.

Materiais homogêneos podem ser obtidos empregando-se os princípios de redes poliméricas interpenetradas [41, 42, 43]. Um sistema polimérico composto por redes interpenetradas (PRI) é definido como uma combinação de dois polímeros, no qual pelo menos um deles é sintetizado na presença do outro [44]. PRIs podem ser considerados como uma mistura homogênea de polímeros, os quais são mutuamente solúveis e a solubilidade é obtida através de ligações cruzadas e entrelaçamento [43].

## I. Introdução

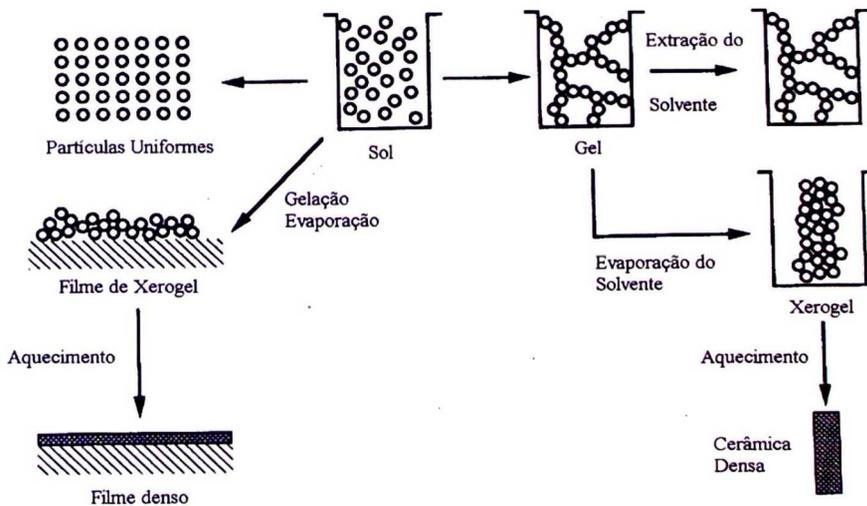
O método sol-gel é comumente utilizado como rota de síntese destes materiais viabiliza a obtenção de materiais de composição e estrutura homogênea. Além disso, a variação é realizada em baixas temperaturas, em soluções de baixa viscosidade[46].

O processo sol-gel é uma rota química empregada na síntese de suspensão de partículas sólidas ou clusters em um líquido (sol) e subsequente formação de um material de duas fases de um esqueleto sólido preenchido por um solvente (gel úmido).

A preparação de materiais inorgânicos por esta técnica baseia-se em reações de polimerização inorgânica de precursores moleculares que são geralmente soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos. Este processo envolve basicamente três etapas bem definidas:

- Primeiro, um sol, ou uma dispersão de partículas coloidais em um líquido é preparado;
- Segundo, a gelação do sol resulta em um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal, preferencialmente obtidas em meio alcalino) ou de longas cadeias poliméricas (gel polimérico, preferencialmente obtidas em meio ácido) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios;
- Finalmente, o solvente é removido e o gel se converte a xerogel através de secagem à temperatura ambiente ou um aerogel quando submetido a uma secagem supercrítica.

Uma visão geral do processo sol-gel é apresentada no esquema da figura I.4.



**Figura I.4:** Visão geral do processo sol-gel [45].

## I. Introdução

Na preparação do sol, os precursores (orgânicos ou inorgânicos) passam por duas reações químicas: hidrólise e condensação (polimerização), geralmente catalisadas por ácido ou base.

Na síntese de materiais multicomponentes contendo vanádio e sílica pelo processo sol-gel, geralmente se utiliza por ácidos de Bronsted como catalizadores, o qual acelera a hidrólise dos ésteres de silício usados na reação.

Segundo Brinker et al [45], sob condições básicas, ocorre uma rápida dissociação da água em ânions hidroxilas nucleofílicos, em seguida ocorre o ataque deste ânion no átomo de silício. Nestas condições, é provável que um grupo alcóxido seja rapidamente protonado, e ocorre a diminuição da densidade eletrônica do silício, tornando os grupos alcóxi mais eletrofílicos e então, mais susceptíveis ao ataque pela água que, após o ataque adquire uma carga parcial positiva. A carga positiva do alcóxido protonada é reduzida, fazendo com que o álcool seja o melhor *leaving group* [45]. O mecanismo da reação de hidrólise do alcóxido a partir de catálise ácida é mostrada na figura I.5.

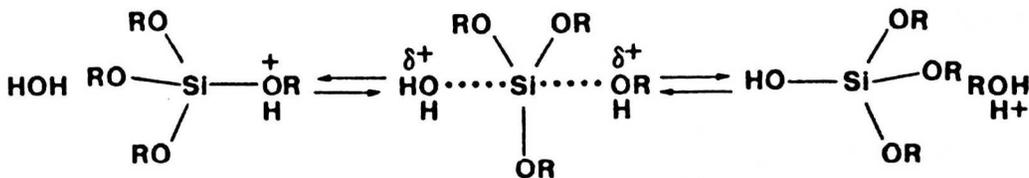


Figura I.5. Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise ácida [45].

Muitas das propriedades dos xerogéis de vanádio dispersos em sílica são originárias da distribuição dos sítios de vanádio na matriz de sílica [46], e a variação do conteúdo de vanádio influencia diretamente as propriedades estruturais, composição e estrutura da fase do vanádio.

Estes óxidos mistos descritos na literatura, geralmente são sintetizados utilizando como precursores da fase do vanádio o triisopropóxido óxido de vanádio (VOTIP) [46] ou acetilacetato de vanádio (III) [47], os quais exercem uma grande influência nas propriedades do produto final. O acetilacetato de vanádio (III), o qual é pouco reativo quando comparado ao VOTIP, é utilizado na síntese de óxidos mistos de vanádio e sílica mesoporos com baixa concentração de vanádio na superfície e termicamente estáveis, ou seja, resulta em um material com propriedades estruturais similares aos da sílica e baixa concentração de íons vanádio em sua superfície [46].

## I. Introdução

No caso da utilização do VOTIP juntamente com um precursor de silício, por exemplo, a adição de água resulta na hidrólise de ambos os alcóxidos. O alcóxido de vanádio pode se autocondensar para formar ligações V—O—V, o que origina gel de vanádio polimérico ou vanadatos e isopolivanadatos, dependendo das condições de síntese. O vanádio e o silício hidrolisados podem condensar para formar ligações V—O—Si. A ocorrência deste último processo é importante para esclarecer a formação do gel de vanádio disperso em sílica [46]. A escolha do catalisador e o método de secagem no qual o material é submetido também são determinantes nas características do produto final.

O produto final pode ser preparado por rotas variadas e suas características podem ser controladas selecionando as condições de secagem. Por exemplo, a área superficial e o tamanho dos poros podem ser manipulados pelo processo de secagem do gel [48].

## II. Objetivos

---

O objetivo deste trabalho foi, numa primeira etapa, estudar a condutividade elétrica do pentóxido de vanádio, visando investigar a contribuição da água nesta propriedade. Pois, apesar da publicação de alguns trabalhos relacionados às propriedades condutoras do  $V_2O_5$ , não há um consenso a respeito da importância da água presente no domínio interlamelar do gel. Isto é, se a água é determinante ou não na sua condutividade elétrica. Outro fator abordado foi à morfologia do material, aspecto não mencionado nos trabalhos publicados.

Foram realizadas também a síntese e caracterização de compostos intercalados utilizando como matriz hospedeira o gel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) e como espécie convidada um surfactante orgânico (brometo de cetiltrimetilamônio). Com a incorporação de agentes surfactantes, procurou-se manipular a distância interlamelar e estudar o efeito estérico da espécie convidada com o objetivo de aumentar a difusão de cátions metálicos através da matriz de  $V_2O_5$ , preservando a estrutura da matriz do óxido.

Foram realizados estudos de voltametria cíclica, através dos quais procurou-se avaliar a interferência da água, presente no domínio interlamelar, no comportamento eletroquímico do composto intercalado e, sua possível aplicação como sensor a partir da imobilização de mediadores eletroquímicos (como  $FeCN_6^{3-}$ ).

Finalmente, outro tema abordado foi à obtenção de materiais multicomponentes, formados por óxidos de vanádio disperso em matriz de sílica através do método sol-gel. Nosso objetivo foi, síntese e caracterização de materiais compostos por óxido de silício e pentóxido de vanádio, empregando o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  como precursor da fase do vanádio. Foram também realizados estudos eletroquímicos e de condutividade elétrica do material visando futura aplicação deste como biossensor através da incorporação de enzimas.

## III. Parte Experimental

---

Todos os reagentes utilizados possuem grau de pureza analítica (Apêndice A) e foram usados sem tratamento prévio. Na preparação das soluções, foi utilizada água deionizada e nos ensaios eletroquímicos água purificada pelo sistema de purificação Millipore, modelo Milli-Q Gradient.

### III.1. Síntese

#### **III.1.a. Síntese da matriz de pentóxido de vanádio hidratado ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ )**

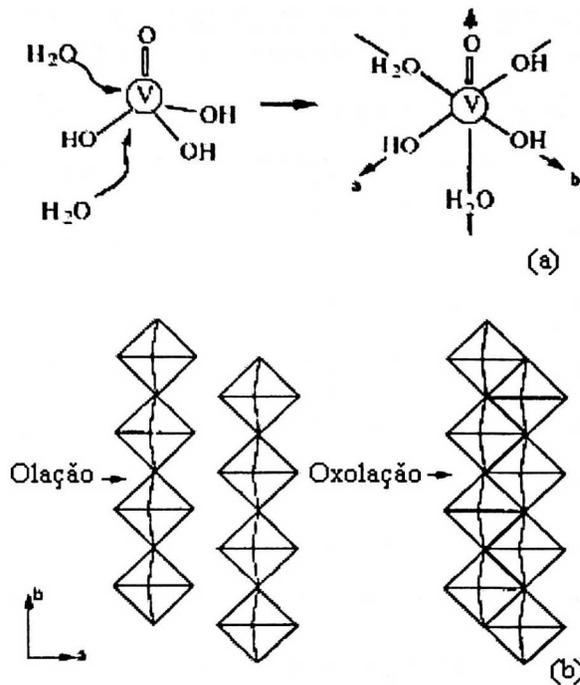
O gel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) foi sintetizado a partir de uma solução de metavanadato de sódio 0,1 M, a qual foi percolada numa coluna de resina de troca iônica (Dowex-50x) na forma ácida, para a obtenção o ácido polivanádico que apresenta coloração amarela. Este ácido recém preparado polimerizou-se por um processo auto-catalítico, que formou após uma semana de repouso à temperatura ambiente uma suspensão de coloração vermelha escura do gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

No ácido polivanádico ( $H_3VO_4$ ) obtido, o  $V^V$  é tetracoordenado. Imediatamente após a acidificação obtém-se uma solução de coloração laranja. Isto ocorre devido ao aumento do número de coordenação do  $V^V$  de 4 para 6. O aumento do número de coordenação ocorre via adição nucleofílica de duas moléculas de água dando origem a espécie  $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$ .

A condensação ocorre espontaneamente em pH próximo de 2. Após alguns dias obtém-se uma solução viscosa de coloração vermelho escuro. O xerogel (material produzido quando o líquido presente no gel é removido por evaporação simples) de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n \approx 1,8$ ) é obtido por evaporação do gel em condições ambientes [49].

A figura III.1 ilustra a formação do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  a partir do ácido polivanádico.

### III. Parte Experimental



**Figura III.1:** Formação do gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  a partir do ácido vanádico em solução aquosa: (a) expansão de coordenação; (b) condensação [5].

#### III.1.b. Intercalação do surfactante na matriz de $V_2O_5$

Foi utilizado o surfactante Brometo de Cetil Trimetil Amônio ( $CTA^+Br^-$ ) para a obtenção do composto intercalado  $V_2O_5/CTA^+$ .

A síntese foi realizada por reação direta de 10 mL do gel de pentóxido de vanádio (anteriormente preparado à partir da solução de  $NaVO_3$ ) com diferentes quantidades de  $CTA^+Br^-$  previamente solubilizadas em água.

Todas reações de intercalação foram efetuadas sob constante agitação, porém variou-se a temperatura, e a concentração do surfactante. Estas informações encontram-se detalhadas na Tabela I.

### III. Parte Experimental

**Tabela I.** Variação das condições de síntese dos compostos intercalados.

<i>Amostra</i>	<i>Volume CTAB (mL)/ Concentração(M)</i>	<i>Número de moles de CTAB</i>	<i>Temperatura de síntese (°C)</i>
1	1,0/0,2	$2 \times 10^{-4}$	25
2	2,0/0,2	$4 \times 10^{-4}$	25
3	3,0/0,2	$6 \times 10^{-4}$	25
4	4,0/0,2	$8 \times 10^{-4}$	25
5	1,0/0,2	$2 \times 10^{-4}$	45
6	2,0/0,2	$4 \times 10^{-4}$	45
7	3,0/0,2	$6 \times 10^{-4}$	47

É importante salientar que, independente das variações de concentração do surfactante e temperatura durante o processo de síntese, o produto final obtido para todos os casos, foi uma suspensão de coloração marrom.

#### III.1.c. Síntese do composto $V_2O_5/SiO_2$

Primeiramente, foram adicionados: 2,5 mL de TEOS; 1,9 mL de etanol; 0,2 mL de água deionizada e 10  $\mu$ L de HCl 1 mM, cuja mistura foi submetida a agitação constante e a temperatura ambiente (pré-hidrólise). Após 1 hora foram adicionados 11 mL de etanol, 0,5 mL de água e 0,32 mL de HCl  $1 \times 10^{-2}$  M e o conteúdo reacional foi agitado por 48 horas.

Após este período a uma alíquota de 6,0 mL da mistura reacional foram adicionados 5,4 mL ( $2,8 \times 10^{-4}$  mol) de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  que corresponde a 5% em mol de  $V_2O_5$  em relação à quantidade em mol de TEOS. Em outros 6,0 mL foram adicionados 10,8 mL ( $5,6 \times 10^{-4}$  mol) de  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  que correspondendo a 10% em mol de  $V_2O_5$  em relação à quantidade de em mol TEOS.

Após a adição do gel de pentóxido de vanádio, ambas as reações foram agitadas por 24 horas em temperatura ambiente e em seguida, algumas alíquotas foram depositadas sobre os substratos, (vidro, quartzo ou ITO – óxido de titânio e índio) para posterior caracterização do material obtido.

Segundo reportado por Curran et al [50], a adição do HCl é eficaz na indução da gelificação do gel na presença de vanádio. Os íons vanádio, mesmo em baixas concentrações,

### III. Parte Experimental

inibem fortemente a gelificação do material, porém na presença do ácido, essa inibição provocada por íons vanádio parece ser insignificante. A catálise ácida dos síos de sílica, na presença de íons de metal de transição, provavelmente afeta não somente a hidrólise do silício como também a solução química do metal em questão.

#### III.2. Tratamento térmico

##### **III.2.a. Tratamento térmico do xerogel de $V_2O_5$**

Uma alíquota de aproximadamente 0,8 mL do gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  foi depositada numa placa de vidro de dimensões de 2,5 x 3,8 cm, e seco a temperatura ambiente.

As amostras já em forma de filme foram então, submetidas a um aquecimento na mufla a uma taxa de  $8^\circ C/min$  até a temperatura desejada (tabela II), no qual permanecia por 15 minutos. Em seguida foram retiradas da mufla e colocadas imediatamente em um dessecador, onde permaneceram até atingirem a temperatura ambiente.

Para maior clareza na apresentação dos resultados, as amostras do xerogel de pentóxido de vanádio serão chamadas de  $A_{TT}$ , onde A corresponde ao  $V_2O_5$  e TT corresponde à temperatura de tratamento térmico no qual a amostra foi submetida.

**Tabela II.** Temperatura do tratamento térmico ao qual o xerogel de pentóxido de vanádio foi submetido.

<i>Temperatura de aquecimento (<math>^\circ C</math>)</i>	<i>Nome da amostra</i>
25	$A_{25}$
150	$A_{150}$
270	$A_{270}$
600	$A_{600}$

##### **III.2.b. Tratamento térmico do composto intercalado $V_2O_5/CTA^+$**

Uma alíquota de aproximadamente 0,6 mL da suspensão do composto intercalado  $V_2O_5/CTA^+$  foi depositada numa placa de vidro de dimensões de 2,5 x 3,8 cm, e seco a

### III. Parte Experimental

temperatura ambiente. Após a formação do filme, este foi lavado com água deionizada. Esta lavagem foi realizada para garantir que não houvesse excesso de surfactante adsorvido na superfície do material.

As amostras foram então, submetidas a tratamento térmico seguindo o mesmo processo descrito no item III.2.a..

As amostras do composto intercalado  $V_2O_5/CTA^+$  serão chamadas de  $B_{TT}$ , onde B corresponde ao composto e TT corresponde à temperatura de tratamento térmico no qual a amostra foi submetida e são mostradas na tabela III.

**Tabela III.** Tratamento térmico ao qual o composto intercalado  $V_2O_5/CTA^+$  foi submetido.

<i>Temperatura de aquecimento (°C)</i>	<i>Nome da amostra</i>
25	B <sub>25</sub>
190	B <sub>190</sub>
500	B <sub>500</sub>

### III.3. Preparação dos Eletrodos Modificados

Os compósitos  $V_2O_5/CTA^+$  e  $V_2O_5/SiO_2$  obtidos foram empregados na preparação de eletrodos modificados para posterior realização de estudos eletroquímicos, sendo utilizados como eletrodo de trabalho.

#### **III.3.a. Eletrodos modificados com o compósito $V_2O_5/CTA^+$**

Os eletrodos modificados foram preparados através da deposição da suspensão de  $V_2O_5/CTA^+$  na superfície do eletrodo de trabalho (ITO) através de gotejamento e seco à temperatura ambiente. Após a secagem do material, este foi lavado com água deionizada para garantir que o excesso de surfactante presente no material não fosse solubilizado no eletrólito suporte, interferindo, assim na resposta eletroquímica.

### III. Parte Experimental

#### **III.3.b. Eletrodos modificados com o compósito V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>**

Os eletrodos modificados com o compósito V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> foram feitos mediante evaporação de aproximadamente 25µL do conteúdo reacional (TEOS, etanol, água, gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) depositada na superfície do eletrodo de trabalho (ITO). Após este processo os eletrodos foram mantidos em dessecador até a formação do filme.

##### ***III.3.b.1. Tratamento térmico dos eletrodos modificados***

Os eletrodos modificados (tanto com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CTA<sup>+</sup> como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>) foram submetidos a tratamento térmico realizado mediante aquecimento na mufla até a temperatura de 150°C (como descrito no item III.3). Após o aquecimento não foram observadas, do ponto de vista macroscópico, mudanças na superfície do filme.

#### **III.4. Caracterização das amostras**

##### **III.4.a. Difração de Raios-X no pó (DRXP)**

Para a realização de medidas de raios-X no pó foi utilizado um aparelho SIEMENS D5005 que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão Kα<sub>1</sub> do cobre (λ = 1,5418 Å). O potencial na fonte foi de 40 kV e a corrente de 40mA. Os padrões de raios-X foram obtidos na faixa compreendida entre 2° e 50° (2θ) e em um passo de 0,2° a cada segundo.

O tamanho dos microcristalitos foi estimado a partir de reação de Scherrer que nos fornece um resultado aproximado[51]:

$$L = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta),$$

onde L é o tamanho do microcristalito, K é uma constante que relaciona a forma do cristalito e o caminho no qual β e L são definidos, θ é a diferença entre a largura à meia altura do pico da amostra e β é o ângulo de difração do composto em radianos [51].

##### **III.4.b. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF)**

As análises dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho IV-FT foram realizadas utilizando um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier modelo

### III. Parte Experimental

5ZDX/OMNIC 3.0, fabricado pela NICOLET alinhado com raio laser a Ar, e as amostras foram dispersas em pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas a partir de misturas de 2% das amostras em KBR. Os espectros foram obtidos com 60 varreduras acumulativas entre  $4000\text{cm}^{-1}$  e  $400\text{cm}^{-1}$ .

#### III.4.c. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia de algumas amostras foi analisada por um microscópio ZEISS DSM - 960 (Instituto de Física de São Carlos/Laboratório de Materiais/USP - Fundação de Apoio à Física e à Química). O gel de pentóxido de vanádio foi depositado sobre uma placa de vidro, aquecidas em alguns casos e, posteriormente fixadas no porta-amostra com resina de nitrocelulose. Uma cobertura fina de ouro ( $\approx 20\text{Å}$ ) foi aplicada sobre as amostras utilizando um Sputter Coater – Balzers SCD 050. Esta camada é responsável por conferir condutividade elétrica suficiente para a geração de boas imagens.

#### III.4.d. Voltametria Cíclica (VC)

Os estudos das propriedades eletroquímicas foram feitos utilizando um potenciostato/galvanostato ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT 30 interfaceado a um computador.

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional Methrom de três eletrodos: trabalho – eletrodo de ITO ( $\text{In}_2(\text{Sn})\text{O}_x$ ,  $R_s \leq 20\Omega$  fabricado pela Delta Technologies); referência – calomelano saturado e auxiliar – eletrodo de fio de platina. O eletrólito suporte empregado foi solução de pectorato de lítio 0,1M em acetonitrila.

Os filmes (de pentóxido de vanádio, compósito  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$  e compósito  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ) foram formados mediante evaporação de uma quantidade de aproximadamente  $2\mu\text{L}$  da suspensão do material depositada na superfície do eletrodo a temperatura ambiente.

#### III.4.e. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)

Os dados de ATG/ATD foram obtidos utilizando-se uma microbalança TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA acoplada ao microcomputador Thermal Analyst 2100-TA Instruments, em uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , com um fluxo de ar sintético de  $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . As análises foram realizadas na faixa de 10 a  $600^\circ\text{C}$ , utilizando-se aproximadamente 10 mg do material a ser analisado.

#### **III.4.f. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**

Os espectros de UV-Vis foram efetuados utilizando um espectrofotômetro Varian Carry 50. O gel de  $V_2O_5$  foi depositado sobre a superfície da cela de quartzo, seca a temperatura ambiente no dessecador e, posteriormente na forma de filme, foi submetida ao tratamento térmico.

#### **III.4.g. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)**

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos à temperatura ambiente, usando um computador interfaceado a um espectrômetro Varian E-4 operando à 9,5 GHz (banda X). O valor de  $g$  foi obtido usando o difenil-picril-hidrazina (DPPH) como padrão. As medidas foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Carlos F.O. Graeff do Laboratório de Ressonância Magnética Eletrônica do Departamento de Física e Matemática da FFCLRP/USP.

#### **III.4.h. Microanálise de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)**

As amostras foram analisadas por um microscópio ZEISS DSM - 960 e com detector Oxford Instruments Sa (Instituto de Física de São Carlos/Laboratório de Materiais/USP - Fundação de Apoio à Física e à Química). As amostras foram depositadas sobre uma placa de vidro, aquecidas em alguns casos e, posteriormente fixadas no porta amostra de alumínio com resina de nitrocelulose.

Uma cobertura fina de grafite ( $\approx 20\text{Å}$ ) foi aplicada sobre as amostras, visto que o carbono apresenta picos de energia baixos para serem detectados, logo sem influência no resultado, enquanto o ouro tornaria impossível a análise dos resultados.

#### **III.4.i. Análise Elementar por Combustão**

As quantidades de carbono, nitrogênio e hidrogênio presentes no composto  $V_2O_5/CTA^+$ , foram determinadas através de análise elementar por combustão. Para esta análise utilizou-se o equipamento CE Instruments – EA-1100 com coluna Porapack PQS e detector de condutividade térmica.

### III. Parte Experimental

#### III.4.j. Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Carlos F.O. Graeff do Laboratório de Ressonância Magnética Eletrônica do Departamento de Física e Matemática da FFCLRP/USP e efetuadas em um sistema de que envolve duas fontes de tensão, uma delas aplica uma diferença de potencial constante na amostra, um picoamperímetro digital que realiza as leituras de corrente enviando-as para um microcomputador que gerencia e controla a proporcionalizando a visualização em tempo real.

As medidas foram realizadas nas amostras em forma de filme, onde os contatos elétricos foram feitos com cola prata (ver figura III.2).

Quanto às condições experimentais, foi aplicada uma tensão que variou de uma amostra para outra, e se encontra relacionada na tabela IV, com variação de temperatura entre  $-80$  e  $100^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento constante de  $3^{\circ}\text{C}$  por minuto.

**Tabela IV.** Tensão aplicada em cada uma das amostras durante as medidas de condutividade elétrica.

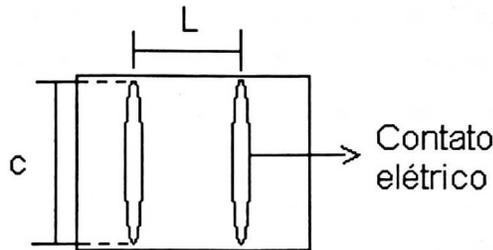
<i>Amostra</i>	<i>Tensão aplicada</i> (V)
A <sub>25</sub>	3
A <sub>150</sub>	3
A <sub>270</sub>	3
A <sub>600</sub>	3
B <sub>25</sub>	20
B <sub>190</sub>	50
B <sub>500</sub>	3

O valor de condutividade elétrica de cada um dos compostos foram calculadas a partir da equação:

$$C = (L \cdot I) / (e \cdot c \cdot V)$$

### III. Parte Experimental

onde  $L$  é a distância entre os contatos elétricos feitos no filme,  $c$  o comprimento destes contatos,  $I$  é a corrente elétrica (figura III.2),  $e$  é a espessura do filme e  $V$  a diferença de potencial aplicada.



**Figura III.2:** Disposição dos contatos elétricos no filme de pentóxido de vanádio depositado sobre a placa de vidro.

Com as informações retiradas do gráfico, foi possível estimarmos também a energia de ativação de cada material, pois esta é dada por:

$$E_a = -1000 \cdot K \cdot B$$

onde  $K$  é uma constante e corresponde a  $8,625 \times 10^{-5}$  e  $B$  é o coeficiente angular da reta obtida quando se tem o gráfico de  $\log I \times 1000/T$ .

#### III.4.k. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), é uma das técnicas ideais para estudar os parâmetros cinéticos de intercalação de íons lítio em compostos de intercalação.

A técnica proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos, que ocorrem nas interfaces de um eletrodo e consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência  $\omega$ , gerando assim, uma corrente AC provocada por um potencial  $E \sin(\omega t)$  que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância,

$$Z = [\Delta E \sin(\omega t)]/R$$

Existem, na literatura dois métodos para o tratamento dos dados experimentais: uma delas é o tratamento matemático no qual são empregadas expressões-padrão de Nernst-

### III. Parte Experimental

Planck-Einstein, Poisson, etc, que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas para as várias características do sistema como, por exemplo, a resistência de transferência de carga e o coeficiente de difusão.

A outra maneira é atribuir componentes de um circuito elétrico (capacitores, resistores e indutores) aos processos eletroquímicos, construindo assim, um circuito que simule uma resposta de corrente semelhante àquela produzida pelo sistema eletroquímico sob investigação.

No tratamento matemático, um dos modos mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do gráfico de Nyquist, no qual pode se observar os valores da parte imaginária da impedância  $Z''$  que correspondem aos valores de reatâncias, indutiva e capacitiva) em função da parte real ( $Z'$  que correspondem à valores de resistência).

Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências.

Em contrapartida, quando se usa o método da atribuição de circuitos elétricos equivalentes que simula a resposta AC do sistema eletroquímico, os componentes dos circuitos podem ser:

- Resistores que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, eletrólito e polímero;
- Capacitores que simulam o comportamento capacitivo das interfaces eletrodo polímero e polímero/eletrólito;
- Linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão iônica, também conhecida como impedância de Warburg (W);
- Elementos de fase constante (EFC) que estão associados, em parte, à rugosidade da superfície do eletrodo de trabalho;
- Elementos de difusão (T), que descrevem a difusão através de um meio, onde a interface dificulta a passagem das espécies.

A possibilidade de aquisição informatizada dos dados e a disponibilidade de um programa de análise através de uma rotina complexa não-linear de aproximação dos mínimos quadrados facilitam o uso deste método. A dificuldade consiste em ajustar com precisão os dados experimentais a um circuito elétrico apropriado. Além do desvio fornecido pelo próprio programa de análise, a discrepância do circuito elétrico atribuído também pode ser verificada através da construção de gráficos de Bode (logaritmo da impedância *versus* logaritmo da

### III. Parte Experimental

freqüência) nos quais inserem-se os dados experimentais e os valores obtidos na simulação do circuito. Após o circuito devidamente ajustado, pode-se estimar o coeficiente de difusão das espécies através da equação:

$$D = d^2 / B^2$$

onde  $d$  é a espessura do filme e  $B$  um parâmetro fornecido pelo programa [17].

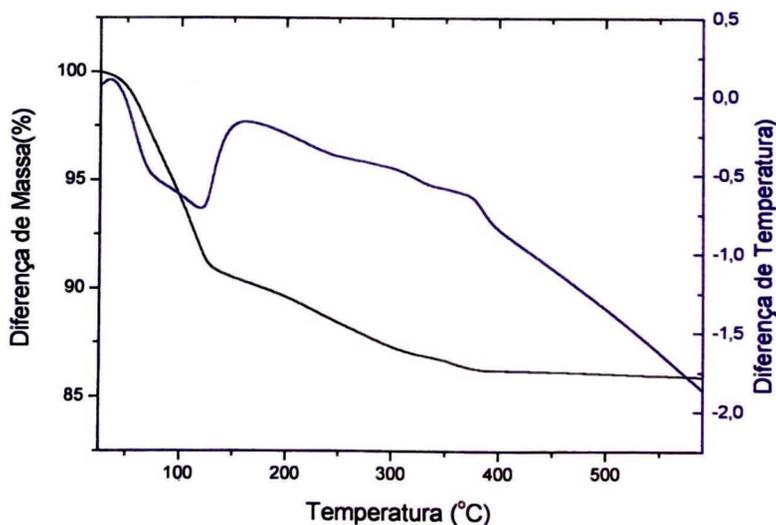
Os espectros de impedância foram medidos como função do potencial usando uma perturbação AC de 5 mV (p/p), cobrindo a faixa de freqüência entre 25 mHz – 100 kHz. Os potenciais analisados foram escolhidos por seu comportamento voltamétrico na mesma solução. Os espectros de impedância obtidos foram interpretados a partir dos circuitos elétricos equivalentes usando o programa GPES/FRA version 4.6, AUTOLAB-EcoChimie.

## IV. Resultados e Discussões

### IV.1. O pentóxido de vanádio

#### IV.1.a. Análise Termogravimétrica (ATG)

O xerogel de pentóxido de vanádio foi preparado conforme o método descrito no item III.2.a. e foi submetido à análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (ATG/ATD), de forma a avaliar sua estabilidade térmica e sua composição, no que se refere à quantidade de água presente no material. As curvas de decomposição térmicas e de sua derivada, resultantes desta análise são representadas na figura IV.1.



**Figura IV.1:** Análise termogravimétrica do xerogel de pentóxido de vanádio.

A partir da curva de análise termogravimétrica, pode-se verificar que o xerogel pentóxido de vanádio não é termicamente estável, pois apresentou uma queda de 14% em relação à massa inicial.

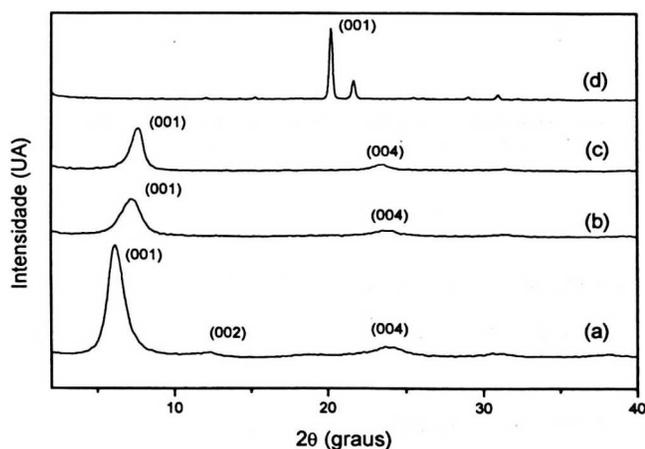
## IV. Resultados e Discussões

A curva de ATG obtida para o xerogel de pentóxido de vanádio mostra dois estágios distintos de perda de massa. O primeiro (8,0%) é atribuído à perda da água intermolecular e estende-se até a temperatura de 120°C. O segundo estágio de perda de massa (3,0%) é observado até a temperatura em torno de 270°C e é atribuído à liberação das moléculas de água fortemente ligadas, água intramolecular e as moléculas de água coordenadas ao vanádio.

Para a temperatura acima de 270°C há também a liberação da água fortemente ligada (1,5%) com a formação do pentóxido de vanádio cristalino.

### IV.1.b. Difração de Raios-X no Pó (DRXP)

O efeito do tratamento térmico na cristalinidade do material foi investigado através da técnica de difração de raios-X no pó. A partir do difratograma mostrados na figura IV.2(a) pode-se afirmar que o xerogel  $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$  (com base na análise termogravimétrica) apresenta uma estrutura lamelar caracterizada através da repetição dos picos basais (001).



**Figura IV.2:** Difratogramas do xerogel de  $V_2O_5$ : (a)  $A_{25}$ ; (b)  $A_{150}$ ; (c)  $A_{270}$  e (d)  $A_{600}$ .

Os difratogramas das figuras IV.2(b) e IV.2(c), apresentam padrões de difração das amostras  $A_{150}$  e  $A_{270}$  (submetidas a tratamento térmico). Estas duas amostras apresentam picos de difração mais largos e de menor intensidade, quando comparada à amostra  $A_{25}$  (sem tratamento térmico), sugerindo uma diminuição da cristalinidade. Além disso, o desaparecimento de picos de difração (004) também é uma evidência de menor cristalinidade do óxido. O difratograma da amostra  $A_{600}$  (figura IV.2(d)) apresenta um deslocamento do pico

#### IV. Resultados e Discussões

basal (001) e é característico do  $V_2O_5$  cristalino [52]. Além disso, as mudanças das reflexões do pico basal para valores maiores de  $2\theta$  indicam um decréscimo gradual do espaçamento interlamelar.

Os valores da quantidade de água presente no material (obtidos por ATG) e o espaçamento interlamelar do xerogel variam com a temperatura do tratamento térmico, e são mostrados na tabela V.

**Tabela V:** Variação de quantidade de água e espaçamento interlamelar do xerogel de  $V_2O_5$  após tratamento térmico.

<i>Nome da amostra</i>	<i>Quantidade de Água (mol)*</i>	<i>Espaçamento Interlamelar (Å)</i>
A <sub>25</sub>	2,1	12,8
A <sub>150</sub>	1,1	12,1
A <sub>270</sub>	0,32	11,4
A <sub>600</sub>	-	4,2

(\*) Número de moles de água para 1 mol de pentóxido de vanádio.

Este decréscimo é oriundo da liberação de moléculas de água do domínio interlamelar que foi evidenciada também através da análise termogravimétrica. Para a amostra A<sub>600</sub>, ocorre a perda total das moléculas de água, tanto do domínio intralamelar como interlamelar. Apesar da desidratação, a estrutura lamelar é preservada até a amostra A<sub>270</sub>.

Segundo Livage et al, a água presente neste óxido pode ser removida reversivelmente através de aquecimento ou vácuo até a composição  $V_2O_5 \cdot 0,5 H_2O$ . Abaixo deste valor ocorre a condensação e o processo de desidratação térmica se torna irreversível, dando origem ao  $V_2O_5$  cristalino [53].

#### IV.1.c. Espectroscopia no Infravermelho (IV-TF)

As amostras do xerogel de  $V_2O_5$  antes e após tratamento térmico foram caracterizadas por IV-TF. Com base no espectro da amostra A<sub>25</sub> mostrado na figura IV.3(a), nota-se pequenas mudanças das bandas principais do  $V_2O_5$ , uma evidência da manutenção da estrutura. Contudo, os espectros das amostras A<sub>25</sub> e A<sub>150</sub> apresentam um pico de baixa

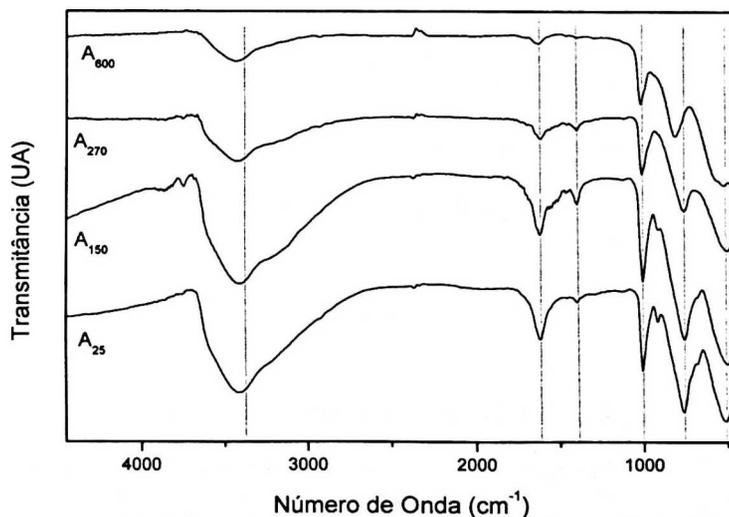
#### IV. Resultados e Discussões

intensidade localizado em  $923\text{ cm}^{-1}$  e dois ombros em  $715\text{ cm}^{-1}$  e  $678\text{ cm}^{-1}$  os quais não existem no espectro do sólido de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino.

Os picos de menor intensidade ( $715\text{ cm}^{-1}$  e  $678\text{ cm}^{-1}$ ) podem estar relacionados com as pontes de hidrogênio dos átomos de oxigênio do grupo vanadila e a banda em  $923\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo vibracional  $\text{V-OH}_2$  indicando a formação de ligações coordenadas com os átomos de vanádio do grupo vanadila no domínio interlamelar.

Em todos os espectros vibracionais observa-se picos característicos do estiramento vibracional dos grupos vanadil, localizados em  $1012\text{ cm}^{-1}$ ,  $763\text{ cm}^{-1}$  além de um ombro em  $515\text{ cm}^{-1}$ , e os modos de vibração associados com as pontes V-O no plano e fora do plano, respectivamente [54, 55, 56].

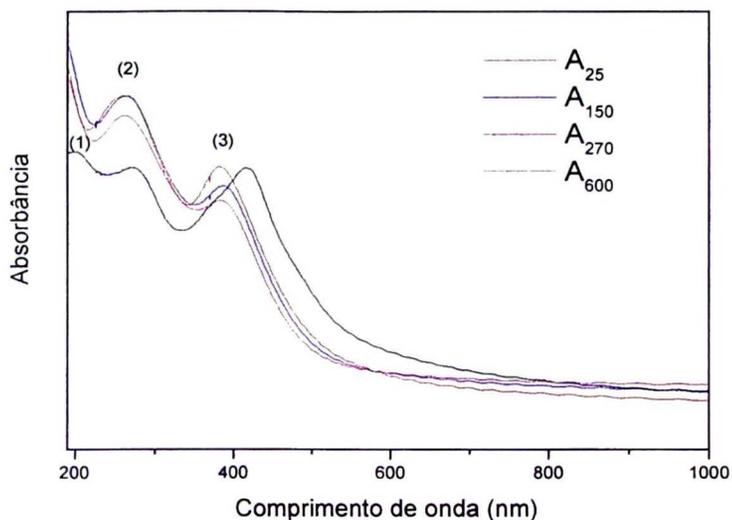
Estes resultados estão em concordância com os difratogramas de raios-X no pó, isto é, quando a amostra é aquecida ocorre a liberação de moléculas de água presentes no domínio interlamelar, resultando em um decréscimo do espaçamento interlamelar ( $A_{150}$ ,  $A_{270}$ ).



**Figura IV.3:** Espectros de IV-TF de (a)  $A_{25}$ ; (b)  $A_{150}$ ; (c)  $A_{270}$  e (d)  $A_{600}$ .

#### IV.1.e. Espectroscopia Eletrônica (Uv-Vis)

Os espectros eletrônicos das amostras de  $V_2O_5$  antes e após tratamento térmico são mostrados na figura IV.4. A partir destes espectros nota-se uma diminuição de intensidade das bandas de absorção à medida que se aumento a temperatura de aquecimento ao qual foram submetidas. Esta diminuição pode estar relacionada com o aumento de quantidade de  $V^{IV}$  nas amostras. As atribuições das bandas de absorção são mostradas na tabela VI.



**Figura IV.4:** Espectros eletrônicos do xerogel de pentóxido de vanádio aquecido em diferentes temperaturas.

**Tabela VI.** Atribuições das bandas observadas nos espectros eletrônicos.

<i>Bandas</i>	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	<i>atribuições</i>
(1)	200	50000	transferência de carga
(2)	263	38023	transferência de carga
(3)	384	26042	transferência de carga

## IV. Resultados e Discussões

Há muita discussão a respeito da transição observada em torno de  $26000\text{ cm}^{-1}$  ( $26042\text{ cm}^{-1}$  ou  $384\text{ nm}$ , em nosso caso). Ballhausen e Gray [57] sugerem que o aparecimento desta banda é devido à transição  $d-d$ , enquanto Selbin [58] afirma que esta transição corresponde à transferência de carga entre o oxigênio e o íon vanádio em seu estado reduzido.

No trabalho de Gharbi et al [59], os resultados experimentais indicam que a banda em torno de  $26000\text{ cm}^{-1}$  é devida à transferência de carga entre o oxigênio e o vanádio no seu estado oxidado ( $V^V$ ). Neste caso, a intensidade da banda varia com a concentração de  $V^V$ , da mesma forma que a transição em  $38023\text{ cm}^{-1}$  ( $263\text{ nm}$ ).

Como mencionado anteriormente, em nosso caso, a banda situada em  $26042\text{ cm}^{-1}$  ( $384\text{ nm}$ ) diminui de intensidade à medida que se aumenta a temperatura do tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas. Esta diminuição reforça a hipótese de que o aumento de temperatura do tratamento térmico ocasiona a redução dos íons vanádio, resultando em um decréscimo da transição observada ocorrendo em  $26000\text{ cm}^{-1}$  atribuída à transferência de carga entre o oxigênio e o vanádio oxidado ( $V^V$ ).

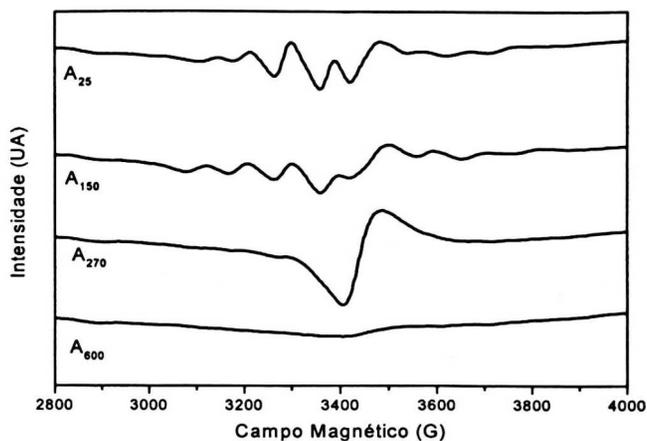
### IV.1.f. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os filmes do xerogel de  $V_2O_5$  foram submetidos a estudos de RPE com o intuito de obter informação a respeito do estado de oxidação do metal.

A figura IV.5 mostra os espectros de RPE realizados à temperatura ambiente. O espectro do filme  $A_{25}$  exibe várias linhas devido ao acoplamento hiperfino de um elétron desemparelhado ( $S = 1/2$ ) com o spin nuclear ( $I = 1/2$ ) de um  $^{51}V$ .

As estruturas são resultantes da superposição de dois espectros: a) um espectro hiperfino resolvido, característico de íons  $V^{IV}$  em simetria axial definido; b) um sinal largo que se desenvolve progressivamente à medida que a concentração de  $V^{IV}$  aumenta. Este alargamento é pouco visível no começo, porém fica mais evidente quando sua concentração está entre 2 e 3%.

## IV. Resultados e Discussões



**Figura IV.5:** Espectros das amostras  $A_{25}$ ,  $A_{150}$ ,  $A_{270}$  e  $A_{600}$  obtidos por RPE.

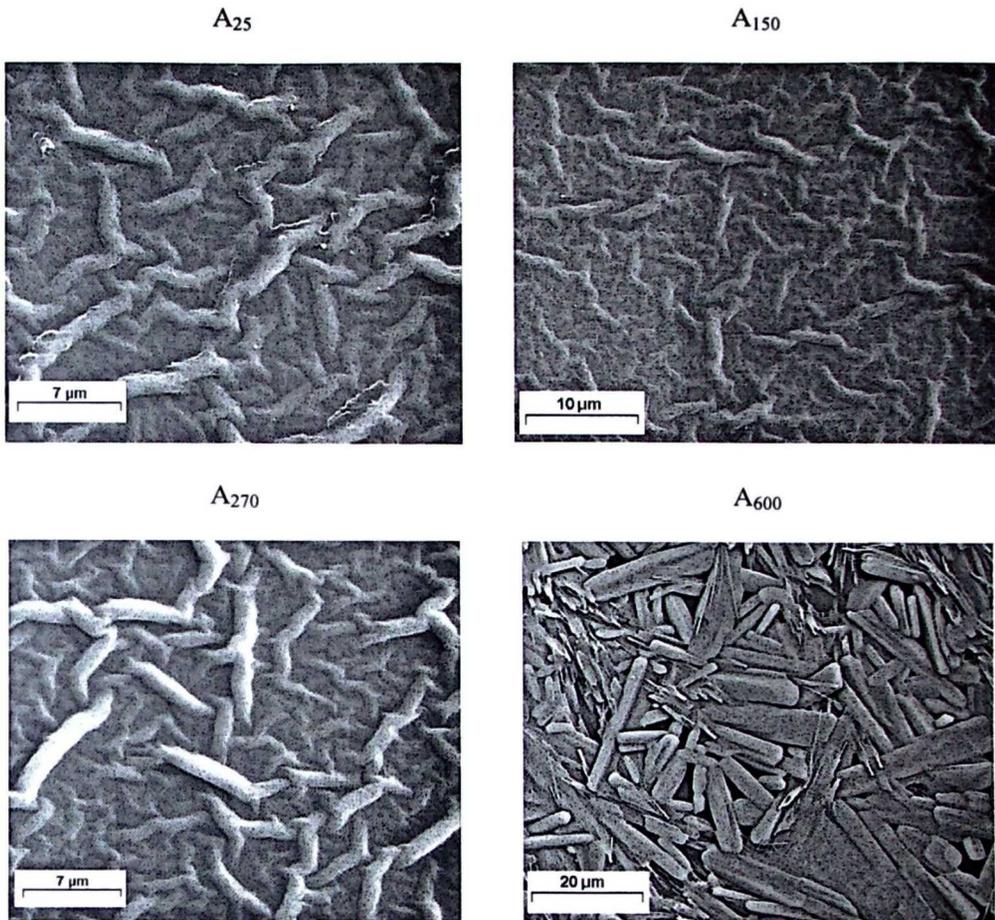
Esta variação do sinal é coerente com o estudo realizado por Babonneau [34], indicando que durante o aquecimento das amostras houve um aumento da razão  $V^{IV}/(V^V+V^{IV})$ . Por analogia aos espectros obtidos pelo autor acima referido, podemos supor, a grosso modo, que houve aumento na quantidade de  $V^{IV}$  de 1% para aproximadamente 16%.

### IV.1.g. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos filmes de  $V_2O_5$  foram avaliadas por MEV e as micrografias encontram-se na figura IV.6.

As imagens obtidas por MEV não mostram nenhuma alteração significativa nas amostras aquecidas até  $270^\circ\text{C}$ , ou seja, a estrutura fibrilar inicial do  $V_2O_5$  xerogel foi mantida sem grandes variações nas cadeias poliméricas. Por outro lado, o tratamento térmico a uma temperatura mais elevada ( $600^\circ\text{C}$ ) proporcionou o aparecimento de domínios cristalinos (Figura IV.6(d)).

#### IV. Resultados e Discussões



**Figura IV.6:** Microscopia eletrônica de varredura das amostras antes e após tratamento térmico.

Com base nestes resultados, podemos dizer que do ponto de vista morfológico, o tratamento térmico até 270°C não afeta a conectividade das cadeias poliméricas, a qual contribui na condução das amostras.

Por outro lado, nas amostras aquecidas a temperatura maior 270°C, o decréscimo da condutividade elétrica para o pentóxido de vanádio anidro é ocasionada pelo aumento da rugosidade e pela formação de agregados que contribuem para a diminuição da conectividade da amostra.

## IV.1.h. Condutividade Elétrica

As amostras foram submetidas a estudos de condutividade elétrica, com o intuito de avaliar a influência da água nas propriedades condutoras do óxido. A variação dos valores obtidos para cada uma das amostras é mostrado na figura IV.7.

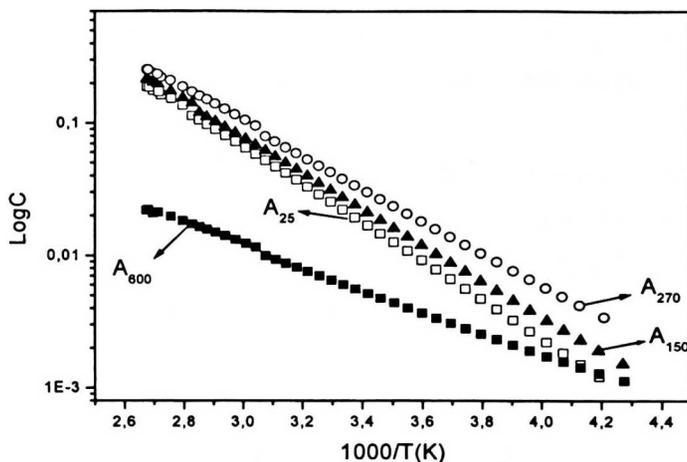


Figura IV.7: Gráfico de condutividade elétrica *versus* temperatura.

De acordo com a figura podemos notar um aumento da condutividade das amostras  $A_{150}$  e  $A_{270}$  quando comparadas à amostra  $A_{25}$ . Por outro lado, observou-se um decréscimo na amostra que foi aquecida a  $600^{\circ}\text{C}$ . Os valores de condutividade elétrica, calculadas a partir do gráfico, assim como a energia de ativação, são mostradas na tabela VII.

**Tabela VII:** Valores de condutividade elétrica a  $25^{\circ}\text{C}$  e energia de ativação das amostras de  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$  (amostras  $A_T$ ), onde  $T$  é a temperatura do tratamento térmico.

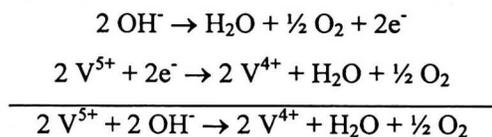
Amostra	Condutividade Elétrica Energia de ativação	
	à $25^{\circ}\text{C}$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$A_{25}$	$2,23 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-1}$
$A_{150}$	$2,75 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-1}$
$A_{270}$	$3,80 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-1}$
$A_{600}$	$4,07 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-2}$

#### IV. Resultados e Discussões

De acordo com os estudos realizados acerca do pentóxido de vanádio, pode-se dizer que, neste caso, o tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas proporcionou a redução parcial dos íons  $V^V$ .

Com base em trabalhos anteriores [3, 60, 61], podemos dizer que os centros  $V^{IV}$  são cercados por seis íons oxigênio e apresentam uma estrutura similar ao do íon vanadil ( $VO^{2+}$ ), o qual apresenta uma dupla ligação perpendicular a quatro ligações VO coplanar. Este centro também apresenta uma sexta ligação com o oxigênio das moléculas de água localizada do lado oposto de  $V=O$ .

Além disso, o gel de pentóxido de vanádio é formado por espécies poliméricas contendo fitas carregadas negativamente representadas por ligações V-OH e a eletroneutralidade deste composto é mantida por espécies  $H_3O^+$  [8, 61]. Então, uma possível explicação para este aumento dos centros  $V^{IV}$  é a oxidação do  $OH^-$ , de acordo com as seguintes reações [61]:



Com base nos resultados apresentados, podemos supor que o aumento na condução do pentóxido de vanádio tratado até 270°C é proporcionada principalmente pela presença de sítios  $V^{IV}$  e não devido às moléculas de água. Em outras palavras, a condução é proporcionada pelo processo de *hopping* de elétrons desemparelhados entre os centros de vanádio em diferentes estados de oxidação ( $V^{IV}$ - $V^V$ ).

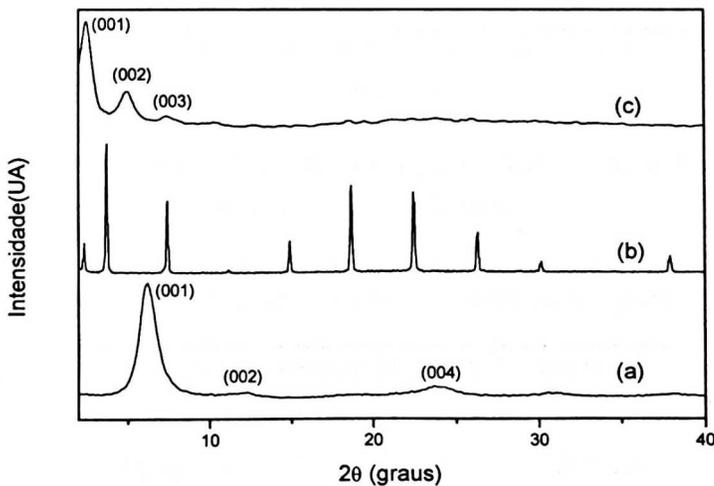
Podemos notar que, com base em nossos resultados não foi possível distinguir a contribuição do “hopping” de prótons. Contudo, assumindo que as moléculas que continuam presentes no material são somente as fortemente ligadas, esta contribuição pode ser negligenciada e não afeta as discussões qualitativas e a conclusão do trabalho.

### IV.2. O composto intercalado $V_2O_5/CTA^+$

Os compostos intercalados obtidos por reação direta do surfactante com o gel de pentóxido de vanádio foram caracterizados por técnicas de difração de raios-X no pó, espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar por combustão e microscopia eletrônica de varredura. Suas propriedades condutoras e eletroquímicas foram avaliadas por medidas de condutividade elétrica e voltametria cíclica.

#### IV.2.a. Difração de Raios-X no Pó (DRXP)

A figura IV.8 mostra os difratogramas do xerogel de  $V_2O_5$  puro, da espécie convidada ( $CTA^+$ ) e do composto de intercalação. De acordo com estes difratogramas conclui-se que material resultante é consistente com a intercalação de  $CTA^+$  no domínio interlamelar da matriz e indica que a estrutura da matriz hospedeira foi preservada após a reação. Foi observado um aumento do espaçamento interlamelar ( $\Delta d$ ) de 13,4 Å do em relação ao da matriz de pentóxido de vanádio.

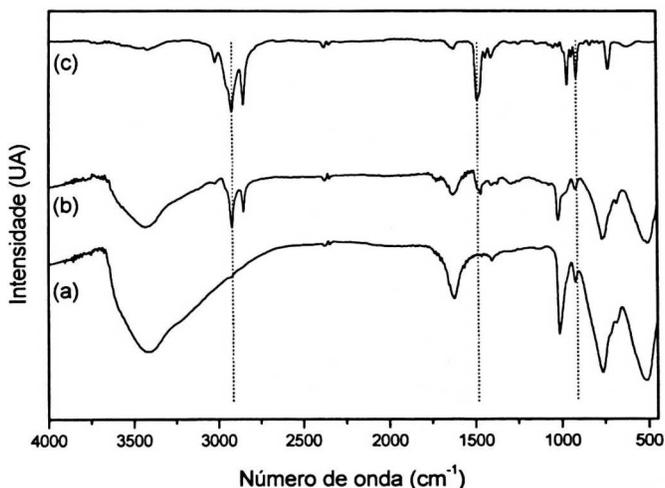


**Figura IV.8:** Difratogramas de raios-X de (a) xerogel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot 1,9 H_2O$ ); (b) surfactante e (c) composto intercalado  $V_2O_5/CTA^+$ .

### IV.2.b. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF)

Os espectros na região do infravermelho mostrados na figura IV.9 apresentam bandas típicas da matriz de pentóxido de vanádio em parênteses [ $1016\text{ cm}^{-1}$  ( $1007\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{V}=\text{O})$ ;  $757\text{ cm}^{-1}$  ( $760\text{ cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{VOV})$ ;  $506\text{ cm}^{-1}$  ( $531\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(\text{VOV})$ ] e as do surfactante, no caso o composto intercalado [ $2925\text{ cm}^{-1}$  ( $2910\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{CH})$ ;  $1470\text{ cm}^{-1}$  ( $1425\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{CN})$ ] [20].

Podemos verificar, a presença da espécie convidada na matriz, em concordância com os resultados anteriores (DRXP e análise gravimétrica).



**Figura IV.9:** Espectros de IV-TF de (a) matriz de pentóxido de vanádio pura; (b) composto intercalado e (c) surfactante.

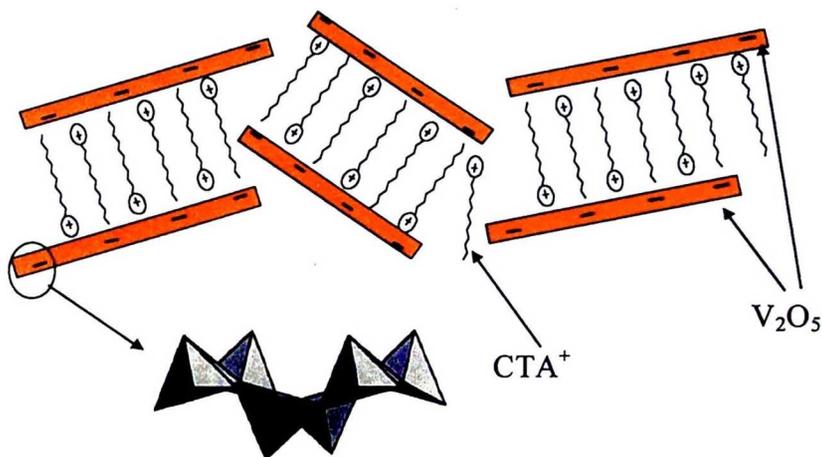
**Tabela VIII.** Atribuição das bandas vibracionais mostradas no espectro de IV-TF.

<i>Substância</i>	<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Atribuição</i>
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1019	$\nu(\text{VO})$
	761	$\delta(\text{VO})$
	520	$\delta(\text{VO})$
<b>CTA<sup>+</sup></b>	2915	$\nu(\text{CH})$
	2842	$\nu(\text{CH})$
	1468	$\delta(\text{CH})$

## IV. Resultados e Discussões

Se levarmos em consideração o comprimento da molécula de  $\text{CTA}^+$  (aproximadamente 27,77 Å) [20] e a variação da distância interlamelar podemos assumir que a espécie hospedeira está disposta perpendicularmente às camadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Um possível mecanismo para a formação do compósito envolve interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos. A estrutura pode ser formada a partir da liberação das moléculas de água presente entre as camadas do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , aumentando as interações majoritariamente eletrostáticas, de pontes de hidrogênio e de van der Waals entre as fases. A estrutura proposta para o compósito obtido é mostrada na figura IV.10.



**Figura IV.10:** Estrutura proposta do compósito  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$  [62].

A síntese baseia-se em um processo modular onde as unidades orgânicas e inorgânicas são reunidas por auto-organização. De acordo com Judeinstein et al [13], o compósito  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$  faz parte de uma classe de materiais híbridos, os quais os componentes são unidos por interações fracas, conferindo uma coesão para toda estrutura. Além disso, o aumento da distância basal pode estar relacionado com a orientação perpendicular das cadeias de  $\text{CTA}^+$  em relação à orientação das lamelas do óxido. Outra evidência de formação do composto híbrido é que o material resultante apresenta insolubilidade em água, propriedade não observada no gel pentóxido de vanádio e surfactante sozinhos.

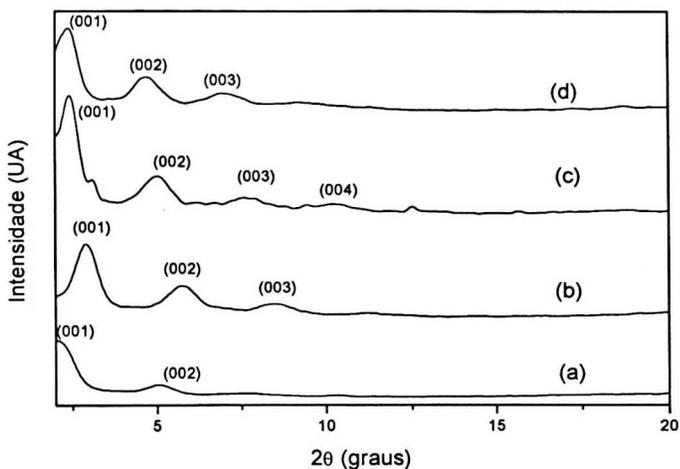
### IV.2.c. Compostos intercalados sintetizados à temperatura ambiente

Os difratogramas de raios-X dos compósitos sintetizados à temperatura ambiente são mostrados na figura IV.11, e a partir destes nota-se a manutenção da estrutura lamelar do material após a intercalação do surfactante. O aumento da concentração molar da espécie

#### IV. Resultados e Discussões

convidada durante o processo de síntese, proporcionou o aparecimento de maior número de picos de difração, sugerindo um aumento na cristalinidade do material. Porém os picos são largos e de baixa intensidade, evidência de que o composto é pouco cristalino.

Por outro lado, o aumento da concentração molar do  $\text{CTA}^+$  não pode ser relacionado com o aumento do espaçamento interlamelar. A amostra 1 ( figura IV.11 (a)), por exemplo, apresentou o maior espaçamento basal ( $39,4 \text{ \AA}$ ) quando comparada às outras amostras, porém a concentração molar do surfactante utilizada durante a síntese foi a menor de todas ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ).



**Figura IV.11:** Difratogramas de raios-X dos compostos intercalados à temperatura ambiente. (a) amostra 1 onde  $d(001) = 39,4 \text{ \AA}$ ; (b) amostra 2 onde  $d(001) = 30,4 \text{ \AA}$ ; (c) amostra 3 onde  $d(001) = 36,2 \text{ \AA}$  e (d) amostra 4 onde  $d(001) = 37,0 \text{ \AA}$ .

A amostra 3 (figura IV.11 (c)) apresenta um pico localizado em  $2\theta = 2,40$  ( $d = 36,2 \text{ \AA}$ ) e outro localizado em  $2\theta = 3,15$  ( $d = 28,5 \text{ \AA}$ ) que pode estar relacionado à formação de uma segunda fase lamelar. Neste caso, o material pode apresentar variação do espaçamento basal, ou seja, algumas lamelas podem estar separadas por uma distância  $\Delta d_1 = 36,2 \text{ \AA}$  e outras por uma distância  $\Delta d_2 = 28,5 \text{ \AA}$ . Este fato pode ser atribuído a uma variação da posição da molécula de  $\text{CTA}^+$  em relação às lamelas do  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Uma estrutura proposta para esta variação é apresentada na figura IV.12.

#### IV. Resultados e Discussões

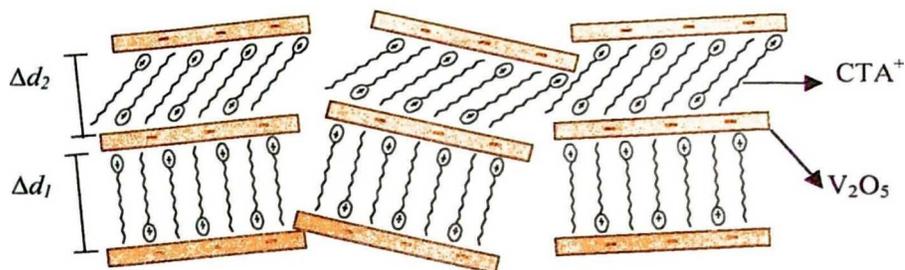


Figura IV.12: Estrutura proposta da amostra 3.

Os percentuais de nitrogênio, carbono e hidrogênio presente nas amostras sintetizadas à temperatura ambiente, bem como seu espaçamento basal ( $\Delta d$ ) e o tamanho do microcristalito ( $L$ ) é mostrado na tabela IX.

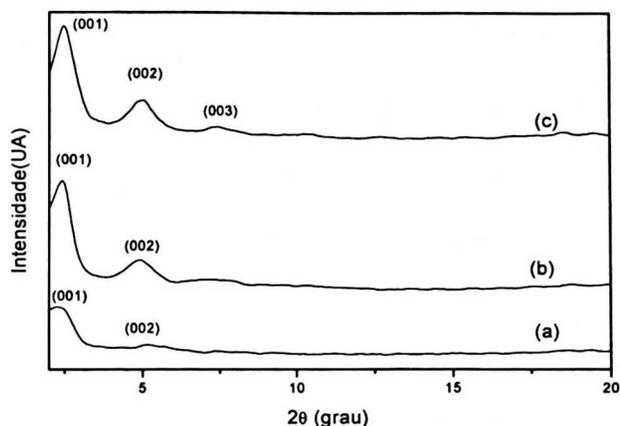
**Tabela IX:** Porcentagem de carbono, nitrogênio e oxigênio, além de tamanho do microcristalito ( $L$ ) e espaçamento interlamelar ( $\Delta d$ ) obtido para as amostras  $V_2O_5/CTA^+$  sintetizadas a temperatura ambiente.

Amostra	$N^\circ$ de moles	%	% Nitrogênio	% Hidrogênio	(Å)	$\Delta d$ (Å)
	de $CTA^+$	Carbono				
1	$2 \times 10^{-4}$	28,08	1,75	5,81	—	39,4
2	$4 \times 10^{-4}$	30,92	2,20	6,89	277.1	30,4
3	$6 \times 10^{-4}$	28,21	1,75	5,78	330.0	36,2
4	$8 \times 10^{-4}$	32,95	2,32	6,9	354.6	37,0

A partir dos valores mostrados na tabela IX, nota-se que apesar da variação da concentração do surfactante durante o processo de síntese, a quantidade da espécie convidada presente no produto final é praticamente a mesma. O tamanho do microcristalito calculado aumenta à medida que se aumentou a concentração do surfactante. Porém, a distância interlamelar apresentou variação significativa na quando comparada entre as quatro amostras.

#### IV.2.d. Compostos intercalados sintetizados à temperatura de 45°C

As amostras que foram sintetizadas à temperatura de 45°C também apresentaram uma estrutura lamelar, os padrões de difração são apresentados na figura IV.13.



**Figura IV.13:** Difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas à 45°C. (a) amostra 5 onde  $d(001) = 37,0 \text{ \AA}$  (b) amostra 6 onde  $d(001) = 36,8 \text{ \AA}$  (c) amostra 7 onde  $d(001) = 36,8 \text{ \AA}$ .

Os difratogramas da figura IV.13 mostram que, a variação da concentração do surfactante durante a síntese não influenciou no espaçamento interlamelar do material, o qual se manteve praticamente constante. Porém, o aumento da concentração de surfactante utilizada provocou aumento progressivo do tamanho do microcristalito, além do aumento da cristalinidade do composto, evidenciado através do aparecimento de um maior número de picos de difração. A porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio estimado através de análise elementar por combustão, bem como  $L$  e  $\Delta d$  calculados encontram-se na tabela X.

#### IV. Resultados e Discussões

**Tabela X:** Porcentagem de carbono, nitrogênio e oxigênio, além de tamanho do microcristalito ( $L$ ) e espaçamento interlamelar ( $\Delta d$ ) obtido para as amostras  $V_2O_5/CTA^+$  sintetizadas a temperatura de  $45^\circ C$ .

<i>Amostra</i>	<i>Nº de moles de CTA<sup>+</sup></i>	<i>% Carbono</i>	<i>% Nitrogênio</i>	<i>% Hidrogênio</i>	<i>L (Å)</i>	<i><math>\Delta d</math> (Å)</i>
5	$2 \times 10^{-4}$	26,24	1,58	5,28	177,5	37,0
6	$4 \times 10^{-4}$	30,47	1,88	5,95	231,4	36,8
7	$6 \times 10^{-4}$	30,97	2,17	6,55	269,8	36,8

Apesar da variação de temperatura no processo de síntese, todos os compósitos apresentaram estrutura lamelar. Foi observado aumento do espaçamento interlamelar quando comparado ao da matriz de pentóxido de vanádio. Nas amostras sintetizadas a  $45^\circ C$  não se observa variação do espaçamento interlamelar apesar da variação da concentração de surfactante no processo de síntese. Por outro lado, a concentração de surfactante provocou um aumento no tamanho do microcristalito. Talvez o aquecimento tenha proporcionado um melhor acomodamento das moléculas de surfactante.

#### IV.2.e. Tratamento Térmico

Com o intuito de estudarmos a influência da água na condutividade elétrica do material obtido após a intercalação, a amostra 3 foi submetida à tratamento térmico que foi realizado como descrito no item III.2.b..A escolha desta amostra foi devido à sua cristalinidade e espaçamento interlamelar.

Após o aquecimento à  $190^\circ C$  e  $500^\circ C$ , a amostra foi caracterizada por DRX, IF-TR, condutividade elétrica e voltametria cíclica utilizando como eletrólito suporte solução de perclorato de lítio ( $LiClO_4$ )  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , perclorato de potássio ( $KClO_4$ )  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e perclorato de tetrabutilamônio ( $TBAClO_4$ )  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

##### IV.2.e.1. Difração de raios-X no Pó (DRXP)

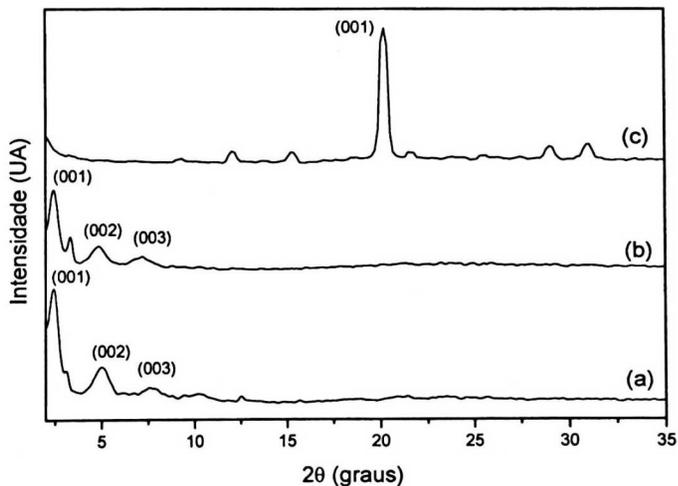
A figura IV.14 mostra que o compósito aquecido à  $190^\circ C$  ( $B_{190}$ ) apresentou estrutura lamelar e os picos de difração são mais estreitos quando comparado com o difratograma da

#### IV. Resultados e Discussões

amostra B<sub>25</sub> (compósito sem aquecimento). Este fato sugere que a saída de moléculas de água fracamente ligadas ocasionou um aumento em sua cristalinidade.

A partir do estudo do efeito do tratamento térmico na matriz de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, observou-se um decréscimo do domínio interlamelar à medida que se aumentou a temperatura de aquecimento do tratamento térmico. Decréscimo resultante da saída de moléculas de água fracamente ligada entre as lamelas da matriz.

Não houve variação no espaçamento interlamelar (tabela XI) compósito B<sub>190</sub> (figura IV.14(b)) quando comparado com o compósito B<sub>25</sub>. O difratograma do composto intercalado após aquecimento à 500° C (figura IV.14(c)) apresenta um pico basal bem definido, localizado em  $2\theta = 20,2$ , característico do pentóxido de vanádio anidro [52].



**Figura IV.14:** Difratogramas do composto V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CTA<sup>+</sup> em (a) B<sub>25</sub> (b) B<sub>190</sub> e (c) B<sub>500</sub>.

**Tabela XI.** Variação da distância interlamelar do composto intercalado após tratamento térmico.

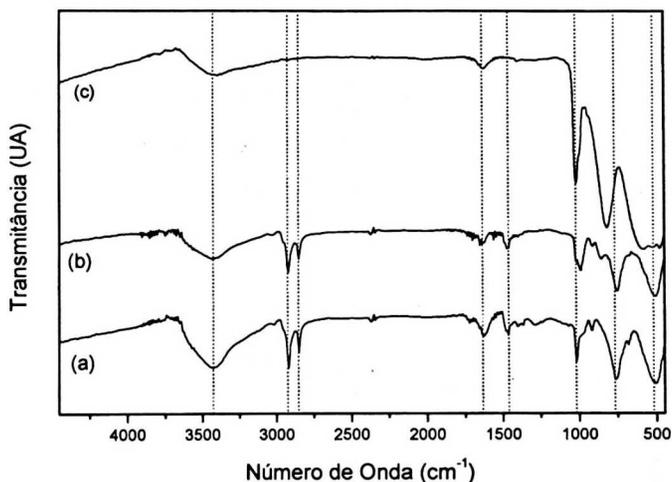
<i>Amostra</i>	<i>Distância interlamelar (Å)</i>
<b>B<sub>25</sub></b>	36,2
<b>B<sub>190</sub></b>	36,2
<b>B<sub>600</sub></b>	4,4

#### IV. Resultados e Discussões

A manutenção do espaço interlamelar pode ser uma evidência de que, a maioria das moléculas de água anteriormente presentes neste domínio foi substituída por moléculas do surfactante. Pois à temperatura de 190<sup>0</sup> C garante-se a saída de água de intercalação do material, mas não a do surfactante intercalado, o qual começa a se decompor à temperatura de 230° C.

**IV.2.e.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IVTF)**

Os espectros de IVTF obtidos dos compostos intercalados antes e após tratamento térmico encontram-se na figura IV.15. Com base no espectro da amostra B<sub>190</sub>, nota-se a diminuição da banda característica dos modos vibracionais das moléculas de água ( $\nu = 3430 \text{ cm}^{-1}$ ) em relação à amostra B<sub>25</sub>. Porém não se observa variação das bandas atribuídas ao surfactante ( $\nu = 2915, 2942 \text{ e } 1486 \text{ cm}^{-1}$ ) [20].



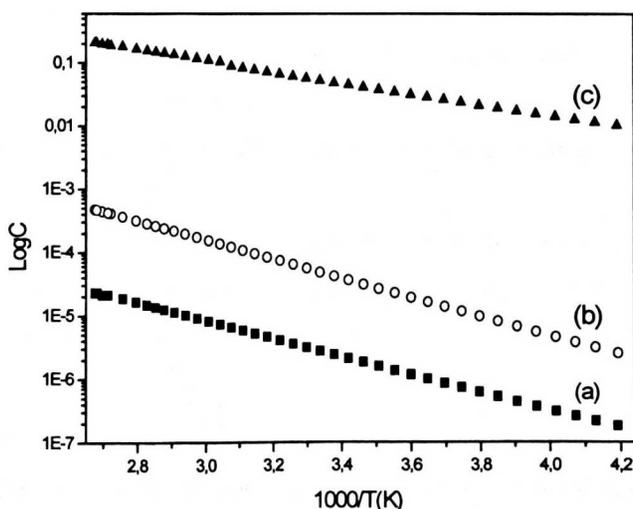
**Figura IV.15:** Espectros de IV-TF do composto intercalado: (a) B<sub>25</sub>; (b) B<sub>190</sub> e (c) B<sub>500</sub>.

No caso do composto intercalado B<sub>500</sub>, nota-se a ausência das bandas características do CTA<sup>+</sup>, fato que sugere a decomposição do surfactante após tratamento térmico a temperatura de 500° C. Neste caso espectro da figura IV.15 (c) é similar ao da matriz de pentóxido de vanádio pura. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por difração de raios-X, e sugere que após tratamento térmico a 500° C, ocorre a remoção total do surfactante do domínio interlamelar.

### IV.2.e.3. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica do composto intercalado foi medida segundo descrito no item III.4.j.. De acordo com a figura IV.16, observa-se um aumento gradual dos valores de condutividade elétrica à medida que se aumentou a temperatura do tratamento térmico em relação à amostra B<sub>25</sub>.

O aumento da condutividade na amostra com CTA<sup>+</sup> após o tratamento térmico à 500°C pode estar relacionado com um maior contato entre os microcristalitos, proporcionado pela decomposição das moléculas de CTA<sup>+</sup>. Neste caso há uma maior facilidade no processo de transferência eletrônica. Além disso, o aquecimento provoca a redução de íons V<sup>V</sup> para V<sup>IV</sup>. Esta redução, mesmo que em pequenas proporções facilita o processo de elétron *hopping*, ou seja, a transferência de elétrons entre íons de vanádio em diferentes estados de oxidação [28], resultando em maiores valores de condutividade elétrica. Os valores obtidos de condutividade elétrica são mostrados na tabela XII.



**Figura IV.16:** Gráfico da condutividade do composto intercalado V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CTA<sup>+</sup> em diferentes temperaturas; (a) B<sub>25</sub>; (b) B<sub>190</sub> e (c) B<sub>500</sub>.

#### IV. Resultados e Discussões

**Tabela XII:** Valores de condutividade elétrica a 25°C e energia de ativação das amostras de  $V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$  (amostras  $A_T$ ) e  $V_2O_5/CTA^+$  (amostras  $B_T$ ), onde T é a temperatura do tratamento térmico.

<i>Amostra</i>	<i>Condutividade Elétrica à 25 °C (<math>\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}</math>)</i>	<i>Energia de ativação (<math>J \cdot mol^{-1}</math>)</i>
A <sub>25</sub>	$2,23 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-1}$
A <sub>600</sub>	$4,07 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-2}$
B <sub>25</sub>	$2,43 \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^{-1}$
B <sub>190</sub>	$4,80 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-1}$
B <sub>500</sub>	$5,22 \times 10^{-2}$	$7,57 \times 10^{-2}$

Observamos que a condutividade elétrica do composto intercalado à temperatura ambiente é menor que no gel de pentóxido de vanádio. Uma possível explicação pode ser o aumento da rugosidade do material, o que diminui a conectividade da amostra, diminuindo assim, sua condutividade elétrica. Contudo, os valores da energia de ativação são muito próximos aos valores da matriz livre.

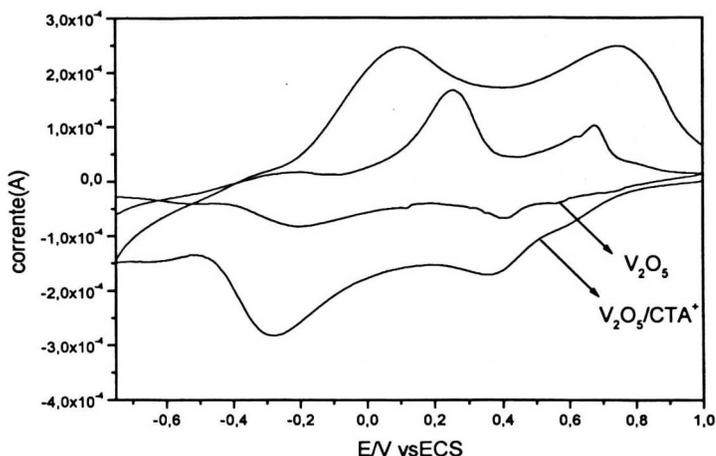
O aumento da condutividade na amostra com  $CTA^+$  após o tratamento térmico à 500°C pode estar relacionado com um maior contato entre os microcristalitos, facilitando o processo de transferência eletrônica (figura IV.16).

#### ***IV.2.e.4. Voltametria cíclica***

Com a finalidade de obter maiores informações sobre o comportamento eletroquímico do material, este foi submetido à experimentos de voltametria cíclica.

O composto intercalado foi depositado na superfície do eletrodo de trabalho através de gotejamento e seco à temperatura ambiente. Após a secagem do material este foi lavado com água deionizada para garantir que o excesso de surfactante presente no material não fosse solubilizado no eletrólito suporte, interferindo, assim na resposta eletroquímica.

#### IV. Resultados e Discussões



**Figura IV.17:** Voltamogramas cíclicos da matriz de pentóxido de vanádio e do composto utilizando perclorato de lítio 0,1 M como eletrólito suporte.

Neste caso observou-se um aumento na intensidade dos picos redox, seguido de uma menor variação entre os potenciais de picos anódicos e catódicos, sugerindo uma maior reversibilidade do sistema. Porém não houve alteração no perfil do voltamograma obtido para o composto  $V_2O_5/CTA^+$  em relação ao da matriz de pentóxido de vanádio puro. O deslocamento dos picos pode ser atribuído a uma maior facilidade na difusão de íons lítio entre as lamelas do óxido, proporcionado pelo aumento do espaço interlamelar.

As propriedades electrocrômicas da matriz de pentóxido de vanádio também foram observadas no composto intercalado, ou seja, a mudança de coloração do filme durante o ciclo de oxidação-redução. Em potencial igual a +1 V o filme é alaranjado (temos  $V^V$ ), com a diminuição da potencial, este passa a apresentar cor verde (+ 0,1 V) e em potencial negativo, aproximadamente 0,6 V, o filme apresenta cor azul (presença de  $V^{IV}$ ).

#### ***IV.2.e.5. Estudo preliminar do composto $V_2O_5/CTA^+$ como sensor eletroquímico***

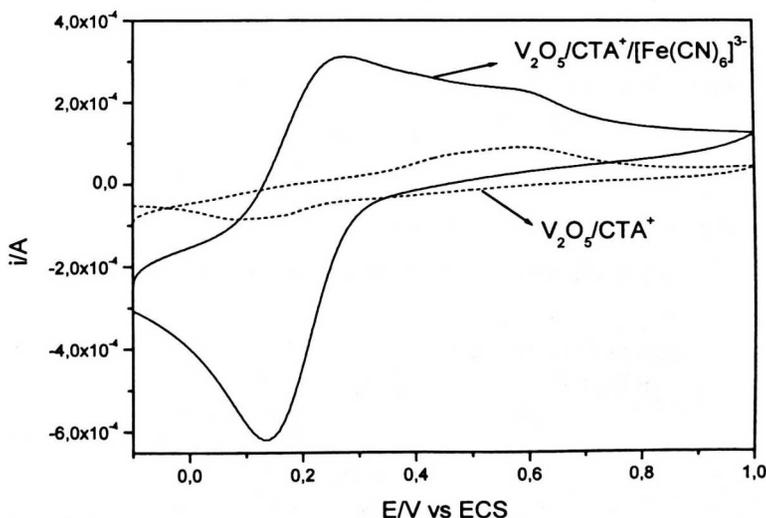
Arquitetura, síntese e propriedades dos compostos híbridos orgânico-inorgânicos (materiais bifásicos) podem viabilizar uma combinação apropriada de subunidades em escala nanométrica, de modo a se obter um material novo (nanocompósito) que possa ter uma propriedade específica ou melhorar outro já existente em uma das fases. Uma outra característica resultante desta interação sinérgica é seu uso na preparação dos elétrodos

#### IV. Resultados e Discussões

quimicamente modificados, que compreendem uma ampla área de investigações eletroquímicas básicas de dispositivos e de sistemas eletroquímicos para aplicações como sensores químicos, em eletrônica molecular, eletrosíntese orgânica e na conversão e armazenamento de energia [21]. Neste contexto, utilizou-se um eletrodo modificado combinando a propriedade condutiva intrínseca do xerogel do pentóxido de vanádio e a insolubilidade em água resultante da presença do surfactante catiônico, ( $\text{CTA}^+\text{Br}^-$ ).

A incorporação do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  foi realizado por adsorção eletroquímica a partir de uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  do íon hexacianoferrato e solução de  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  no filme de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$  depositado sobre a superfície de um eletrodo de platina. Neste caso, o sistema foi submetido a vários ciclos voltamétricos sucessivos numa faixa de potencial entre  $0,0\text{V}$  a  $1,0\text{V}$ . Foi observado um aumento gradual na intensidade dos picos atribuídos ao íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  após o primeiro ciclo e a partir do 25º ciclo estes começaram a se sobrepor. Finalmente o eletrodo modificado foi removido da solução e lavado com água deionizada.

A resposta eletroquímica obtida utilizando-se o eletrodo modificado antes e após a incorporação do ânion eletroativo em solução aquosa de  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  é mostrada na figura IV.18.



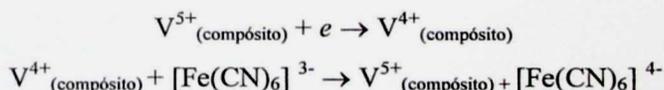
**Figura IV.18:** Voltamogramas cíclicos do composto  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$  e do  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+ / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em solução aquosa de  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ao comparar-se os voltamogramas cíclicos do composto  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$  e do  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+ / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , observa-se neste último um par bem definido ( $0,14\text{V} / 0,27\text{V}$ ) de

picos de oxidação e redução atribuídos ao íon hexacianoferrato, uma evidência da presença da espécie eletroativa no compósito  $V_2O_5/CTA^+$ . Nota-se também a presença do pico localizado em 0,6V atribuído ao pico de oxidação do pentóxido de vanádio, o pico de redução (-0,1V) foi, provavelmente sobreposto pelo pico de redução do  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

A interação do complexo aniônico com o compósito  $V_2O_5/CTA^+$  pode ser resultado de ligações eletrostáticas, pois os picos redox relativos ao  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  foram observados quando o eletrodo modificado foi submetido à estudo de voltametria cíclica utilizando-se solução aquosa de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte.

O xerogel pentóxido de vanádio apresenta um caráter de troca catiônica [5], o que impossibilita a intercalação do ânion eletroativo entre as camadas do xerogel. Além disso, o deslocamento da varredura para potenciais anódicos viabiliza a formação de sítios positivos na superfície do  $V_2O_5$ . Este fato permite a incorporação gradativa de espécies eletroativas durante ciclos sucessivos, até que se atinja um grau de saturação. Presume-se que o  $V_2O_5/CTA^+$  serve como um mediador eletroquímico entre a superfície do eletrodo e o ânion eletroativo. Dessa forma, o processo global pode ser escrito como:



Assim, podemos representar o processo na figura IV.19. Com a varredura de potencial ocorre a redução do vanádio no compósito aderido à superfície do eletrodo, conseqüentemente temos a polarização deste eletrodo. A partir disso, os ânions eletroativos presentes na interface eletrodo/solução, são atraídos para esta superfície carregada, onde sofrem processo de redução/oxidação e são adsorvidos pelo compósito, ficando ‘imobilizados’.

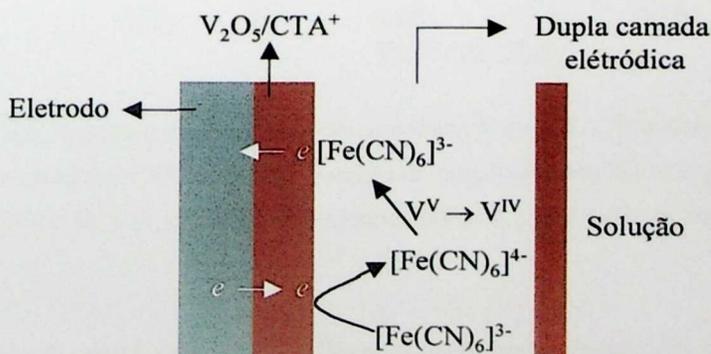
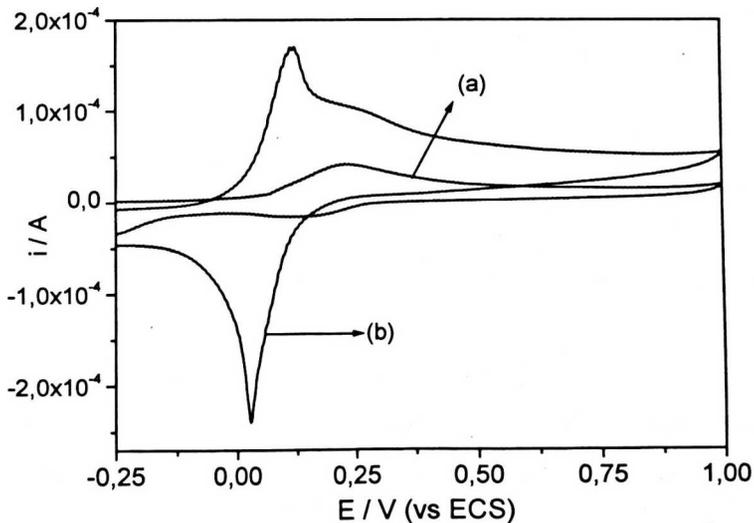


Figura IV.19: Esquema da imobilização de ânions eletroativos.

#### IV. Resultados e Discussões

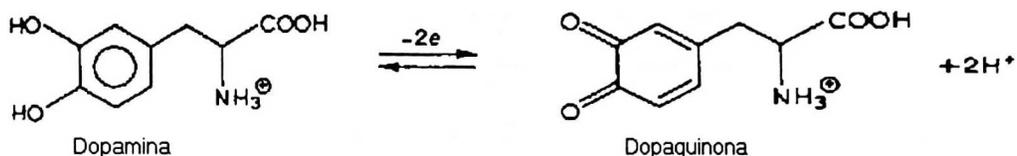
A incorporação do ânion eletroativo possibilitou a utilização deste como biossensor. Neste caso, foram realizados estudos analíticos usando a DL-dopamina, enzima empregada na análise de biologia clínica no controle dos processos da síntese do aminoácido e é usada para determinar a qualidade nutritiva de produtos alimentícios [3].

Após a obtenção, o comportamento eletroquímico do composto  $V_2O_5/CTA^+/[Fe(CN)_6]^{3-}$  depositado sobre eletrodo de platina em meio de fosfato, foi estudado pelo voltametria cíclica. Este foi transferido para uma célula eletroquímica contendo 20 mL da solução aquosa de KCl 0,5 M, 5mL da solução de tampão fosfato 0,2 M. Neste caso não foi observada nenhuma alteração na resposta eletroquímica proporcionada pela presença da solução tampão (figura IV.20(a)). Em seguida foram adicionados 4 mL da solução de DL-dopamina 0,1 M ( $4 \times 10^{-4}$  mol). Os voltamogramas cíclicos obtidos antes e depois da adição da enzima são mostrados na figura IV.20.



**Figura IV.20:** Voltamogramas cíclicos do composto  $V_2O_5/CTA^+/[Fe(CN)_6]^{3-}$  em (a) 20 mL da solução aquosa de KCl 0,5 M, 5mL da solução de tampão fosfato 0,2 M e (b) 20 mL da solução aquosa de KCl 0,5 M, 5mL da solução de tampão fosfato 0,2 M e 4 mL da solução de DL-dopamina 0,1 M.

De acordo com a figura IV.20 (b) nota-se o aparecimento de um par de picos redox definidos (0,03V/ 0,120V) que pode estar relacionado com a oxidação da dopamina a dopaquinona (figura IV.21).



**Figura IV.21:** Mecanismo de oxidação da dopamina.

Cabe salientar que este comportamento só foi obtido após a imobilização do complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Com base nos estudos eletroquímicos  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTA}^+$ , pode-se afirmar que a utilização deste na confecção de eletrodo modificado mostrou-se eficiente na imobilização de espécies eletroativas, além de apresentar resultados significativos quando utilizado como biossensor eletroquímico. A eficiência deste compósito, empregado como eletrodo modificado, tem sido descrito na literatura [22].

### IV.3. O compósito $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

Os materiais compósitos obtidos a partir de TEOS e pentóxido de vanádio foram sintetizados segundo metodologia descrita no item III.1.c., utilizando-se duas concentrações do gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Estes compósitos serão chamados de C5 e C10, ou seja, 5% e 10% em mol de  $\text{V}_2\text{O}_5$  em relação à quantidade molar de TEOS, respectivamente.

Para ambas concentrações, ao final da reação obteve-se como produto um material homogêneo de coloração vermelha escura. Observou-se também que a quantidade de pentóxido de vanádio utilizada não influenciou no tempo de gelificação do compósito, o qual foi próximo de 7 dias.

Após a formação do filme sobre o substrato (placas de vidro, quartzo ou eletrodo de ITO), o C5 apresentou aspecto quebradiço (“barro rachado”), fato não observado no C10, o qual formou um filme macroscopicamente homogêneo.

#### **IV.3.a. Dispersão de energia de raios-X (EDS)**

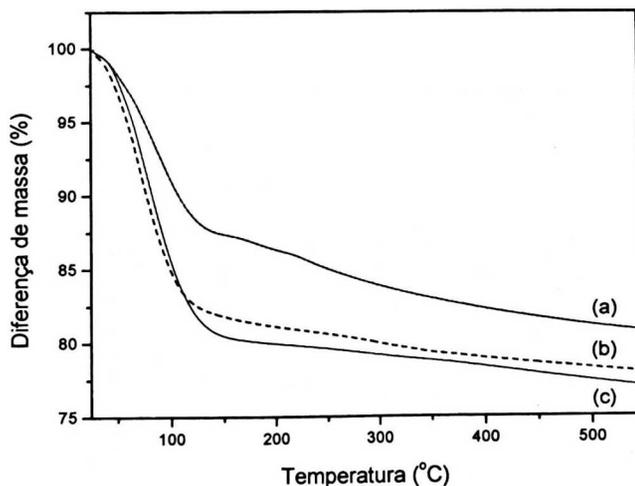
As amostras foram caracterizadas por EDS para avaliar os percentuais atômicos de cada um dos metais consistentes do óxido misto de vanádio e silício. Estes percentuais são mostrados na tabela XIII.

**Tabela XIII.** Porcentagem de átomos de vanádio e silício nas amostras de C5 e C10 detectadas por EDS.

	%Si	%V
<b>C5</b>	89,34	10,66
<b>C10</b>	74,17	25,83

#### IV.3.b. Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (DTA)

A curva de ATG dos compósitos C5 e C10 são mostradas na figura IV.22 e evidenciam a perda de massa de 18% em apenas um intervalo, até a temperatura de 140°C esta perda pode ser atribuída à remoção de água fracamente ligadas e ao álcool presente nos poros do xerogel. Além disso, nota-se uma perda contínua de massa 4.0% até 500°C, a qual corresponde à saída de moléculas de água fortemente ligadas e, provavelmente, à decomposição de grupos alcóxidos que não reagiram.



**Figura IV.22:** Curvas de obtidas a partir de análise termogravimétrica de (a) SiO<sub>2</sub>, (b) C5 e (c) C10.

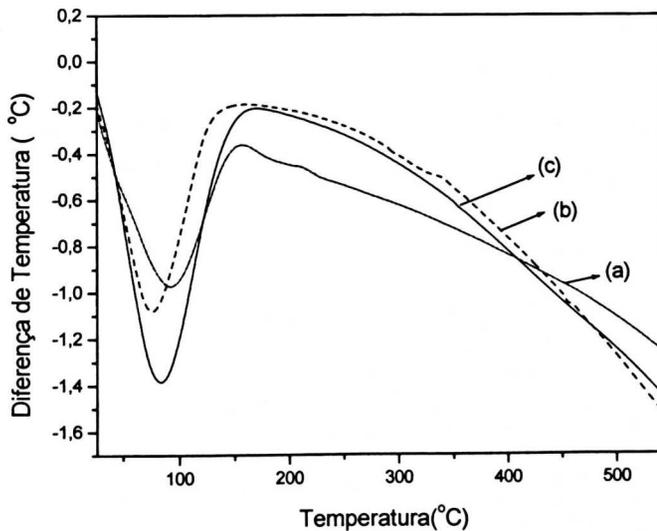
A tabela XIV mostra a porcentagem de massa perdida por cada uma das amostras de óxido até a temperatura de 450°C.

#### IV. Resultados e Discussões

**Tabela XIV.** Porcentagem de massa perdida por cada uma das amostras de óxido até a temperatura de 450°C.

<i>Amostra</i>	<i>Massa perdida (%)</i>	<i>Massa perdida (%)</i>
	<i>até 150°C</i>	<i>até 450°C</i>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	12,5	19,9
<b>C5</b>	18,3	22,0
<b>C10</b>	19,5	23,0

Cabe salientar que este comportamento é similar ao da matriz de sílica pura. As curvas de ATD (figura IV.23) mostram os picos em torno de 90°C que podem ser relacionados à saída de água de hidratação em concordância com a literatura. [48, 64]. Estes trabalhos também apontam a presença de processos exotérmicos nas curvas de ATD em torno de 480°C correspondente à evolução de CO<sub>2</sub> oriundo de grupos alcóxidos que não reagiram, processo não foi observado em nossos estudos.



**Figura IV.23:** Curvas de ATD das amostras: (a) SiO<sub>2</sub>, (b) C5 e (c) C10.

Outra característica interessante é a quantidade de água e etanol presentes no compósito em comparação com o xerogel de pentóxido de vanádio e sílica. Tem-se a

impressão que o  $V_2O_5$  xerogel promoveu um aumento da capacidade de retenção de água na rede do compósito, provavelmente devido ao aumento de grupos hidrofílicos. Outra possibilidade é o aumento da porosidade do material que permitiu a permanência de moléculas de água além da retenção de álcool através de pontes de hidrogênio.

A similaridade entre as curvas obtidas da matriz de sílica e do compósito, assim como sua estabilidade térmica pode ser uma evidência de uma ‘mútua miscibilidade’ positiva. A similaridade entre as curvas obtidas da matriz de sílica e do compósito, assim como sua estabilidade térmica pode ser uma evidência de uma “mútua miscibilidade” positiva. Contudo, esta miscibilidade não é oriunda de uma estrutura de ligação cruzada, por outro lado observa-se o aumento da estabilidade térmica. Esta miscibilidade pode ser devida às interações de van der Waals e ligações de hidrogênio.

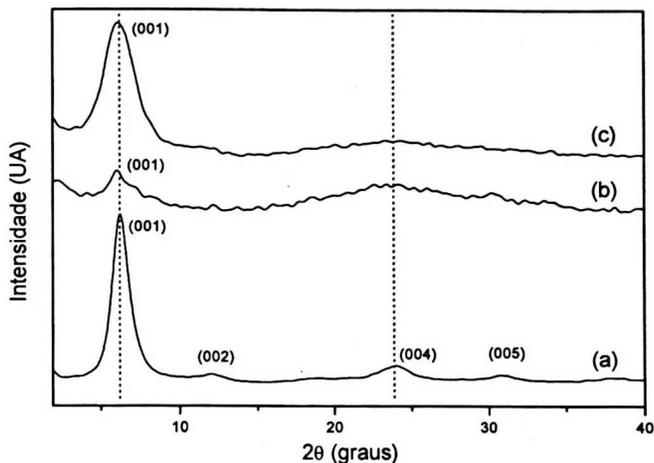
### IV.3.c. Difração de raios-X

A cristalinidade do compósito  $V_2O_5/CTA^+$  foi avaliada por técnica de difração de raios-X no pó e os difratogramas são apresentados na figura IV.24.

Com base nos difratogramas nota-se que, apesar da presença das redes poliméricas da matriz de sílica, a estrutura lamelar do gel de pentóxido de vanádio foi preservada, bem como seu espaçamento interlamelar ( $d = 14,2 \text{ \AA}$ ).

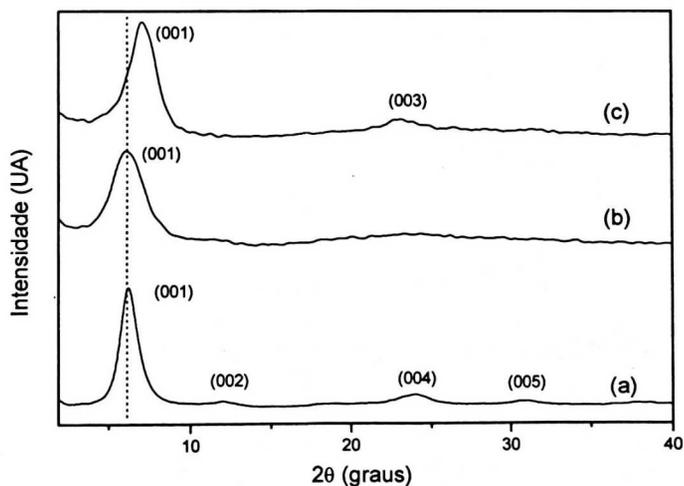
Os materiais compósitos apresentaram um pico basal (001) característico da matriz de  $V_2O_5$ , independente da quantidade utilizada do gel no processo de síntese. Nota-se que os difratogramas do compósito C5 (figura IV.24 (b)) também evidenciam a estrutura lamelar, porém com um menor grau de cristalinidade.

#### IV. Resultados e Discussões



**Figura IV.24:** Difratogramas de raios-X de:(a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro; (b) C5 e (c) C10.

O compósito C10 foi submetido a tratamento térmico à temperatura de 150°C com o objetivo de avaliar o efeito da quantidade de água. Na figura IV.25 são mostrados os padrões de difração de raios-X da matriz de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o C5 xerogel e o C10 xerogel após o aquecimento.



**Figura IV.25:** (a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro; (b) C10 e (c) C10 após tratamento térmico à 150°C.

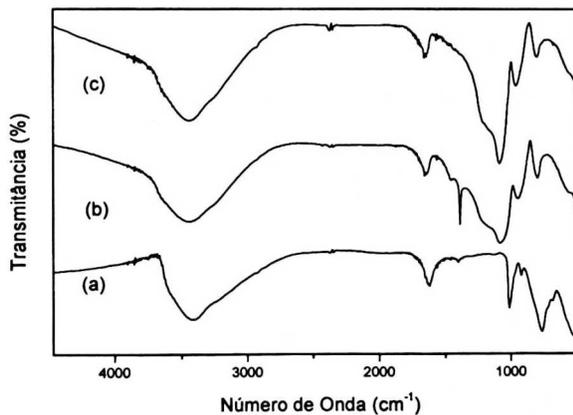
O tratamento térmico ao qual o compósito C10 foi submetido promoveu um deslocamento do pico basal (001) para valores de 2θ maiores, indicando um decréscimo do

espaçamento interlamelar para 12,6 Å, ocasionado pela saída de água presente entre as camadas do óxido. O valor obtido é próximo do encontrado para a matriz de pentóxido de vanádio após tratamento térmico à 150° C.

#### IV.3.d. Espectroscopia no Infravermelho (IV-TF)

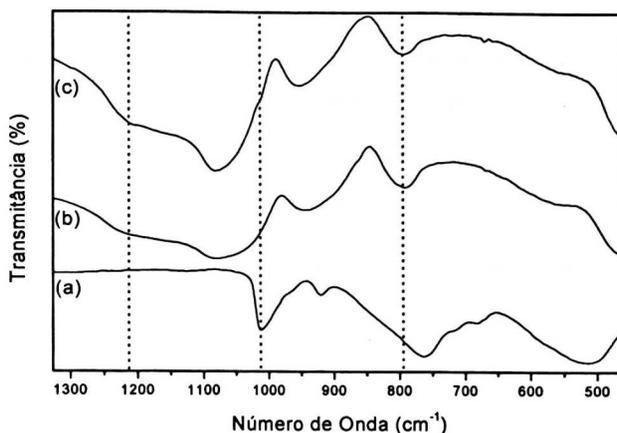
O compósito C10 foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. A figura IV.26 apresenta os espectros eletrônicos do xerogel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, da matriz de sílica pura e do compósito C10.

Pode-se observar as bandas características da estrutura do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 1012 cm<sup>-1</sup>, 763 cm<sup>-1</sup>, 515 cm<sup>-1</sup>, além das bandas relacionadas com a ligação de moléculas de água na cadeia polimérica do pentóxido de vanádio. O espectro do compósito C10 mostra-se similar ao espectro da matriz de sílica apresentando picos vibracionais localizados em 795 cm<sup>-1</sup>, 940 cm<sup>-1</sup>, 1060-1090 cm<sup>-1</sup> e 1210 cm<sup>-1</sup> atribuídos ao SiO<sub>2</sub>.



**Figura IV.26:** Espectros de IV-TF. Onde (a) matriz de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) matriz de SiO<sub>2</sub> e (c) C10.

#### IV. Resultados e Discussões



**Figura IV.27:** Espectros mostrados na figura IV.26, porém ampliados na região entre 450  $\text{cm}^{-1}$  e 1350  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro do compósito apresenta um ombro em 1010  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento  $\text{V}=\text{O}$ . Infelizmente as bandas da matriz de sílica se sobrepueram aos modos vibracionais dos grupos  $\text{Si}-\text{O}-\text{V}$  (955  $\text{cm}^{-1}$  e 810  $\text{cm}^{-1}$ ). Apesar deste fato, o deslocamento da banda do compósito de 940  $\text{cm}^{-1}$  para 955  $\text{cm}^{-1}$  pode indicar a formação de ligações  $\text{Si}-\text{O}-\text{V}$ . Neste contexto, é possível a coexistência de grupos  $\text{Si}-\text{O}-\text{V}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  e  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  no compósito  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ , porém não é possível distinguir a contribuição de cada um deles. As atribuições das bandas observadas nos espectros de IVTF são mostradas na tabela XV.

**Tabela XV:** Atribuição das bandas vibracionais mostradas no espectro de IV-TF do compósito  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ .

<i>Comprimento de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Atribuição</i>
<b>515</b>	$\delta(\text{VOV})$
<b>763</b>	$\nu(\text{VOV})$
<b>1012</b>	$\nu(\text{V}=\text{O})$
<b>795</b>	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
<b>940</b>	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ e $\text{Si}-\text{OH}$
<b>1060-1090 e 1210</b>	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$

### IV.3.e. Espectroscopia Eletrônica (Uv-Vis)

Os espectros eletrônicos do xerogel de pentóxido de vanádio como do composto  $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  são mostrados na figura IV.28. Os espectros são muito similares, pois apresentam bandas de absorção localizadas em 248 e 376 nm, as quais são atribuídas à transferência de carga do óxido de vanádio em seu estado de oxidação V.

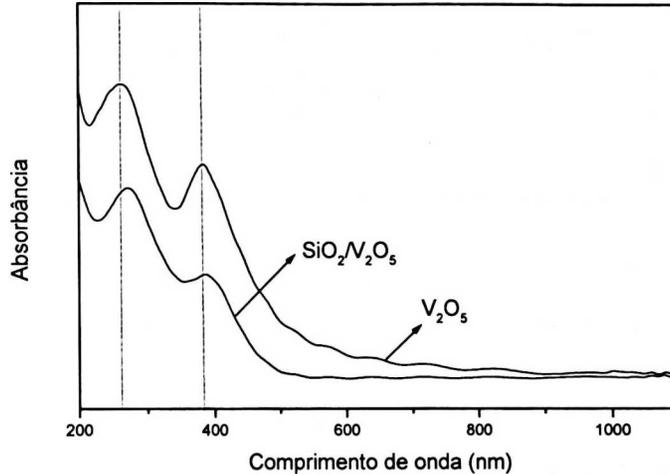


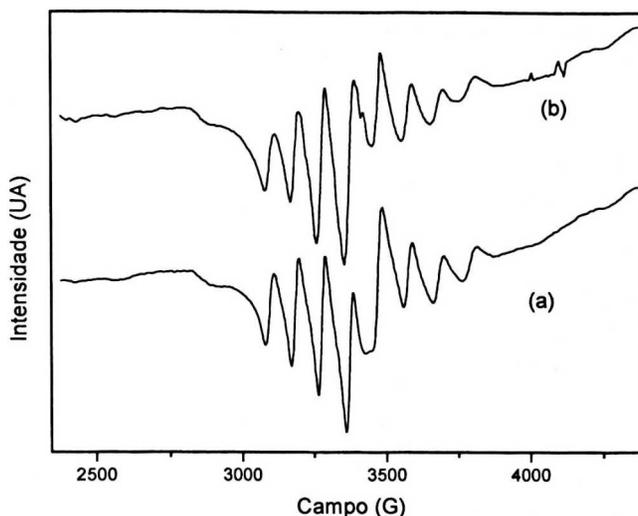
Figura IV.28: Espectro de Uv-Vis do  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel puro e do  $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ .

### IV.3.f. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros dos óxidos mistos obtidos por RPE, mostrados na figura IV.29, são similares ao da matriz de  $\text{V}_2\text{O}_5$  à temperatura ambiente.

Ambos são constituídos por oito linhas devido ao acoplamento hiperfino de um elétron desemparelhado ( $S = 1/2$ ) com o spin nuclear ( $I = 1/2$ ) de um  $^{51}\text{V}$ . A presença da matriz de sílica não influenciou nos espectros obtidos, pois o silício é diamagnético e não apresenta sinal de RPE.

A partir do espectro obtido, pode-se afirmar que cerca de 2% e 3% dos sítios de vanádio presentes no compósito encontram-se em seu estado reduzido [34].



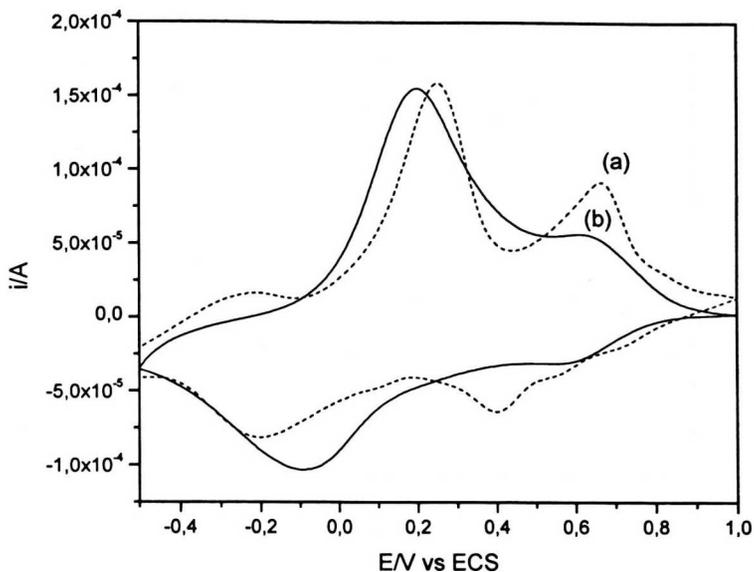
**Figura IV.29:** Espectros de RPE. (a) C5 (b) C10 à temperatura ambiente.

### IV.3.g. Voltametria Cíclica (VC)

As propriedades eletroquímicas do composto obtido à partir de TEOS e gel de  $V_2O_5$  foram avaliadas por estudos de voltametria cíclica. O comportamento eletroquímico observado para o composto  $V_2O_5/SiO_2$  xerogel é similar ao da matriz de pentóxido de vanádio, exibindo picos reversíveis entre os potenciais de  $-0.50V$  a  $+1.00V$  (ECS), em solução  $0,1 M LiClO_4$  em acetonitrila (figura IV.30).

Como mencionado anteriormente, estes picos podem ser atribuídos ao par redox de  $V^{V/IV}$  com concomitante inserção dos íons do lítio a fim manter a eletroneutralidade. A largura e o padrão assimétrico das ondas podem ser relacionados à superfície não homogênea do filme e à taxa baixa de transferência eletrônica. Um outro fato interessante é a presença de propriedade electrocrômicas, também similares ao xerogel de pentóxido de vanádio (laranja/ $V^V$  ( $1.0V$ ), verde/ $V^{V/IV}$  ( $0.2V$ ), azul/ $V^{IV}$  ( $-0.5V$ )).

#### IV. Resultados e Discussões



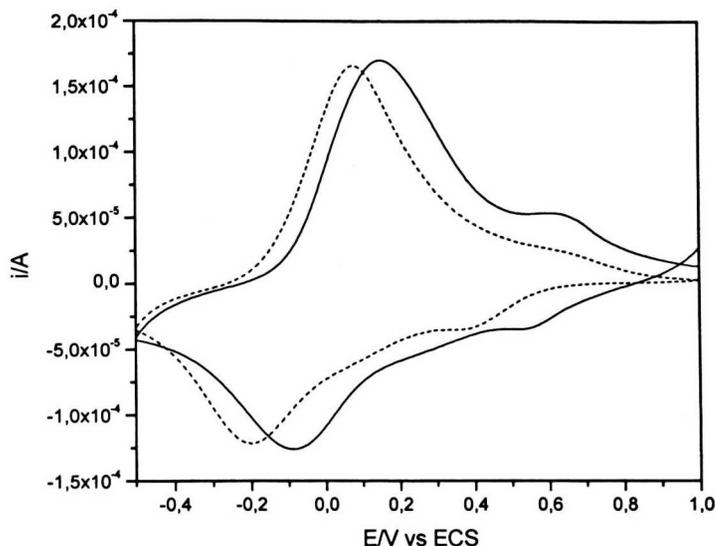
**Figura IV.30:** Voltamogramas cíclicos do xerogel de pentóxido de vanádio(a) e do composto  $V_2O_5/SiO_2$  (b) a  $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  utilizando solução de  $LiClO_4$   $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

A estabilidade eletroquímica do composto foi avaliada a partir de vários ciclos redox sucessivos. Os voltamogramas cíclicos são mostrados na figura IV.31.

Neste caso observa-se que a cada ciclo, os picos anódicos e catódicos foram gradualmente deslocados para potenciais mais negativos, este deslocamento foi próximo de  $0,1 \text{ V}$  entre o 1<sup>o</sup> e o 50<sup>o</sup> ciclos, porém não verificou-se variação na intensidade dos picos.

O deslocamento dos pares redox para potenciais mais negativos, sugere que o sistema se torna menos reversível a cada ciclo. Neste caso, após 50 ciclos voltamétricos nota-se que o decréscimo na carga total observada foi de 19,5%, este fato pode estar associado à produção de fases cristalinas estáveis  $LixV_2O_5$ , tornando mais difícil a liberação dos íons lítio para a solução do eletrólito suporte.

#### IV. Resultados e Discussões



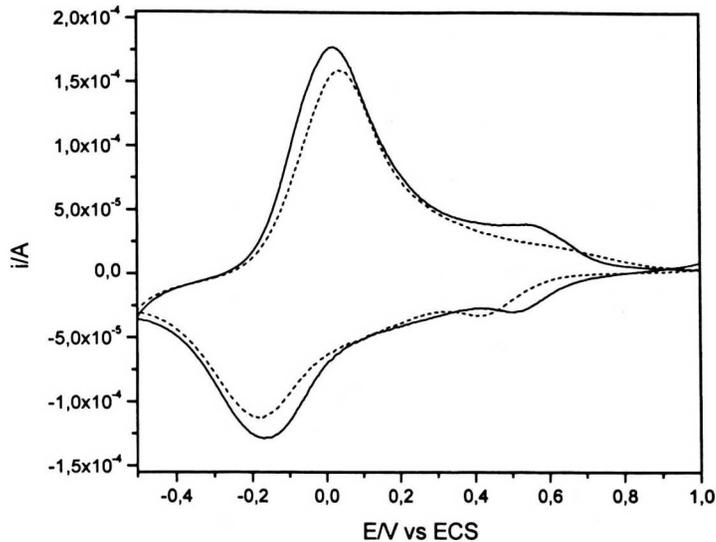
**Figura IV.31:** Voltamogramas cíclico do C10, utilizando  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte ( $v=30\text{mV/s}$ ), onde a linha contínua (—) corresponde ao 1º ciclo e a linha tracejada (---) corresponde ao 50º ciclo voltamétricos.

Outra possibilidade para a diminuição da resposta eletroquímica é a perda de água intercalada entre as camadas do pentóxido de vanádio para o solvente durante sua redução e subsequente oxidação na solução de acetonitrila.

Para testar esta hipótese, foram realizados estudos eletroquímicos no qual o compósito  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  foi submetido a tratamento térmico à  $150^\circ\text{C}$  com intuito de promover a saída de moléculas de água fracamente ligadas sem provocar o colapso da estrutura do óxido.

Os voltamogramas obtidos após este tratamento são mostrados na figura IV.32. O comportamento voltamétrico é similar ao obtido antes do aquecimento do compósito. Em contra partida observa-se que a diminuição da quantidade de água no  $\text{V}_2\text{O}_5$  promoveu uma estabilização da resposta eletroquímica, evidenciada pelo decréscimo de carga total de apenas 13,4 % após 50 ciclos sucessivos de oxidação e redução, em contraste com a queda de 19,5% obtido para o compósito sem tratamento térmico.

#### IV. Resultados e Discussões

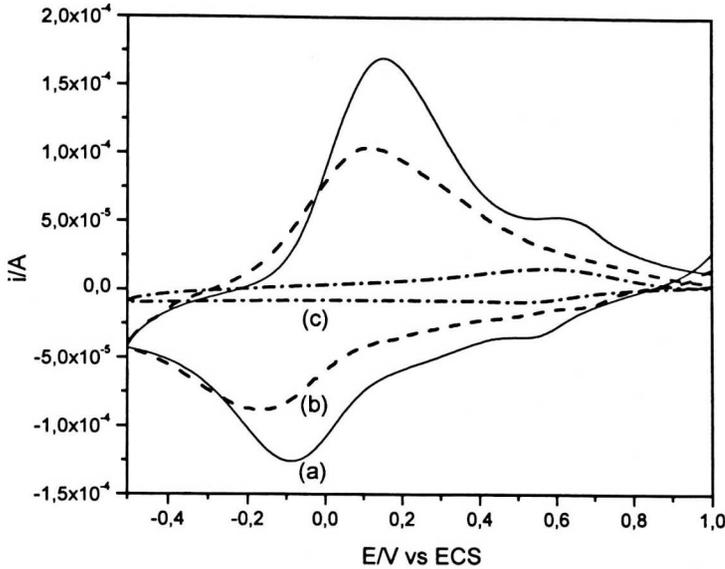


**Figura IV.32:** Voltamogramas cíclico do C10 após tratamento térmico, utilizando  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte ( $v= 30\text{mV/s}$ ), onde a linha contínua (—) corresponde ao 1º ciclo e a linha tracejada (----) corresponde ao 50º ciclo voltamétricos.

Além do efeito da água foi estudado também o comportamento eletroquímico do material variando-se o cátion metálico a ser intercalado no material. Neste caso, utilizou-se sódio e tetrabutilamônio ao invés de lítio. Esta variação foi realizada visando avaliar a influência do tamanho do cátion a ser intercalado/desintercalado no comportamento eletroquímico do composto obtido.

Neste caso foram utilizados o perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) e o perclorato de tetrabutilamônio  $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{NClO}_4]$ , além do perclorato de lítio. Estes sais foram escolhidos devido à variação do tamanho do cátion, pois,  $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}^+] > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . A figura IV.33 mostra os voltamogramas cíclicos variando-se o eletrólito suporte.

## IV. Resultados e Discussões



**Figura IV.33:** Voltamogramas cíclicos do composto  $V_2O_5/SiO_2$ : (—) perclorato de lítio  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (---) perclorato de sódio  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e (-.-.) perclorato de tetrabutilamônio  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A utilização de solução de  $NaClO_4$  (figura IV.33(b)) como eletrólito suporte provocou uma diminuição da intensidade dos picos de oxidação e redução, seguido de um pequeno deslocamento destes picos para potenciais inferiores. Estas variações sugerem uma maior dificuldade de inserção/deinserção dos cátions  $Na^+$  quando comparado à inserção/deinserção dos cátions  $Li^+$ , provavelmente provocada pelo aumento do tamanho do íon. No caso da utilização do  $[(CH_3(CH_2)_3)_4N]^+$  como eletrólito suporte, observa-se uma grande variação no perfil do voltamograma cíclico, evidenciado pela ausência do par de picos redox ( $-0,10V/+0,18V$ ) observados no voltamograma da figura IV.33 (a).

### IV.3.h. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

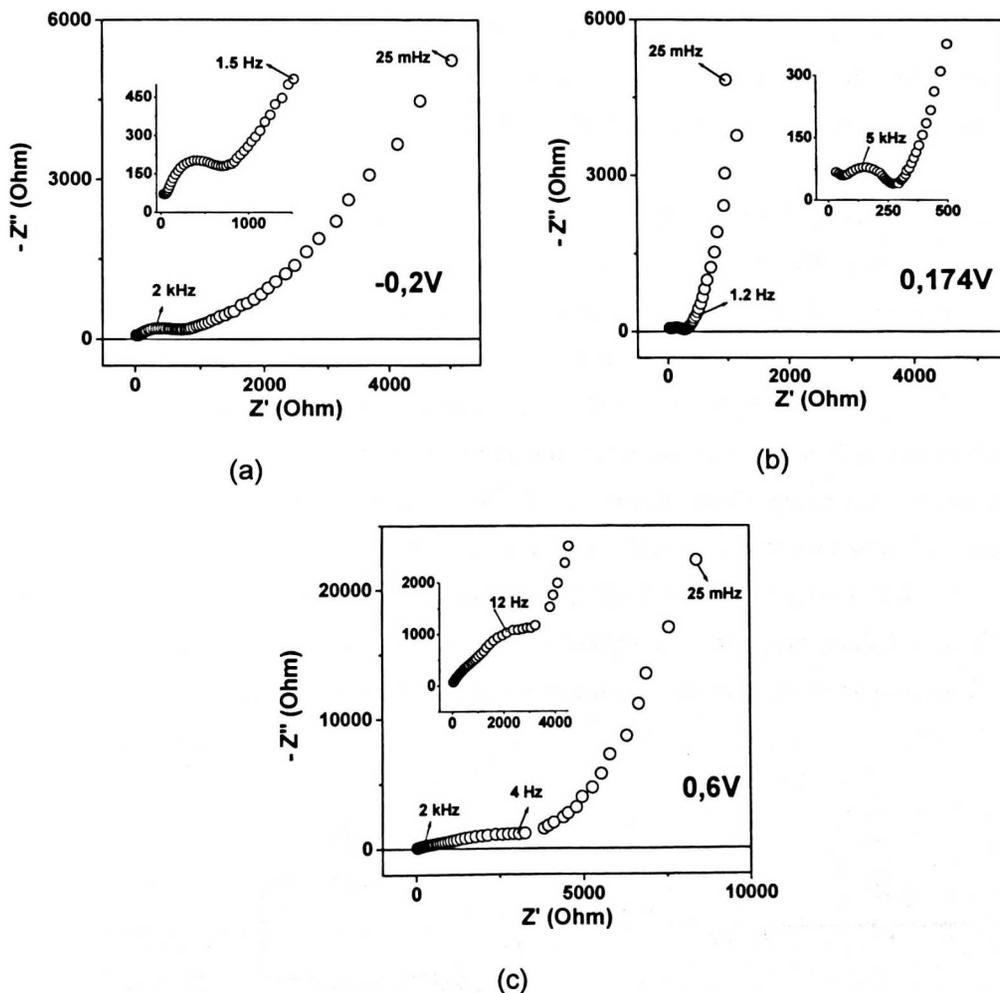
Nesta parte do trabalho, a amostra C10 foi submetida a um estudo de espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE), visando uma melhor compreensão sobre os efeitos que ocorrem na interface composto/solução.

Como visto anteriormente os voltamogramas cíclicos obtidos foram similares ao do  $V_2O_5$  xerogel (figura IV.30 (b)), exibindo picos reversíveis característicos no intervalo de

#### IV. Resultados e Discussões

potencial analisado. Estes picos são atribuídos ao par redox  $V^V/V^{IV}$  devido, provavelmente a sítios não equivalentes da matriz de óxido de vanádio.

A figura IV.34 mostra o conjunto de gráficos Nyquist obtidos a partir do eletrodo recoberto com uma certa quantidade da amostra C10 antes, durante e após o processo de transferência eletrônica observado nos estudos de voltametria cíclica. Os gráficos de Nyquist inseridos na correspondem aos domínios de alta frequência.



**Figura IV.34:** Gráficos do plano complexo do composto  $V_2O_5/SiO_2$  xerogel em acetonitrila, 0,1 mol  $l^{-1}$   $LiClO_4$ , faixa de potencial entre +0,60 e -0,20V (ECS).

#### IV. Resultados e Discussões

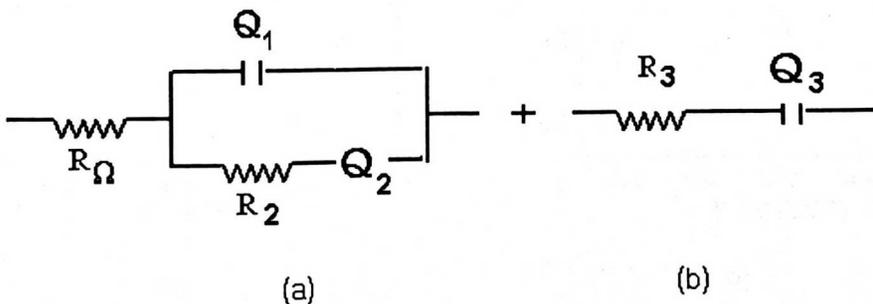
O perfil dos gráficos é característico de compostos de intercalação e é discutido na literatura bem como o seu circuito equivalente (CE) [63, 64]. Um comportamento similar é também observado no caso de outros sistemas pseudocapacitivos como polímeros condutores e eletrodos de óxidos metálicos. As respostas características de impedância para os processos de intercalação foram discutidas por Ho et al [63] para os eletrodos de óxidos metálicos.

Os espectros de impedância mostram três regiões distintas dependentes do intervalo de frequência e do potencial aplicado. Em altas frequências o semicírculo levemente achatado é uma evidência do processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. O diâmetro e a intersecção deste semicírculo em menor frequência mostra dependência com o potencial dc aplicado como esperado para uma reação de transferência de carga. Quanto mais próximo do valor de potencial no qual é realizada a medida de impedância, menor o valor do semi-círculo em alta frequência.

À medida que a frequência é diminuída é possível observar uma linha inclinada na região de frequências intermediárias. Este comportamento pode ser atribuído à impedância de Warburg oriundas da difusão de íons lítio através da matriz de pentóxido de vanádio, ou observada para sistemas que podem ser representados por uma coleção de poros cilíndricos e matematicamente tratados como linha de transmissão de tamanho infinito [65, 66].

Em baixas frequências, uma linha vertical é observada no espectro obtido em valores de potencial próximos da transição redox  $V^{IV}-V^V$  sugerindo um comportamento capacitivo nestas condições. O fato da linha vertical ideal não ter sido observada tem sido discutido e atribuído a espessura do filme que não é homogênea [67] e à rugosidade do material.

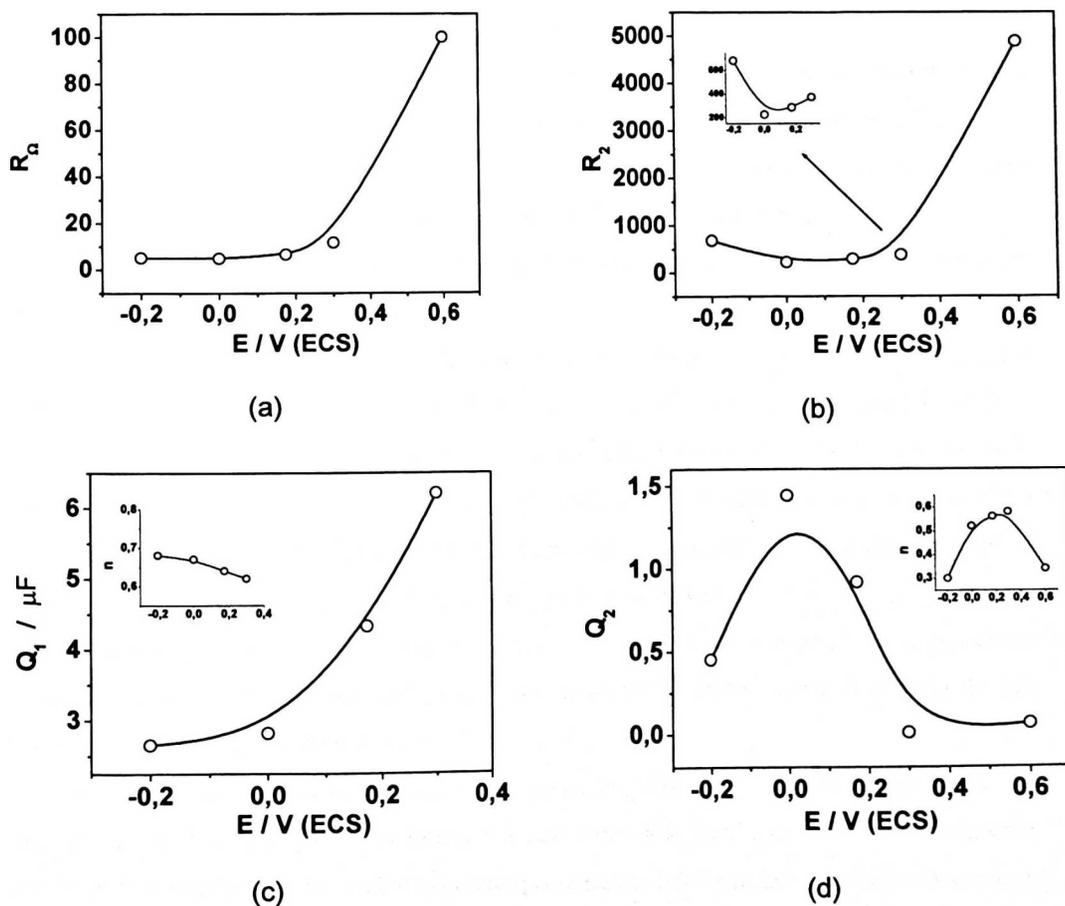
A simulação do espectro obtido foi realizada separadamente para os dados de alta e baixa frequência de impedância, usando o primeiro e o segundo circuito mostrados na figura 39, respectivamente.



**Figura IV.35:** Circuito equivalente empregado na simulação do espectro de impedância.

#### IV. Resultados e Discussões

A resposta do sistema acima de 25Hz foi analisada com o circuito equivalente, CE, mostrado na figura IV.35(a). O CE é composto de uma resistência  $R_{\Omega}$  que representa a soma da resistência ôhmica da solução e a resistência do eletrodo em série com  $Q_1[R_2Q_2]$ , onde  $Q_1$  e  $Q_2$  são os elementos de fase constante, EFC, definidos em relação com a impedância faradáica, isso pode estar relacionado com as transições  $V^V/V^{IV}$  no estado sólido que ocorrem na interface eletrólito/eletrodo com o concomitante transporte de elétrons e íons através do filme de  $V_2O_5$ , de tal forma a manter o balanço de cargas, ou seja, a manutenção da eletroneutralidade. Portanto, os resultados de impedância na região de altas frequências são interpretados em termos do transporte de difusão-migração de dois carregadores de carga (ion e elétron) na parte interna do filme. O comportamento dos elementos de circuito em função do potencial é mostrado na figura IV.36.



**Figura IV.36:** Dependência de  $R_s$  (a),  $R_2$  (b),  $Q_1$  (c) e  $Q_2$  (d) com o potencial aplicado para o composto  $V_2O_5/SiO_2$  xerogel.

#### IV. Resultados e Discussões

Os valores de  $R_{\Omega}$  foram estimadas a partir da intersecção do semi-círculo em valores de alta frequência. Valores de  $R_{\Omega}$  próximos de  $16 \Omega$  são observados entre  $-0,2$  e  $0,3$  V/ECS. Este valor é consistente com as propriedades do eletrólito de suporte utilizado. Para potencial anódico, quando a intercalação dos íons  $Li^+$  é dificultada por excesso de carga positiva no interior do filme,  $R_{\Omega}$  apresenta valor máximo (figura IV.36 (a)). O maior valor de  $R_{\Omega}$  para o filme completamente oxidado sugere que o material apresenta baixa condutividade iônica e eletrônica nestas condições.

A resistência de transferência de carga ( $R_2$ ) associada com a intercalação de lítio varia como função do potencial aplicado (figura IV.36 (b)). Este parâmetro mostra um mínimo em valores de potencial próximo da reação de transição redox.  $Q_1$  representa a pseudocapacitância oriunda do transporte de  $Li^+$  através do filme necessário para manter o balanço de carga associada com as transições  $V^V/V^{IV}$  no estado sólido. Este parâmetro aumenta com o valor de potencial (figura IV.36 (c)).

O parâmetro  $Q_2$  tem sua atribuição dependente do valor de potencial. Para potencial próximo das transições  $V^V/V^{IV}$  ( $0$  a  $0,2$  V/ECS) os valores de  $n$  são próximos de  $0,5$  e sugere que o  $Q_2$  se comporta como uma impedância de Warburg que está relacionada com a difusão de íons lítio na matriz. No espectro mostrado na figura 38 (b) é possível observar um comportamento de transição no qual a cinética é controlada por processo de difusão em baixas frequências para transferência de carga em altas frequências.

Quando o filme é totalmente oxidado ou reduzido valores de  $n$  menores que  $0,5$  sugere alta resistência presente no sistema e o circuito da figura 39 é simplificado para  $R_s(Q_1R_2)$ . Para altos potenciais catódicos a cinética do sistema está limitada quase totalmente pela cinética do processo de transferência de carga. O semicírculo em altas frequências é devido à combinação em paralelo ( $Q_1R_2$ ) e isto está relacionado às transições redox do vanádio. O processo de difusão é rápido e não contribui na impedância do sistema.

Para altos potenciais anódicos o semi-círculo no intervalo de alta frequência, associado com a combinação em paralelo ( $Q_1R_2$ ), está provavelmente relacionada à formação de um filme passivo na superfície do eletrodo.

A resposta do espectro para regiões de baixas frequências foi simulada com o circuito  $Q_3R_3$  figura 39 (b). A impedância interfacial dos eletrodos desvia-se para comportamento capacitivo. Em frequências muito baixas o comportamento é determinado para efeitos gerados por poros de tamanho finito [1].  $R_3$  representa a soma de  $R_{\Omega} + R_{ct} + R_L$  onde o valor de  $R_L$  está relacionado com a resistência do filme. O valor de  $n$  próximo de  $1$  sugere que a EFC se

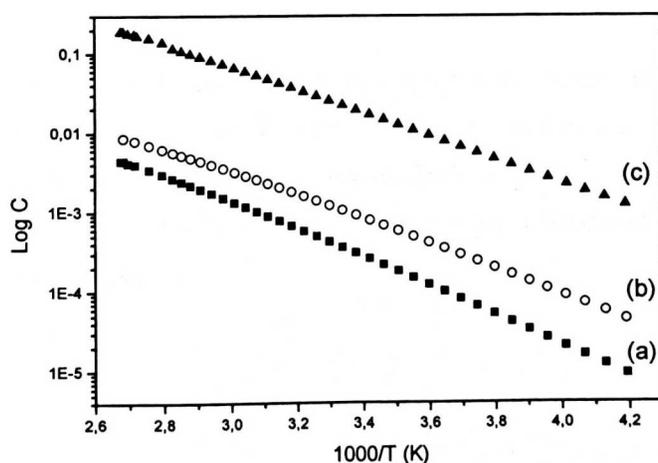
comporta como um capacitor para o composto  $V_2O_5/SiO_2$  independente do potencial aplicado, então  $Q_3 \equiv C_{dl}$ . A capacitância obtida mostrou um máximo à 0V/ECS, valor próximo do potencial formal da transição do vanádio como determinado a partir de seus voltamogramas cíclicos. Este comportamento confirma a natureza pseudocapacitiva do sistema.

### IV.3.i. Condutividade elétrica

As propriedades condutoras do composto C10 foram avaliadas por estudos de condutividade elétrica. Foram realizados estudos de condutividade elétrica do composto obtido a partir de vanádio e sílica. Com base na figura IV.37 nota-se um decréscimo da condutividade do óxido misto quando comparado com a matriz pura de pentóxido de vanádio. Estes valores são mostrados na tabela XVI.

Uma possível explicação para este decréscimo pode ser a interferência da matriz de sílica na rede polimérica do  $V_2O_5$ , dificultando o processo de elétron “hopping”.

O aquecimento do composto proporcionou um aumento significativo na condutividade, comportamento também observado nos estudos referentes à matriz de  $V_2O_5$ . Provavelmente os parte dos íons  $V^V$  sofreram processo de redução após o aquecimento, proporcionado pela oxidação de grupos  $OH^-$ .



**Figura IV.37:** Gráfico da condutividade onde: (a) C10 antes do tratamento térmico; (b) C10 após tratamento térmico à 150°C e (c)  $V_2O_5$  xerogel.

**Tabela XVI:** Valores de condutividade elétrica obtidos para o C10.

<i>Amostra</i>	<i>Condutividade Elétrica</i>
	<i>à 25°C (<math>\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}</math>)</i>
C10 <sub>25</sub>	$8,63 \times 10^{-4}$
C10 <sub>150</sub>	$1,06 \times 10^{-3}$
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$2,23 \times 10^{-2}$

Observamos, a partir destes valores que, houve um aumento significativo da condutividade na amostra após o aquecimento a 150°C.

Levando este fato em consideração, podemos supor novamente, a ocorrência da formação de redes interpenetradas destes dois óxidos, já que este comportamento foi observado também para a matriz de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pura. A diminuição do valor de condutividade do compósito C10 em relação ao V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro, pode ser atribuída a barreira física formada pelas cadeias de sílica, que pode interferir no processo de elétron "hopping".

O valor de condutividade obtido para o C10 é maior que os valores encontrados na literatura. Ghosh et al [68] reportaram uma condutividade da ordem de  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente para um óxido misto de vanádio e sílica sintetizado a partir do processo sol-gel utilizando acetilacetato de vanadila. Um valor cerca de 10000 vezes menor que o apresentado por nosso material.

De acordo com as propriedades elétricas e eletroquímicas, presume-se que, a cadeia polimérica do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coexiste com a rede polimérica de sílica na qual o pentóxido de vanádio está homogeneamente disperso. Talvez, as ligações de Si-O-V e as interações tais como van der Waals e ligações de hidrogênio desempenhem um papel importante na miscibilidade mútua de ambos os sistemas.

## V. Conclusões

---

A partir dos estudos realizados, demonstrou-se que a condutividade do pentóxido de vanádio é dependente da quantidade de moléculas de água presente na matriz. A remoção de moléculas de água fracamente ligadas pelo tratamento térmico com baixa taxa de aquecimento resulta em um aumento da condutividade com a manutenção da textura fibrilar do xerogel do  $V_2O_5$  aquecido a  $270^\circ\text{C}$ .

Verificou-se também a liberação de moléculas de água com concomitante redução de centros  $V^V$  para  $V^{IV}$  a partir do aquecimento, como demonstrado por RPE e por técnicas de UV/Vis. Assim, este conjunto de experimentos revela que a condução deste material está determinada primeiramente pelo processo do “hopping” de elétron desemparelhados entre centros de  $V^{IV}$ - $V^V$ .

Quanto à contribuição da água na condutividade, pode-se dizer que não é decisiva, embora as moléculas de água desempenhem um importante papel no processo de “hopping” de prótons.

No caso do compósito obtido a partir de  $V_2O_5$  e  $\text{CTA}^+$ , pode-se dizer que a presença do surfactante não só contribuiu para o aumento da distância interlamelar, mas também proporcionou um melhor comportamento eletroquímico para o compósito obtido, quando comparado ao  $V_2O_5$  sozinho. A utilização deste na confecção de eletrodos modificados mostrou-se promissora. A imobilização de espécies eletroativas proporcionou a utilização deste como biossensor na detecção de enzima DL-dopamina.

Com relação ao compósito obtido a partir TEOS e gel de pentóxido de vanádio pode-se afirmar que, a presença da rede polimérica da matriz de sílica não proporcionou variações qualitativas nas propriedades eletroquímicas e condutoras do xerogel de  $V_2O_5$ .

Apesar do decréscimo na condutividade da amostra C10 em relação ao  $V_2O_5$  puro, observamos que este compósito reage similarmente ao  $V_2O_5$  quando submetido ao aquecimento, resultando em um aumento da condutividade em relação à amostra sem tratamento térmico.

O material apresenta uma condutividade alta quando comparada em valores reportados na literatura [68]. A diminuição da condutividade do C10 em relação à matriz de  $V_2O_5$  pode

## V. Conclusões

estar relacionado com a interferência da matriz de sílica no processo de elétron hopping entre os sítios  $V^{IV}$  e  $V^V$ , já que, a estrutura lamelar do gel é preservada.

A única exceção foi em relação aos espectros de IV-TF obtidos. Neste caso as bandas características da matriz de  $V_2O_5$  não são evidentes, talvez pela sobreposição das bandas características da matriz de sílica. Pode-se supor também a formação de cadeias poliméricas interpenetradas, conceito já mencionado nesta dissertação. Este conceito pode estar relacionado com nossos resultados devido à ausência de novas bandas no espectro de IV-TF, além das propriedades da matriz de pentóxido de vanádio (eletroquímicas, condutoras, etc) serem totalmente preservadas quando o gel está disperso na matriz de sílica.

De acordo com resultados obtidos, acredita-se que este material apresenta um grande potencial de aplicação devido à preservação das propriedades condutoras e eletroquímicas do gel de pentóxido de vanádio.

## VI. Perspectivas

---

O compósito  $V_2O_5/CTA^+$  apresentou bons resultados eletroquímicos, provenientes do aumento do espaçamento interlamelar, pois este fato facilitou o processo de inserção/deinserção de íons lítio entre as camadas do óxido. Porém, a influência da concentração de surfactante utilizada durante a síntese no espaço interlamelar não foi esclarecida. Ou seja, este sistema necessita de estudos mais direcionados ao processo de síntese, para que através deste se possa manipular este parâmetro.

Outro aspecto importante a ser destacado, foi a eficiência deste como modificador de superfícies eletródicas e a possibilidade de imobilização de espécies eletroativas, como o íon ferricianeto. Porém, deve-se salientar a necessidade de uma melhor caracterização do sistema  $V_2O_5/CTA^+/[Fe(CN)_6]^{3-}$ . Dessa forma, este se mostra promissor na confecção de eletrodos modificados, os quais poderão atuar como sensores eletroquímicos ou até como biossensores.

No que diz respeito ao sistema  $V_2O_5/SiO_2$ , pode-se dizer que, foi observada a manutenção das propriedades do xerogel de pentóxido de vanádio após imobilização em matriz de sílica. A condutividade elétrica obtida é maior que a encontrada na literatura. Porém, este sistema precisa ser melhor caracterizado, pois nestes estudos não foi possível esclarecer se houve ou não a formação de ligações entre os grupos vanadila e o silício.

## VII. Bibliografia

---

- 1 - Kanatzidis M.G., Wu C.G., Marcy H.O., Kannewurf C.R., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4139.
- 2 - Oliveira H.P., Graeff C.F.O., Rosolen J.M., *Mater. Res.Bull.*, **1999**, *34*, 1891.
- 3 - M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, *Inorganic Chemistry Concepts*, vol. 8, (Springer, Berlin, **1983**).
- 4 - M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1991**, *30*, 34.
- 5 - Livage J., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 999.
- 6 - Legendre J.J., Livage J., *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, *94*, 75.
- 7 - Legendre J.J., Albedert P., Baffier N., Livage J., *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, *94*, 84.
- 8 - Baddour R., Pereira-Ramos J.P., Messina R., Perichon, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *277*, 359.
- 9 - Yao T., Oka Y., Yamamoto N., *Mat. Res. Bull.*, **1992**, *27*, 669.
- 10 - Livage J., *Solid State Ionics*, **1996**, *86-88*, 935.
- 11 - Livage J., *Chem. Mater.*, **1991**, *3*, 578.
- 12 - Giorgetti M., Passerini S., Smyrl W.H., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1514.
- 13 - Judeinstein P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
- 14 - Huheey J. E., *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, Harper International Edition, 3rd ed., **1983**.
- 15 - *Materials Chemistry – An Emerging Discipline*, Iterrante, Casper & Ellis, **1992**.
- 16 - Sanchez C., Ribot F., Lebeau B., *J. Mater Chem.*, **1999**, *9*, 35.
- 17 - Romero-Gomez P., *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163.

## VII. Bibliografia

---

- 18 - Wu C. G., Degroot D.C., Marcy H. O., Schindler J.L., Kannewurf C. R., Liu Y. J., Hirpo W., Kanatzidis M.G., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1992.
- 19 - Guey Chun W., Yih H.J., Sheng H.S., *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2061.
- 20 - Gimenes M.A., Profeti L.P.R., Lassali T.A.F., Graeff C.F.O., Oliveira H.P., *Langmuir*, **2001**, *17*, 1975.
- 21 - Dave B. C., Dunn B., Valentine J. S., Zink J. I., *Anal. Chem.*, **1994**, *6*, 1120A.
- 22 - Da Silva L.F., Profeti L.P.R., Stradiotto N.R., Oliveira H.P., *J.Non-Cryst.Solids*, **2002**, *298*, 213.
- 23 - Baddour R., Pereira-Ramos J.P., Messina R., Perichon J., *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *314*, 81-101.
- 24 - Vincent C.A., Scrosati B., *Modern Batteries-An introduction to electrochemical power sources*, 2ª edição, John Wiley and Sons, **1997**.
- 25 - Lampert C.M., *Solar Energy Materials*, **1984**, *11*, 1.
- 26 - Oi T., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1986**, *16*, 185.
- 27 - Wangu Z., Chen J., Hu X., *Thin Solid Films*, **2000**, *375*, 238.
- 28 - Austin I. G., Mott N. F., *Adv. Phys.*, **1969**, *18*, 41.
- 29 - Livage J., *Glass... Current Issues*, NATO ASI Series, **1985**, *92*, 408.
- 30 - Szörényi T., Bali K., Hevesi I., *J. Physique*, **1985**, *46*, 473.
- 31 - Bullo J., Gallais O., Gauthier M., Livage J., *Appl.Phys. Lett.*, **1980**, *36*, 986.
- 32 - Barboux Ph., Baffier N., Morineau R., Livage J., *Solid State Ionics*, **1980**, *35-36*, 125.
- 33 - Kittaka S., Hamagushi H., Shinno T., Takenaka T., *Langmuir*, **1996**, *2*, 1078.
- 34 - Babonneau F., Barboux P., Josien F.A., Livage J., *Journal de Chimie Physique*, **1985**, *8*, no7/8, 761.
- 35 - Uchida N., Kittaka S., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 2129.
- 36 - Allcock H.R., *Science*, **1992**, *255*, 1106.

## VII. Bibliografia

---

- 37 - Whitesides G.M., Mathias J.P., Seto C.T., *Science*, **1991**, *254*, 1312.
- 38 - Stiegman A.E., Eckert H., Plett G., Kim S.S., Anderson M., Yavrouian A., *Chem. Mater.*, **1993**, *5(11)*, 1591.
- 39 - Dutoit D.C.M., Schneider M., Fabrizioli P., Baiker A., *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7(2)*, 271.
- 40 - Moreau J.J.E., Man M.W.C., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 1073.
- 41 - Ruchenstein E., Hong L., *Chem. Mater.*, **1996**, *8(2)*, 546.
- 42 - Tsumura M., Ando K., Kotane J., Hiraishi M., Iwahara T., *Macromolecules*, **1998**, *31(9)* 2716.
- 43 - Ogoshi T., Itoh H., Kyung-Min Kim, Chujo Y., *Macromolecules*, **2002**, *35(2)*, 334.
- 44 - Sperling L.H., Mishra V., *Polymers for Advanced Technologies*, **1996**, *7(4)*, 197.
- 45 - Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, **1990**.
- 46 - Curran M.D., Stiegman A.E., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8338.
- 47 - Keltt U., Fricke J., *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, *225*, 188.
- 48 - Dutoit D. C. M., Schneider M., Fabrizioli P., Baiker A., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 734.
- 49 - Livage J., *Solid State Ionics*, **1996**, *86-88*, 935
- 50 - Curran M.D., Gredis T.E., Stiegman A.E., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1120.
- 51 - Klug H. P., Alexander L. E., *X-Ray Diffraction Procedures*, 2ª Edição, John Wiley & Sons, **1974**
- 52 - Kittaka S, Ayatsuka Y., Ohtani K, Uchida N., *J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, *85(11)*, 3852
- 53 - Livage J., Henry M., Sanchez C., *Prog. Solid State Chem.*, **1988**, *18*, 259
- 54 - Sanchez C., Livage J. e Lucazeau G., *J. Raman Spect.*, **1982**, *12 (1)*, 68 .
- 55 - Abello L., Lucazeau G., *J. Chim. Phys.*, **1984**, *81 (9)*, 539.
- 56 - Abello L., Husson E., Repelin Y. e Lucazeau G., *J. Solid State Chem.*, **1985**, *56*, 379.

## VII. Bibliografia

---

- 57 - Ballhausen C.J., Gray H.B., *Inorg. Chem.*, **1962**, *1(1)*, 111.
- 58 - Selbin J., *Chem. Rev.*, **1965**, *65(2)*, 153.
- 59 - Gharbi N., Sanchez C., Livage J., Lemerle J., Néjem L., Lefebvre J., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 7.
- 60 - Lampert C.M., *Solar Energy Mater.*, **1984**, *11*, 1.
- 61 - Znaide L., Baffier N., Huber M., *Mat. Res. Bull.*, **1989**, *24*, 1501.
- 62 - Da Silva L.F., Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, **2002**
- 63 - Ho C. , Raistrick I. D., *J. Electrochemical Soc.*, **1980**, *127*, 343.
- 64 - Glarun S. H. and Marshall J. H., *J. Electrochemical Soc.*, **1980**, *127*, 1467.
- 65 - Raistrick D., *Electrochim. Acta*, **1990**, *351*, 579.
- 66 - Alberty W. J., Elliott C. M. Mount A. R., *Electroanal. Chem.*, **1990**, 288.
- 67 - Armstrong R. D., Dickinson T. Willis P., *Electroanal. Chem.*, **1974**, *53*, 389.
- 68 - Ghosh A., Chakravorty D., *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *59(7)*, 855.

## Apêndice A – Reagentes

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Marca</i>
Acetonitrila	CH <sub>3</sub> CN	Mallinkrodt
Ácido Clorídrico	HCl	Merck
Brometo de N-cetil-N, N, N-trimetil amônio	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> NBr	Vetec
Cloreto de Potássio	KCl	Synth
DL-dopamina	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	Fluka
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Merck
Fosfato de sódio dibásico anidro	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Mallinkrodt
Fosfato de sódio monobásico	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Mallinkrodt
Hexacianoferrato de potássio	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Carlo Erba
Metavanadato de Sódio	NaVO <sub>3</sub> .n H <sub>2</sub> O	Alfa-inorganics
Perclorato de lítio	LiClO <sub>4</sub>	Synth
Perclorato de sódio	NaClO <sub>4</sub>	Merck
Perclorato de tetrabutilamônio	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Merck
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Merck