



**Universidade de São Paulo**

**Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto**

**Departamento de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**“Preparação e Caracterização de Pentóxido de Vanádio Mesoporoso e  
Reações de Intercalação”**

**Elidia Maria Guerra**

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**.

**RIBEIRÃO PRETO -SP**

**2007**

*A realização deste trabalho tornou-se possível graças*

*ao apoio financeiro concedido pela CAPES*



*Ao Dane,*

*que esteve sempre ao meu lado, em todos os momentos, me dando  
alegria e apoio, com amor, incentivo e paciência.*

*A minha família,*

*meus pais, Maria e José, e meus irmãos, Carlos e César pelo amor,  
apoio e incentivo para a superação dos obstáculos.*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira pela orientação, oportunidade, incentivo, ensinamentos e amizade dedicados durante anos de trabalho conjunto.

Ao Departamento de Química da FFCLRP – USP por ter permitido a execução deste trabalho. E aos seus docentes pela contribuição em minha formação acadêmica.

Aos Profs. Drs. Paulo Olivi e Adalgisa Rodrigues de Andrade, que gentilmente me cederam um espaço no laboratório junto aos seus respectivos grupos de pesquisa para estudos eletroquímicos e momentos de descontração.

Aos funcionários da FFCLRP – USP, em especial ao técnico Carlos Alberto Brunello do Departamento de Física e Matemática, pela atenção, amizade e auxílio na realização das medidas de EPR e condutividade.

A todos os companheiros que participaram do nosso grupo de pesquisa, em especial, Aline, Dora, Elaine, Glauciane, Fábio (Bugre), João Paulo, Luiz Fernando (Pilão), Mariza, Regina, Ricardo (Bi), Thiago, pela amizade, companheirismo, discussões, ajuda e momentos de descontração.

Aos amigos e colegas Stella, Luciano, Regina, André, Luciene, Demétrius, Eliana, Roberto, Roberto Nascimbém Jr, Angélica, Josi entre outros.

Aos meus sobrinhos Neto e Fernanda pelo carinho e momentos de alegria e descontração.

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

E a Deus, acima de tudo, por todas as oportunidades de crescimento intelectual e espiritual, e por todos os fatores e condições que proporcionaram minha formação, caráter, valores éticos e morais.

# Abreviaturas

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

ASE – Área superficial específica

CPC – cloreto de cetilpiridínio

CTAB - brometo de cetiltrimetilamônio

DRXP – Difração de raios-X pelo método do pó

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDX – Espectrometria por dispersão de energia de raios-X

EIF – Espectroscopia de Impedância Faradaica

Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> – Perclorato de tetraetilamônio

HDA – hexadecilamônio

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

IV-FT – Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

LiClO<sub>4</sub> – Perclorato de lítio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NaClO<sub>4</sub> – Perclorato de sódio

PEO – óxido de polietileno

POMA – poli *o*-metoxianilina

RPE – Ressonância paramagnética eletrônica

Uv-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

VC – Voltametria cíclica

# ÍNDICE ANALÍTICO

Índice Analítico.....	I
Índice de Figuras.....	V
Índice de Tabelas.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
1.1. O Vanádio.....	01
1.2. Xerogel de pentóxido de vanádio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e reações de intercalação.....	04
1.3. Xerogel de pentóxido de vanádio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e aplicações como cátodo em baterias de lítio.....	07
1.4. Xerogel de pentóxido de vanádio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ como material eletrocromico.....	13
1.5. Materiais Mesoporosos.....	15
1.6. Materiais mesoporosos não-silicosos na fase inorgânica.....	22
1.7. Objetivos.....	26
1.8. Referências Bibliográficas .....	28
CAPÍTULO 2 - MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO.....	35
2.1. Difração de Raios-X.....	35
2.2. Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	36
2.3. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível.....	37
2.4. Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X.....	37
2.5. Adsorção de Nitrogênio.....	37
2.6. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial.....	38
2.7. Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	38
2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
2.9. Espectroscopia Raman.....	39
2.10. Técnicas Eletroquímicas.....	40
2.10.1. Voltametria Cíclica.....	40
2.10.2. Espectroscopia de Impedância Faradaica.....	41
2.11. Referências Bibliográficas.....	43

CAPÍTULO 3 - PREPARAÇÃO DO PENTÓXIDO DE VANÁDIO PELO PROCESSO SOL-GEL.....	44
3.1. Método de Preparação do Pentóxido de Vanádio Xerogel.....	44
3.2. Referências Bibliográficas.....	47
CAPÍTULO 4 - ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO.....	48
4.1. Método de preparação da solução de CPC.....	48
4.2. Método de Preparação do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CPC.....	49
4.3. Estudo e caracterização do composto V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CPC em temperatura ambiente.....	50
4.3.1. Difração de raios-X.....	50
4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	55
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
4.4. Influência dos diferentes eletrólitos suporte no perfil eletroquímico do material compósito.....	60
4.4.1. Voltametria cíclica.....	60
4.4.2. Espectroscopia de Impedância Faradaica.....	64
4.5. Influência do tratamento térmico no material compósito.....	70
4.6. Referências Bibliográficas.....	81
CAPÍTULO 5 - ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PEO.....	83
5.1. Preparação das soluções contendo PEO em diferentes valores de massa molar.....	83
5.2. Preparação do compósito de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PEO.....	84
5.3 Estudo e Caracterização do Compósito de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PEO.....	85
5.3.1 - Difração de Raios-X no pó.....	85
5.3.1.a. Difração de raios-X dos compósitos com PEO, MM = 100.000 g.mol <sup>-1</sup> .....	87
5.3.1.b. Difração de raios-X dos compósitos com PEO, MM = 300.000 g.mol <sup>-1</sup> .....	90
5.3.1.c. Difração de raios-X dos compósitos com PEO, MM = 600.000 g.mol <sup>-1</sup> .....	92
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	97



5.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	98
5.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	101
5.7. Espectro Eletrônico de Ultravioleta-visível.....	103
5.8. Espectroscopia Raman.....	104
5.9. Voltametria Cíclica.....	106
5.10. Referências Bibliográficas.....	113
CAPÍTULO 6 - ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO MESO, MESO CALCINADO E DOS COMPÓSITOS DE MESO/PEO, MESO/POMA E MESO/PEO/POMA.....	
6.1. Síntese de $V_2O_5$ mesoporoso, $V_2O_5$ mesoporoso/PEO, $V_2O_5$ mesoporoso/POMA e $V_2O_5$ mesoporoso /PEO/POMA.....	116
6.1.1 Síntese para $V_2O_5$ mesoporoso.....	116
6.1.2. Síntese para $V_2O_5$ mesoestruturado com material polimérico.....	117
6.2. Estudo e Caracterização do MESO, MESO calcinado e dos compósitos de MESO/PEO, MESO/POMA e MESO/PEO/POMA.....	118
6.2.1. Espectroscopia na região do Infravermelho - Transformada de Fourier.....	118
6.2.2. Difração de Raios-X no pó.....	121
6.2.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	123
6.2.4. Caracterização por adsorção de nitrogênio.....	127
6.2.5. Voltametria cíclica.....	130
6.2.5.a. Estudo eletroquímico para os compostos MESO e MESO calcinado.....	130
6.2.5.b. Estudo eletroquímico para os compostos MESO/POMA, MESO/PEO e MESO/POMA/PEO.....	135
6.3. Referências Bibliográficas.....	138
CAPÍTULO 7 - ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO $V_2O_5$ MESOPOROSO A PARTIR DO GEL DE $V_2O_5$ , UTILIZANDO OS AGENTES <i>TEMPLATE</i> CTAB-HDA.....	
7.1. Preparação do $V_2O_5$ mesoporoso a partir do pó de $V_2O_5$ , utilizando CTAB-HDA como <i>template</i> .....	142
7.1.1. Preparação do composto $V_2O_5$ mesoporoso.....	142

7.2. Estudo e Caracterização do $V_2O_5$ mesoporoso a partir do gel de $V_2O_5$ , utilizando os agentes <i>template</i> CTAB-HDA.....	143
7.2.1. Difração de raios-X.....	143
7.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	145
7.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	147
7.2.4. Voltametria Cíclica.....	148
7.3. Referências Bibliográficas.....	154
8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	155

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Exemplos de minerais contendo vanádio.....	02
<b>Figura 1.2</b> - Formação de uma multicamada por intercalação em um composto lamelar.....	06
<b>Figura 1.3</b> - Baterias recarregáveis de lítio e pentóxido de vanádio (Panasonic).....	13
<b>Figura 1.4</b> – Representação da família M41S (MCM-41: fase hexagonal, MCM-48: fase cúbica e MCM-50: fase lamelar).....	17
<b>Figura 1.5</b> – Representação esquemática de diferentes tipos de interface de espécies inorgânica-agente tensoativo.....	19
<b>Figura 1.6</b> - Representação idealizada da síntese de material mesoporoso....	20
<b>Figura 1.7</b> – Representação de rota sintética para a formação de materiais mesoporosos.....	21
<b>Figura 3.1</b> – Evolução estrutural da espécie aquosa V(V) em função do pH em concentrações entre $10^{-3}$ a $10^{-1}$ mol/L .....	45
<b>Figura 3.2</b> – Resultado experimental obtido por J. Livage de espécies de $V^V$ em solução aquosa da razão de hidrólise, $h$ , em função do pH.....	46
<b>Figura 3.3</b> - Formação do gel $V_2O_5.nH_2O$ a partir do ácido vanádico em solução aquosa.....	47
<b>Figura 4.1</b> – Molécula de cloreto de cetilpiridínio.....	48
<b>Figura 4.2</b> – Difração de raios-X de (a) $V_2O_5.nH_2O$ xerogel e dos compósitos de (b) $V_2O_5CPC1$ , (c) $V_2O_5CPC2$ , (d) $V_2O_5CPC3$ , (e) $V_2O_5CPC20$ , (f) $V_2O_5CPC40$ , (g) $V_2O_5CPC60$ , (h) $V_2O_5CPC80$ e (i) $V_2O_5CPC100$ .....	51
<b>Figura 4.3</b> – Representação das possibilidades de orientação do CPC entre as camadas da matriz: orientação (1), (2) ou (3).....	52
<b>Figura 4.4</b> – Valores da distância basal, $d_{001}$ , em função de $V_2O_5CPC$ em diferentes concentrações.....	54
<b>Figura 4.5</b> – Espectro de IV-TF das amostras de (a) $V_2O_5$ xerogel, (b) CPC, (c) $V_2O_5CPC3$ e (d) $V_2O_5CPC40$ .....	56
<b>Figura 4.6</b> – Micrografia de (a) matriz $V_2O_5$ xerogel, (b) $V_2O_5CPC80$ (c) $V_2O_5CPC1$ , (d) $V_2O_5CPC2$ , (e) $V_2O_5CPC3$ , (f) $V_2O_5CPC20$ , (g) $V_2O_5CPC40$ , (h) $V_2O_5CPC60$ , (i) $V_2O_5CPC80$ e (j) $V_2O_5CPC$ (10.000 x).....	59

<b>Figura 4.7</b> – Voltamogramas cíclicos do compósito $V_2O_5CPC2$ ( $v = 20mV.s^{-1}$ , em meio de $0,1 mol.dm^{-3}$ de $LiClO_4$ , $NaClO_4$ e $Et_4NClO_4/ACN$ separadamente).....	60
<b>Figura 4.8</b> – Voltamogramas cíclicos do compósito $V_2O_5CPC20$ ( $v = 20mV.s^{-1}$ , em meio de $0,1 mol.dm^{-3}$ de $LiClO_4$ , $NaClO_4$ e $Et_4NClO_4/ACN$ separadamente).....	61
<b>Figura 4.9</b> – Voltamogramas cíclicos do compósito $V_2O_5CPC40$ ( $v = 20mV.s^{-1}$ , em meio de $0,1 mol.dm^{-3}$ de $LiClO_4$ , $NaClO_4$ e $Et_4NClO_4/ACN$ separadamente).....	61
<b>Figura 4.10</b> – Diagramas de Nyquist para três modelos básicos de controle cinético e difusional.....	64
<b>Figura 4.11</b> – Diagrama de Nyquist de $V_2O_5CPC20$ em $0,1 mol.dm^{-3}$ de $LiClO_4/ACN$ .....	66
<b>Figura 4.12</b> – Diagrama de Nyquist de $V_2O_5CPC20$ em $0,1 mol.dm^{-3}$ de $NaClO_4/ACN$ .....	66
<b>Figura 4.13</b> – Diagrama de Nyquist de $V_2O_5CPC20$ em $0,1 mol.dm^{-3}$ de $Et_4NClO_4/ACN$ .....	67
<b>Figura 4.14</b> - Circuito equivalente usado na simulação para todos os valores de potenciais.....	67
<b>Figura 4.15</b> – Análise termogravimétrica do CPC.....	71
<b>Figura 4.16</b> – Análise termogravimétrica do $V_2O_5CPC40$ .....	75
<b>Figura 4.17</b> – Difração de raios-X do $V_2O_5CPC40$ após tratamento térmico, (II) 1500 C, (III) 2650 C, (IV) 3150 C e (V) 4800 C.....	75
<b>Figura 4.18</b> – Espectro IV do $V_2O_5CPC40$ após tratamento térmico (II) 1500 C, (III) 2650 C, (IV) 3150 C e (V) 4800 C.....	75
<b>Figura 4.19</b> - Micrografia dos compósitos $V_2O_5CPC40$ (a) e $V_2O_5CPC100$ (b), antes e depois do tratamento térmico (10.000 x).....	75
<b>Figura 4.20</b> – Diagrama esquemático mostrando um plano ou contorno de macla e as posições atômicas adjacentes (círculos escuros).....	77
<b>Figura 4.21</b> – Diagrama esquemático mostrando o material antes e depois da deformação mecânica.....	78
<b>Figura 4.22</b> – Voltamograma cíclico do $V_2O_5CPC40$ durante tratamento térmico ( $v = 20mV.s^{-1}$ , em meio de $0,1 mol.dm^{-3}$ de $LiClO_4/ACN$ ).....	79

<b>Figura 5.1</b> – Difratoograma de raios-X da matriz de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ).....	86
<b>Figura 5.2</b> – Difratoogramas dos compósitos de $V_2O_5/PEO$ utilizando $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$ de PEO em massa molar média.....	87
<b>Figura 5.3</b> - Variação da distância interplanar da matriz em função da concentração do polímero.....	88
<b>Figura 5.4</b> – Variação do tamanho dos grãos dos compósitos em função da concentração do polímero.....	89
<b>Figura 5.5</b> – Difratoograma de raios-X dos compósitos de $V_2O_5/PEO$ utilizando $300.000 \text{ g.mol}^{-1}$ de PEO em massa molar média.....	90
<b>Figura 5.6</b> - Variação da distância interplanar da matriz em função da concentração do polímero.....	91
<b>Figura 5.7</b> – Variação do tamanho dos grãos do compósito em função da concentração do polímero.....	91
<b>Figura 5.8</b> – Difratoograma de raios-X dos compósitos de $V_2O_5/PEO$ utilizando $600.000 \text{ g.mol}^{-1}$ de PEO em massa molar média.....	93
<b>Figura 5.9</b> - Variação da distância interplanar da matriz em função da concentração do polímero.....	93
<b>Figura 5.10</b> – Variação do tamanho dos grãos do compósito em função da concentração do polímero.....	94
<b>Figura 5.11</b> – Representação esquemática da conformação de PEO entre as camadas da matriz: (a) conformação em espiral; (b) conformação em zigzag estendida; (c) conformação em zigzag perpendicular.....	96
<b>Figura 5.12</b> - Micrografia da matriz $V_2O_5$ .....	97
<b>Figura 5.13</b> - Micrografias dos compósitos: (A) PEOV125; (B) PEOV1160; (C) PEOV1360; (D) PEOV325; (E) PEOV3160; (F) PEOV3360; (G) PEOV625; (H) PEOV6160; (I) PEOV6360. (10.000 x).....	98
<b>Figura 5.14</b> – Espectro na região do infravermelho da matriz, do PEO e dos compósitos de $V_2O_5/PEO$ (em $MM=100.000 \text{ g.mol}^{-1}$ de PEO).....	99
<b>Figura 5.15</b> – Espectros dos compósitos de $V_2O_5/PEO$ em $2,5 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$ (a), $160 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$ (b), $360 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$ (c) em $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$ de PEO, $2,5 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$ (d), $160 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$ (e), $360 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$ (f) em $300.000 \text{ g.mol}^{-1}$ de PEO; $2,5 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$ (g), $160 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$ (h), $360 \times 10$	

mol.dm <sup>-3</sup> (i) em 600.000g.mol <sup>-1</sup> de PEO e do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> xerogel (j) obtidos por RPE.....	102
<b>Figura 5.16</b> - Espectros eletrônicos do xerogel de pentóxido de vanádio (a) e dos compósitos de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PEO com 160 x 10 mol.dm <sup>-3</sup> em 100.000 g.mol <sup>-1</sup> (b), 300.000 g.mol <sup>-1</sup> (c), 600.000 g.mol <sup>-1</sup> (d) de PEO.....	103
<b>Figura 5.17</b> – Espectro de Raman do (a) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> xerogel, (b) do PEO e (c) do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PEO.....	105
<b>Figura 5.18</b> – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PEO (MM = 100.000 g.mol <sup>-1</sup> ) (v = 20mV.s <sup>-1</sup> , em meio de 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN).....	107
<b>Figura 5.19</b> – Voltamogramas cíclicos dos compósitos V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PEO (MM = 300.000 g.mol <sup>-1</sup> ) (v = 20mV.s <sup>-1</sup> , em meio de 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN).....	107
<b>Figura 5.20</b> – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /PEO (MM = 600.000 g.mol <sup>-1</sup> ) (v = 20mV.s <sup>-1</sup> , em meio de 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN).....	108
<b>Figura 5.21</b> – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de (a) PEOV125, (b) PEOV1160 e (c) PEOV1360.....	109
<b>Figura 5.22</b> – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de (a) PEOV325, (b) PEOV3160 e (c) PEOV3360 (v = 20mV.s <sup>-1</sup> , em meio de 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN).....	110
<b>Figura 5.23</b> – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de (a) PEOV625, (b) PEOV6160 e (c) PEOV6360 (v = 20mV.s <sup>-1</sup> , em meio de 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN).....	110
<b>Figura 5.24</b> - Variação da carga total em função do número de ciclos para V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> xerogel .....	111
<b>Figura 5.25</b> – Variação da carga total em função do número de ciclos do (a) PEOV125, (b) PEOV1160 e (c) PEOV1360.....	111
<b>Figura 5.26</b> – Variação da carga total em função do número de ciclos (a) PEOV325, (b) PEOV3160 e (c) PEOV3360.....	112
<b>Figura 5.27</b> – Variação da carga total em função do número de ciclos (a) PEOV625, (b) PEOV6160 e (c) PEOV6360.....	112

<b>Figura 6.1</b> – Espectro de IV-TF do MESO (a), do MESO sem tensoativo, (b) MESO/POMA, (c) MESO/PEO e (d) MESO/PEO/POMA.....	118
<b>Figura 6.2</b> - DRX no pó do (a) MESO, (b) MESO calcinado (c) MESO/POMA, (d) MESO/PEO e (e) MESO/PEO/POMA.....	121
<b>Figura 6.3</b> - Microscopia eletrônica de varredura do (a) MESO, (b) MESO calcinado, (c) MESO/POMA, (d) MESO/PEO e (e) MESO/POMA/PEO.....	124
<b>Figura 6.4</b> - Tipos de isothermas de fisorção (esquerda) e tipos de histereses (direita), segundo a classificação BDDT ( <i>Brunauer, Deming, Deming e Teller</i> ).....	126
<b>Figura 6.5</b> - Isotherma de adsorção/desorção de nitrogênio do MESO calcinado.....	128
<b>Figura 6.6</b> – Gráfico do diâmetro médio do poro do MESO calcinado.....	129
<b>Figura 6.7</b> - Curva obtida pelo método-t do MESO calcinado.....	130
<b>Figura 6.8</b> – Estudo da estabilidade eletroquímica utilizando voltamogramas cíclicos do MESO em 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	131
<b>Figura 6.9</b> - Estudo da estabilidade eletroquímica utilizando voltamogramas cíclicos MESO calcinado em 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ ...	133
<b>Figura 6.10</b> – Voltamogramas cíclicos do MESO/PEO em 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	135
<b>Figura 6.11</b> – Voltamograma cíclico do MESO/POMA em 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	136
<b>Figura 6.12</b> – Voltamograma cíclico do MESO/PEO/POMA em 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	136
<b>Figura 7.1</b> – Difratoogramas de raios-X de (a) Xerogel/CTAB-HDA e (b) Xerogel/CTAB-HDA calcinado. Em destaque é apresentado o difratograma dos compostos MESO e MESO calcinado.....	144
<b>Figura 7.2</b> – Espectro na região do infravermelho de (a) CTAB-HDA, (b) Xerogel/CTAB-HDA e (c) Xerogel/CTAB-HDA calcinado.....	145
<b>Figura 7.3</b> – Micrografias de (a) Xerogel/CTAB-HDA e (b) Xerogel/CTAB-HDA calcinado.....	148
<b>Figura 7.4</b> – Voltamogramas cíclicos do Xerogel/CTAB-HDA e do MESO (no detalhe) em 0,1 mol.dm <sup>-3</sup> de LiClO <sub>4</sub> /ACN e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	149

**Figura 7.5** – Voltamogramas cíclicos do Xerogel/CTAB-HDA calcinado e do MESO calcinado (no detalhe) em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  .....150



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> - Exemplos de materiais inorgânicos mesoporosos com diferentes interações entre o agente tensoativo e a espécie inorgânica.....	19
<b>Tabela 4.1</b> – Nomes dos compósitos de $V_2O_5$ CPC conforme a variação da concentração do agente tensoativo.....	49
<b>Tabela 4.2</b> - Valores de distância interlamelar (d), variação da distância interlamelar do compósito $V_2O_5$ CPC em diferentes concentração do tensoativo.....	52
<b>Tabela 4.3</b> – Indicação dos domínios presentes nos compósitos baseados nos resultados de difração de raios-X.....	54
<b>Tabela 4.4</b> – Parâmetros de EIF obtidos para o sistema $V_2O_5$ CPC20 nos diferentes meios eletroquímicos estudados.....	68
<b>Tabela 4.5</b> – Porcentagem de perda de massa durante o aumento de temperatura.....	72
<b>Tabela 5.1</b> – Quantidades de PEO utilizadas para a preparação dos compósitos.....	84
<b>Tabela 5.2</b> – Nomes dos compósitos de $V_2O_5$ PEO conforme a variação da concentração e da massa molar média do polímero.....	85
<b>Tabela 5.3</b> – Valores das distâncias interlamelares, d, e tamanho dos grãos dos compósitos de $V_2O_5$ /PEO (PEO, MM = 100.000 g.mol <sup>-1</sup> ).....	89
<b>Tabela 5.4</b> – Valores das distâncias interplanares, d, e tamanho dos grãos dos compósitos de $V_2O_5$ /PEO (PEO, MM = 300.000 g.mol <sup>-1</sup> ).....	92
<b>Tabela 5.5</b> – Valores das distâncias interlamelares, d, e tamanho de grãos dos compósitos de $V_2O_5$ /PEO (PEO, MM = 600.000 g.mol <sup>-1</sup> ).....	94
<b>Tabela 6.1</b> - Porcentagem de átomos de vanádio e magnésio na amostra de MESO detectadas por EDX.....	116
<b>Tabela 6.2</b> – Variação da carga total em função do número de ciclos dos compostos MESO e MESO calcinado.....	133
<b>Tabela 7.1</b> - Porcentagem de átomos de vanádio, magnésio e nitrogênio na amostra de Xerogel/CTAB-HDA detectadas por EDX.....	142
<b>Tabela 7.2</b> – Variação da carga total em função do número de ciclos dos compostos Xerogel/CTAB-HDA, MESO.....	151

**Tabela 7.3** – Variação da carga total em função do número de ciclos dos compostos Xerogel/CTAB-HDA calcinado, MESO calcinado.....153

## *Resumo*

A obtenção de pentóxido de vanádio mesoporoso, bem como a síntese, caracterização e estudo das propriedades de novos compostos híbridos, formado a partir do xerogel de pentóxido de vanádio e do pentóxido de vanádio mesoporoso, intercalados com espécies convidadas, foram os objetivos desta tese. O interesse nestes materiais, que apresentam uma considerável gama de modificações estruturais e químicas, é devido a possibilidade de arquitetar propriedades específicas e produzir novos materiais visando aplicações em óptica, catálise, dispositivos eletrônicos e sensores.

Os compostos híbridos foram obtidos mediante a reação de intercalação utilizando espécies diretivas estruturais, como cloreto de cetilpiridínio, e materiais poliméricos, como óxido de polietileno e poli *o*-metoxianilina, introduzidos no interior do óxido em questão. O método de síntese é simples e relativamente rápido, uma vez que os materiais são obtidos em, no máximo, 10 dias, além de não ser necessário o monitoramento durante o período de preparação e secagem.

Os resultados experimentais apontaram que houve uma expansão interplanar, bem como, as propriedades eletroquímicas dos compósitos apresentaram uma maior estabilidade de após vários ciclos quando comparados ao xerogel de pentóxido de vanádio, indicando uma reação de intercalação.

Uma outra etapa deste trabalho foi à obtenção de óxido de vanádio mesoporoso. A formação de mesoporos foi confirmada pelas isotermas de adsorção/desorção. Em seguida, foi realizada a reação de intercalação com a introdução de óxido de polietileno e poli *o*-metoxianilina. A reação de

intercalação utilizando esses polímeros na matriz mesoporosa proporcionou o aumento da mobilidade de íons lítio bem como um aumento na carga total, durante a reação redox, resultando num efeito sinérgico.

Neste contexto, pode-se afirmar que, o método empregado mostrou-se extremamente atrativo devido a sua simplicidade de realização, além de possibilitar a obtenção de materiais com potencial aplicação como dispositivos eletroquímicos, baterias, e sensores químicos.

## *Abstract*

Synthesis, characterization of vanadium pentoxide mesoporous and studies of properties of hybrids compound based on vanadium oxide xerogel and vanadium pentoxide mesoporous, intercalated with guest species have been the main of this thesis. The interest in those materials, that present a considerable structural and chemical modification, is due to the possibility to tailor specific properties and produce new materials to application in optic, catalysis, electronic displays and sensors.

The hybrid compounds were obtained from intercalation reaction utilizing templates agent such cetylpyridinium chloride and polymerics species such polyethylene oxide and poly *o*-methoxyaniline into the oxide. The synthesis is simple and relatively fast, and those materials are obtained, in a maximum, 10 days, even though it is not necessary the monitoring during the preparation and dry.

The experimental results show an increase of interplanar, as well as, electrochemical properties of composites presented a better stability after several cycles as compared to vanadium pentoxide xerogel, indicating an intercalation reaction.

Another stage of this work was to obtain the mesoporous vanadium pentoxide. The presence of porous was confirmed by adsorption isothermal method. Afterwards, it was realized the intercalation reaction with the polyethylene oxide and poly *o*-methoxyaniline into the matrix. The intercalation reaction using polymers into the porous matrix resulted an increase of Li<sup>+</sup> ions

mobility as well as an increase of total charge during the redox reaction resulting a synergic effect.

In this context, it can be state that, the method used showed extremely attractive due to its simple synthesis, as well as it has the possibility of obtain materials with potential application such electrochemical displays, batteries and chemical sensors.




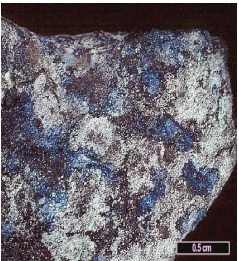
# Capítulo 1

## Introdução e objetivos

### *1.1. O Vanádio*

A descoberta do vanádio, inicialmente, foi marcada por incertezas e confusão devido a sua similaridade química com alguns elementos. Em 1801, o mineralogista espanhol, Andrés Manuel Del Rio, descobriu um elemento, com o número atômico 23, no México, em um mineral de chumbo. Devido à semelhança de suas cores com as do cromo, Del Rio denominou esse elemento como "pancromo". Mais tarde, após notar que a coloração desses sais se tornava vermelha quando aquecidos, ele renomeou-o para "eritrônio". Entretanto, Del Rio retirou sua afirmação quando, quatro anos mais tarde, foi sugerido pelo químico francês, Hippolyte Victor Collett-Desotils, que o mineral tratava-se realmente do cromo impuro, provocando a retratação de Andrés Manuel Del Rio [1]. Em 1830, o químico sueco Nils Gabriel Sefström redescobriu o elemento em um óxido que encontrou enquanto trabalhava numa mina de ferro e deu-lhe o nome pelo qual é conhecido atualmente. Um ano mais tarde, em 1831, Friedrich Woehler confirmou que este elemento se tratava do mesmo já descoberto por Del Rio em 1801. E, em 1867, Henry Enfield Roscoe (químico inglês) o isolou de forma quase pura pela redução do cloreto com hidrogênio [1, 2]. O nome vanádio faz referência à deusa da beleza na mitologia Escandinava "Vanadis", também conhecida como "Freya", devido à bela variação de coloração de seus compostos. O vanádio é

o décimo nono elemento mais abundante da crosta terrestre (136 ppm), e o quinto dentre os metais de transição. Apesar de ser um metal considerado abundante, não é encontrado na sua forma elementar, porém está presente em, aproximadamente, 65 minerais diferentes, entre os quais se destacam a vanadinita,  $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ , a carnotita,  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a roscoelita  $\text{K}(\text{V}_3, \text{AlMg})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  e a patronita,  $\text{V}_2\text{S}_3$ , ilustradas na figura 1.1 [3].

Vanadinita	Carnotita	Roscoelita	Patronita
			
$\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}(\text{V}_3, \text{AlMg})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{V}_2\text{S}_3$

**Figura 1.1** - Exemplos de minerais contendo vanádio [4, 5].

Dos recursos mundiais de vanádio, um total de 46% estão presentes no magma, localizados no complexo de Bushveld, na África do Sul, que possui as maiores reservas mundiais de ferro/vanádio, seguido da Rússia com 25,8%, Estados Unidos com 14,7% e China com 11,0%. A produção mundial de minério concentrado de vanádio, como co-produto ou subproduto de outros minerais, atingiu, em 2004, um total de 44,2 milhões de toneladas, quantidade 8,6% superior ao apresentado no ano anterior. A África do Sul, a China e a Rússia responderam por mais de 97% desta produção global [6, 7]. As reservas brasileiras de minério contendo vanádio somaram 166 mil toneladas de metal contido (0,4%), em 2004, mantendo-se na mesma



quantidade, comparada às reservas do ano anterior. As reservas brasileiras oficiais estão localizadas na Fazenda Gulçari, no Município de Maracás (BA), com teor médio de 1,3% de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) contido no minério [8].

Cerca de 90% do vanádio no mundo é consumido na indústria do aço, sobretudo na forma de ligas, que apresentam teores da ordem de 40 a 80% de vanádio, por possuírem propriedades que asseguram uma melhora na resistência à abrasão e a temperatura, tenacidade, ductilidade, soldabilidade e maleabilidade, que permitem utilização como componente de molde de aço para alta temperatura, fundições pesadas, forjamentos, tais como rotores de turbina; maquinários e equipamento de força; pontes e plataformas de perfuração; componentes automobilísticos; estruturas de asa e motores de avião e indústria aeroespacial, como reforço em ligas de titânio.

Ainda, compostos contendo vanádio também são aplicados como catalisadores na indústria petrolífera para a decomposição de componentes nocivos como o óxido de nitrogênio e organoclorados [9]. A maior aplicação química do vanádio diz respeito ao processo de fabricação de ácido sulfúrico [10, 11], além de atuar como inibidores de corrosão em circuitos de depuração de gases. Não há atualmente nenhum substituto aceitável para o vanádio em ligas de titânio na indústria aeroespacial. Além disso, é usado também na produção de aços inoxidáveis, os quais são utilizados como matéria-prima na produção de materiais cirúrgicos e ferramentas. Outros usos do vanádio incluem cerâmica e eletrônica, além de seus sais serem utilizados como pigmento na indústria têxtil e de couro [12].

Com relação ao aspecto acadêmico, um fato interessante observado é o crescimento de vários grupos de pesquisa no Brasil e no exterior com relação aos estudos de reações de intercalação utilizando o óxido de vanádio em decorrência de sua versatilidade em aplicações na área de dispositivos electrocrômicos, catálise e baterias recarregáveis [13, 14, 15]. Ainda, os cátodos de baterias de lítio constituídos de pentóxido de vanádio foram provavelmente os mais estudados em razão de suas propriedades eletroquímicas, dispendo de uma alta energia específica (W.h/Kg).

Através de uma pesquisa realizada no *site* de busca “*Web of Science*” (junho de 2007) verificou-se que ao digitar a palavra “vanadium”, obtêm-se uma lista de mais de 29.400 artigos, nas mais diversas áreas, dentre os quais cerca de 6232 estão relacionados aos estudos utilizando seu óxido ( $V_2O_5$ ) e 628 artigos apenas, envolvendo  $V_2O_5$  em reações de intercalação. E, ao consultar o mesmo *site*, porém, relacionado a patentes como “Derwent Innovations Index”, observa-se cerca de 39000 registros de patentes relacionadas com o seu uso como pentóxido de vanádio. Além disso, esses números apontaram um aumento muito significativo nas duas últimas décadas no número de publicações, indicando ser um material de extrema importância para a pesquisa, bem como, em aplicações.

## *1.2. Xerogel de pentóxido de vanádio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ e reações de intercalação.*

Um material denominado “xerogel” é resultante da etapa de secagem do processo chamado de “sol-gel”. O processo sol-gel, por sua vez, foi

inicialmente introduzido como um método alternativo na preparação de vidros e materiais cerâmicos [16]. O aspecto inovador do método envolvia a mistura de todos os componentes em uma única solução, permitindo assim alcançar homogeneidade em escala molecular. A química do processo sol-gel para a preparação de filmes de óxidos, como, por exemplo, o pentóxido de vanádio, consiste basicamente de três reações: (a) hidrólise, (b) condensação e (c) secagem. Experimentalmente, estas três reações correspondem às seguintes etapas: (a) preparação da solução de partida (sol), (b) gelatinização (gel) e (c) tratamento térmico. E, como já citado, um material ou uma matriz, denominada, “xerogel” é proveniente da evaporação ou secagem do solvente, em temperaturas brandas (25 °C).

Uma das matrizes inorgânicas mais investigadas é o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  xerogel [17, 18, 19], devido ao fato de apresentar facilidade de síntese, a partir do método sol-gel, permitir sua formação em temperatura ambiente e possibilidade de seu uso como matriz hospedeira em reações de intercalação e, por essas vantagens, diversos grupos de pesquisa foram incentivados a desenvolverem estudos utilizando o  $V_2O_5$  [20, 21]. Além disso, o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  xerogel possui uma estrutura lamelar que possibilita a entrada de íons ou moléculas no espaço interlamelar através da expansão perpendicular aos planos lamelares da matriz hospedeira, com variações que podem alcançar 50 Å sem destruição do arranjo lamelar, via um processo conhecido como reação de intercalação [22, 23]. A capacidade de intercalação do xerogel é explicada pela sua natureza, isto é, assegurada pelas cargas negativas presentes nas ligações de vanádio-oxigênio, distribuídas ao longo da estrutura [24]. A intercalação, mostrada esquematicamente na figura 1.2, é

um processo no qual as espécies convidadas são inseridas em espaços vazios, de tamanhos nanométricos, que existem entre as camadas da matriz hospedeira. A síntese baseia-se em um processo pelo qual a estrutura final é ordenada por uma auto-organização de subunidades pré-formadas [25].



**Figura 1.2** - Formação de uma multicamada por intercalação em um composto lamelar [21].

Em geral, a capacidade de um composto contendo um metal de transição de oxidação moderada a alta, para formar compostos de intercalação, envolve basicamente dois aspectos principais: reações de óxido-redução (usualmente de cátions metálicos) e a difusão de um íon no interior da matriz hospedeira. Além disso, a intercalação deve envolver uma reversibilidade de inserção das espécies convidadas (átomos, moléculas ou íons) no interior da matriz que contém um sistema interconectado de sítios vazios de tamanhos apropriados, ao mesmo tempo em que a integridade estrutural da matriz é formalmente conservada [ 26 ]. Com relação à composição química e estrutura da matriz, todas as lamelas, ao longo do plano, são caracterizadas por ligações covalentes. As ligações interlamelares incluem as interações de van der Waals, ligações de hidrogênio e atrações eletrostáticas. Várias espécies convidadas podem ser incorporadas entre as lamelas, porém, algumas mudanças estruturais podem ocorrer. Essas mudanças, entre as camadas da matriz após a inclusão da espécie

convidada, incluem: (1) uma mudança no espaçamento interlamelar, (2) mudança do modo de organização das lamelas e (3) formação de fases intermediárias com baixa concentração do convidado, podendo formar estágios diferentes de intercalação [27]. Existem vários métodos de síntese para a formação de um composto de intercalação [28, 29]. A síntese mais comum usada e o método mais simples é a reação direta da espécie convidada na matriz hospedeira [25]. A troca-iônica é um método que consiste na troca de uma espécie convidada no composto de intercalação por uma outra espécie convidada que oferece uma rota favorável para a intercalação de íons de dimensões maiores e que não intercala diretamente [30]. A intercalação também pode ser realizada pelo processo redox em que é baseado na reação de oxidação/redução onde um monômero (*e.g.* anilina) sofre oxidação e polimeriza-se, enquanto o vanádio (V) é reduzido para o estado tetravalente.

### *1.3. Xerogel de pentóxido de vanádio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , e aplicações como cátodo em baterias de lítio*

Uma fonte eletroquímica de potência ou bateria pode ser definida como um dispositivo (sistema químico) capaz de converter diretamente a energia liberada numa reação química em energia elétrica. Hoje, pode-se enumerar uma grande variedade de dispositivos englobados na categoria de baterias: células metal-ar, metal-hidreto metálico (Ni-HM), níquel-cádmio (Ni-Cd), células térmicas, íons-lítio, entre outras. O mercado para dispositivos

primários consiste basicamente na produção de baterias para aparelhos portáteis. As baterias secundárias ou recarregáveis representam maior interesse devido à grande demanda atual de aparelhos celulares e microcomputadores portáteis. Graças à simplicidade e reversibilidade das reações eletroquímicas de inserção ou intercalação, a grande maioria dos dispositivos secundários que operam à temperatura ambiente é baseada nos chamados eletrodos de inserção. Dentre os materiais catódicos utilizados em baterias de lítio, podemos ter como exemplo os óxidos de metais de transição que se tornaram alguns dos mais promissores, considerando-se a aplicação comercial em baterias de lítio. Esses compostos dispõem de muitos atributos favoráveis que incluem: boa capacidade, alta energia específica, baixa taxa de auto-descarga e excelente ciclo de vida. Dentre os principais materiais que vêm sendo estudados recentemente, podem-se citar os óxidos litiados de níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ), cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), manganês ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) e vanádio ( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ). Os cátodos resultantes são denominados condutores mistos, devido às conduções eletrônica e iônica operantes [31]. A eletro-intercalação em óxidos de metais de transição está associada ao fato de que quando esses sistemas são oxidados ou reduzidos eletroquimicamente, a ligação oxigênio/metál é mantida (graças à sua alta energia) e o processo de eletroneutralização deve ser efetuado pela intercalação de cátions na rede hospedeira. Nas baterias recarregáveis, é desejável que os íons  $\text{Li}^+$  devam estar inseridos intersticialmente dentro da estrutura hospedeira durante a descarga e, posteriormente, expulsos durante a recarga com pequena ou nenhuma modificação estrutural do material hospedeiro. Vários grupos de pesquisa no Brasil e no exterior têm-se dedicado ao estudo do óxido de vanádio em

decorrência de sua versatilidade em aplicações na área de dispositivos eletrocromicos, catálise e baterias recarregáveis [14, 32, 33]. Os cátodos de baterias de lítio constituídos de pentóxido de vanádio foram provavelmente os mais estudados em razão de suas propriedades eletroquímicas, dispondo de uma capacidade de armazenar uma maior energia por W.h/Kg. A intercalação eletroquímica de íons lítio ocorre, juntamente, com a compensação de elétrons, permitindo a formação de  $\text{Li}_x \text{V}_2\text{O}_5$  como é demonstrado na reação (1).



Whittingham *et al.* publicaram alguns artigos de revisão sobre materiais catódicos para baterias de lítio incluindo o uso de óxido de vanádio [34, 35]. As aplicações de intercalação de lítio na matriz de pentóxido de vanádio oferecem vantagens essenciais como baixo custo, fonte abundante do material de partida e síntese fácil. Ainda, a combinação de espécies convidadas, na matriz inorgânica de vanádio, formando um material compósito, tem implicações no desenvolvimento de materiais multifuncionais possuindo uma gama de propriedades (ópticas, eletrônicas, catalíticas, condutoras, eletrocromicas, etc) [36].

A maioria dos estudos das aplicações do xerogel óxido de vanádio (V) está no seu uso como fonte de energia química, resultado de sua capacidade de intercalação. Os compostos de intercalação contendo  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel possuem uma condutividade mista: iônica e eletrônica. O componente iônico é determinado pela mobilidade de cátions  $\text{M}^{z+}$ , enquanto que o componente eletrônico depende da quantidade de vanádio tetravalente [37]. Porém, um

dos problemas encontrados nesse composto inorgânico é a diminuição na carga total quando o eletrodo é submetido a vários ciclos de carga e descarga, resultado das variações dimensionais na matriz hospedeira devido à inserção/desinserção de íons (como por exemplo, o próprio  $\text{Li}^+$ ) provocando mudanças irreversíveis na estrutura. A resistência eletrônica desses materiais, na maioria das vezes, é relativamente alta sendo capaz de proporcionar uma lenta difusão dos íons  $\text{Li}^+$  dentro da estrutura, fenômenos esses responsáveis pela diminuição da corrente e densidade de carga total da bateria [38].

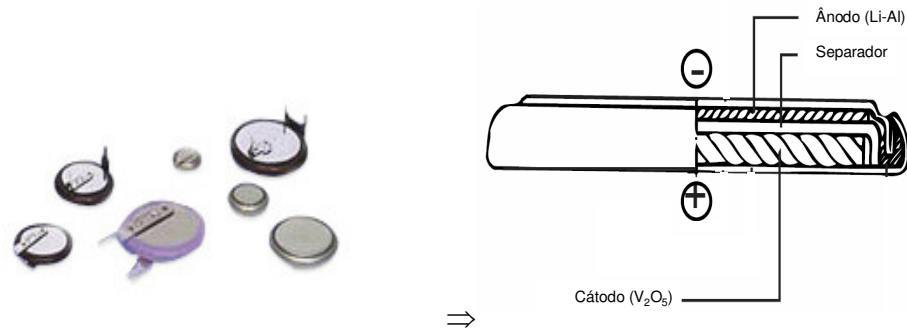
Por isso, uma alternativa para minimizar essas restrições e melhorar a difusão de cátions, presentes no eletrólito suporte, é a manipulação do espaçamento interlamelar pelo uso de espécies convidadas inseridas [39]. Alguns autores voltaram a sua atenção na produção de nanocompósitos utilizando polímeros/óxidos de metais de transição como polianilina, poli  $\sigma$ -metoxianilina e melanina [40, 41] intercalados na matriz de  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel resultando num aumento na distância interlamelar, bem como um aumento na difusão dos cátions e um aumento na estabilidade eletroquímica durante o processo redox. F. Huguenin e R. M. Torresi [42] observaram o aumento da mobilidade iônica e da condutividade eletrônica, juntamente com a redução do comprimento do caminho difusional dos íons  $\text{Li}^+$ , além de observarem efeitos sinérgicos nas propriedades de armazenamento de energia do nano-híbrido  $[\text{PANI}]_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ . Os estudos de E. M. Guerra *et al.* [43] demonstraram que a intercalação com óxido de polietileno promove uma melhora nas propriedades eletroquímicas, principalmente no que diz respeito ao processo de eletroinserção de lítio entre as camadas do pentóxido de vanádio. Durante a descarga ocorre a migração dos íons lítio 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 (reação 1) [44]. Ainda, o comportamento eletroquímico do  $V_2O_5$  xerogel intercalado com espécies como agentes tensoativos é pouco conhecido [45]. Agente tensoativo é um composto caracterizado pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Outra propriedade fundamental dos tensoativos é a tendência de formar agregados chamados micelas que, geralmente, formam-se a baixas concentrações em água. A concentração mínima na qual inicia-se a formação de micelas chama-se concentração micelar crítica (CMC), sendo esta uma importante característica de um tensoativo. Soga e Senna [46], estudaram a influência da intercalação do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) entre as camadas do  $V_2O_5$  xerogel e observaram que a intercalação das moléculas de tensoativo foi principalmente vertical ao plano basal seguida de uma mudança gradual para a posição horizontal. Gimenes *et al.* [24] sintetizaram o compósito  $V_2O_5/nH_2O/CTAB$  que apresentou uma melhora na capacidade de carga e estabilidade na resposta eletroquímica com relação a matriz de  $V_2O_5/nH_2O$ . Além disso, da Silva *et al.* [47] utilizaram o  $V_2O_5$  xerogel na presença de CTAB em eletrodo modificado. Esse composto obtido permitiu a imobilização de ânions eletroativos como hexacianoferrato (III) quando um tensoativo é usado. Do mesmo modo, esses mesmos autores observaram uma boa mobilidade difusional ao longo da estrutura resultante de um maior espaçamento lamelar causado pela inserção do tensoativo.

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 de metal, por exemplo. Este processo é facilmente notado pela diminuição do pH da solução e o aumento do espaçamento basal entre as camadas de  $V_2O_5$  [3]. Contudo, há uma diminuição da capacidade de carga-descarga após alguns ciclos que podem ser atribuídas às mudanças irreversíveis na estrutura e impedimento estérico que dificultam o processo de carga e descarga. E é por esse motivo, como já foi citado acima, que, para minimizar estas restrições e melhorar a difusão de íons lítio no material é necessário um aumento do espaçamento lamelar [14].

Contudo, já se encontra no mercado o uso de baterias recarregáveis de lítio utilizando o pentóxido de vanádio como cátodo (figura 1.3). Segundo as especificações da empresa Panasonic, uma bateria desse tipo faz o trabalho de três baterias de Ni-Cd de 1,2 V.



**Figura 1.3** - Baterias recarregáveis de lítio e pentóxido de vanádio (Panasonic) [43]

#### *1.4. Xerogel de pentóxido de vanádio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , como material eletrocromico*

Uma outra possibilidade de aplicação do  $V_2O_5$  xerogel está no uso de visores eletro-ópticos e janelas inteligentes e têm sido um dos fundamentos da crescente investigação na área dos materiais eletrocromicos [48, 49]. Eletrocromismo é uma característica que alguns materiais possuem e que possibilita a mudança nas suas propriedades ópticas e na sua coloração quando há aplicação de um campo elétrico. A mudança de cor associada ao eletrocromismo está relacionada a uma reação eletroquímica de eletro-intercalação, na qual o processo global envolve a incorporação de íons, provenientes do eletrólito, em sítios vazios da rede hospedeira e a acomodação simultânea de elétrons no material. Há, então, uma mudança na condutividade, causando a sua transição do estado isolante ao estado condutor [50]. A incorporação das espécies  $Li^+$  no filme é rápida devido ao forte campo elétrico presente na interface filme/eletrólito e,

conseqüentemente, um caráter semicondutor apresentado pelos óxidos de vanádio surge da geração de uma camada de acumulação de elétrons, quando os óxidos são polarizados em potenciais mais negativos. No interior do filme, a difusão e migração dos elétrons até a interface óxido-eletrólito é mais rápida do que a difusão/migração de  $\text{Li}^+$ . Portanto, há a formação do par ( $\text{Li}^+$  e $^-$ ) na interface óxido-eletrólito, originando um gradiente de concentração que possibilita a sua difusão através do óxido. Baseando-se nas suposições acima, a finalização do processo ocorre quando o  $\text{Li}^+/\text{e}^-$  encontram sítios  $\text{V}^{+2z}$  e a reação de redução origina a formação de sítios  $\text{V}^{(+2z-1)}$  capazes de absorver luz na região visível [ 51 ]. Devido a esse fato, compostos intercalados baseados em xerogel óxido de vanádio (V) são pesquisados como materiais eletrocromicos devido à mudança na sua coloração durante a intercalação-desintercalação de prótons, íons lítio e elétrons. Durante o ciclo redox a coloração muda de laranja para verde e de verde para azul. Em potencial positivo o filme é alaranjado ( $\text{V}^{\text{V}}$ ) com a diminuição do potencial este passa apresentar cor verde ( $\text{V}^{\text{V}}$  e  $\text{V}^{\text{IV}}$ ) e em potencial negativo o filme apresenta cor azul ( $\text{V}^{\text{IV}}$ ). Este processo de mudança de coloração é reversível e no caso de dispositivos ópticos ocorre em poucos segundos [51]. A tecnologia relativamente simples para obter filmes dessas substâncias possibilita a produção de dispositivos eletrocromicos, como por exemplo, o filme de ácido polivanádico depositado em óxido de estanho ou índio (ITO) muda sua coloração de amarelo para verde quando aplicada uma voltagem de  $\pm 1,5\text{V}$ . A constante de tempo varia de 2-20 s dependendo da fonte de energia, a duração da memória é 20 horas e o número de ciclos pode alcançar até  $8 \times 10^4$  ciclos [17].

## *1.5. Materiais Mesoporosos*

Os materiais híbridos são formados pela combinação dos compostos orgânicos e inorgânicos, geralmente através de uma relação sinérgica, originando um material com características diferenciadas daquelas que lhes deram origem [52]. A síntese de materiais híbridos pode ser realizada pela inserção de uma espécie convidada (como agentes tensoativos, polímeros) entre as lamelas de uma matriz como, por exemplo, em óxidos de metais de transição, resultando em uma mistura de componentes organizados estruturalmente. Devido ao fato de apresentarem propriedades variadas, esses materiais também têm sido objeto de estudo na síntese de materiais chamados mesoporosos. Segundo a literatura [53], materiais que apresentam cavidades ou poros ao longo de sua estrutura são denominados materiais porosos. De acordo com a definição da IUPAC, materiais porosos podem ser classificados em três grupos distintos conforme a dimensão de seus poros: microporosos ( $< 2,0$  nm), mesoporosos (2,0–50 nm) e macroporosos ( $> 50$  nm) [54]. Embora esses materiais citados são classificados em três grupos, é válido observar que tratam-se de compostos com poros em escalas nanométricas, ou seja, são materiais nanoporosos. Alguns exemplos que envolvem materiais porosos são as zeólitas (microporoso), M41S (mesoporoso) e géis (macroporoso).

Esses materiais nanoporosos podem ser estruturalmente amorfos, paracristalinos ou cristalinos. Materiais amorfos, como a sílica-gel, não possuem organização ao longo da estrutura, no entanto, os sólidos semi-cristalinos são quasi-ordenados. Ambas as classes exibem uma ampla

distribuição de nanoporos e possuem eficácia como adsorventes, trocadores iônicos e catalisadores. A classe de materiais nanoporosos possui poros de tamanhos uniformes o que incluem as zeólitas, chamadas também de peneira molecular e sólidos lamelares pilarizados [55, 56].

Apesar de grande quantidade de trabalhos encontrados na literatura relacionados às zeólitas [ 57 , 58 ], existe um fator limitante em suas aplicações: possuem poros com dimensões relativamente pequenas, podendo separar somente moléculas de escala sub-nanométrica, através de adsorção seletiva, de uma mistura contendo moléculas maiores que seus poros. Desse modo, a introdução de agentes diretivos estruturais que proporcionavam a obtenção de poros maiores foi requisitada. A variação na dimensão desses poros ao longo da estrutura está diretamente relacionada com o agente diretivo estrutural utilizado, por exemplo, como citam os autores S. Pevzner *et al.* [59] e G. Øye *et al.* [60]. O uso desses agentes tensoativos, também conhecidos como *template*, é um componente de extremo valor na obtenção de materiais que apresentam formatos específicos, além de contribuírem, notavelmente, na habilidade do controle hierárquico (distribuição ordenada dos poros de mesma escala) da estrutura devido apresentar variações em seu comprimento da cadeia. Em 1971, V. Chiola *et al.* publicaram a primeira síntese sobre materiais mesoporosos em sua patente [61], que visava a produção de sílica a partir de um tetra-alkil-silicato utilizando um tensoativo catiônico, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Porém, somente em 1992, uma publicação nesta mesma linha de pesquisa, feita por pesquisadores da Mobil Oil Corporation (MOC), chamou a atenção de cientistas da área devido à descoberta de um novo tipo de

material, chamado de Móbil Composition of Matter 41 (MCM-41), que continha aluminossilicatos (M41S) na presença de (CTAB), desencadeando o início de um amplo campo de pesquisa na área de materiais mesoporosos devido as suas diferentes aplicações em catálise, ótica, sensores, isolante elétrico ou acústico, etc [62]. O MCM-41 foi o primeiro sólido mesoporoso sintetizado que mostrou uma regularidade no tamanho dos poros e uma distribuição muito estreita entre esses poros. Outra importante contribuição dos pesquisadores da Mobil foi a descoberta de que MCM-41 mesoporoso pode variar o tamanho de seus poros simplesmente variando o comprimento da cadeia de tensoativo ou adicionando uma molécula orgânica dentro da região hidrofóbica das micelas.

Materiais mesoporosos cristalinos, MCM-41, (simetria hexagonal), MCM-48 (simetria cúbica) e MCM-50 (lamelar) exibem uma área grande e o tamanho do poro bem definido, bem como uma alta estabilidade térmica e composição estrutural flexível [63]. Algumas estruturas porosas encontradas na família MCM estão mostradas na figura 1.4.



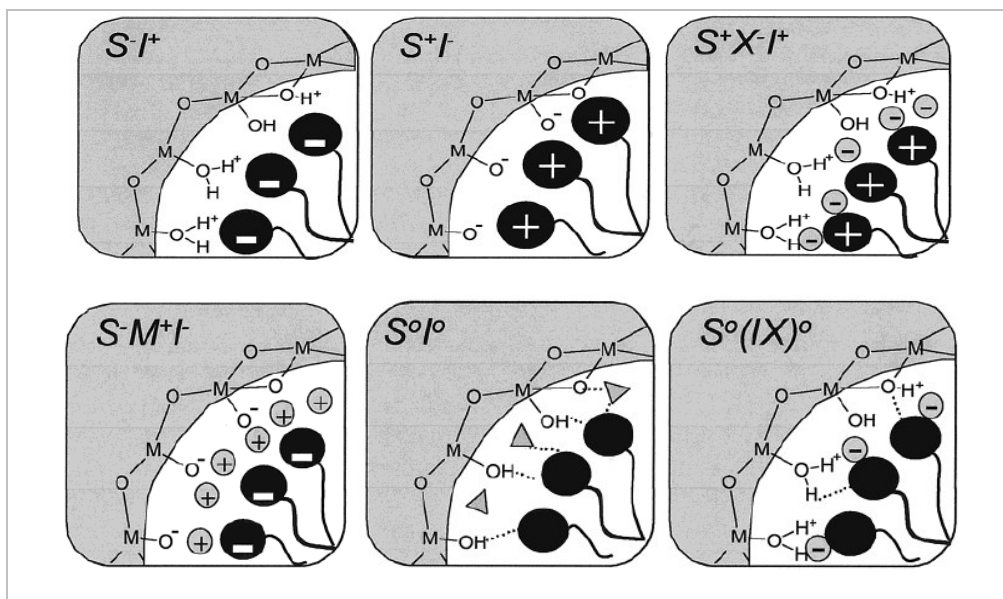
**Figura 1.4** – Representação da família M41S (MCM-41: fase hexagonal, MCM-48: fase cúbica e MCM-50: fase lamelar).

No entanto, no mesmo ano, um outro artigo sobre MCM-41, publicado por Kresge *et al.* [64] também chamou muita atenção pelo fato de apresentar uma discussão sobre obtenção de materiais com mesoporos uniformes, evidenciando que esses materiais poderiam, daí por diante, serem preparados a partir de sua publicação. Na verdade, esse tipo de material publicado por Kresge *et al.* já havia sido apresentado décadas antes por Chiola *et al.* [61]. Outro fato interessante foi que a primeira demonstração de preparação de materiais que exibem mesoporosidade uniforme foi realizada por Manton e Davidtz [65] que obtiveram aluminossilicato amorfo com poros razoavelmente uniformes, com o uso de cátions de tetrabutilamônio e tetrapropilamônio durante a síntese.

Após a descoberta do MCM e sólidos relacionados, muitas pesquisas foram focadas no entendimento do seu mecanismo de formação [66]. Todos os mecanismos propostos são baseados no mesmo princípio: as moléculas do agente tensoativo (ou diretivo estrutural) apresentam um papel central de “moldagem” para a formação do material mesoporoso. Do ponto de vista geral, o mecanismo de formação da fase mesoporosa, baseado em interações eletrostática entre um precursor inorgânico (I) e um agente tensoativo (S) através de um mecanismo cooperativo, foi descrita por Huo *et al.* [67]. A reação envolve um agente tensoativo catiônico e uma espécie inorgânica carregada negativamente, chamada de síntese  $S^+I^-$ . Analogamente, esse mesmo grupo propôs sínteses utilizando  $S^-I^+$ ,  $S^+X^-I^+$  (onde X é um contra-íon) e  $S^-M^+I^-$  (onde M é um cátion metálico). No caso de S e I neutros, acredita-se que o processo de auto-organização acontece por



ligações de hidrogênio. Alguns exemplos estão demonstrados na tabela 1.1 e na figura 1.5.

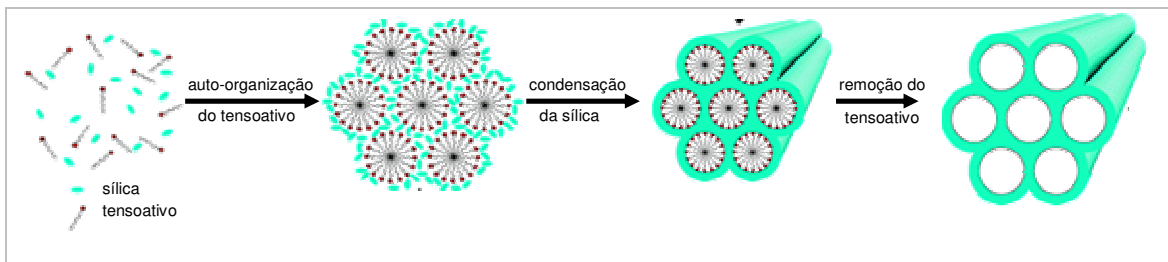


**Figura 1.5** – Representação esquemática de diferentes tipos de interface de espécies inorgânica-agente tensoativo [68]

**Tabela 1.1** - Exemplos de materiais inorgânicos mesoporosos com diferentes interações entre o agente tensoativo e a espécie inorgânica.

Tipo de agente tensoativo	Tipo de interação	Exemplos de materiais
Catiônico S <sup>+</sup>	S <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	Sílica: MCM-41 (hexagl) MCM-48 (cub) MCM-50 Óxido de tungstênio (lam, hex) Óxido de antimônio (V) (lam, hex, cub) Sulfeto de estanho(lam) Fosfato de alumínio (lam, hex)
	S <sup>+</sup> X <sup>-</sup> I <sup>+</sup>	Sílica: SBA-1 (cub) SBA-2 (hex) SBA-3 (hex) Fosfato de zinco (lam) Óxido de zircônio (lam, hex) dióxido de titânio (hex)
Aniônico S <sup>-</sup>	S <sup>-</sup> I <sup>+</sup>	Óxidos de Mg, Al, Ga, Mn, Fe, Co, Ni, Zn (lam) Óxido de chumbo (lam, hex) Óxido de alumínio (hex) Óxido de estanho (hex) Óxido de titânio (hex)
	S <sup>-</sup> M <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	Óxido de zinco (lam) Alumina (lam)
Neutro S <sup>0</sup>	S <sup>0</sup> I <sup>0</sup>	Sílica: HMS (hex) MSU-X (hex) Óxidos de Ti, Al, Zr, Sn (hex)
	S <sup>0</sup> X <sup>-</sup> I <sup>+</sup>	Sílica: SBA-15 (hex)

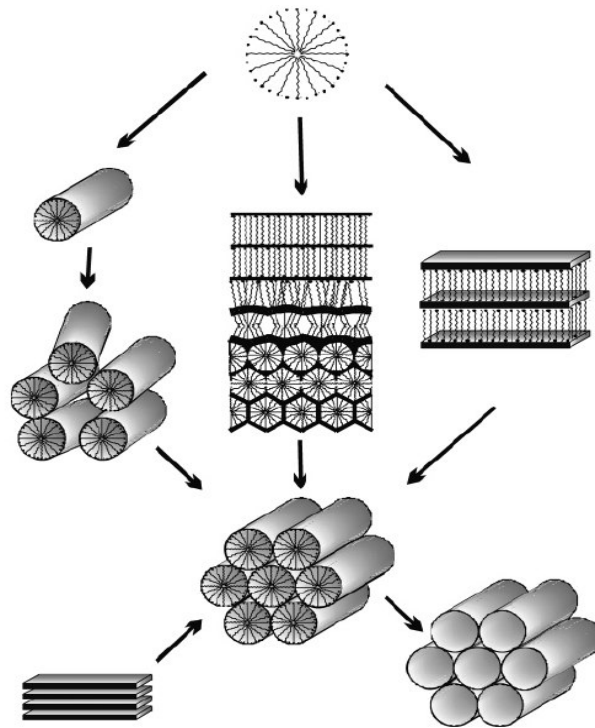
De uma maneira mais detalhada, a obtenção do M41S mesoporoso depende, inicialmente, da concentração e do comprimento da cadeia hidrofóbica do agente tensoativo. Beck *et al.* [69] propuseram que a formação segue-se com o precursor inorgânico preenchendo o domínio hidrofílico estabilizando a cabeça polar localizada na superfície das micelas. Em outras palavras, a espécie inorgânica carregada negativamente interage, preferencialmente, com a cabeça polar do tensoativo que está carregado positivamente seguido de uma reação de condensação. Deste modo, a espécie inorgânica, através de um processo de auto-montagem em decorrência da presença do agente tensoativo, resulta num material híbrido. Na seqüência, a remoção do agente tensoativo ocorre por calcinação resultando em poros ao longo do material, como mostra o esquema da figura 1.6.



**Figura 1.6** - Representação idealizada da síntese de material mesoporoso

Pesquisadores da Universidade de Santa Bárbara propuseram uma alternativa de mecanismo de formação sugerindo que a fase MCM-41 poderia derivar de uma fase lamelar [70]. A formação dessa fase lamelar seria favorecida por interações eletrostáticas entre a espécie inorgânica de sílica aniônica carregada e os agentes tensoativos carregados positivamente. Uma vez que a reação de condensação é iniciada, a densidade de carga negativa

é reduzida. Essa etapa favorece um rearranjo de carga para manter a eletroneutralidade. Como consequência, a interface começa a formar uma curvatura, causando uma transição lamelar → hexagonal. Esse argumento é baseado em observações experimentais, em que a kanemita, um silicato de sódio lamelar, é usado como um precursor inorgânico para a síntese de uma fase mesoporosa [ 71 ]. A transição lamelar → hexagonal também foi observado em materiais preparados pela intercalação de alquilamônio no interior das lamelas da kanemita. O material final apresenta uma estrutura muito similar ao do MCM-41 (figura 1.7). No entanto, as propostas de mecanismo de formação ainda são muito debatidas.



**Figura 1.7** – Representação de rota sintética para a formação de materiais mesoporosos [72].

## ***1.6. Materiais mesoporosos não-silicosos na fase inorgânica***

Após a descoberta da sílica mesoporosa, inúmeros estudos utilizando outras espécies inorgânicas surgiram nas linhas de pesquisas que envolvem a família de materiais mesoporosos [73, 74, 75]. Um dos motivos do surgimento de uso de novas espécies inorgânicas foi, também, resultado de que algumas moléculas de tensoativo protonada e silicatos carregados positivamente, mediados por um contra-íon, se mostraram, no entanto, ineficazes em aplicações, particularmente devido a ausência de sítios ativos na sílica. Assim, para um melhor desempenho nas aplicações, foi empregado o uso de componentes não-silicosos como Al, B, Ti, Zr, V, Pd, Mn, etc [76]. O sistema consiste principalmente de óxidos ou fosfatos de metais de transição, alumínio, estanho, calcogênios, etc. Esses materiais são interessantes devido à sua propriedade estrutural, a qual permite aplicações em catálise, fotocatálise, sensores, ótica e materiais de separação.

Em 1993, Stucky *et al.* [77, 78] demonstraram, pela primeira vez que algumas estratégias de síntese podem ser realizadas na preparação de óxidos metálicos mesoporosos, metalofosfatos, entre outros. Pelo uso apropriado de balanço de carga entre os íons do tensoativo e espécies inorgânicas carregadas, esses pesquisadores buscaram uma tentativa de obtenção de alguns óxidos mesoporosos como tungstênio, chumbo, antimônio e ferro. No entanto, nenhum desses materiais apresentou estabilidade após a remoção do *template* (tensoativo), ocorrendo um colapso na estrutura. Além disso, eles identificaram que a maioria desses materiais, com ausência de sílica, apresentava uma forte tendência a formar estruturas

lamelares. Usando um enfoque similar, baseado em interações eletrostáticas, outros grupos de pesquisa realizaram a síntese de obtenção de óxidos e fosfato de metais [79, 80] e, após a remoção do *template*, observaram que a fase porosa havia sido preservada somente nos casos com a presença de óxidos de Zr e Al e fosfatos de Ti e Zr. A estratégia de obtenção envolvia forças eletrostáticas entre o *template* e a espécie inorgânica e, conseqüentemente, iniciou-se uma investigação mais detalhada, além da possibilidade de substituição de materiais mesoporosos contendo sílica, bem como gerar mais uma alternativa em suas aplicações.

É válido ressaltar que, a primeira vista, os óxidos de metais de transição mesoporosos apresentam uma área superficial específica por grama mais baixa quando comparada com materiais contendo sílica. Mas temos que levar em consideração que a densidade do óxido é resultado da área superficial específica pelo volume do poro. Dessa maneira, observando os dados encontrados na literatura [81], nota-se que 1000 m<sup>2</sup>/g de sílica (densidade do quartzo igual a 2,6 g/cm<sup>3</sup>) correspondem a 605 m<sup>2</sup>/g de titânio (densidade da rutila igual a 4,3 g/cm<sup>3</sup>) e 440 m<sup>2</sup>/g para a zircônia (densidade da zircônia igual a 5,9 g/cm<sup>3</sup>) para um volume fixo de poros correspondente a 3,84 x 10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>. Portanto, a quantidade ou os tamanhos dos poros para os óxidos de titânio e zircônio é aproximadamente a mesma que a da sílica, todavia ocupando uma área menor. Nesse caso, seria possível realizar aplicações como catálise ou atividades redox, utilizando óxido de metais de transição, com a mesma funcionalidade que a sílica, porém, com uma área quase duas vezes menor.

Algumas publicações demonstram que a produção de filmes organizados também é possível em sistemas contendo Al [82], Ti [83] Zr [84], V [85] e W [86], além do uso de óxidos mistos [87] que possuem fácil moldagem para qualquer agente tensoativo. Além disso, as diferenças entre sistemas utilizando sílica e outros óxidos com relação a sua síntese se resumem a:

- (1) Os precursores de óxidos metálicos são mais reativos nas etapas de hidrólise e condensação do que a sílica.
- (2) Devido a essa alta reatividade, a polimerização inorgânica tem sido parcialmente bloqueada. Em alguns casos pode resultar na formação de clusters ou nanopartículas. Mas, um tratamento térmico pode resultar numa textura mesoporosa.
- (3) A extensão dos domínios organizados ao longo do material mesoporoso é menor para os metais de transição do que para a sílica.
- (4) As estruturas obtidas são freqüentemente instáveis após a remoção do *template* para os metais de transição.
- (5) Após a hidrólise e condensação, a maioria dos centros metálicos presentes apresenta um alto número de coordenação.

A estabilidade térmica da fase mesoporosa é, no entanto, um dos requisitos mais importante para a sua aplicação. Em geral, a estabilidade térmica da fase óxido-metal mesoporosa depende de:

(A) o balanço de carga da interface orgânica-inorgânica. O balanço de carga na interface orgânica-inorgânica possibilita o controle sobre a composição e torna possível a ligação cruzada da espécie inorgânica no

interior da rede mesoporosa. O conhecimento do ponto isoelétrico, no qual há equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos grupamentos iônicos, da espécie inorgânica em solução é requerida para o ajuste eletrostático e outras interações na interface orgânica-inorgânica, em ordem de obter uma fase mesoporosa termicamente estável.

(B) a força de interação entre as espécies. A presença de ligações covalentes entre as espécies óxido-metal e o tensoativo, por exemplo, ligações metal-N, em condições como calcinação que é requerida para a remoção do tensoativo, pode resultar num colapso da mesoestrutura.

(C) a flexibilidade dos ângulos da ligação M-O-M dos óxidos metálicos presentes. Os ângulos de ligação M-O-M rígidos são incapazes de acomodar, bem como, apresentar uma curvatura na interface inorgânica-orgânica podendo resultar somente na formação da fase lamelar.

(D) a ocorrência de reações redox na interface metal-óxido. O colapso estrutural da mesofase pode ser causado por reações redox que ocorrem na interface metal-óxido durante a remoção do tensoativo ou em reações de catálise.

Contudo, uma maneira de evitar com que haja um colapso na estrutura após um tratamento térmico foi o uso de óxidos misto como espécie inorgânica. Por exemplo, Z. S. Chao e E. Ruckenstein [88] examinaram em seu trabalho a síntese de  $V_2O_5$  mesoporoso e, posteriormente, a reação de intercalação com polianilina utilizando óxido de vanádio, cloreto de magnésio e diferentes tensoativos. E, mais recentemente, esses mesmos autores [77], estudaram o efeito da variação do pH na estrutura do material mesoporoso

de  $V_2O_5$ . O  $V_2O_5$  mesoporoso, por exemplo, possui estrutura lamelar, e após a retirada do surfactante ocorre um colapso não mantendo a estrutura original, sendo considerado um material com pouca estabilidade térmica. Um aspecto muito interessante observado nos trabalhos de E. Ruckenstein e Z. S. Chao foi a utilização de cloreto de magnésio na síntese de  $V_2O_5$  mesoporoso. Essa formação de um óxido misto apresentou uma maior estabilidade térmica após a amostra ser calcinada (remoção do tensoativo) quando comparada ao material mesoporoso formado sem a presença de magnésio. Esses autores propuseram um mecanismo em que a formação da mesofase pode estar relacionada pela presença da espécie de polivanadato aniônica, associada com um cátion de  $Mg^{2+}$  que condensem em torno dos tensoativos carregados positivamente e, como consequência, ocorrendo um aumento na estabilidade térmica. A estabilidade térmica desse sistema foi alcançada pela incorporação de cátions de  $Mg^{2+}$  na estrutura do óxido de vanádio. Nos estudos de Roggenbuck e Tiemann [89] foi demonstrado que a presença do magnésio no material mesoporoso, durante o processo de calcinação, em torno de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a estrutura, indicada pelo difratograma, não apresentou uma mudança significativa. Observando esse fato, é provável que os cátions de magnésio introduzidos no material mesoporoso podem estar auxiliando numa maior estabilidade térmica do produto final.

## ***1.7. Objetivos***

A partir do exposto anteriormente, os objetivos deste trabalho são constituídos essencialmente de:



a) síntese e obtenção de  $V_2O_5$  mesoporoso a partir do gel de pentóxido de vanádio, utilizando a mistura de CTAB-HDA como agente *template*. O propósito da obtenção deste material teve como intuito propor o uso de um diferente material de partida para a obtenção de um material mesoporoso, em seguida realizar uma comparação prévia dos resultados obtidos de  $V_2O_5$  mesoporoso, obtido a partir de seu pó, em função de sua morfologia, estrutura e propriedades eletroquímicas.

b) síntese e obtenção de  $V_2O_5$  mesoporoso a partir do pó de pentóxido de vanádio, utilizando a mistura de CTAB-HDA como agente *template*. Após a obtenção do material mesoporoso de  $V_2O_5$ , foi realizado a intercalação dos polímeros óxido de polietileno (condutor iônico), poli *o*-metoxianilina (condutor eletrônico) e a mistura de ambos na matriz mesoporosa. O intuito da reação de intercalação tem como finalidade de observar as propriedades resultantes, principalmente, relacionadas ao efeito sinérgico no comportamento eletroquímico, já que se tratam de polímeros com características condutoras diferentes.

c) a partir de pentóxido de vanádio xerogel foi realizada a reação de intercalação com espécies convidadas, utilizando cloreto de cetilpiridínio (CPC) e óxido de polietileno (PEO). O objetivo de realizar a intercalação com o CPC foi investigar a influência que essa espécie catiônica pode proporcionar nas propriedades finais do produto de intercalação. Após a intercalação da espécie tensoativa na matriz foi realizado um tratamento térmico (retirada do CPC) para estudo de estabilidade do material, sob efeito da temperatura. Ainda, a realização da inserção do PEO no  $V_2O_5$  xerogel teve o intuito de investigar as propriedades deste composto como, por

exemplo, o comportamento eletroquímico de um polímero condutor iônico na matriz.

Todos os materiais obtidos foram caracterizados por várias técnicas, com o intuito de se obter informações sobre a estrutura, morfologia e composição final. Além disso, também foram realizados experimentos visando obter informações sobre suas propriedades eletroquímicas e perfil morfológico.

Com o intuito de facilitar a leitura e a análise dos resultados obtidos, esta dissertação foi dividida em 8 capítulos. A partir desse momento, para manter a linha de raciocínio, quando indispensável, alguns aspectos teóricos poderão ser apresentados no decorrer dos próximos capítulos.

## *1.8. Referências Bibliográficas*

---

1 - N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Boston:Oxford, 2<sup>a</sup> ed., **1997**.

2 - <http://pt.wikipedia.org/wiki/Freya>

3 - M. T. Pope, *Inorganic Chemistry Concepts, Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, , vol. 8, Springer: Berlin, **1983**.

4 - F. H. Pough, *Rocks and minerals*, Boston: Houghton Mifflin Company, 4<sup>a</sup> ed., **1988**.

5 - <http://pt.wikipedia.org/wiki/Carnotita>

6 - DNPM-DIDEM e Mineral Commodity Summaries 2005; SMM - MME.

- 7 - J. Emsley, *Moléculas em Exposição – O mundo fantástico das substâncias e dos materiais que fazem parte do nosso dia-a-dia*, Oxford University Press, **1998**.
- 8 - [www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2001/VAN%C3%81DIO\\_Revisado.doc](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2001/VAN%C3%81DIO_Revisado.doc)
- 9 - A. Toriyana, JP2001038225-A, **2001**.
- 10 - X. Tian, Q. Zhang, Y. Sun , CN1657402-A, **2006**.
- 11 - X. Tian, L. Chen, Q. Zhang, CN1417112-A, **2003**, CN1226185-C, **2006**.
- 12 - B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today*, **78**, **2003**, 25.
- 13 - F. J. Anaissi, G. J. F. Demets, H. E. Toma, A. C. V. Coelho, *J. Electroanal. Chem.*, **464**, **1999**, 48.
- 14 - A. Surca, B. Orel, U. O. Krasovec, U. L. Stangar, G. Drazic, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, **2000**, 2358.
- 15 - H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R. M. Torresi, *Quím. Nova*, **25** (2) **2002**, 287.
- 16 - R. Roy, *Science*, **238**, **1987**, 1664.
- 17 - J. Livage, *Solid State Ionics*, **86-88**, **1996**, 935.
- 18 - R. Baddour, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, J. Perichon, *J. Eletrochem. Soc.*, **314**, **1991**, 81.
- 19 - C. B. Rodella, L. A. O. Nunes, Saeki, M. J.; Padilha, P. M.; Florentino, A. O.; *Quim. Nova*, **25**, **2002**, 209.
- 20 - J. – M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, **2002**, 359.
- 21 - O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampath, *Chem. Mater.*, **9**, **1997**, 2354.

- 22 - H. P. Oliveira, C. F. O. Graeff, J. M. Rosolen, *Mater. Res.Bull.*, **34**, **1999**, 1891.
- 23 - J. Livage, *Chem. Mater.*, **3**, **1991**, 578.
- 24 - J. Livage, *Coord. Chem. Rev.*, **180**, **1998**, 999.
- 25 - L. V. Interrante, *Materials Chemistry – An Emerging Discipline*, Casper & Ellis, **1992**.
- 26 - D. W. Bruce, D. O'Hare, In *Inorganic Materials*; Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1991; p 165.
- 27 - R. Schöllhorn, A. P. Legrand, S. Flandrois, In *Chemical Physics of Intercalation*, Eds.; NATO Series B; Plenum: New York, 1987; Vol. 172, p 149.
- 28 - R. Schöllhorn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, **1980**, 983.
- 29 - D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo, J. V. Waszczak, *Inorg.Chem.*, **24**, **1985**, 1782.
- 30 - R. Clement, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, **1981**, 6998.
- 31 - J. Schoonman, H. L. Tuller, E. M. Kelder, *J. Power Sources*, **81**, **1999**, 44.
- 32 - F. Huguenin, E. M. Giroto, R. M. Torresi, D. A. Buttry, *J. Electroanal. Chem.*, **536**, **2002**, 37.
- 33 - G. Picardi, F. Varsano, F. Decker, U. Opara-Krasovec, A. Surca, B. Orel, *Electrochim. Acta*, **44**, **1999**, 3157.
- 34 - M. S. Whittingham, *Chem. ReV.*, **104**, **2004**, 4271.
- 35 - M. S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, *J. Mater. Chem.*, **15**, **2005**, 3362.
- 36 - M. D. Curran, T. E. Gredis, A. E. Stiegman, *Chem. Mater.*, **11**, **1999**, 1120.

- 37 - G. S. Zakharova, V. L. Volkov, *Russ. Chem. Rev.*, 72(4), **2003**, 311.
- 38 - A. Gilmore, *J. Power Sources*, 65, **1997**, 241.
- 39 - E. Shouji, D. A. Buttry, *Langmuir*, 15, **1999**, 669.
- 40 - E. M. Guerra, C. A. Brunello, C. F.O. Graeff, H. P. Oliveira, *J. of Solid State Chem.*, 168, **2002**, 134.
- 41 - H. P. Oliveira, C. F.O. Graeff, C. A. Brunello, E. M. Guerra, *J. of Non-Crystalline Solids*, 273, **2000**, 193.
- 42 - F. Huguenin, R. M. Torresi, *Quim. Nova*, 27, **2004**, 393.
- 43 - E. M. Guerra, K. J. Ciuffi, H. P. Oliveira, *J. Solid State Chem.*, 179, **2006**, 3814.
- 44 - C. A. Vincent, B. Scrosati, *Modern Batteries - An introduction to electrochemical power sources*, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, **1997**.
- 45 - C. J. Patrissi, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 146, **1999**, 3176.
- 46 - N. Soga, M. Senna, *Solid State Ionics*, 63-65, **1993**, 471.
- 47 - L. F. da Silva, L. P.R. Profeti, N. R. Stradiotto, H. P. Oliveira, *J. Non-Crystalline Solids*, 298, **2002**, 213.
- 48 - H. C. Wang, X. J. Yi, J. J. Lai, Y. Li, *Chin. Phys. Lett*, 22(7), **2005**, 1746.
- 49 - G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83(1), **2004**, 29.
- 50 - S. L. A. Maranhão, R. M. Torresi, *Quim. Nova*, 21(3), **1998**, 284.
- 51 - M. P. Cantão, J. I. Cisneros, R. M. Torresi, *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 4865.
- 52 - P. Gomez-Romero, *Adv.Mater.*, 13, **2001**, 163.
- 53 - F. Liebau, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, **2003**, 15.

54 - V. V. Gulians, M. A. Carreon, Y. S. Lin, *J. Membrane Science*, **235**, **2004**, 53.

55 - L. V. Interrante, *Chemistry of Advanced Materials*, New York: Wiley-VCH, **1999**.

56 - D. J. Maia, *Quim. Nova*; **23**(2), **2000**, 204.

57 - S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, U.S. Patent 4310440, **1982**.

58 - B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, **1984**, 6092.

59 - S. Pevzner, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **4**, **2000**, 420.

60 - G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcker, *Advances in Colloid and Interface Science*, **89-90**, **2001**, 439.

61 - V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, US Patent No. 3 556 725, **1971**

62 - J. S. Beck, C. T-W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. W. Vartuli, WO Patent 91/11390, **1991**.

63 - J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. D. Lutner, E. W. Sheppard, *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthesis Methods*, W.R. Moser (Ed.), Academic Press, New York, **1996**.

64 - C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359**, **1992**, 710.

65 - M. R. S. Manton, J. C. Davidtz, *J. Catal.*, **60**, **1979**, 156.

66 - J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, **2002**, 107.

- 67 - Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **368**, **1994**, 317.
- 68 - G. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **102**, **2002**, 4093.
- 69 - J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Shepparol, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, **1992**, 10834.
- 70 - A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **261**, **1993**, 1299.
- 71 - T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, **1990**, 988.
- 72 - M. Hartmann, *Chem. Mater.*, **17**, **2005**, 4577.
- 73 - D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.*, **34**, **1995**, 2014.
- 74 - T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 1429.
- 75 - D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.*, **35**, **1996**, 426.
- 76 - Z. S. Chao, E. Ruckenstein, *Langmuir*, **20**, **2004**, 7517.
- 77 - Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, **1994**, 1176.
- 78 - U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. M. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **11**, **1994**, 1387.
- 79 - V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 2220.

- 80 - T. Doi, T. Miyake, *Chem. Commun.*, **14**, **1996**, 1635.
- 81 - F. Schüth, *Chem. Mater.*, **13**, **2001**, 3184.
- 82 - N. Idrissi-Kandri, A. Ayrat, M. Klotz, P.-A. Albouy, A. El Mansouri, A. van der Lee, C. Guizard, *Mater. Lett.* **50**, **2001**, 57.
- 83 - D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Babonneau, C. Sanchez, P.-A. Albouy, A. Brunet-Bruneau, A. R. Balkenende, *Adv. Mater.*, **13**, **2001**, 1085.
- 84 - E. Crepaldi, G. J. A. A. Soler-Illia, D. Grosso, P.- A. Albouy, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, **17**, **2001**, 1582.
- 85 - E. Crepaldi, D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 3316.
- 86 - W. Cheng, E. Baudrin, B. Dunn, J. Zink, *J. Mater. Chem.*, **11**, **2001**, 92.
- 87 - P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, **1999**, 2813.
- 88 - Z. S. Chao, E. Ruckenstein, *Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 4611.
- 89 - J. Roggenbuck, M. Tiemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, **2005**, 1096.



# Capítulo 2

## Métodos de Investigação

Serão apresentados neste capítulo as técnicas e métodos de investigação utilizados na análise e caracterização dos materiais preparados, assim como, quando conveniente, as condições empregadas nas caracterizações.

### *2.1. Difração de Raios-X*

Para a realização de medidas de raios-X pelo método do pó foi empregado um aparelho SIEMENS D5005 que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão  $K\alpha_1$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). O potencial na fonte foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. Os padrões de raios-X foram obtidos na faixa compreendida entre  $2^\circ$  e  $50^\circ$  ( $2\theta$ ) e em um passo de  $0,2^\circ$  a cada segundo. As amostras foram preparadas, para a obtenção dos difratogramas, em substratos de vidro.

A partir dos picos de difração utilizou-se a equação de Bragg para determinar a distância entre os espaçamentos interlamelares. A lamelaridade do material pode ser obtida pela comparação dos valores das distâncias interlamelares ( $d_{hkl}$ ) obtidas para cada um dos picos basais. Esta distância pode ser calculada pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta$$

onde  $n$  é a ordem de reflexão do pico,  $d_{hkl}$  o espaçamento interlamelar para o pico  $hkl$  e  $\theta$  o ângulo de Bragg, determinado pelo pico de difração. A repetição do valor  $d$ , para  $n = 1, 2, 3\dots n$ , demonstra a lamelaridade do material.

A partir dos difratogramas foi possível, também, estimar o tamanho dos cristalitos fazendo uso da equação de Scherrer:

$$L = (1,84 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \text{Cos}\theta).$$

Nesta equação,  $L$  é o tamanho do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X utilizados na análise,  $\beta$  é a diferença entre a relação da largura à meia altura do pico da amostra, em radianos, e  $\theta$  é o ângulo de difração do composto em graus [1, 2].

Cada amostra analisada foi depositada numa placa de vidro e seca para que haja a formação de um filme.

## *2.2. Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier*

Os espectros no infravermelho a partir das amostras preparadas neste trabalho foram obtidos em um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, modelo Bomem MB-100, com 20 varreduras acumulativas, abrangendo a faixa de número de onda de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros foram coletados utilizando o método com pastilhas de KBr, onde uma pequena quantidade da amostra misturada a brometo de potássio (KBr) é triturada utilizando-se um almofariz de ágata. As pastilhas desta mistura foram obtidas utilizando-se um pastilhador numa pressão de  $10^7$  Pa.

### *2.3. Espectrofotometria na Região do Ultravioleta-Visível*

Os espectros de UV-Vis foram efetuados utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 50. Foram adicionados 30  $\mu$ L da suspensão diluída em água destilada numa cela de quartzo.

### *2.4. Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios-X*

Para as análises de espectrometria por dispersão de energia de raios-X foi utilizado o equipamento ZEISS modelo EVO 50 acoplado ao acessório IXRF System, Inc, modelo 500 digital processing. As amostras foram secas numa placa de vidro e, em seguida, fixadas no porta-amostra com uma fita de carbono. Uma cobertura fina de carbono ( $\approx 20\text{\AA}$ ) foi aplicada sobre as amostras utilizando um Sputter Coater – Balzers SCD 050.

### *2.5. Adsorção de Nitrogênio*

A técnica de adsorção de nitrogênio é uma ferramenta essencial para caracterizar materiais que possuem poros ao longo de sua estrutura. Essa

ferramenta é fundamental para o estudo das características como diâmetro e distribuição de poros. As análises dos materiais utilizando adsorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento NOVA 1200 da *Quantachrome Corporation*. Utilizou-se nitrogênio de alta pureza como adsorbato e nitrogênio líquido como banho refrigerante. O tratamento dos dados obtidos foi feito utilizando-se o software, *NOVA Gás Sorption Analyser* – versão 5.01. Os resultados de adsorção de nitrogênio obtidos foram analisados a partir das isotermas de adsorção, pelo método de BET e método – t (*t – plot*).

## *2.6. Análise Termogravimétrica acoplada a Análise Térmica Diferencial*

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments SDT 600, utilizando um cadinho de alumina, ar sintético como gás de purga a uma vazão de 100ml/min e velocidade de aquecimento de 10<sup>o</sup>/min a partir da temperatura ambiente até 600<sup>o</sup>C, utilizando-se aproximadamente 10 mg do material a ser analisado.

## *2.7. Ressonância Paramagnética Eletrônica*

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos em temperatura ambiente (25 °C), usando um computador interfaceado a um espectrômetro Varian E-4 operando a 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 Graeff do

Laboratório de Ressonância Magnética Eletrônica do Departamento de Física e Matemática da FFCLRP/USP.

## *2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura*

A morfologia de algumas amostras foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo EVO 50. As amostras foram fixadas no porta-amostra com uma fita de carbono. Uma cobertura fina de ouro ( $\approx 20\text{\AA}$ ) 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.

As medidas de espessura, área e tamanho dos poros foram realizadas com a utilização de um programa específico chamado *Image Tool*. Esse programa foi gentilmente cedido para o nosso grupo pelo técnico responsável pelo equipamento de MEV do Departamento de Química da FFCL-RP/USP.

## *2.9. Espectroscopia Raman*

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada na detecção de vibrações características de grupos funcionais específicos das superfícies, como por exemplo, dos óxidos metálicos e, então, promovendo uma elucidação direta das vibrações no interior da estrutura molecular.

Os espectros de Raman foram realizados no aparelho Raman Systems R-2001, com o laser operando a 785 nm (Universidade de Franca).

## *2.10. Técnicas Eletroquímicas*

### *2.10.1. Voltametria Cíclica*

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais convencionais de caracterização eletroquímica, sendo uma das mais versáteis técnicas eletroanalítica para estudo de espécies eletroativas. Utilizada na eletroquímica de estado sólido, a voltametria cíclica permite a observação dos processos de oxidação e redução que ocorrem nos sítios localizados na estrutura do material eletroquimicamente ativo do eletrodo. Nas reações de eletrointercalação, os processos de oxidação e redução correspondem respectivamente, as reações de extração e inserção de íons lítio na estrutura dos materiais utilizados na preparação do eletrodo. Os experimentos de voltametria cíclica foram feitos num EcoChemie, modelo PGSTAT 30 (GPES/FRA) potentiostato/galvanostato interfaciado a um computador. Foram usados três eletrodos, sendo, um eletrodo de trabalho (carbono vítreo), um eletrodo auxiliar de fio de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrólitos suporte utilizados foram:  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  e  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  em acetonitrila. Os potenciais utilizados foram os referentes à região de transferência de carga, conforme observado nos voltamogramas cíclicos, com velocidade de varredura,  $v$ , de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Os filmes preparados para o estudo eletroquímico foram gotejados e secas cerca de  $0,3 \text{ mg}$  de cada amostra no eletrodo de trabalho.

### *2.10.2. Espectroscopia de Impedância Faradaica*

Os experimentos de espectroscopia de impedância faradaica foram feitos num EcoChemie, modelo PGSTAT 30 (GPES/FRA) potenciostato/galvanostato interfaciado a um computador. Foram usados três eletrodos. O eletrodo de trabalho (carbono vítreo), eletrodo auxiliar de fio de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrólitos suporte utilizados foram: 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> de LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> e Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> em acetonitrila O intervalo de potencial estudado foi de - 0,40 mV a 1,10 mV vs ECS com velocidade de varredura,  $v$ , de 20 mV.s<sup>-1</sup>.

Essa técnica tem como finalidade estudar os parâmetros cinéticos de intercalação de íons M<sup>+</sup> em compostos de intercalação proporcionando informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos, que ocorrem nas interfaces de um eletrodo. Esta técnica 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  $E_{sen}(\omega t)$  que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância,

$$Z = [\Delta E \text{ sen } (\omega t)]/R \text{ [3]}$$

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-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 (CPE) 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 frequência) 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 [4].

## ***2.11. Referências Bibliográficas***

---

- 1 - *X-Ray Diffraction Procedures*, Klug H. P., Alexander L. E., 2a Edição, John Wiley & Sons, **1974**.
- 2 - *Wild State Chemistry and its applications*, John Wiley & Sons: Chichester, 1987.
- 3 - Giroto, E. M., De Paoli, M.-A., *Química Nova*, **1999**, 22, 358.
- 4 - Romero-Gomez P.; *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 163-174.

## Capítulo 3

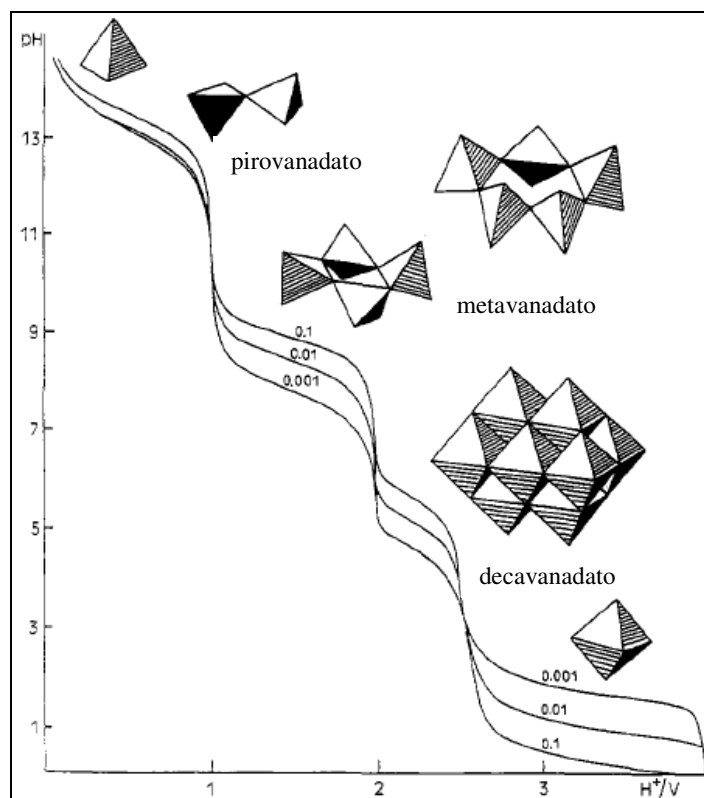
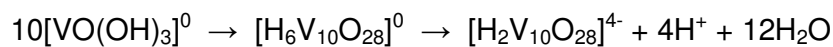
# Preparação do Pentóxido de Vanádio pelo Processo Sol-Gel

### *3.1. Método de Preparação do Pentóxido de Vanádio Xerogel*

O gel de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) foi preparado via acidificação de uma solução aquosa de metavanadato de sódio  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ . A solução de  $NaVO_3$  é transparente e contém espécies de polivanadatos como  $[V_4O_{12}]^{4-}$  [1], a qual foi percolada numa coluna de resina de troca iônica (Dowex-50x) na forma ácida. Uma solução amarela de ácido polivanádico foi obtida e se tornou cada vez mais viscosa quando deixada em repouso, após uma semana, tornando-se de cor vermelha escura.

Conforme citou Livage em seus estudos [2], na solução de coloração amarela acidificada ocorre o aumento do número de coordenação do  $V^V$  de 4 para 6. O aumento da coordenação do  $VO(OH)_3$  ocorre pela adição nucleofílica de duas moléculas de água formando a espécie hexacoordenada  $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$  como é mostrado a seguir:

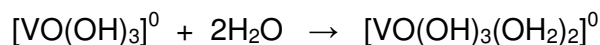
(i) a adição nucleofílica de precursores neutros  $[VO(OH)_3]$  permite a formação de espécies de decavanadato (figura 3.1) entre o pH de 2 a 6:

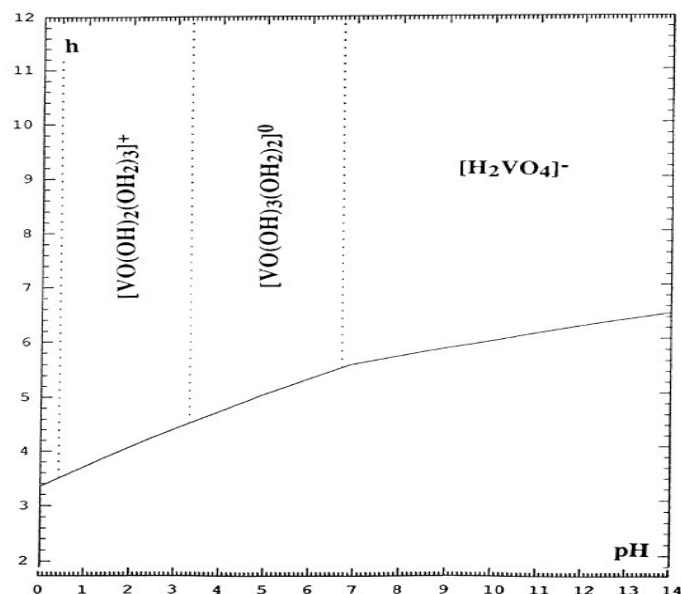


**Figura 3.1** – Evolução estrutural da espécie aquosa V(V) em função do pH em concentrações entre  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  mol/L [2].

Espécies contendo decavanadato são muito ácidas. Imediatamente após a acidificação obtém-se uma solução de coloração laranja de  $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ .

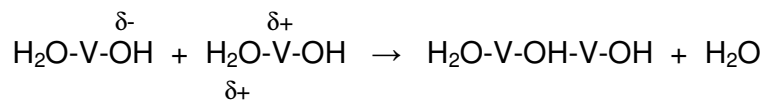
(ii) moléculas de água são mais nucleofílicas que o precursor neutro. No entanto, o aumento do número de coordenação ocorre principalmente via adição de água (figura 3.2):



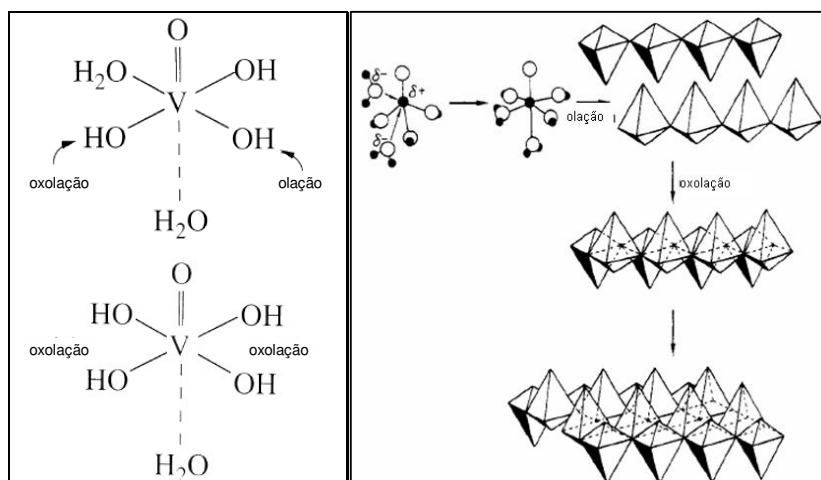


**Figura 3.2** – Resultado experimental obtido por J. Livage de espécies de  $V^V$  em solução aquosa da razão de hidrólise,  $h$ , em função do pH [1].

Nessa espécie hexacoordenada, uma molécula de água está ligada, ao longo do eixo z, oposta a dupla ligação V=O, enquanto a segunda está ligada no plano equatorial oposto ao grupo OH. A condensação ocorre espontaneamente em pH próximo de 2, por um processo auto-catalítico. Uma ligação V-OH<sub>2</sub> e três V-OH são formadas nesse plano.



Uma rápida reação de oxidação, ao longo da direção HO-V-OH (eixo b), ocorre surgindo, dessa maneira, uma cadeia polimérica. Em seguida, uma reação de oxidação ocorre ao longo da direção HO-V-OH (eixo a) (figura 3.3) [3].



**Figura 3.3** - Formação do gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  a partir do ácido vanádico em solução aquosa [1].

E, após passar por uma resina ácida de troca iônica a solução é deixada em repouso por alguns dias e obtém-se uma solução viscosa de coloração vermelho escuro (o gel de pentóxido de vanádio) . Em seguida, o xerogel é obtido a partir da secagem do gel por evaporação simples formando, assim, o  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n \approx 1,8$ ) [4].

### 3.2. Referências Bibliográficas

- 
- 1 - M. T. Pope, *Inorganic Chemistry Concepts, Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, vol. 8, Springer: Berlin, **1983**.
  - 2 - J. Livage, *Chem. Mater.*, **3**, **1991**, 578.
  - 3 - M. Henry, J. P. Jolivet, J. Livage, *Structure and Bonding*, **77**, **1992**, 153.
  - 4 - J. Livage, *Solid State Ionics*, **86-88**, **1996**, 935.

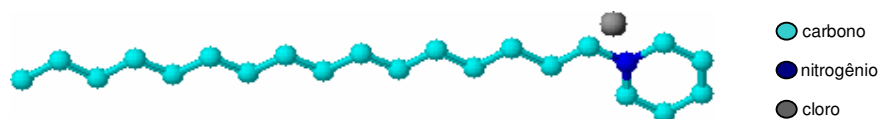
## Capítulo 4

# Estudo e Caracterização do Compósito de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/cloreto de cetilpiridínio

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo da matriz de pentóxido de vanádio xerogel intercalada com o agente tensoativo, cloreto de cetilpiridínio (CPC) bem como, a influência da variação da temperatura na estrutura e comportamento eletroquímico do composto final. A influência de diferentes eletrólitos suporte no comportamento eletroquímico no material V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CPC também foi investigada.

### *4.1. Método de preparação da solução de CPC*

As soluções de cloreto de cetilpiridínio (CPC) foram preparadas em diferentes concentrações: 1, 2, 3, 20, 40, 60, 80 e 100 mmol.dm<sup>-3</sup>, sob agitação até dissolver totalmente a 25 °C. A molécula do agente tensoativo está mostrada na figura 4.1.



**Figura 4.1** – Molécula de cloreto de cetilpiridínio

## 4.2. Método de Preparação do $V_2O_5$ /CPC

As soluções de CPC foram adicionadas separadamente em 5 ml de gel de  $V_2O_5$  ( $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ), sob agitação rigorosa por aproximadamente 24 h, formando uma suspensão de cor marrom. Todos os compósitos foram submetidos a estudos de caracterização. Para um melhor entendimento, foram adotados nomes para a distinção de cada composto obtido, conforme a variação da concentração do agente tensoativo em solução, e estão mostrados na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Nomes dos compósitos de  $V_2O_5$ /CPC conforme a variação da concentração do agente tensoativo

CPC ( $\text{mmol.dm}^{-3}$ )	Nome do compósito em 5 mL de $V_2O_5$
1	$V_2O_5$ CPC1
2	$V_2O_5$ CPC2
3	$V_2O_5$ CPC3
20	$V_2O_5$ CPC20
40	$V_2O_5$ CPC40
60	$V_2O_5$ CPC60
80	$V_2O_5$ CPC80
100	$V_2O_5$ CPC100

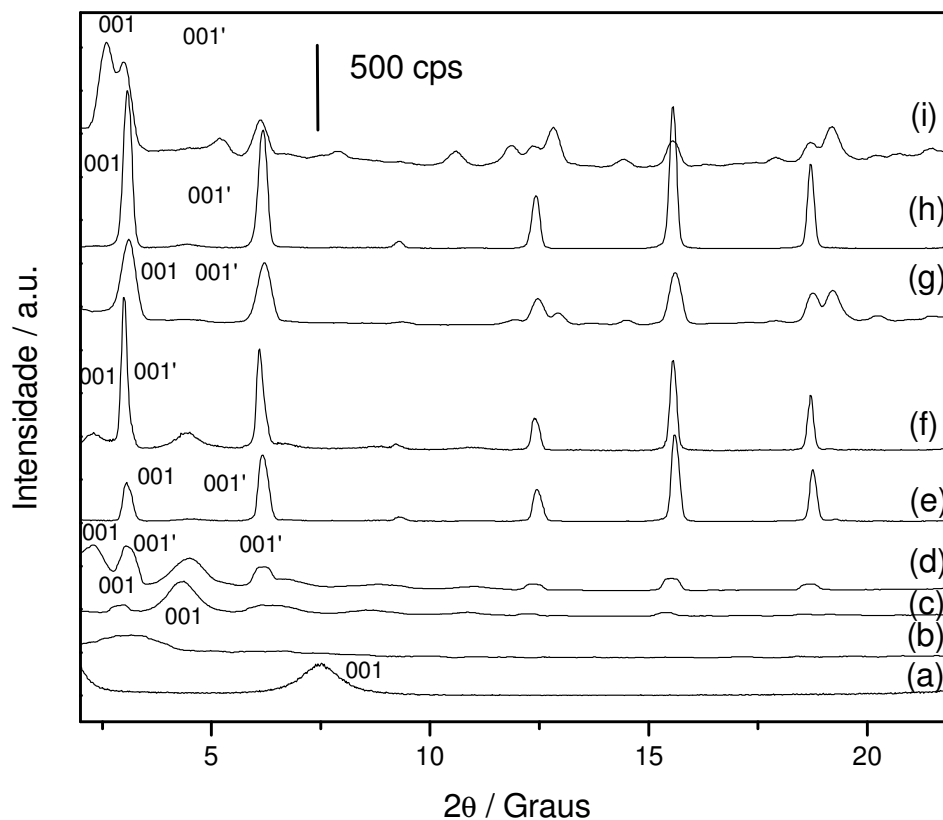
### *4.3. Estudo e caracterização do composto $V_2O_5$ /CPC em temperatura ambiente*

#### *4.3.1. Difração de raios-X*

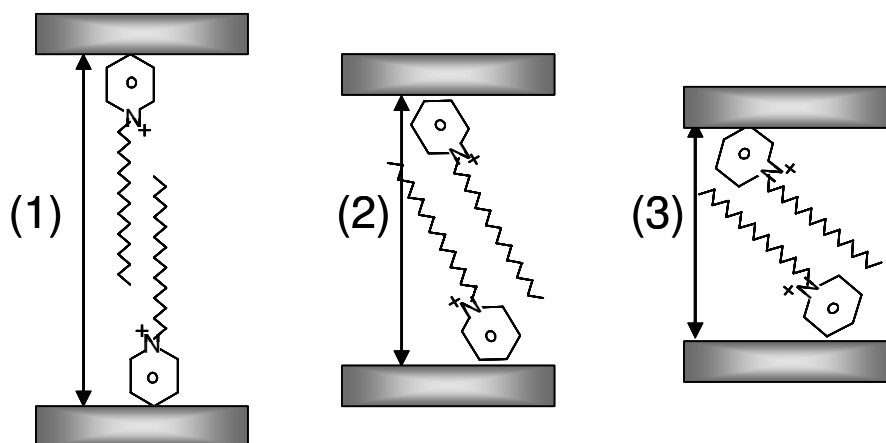
A figura 4.2 mostra os resultados de difração de raios-X da matriz de pentóxido de vanádio xerogel (figura 4.2 (a)) e dos compósitos de  $V_2O_5$ CPC1,  $V_2O_5$ CPC2,  $V_2O_5$ CPC3,  $V_2O_5$ CPC20,  $V_2O_5$ CPC40,  $V_2O_5$ CPC60,  $V_2O_5$ CPC80 e  $V_2O_5$ CPC100 (figura 4.2(b-i)), respectivamente. Observamos que os difratogramas dos compósitos apresentaram um pico de difração  $00l$  indicando que a estrutura lamelar do  $V_2O_5$  foi preservada, bem como é consistente com o processo topotático. Além disso, após a inserção do CPC, houve um aumento no espaçamento interplanar,  $d_{001}$ , quando comparado com a matriz que apresenta uma distância interplanar de 11,70 Å, indicando que houve uma reação de intercalação. É interessante notar que a magnitude do aumento da distância interplanar da matriz não ocorreu em função do aumento da concentração do tensoativo na solução reagente. (tabela 4.2). De acordo com as distâncias interplanares de 16,80, 18,70, 17,23 e 16,31 Å, podemos sugerir que as moléculas do CPC (tamanho da molécula  $C_{21}H_{38}CINH_2 = 21,80$  Å) estão inclinadas com um ângulo de aproximadamente  $40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $41^\circ$  e  $38^\circ$  respectivamente, ao longo do plano do óxido e adsorvidas na superfície do grupo vanadila [1]. Esses resultados podem indicar que existe a possibilidade das moléculas do CPC apresentarem diferentes orientações devido aos diferentes valores dos ângulos de inclinação. No caso dos compósitos que apresentaram um espaçamento menor que 21,80 Å, as moléculas do CPC



podem ter uma orientação 2 ou 3 como mostra a figura 4.3. Em contrapartida, no caso do  $V_2O_5$ CPC3,  $V_2O_5$ CPC20 e  $V_2O_5$ CPC100, o aumento da distância basal é ainda maior, 28,40, 27,52 e 22,23 Å, indicando que pode estar ocorrendo a formação de uma orientação perpendicular do CPC com relação a matriz, orientação (1) da figura 4.3 [2].



**Figura 4.2** – Difratoogramas de raios-X de (a)  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  xerogel e dos compósitos de (b)  $V_2O_5$ CPC1, (c)  $V_2O_5$ CPC2, (d)  $V_2O_5$ CPC3, (e)  $V_2O_5$ CPC20, (f)  $V_2O_5$ CPC40, (g)  $V_2O_5$ CPC60, (h)  $V_2O_5$ CPC80 e (i)  $V_2O_5$ CPC100



**Figura 4.3** – Representação das possibilidades de orientação do CPC entre as camadas da matriz: orientação (1), (2) ou (3).

**Tabela 4.2** - Valores de distância interlamelar ( $d$ ), variação da distância interlamelar do compósito  $V_2O_5$ CPC em diferentes concentração do tensoativo

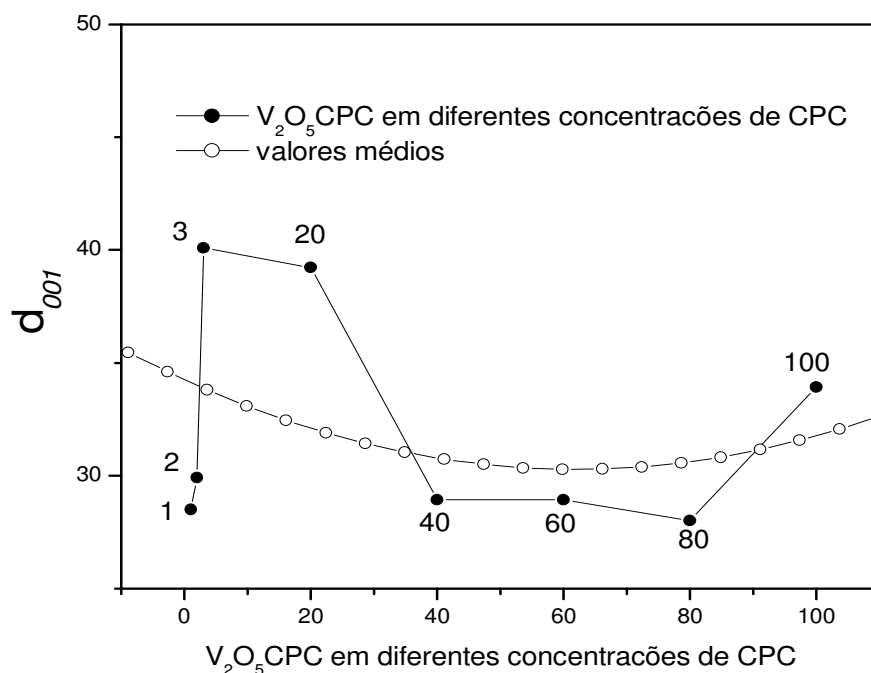
Compósitos	Valores de $d_{001}$ (Å)	$\Delta d$ (Å)	Ângulo de inclinação ( $\theta$ )
$V_2O_5$ CPC1	28,50	16,80	$40^\circ$
$V_2O_5$ CPC2	30,40	18,70	$47^\circ$
$V_2O_5$ CPC3	40,10	28,40	$90^\circ$
$V_2O_5$ CPC20	39,22	27,52	$90^\circ$
$V_2O_5$ CPC40	28,93	17,23	$41^\circ$
$V_2O_5$ CPC60	28,93	17,23	$41^\circ$
$V_2O_5$ CPC80	28,01	16,31	$38^\circ$
$V_2O_5$ CPC100	33,93	22,23	$90^\circ$

No entanto, com o resultado observado, pode-se dizer que o aumento da concentração do tensoativo pouco altera a densidade de adsorção ( $g/m^2$ ) do CPC na matriz. Kung e Hayes [3] observaram também que o aumento na concentração de CPC, no sistema  $SiO_2$ /CPC, pouco contribui com a alteração da densidade de adsorção da matriz e ainda, demonstraram que a energia vibracional de CPC adsorvido é a mesma em diferentes concentrações de tensoativo e que o aumento dessa concentração resulta na formação de uma orientação perpendicular em bicamada (figura 4.3, orientação 1). Dessa forma,

pode-se inferir que o aumento da distância interplanar não é, necessariamente, influenciado somente com a quantidade da espécie convidada inserida (figura 4.4), mas também com relação a orientação que o CPC fica disposto entre as camadas da matriz.

Observando-se a figura 4.4, verifica-se que a distância interplanar da matriz diminuiu em concentrações de CPC maiores do que 3 mmol/L. Esse resultado pode ser devido, provavelmente, ao fato de uma boa parte das moléculas do agente tensoativo, nas concentrações mais elevadas, estarem localizadas em torno da matriz e não totalmente no interior das lamelas. Portanto, através dos resultados obtidos, observamos que o aumento da distância interplanar da matriz é de, no máximo, 28,40 Å (para o  $V_2O_5$ CPC3).

Além disso, nos difratogramas (figura 4.2 (c) a (i)), pode-se observar que a inserção de CPC promoveu a formação de duas fases ou domínios no mesmo composto de intercalação, que estão representados pelos picos de reflexão  $001$  e  $001'$ , indicando a formação de duas fases organizadas distintas no interior das lamelas (tabela 4.3) [4]. Esse fato pode indicar que as moléculas de CPC podem, nessa etapa, se reorganizam de maneira intermitente, ou seja, possuir diferentes organizações em espaçamentos interlamelares distintos, formando, assim, dois domínios no interior da matriz.



**Figura 4.4** – Valores da distância basal,  $d_{001}$ , em função de  $V_2O_5$ CPC em diferentes concentrações.

**Tabela 4.3** – Indicação dos domínios presentes nos compósitos baseados nos resultados de difração de raios-X.

	$V_2O_5$ CPC1 ( $\theta$ )	$V_2O_5$ CPC2 ( $\theta$ )	$V_2O_5$ CPC3 ( $\theta$ )	$V_2O_5$ CPC20 ( $\theta$ )	$V_2O_5$ CPC40 ( $\theta$ )	$V_2O_5$ CPC60 ( $\theta$ )	$V_2O_5$ CPC80 ( $\theta$ )	$V_2O_5$ CPC100 ( $\theta$ )
Domínio I	28,50	29,91	40,10	39,22	28,93	28,93	28,01	33,93
Domínio II	13,24	20,47	29,37	29,81	20,05	19,65	20,05	28,93
Domínio I		14,26	19,39	20,10	14,42	14,28	14,28	16,87
Domínio II		10,18	14,28	14,42				14,42
Domínio I								11,16
Domínios I e II			10,09	9,55	9,54	9,54	9,44	
Domínio I		7,21	8,01		7,13	7,13	7,13	8,33
Domínio II			7,14	7,13				7,46

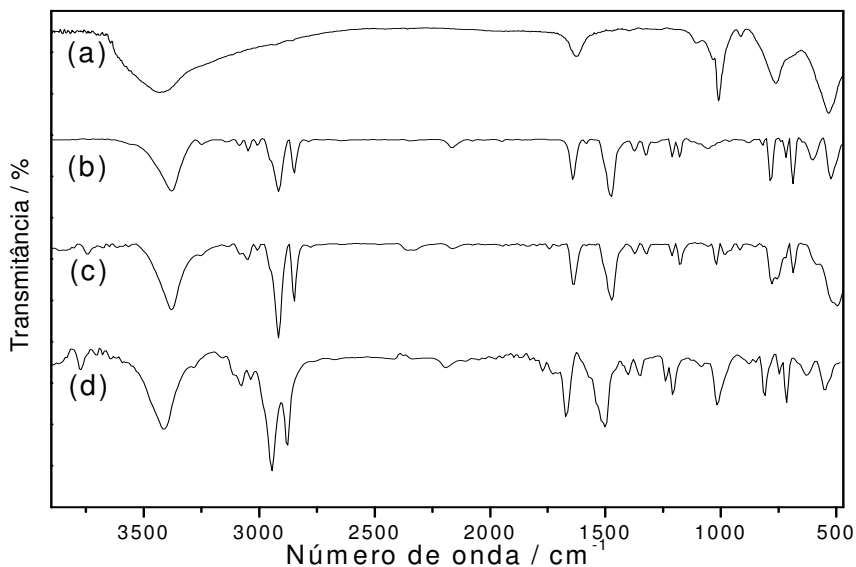
Embora todas as soluções preparadas contendo CPC na obtenção dos compósitos foram com concentrações acima da constante micelar crítica ( $CMC = 9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) [5], a formação de micelas esféricas ao longo do plano da

matriz não foi observada, já que a micela esférica apresenta um diâmetro em torno de 45 Å e que a orientação dessas só dependem da densidade de adsorção.

Os picos observados nos difratogramas também indicaram que foram formados compostos com maior cristalinidade quando comparado com o difratograma de raios-X da matriz (figura 4.2(a)). Com base na intensidade dos picos e na largura dos mesmos, entre os compósitos, (figura 4.2 b-i), foi notado um pico mais largo e com menor intensidade para o  $V_2O_5$ CPC1 (figura 4.2 (d)) e, conforme aumenta a concentração do agente tensoativo, a cristalinidade também aumenta.

### *4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho*

A figura 4.5 (a-d) mostra os espectros de IV-TF da matriz, do CPC, do compósito  $V_2O_5$ CPC3 e do  $V_2O_5$ CPC40. Nesse espectro podem ser observadas as bandas da matriz correspondente a:  $1010\text{ cm}^{-1}$  -  $\nu(\text{V}=\text{O})$ ;  $763\text{ cm}^{-1}$  -  $\gamma\text{VOV}$ ;  $511\text{ cm}^{-1}$  -  $\delta(\text{VOV})$ , bem como do agente tensoativo e dos compósitos correspondendo a:  $\nu(\text{NH})$  -  $3450\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CH})$  -  $2840\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{CN})$  -  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$  -  $1320\text{ cm}^{-1}$ . Após a reação de intercalação, foi observado no espectro (figura 4.5 c e d) um deslocamento, para a região de menor energia, da banda correspondente a vibração da ligação  $\nu(\text{V}=\text{O})$  de 11 e  $6\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 4.5** – Espectro de IV-TF das amostras de (a)  $V_2O_5$  xerogel, (b) CPC, (c)  $V_2O_5$ CPC3 e (d)  $V_2O_5$ CPC40.

Esse deslocamento pode sobrevir, provavelmente, pela ocorrência de interações eletrostáticas entre as cargas positivas do agente tensoativo em contato com a densidade de carga negativa da ligação V-O, um indicativo de que pode estar ocorrendo interações das espécies de CPC com a matriz. Praus *et al.* [6] supõem, também, que além das interações eletrostáticas, as moléculas de  $CP^+$  podem apresentar interações induzidas dos anéis piridínicos com a superfície do óxido e  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis de piridínio vizinhos. Os espectros dos demais compósitos apresentaram bandas similares a essas mostradas na figura 4.5(c e d).

### 4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 4.6 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura da matriz e dos compósitos de  $V_2O_5$ CPC. A matriz de pentóxido de vanádio

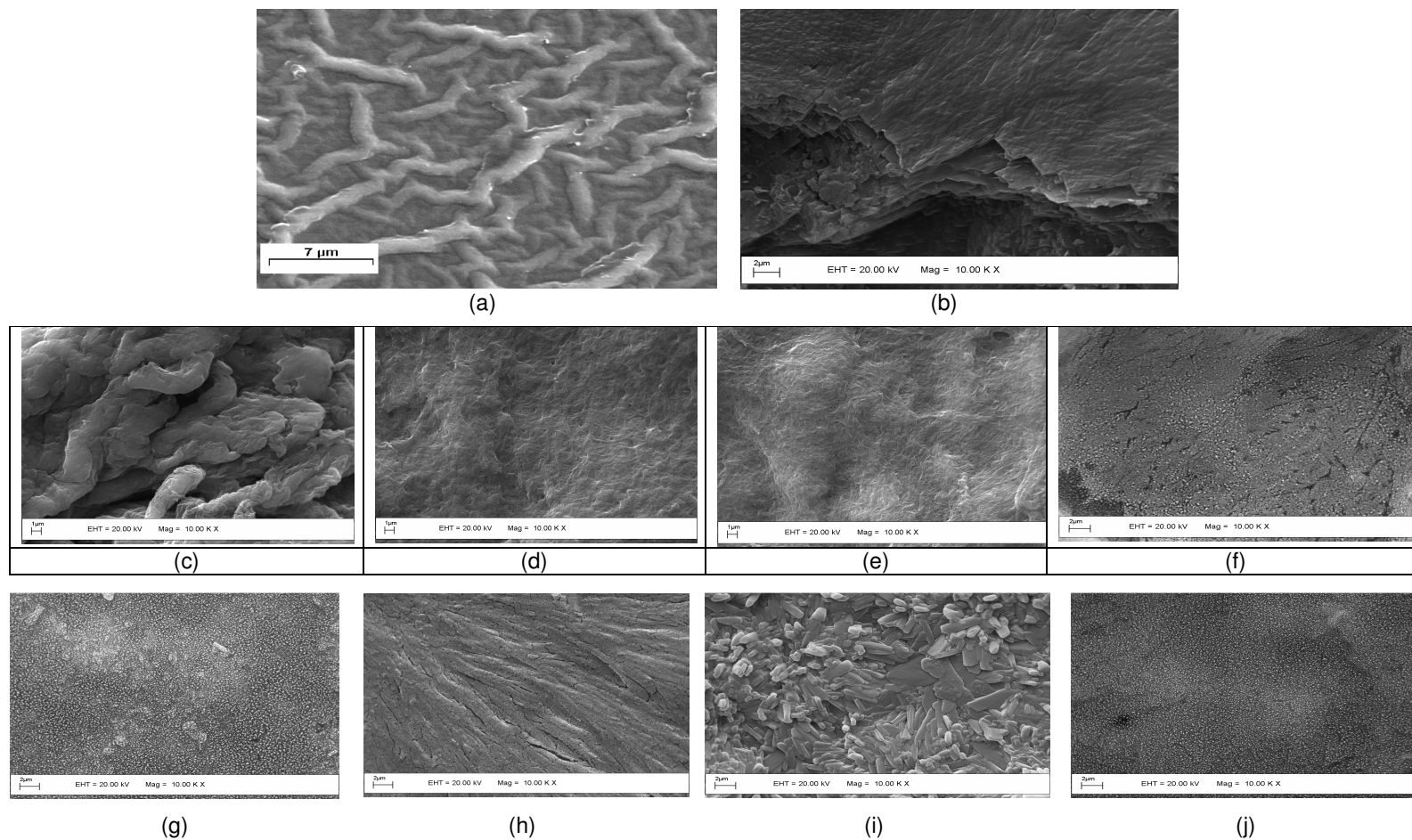
apresenta é constituída de cadeias poliméricas dispostas em planos. A distância entre as camadas é bem definida e depende da quantidade de moléculas de água intercalada [27]. O estudo realizado por Bailey *et al.* [7] verificou que a formação da estrutura durante o processo de gelatinização do ácido vanádico, provém da formação de espécies coloidais fribrosas. A partir da imagem de MEV do pentóxido de vanádio xerogel (figura 4.6 (a)), pode-se observar a presença de aglomerados fribrosos interconectados formando uma rede interconectada, com espessura em torno de 50 nm, formando uma textura não homogênea.

A imagem da figura 4.6 (b) é referente ao  $V_2O_5$ CPC80 observada fora do plano da superfície, mostrando a formação de uma estrutura lamelar e que, após a reação de intercalação, a estrutura da matriz foi preservada como mostraram os difratogramas da figura 4.2.

Entretanto, após a reação de intercalação (figura 4.6 (c-j)) foi observada uma modificação na superfície dos compósitos. Mais especificamente, após a inserção do agente tensoativo, foi observada que as fibras ao longo da superfície apresentaram uma maior espessura quando comparada com a matriz. A micrografia do compósito  $V_2O_5$ CPC1 (figura 4.6 (c)) apresentou uma superfície com a formação de fibras com espessura em torno de 3000 nm, sendo, dessa forma, uma superfície muito rugosa. Em contrapartida, conforme aumentou a quantidade do agente tensoativo,  $V_2O_5$ CPC2,  $V_2O_5$ CPC3,  $V_2O_5$ CPC20,  $V_2O_5$ CPC40 e  $V_2O_5$ CPC60 (figura 4.6 (d-h), respectivamente), a estrutura apresentou uma formação de fibras com espessura em torno de 100 nm, sendo menor que a do  $V_2O_5$ CPC1, bem como, tornou-se mais homogênea ao longo da superfície e, conseqüentemente, observou-se maior cristalinidade

em comparação ao  $V_2O_5$ CPC1. A diminuição da espessura das fibras para uma superfície menos rugosa é evidente conforme o aumento de CPC nos compósitos como é observada nas figuras 4.6 (c) a (j). Contudo, na micrografia da superfície do compósito  $V_2O_5$ CPC80 (figura 4.6 (i)), apesar de apresentar uma superfície lisa, notou-se a existência da formação de aglomerados em forma de bastonetes com espessura em torno de 500 nm no interior do material. Ainda, a micrografia do compósito  $V_2O_5$ CPC100, (figura 4.6 (j)) mostrou a formação de uma superfície rugosa com aglomerados apresentando um diâmetro em torno de 180 nm. A mudança da superfície do compósito  $V_2O_5$ CPC100 pode estar relacionada com a saturação ou excesso de CPC na matriz.



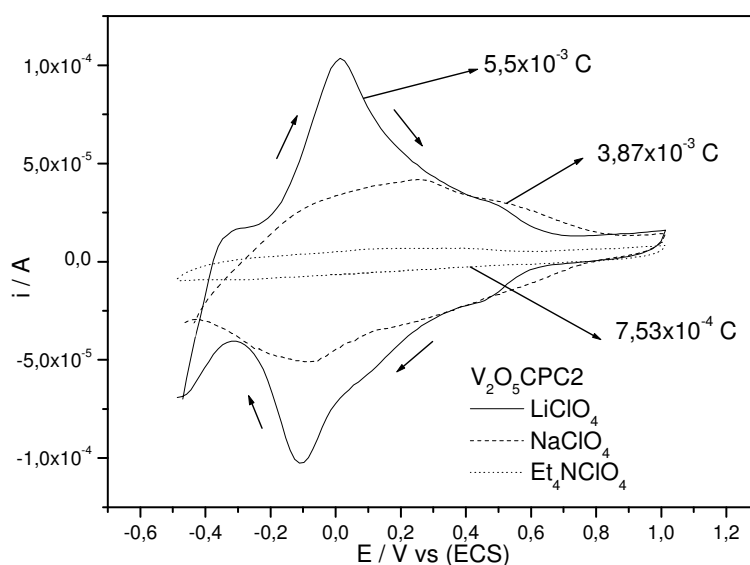


**Figura 4.6** – Micrografia de (a) matriz  $V_2O_5$  xerogel, (b)  $V_2O_5$ CPC80, (c)  $V_2O_5$ CPC1, (d)  $V_2O_5$ CPC2, (e)  $V_2O_5$ CPC3, (f)  $V_2O_5$ CPC20, (g)  $V_2O_5$ CPC40, (h)  $V_2O_5$ CPC60, (i)  $V_2O_5$ CPC80 e (j)  $V_2O_5$ CPC (10.000 x).

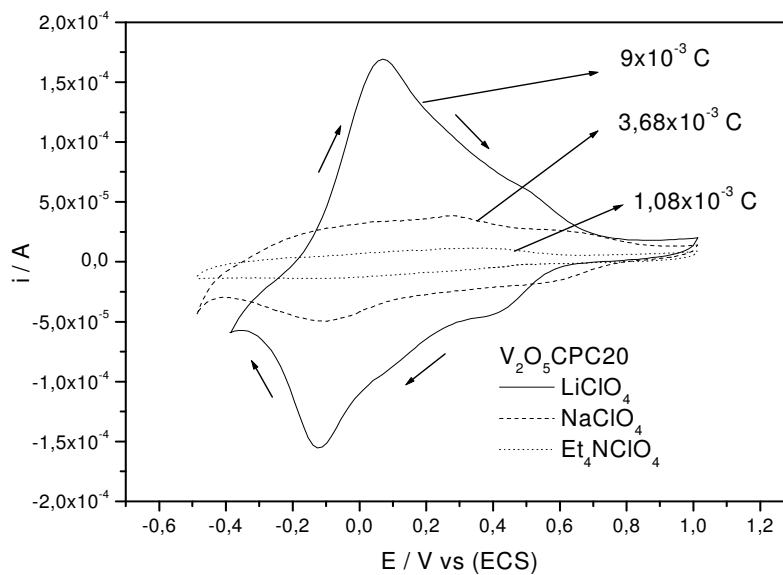
## 4.4. Influência dos diferentes eletrólitos suporte no perfil eletroquímico do material compósito

### 4.4.1. Voltametria cíclica

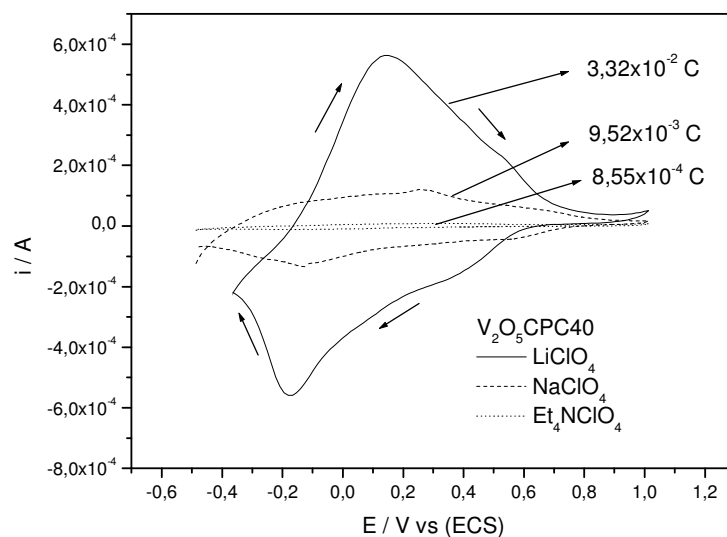
As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram os voltamogramas cíclicos (VC) dos materiais compósitos V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC2, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC20 e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC40. Esses voltamogramas exibem picos reversíveis em -0,50 V a 1,00 V vs (ECS) que são atribuídos ao par redox V<sup>V/IV</sup> e à inserção/desinserção de cátions ( $x\text{e}^- + x\text{M}^+ + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MxV}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) em ordem de manter o balanço de carga [8].



**Figura 4.7** – Voltamogramas cíclicos do compósito V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC2 ( $v = 20\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , em meio de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> e Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/ACN separadamente)



**Figura 4.8** – Voltamogramas cíclicos do compósito  $V_2O_5$ CPC20 ( $\nu = 20 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , em meio de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de  $LiClO_4$ ,  $NaClO_4$  e  $Et_4NClO_4/ACN$  separadamente)



**Figura 4.9** – Voltamogramas cíclicos do compósito  $V_2O_5$ CPC40 ( $\nu = 20 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , em meio de  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de  $LiClO_4$ ,  $NaClO_4$  e  $Et_4NClO_4/ACN$  separadamente)

Contudo, o perfil dos voltamogramas dos compósitos demonstrou que houve uma alteração nos resultados eletroquímicos, após a incorporação do tensoativo na matriz de pentóxido de vanádio, devido a presença de picos

anódicos e catódicos mais largos, quando comparado com o da matriz, evidenciando um processo redox de inserção/desinserção de  $M^+$  [9]. Essa variação dos picos nos voltamogramas pode ser devido a variação do espaço interlamelar da matriz, ou seja, a presença do CPC, incorporado, causa um aumento da distância interlamelar promovendo que os cátions, presentes no eletrólito, alcancem regiões mais internas da matriz. A variação na concentração utilizadas de CPC na matriz não apresentou uma influência muito significativa no perfil dos voltamogramas quando utilizados em eletrólitos suportes iguais. Em contrapartida, o uso de diferentes eletrólitos suporte nos compósitos, com iguais concentrações de tensoativo, apresentou uma mudança expressiva nos resultados. Nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9, a presença de íons  $Li^+$  na reação redox de inserção/desinserção proporcionou picos anódicos e catódicos mais definidos quando comparados com os voltamogramas utilizando os íons  $Na^+$  e  $Et_4N^+$ , indicando que a transferência de carga seguido da inserção/desinserção podem estar ocorrendo mais rapidamente. Do mesmo modo, foi possível observar que a carga total, na presença de íons  $Li^+$  foi, em média, de  $1,59 \times 10^{-2}$  C para os compósitos, ao passo que na presença dos íons  $Na^+$  e  $Et_4N^+$  foi de  $5,7 \times 10^{-3}$  C e  $8,96 \times 10^{-4}$  C respectivamente. Essa queda da carga total demonstra que influência do tamanho dos cátions pode estar diretamente ligada com a mobilidade dos mesmos entre as camadas da matriz. Nos estudos de Zanta *et al.* [10], na utilização de sistemas  $Ti/RuO_2$  e  $Ti/IrO_2$ , a diminuição da corrente foi associada com a mobilidade iônica ao longo da superfície do eletrodo. Esses diferentes resultados foram devido às inserções, de diferentes tamanhos de cátions entre as lamelas da matriz, que diminui de acordo com a seqüência a seguir:  $Li^+ > Na^+ > Et_4N^+$ . Da mesma

forma, em nossos estudos foi observado que com o aumento do tamanho do cátion há uma diminuição da capacidade de intercalação, ou seja, uma maior dificuldade dos íons penetrarem entre as camadas mais internas da matriz. Por isso, é válido enfatizar que a diminuição da carga total e o processo eletroquímico total do compósito dependem da variação do tamanho dos cátions presentes no eletrólito suporte. Esses resultados podem ser interpretados como consequência da inserção das espécies catiônicas e pelo acesso dos sítios ativos, isto é, quanto maior o tamanho dos íons maior a dificuldade de alcançar as áreas mais internas do compósito. Como resultado, o  $Et_4N^+$  somente alcança as regiões mais externas (interface), enquanto para o  $Li^+$  e  $Na^+$  são capazes de alcançar com mais facilidade as camadas mais internas do compósito/solução. Conseqüentemente, os íons lítio e íons sódio presentes possuem uma maior mobilidade quando comparada com a mobilidade do  $Et_4N^+$  no espaço interlamelar.

No entanto, outro fato observado após a inserção do surfactante na matriz foi a estabilidade do compósito após 50 ciclos devido, provavelmente, à produção de  $MxV_2O_5$  causando a diminuição da velocidade de reação e tornando a liberação dos íons  $M^+$  do eletrólito suporte mais difícil, ao contrário da matriz [7]. Outra possibilidade pode ser devido à perda de água do composto de intercalação resultante da troca com o tensoativo durante seu processo de redução/oxidação [11].

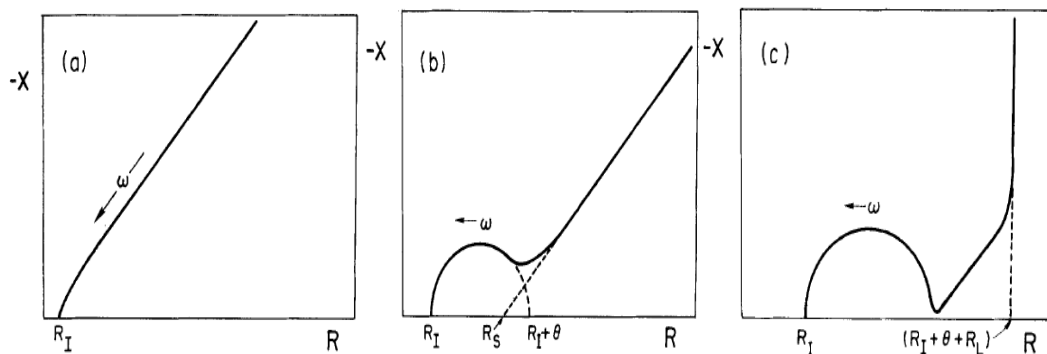
As demais amostras apresentaram um comportamento semelhante ao observado nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

### 4.4.2. Espectroscopia de Impedância Faradaica

Em busca de obter um resultado complementar aos estudos realizados de voltametria cíclica, foi realizado um estudo qualitativo de espectroscopia de impedância faradaica no intuito de observar a influência do tamanho dos íons presentes no eletrólito suporte,  $MClO_4/ACN$  ( $M = Li, Na$  e  $Et_4N$ ) durante o processo de difusão no filme do material compósito em questão. Os valores de potenciais utilizados na EIF foram escolhidos nas regiões de transferência de carga.

Conforme discutido anteriormente (capítulo 2), a EIF é uma poderosa técnica de investigação *in situ*, onde podem ser analisados vários sistemas eletroquímicos como, por exemplo, eletrodos recobertos com filmes poliméricos eletroativos ou recobertos com óxidos, proporcionando a aquisição de diversas informações úteis, como por exemplo, os parâmetros cinéticos de intercalação de íons em compostos híbridos.

De acordo com Ho e colaboradores [12], a representação de um plano complexo, ou seja, os possíveis perfis dos gráficos obtidos pela técnica de impedância (também conhecidos como gráfico de Nyquist), são basicamente três (figura 4.10):

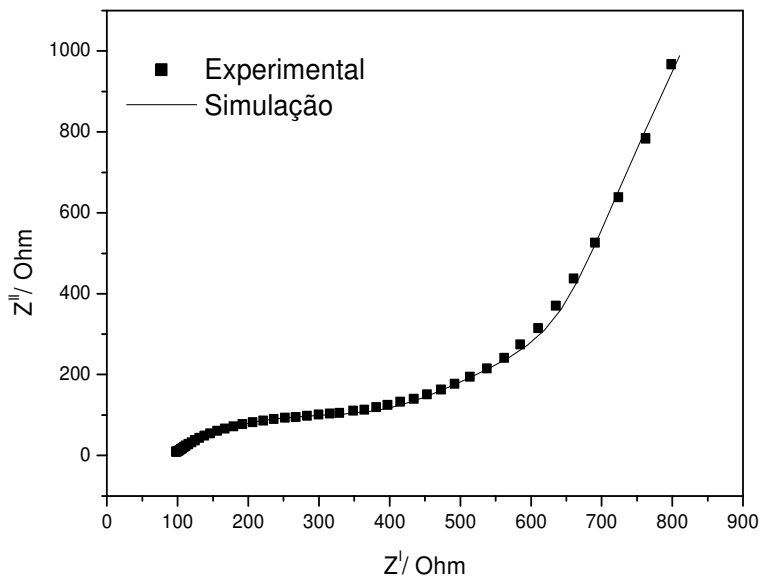


**Figura 4.10** – Diagramas de Nyquist para três modelos básicos de controle cinético e difusional [13].

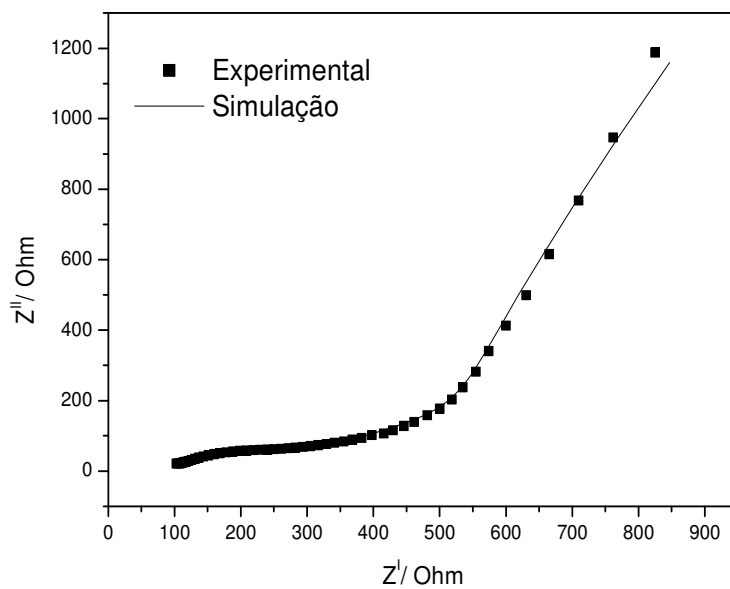
Na figura 4.10 (a) é mostrada a presença de uma linha com um ângulo de aproximadamente  $45^\circ$ . Esse perfil indica que a cinética do sistema é limitada pelo um processo difusional. Na figura 4.10 (b), é observada a presença de um semi-círculo em altas freqüências, ou seja, uma transição é obtida e a cinética passa a ter um controle difusional em baixa freqüência para um controle de transferência de carga em alta freqüência. E no caso da figura 4.10 (c), em altas freqüências, o perfil está relacionado à reação de transferência de carga do estado de transição na interface eletrólito/eletrodo. Na linha com um coeficiente angular de  $45^\circ$ , em freqüências intermediárias, está atribuída a impedância de Warburg, sendo este parâmetro relativo a uma resistência que está associada com a difusão dos cátions. Na linha vertical, em freqüências mais baixas, está ocorrendo uma influência associada ao efeito da superfície do filme na interface eletrodo/solução.

A partir de agora, serão apresentados os resultados de EIF obtidos para avaliar a influência de diferentes tamanhos de cátions eletrólitos suporte no sistema  $V_2O_5$ CPC.

As figuras 4.11, 4.12 e 4.13 mostram o comportamento eletroquímico de impedância (diagramas de Nyquist) para o compósito  $V_2O_5$ CPC20 em diferentes eletrólitos suporte. Vale ressaltar que o comportamento apresentado pelo  $V_2O_5$ CPC20 foi observado também para as outras quantidades de CPC estudadas, ou seja, foi representativo para os demais sistemas  $V_2O_5$ CPC.

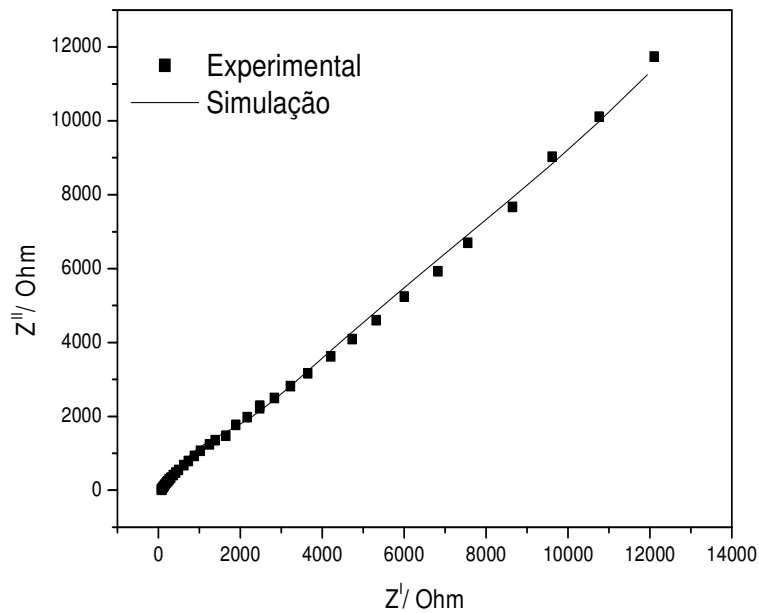


**Figura 4.11** – Diagrama de Nyquist de  $V_2O_5$ CPC20 em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $LiClO_4/ACN$



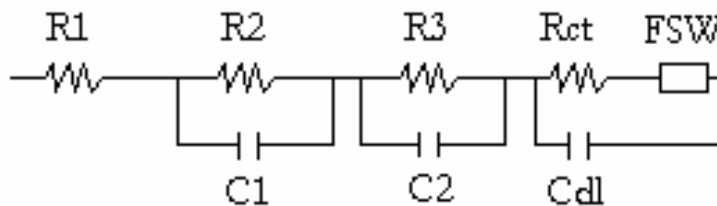
**Figura 4.12** – Diagrama de Nyquist de  $V_2O_5$ CPC20 em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $NaClO_4/ACN$





**Figura 4.13** – Diagrama de Nyquist de  $V_2O_5$ CPC20 em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $Et_4NClO_4/ACN$

O tratamento matemático utilizado para a obtenção dos parâmetros cinéticos do sistema  $V_2O_5$ CPC20 nos diferentes meios eletrolíticos estudados foi realizado seguindo-se o modelo proposto por Levi e colaboradores [13], com o circuito equivalente apresentado na figura 4.14:



**Figura 4.14** - Circuito equivalente usado na simulação para todos os valores de potenciais [13]

Ao longo do tratamento dos dados pôde-se observar que o ajuste da simulação teórica com relação aos dados experimentais foi adequado, pois o

parâmetro  $\chi^2$  (utilizado para verificar a concordância do ajuste teórico e experimental) foi da ordem de  $2,1 \times 10^{-3}$ .

Segundo Levi e colaboradores, neste circuito equivalente (figura 4.14), temos que:

**R1** é a resistência da solução, RS.

**R2 e R3**, **C1** e **C2** estão associados com a lenta migração dos íons através da superfície.

**Rct** e **Cdl** estão associados com a transferência de carga e a capacitância da dupla camada.

**FSW** é a resistência de Warburg em espaço-finito, relacionada com uma difusão não ideal em meio poroso. Esta função se refere à difusão por poros que estão bloqueados em um dos lados.

A seguir (tabela 4.4) serão apresentados os parâmetros obtidos a partir da simulação em função do modelo de circuito equivalente proposto:

**Tabela 4.4** – Parâmetros de EIF obtidos para o sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC20 nos diferentes meios eletroquímicos estudados.

<b>Material</b>	R1 ( $\Omega$ )	R2 ( $\Omega$ )	R3 ( $\Omega$ )	Rct (K $\Omega$ )	FSW ( $\Omega$ )
<b>Cpc20et034</b>	67,7	266,2	85,1	0,981	0,036
<b>Cpc20li066</b>	74,9	305,6	16,7	0,319	0,0015
<b>Cpc20na029</b>	71,3	316,4	7,11	0,54	0,0051

Com relação à tabela 4.4, deve-se enfatizar o que as siglas significam:

- Cpc20et034: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC20 em meio Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/ACN medido no potencial fixo de 0,34 V

- Cpc20Li066:  $V_2O_5$ CPC20 em meio  $LiClO_4/ACN$  medido no potencial fixo de 0,66 V

- Cpc20na029:  $V_2O_5$ CPC20 em meio  $NaClO_4/ACN$  medido no potencial fixo de 0,66 V

Analisando-se a tabela 4.4, percebe-se que os valores de R1 indicam que as resistências das três soluções são muito similares. Ao verificarmos o comportamento de R2, verificamos um maior valor de resistência para o íon  $Na^+$ , seguido do  $Li^+$  e do  $Et_4N^+$ . Como este valor de resistência indica uma lenta migração dos íons através da solução para a superfície do eletrodo, provavelmente podemos supor que esta primeira fase de migração não depende do tamanho dos íons, pois o maior íon ( $Et_4N^+$ ), apresentou o menor valor de resistência. Esta migração pode estar relacionada com a aproximação dos íons para as regiões mais externas do filme de  $V_2O_5$ CPC20.

Os valores de R3, entretanto, mostram os valores de resistência com relação ao tamanho dos íons. O valor de R3 para os íons segue a seguinte ordem de grandeza:  $Et_4N^+ > Li^+ > Na^+$ , ou seja, pode-se inferir que esta etapa de migração é mais rápida para o íon Na e mais lenta para o  $Et_4N^+$ . Desta forma, pode-se entender que R3 está relacionado com a migração dos íons para as regiões mais externas da camada de  $V_2O_5$ CPC20, ou seja, esta pode ser uma evidência de que os íons alcançaram a região da superfície do filme onde passam para a etapa de difusão entre as camadas do filme, enquanto que R2 pode estar relacionados a migração dos íons que ainda estão na solução e não alcançaram as regiões mais externas do filme.

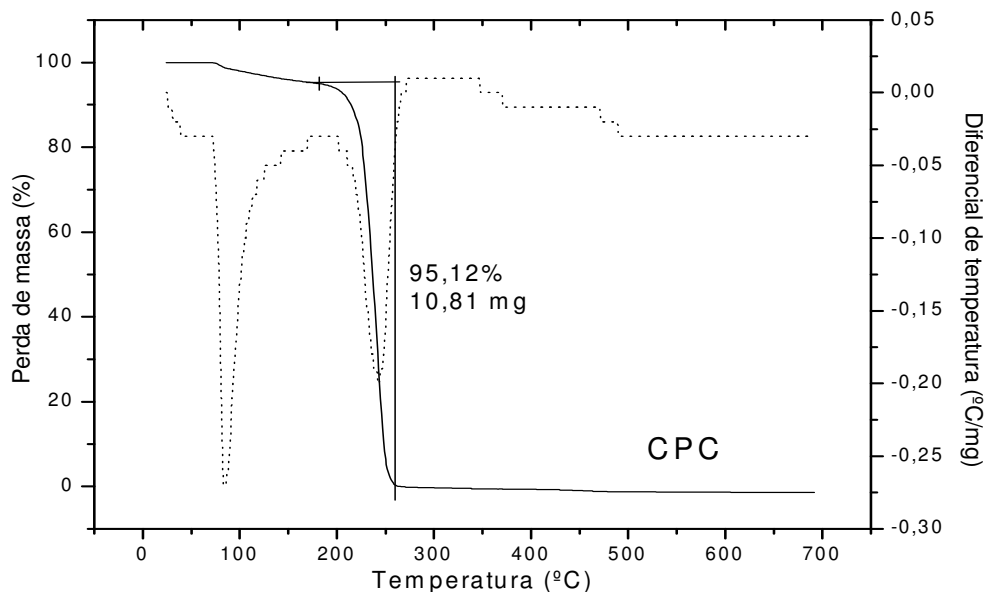
Os valores de Rct evidenciaram que os valores de transferência de carga seguem um comportamento diferente do observado para R3, ou seja, o

tamanho dos íons influencia a transferência de carga, mostrando que quanto maior o íon, maior é a dificuldade de difusão do mesmo através das camadas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC20. Desta forma, o seguinte comportamento foi observado, com relação a Rct: Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>.

Os valores de resistência de Warburg, que são um indicativo da difusão dos íons através das camadas mais internas do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC20, indicaram que a difusão é mais fácil para os íons Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, em concordância com os resultados anteriores.

#### *4.5. Influência do tratamento térmico no material compósito*

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam as curvas termogravimétricas do agente tensoativo e do compósito V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC40, respectivamente. Através dessa técnica foi possível acompanhar a decomposição dos materiais conforme a variação de temperatura. A figura 4.15 apresenta uma primeira curva, relacionada a perda de massa, em torno de 90 °C referente, provavelmente, a saída das moléculas de água fracamente ligadas presente no material. Essa perda de porcentagem em massa foi em torno de 4,88 % de água. E a segunda curva observada entre 180 °C a 260 °C está atribuída à decomposição do CPC que é referente a perda de porcentagem de massa em torno de 95,12 % do agente tensoativo.



**Figura 4.15** – Análise termogravimétrica do CPC

As curvas termogravimétricas do compósito  $V_2O_5$ CPC40, observadas na figura 4.15, mostram que a primeira curva observada ocorre entre 82 °C a 110 °C é atribuída à saída das moléculas de água fracamente ligadas. A segunda é observada entre 180 °C e 315 °C relacionada à perda de massa, devido à decomposição do agente tensoativo CPC. Na região acima de 315 °C, praticamente todo o CPC saiu, podendo ocorrer uma formação de  $V_2O_5$  cristalino, isto é, com o aumento da temperatura pode ocorrer a oxidação dos centros  $V^{IV}$  de oxidação pelo oxigênio associado com a conversão cristalina do pentóxido de vanádio xerogel [14]. Para os demais compósitos, as perdas de massa conforme a variação de temperatura, estão mostradas na tabela 4.5. Os resultados mostrados na tabela 4.5 mostram um aumento de porcentagem da perda de massa que está diretamente relacionada à quantidade do agente tensoativo presente no material, condizente com o esperado. Exceto para o compósito  $V_2O_5$ CPC100 foi observado uma perda de massa menor quando

comparada com o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CPC80. Esse resultado pode ser uma indicação de que o tensoativo não foi totalmente inserido e que há a presença de CPC fora do domínio lamelar do óxido.

**Tabela 4.5** – Porcentagem de perda de massa durante o aumento de temperatura.

<b>Compósitos</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>		
	Intervalo de Temperatura (°C) 25-150	Intervalo de Temperatura (°C) 190-310	Intervalo de Temperatura (°C) 310-600
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CPC1	2,55	30,81	8,94
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CPC2	1,69	19,30	37,21
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CPC3	3,21	40,90	32,60
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CPC20	4,34	82,00	4,33
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CPC40	4,59	86,10	5,10
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CPC60	4,64	87,40	4,30
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CPC80	4,63	89,90	4,70
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CPC100	4,41	86,30	4,30

Após os estudos de caracterização realizados a temperatura ambiente, conforme apresentados nos itens 4.3 a 4.4, foi realizado um acompanhamento dos eventos observados na análise térmica nas temperaturas em 150 °C (região II), 265 °C (região III), 315 °C (região IV) e 480 °C (região V), mostrados na figura 4.16. Para uma análise mais detalhada da decomposição do material compósito foram utilizados estudos complementares de difração de raios-X no pó, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica, conforme a variação de temperatura relacionada aos eventos de perda de massa (figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 5.22).

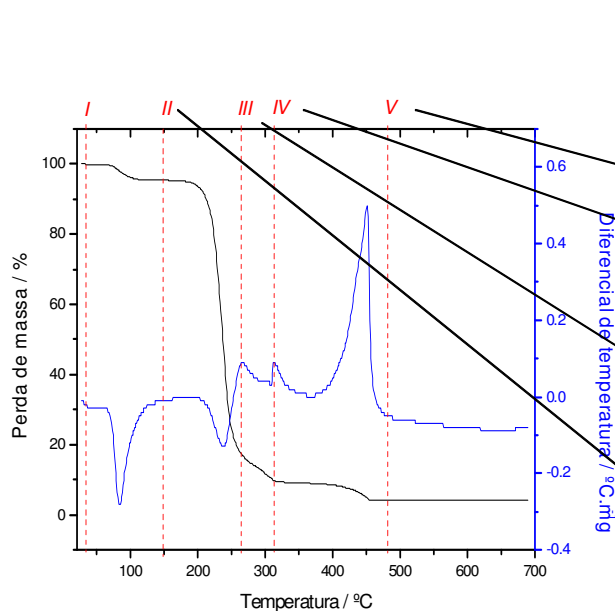
Nos difratogramas de raios-X e nos espectros de IV-TF, mostrados na figura 4.17 e 4.18, foi observado que o aumento da temperatura ocasionou um

rearranjo entre as lamelas da matriz e a confirmação da decomposição do CPC nos compósitos, respectivamente. Esse rearranjo é observado pela variação da distância interplanar. Na região (II) da figura 4.17, a distância interplanar foi de 33,60 Å, ou seja, um aumento de 4,67 Å quando comparada com o mesmo difratograma do compósito em temperatura ambiente. Como a região (II) é referente à temperatura em 150 °C, essa variação da distância pode ter ocorrido devido a saída de água adsorvidas no material, como foi observado no espectro de infravermelho da figura 4.18. Na imagem de MEV, (figura 4.19 (a)), também foi observado uma mudança devido a formação de uma superfície mais uniforme, ao passo que a imagem do  $V_2O_5$ CPC40, na temperatura ambiente, apresentou uma superfície contendo aglomerados. Com o aumento em 265 °C, o difratograma (figura 4.17 (III)) mostrou que a temperatura continua influenciando no rearranjo entre as lamelas. Nessa etapa de calcinação nota-se a existência de uma fase lamelar devido à presença dos picos  $00l$  e  $002$ , além de um aumento da cristalinidade quando comparado com o  $V_2O_5$ CPC40 a temperatura ambiente. Além disso, foi observado que o agente tensoativo encontra-se parcialmente decomposto nessa temperatura, indicado pelo espectro de infravermelho da figura 4.18 (III). Também foi possível observar que ao longo da superfície notou-se que houve a formação de aglomerados, provavelmente, um início da formação de cristais de óxido de vanádio. Na temperatura em 315 °C foi observado que a formação de uma nova fase está se ocorrendo (figuras 4.17 (IV) e 4.18 (IV)). O difratograma e o espectro das figuras 4.17(IV) e 4.18 (IV) indicaram que ocorreu a decomposição do CPC, seguido da formação de óxido de vanádio com uma distância interplanar basal, em  $00l$ , de 11,20 Å. A última etapa de calcinação foi

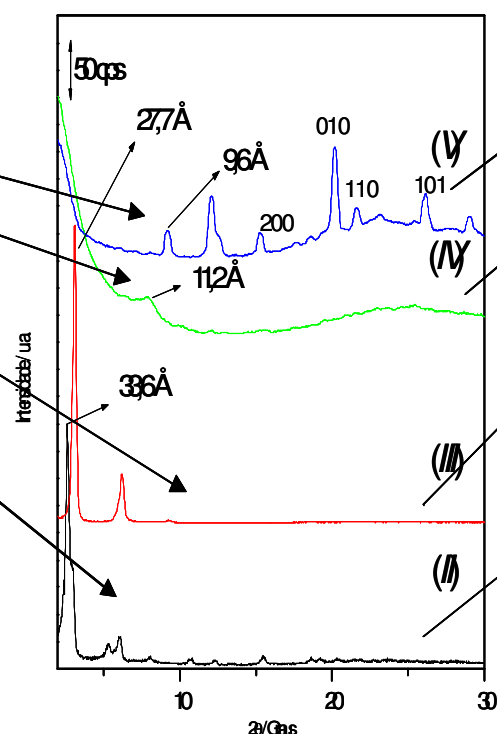
realizada na temperatura de 480 °C. Essa temperatura está demonstrada na região (V). Os resultados do difratograma e do espectro relacionados a essa região (figuras 4.17 (V) e 4.18 (V)) mostram que é devido a formação de óxido de vanádio ortorrômbico [15], além da ocorrência de uma possível fase lamelar. A existência da presença do CPC nesta etapa não foi observada. Na imagem de MEV (figura 4.19 (a)), a superfície do compósito, em 480 °C, mostrou que existe a formação de cristalitos com espessura em torno de 90 nm, além de uma provável formação de lamelas que é confirmada com o resultado de DRXP.

Para acompanhar o efeito da temperatura no compósito em maior concentração de CPC, foi utilizado o material  $V_2O_5$ CPC100. Os resultados obtidos foram similares aos obtidos pelo composto  $V_2O_5$ CPC40. Porém, as imagens de MEV mostraram que existe uma diferença na disposição do material na superfície da matriz durante a calcinação em quantidades diferentes do tensoativo. Na etapa relacionada à região III, a imagem apresentada na figura 4.19 (a) mostra uma superfície contendo aglomerado em forma de cruz. Em contrapartida, a figura 4.19 (b), na mesma região, o material encontra-se disposto como aglomerados arredondados.

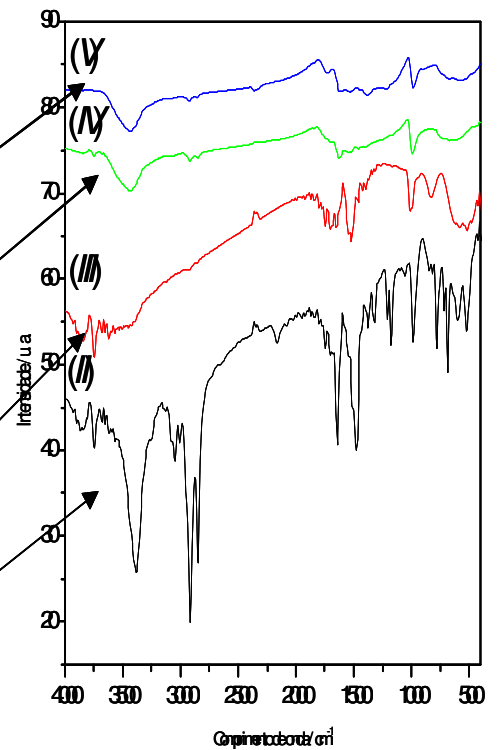




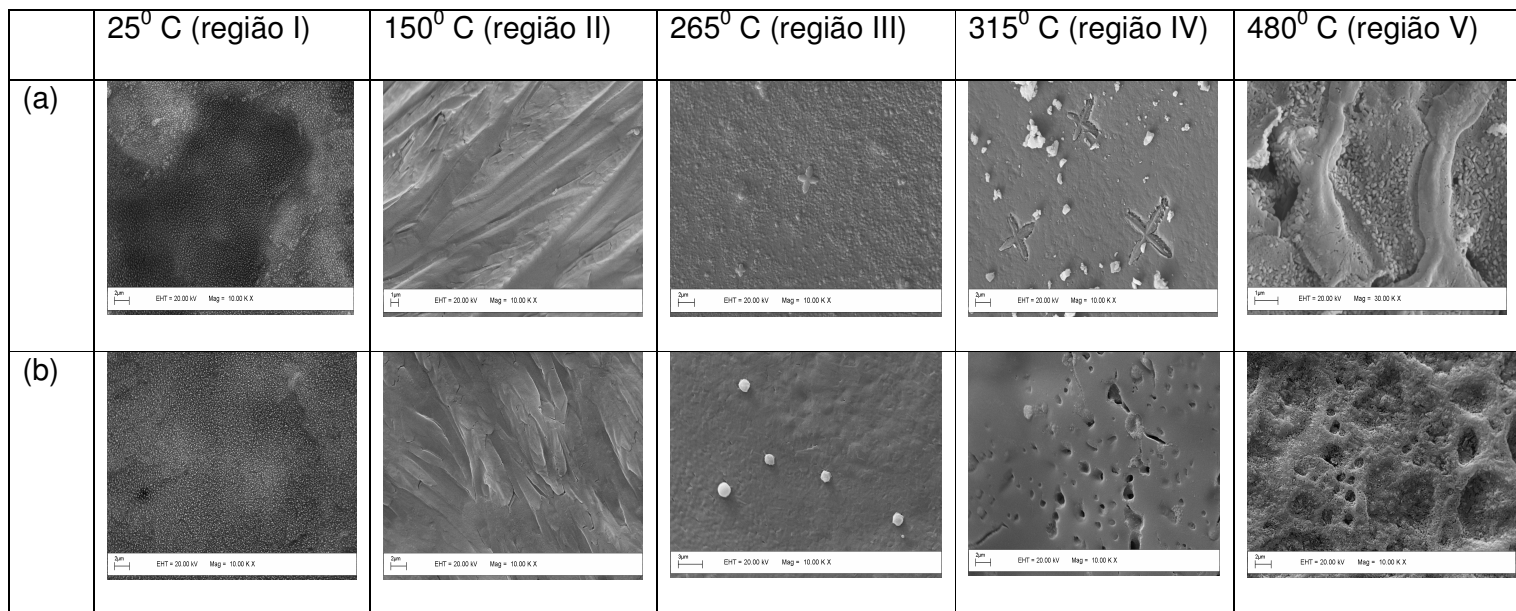
**Figura 4.16** – Análise termogravimétrica do  $V_2O_5$ CPC40



**Figura 4.17** – Difração de raios-X do  $V_2O_5$ CPC40 após tratamento térmico, (II)  $150^\circ\text{C}$ , (III)  $265^\circ\text{C}$ , (IV)  $315^\circ\text{C}$  e (V)  $480^\circ\text{C}$

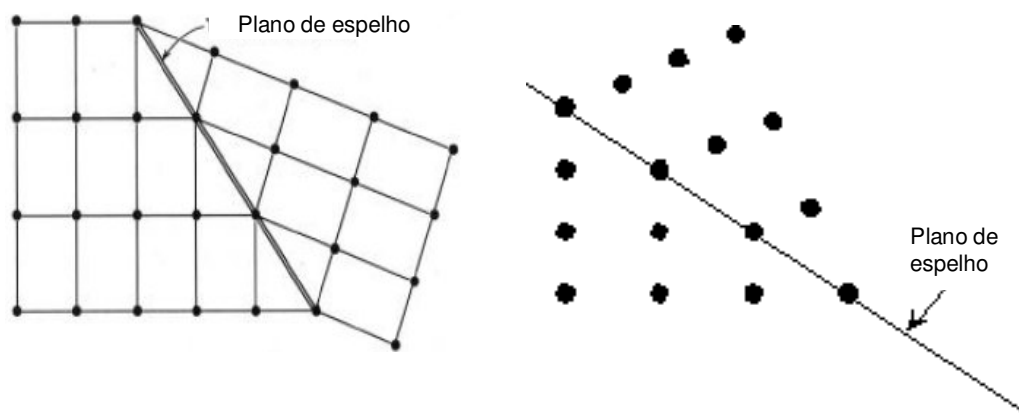


**Figura 4.18** – Espectro IV do  $V_2O_5$ CPC40 após tratamento térmico (II)  $150^\circ\text{C}$ , (III)  $265^\circ\text{C}$ , (IV)  $315^\circ\text{C}$  e (V)  $480^\circ\text{C}$



**Figura 4.19** - Micrografia dos compósitos  $V_2O_5$ CPC40 (a) e  $V_2O_5$ CPC100 (b), antes e depois do tratamento térmico (10.000 x)

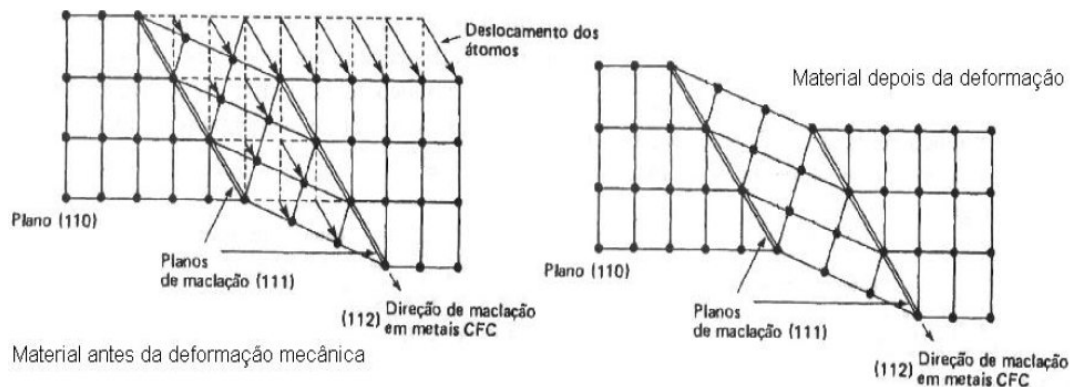
Um curioso fato observado nessas imagens foi a forma em que esses aglomerados estão orientados (figura 4.19 (a), regiões III e IV). As imagens da figura 4.19, referentes a calcinação na região IV, indicaram uma morfologia com a formação de aglomerados em forma de cruz. Esse perfil observado nessas imagens provém de defeitos interfaciais que são contornos que possuem duas dimensões e normalmente separam as regiões dos materiais que possuem diferentes estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas. Essas imperfeições incluem as superfícies externas, os contornos de grão, contorno de macla, falha de empilhamento e os contornos de fase. No caso das superfícies dos compósitos de  $V_2O_5$ CPC, essas imperfeições observadas são classificadas como contorno de macla [16]. Um contorno de macla é um tipo especial de contorno de grão através do qual existe uma simetria específica em espelho de rede cristalina; isto é, os átomos em um dos lados do contorno estão localizados em posições de imagem em espelho dos átomos no outro lado do contorno (figura 4.20).



**Figura 4.20** – Diagrama esquemático mostrando um plano ou contorno de macla e as posições atômicas adjacentes (círculos escuros) [16].

A região de material entre esses contornos é chamada apropriadamente de macla. As maclas resultam de deslocamentos atômicos que são produzidos

a partir das forças mecânicas de cisalhamento aplicadas (maclas de deformação), e também durante tratamento térmico (macla de recozimento). A maclagem ocorre em um plano cristalográfico definido e em uma direção específica, ambos os quais dependem da estrutura cristalina (figura 4.21).



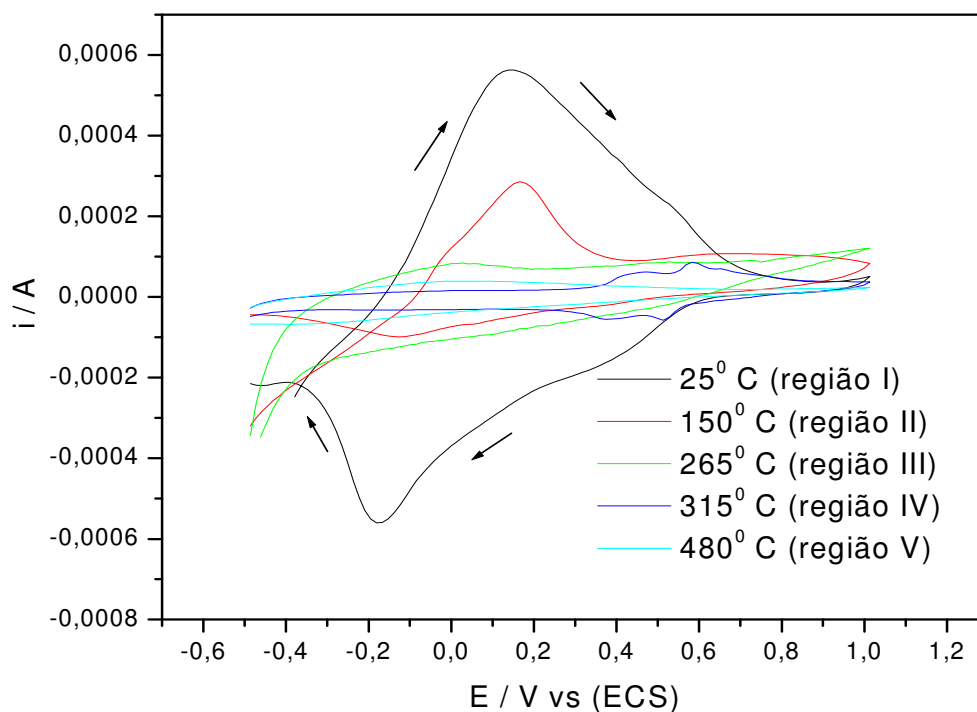
**Figura 4.21** – Diagrama esquemático mostrando o material antes e depois da deformação mecânica [16].

Como se pode observar nessa figura, a magnitude do deslocamento dentro da região da macla (indicada pelas setas) é proporcional à distância a partir do plano da macla. Assim, dessa forma, é possível dizer que o perfil observado nas imagens de MEV é um resultado da orientação cristalográfica chamada maclagem em decorrência do tratamento térmico.

Ainda, a imagem obtida da região (V), figura (4.19 (a)), apresentou uma superfície contendo cavidades, em sua maioria, cilíndricas, numa aproximação de 10.000 x, com diâmetros que variam de entre 0,8 a 4,0  $\mu\text{m}$  de largura e entre 2,0 a 8,0  $\mu\text{m}$  de comprimento, provavelmente devido à influência da saída do tensoativo. Da mesma maneira, para o composto  $V_2O_5\text{CPC100}$  a superfície obtida na região (V) apresentou cavidades, com de diâmetros entre 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ .

O estudo do efeito do tratamento térmico também foi acompanhado pela técnica de caracterização eletroquímica. Os voltamogramas do compósito  $V_2O_5\text{CPC40}$  foram obtidos no intervalo de potencial entre -0,5 V a 1,0 V, em

solução de acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  de  $\text{LiClO}_4$  utilizando um eletrodo de ITO como eletrodo de trabalho (figura 4.22). Nesses voltamogramas foram observados picos catódicos e anódicos atribuídos à reação redox  $V^{V/IV}$ , bem como, a ocorrência da inserção/desinserção de íons lítio para manter a eletroneutralidade do sistema como mostra a reação:  $x\text{e}^- + x\text{Li}^+ + V_2O_5 \cdot nH_2O \rightleftharpoons \text{Li}_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ .



**Figura 4.22** – Voltamograma cíclico do  $V_2O_5$ CPC40 durante tratamento térmico ( $v = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , em meio de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ )

A figura 4.22 mostra que a variação da temperatura no compósito causa uma mudança no perfil dos voltamogramas. Em temperatura ambiente (região I), o voltamograma apresentou um pico anódico em torno de  $0,15 \text{ V}$ . No voltamograma obtido após a primeira etapa de aquecimento (região II) foi observado que os picos anódico e catódico não apresentaram um

deslocamento significativo no potencial, porém, houve uma queda na carga total, provavelmente, devido à perda de massa, no caso, a maior parte referente à saída da água, evidenciada nos estudos de análise térmica. Em seguida, sob uma calcinação de  $265^{\circ}\text{C}$  (região III) a etapa em que ocorre o início da saída do tensoativo, nota-se que há um deslocamento do pico anódico para  $0,02\text{ V}$ . Esse perfil pode indicar uma modificação na estrutura, já evidenciada anteriormente nos estudos de difração de raios-X, devido à saída das moléculas do CPC e da água no interior da matriz, confirmados pela análise térmica. Essa saída de moléculas do interior da matriz de pentóxido de vanádio pode causar uma reestruturação entre as camadas resultando numa variação da capacidade de inserção/desinserção de íons lítio, bem como, no processo redox do par  $V^{V/IV}$ . Além disso, essa provável mudança no interior das lamelas, após a saída de CPC, reflete a diminuição da carga total, indicando que os íons em solução apresentam uma maior dificuldade de inserção devido à diminuição da distância interplanar, como é demonstrado nos resultados de difração de raios-X (figura 4.17), além da diminuição da quantidade de massa presente no material. Ainda, após submeter o material numa temperatura de  $315^{\circ}\text{C}$  (região IV), onde ocorre a saída total de CPC, verificado previamente no espectro de infravermelho (figura 4.18), o voltamograma obtido mostrou um perfil com dois picos anódicos e dois catódicos, com valores deslocados para regiões de potenciais mais positivos indicando que uma nova reorganização da estrutura pode ter ocorrido. Nesse caso houve, também, uma diminuição da carga total quando comparada com as regiões em temperaturas mais baixas. É válido ressaltar que o perfil do voltamograma obtido na região IV apresenta similaridade com o perfil do voltamograma de pentóxido de vanádio xerogel

como é observado na literatura [17, 18]. E, por fim, a última etapa de calcinação, em 480°C (região V), o voltamograma obtido indicou um outro deslocamento do pico anódico para -0,05V. Como mostram os resultados obtidos no difratograma (figura 4.17) e no espectro de infravermelho (figura 4.18), o material presente está relacionado com a formação de pentóxido de vanádio ortorrômbico. Com essa informação, fica evidente que um novo perfil no voltamograma cíclico, diferente dos demais, deve ser obtido. Dessa maneira, o deslocamento de potencial observado pode estar relacionado com a mudança estrutural causada pela variação de temperatura, como confirma os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

#### *4.6. Referências Bibliográficas*

---

- 1 - F. Carn, N. Steunou, J. Livage, A. Colin, R. Backov, *Chem. Mater.*, **17**, **2005**, 644.
- 2 - A. A. El-Meligi, *Mater. Chem. Phys.*, **89**, **2005**, 253.
- 3 - K-H. S. Kung, K. F. Hayes, *Langmuir*, **9**, **1993**, 263.
- 4 - P. M. Lindemuth, G. L. Bstrand, *J. Phys. Chem.*, **97**, **1995**, 7189.
- 5 - O. E. Philippova, L. A. Chtcheglova, N. S. Karybians, A. R. Khokhlov, *Polymer Gels and Networks*, **6**, **1998**, 409.
- 6 - P. Praus, M. Turicová, S. Študentová, M. Ritz, *J. Colloid and Interface Science*, **304**, **2006**, 29.
- 7 - J. K. Bailey, G. A. Pozarnsky, M. L. Mecartney, *J. Mater. Res.*, **7**, **1992**, 2530.

- 8 - G. N. Barbosa, T. A. F. Lassali, H. P. Oliveira, *Solid State Ionics*, **169**, **2004** 15.
- 9 - H. P. Oliveira, C. F.O. Graeff, C. A. Brunello, E. M. Guerra, *J. of Non-Crystalline Solids*, **273**, **2000**, 193.
- 10 - C. L. P. S. Zanta, A. R. de Andrade, J. F. C. Boodts, *Electrochimica Acta*, **44**, **1999**, 3333.
- 11 - E. Shouji, D. A. Buttry, *Langmuir*, **15**, **1999**, 669.
- <sup>12</sup> - C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, **1980**, 343.
- <sup>13</sup> - M. D. Levi, Z. Lu, D. Aurbach, *Solid State Ionics*, **143**, **2001**, 309.
- 14 - M. A. Gimenes, L. P. R. Profeti, T. A. F. Lassali, C. F. O. Graeff, H. P. Oliveira, *Langmuir*, **17**, **2001**, 1975.
- 15 - G. S. Zakharova, V. L. Volkov, *Russ. Chem. Rev.*, **72(4)**, **2003**, 311.
- 16 - W. D. Callister, Jr., “Ciencia e Engenharia de Materiais: uma introdução”, 5 edição, Ed. LTC, **2000**, pg. 55.
- 17 - F. Huguenin, R. M. Torresi, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, **2003**, 536.
- 18 - E. M. Guerra, K. J. Ciuffi, H. P. Oliveira, *J. Solid State Chemistry*, **179**, **2006**, 3814.



## Capítulo 5

# Estudo e Caracterização do Compósito de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO

Neste capítulo será discutida a influência do polímero óxido de polietileno (PEO), como espécie convidada na matriz de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gel, em função de diferentes concentrações e de massa molar média da espécie polimérica. Para acompanhar a influência do material polimérico, foram usadas diversas técnicas de caracterização, além de estudos complementares de eletroquímica.

### *5.1. Preparação das soluções contendo PEO em diferentes valores de massa molar*

Para os estudos com a matriz de pentóxido de vanádio foi utilizado o polímero PEO,  $[(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n]$ , com diferentes valores de massa molar média (MM): 100.000 g.mol<sup>-1</sup>, 300.000 g.mol<sup>-1</sup> e 600.000 g.mol<sup>-1</sup>, bem como em diferentes concentrações em meio aquoso como mostra a tabela 5.1.

**Tabela 5.1** – Quantidades de PEO utilizadas para a preparação dos compósitos.

PEO 100.000 g.mol <sup>-1</sup> (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	PEO 300.000 g.mol <sup>-1</sup> (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )	PEO 600.000 g.mol <sup>-1</sup> (10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup> )
2,5	2,5	2,5
5	5	5
7,5	7,5	7,5
10	10	10
20	20	20
40	40	40
80	80	80
160	160	160
240	240	240
360	360	360

## 5.2. Preparação do compósito de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO

A preparação dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO foi realizada a partir da mistura de 5 ml do gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 5 ml de cada solução de PEO em diferentes concentrações e massa molar média do polímero totalizando 30 amostras, ou seja, 10 amostras para cada massa molar do polímero. Após a adição do polímero ao gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a mistura resultante permaneceu sob agitação rigorosa por aproximadamente 48 h, a temperatura ambiente ( $\approx 25$  °C), formando uma suspensão de cor marrom. Esses compósitos foram submetidos aos estudos eletroquímicos e de caracterização. Para facilitar a leitura e entendimento dos resultados e discussão, os nomes dos compósitos serão intitulados conforme mostra a tabela 6.2:

**Tabela 5.2** – Nomes dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO conforme a variação da concentração e da massa molar média do polímero

PEO MM (g/mol)	100.000	300.000	600.000
Solução de PEO 2,5x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV125	PEOV325	PEOV625
Solução de PEO 5x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV15	PEOV35	PEOV65
Solução de PEO 7,5x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV175	PEOV375	PEOV675
Solução de PEO 10x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV110	PEOV310	PEOV610
Solução de PEO 20x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV120	PEOV320	PEOV620
Solução de PEO 40x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV140	PEOV340	PEOV640
Solução de PEO 80x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV180	PEOV380	PEOV680
Solução de PEO 160x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV1160	PEOV3160	PEOV6160
Solução de PEO 240x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV1240	PEOV3240	PEOV6240
Solução de PEO 360x10 <sup>-7</sup> mol.dm <sup>-3</sup>	PEOV1360	PEOV3360	PEOV6360

## 5.3 Estudo e Caracterização do Compósito de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO

### 5.3.1 - Difração de Raios-X no pó

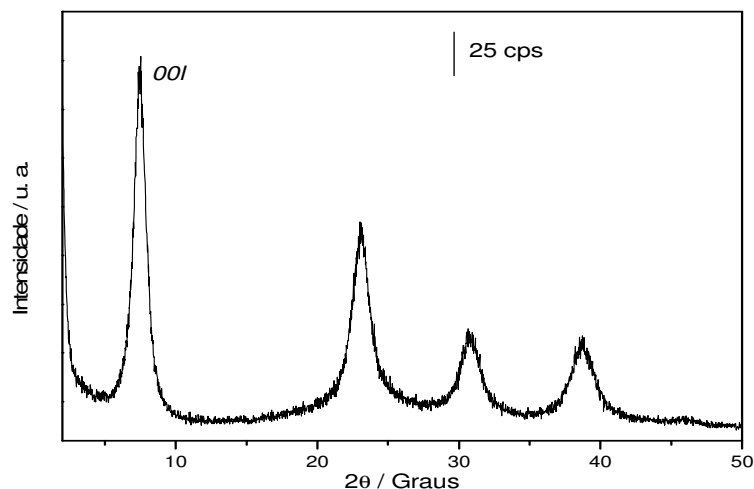
Neste item são mostrados e discutidos os difratogramas da matriz, do PEO com massa molar média de 100.000 g.mol<sup>-1</sup>, 300.000 g.mol<sup>-1</sup> e 600.000 g.mol<sup>-1</sup>, além dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO obtidos em diferentes concentrações do polímero em questão. A utilização dessa técnica tem a finalidade de observar a inserção do óxido de polietileno na matriz de pentóxido de vanádio, bem como acompanhar a variação da cristalinidade do composto após a reação

de intercalação.

Para a identificação da variação do espaçamento interplanar após a inserção do PEO na matriz foram utilizados os valores de  $d$  (distância basal) obtidos através da lei de Bragg e os valores são encontrados nas tabelas 5.3, 5.4 e 5.5.

O difratograma da matriz (figura 5.1) mostra que o  $V_2O_5$  xerogel apresenta um espaçamento interplanar de 11,7 Å. Após a inserção dos polímeros foi observado que a distância interplanar aumentou, conforme aumentou a concentração do polímero.

A presença de picos de difração ( $00l$ ) nos difratogramas dos compostos híbridos indicou que a estrutura lamelar da matriz foi mantida e são consistentes com o processo topotático. Através das reflexões  $00l$  foi possível acompanhar o aumento do espaçamento interplanar resultante da inserção da espécie polimérica no interior da matriz.

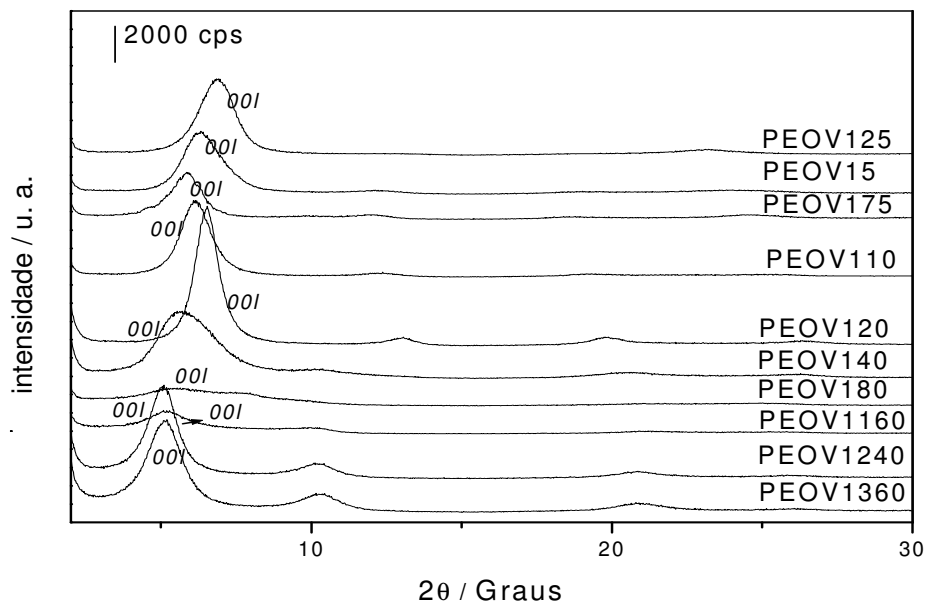


**Figura 5.1** – Difratograma de raios-X da matriz de pentóxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ )

Com a finalidade de facilitar a leitura, referente aos resultados e discussões da técnica de caracterização de raios-x dos compósitos apresentados, o texto será dividido abaixo conforme a variação da massa molar média da espécie polimérica.

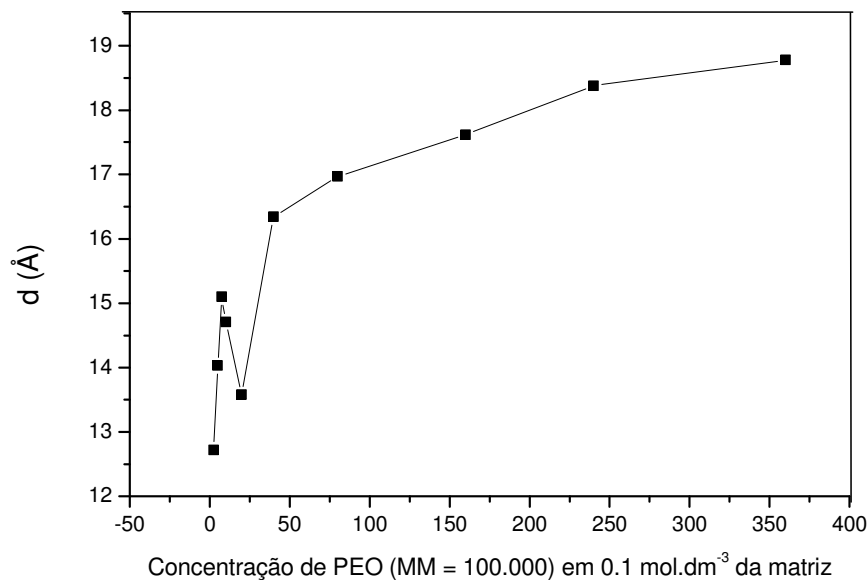
### 5.3.1.a. Difração de raios-X dos compósitos com PEO, $MM = 100.000 \text{ g.mol}^{-1}$

O compósito de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO foi estudado por difração de raios-X usando PEO com massa molar média de 100.000 g.mol<sup>-1</sup>. Através da lei de Bragg foram calculadas as distâncias interplanares para os compósitos mostrados na tabela 5.3 e figura 5.2. Foi observado que conforme aumenta a concentração do polímero, a distância interplanar também aumenta, porém não de maneira proporcional, como mostra a figura 5.3.



**Figura 5.2** – Difrátogramas dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO utilizando 100.000 g.mol<sup>-1</sup> de PEO em massa molar média.

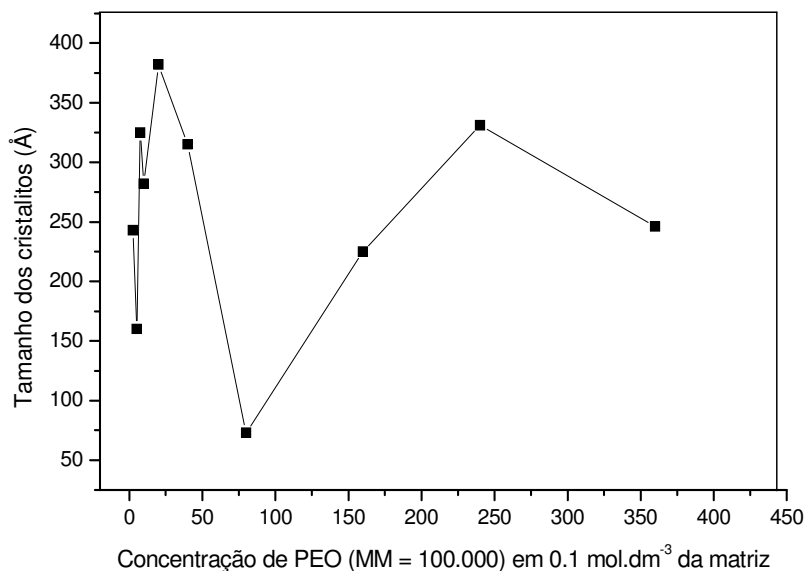
A adição da espécie polimérica na matriz (figura 5.2) ocasionou uma diminuição de alguns picos de difração, indicando que a presença de PEO proporciona uma redução no arranjo cristalino entre as camadas da matriz, que é evidenciado por picos mais largos e com menor intensidade em comparação com a matriz, o que é mostrado na figura 5.1.



**Figura 5.3** - Variação da distância interplanar da matriz em função da concentração do polímero.

Através dos resultados de raios-X (figura 5.4) foi possível observar os valores dos tamanhos dos cristalitos, de acordo com a fórmula de Scherrer. Estes dados se mostraram coerentes, pois representam o perfil de cristalinidade obtido dos picos de difração. De maneira geral, quanto mais largo o pico, menor será o tamanho do grão e, por sua vez, menor será a cristalinidade do material analisado. Nota-se, então, que o pico mais largo e de menor intensidade observado nos difratogramas foi para o compósito PEOV180, sendo de 73 Å e, portanto, indicando que este possui uma cristalinidade menor que os demais.

No entanto, para o compósito PEOV120, se observou que este apresenta um tamanho de cristalitos de 382 Å e, conseqüentemente, este é um indicativo de uma maior cristalinidade quando comparado aos demais compósitos (figura 5.4)



**Figura 5.4** – Variação do tamanho dos cristalitos dos compósitos em função da concentração do polímero

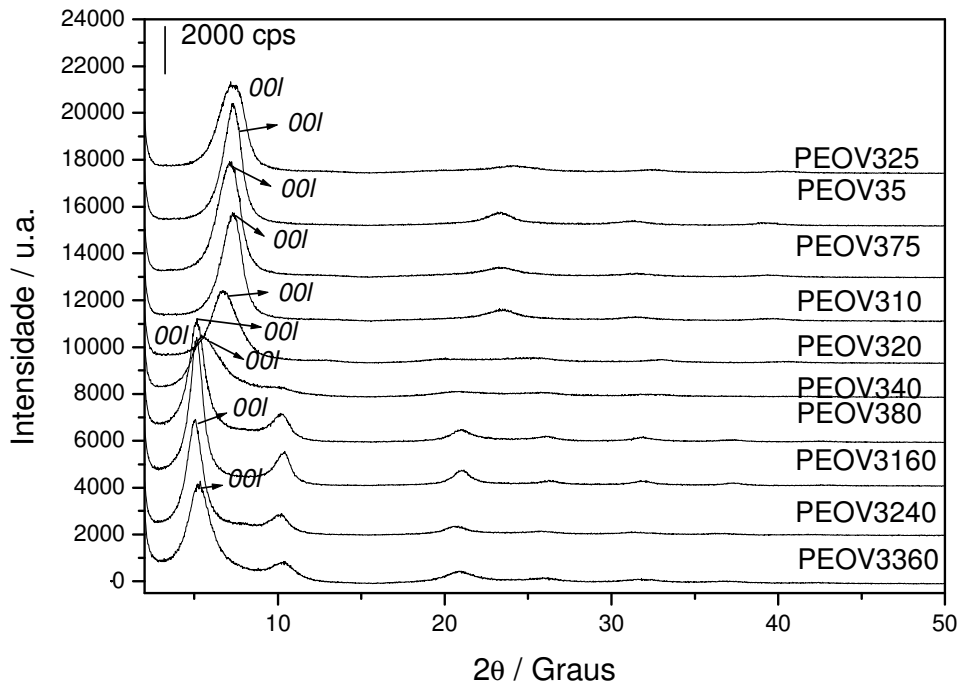
**Tabela 5.3** – Valores das distâncias interlamelares, d, e tamanho dos cristalitos dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO (PEO, MM = 100.000 g.mol<sup>-1</sup>)

Compósito	d <sub>001</sub> (Å)	Δd (Å)	Cristalitos (Å)
PEOV125	12,72	1,02	243
PEOV15	14,03	2,33	160
PEOV175	15,10	3,40	325
PEOV110	14,71	3,01	282
PEOV120	14,01	2,31	382
PEOV140	16,34	4,64	315
PEOV180	16,97	5,27	73
PEOV1160	17,62	5,92	225
PEOV1240	18,38	6,68	331
PEOV1360	18,78	7,08	246

### 5.3.1.6. Difração de raios-X dos compósitos com PEO,

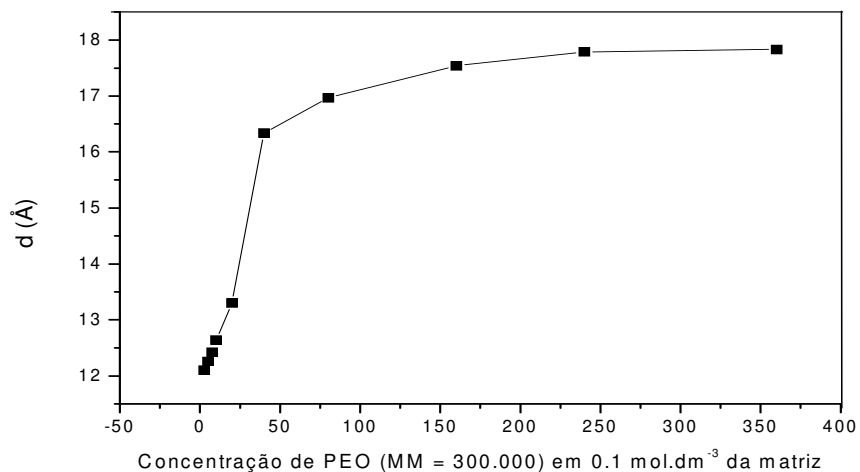
$$MM = 300.000 \text{ g.mol}^{-1}$$

Foi preparado o compósito de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO com massa molar média de 300.000 g.mol<sup>-1</sup>, e a sua caracterização por difração de raios-X foi semelhante aos dados apresentados anteriormente. Os cálculos das distâncias interplanar para os compósitos estão mostrados na tabela 5.4 e os difratogramas estão apresentados na figura 5.5. Para esses compósitos foi observado que a distância interplanar aumentou continuamente conforme o aumento da concentração do polímero, diferente dos compósitos com massa molar média de 100.000 g.mol<sup>-1</sup> como observado na figura 5.6.



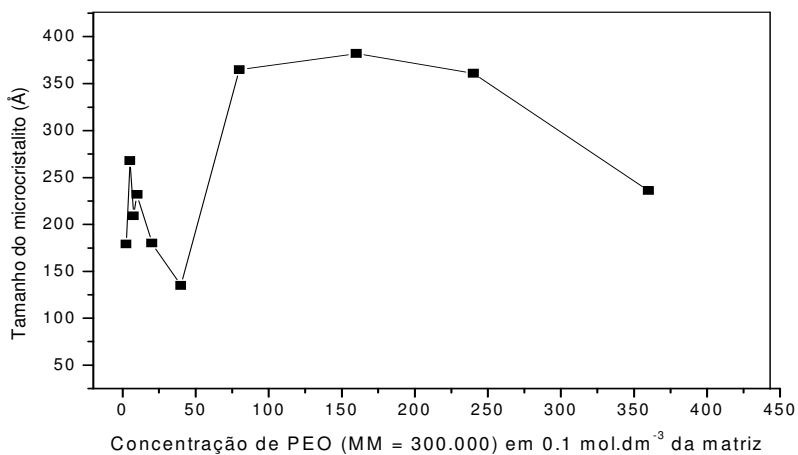
**Figura 5.5** – Difratograma de raios-X dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO utilizando 300.000 g.mol<sup>-1</sup> de PEO em massa molar média.





**Figura 5.6** - Variação da distância interplanar da matriz em função da concentração do polímero

Utilizando a fórmula de Scherrer para obtenção dos valores de tamanhos dos cristalitos, foi observado que o PEOV340 apresentou um menor tamanho de cristalitos, sendo de 135 Å e, conseqüentemente, apresentando uma cristalinidade menor (tabela 5.4 e figura 5.7). O compósito que proporcionou o maior tamanho dos cristalitos foi o PEOV3160 (com valor de 382 Å) e, portanto, uma maior cristalinidade.



**Figura 5.7** – Variação do tamanho dos cristalitos do compósito em função da concentração do polímero

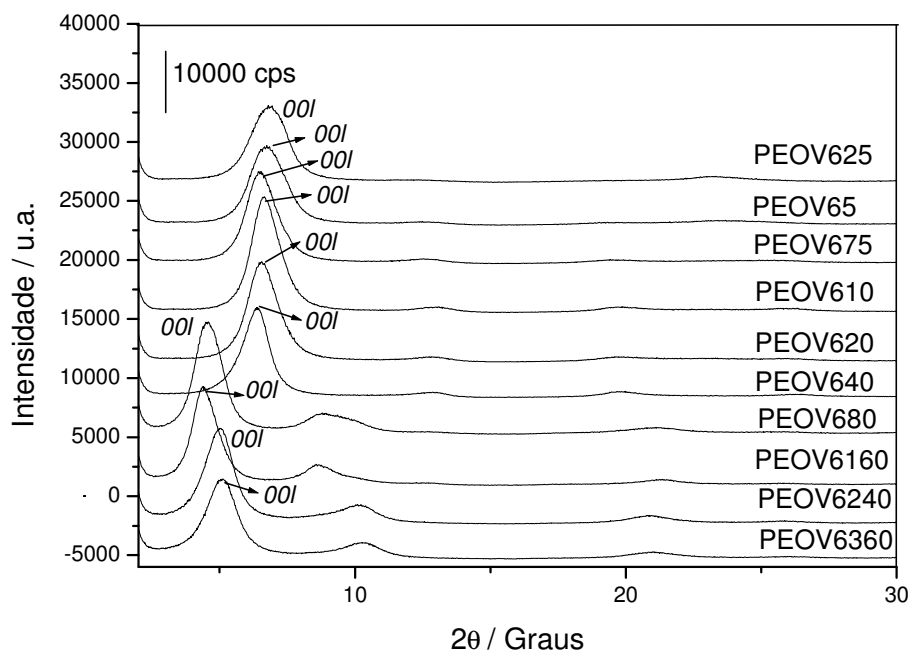
**Tabela 5.4** – Valores das distâncias interplanares,  $d$ , e tamanho dos cristalitos dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO (PEO, MM = 300.000 g.mol<sup>-1</sup>)

Compósito	$d_{001}$ (Å)	$\Delta d$ (Å)	Cristalitos (Å)
PEOV325	12,10	0,40	179
PEOV35	12,26	0,56	268
PEOV375	12,42	0,72	209
PEOV310	12,64	0,94	232
PEOV320	13,30	1,60	180
PEOV340	16,34	4,64	135
PEOV380	16,97	5,67	365
PEOV3160	17,54	5,84	382
PEOV3240	17,79	6,09	361
PEOV3360	17,83	6,13	236

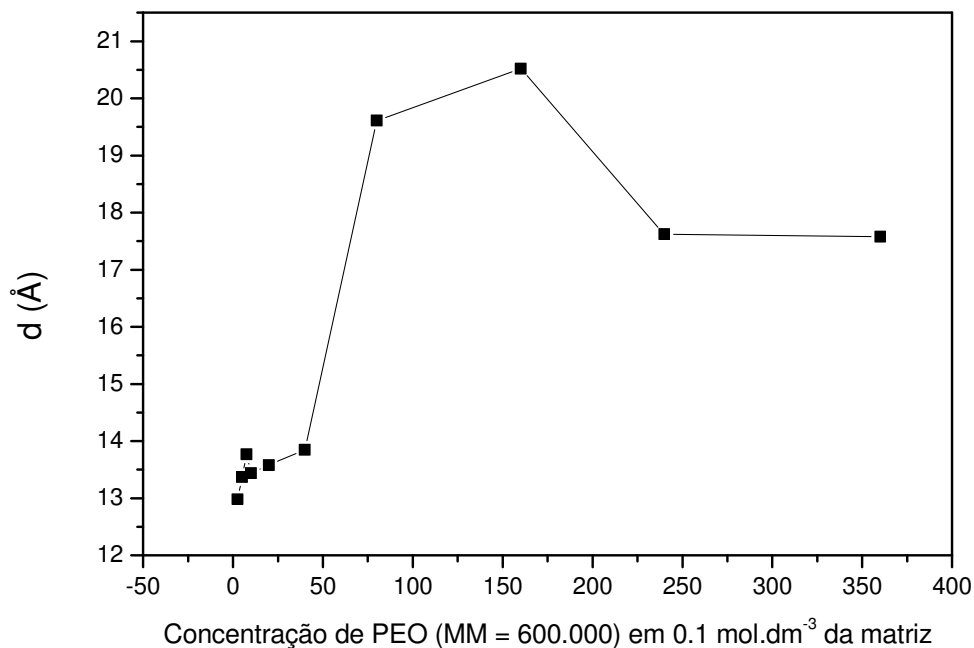
### *5.3.1.c. Difração de raios-X dos compósitos com PEO,*

$$MM = 600.000 \text{ g.mol}^{-1}$$

Os compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X usando PEO com massa molar média de MM = 600.000 g.mol<sup>-1</sup>. Os valores das distâncias interplanares para os compósitos estão descritos na tabela 5.5, e os dados de difração de raios-X estão mostrados na figura 5.8. Da mesma maneira que foi observado um aumento da distância interlamelar conforme o aumento da concentração do polímero para os compósitos citados anteriormente, também foi observado que os compósitos com a massa molar média de 600.000 g.mol<sup>-1</sup> apresentaram respostas similares (tabela 5.5 e figura 5.9).

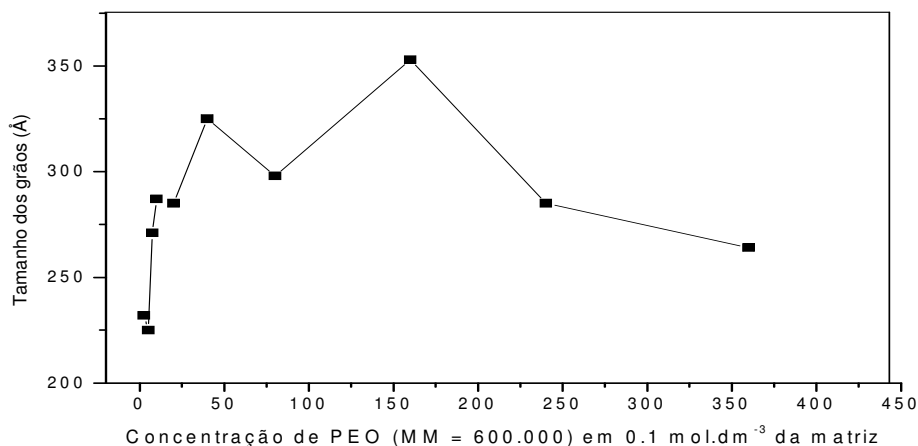


**Figura 5.8** – Difratoograma de raios-X dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO utilizando 600.000 g.mol<sup>-1</sup> de PEO em massa molar média.



**Figura 5.9** - Variação da distância interplanar da matriz em função da concentração do polímero

Com relação ao tamanho dos cristalitos nota-se que o compósito PEOV65 apresentou uma estrutura com cristalitos em torno de 225 Å e, 353 Å para o compósito PEOV6160. Esses valores indicam que a variação na cristalinidade desses compósitos não é tão significativa quando comparada com os demais compósitos em diferentes massas molares (figura 5.10).



**Figura 5.10** – Variação do tamanho dos cristalitos do compósito em função da concentração do polímero

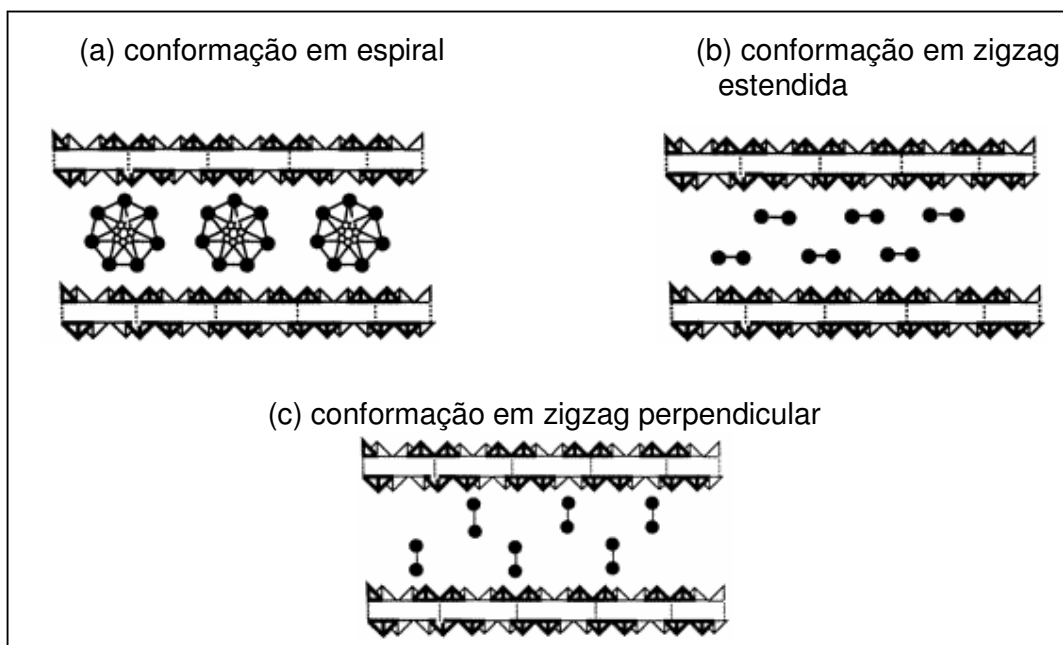
**Tabela 5.5** – Valores das distâncias interlamelares, d, e tamanho de cristalitos dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO (PEO, MM = 600.000 g.mol<sup>-1</sup>)

Compósito	d <sub>001</sub> (Å)	Δd (Å)	Cristalitos (Å)
PEOV625	12,98	1,28	232
PEOV65	13,37	1,67	225
PEOV675	13,77	2,07	271
PEOV610	13,44	1,74	287
PEOV620	13,58	1,88	285
PEOV640	13,85	2,15	325
PEOV680	19,61	7,91	298
PEOV6160	20,52	8,82	353
PEOV6240	17,62	5,92	285
PEOV6360	17,58	5,88	264

De maneira geral, a média dos valores relacionados aos tamanhos dos cristalitos obtidos demonstraram que os compósitos possuem uma cristalinidade menor quando comparados com a matriz ( $L = 316 \text{ \AA}$ ). Essa observação pode ser atribuída a um aumento na desordem da estrutura ao longo do material após a intercalação, a qual ocorre devido a uma reorganização/acomodação da matriz hospedeira com relação a matriz livre.

Para todos os compósitos contendo diferentes massas molares, foi observado que a intercalação com PEO não afeta a estrutura lamelar da matriz de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como foi confirmado nos resultados difração de raios-X. Para a expansão nas distâncias interplanares da matriz, em função da quantidade inserida de PEO, não foi observada uma linearidade, mas as figuras 5.2, 5.5 e 5.8 mostraram que a variação dos valores interplanares, após a intercalação com PEO, pode ser uma evidência da ocorrência da troca das moléculas de água interlamelar mais fracamente ligadas com a espécie polimérica. Um outro fato que pode estar ocorrendo e, por sua vez, influenciando nos resultados de intercalação, pode ser em decorrência de que o PEO esteja se inserindo entre as lamelas da matriz, com uma mudança conformacional de uma extensão de zigzag planar para zigzag perpendicular, ou mesmo em espiral (figura 5.11). Esta possibilidade é discutida por Liu *et al.* [1] onde estabeleceram que diferentes expansões interplanares podem estar associadas com a auto-organização do compósito após a intercalação. Esses autores sugeriram que uma expansão em torno de  $4,0 \text{ \AA}$  é muito pequena para uma estrutura em forma de espiral, sendo, este valor, mais consistente com a conformação zigzag planar. No entanto, uma expansão de  $8,0 \text{ \AA}$  ou maior, pode estar relacionada com a presença de duas camadas do polímero com a conformação em zigzag

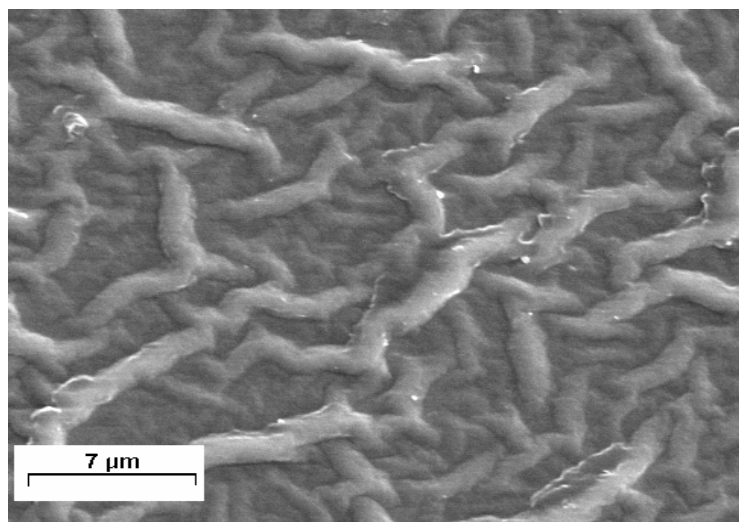
planar ou uma camada em espiral. Como por exemplo, para o compósito PEOV625, a expansão é de apenas 1,28 Å, a qual é muito pequena para uma estrutura com o polímero na forma espiral, e mais consistente com a conformação em zigzag planar. No entanto, para o compósito PEOV6160, a expansão é de 8,82 Å, sendo mais compatível com a formação de duas camadas de cadeia polimérica na conformação zigzag planar ou uma camada do polímero em forma de espiral.



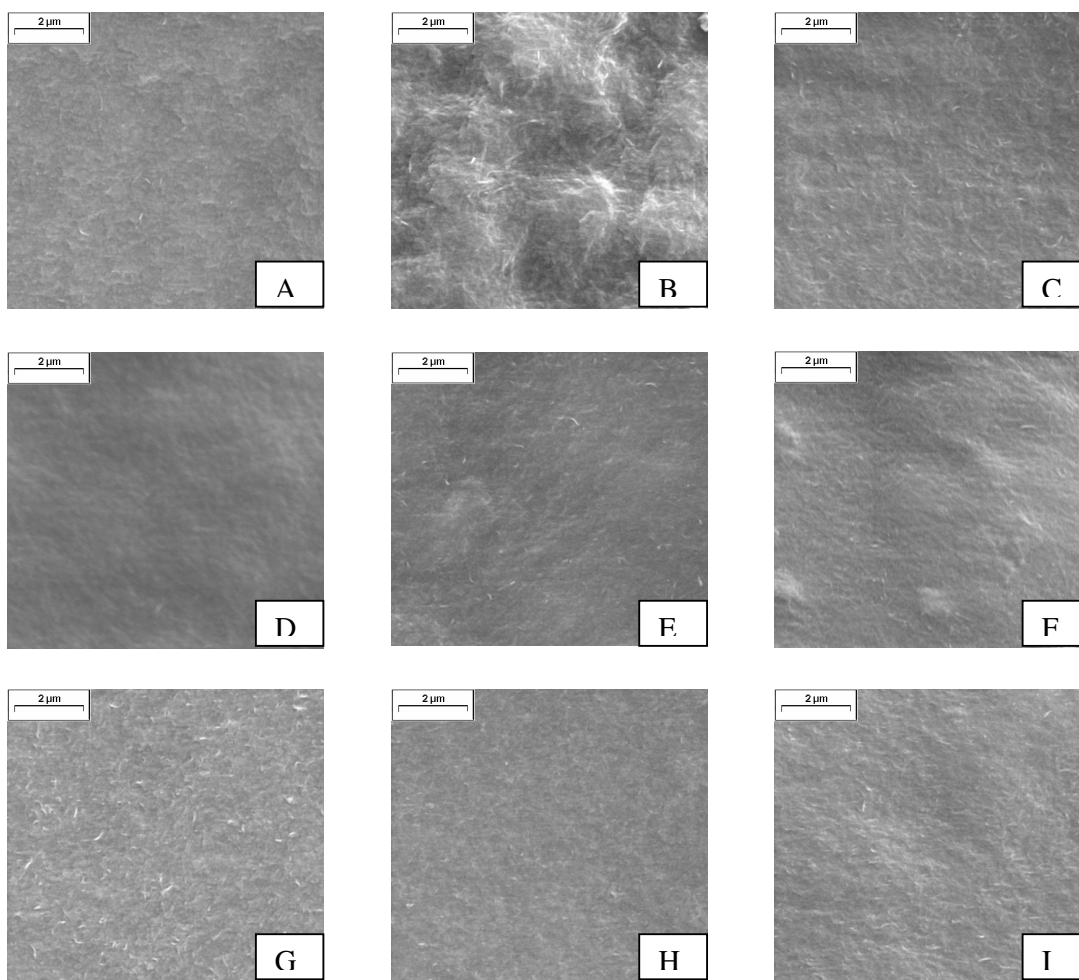
**Figura 5.11** – Representação esquemática da conformação de PEO entre as camadas da matriz: (a) conformação em espiral; (b) conformação em zigzag estendida; (c) conformação em zigzag perpendicular [1].

#### 5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A seguir serão apresentadas as imagens da matriz e dos compósitos  $V_2O_5/PEO$  em função da concentração e massa molar média da espécie polimérica (figuras 5.12 e 5.13, respectivamente). Podemos notar na imagem da matriz de  $V_2O_5$ , figura 5.12, uma superfície irregular, não homogênea, com presença de fibras interconectadas. Em contrapartida, nas imagens de  $V_2O_5/PEO$  observa-se claramente que, após a intercalação, a superfície se torna mais homogênea quando comparada com a matriz, mesmo com a variação das concentrações e massa molar média do PEO. Essa morfologia mostra que o PEO pode influenciar na estrutura final do compósito como também é observado nos resultados de DRX (item 5.3.1).



**Figura 5.12** - Micrografia da matriz  $V_2O_5$



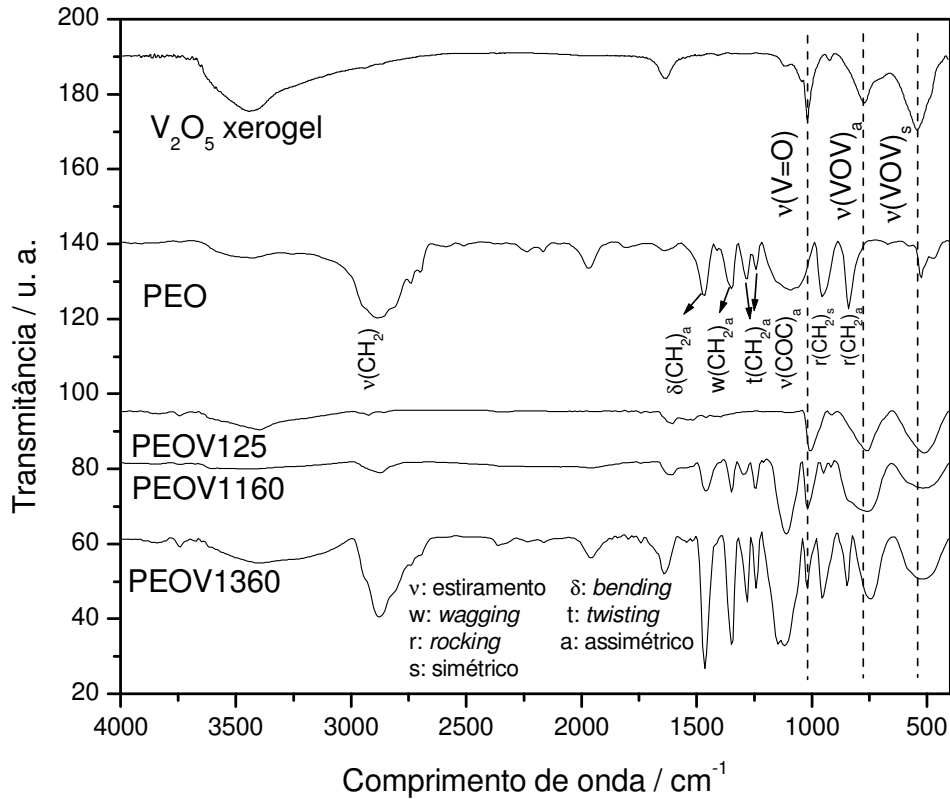
**Figura 5.13** - Micrografias dos compósitos: (A) PEOV125; (B) PEOV1160; (C) PEOV1360; (D) PEOV325; (E) PEOV3160; (F) PEOV3360; (G) PEOV625; (H) PEOV6160; (I) PEOV6360. (10.000 x)

### *5.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)*

Neste item serão mostrados e discutidos os espectros na região de infravermelho da matriz, do PEO com massa molar média de 100.000 g.mol<sup>-1</sup> e dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PEO obtidos em diferentes concentrações da espécie polimérica em questão. Os espectros dos demais compósitos não serão



apresentados devido as suas similaridades com os que estão mostrados na figura 5.14.



**Figura 5.14** – Espectro na região do infravermelho da matriz, do PEO e dos compósitos de  $V_2O_5/PEO$  (em  $MM=100.000\text{ g.mol}^{-1}$  de PEO)

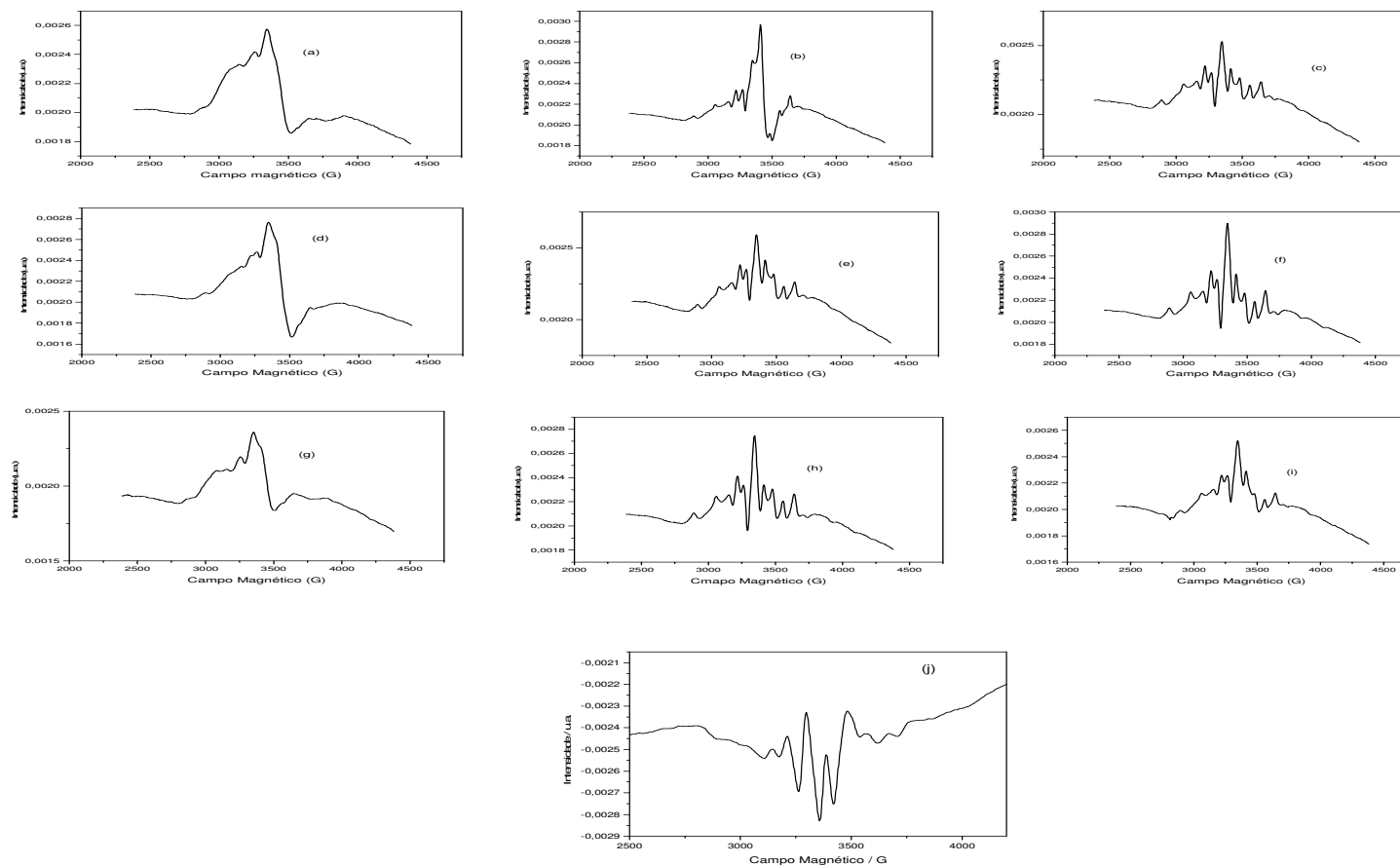
Na figura 5.14 podemos observar bandas da matriz de pentóxido de vanádio em  $1020\text{ cm}^{-1}$  referentes a ligação do grupo vanadila  $\nu(V=O)$ , e as bandas em  $763\text{ cm}^{-1}$  e  $536\text{ cm}^{-1}$  que estão relacionadas aos modos vibracionais  $\nu(V-O-V)_a$  e  $\delta(V-O-V)_s$  associados com as ligações vanádio-oxigênio no plano. O espectro de infravermelho do PEO é caracterizado pela presença de duas bandas relacionadas aos modos flexão no plano (*rocking*) do  $CH_2$  em  $843$  e  $957\text{ cm}^{-1}$ . Ainda, o espectro mostrou bandas largas nas regiões entre  $1050$  a  $1220\text{ cm}^{-1}$ .

cm<sup>-1</sup> relacionadas aos modos vibracionais do grupo C-O-C [2]. Na região entre 1200 e 1500 cm<sup>-1</sup> existem quatro bandas relacionadas aos modos vibracionais do CH<sub>2</sub>: as bandas em 1241 e 1283 cm<sup>-1</sup> são atribuídas a deformação fora do plano (*twisting*), enquanto em 1347 e 1467 cm<sup>-1</sup> são referentes à flexão fora do plano (*wagging*) e deformação no plano (*bending*), respectivamente [1, 3, 4, 5]. Além disso, uma intensa absorção na região em 2750 cm<sup>-1</sup> também é observada devido ao modo vibracional CH<sub>2</sub>. Para os espectros dos materiais híbridos foi observado que os modos vibracionais presentes não apresentaram uma variação significativa desses modos quando comparados com o espectro de infravermelho do PEO. Em contrapartida, comparado com o espectro da matriz, foi observado que a banda presente no espectro do compósito, relacionada ao modo vibracional  $\nu(V=O)$ , apresentou uma variação no número de ondas de 1020 para 1025 cm<sup>-1</sup> (PEOV1160 e PEOV1360) e para 1000 cm<sup>-1</sup> (para PEOV125). E, valores menores de comprimento de onda foram observados, após a intercalação, nas regiões relacionadas aos modos vibracionais V-O-V: 763 para 740 cm<sup>-1</sup> e 536 para 510 cm<sup>-1</sup>. Além disso, essas bandas que apresentaram valores de comprimentos de onda deslocados, também se tornaram mais largas após a reação de intercalação. Dessa forma, o resultado dessas variações nos valores de comprimento de onda nas bandas dos compósitos é uma indicação de que, de certa forma, a espécie polimérica está interagindo, através de ligações fracas, com a matriz, indicando uma evidência de que a reação de intercalação ocorreu. Essas mudanças espectrais observadas podem estar também relacionadas a uma distorção na geometria de coordenação do centro metálico, provavelmente originado a partir de interações com o polímero.

## 5.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel e dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO são apresentados na figura 5.15. Para o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel, o espectro exibe linhas devido ao acoplamento de um elétron não emparelhado 3d com o spin nuclear localizado em torno do vanádio, resultando numa estrutura hiperfina num campo cristalino axial distorcido (figura 5.15 (j)) [6, 7]. N. Gharbi e *et al.* [8] também observaram resultados similares e assumem que este resultado está relacionado com o movimento da espécie em estudo. Com os mesmos resultados obtidos da figura 5.15 (j), J. Livage [9] verificou que os íons V<sup>IV</sup> estão localizados na superfície do óxido e que estes íons estão circundados por seis íons de oxigênio além de estarem solvatados pelas moléculas de água.

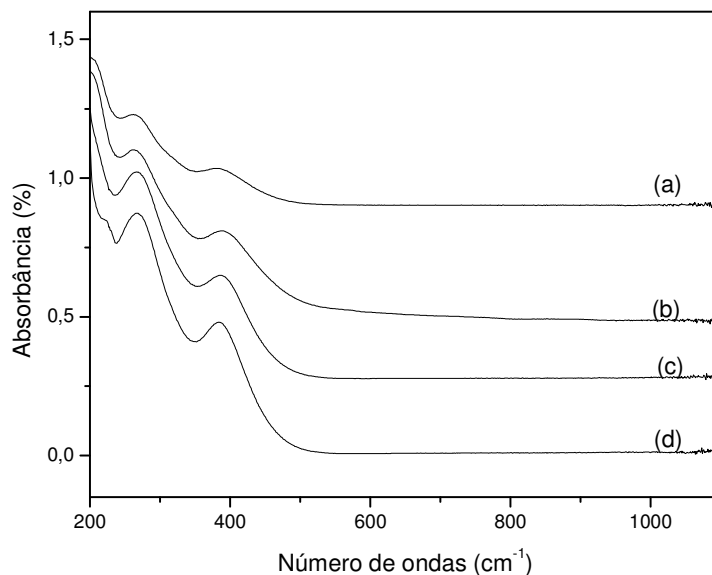
Para os espectros dos compósitos (figura 5.15 (a-i)), devido ao aumento das linhas hiperfinas, é possível notar que ocorre uma possível reação redox de V<sup>V</sup> para V<sup>IV</sup> de acordo com o aumento da concentração da espécie polimérica. Conforme a concentração da espécie polimérica aumenta ocorre o aumento da concentração de V<sup>IV</sup> e o resultado dos gráficos das figuras 5.15 (c), 5.15 (f) e 5.15 (i) se aproximam do perfil mostrado na figura 5.15 (j). Além disso, o aumento na concentração do polímero também pode estar influenciando na interação entre os grupos vanadila das lamelas, já que à inserção do polímero resulta em um aumento da distância interplanar, que é observado nos dados de difração de raios-X (item 5.3.1). Também foi observado que o tamanho da cadeia polimérica não influencia na reação redox, pois os perfis dos espectros com o material na mesma concentração polimérica apresentam similaridade.



**Figura 5.15** – Espectros dos compósitos de  $V_2O_5/PEO$  em  $2,5 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (a),  $160 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (b),  $360 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (c) em  $100.000 \text{g.mol}^{-1}$  de PEO,  $2,5 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (d),  $160 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (e),  $360 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (f) em  $300.000 \text{g.mol}^{-1}$  de PEO;  $2,5 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (g),  $160 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (h),  $360 \times 10 \text{ mol.dm}^{-3}$  (i) em  $600.000 \text{g.mol}^{-1}$  de PEO e do  $V_2O_5$  xerogel (j) obtidos por RPE.

### 5.7. Espectro Eletrônico de Ultravioleta-visível (UV-vis)

O espectro eletrônico de UV-vis do pentóxido de vanádio xerogel e dos compósitos obtidos através da reação de intercalação estão apresentados na figura 5.16.



**Figura 5.16** - Espectros eletrônicos do xerogel de pentóxido de vanádio (a) e dos compósitos de  $V_2O_5/PEO$  com  $160 \times 10^3$   $mol \cdot dm^{-3}$  em  $100.000$   $g \cdot mol^{-1}$  (b),  $300.000$   $g \cdot mol^{-1}$  (c),  $600.000$   $g \cdot mol^{-1}$  (d) de PEO

Os espectros eletrônicos do compósito  $V_2O_5/PEO$  apresentam duas bandas intensas de absorção na região de ultravioleta em 268 e 389  $nm$ . Há algumas discussões sobre as transições observadas em torno de 380  $nm$  relacionadas ao  $V_2O_5$  xerogel. Ballhausen e Gray [10] sugerem que o aparecimento desta banda é devido à transição  $d-d$  e, em contrapartida, Selbin [11] e Ywamoto *et al.* [12] sugerem que estas transições são correspondentes à transferência de carga (TC) entre o oxigênio e o átomo de vanádio central em

seu estado reduzido, que é geralmente observada na região do UV-vis. Contudo, as bandas de absorção em 389 e 268 nm observadas na figura 5.13 podem ser associadas as transições  $b_1(\pi) \rightarrow b_2(xy)$  e  $a_2(\pi) \rightarrow b_2(xy)$ , envolvendo os íons vanádio e quatro átomos de oxigênio na região equatorial, respectivamente [9, 13, 14]. No entanto, as transições d-d do grupo vanadila na região entre 600-800 nm não foram verificadas, possivelmente porque as intensidades das transições dependem da quantidade de íons V<sup>IV</sup>.

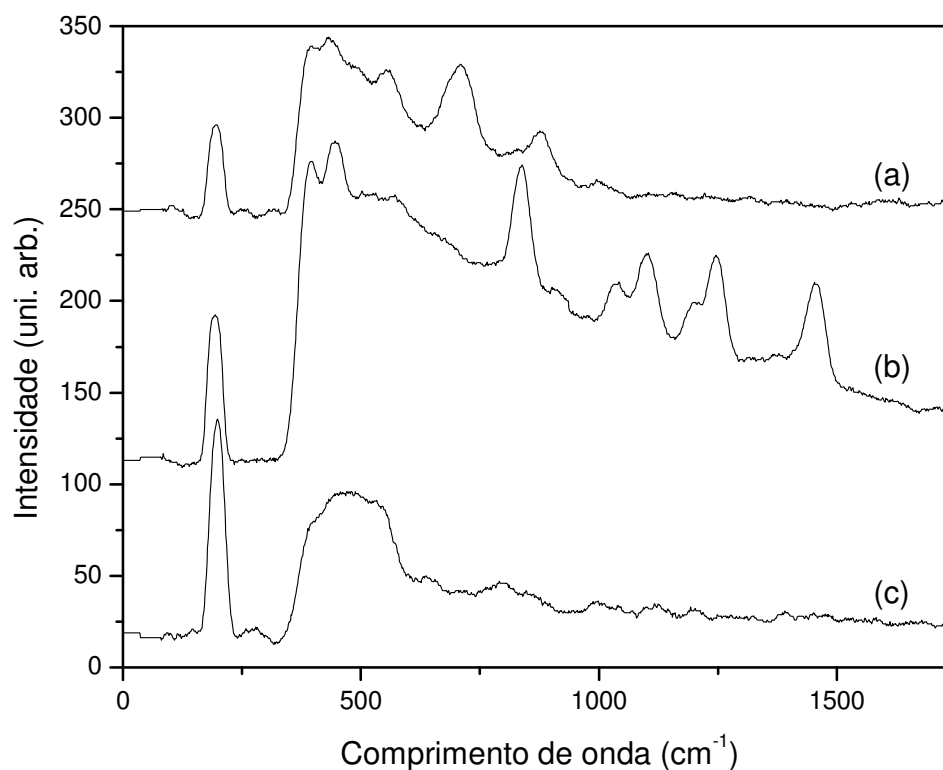
A presença da espécie polimérica não afeta as bandas de absorção do compósito, já que as bandas observadas nos compósitos apresentaram valores na região de transição de transferência de carga da matriz, evidenciando uma interação fraca entre a estrutura do hospedeiro e a espécie polimérica. Portanto, é observado que a estrutura da matriz foi preservada, além de não causar efeito em sua propriedade eletrônica após a reação de intercalação [15]. Os espectros dos demais compósitos com diferentes concentrações e peso molecular do polímero apresentaram características similares a essas citadas.

### ***5.8. Espectroscopia Raman***

Segundo B. M. Reddy e *et al.*, [16] a espectroscopia Raman é uma técnica utilizada na elucidação de estruturas de óxidos de metais de transição como o pentóxido de vanádio, bem como detecção de vibrações características de grupos funcionais específicos das superfícies de óxidos metálicos.

A figura 5.17 mostra o espectro de Raman do pentóxido de vanádio xerogel (figura 5.17 (a)), do polímero óxido de polietileno (figura 5.17 (b)) e do compósito (figura 5.17 (c)). Na figura 5.17 (a) observa-se uma banda em 197 cm<sup>-1</sup>, característica da matriz de pentóxido de vanádio xerogel. E.

Cazzanelli, *et al.* [17] descrevem que essas vibrações têm sido relacionadas à deformação entre as diferentes unidades moleculares no plano *a-b*, ao qual corresponde o plano perpendicular ao plano *c* correspondente às duplas ligações de VO. Na estrutura da matriz, a direção do plano *c* corresponde ao espaçamento interplanar (11,7 Å) que está parcialmente preenchido com água e está cercada por átomos de oxigênio unidos por ligações duplas ao vanádio. Devido à presença das interações das ligações de hidrogênio das moléculas de água, o número de onda das vibrações relacionado aos oxigênios fora do plano é reduzido, ocorrendo em torno da região entre 900 a 950 cm<sup>-1</sup>, o que pode ser confirmado fazendo uma breve comparação com a literatura [18].



**Figura 5.17** – Espectro de Raman do (a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel, (b) do PEO e (c) do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO.

Com a inserção da espécie polimérica na matriz (figura 5.17 (c)), foi observado que houve um aumento de intensidade na banda em 197 cm<sup>-1</sup>. Esse aumento pode ser devido à presença dos átomos de hidrogênio do PEO que estão unidos com os átomos de oxigênio do V-O da matriz, causando esse aumento na intensidade. No espectro do compósito também foi observada uma banda larga na região de 320 a 615 cm<sup>-1</sup> que pode ser devido a sobreposição das bandas da matriz com as do polímero. Contudo, outro motivo pelo qual pode ser considerado o deslocamento da banda do compósito pode ser devido a uma maior desordem na estrutura lamelar da matriz após a intercalação.

### *5.9. Voltametria Cíclica*

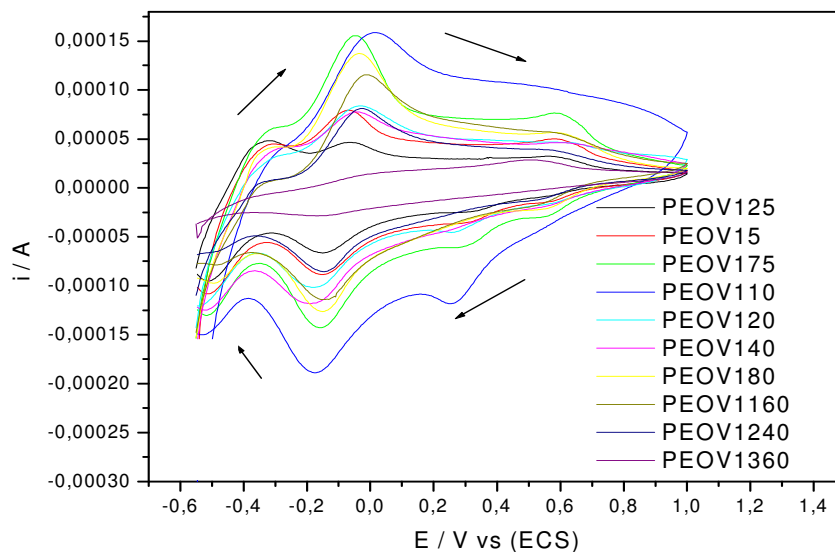
Muitos estudos, utilizando pentóxido de vanádio estão voltados desenvolvimento de geradores eletroquímicos, como baterias recarregáveis com alta densidade de energia. O objetivo da síntese e caracterização de compósitos contendo como matriz o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é obter cátodos com uma grande capacidade de operação (número de ciclos), melhor reversibilidade e maior densidade de carga.

O estudo de voltametria cíclica foi realizado para os compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO em diferentes concentrações e massa molar média do polímero em questão. Como complemento a esses estudos foi realizada uma análise comparativa entre os resultados para cada material obtido visando identificar o compósito com melhor resposta eletroquímica.

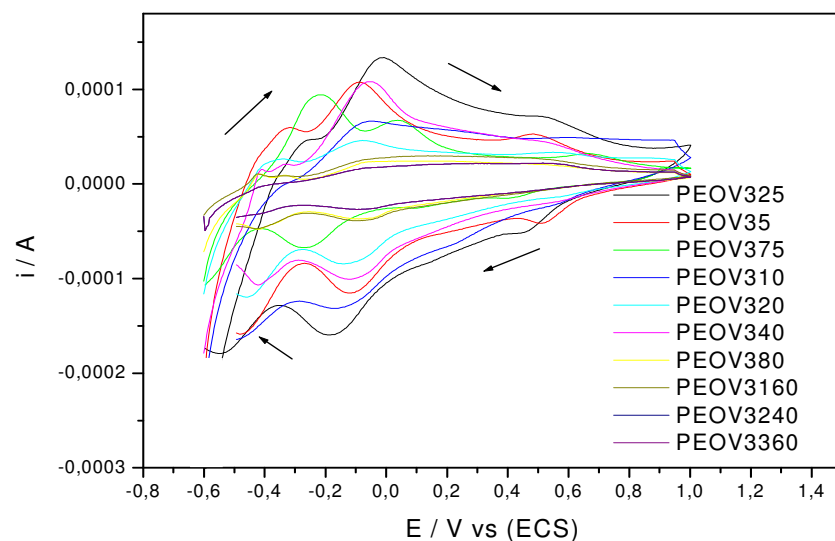
Os voltamogramas cíclicos dos compósitos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEO em diferentes concentrações e tamanho de cadeia do polímero estão mostrados nas figuras



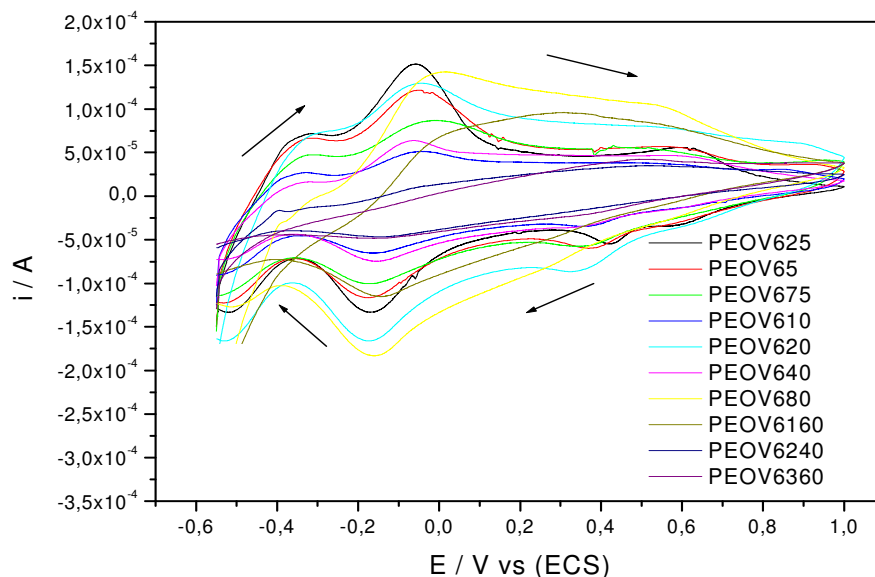
5.18, 5.19, 7.20.



**Figura 5.18** – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de  $V_2O_5/PEO$  ( $MM = 100.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ( $v = 20\text{mV.s}^{-1}$ , em meio de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ )



**Figura 5.19** – Voltamogramas cíclicos dos compósitos  $V_2O_5/PEO$  ( $MM = 300.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ( $v = 20\text{mV.s}^{-1}$ , em meio de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ )

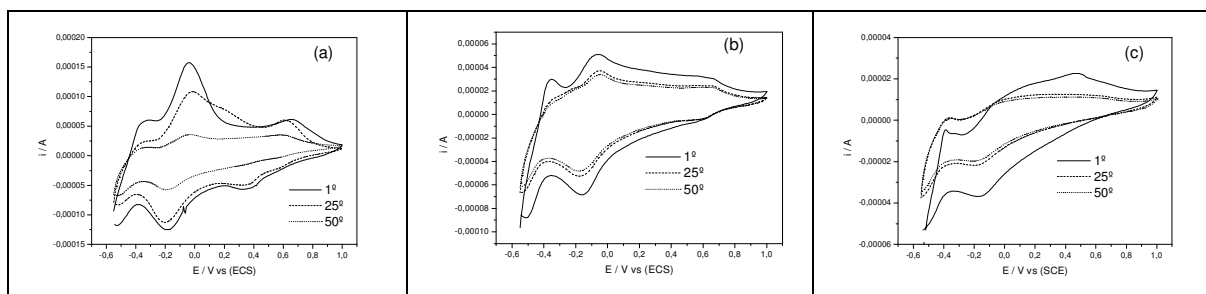


**Figura 5.20** – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de  $V_2O_5/PEO$  ( $MM = 600.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ( $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ , em meio de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ )

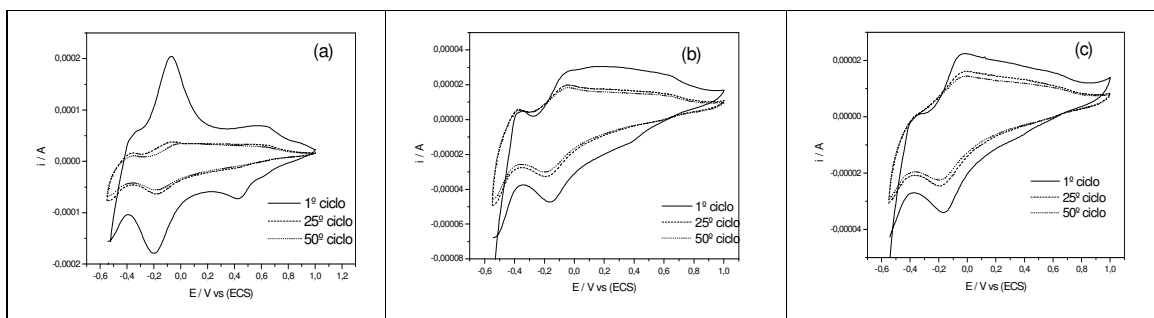
É possível notar que os voltamogramas cíclicos da matriz de  $V_2O_5.nH_2O$  e dos compósitos de  $V_2O_5/PEO$  são muito similares, exibindo picos reversíveis num potencial de varredura de  $-0,55 \text{ V}$  a  $1,00 \text{ V}$  vs. (ECS), em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4$ . Foi observado nos voltamogramas cíclicos que há a presença de picos catódicos e anódicos relacionados ao processo redox do par  $V^V/V^{IV}$ . Esses picos podem estar relacionados ao processo de inserção/desinserção dos íons lítio ( $x\bar{e} + xLi^+ + V_2O_5.nH_2O \rightleftharpoons Li_xV_2O_5.nH_2O$ ) [18].

Nos voltamogramas cíclicos para os compósitos que foram preparados com PEO na concentração de  $360 \times 10^{-4} \text{ mols.dm}^{-3}$  foi observado apenas um pico catódico e um anódico no processo de inserção/desinserção de  $Li^+$ , mesmo em diferentes massas molares, ao contrário dos demais compósitos. Esse efeito pode ser interpretado como a presença de um empacotamento muito

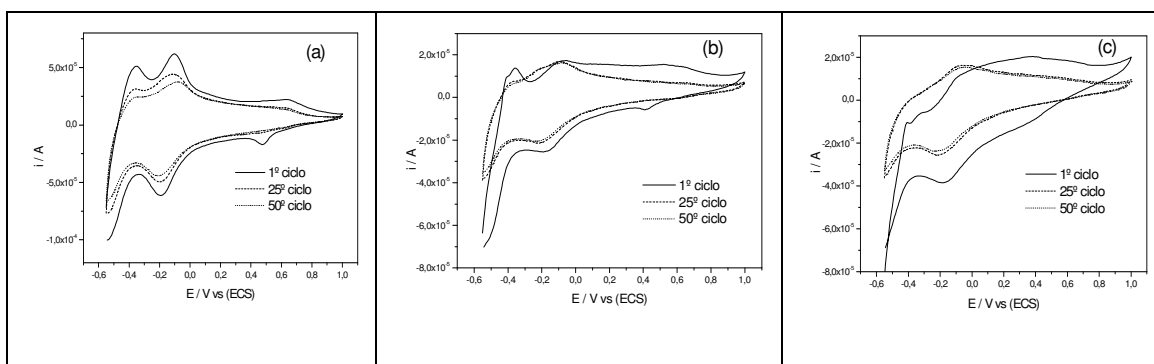
grande entre as lamelas da matriz, devido à alta concentração do polímero diminuindo, assim, a difusão dos íons lítio, isto é, a diminuição pode estar relacionada com um impedimento estérico proporcionando que os íons lítio não alcance as áreas mais internas do compósito. Como confirmado pelos difratogramas (aumento interplanar), a inserção do PEO na matriz ocorreu e, dessa forma, a espécie polimérica intercalada pode provocar um efeito estérico que dificulta o caminho pelo qual deveria ocorrer a difusão dos íons lítios. Conseqüentemente, uma maior concentração do polímero pode acarretar numa maior dificuldade dos íons lítio acessar os sítios ativos internos gerando um valor de carga mais baixa quando comparado com os compósitos com menor concentração de PEO. Como resultado, a estabilidade dos ciclos é aumentada, e a reversibilidade de inserção/desinserção dos íons  $Li^+$  nas camadas do  $V_2O_5$  é, por conseqüência, aumentada (Figura 5.21, 5.22, 5.23). Portanto, a presença da fase orgânica proporciona um processo de estabilidade eletroquímica em comparação com a matriz de pentóxido de vanádio. E, provavelmente, o composto de intercalação é menos susceptível à tensão mecânica durante a inserção/desinserção dos íons lítio entre a estrutura lamelar.



**Figura 5.21** – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de (a) PEOV125, (b) PEOV1160 e (c) PEOV1360

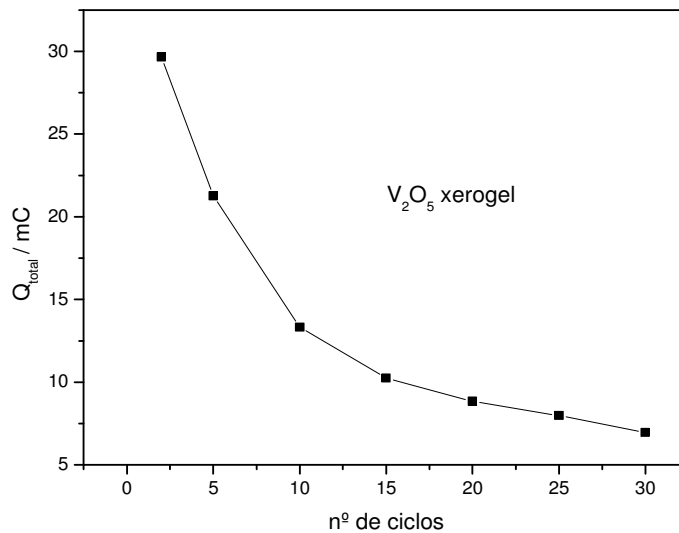


**Figura 5.22** – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de (a) PEOV325, (b) PEOV3160 e (c) PEOV3360 ( $\nu = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , em meio de  $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ )

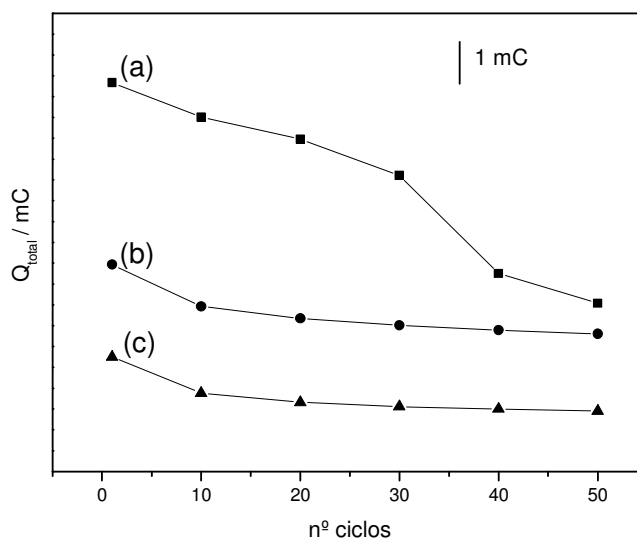


**Figura 5.23** – Voltamogramas cíclicos dos compósitos de (a) PEOV625, (b) PEOV6160 e (c) PEOV6360 ( $\nu = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , em meio de  $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ )

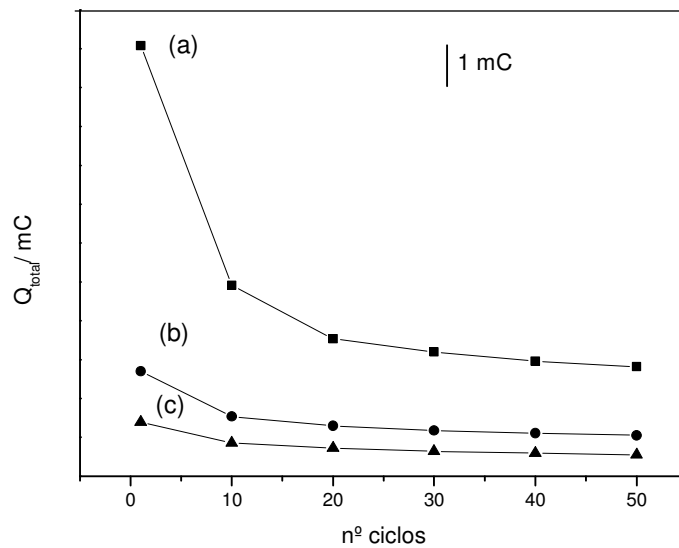
As figuras 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27 mostram a variação de carga em função do número de ciclos da matriz e dos compósitos. Foi observada, nessas figuras, uma diminuição de carga durante o processo de ciclagem. Mas quando comparamos as figuras dos compósitos (figuras 5.25, 5.26 e 5.27) com a figura da matriz (figura 5.24) observa-se que os compósitos apresentam uma maior estabilidade eletroquímica após vários ciclos, enquanto a matriz tem uma diminuição muito acentuada da carga.



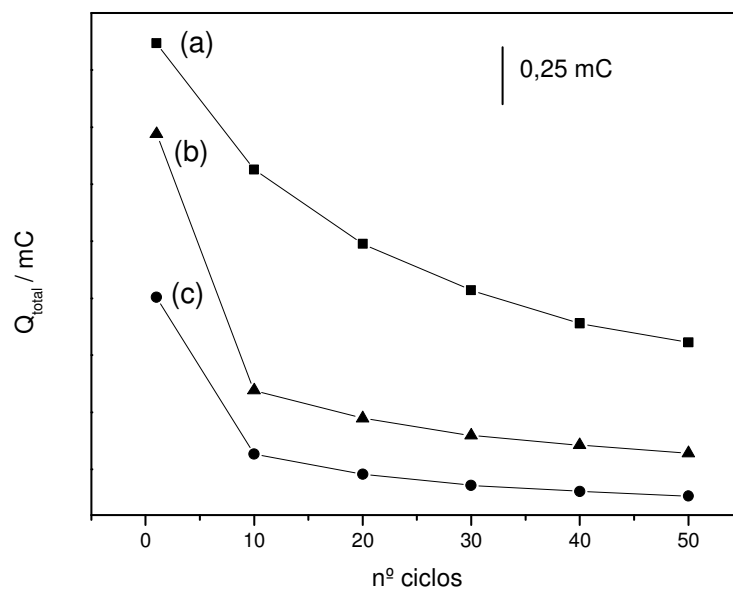
**Figura 5.24** - Variação da carga total em função do número de ciclos para  $V_2O_5$  xerogel



**Figura 5.25** – Variação da carga total em função do número de ciclos do (a) PEOV125, (b) PEOV1160 e (c) PEOV1360



**Figura 5.26** – Variação da carga total em função do número de ciclos  
(a) PEOV325, (b) PEOV3160 e (c) PEOV3360



**Figura 5.27** – Variação da carga total em função do número de ciclos  
(a) PEOV625, (b) PEOV6160 e (c) PEOV6360

## 5.10. Referências Bibliográficas

---

- 1 - Y.-J. Liu, J. L. Schindler, D. C. DeGroot, C. R. Kannewurf, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **8**, **1996**, 525.
- 2 - N. Arun, S. Vasudevan, *J. Chem. Phys.*, **119**, **2003**, 2840.
- 3 - C. M. Wu, T. W. Xu, W. H. Yang, *J. Solid State Chem.*, **177**, **2004**, 1660.
- 4 - W. H. T. Davison, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3270.
- 5 - B. L. Papke, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, **1981**, 493.
- 6 - F. Babonneau, P. Barboux, F. A. Josien, J. Livage, *J. Chim. Phys.*, **82**, **1985**, 761.
- 7 - J. Livage, *Coord. Chem. Rev.*, **178–180**, **1998**, 999.
- 8 - N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, L. Néjem, J. Lefebvre, *Inorg. Chem.*, **21**, **1982**, 2758.
- 9 - J. Livage, *Chem. Mater.*, **1991**, **3**, 578.
- 10 - C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, **1962**, 111.
- 11 - J. Selbin, *Chem. Rev.*, **65**, **1065**, 153.
- 12 - M. Iwamoto, H. Furukawa, K. Matsukami, T. Takenata, S. Kagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, **1983**, 3719.
- 13 - M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, G. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, **1996**, 486.
- 14 - G. Busca, G. Centi, L. Marchetti, F. Triro, *Langmuir*, **2**, **1986**, 568.
- 15 - G. N. Barbosa, C. A. Brunello, C. F.O. Graeff, H. P. Oliveira, *J. Solid State Chem.*, **177**, **2004**, 960.
- 16 - B. M. Reddy, P. Lakshmanan, A. Khan, *J. Phys. Chem. B*, **108**, **2004**, 16855.

17 - E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, W. H. Smyrl, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 208, **1996**, 89.

18 - J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. D. Lutner, E. W. Sheppard, *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthesis Methods*, Academic Press, New York, **1996**, pp. 1-19.



## Capítulo 6

# Estudo e Caracterização do MESO, MESO calcinado e dos compósitos de MESO/PEO, MESO/POMA e MESO/PEO/POMA

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos após a síntese do pentóxido de vanádio mesoporoso com o uso de técnicas que contribuem para a caracterização do material indicando como, por exemplo, seu perfil morfológico e resposta eletroquímica.

Ainda será apresentado um estudo de intercalação com uma mistura de polímeros na matriz mesoporosa de  $V_2O_5$ . Na intercalação de polímeros condutores como polipirrol, polianilina e seus derivados entre as camadas de óxidos metálicos como, o pentóxido de vanádio, a carga total nos estudos eletroquímico, apresenta valores maiores quando comparada com a mesma na matriz inorgânica. No entanto, a presença de polímeros como óxido de polietileno (condutor iônico) entre as camadas desses óxidos resulta numa melhora do transporte de íons  $Li^+$ . Observando esses fatos, a mistura de polímeros, um condutor eletrônico e o outro iônico promove a melhora do desempenho eletroquímico do eletrodo como, por exemplo, capacidade específica e estabilidade de ciclagem. Dessa maneira, será verificada a influência na resposta eletroquímica da mistura óxido de polietileno/*o*-metoxianilina intercalados na matriz porosa de  $V_2O_5$ .

## 6.1. Síntese de $V_2O_5$ mesoporoso, $V_2O_5$ mesoporoso/PEO, $V_2O_5$ mesoporoso /POMA e $V_2O_5$ mesoporoso /PEO/POMA

### 6.1.1 Síntese para $V_2O_5$ mesoporoso

Com base nos estudos de Z. S. Chao e E. Ruckenstein [1, 2], a síntese do  $V_2O_5$  mesoporoso, que chamaremos apenas de MESO, foi conduzida da seguinte maneira: foi dissolvido 1,0 g de óxido de vanádio em uma solução de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de NaOH através de agitação e aquecimento até a obtenção de uma solução transparente resultando na formação de vanadato de sódio. Em seguida, foram adicionados 50 mL de uma solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  contendo uma mistura dos tensoativos brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e hexadecilamina (HDA) (1:1 em razão molar) e  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  de cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ). Essa mistura foi agitada por 24 h, em seguida, deixada em repouso por uma semana e, então, filtrada e secada. Os tensoativos foram removidos da estrutura por aquecimento a temperatura de  $350^\circ \text{C}$  e o material final foi chamado de MESO calcinado.

A amostra foi caracterizada por EDX para avaliar os percentuais atômicos de V/Mg. Estes percentuais por EDX são mostrados na tabela 6.1.

**Tabela 6.1** – Relação percentual de átomos de vanádio e magnésio na amostra de MESO detectadas por EDX.

	% Mg	% V
<b>MESO Calcinado</b>	2,50	97.50

Para os estudos eletroquímicos, os materiais MESO e MESO calcinado (que estavam em forma de pó) foram misturados, separadamente, formando uma suspensão e, em seguida, gotejados na superfície do eletrodo.

### *6.1.2. Síntese para $V_2O_5$ mesoestruturado com material polimérico*

Após a remoção do tensoativo por calcinação, 0,40 g do material mesoporoso foram misturados com  $8,8 \times 10^{-3}$  mols de *o*-metoxiamilina e, separadamente, 0,25 g do MESO foram reagidos com  $160 \times 10^{-7}$  mols.dm<sup>-3</sup> de óxido de polietileno ( $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Ambos os materiais híbridos permaneceram em agitação por 48 h.

Posteriormente, 0,5 mL do compósito de MESO/PEO, em suspensão, foi diluído em 5 mL de água, em seguida, foi adicionado 0,1 mL de *o*-metoxianilina e mantido sob agitação por 48 h. O resultado foi uma suspensão de coloração verde.

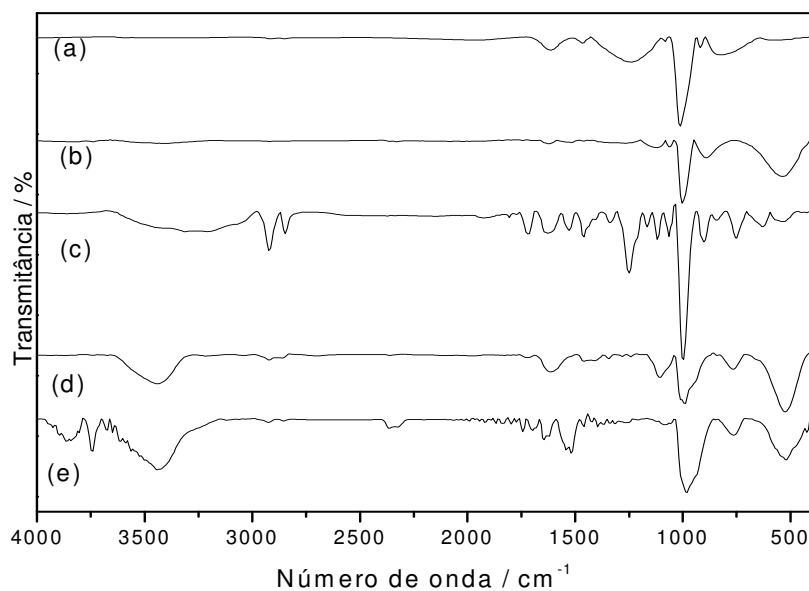
Para os estudos eletroquímicos, os materiais híbridos (que estavam em suspensão) foram gotejados na superfície do eletrodo, secos e obteve-se um filme de, aproximadamente, 0,3 mg.

A quantidade de material, bem como, a síntese utilizada para a realização da reação de intercalação tiveram como base o trabalho de Posudievsky *et al.* [3].

## 6.2. Estudo e Caracterização do MESO, MESO calcinado e dos compósitos de MESO/PEO, MESO/POMA e MESO/PEO/POMA

### 6.2.1. Espectroscopia na região do Infravermelho - Transformada de Fourier (IV-TF)

As amostras de MESO, MESO sem tensoativo, MESO/PEO, MESO/POMA e MESO/POMA/PEO foram caracterizadas pelo IV-TF (figura 6.1 (a-e)).



**Figura 6.1** – Espectro de IV-TF do MESO (a), do MESO sem tensoativo (b), MESO/POMA (c), MESO/PEO (d) e MESO/PEO/POMA (e)

Com base nesses espectros foi observado que há bandas em  $1010\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{V}=\text{O})$  e  $780\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{VOV})$ , características do estiramento vibracional dos grupos vanadila e  $530\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{VOV})$ , que são modos de vibração associados com as pontes V-O no plano e fora do plano características de que há a presença de óxido de vanádio. Na figura 6.1 (a) há uma banda em  $1240\text{ cm}^{-1}$  provavelmente devido a ligação  $\nu(\text{CN})$  presente nos surfactantes HDA e CTAB confirmando com os resultados encontrados na literatura [4, 5, 6]. Entretanto, na figura 6.1 (b) observou a ausência da banda em  $1613\text{ cm}^{-1}$  indicando que os tensoativos foram removidos pela calcinação [7]. A banda em  $917\text{ cm}^{-1}$  é motivo de controvérsia na literatura [8]. Em alguns artigos, os autores citam que essa banda é característica do ânion decavanadato  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  [9,10,11,12,13,14]. Luca *et al.* [15] argumentaram que sua amostra de óxido de vanádio mesoestruturado era proveniente do  $\text{V}_2\text{O}_5$  e não do sal de decavanadato como publicado por G. G. Janauer, *et al.* [16], que considerou que essa banda também corresponde a ligação  $\text{V}=\text{O}$ .

Como comentado no capítulo 1, a introdução do magnésio durante a síntese é devido ao fato de que este pode proporcionar uma maior estabilidade térmica após a calcinação. No espectro da figura 5.14 mostrada no capítulo 5 mostra os modos vibracionais característicos do xerogel de pentóxido de vanádio. Fazendo uma breve comparação com a figura 6.1 (a) e (b) observou-se que as bandas relacionadas aos modos vibracionais referentes as ligações de  $\text{V}=\text{O}$  estão deslocadas para uma região de maior energia (de  $1020$  para  $1010\text{ cm}^{-1}$ ). Esse resultado pode ser uma evidência de que o magnésio pode estar inserido no material resultando em um óxido misto. Balderas-Tapia *et al.* [17] identificaram uma banda em  $859\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada ao estiramento

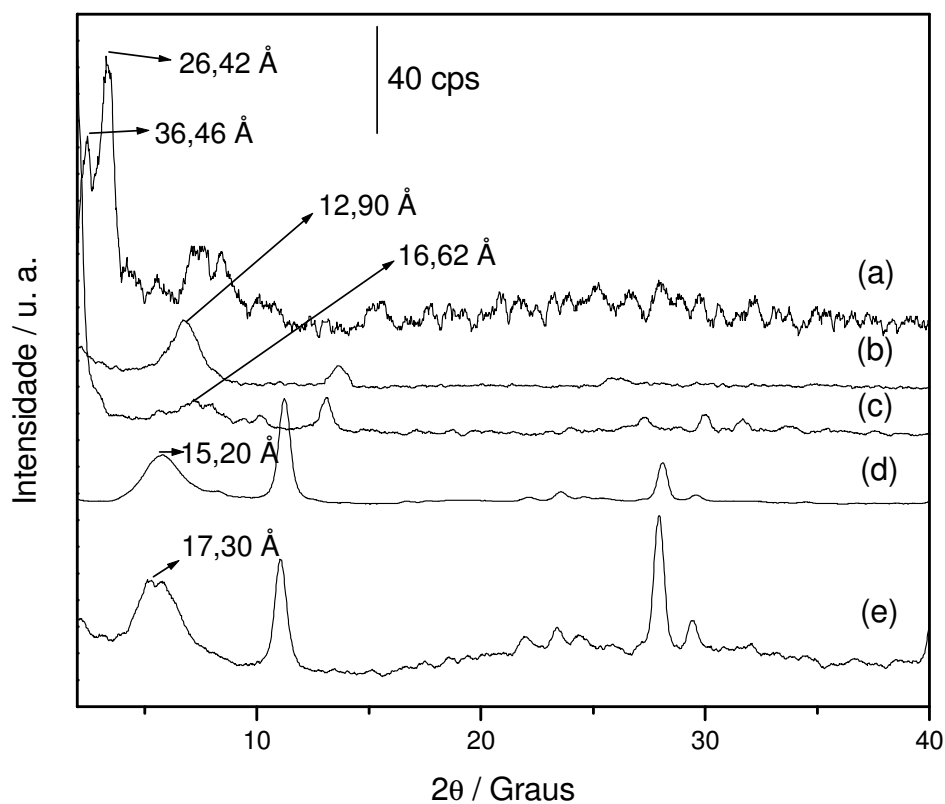
assimétrico do  $(VO_4)^{3-}$  e que a incorporação do magnésio inibe a formação de V=O. Observando a figura 6.1 (a) nota-se que há o aparecimento de uma banda larga em  $827\text{ cm}^{-1}$  que pode ser devido a sobreposição de bandas relacionadas aos estiramentos V-O-V, porém há indicação de que a ligação V=O está presente no material também. No caso do espectro mostrado na figura 6.1 (b) observa-se que a intensidade da banda em V=O diminui e um aumento para a banda relacionada ao estiramento V-O-V, sendo um indício de que pode estar ocorrendo a ligação V-O-Mg no material.

O espectro do composto MESO/POMA, (figura 6.1 (c)), mostra a presença de modos vibracionais característicos da espécie orgânica:  $1118\text{ cm}^{-1}$  para  $\delta(\text{CH})$ ,  $1167\text{ cm}^{-1}$  para  $\delta(\text{CH})$ ,  $1207$ ,  $1260\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{CN})$  e  $1456\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{CC})$  [18]. Além disso, o espectro de infravermelho do compósito MESO/PEO mostrado na figura 6.1 (d) apresentou bandas similares com relação àquelas atribuições mostradas na figura 5.14. Para o espectro do MESO/POMA/PEO (figura 6.1 (e)) observou-se a presença das bandas que foram atribuídas nas figura 6.1 (a-d). A intercalação com as duas espécies poliméricas proporcionaram variações nas bandas evidenciando uma interação entre polímeros/matriz e, conseqüentemente a inserção desses polímeros entre as camadas da matriz. No entanto, as vibrações em  $1260\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{CN})$  para POMA e em  $1109\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{COC})$  são pouco intensas indicando que pode haver a presença de espécies poliméricas entre as lamelas, porém, em pouca quantidade. Ainda, nas figuras 6.1 (c-e) nota-se uma banda larga na região entre  $3657$  a  $3010\text{ cm}^{-1}$  que, além da possibilidade de estar relacionada com os modos vibracionais de O-H da água, pode ser uma indicação que exista uma interação entre os componentes inorgânico e orgânico através de ligações de

hidrogênio do N-H e do C-H com O-V, que também ocorrem nessa mesma região [19].

### 6.2.2. Difração de Raios-X no pó

Neste item serão mostrados os resultados obtidos através dos difratogramas de raios-X dos materiais MESO, MESO calcinado, MESO/POMA, MESO/PEO e MESO/POMA/PEO que são apresentados na figura 6.2.



**Figura 6.2** - DRX no pó do (a) MESO, (b) MESO calcinado (c) MESO/POMA, (d) MESO/PEO e (e) MESO/PEO/POMA.

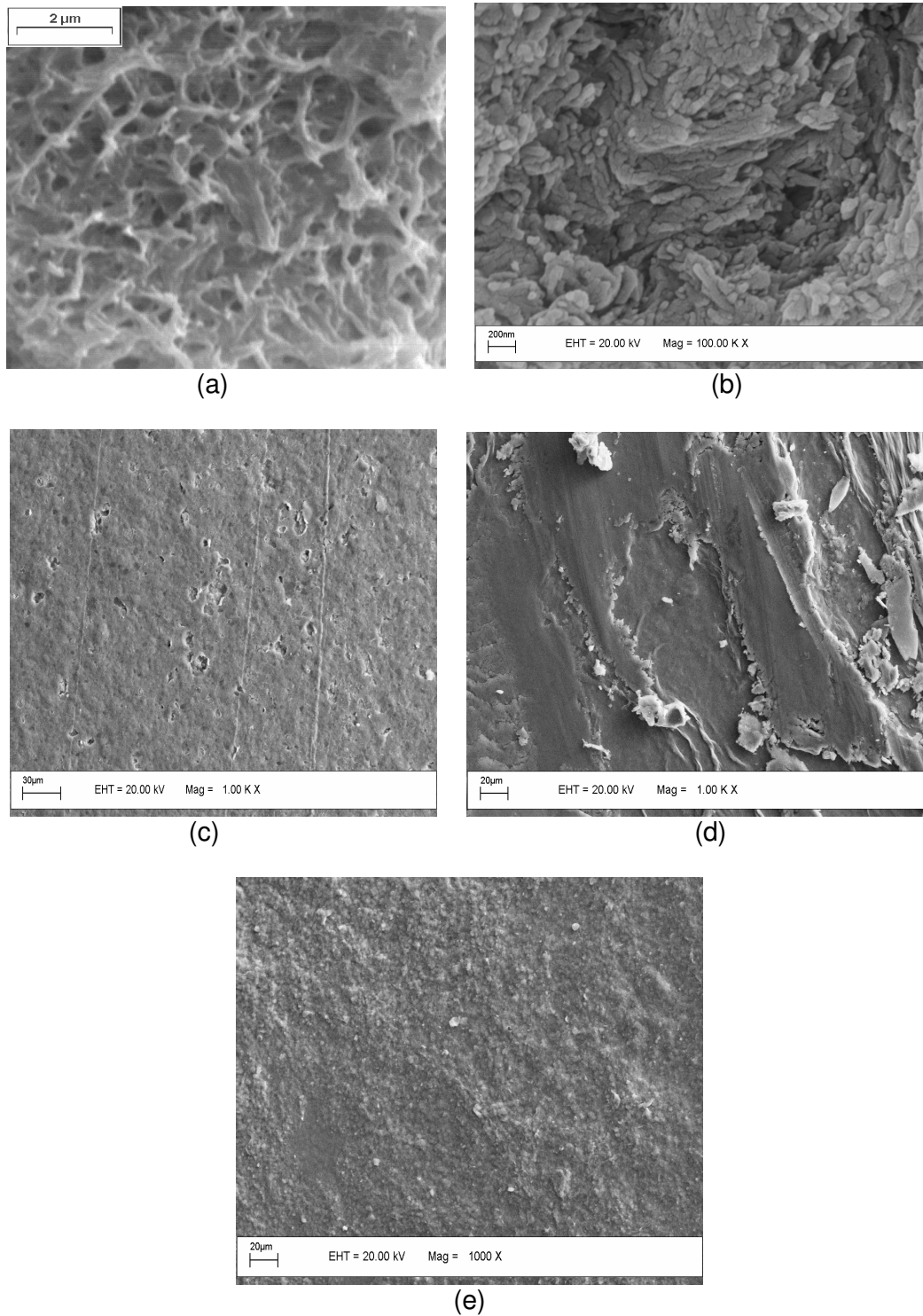
No difratograma da figura 6.2 (a), referente ao MESO, nota-se dois picos correspondentes aos espaçamentos 36,46 Å e 26,42 Å indicando que pode haver a presença de dois domínios no material devido a presença dos tensoativos entre as camadas do óxido. No difratograma de raios-X do MESO calcinado (figura 6.2(b)) foi observado um pico de maior intensidade em  $2\theta = 6,84^\circ$  correspondente ao espaçamento interplanar de 12,90 Å ( $d_{001}$ ), bem como picos com intensidade muito baixa ( $2\theta = 13,40^\circ$  e  $25,90^\circ$ ). Além disso, pôde-se observar que esses picos de difração são equidistantes, sendo essa, uma indicação da formação de uma estrutura lamelar confirmando com alguns estudos descritos na literatura [20, 21]. A figura 6.2 (c) mostra o difratograma do compósito MESO/POMA. Nesse difratograma observou-se um pico em  $2\theta = 5,31^\circ$  indicando que houve uma intercalação do polímero, POMA, nas lamelas da matriz com um espaçamento interplanar de 16,62 Å, ou seja, a presença do polímero proporcionou um aumento de 3,72 Å. O difratograma da figura 6.2 (d) é referente ao composto híbrido utilizando o polímero PEO. Através da análise deste difratograma, também foi observado um aumento no espaçamento interlamelar de 15,20 Å, que representa uma variação de 2,3 Å, sugerindo a intercalação da espécie polimérica no interior das lamelas da matriz. Por fim, as duas espécies poliméricas foram inseridas na matriz e o difratograma está mostrado na figura 6.2 (e). A inserção das duas espécies poliméricas entre as camadas da matriz proporcionou um espaçamento lamelar de 17,30 Å que corresponde a um aumento de 4,40 Å. Comparando as amostras é possível notar que ocorreu uma reação de intercalação em todos os casos. As presenças das duas espécies poliméricas juntas entre as camadas da matriz



resultou num maior espaçamento interplanar, quando comparado com os outros materiais híbridos utilizando apenas uma espécie polimérica.

### ***6.2.3. Microscopia eletrônica de varredura***

A morfologia da superfície dos materiais de MESO, MESO calcinado, MESO/POMA, MESO/PEO e MESO/POMA/PEO foi avaliada do uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura (figuras 6.3 (a-e)). As imagens obtidas por MEV apresentaram uma superfície porosa. Foi observado, também, que a micrografia da figura 6.3 (a) mostra que a superfície apresenta poros entre 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$ . No entanto, devido a essa porosidade, é possível que o composto exiba uma alta capacidade de inserção de íons, a qual é observada nos estudos de voltametria cíclica (item 6.2.5). Após o MESO ser submetido à calcinação para a remoção do tensoativo, foi observado que sua morfologia apresentou poros (ou reentrâncias) com diâmetros em torno de 10 nm, indicação de mesoporosidade. Porém, após a inserção da POMA (figura 6.3 (c)), foi observado que a superfície é praticamente lisa, com algumas poucas cavidades, entre 15 a 50  $\mu\text{m}^2$  (20 cavidades/ $\mu\text{m}^2$ ). Com a inserção do PEO, observa-se que toda a superfície se tornou lisa e ausente de poros, como é mostrada na figura 6.3 (d). E, por fim, para o compósito MESO/POMA/PEO, mostrado na figura 6.3 (e) a imagem mostrou uma superfície rugosa contendo agregados. Essas variações na morfologia é um indício de que houve a saída dos tensoativos durante a calcinação, bem como, da inserção dos materiais poliméricos como foi observado nos difratogramas e nos espectros de infravermelho.

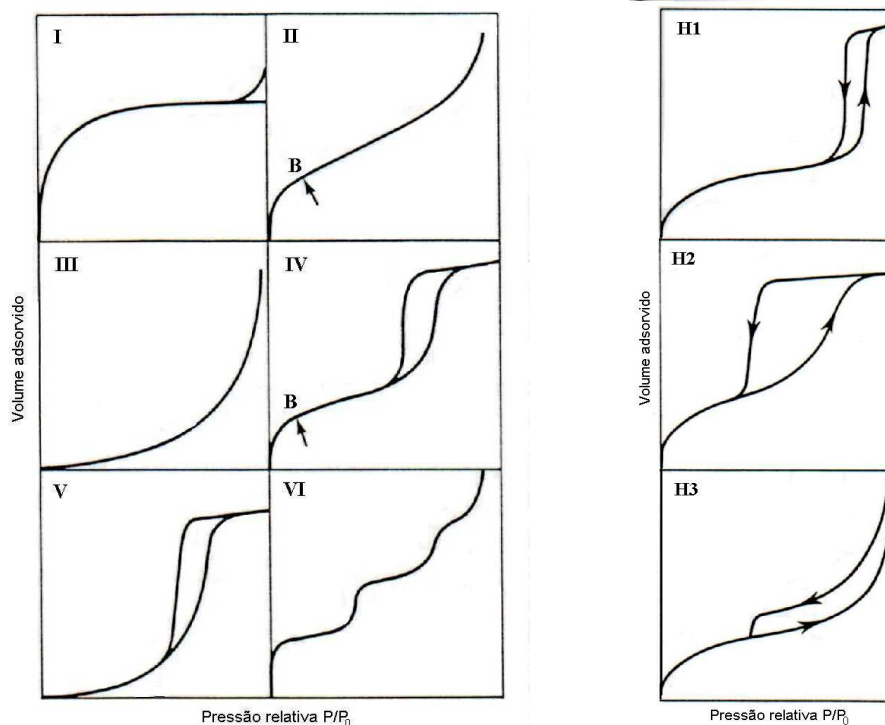


**Figura 6.3** - Microscopia eletrônica de varredura do (a) MESO, (b) MESO calcinado, (c) MESO/POMA, (d) MESO/PEO e (e) MESO/POMA/PEO

#### ***6.2.4. Caracterização por adsorção de nitrogênio***

A técnica de adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas tem sido normalmente utilizada apenas para a obtenção da área superficial específica (ASE), através da metodologia de cálculo denominada de BET (em referência a *S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller*) [22]. No entanto, uma análise e interpretação mais aprofundada das isotermas de adsorção e desorção permite a obtenção de diversas informações sobre a morfologia como, por exemplo, a presença de poros no material. Desta forma, esta técnica foi utilizada como um complemento para uma melhor caracterização das amostras de MESO, ou seja, esta vem confirmar se houve a formação de poros ao longo do material.

O primeiro passo na análise destes resultados é a comparação das isotermas obtidas com os cinco tipos de isotermas de adsorção classificados por *S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming e E. Teller* [23]. Esta classificação recebe o nome de BDDT, e as isotermas são denominadas por tipos I, II, III, IV e V; além de um tipo VI introduzido posteriormente. Uma ilustração destes diferentes tipos de isotermas é mostrada na figura 6.4.



**Figura 6.4** - Tipos de isotermas de fisorção (esquerda) e tipos de histereses (direita), segundo a classificação BDDT (*Brunauer, Deming, Deming e Teller*).

Outro passo na análise das curvas consiste na identificação da natureza dos processos de adsorção de nitrogênio nas amostras. Estes processos de adsorção consistem basicamente em três tipos: (i) adsorção monocamada-multicamada, (ii) condensação capilar e (iii) preenchimento de microporo.

O primeiro tipo, adsorção monocamada-multicamada, ocorre na medida em que uma monocamada de nitrogênio adsorvido recobre completamente toda a superfície do material; sendo a seguir adsorvida uma maior quantidade de adsorbato (nitrogênio) que se sobrepõe às moléculas já adsorvidas, formando uma bicamada, tricamada, e assim sucessivamente. No entanto, dependendo da morfologia do material e das forças de interação adsorbato-adsorvente, o processo de formação das multicamadas pode ocorrer antes da

monocamada estar completa. Este processo de formação da monocamada pode ser verificado através do perfil da isoterma de adsorção na região de baixa pressão relativa ( $P/P_0$ ). Quando se forma uma monocamada bem definida, observa-se na isoterma uma curvatura bastante pronunciada definindo o chamado ponto-B, como indicado na figura 6.4 (esquerda).

No processo de adsorção por condensação capilar, o espaço residual dentro dos poros, que permanece após a formação da multicamada, é preenchido pelo adsorbato condensado. Este condensado (nitrogênio líquido) permanece separado da fase gasosa (neste caso nitrogênio) por um menisco. Este processo de condensação capilar é freqüentemente acompanhado de uma histerese entre as curvas de adsorção e desorção, e é geralmente observado em materiais mesoporosos. Os tipos principais de histereses em curvas de adsorção podem ser observados na ilustração da figura 6.4 (direita).

Já o processo de preenchimento de microporos, ocorre de maneira semelhante ao anterior, mas sem a formação de um menisco líquido (devido ao pequeno diâmetro do poro). O preenchimento de microporos pode ser caracterizado como um processo primário de fisorção (adsorção física); enquanto que a fisorção em mesoporos pode ocorrer em dois ou mais estágios através da adsorção por monocamada-multicamada e condensação capilar.

As isotermas de adsorção/desorção do MESO calcinado é mostrada na figura 6.5. As curvas das isotermas foram obtidas a partir dos valores de volume de nitrogênio adsorvido no material (em condições normais de temperatura e pressão – CNTP) em função da pressão relativa  $P/P_0$  [24]. A isoterma de adsorção/desorção do MESO calcinado (figura 6.5) apresenta uma

histerese no processo de adsorção/desorção. Esta histerese é indicada pela não-sobreposição das duas curvas, adsorção e desorção, e pode ser classificada como tipo H1 (IUPAC) característico de poros cilíndricos [25]. Esta histerese observada indica a existência de mesoporos na estrutura morfológica dos materiais devido ao material apresentar uma isoterma tipo IV. Como já citado, estes mesoporos levam a um processo de adsorção chamado de condensação capilar, que provoca a pequena histerese observada. O perfil da histerese na região  $p/p^0$  entre 0,4 a 1,0 é resultado das cavidades que estão em contato com a matriz. Ainda, na isoterma do material estudado (figura 6.5) não se observou a formação bem definida do ponto-B, indicando que a adsorção ocorre num processo monocamada-multicamada. A partir da curva de desorção é possível se calcular a distribuição do diâmetro dos poros pelo método BJH, que indica um diâmetro médio de 7 nm (figura 6.6).

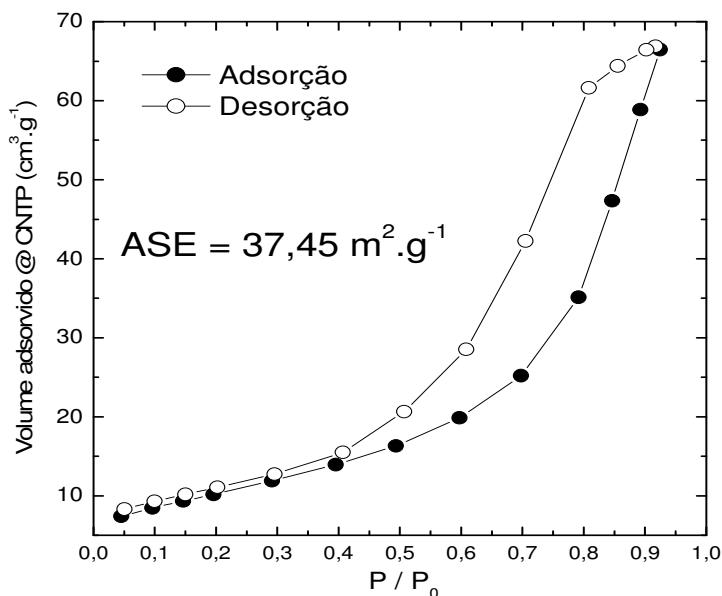
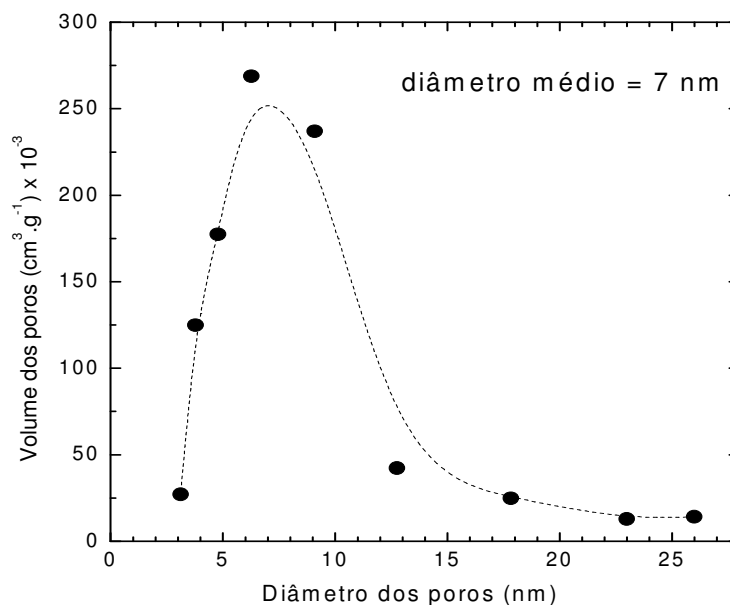


Figura 6.5 - Isoterma de adsorção/desorção de nitrogênio do MESO calcinado



**Figura 6.6** – Gráfico do diâmetro médio do poro do MESO calcinado

Para realizar um estudo complementar das características dos materiais analisados pela adsorção de nitrogênio, foi utilizado o chamado *método-t* [26]. A curva obtida pelo *método-t* da amostra de MESO calcinado é mostrada na figura 6.7. No caso da figura 6.7 foi observado um desvio da linearidade para valores maiores nas regiões de alta pressão relativa (maior espessura estatística) e sugere a presença de mesoporos. Este efeito é causado por processos de adsorção monocamada-multicamada seguido de condensação capilar dentro de mesoporos com diâmetro entre 2 – 20 nm. A curva do *método-t* também indica ainda a ausência de microporos na amostra, pelo fato da extrapolação da região linear em baixa espessura estatística incidir na origem (0,0).

Desse modo, a curva da figura 6.6 bem como a figura 6.7 confirmam a formação de mesoporos na amostra. A partir desses resultados obtidos pelo método de BET é possível confirmar a presença da formação de um material mesoestruturado como foi previamente esperado.

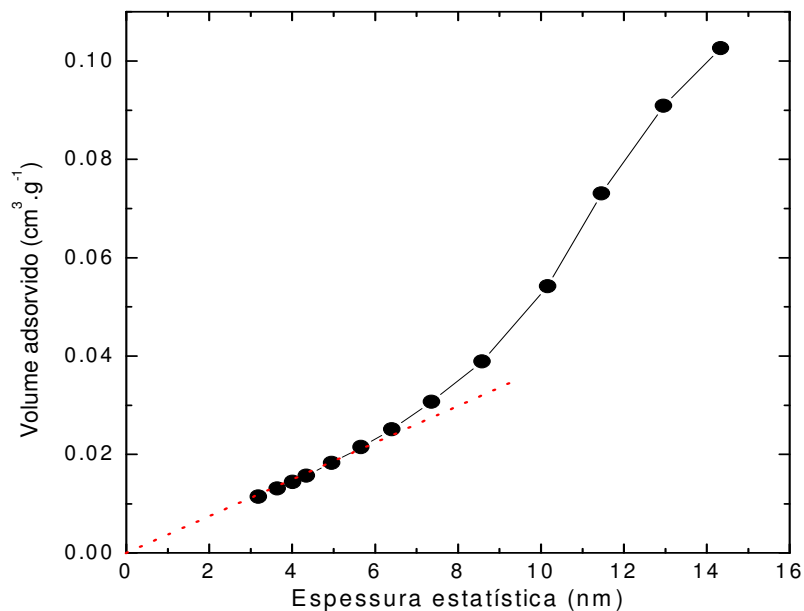


Figura 6.7 - Curva obtida pelo método-t do MESO calcinado

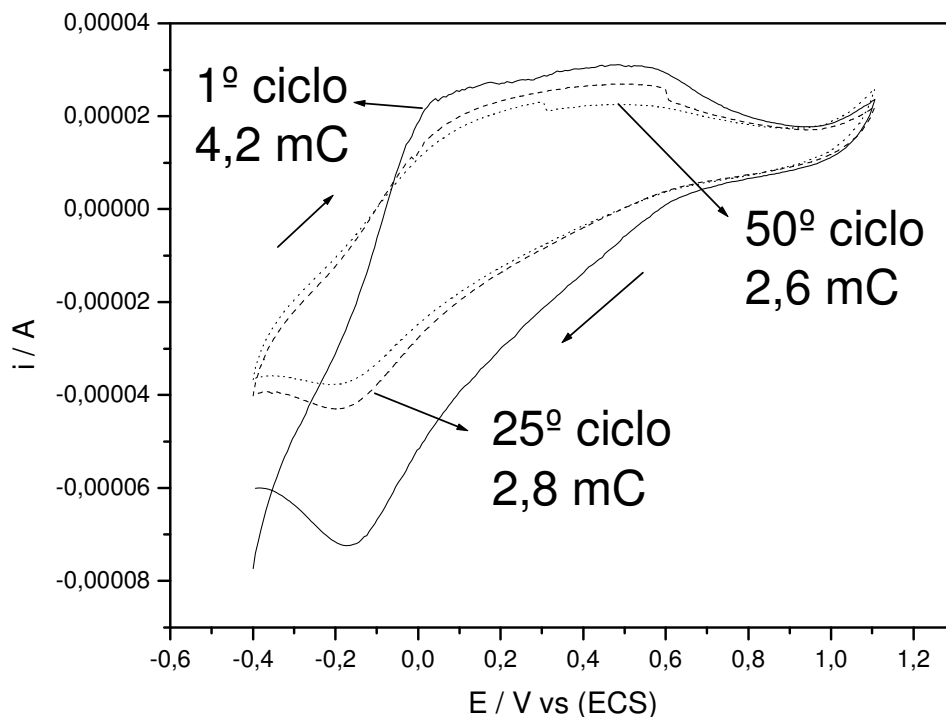
### 6.2.5. Voltametria cíclica

#### 6.2.5.a. Estudo eletroquímico para os compostos MESO e MESO calcinado

O óxido de vanádio tem sido muito estudado como material catódico para baterias de lítio e como material eletrocromático [27, 28], previamente descrito no capítulo 1. Com relação a velocidade de inserção dos íons lítio



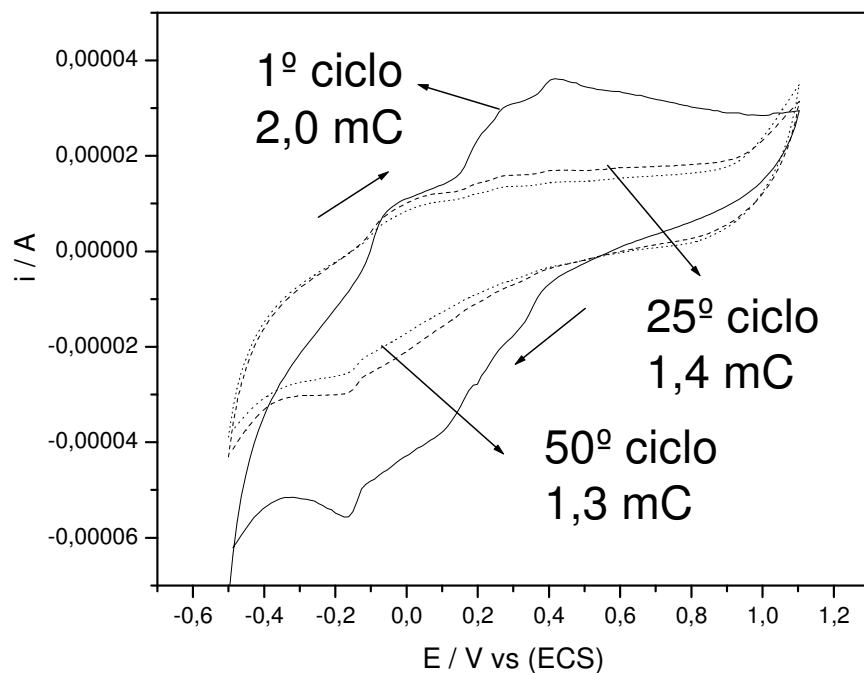
sabe-se que esta diminui quando a difusão do lítio ocorre no estado sólido [29]. Por isso, uma opção que foi sugerida pelos autores K. N. Jung e S. I. Pyun [30] foi a utilização de uma estrutura porosa na qual reduz a distância do caminho em que ocorre a difusão dos íons além de proporcionar uma maior quantidade de sítios ativos eletroquimicamente. Devido a essa vantagem de uso de estruturas porosas em baterias de lítio, foi investigada, por estudos eletroquímicos, a matriz de  $V_2O_5$  mesoestruturada, para fazer o acompanhamento da difusão de íons lítio entre as camadas da matriz inorgânica. Dessa forma, os compostos contendo MESO e MESO calcinado foram submetidos aos experimentos de voltametria cíclica (figura 6.8 e 6.9).



**Figura 6.8** – Estudo da estabilidade eletroquímica utilizando voltamogramas cíclicos do MESO em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Esses voltamogramas cíclicos exibem picos reversíveis entre os potenciais de -0,40 a +1,10 V vs ECS em solução de acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4$ . Foram observados dois picos anódicos (0,13 e 0,52 V vs ECS) e dois picos catódicos (-0,12 e 0,23 V vs SCE) relacionados ao processo redox do  $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$  (figura 6.8). A largura e a assimetria dos picos podem estar relacionadas à heterogeneidade da superfície do filme. Outro fato interessante é que a inserção/desinserção de íons na matriz mostra pouca estabilidade até o 25º ciclo (figura 6.8). Porém, foi observado que, a partir do 25º ciclo, o voltamograma do material apresentou uma diminuição na queda da carga total e, conseqüentemente, o material começa a apresentar uma estabilidade com relação ao valor da carga total. Este decaimento da carga total em função do número de ciclos, associado com a perda de definição dos picos atribuídos a inserção/desinserção de  $\text{Li}^+$ , provavelmente ocorre devido a produção de  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , tornando a liberação dos íons lítio para o eletrólito suporte mais difícil após sucessivos ciclos voltamétricos. Além disso, a ocorrência de sucessivas reações redox proporciona uma reestruturação a cada inserção/desinserção de íons até que não haja mais modificação na estrutura, assim, a carga total permanece com valor estável após cerca de 25 ciclos.

Após o material ser calcinado, este foi submetido a sucessivos ciclos (figura 6.9) onde se observou uma diminuição na carga total. Um método para facilitar a comparação entre os resultados obtidos foi sugerido usar valores em porcentagens. Esses valores estão mostrados na tabela 6.2.



**Figura 6.9** - Estudo da estabilidade eletroquímica utilizando voltamogramas cíclicos MESO calcinado em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

	MESO (carga total em mC)	MESO Calcinado (carga total em mC)
<b>1º ciclo</b>	4,2	2,0
<b>25º ciclo</b>	2,8	1,4
<b>50º ciclo</b>	2,6	1,3

For MESO: 4,2 to 2,8 is a 33% decrease; 2,8 to 2,6 is a 7% decrease; total decrease from 4,2 to 2,6 is 38%.  
 For MESO Calcinado: 2,0 to 1,4 is a 30% decrease; 1,4 to 1,3 is a 7% decrease; total decrease from 2,0 to 1,3 is 35%.

**Tabela 6.2** – Variação da carga total em função do número de ciclos dos compostos MESO e MESO calcinado

Observando o voltamograma e a tabela 6.1 do MESO, nota-se que o primeiro ciclo apresentou um valor de carga total de 4,2 mC, diminuindo para 2,8 mC no 25º ciclo (queda de 33 %) e, em seguida para 2,6 mC no 50º ciclo

(queda de 38% comparado ao 1° ciclo e 7% comparado ao 25° ciclo). No caso do MESO calcinado, as quedas de carga total foram de 30% (até o 25° ciclo) e de 35% (até o 50° ciclo) comparados com o 1° ciclo, e de 7% do 25° para o 50° ciclo.

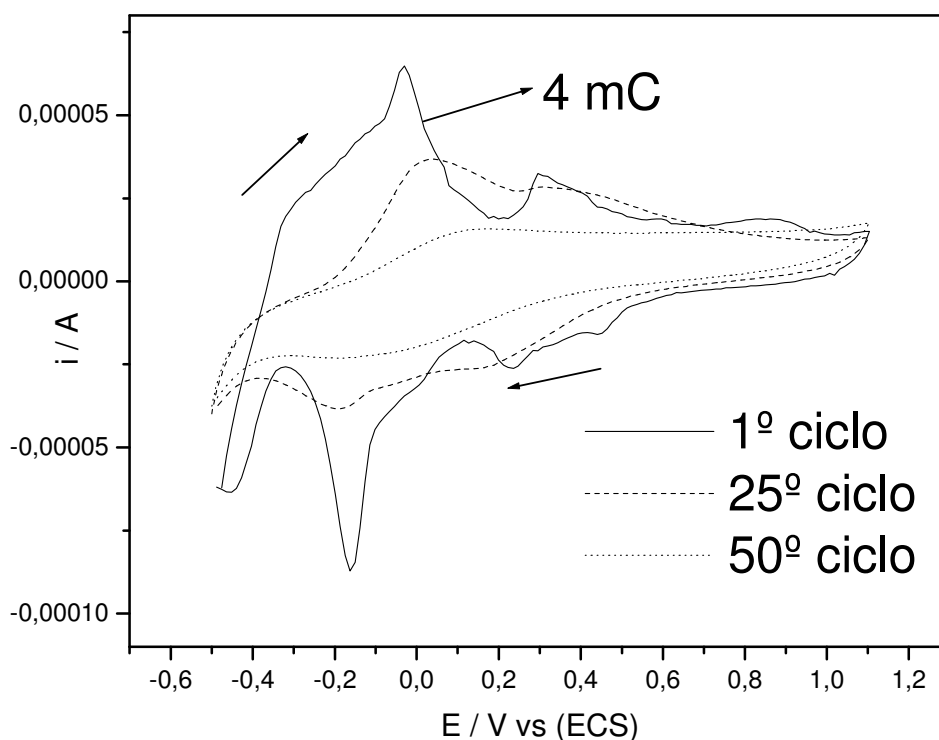
Essa informação indica que o MESO calcinado possui uma estabilidade eletroquímica ligeiramente melhor quando comparado com o MESO. Isso pode ser um indicativo de que o MESO calcinado atinge uma tensão mecânica (ou acomodação da estrutura), após sucessivos ciclos de redução e oxidação mais facilmente que o MESO. A saída dos tensoativos podem ter deixado o material um pouco menos susceptível a mudanças na estrutura após as reações redox resultando numa menor queda na carga total quando comparada com o MESO sem tratamento térmico. Ainda, observando o perfil do voltamograma da figura 6.9, observa-se que a saída dos tensoativos pode favorecer com que haja mais sítios eletroquimicamente ativos possibilitando que os íons  $\text{Li}^+$  cheguem nas camadas mais internas do material. Isto é, o MESO calcinado apresentou picos mais definidos indicando que a reação redox pode estar ocorrendo com maior facilidade quando comparado com o MESO. A remoção dos tensoativos permitiu com que a espécie inorgânica ficasse com uma estrutura mais porosa, como observado na figura 6.3 (a) e (b) e, como consequência, um aumento na área eletroquimicamente ativa.

Além disso, com relação a diferença de apenas 3% da carga total final, isto é, um valor considerado pequeno, pode indicar que a presença do magnésio, como mostrado no espectro de IV-TF, pode influenciar na estabilidade térmica, não permitindo com que a estrutura se colapse após a calcinação. Portanto, assim como foi visto na literatura [25], uma estrutura

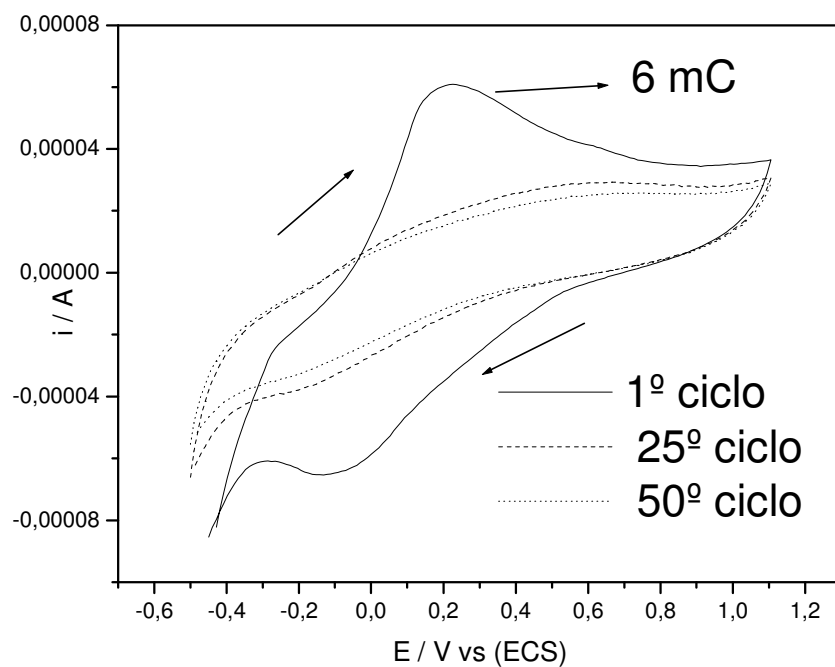
porosa proporciona uma maior facilidade dos íons lítio alcançarem as regiões eletroquimicamente ativas mais internas do material, sendo mais propício o seu uso como material catódico, no caso do MESO calcinado, em baterias de  $\text{Li}^+$ .

### 6.2.5.6. Estudo eletroquímico para os compostos MESO/POMA, MESO/PEO e MESO/POMA/PEO

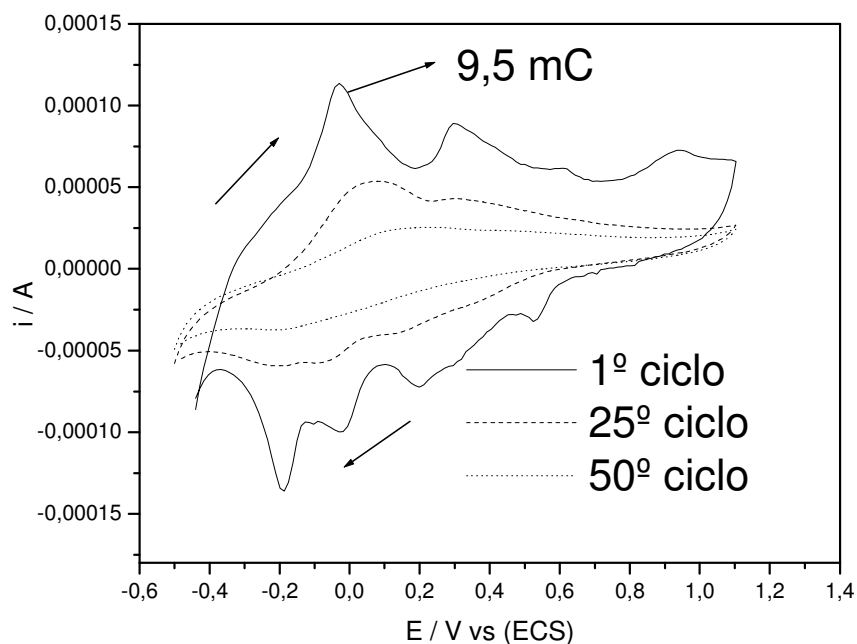
O mesmo estudo proposto no item 6.2.5.a foi realizado a seguir para o compostos de intercalação MESO/POMA, MESO/PEO e MESO/POMA/PEO (figura 6.10 a 6.12).



**Figura 6.10** – Voltamogramas cíclicos do MESO/PEO em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$



**Figura 6.11** – Voltamograma cíclico do MESO/POMA em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$



**Figura 6.12** – Voltamograma cíclico do MESO/PEO/POMA em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Neste caso, os valores de massa dos materiais em questão na superfície do eletrodo apresentam valores muito aproximados e, com isso, a comparação pode ser feita com mais acuidade quando comparados com os estudos da matriz mostrados acima. Após a síntese, foi observado que ocorreu mudanças significativas nos voltamogramas. Os perfis dos picos apresentaram uma maior definição e um aumento na carga total, indicando que a presença do material polimérico influencia no comportamento eletroquímico do material. Para o composto MESO/PEO observa-se que o voltamograma mostrado na figura 6.10 apresenta picos bem definidos e uma carga total de 4,0 mC. Esse resultado obtido pode indicar que a mobilidade dos íons  $\text{Li}^+$  pode estar sendo facilitada, por se tratar de um polímero condutor iônico, melhorando, assim, a inserção/desinserção. No caso do MESO/POMA, o voltamograma (figura 6.11) não mostrou picos tão definidos como no voltamograma do MESO/PEO, porém a carga total aumentou para 6 mC. A POMA é um polímero condutor eletrônico e a sua inserção na matriz inorgânica gerou um material rugoso e essa morfologia pode favorecer uma maior área eletroquimicamente ativa e, com isso, provocar um aumento da carga total durante a reação redox. Com o intuito de obter um efeito sinérgico, ou seja, a combinação dos compostos orgânicos e inorgânicos originando um material com características potencializadas e diferenciadas daquelas que lhes deram origem foi preparado o material híbrido de MESO/POMA/PEO. O voltamograma do MESO/POMA/PEO é mostrado na figura 6.12 e apresenta picos bem definidos que pode ser resultado da presença do PEO no interior da matriz, bem como, uma carga total de 9,5 mC referente, provavelmente, a inserção de POMA na espécie inorgânica, como foi confirmado no difratograma da figura 6.1 (d). A

presença de um polímero condutor iônico e um condutor eletrônico na matriz causou uma melhora nas características eletroquímicas do compósito tanto na transferência de carga (picos mais definidos), quanto na facilidade de difusão (aumento na carga total), decorrência do efeito sinérgico.

### *6.3. Referências Bibliográficas*

---

- 1 - Z. S. Chao, E. Ruckenstein, *Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 4611.
- 2 - Z. S. Chao, E. Ruckenstein, *Langmuir*, **20**, , **2004**, 7517.
- 3 - O. Yu. Posudievsky, S. A. Biskulova, V. D. Pokhodenko, *J. Mater. Chem.*, **14**, **2004**, 1419.
- 4 - C. Sanchez, J. Livage, G. Lucazeau, *J. Raman Spect.*, **12**, **1982**, 68.
- 5 - L. Abello, G. Lucazeau, *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biolog.*, **81**, **1984**, 539.
- 6 - L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.*, **56**, **1985**, 379.
- 7 - S. Dasgupta, M. Argawal, A. Datta, *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 162.
- 8 - P. Liu, I. L. Moudrakovski, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Mater.*, **9**, **1997**, 2513.
- 9 - U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. M. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **11**, **1994**, 1387.
- 10 - A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 304.
- 11 - N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, **14**, **1996**, 1685
- 12 - U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, **1996**, 541.



- 13 - A. Y. Kim, P. J. Bruinsma, Y. L. Shen, J. Liu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **435**, **1996**, 131.
- 14 - J. S. Reddy, A. Sayari, *Catal. Lett.*, **38**, **1996**, 219.
- 15 - V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 2220.
- 16 - G. Janauer, G. A. Doble, J. Guo, P. Zavalij, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.*, **8**, **1996**, 2096.
- 17 - L. Balderas-Tapia, I. Hernandez-Perez, P. Schacht, I. R. Cordova, G. G. Aguilar-Rios, *Catalysis Today*, **107–108**, **2005**, 371.
- 18 - E. M. Guerra, C. A. Brunello, C. F.O. Graeff e H. P. Oliveira, *J. Solid State Chem.*, **168**, **2002**, 134.
- 19 - R. M. Silverstein, G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, **1974**.
- 20 - A. Bouhaouss, P. Aldebert, *Mater. Res. Bull.*, **18**, **1983**, 1247.
- 21 - Z. F. Li, E. Ruckenstein, *Langmuir*, **18**, **2002**, 6956.
- 22 - S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller; *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, **1938**, 309.
- 23 - S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller; *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, **1940**, 1723.
- 24 - S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, **1982**.
- 25 - Z.-G. Wu, Y. X. Zhao, D. S. Liu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **68**, **2004**, 127.
- 26 - K. S. W. Sing, *Chemistry and Industry*, **44**, 1520&, **1968**.
- 27 - C. R. Sides, C. R. Martin, *Adv. Mater.*, **17**, **2005**, 125.

28 - A. Yu, R. Frech, *J. Electrochem. Soc.*, 149, **2002**, A99-A102.

29 - P. Liu, S-H. Lee, C. E. Tracy, J. A. Turner, J. R. Pitts, S. K. Deb, *Solid State Ionics*, 165, **2003**, 223.

30 - K. N. Jung, S. I. Pyun, *Electrochimica Acta*, 51, **2006**, 2646.

## Capítulo 7

### **Estudo e caracterização do $V_2O_5$ mesoporoso a partir do gel de $V_2O_5$ , utilizando os agentes *template* CTAB-HDA**

Os resultados e discussões do material contendo  $V_2O_5$  mesoporoso a partir do gel utilizando CTAB-HDA, que chamaremos de xerogel/CTAB-HDA, serão apresentados neste capítulo. O intuito foi obter um material poroso e comparar seus resultados com o material MESO e MESO calcinado, bem como, avaliar de que maneira diferentes rotas de síntese podem influenciar nas propriedades do composto final. É válido ressaltar que para a síntese do MESO, partiu-se, inicialmente, do pó de pentóxido de vanádio convertendo-o para metavanadato de sódio e, em seguida, foram acrescentados os tensoativos em meio ácido. Para a preparação do xerogel/CTAB-HDA foi adicionado ao gel de pentóxido de vanádio, previamente preparado, a solução ácida contendo os tensoativos em questão.

## 7.1. Preparação do $V_2O_5$ mesoporoso a partir do gel de $V_2O_5$ , utilizando CTAB-HDA como *template*

### 7.1.1. Preparação do composto $V_2O_5$ mesoporoso

A síntese do  $V_2O_5$  mesoporoso partindo do gel foi realizada a partir de uma solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  contendo brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e hexadecilamina (HDA) (1:1 em razão molar) e  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  de cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ). Em seguida, em 5 mL dessa mistura, foram adicionados 5 mL do gel de pentóxido de vanádio. Essa mistura foi agitada por 24 h e, então, filtrada e seca ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ). Os tensoativos foram removidos da estrutura por aquecimento a temperatura de  $350^\circ\text{C}$  e submetidos a estudos de caracterização. Para ambos os materiais, submetidos a estudos eletroquímicos, estes foram gotejados, separadamente, sobre a superfície do eletrodo e secados até atingir uma massa de, aproximadamente, 0,3 mg.

A amostra foi caracterizada por EDX para avaliar os percentuais atômicos de V/Mg/N e estão mostrados na tabela 7.1.

**Tabela 7.1** - Porcentagem de átomos de vanádio, magnésio e nitrogênio na amostra de Xerogel/CTAB-HDA detectadas por EDX.

	<b>% Mg</b>	<b>% V</b>	<b>% N</b>
<b>Xerogel/CTAB-HDA calcinado</b>	3,80	96.2	0

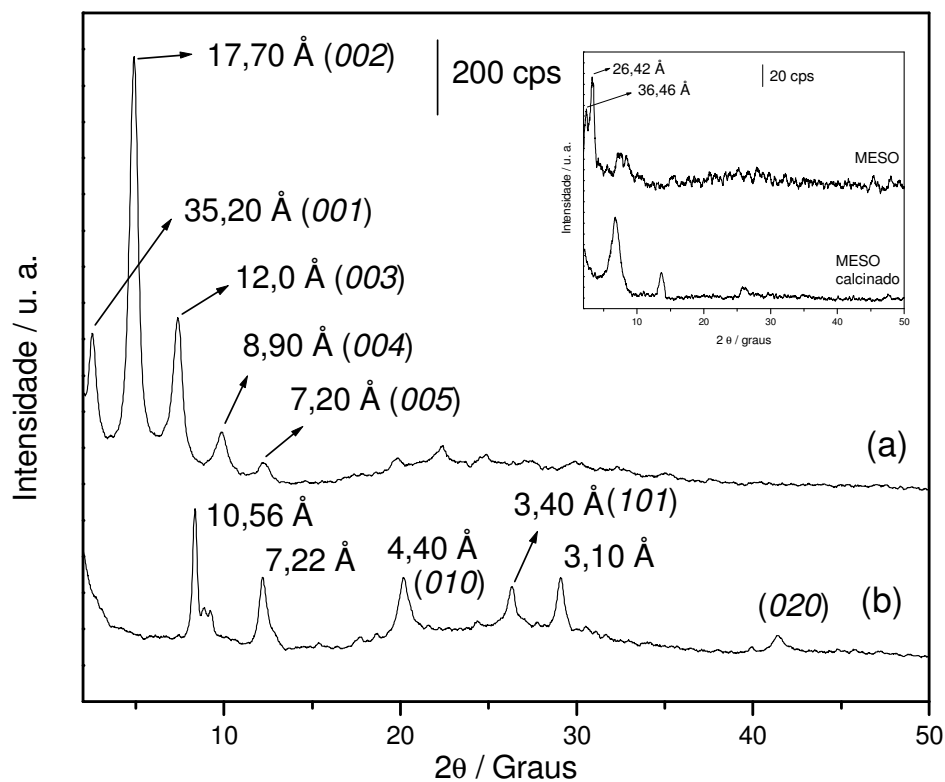
## *7.2. Estudo e Caracterização do $V_2O_5$ mesoporoso a partir do gel de $V_2O_5$ , utilizando os agentes *template* CTAB-HDA*

### *7.2.1. Difração de raios-X*

Os difratogramas mostrados na figura 7.1(a, b) são referentes aos compostos de Xerogel/CTAB-HDA e de Xerogel/CTAB-HDA calcinado, respectivamente. A figura 7.1 (a) apresenta um difratograma de um material lamelar, devido a presença dos picos de difração *001*, *002*, *003*, *004* e *005*, indicando que a estrutura da matriz de pentóxido de vanádio foi preservada após o processo de intercalação. Esse difratograma também mostra que o pico *001* indica um espaçamento lamelar de 35,20 Å, um aumento de 23,50 Å comparado com a matriz xerogel. Esse aumento no espaçamento pode ser uma indicação que a inserção dos agentes tensoativos entre as camadas da matriz está acontecendo. Embora o aumento no espaçamento interplanar do Xerogel/CTAB-HDA tenha sido ligeiramente menor que o MESO (em destaque na figura 7.1), a intensidade do pico foi muito maior indicando que o grau de cristalinidade aumentou, além de indicar que o perfil lamelar foi mais predominante para o composto contendo o xerogel.

A figura 7.1 (b) é referente ao difratograma do Xerogel/CTAB-HDA calcinado e mostra que, após a saída dos tensoativos, ocorreu a formação da fase de  $V_2O_5$  cristalino e que o processo de calcinação causou um colapso na estrutura da matriz. Comparando o difratograma do Xerogel/CTAB-HDA calcinado com o difratograma do MESO calcinado observa-se que o material contendo a matriz de xerogel apresentou um perfil que indica um composto

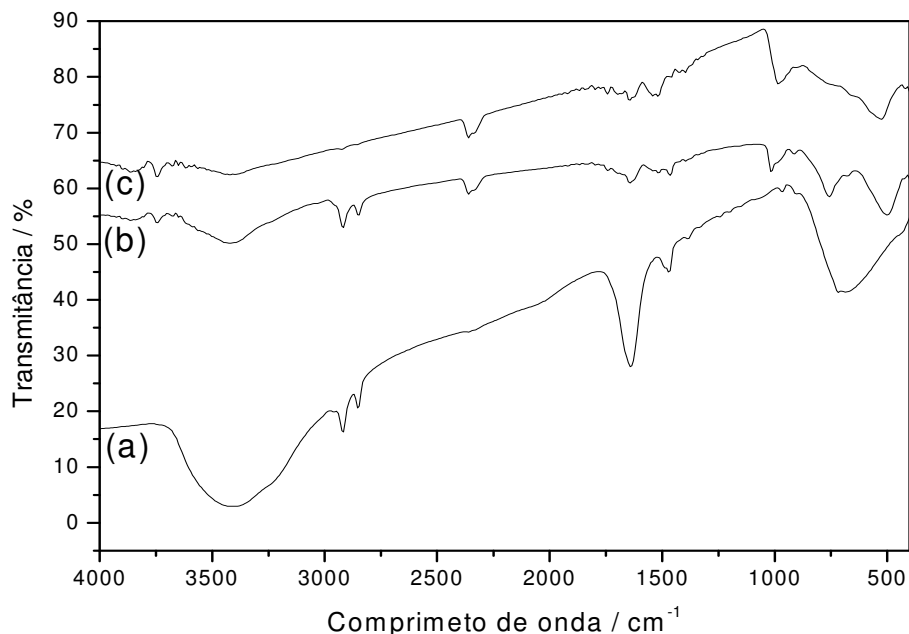
mais cristalino quando comparado com o MESO. Esse resultado pode sugerir que a síntese, a partir do uso do gel de  $V_2O_5$ , apresenta uma maior estabilidade térmica já que o difratograma do material Xerogel/CTAB-HDA calcinado apresentou picos mais intensos e definidos, ao contrario do difratograma do MESO calcinado.



**Figura 7.1** – Difratogramas de raios-X de (a) Xerogel/CTAB-HDA e (b) Xerogel/CTAB-HDA calcinado. Em destaque é apresentado o difratograma dos compostos MESO e MESO calcinado

### 7.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os compostos contendo CTAB-HDA, Xerogel/CTAB-HDA e Xerogel/CTAB-HDA calcinado foram investigados através da técnica de IV-TF, e são mostrados na figura 7.2.



**Figura 7.2** – Espectro na região do infravermelho de (a) CTAB-HDA, (b) Xerogel/CTAB-HDA e (c) Xerogel/CTAB-HDA calcinado

O espectro de infravermelho da figura 7.2 (a) é referente a mistura CTAB-HDA e apresenta bandas relacionadas aos modos vibracionais do N-H simétrico e assimétrico, em  $2920$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Uma banda intensa é observada na região em  $3417\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada com a deformação da ligação H-O-H das moléculas de água. Nesse mesmo espectro também é observada uma banda na região de  $1474\text{ cm}^{-1}$  que se refere ao modo vibracional de C-N. Uma banda larga observada na região em  $702\text{ cm}^{-1}$  é referente, provavelmente ao do modo de flexão no plano (*rocking*) da cadeia de

$CH_2$  [1]. Para o espectro do material contendo Xerogel/CTAB-HDA mostrado na figura 7.2 (b) são observados os modos vibracionais das ligações presentes nos tensoativos. Nesse espectro, nota-se a presença de bandas em  $1015\text{ cm}^{-1}$   $\nu(V=O)$  e  $764\text{ cm}^{-1}$   $\nu(VOV)$ , características do estiramento vibracional dos grupos vanadila e  $505\text{ cm}^{-1}$   $\delta(VOV)$ , que são modos de vibração associados com as pontes V-O no plano e fora do plano, características de que há a presença de óxido de vanádio, ou seja, há indicação da formação de ligações com os átomos do grupo vanadila no domínio do Xerogel/CTAB-HDA. No espectro da figura 7.2 (c) foi observado o desaparecimento de bandas relacionadas aos modos vibracionais dos tensoativos em virtude da saída dos mesmos durante o tratamento térmico, bem como, uma diminuição significativa da banda em  $764\text{ cm}^{-1}$  e um deslocamento da banda de  $1015\text{ cm}^{-1}$  para  $990\text{ cm}^{-1}$ . Dasgupta e colaboradores [1] também observaram o deslocamento da banda para  $990\text{ cm}^{-1}$ , após o tratamento térmico do tensoativo. Esse deslocamento, segundo esses autores, pode estar associado com o estiramento do  $(V=O)$  do grupo vanadila que estava ligado aos tensoativos através de uma ligação eletrostática [2, 3]. Ainda, esse deslocamento pode indicar que as moléculas de CTAB-HDA na matriz não estão mais presentes no domínio lamelar confirmando a saída da fase orgânica. Um fato interessante observado foi o quase desaparecimento da banda em  $764\text{ cm}^{-1}$  no espectro da figura 7.2 (c), relacionada ao modo vibracional do  $\nu(VOV)$  após o tratamento térmico. Esse resultado pode ser uma evidência de que, após a saída do tensoativo, pode ter ocorrido um rearranjo ao longo das ligações das espécies inorgânicas para formar  $V_2O_5$  ortorrômbico como observado no difratograma da figura 7.1 (b). O espectro no infravermelho do MESO calcinado, apresentado



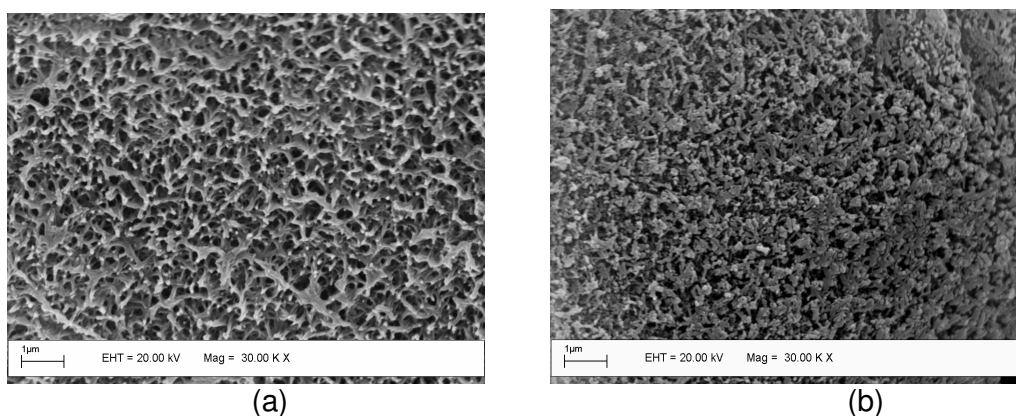
no capítulo 6, mostrou que a banda em torno de  $780\text{ cm}^{-1}$  é mais intensa, evidenciando que as ligações V-O-V está presente e com uma maior magnitude quando comparado com o Xerogel/CTAB-HDA calcinado. Essa diferença nos resultados observados pode ser uma indicação de que houve a presença e formação da ligação V-Mg-O.

### *7.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura*

Abaixo está mostrada a figura 7.3 (a) e 7.3 (b) referente às imagens dos compostos Xerogel/CTAB-HDA e Xerogel/CTAB-HDA calcinado. Nessas imagens, com aproximação de 30.000 vezes, nota-se a presença de uma superfície porosa que pode ser devido a presença de CTAB-HDA na matriz inorgânica que agem como agente diretivo de forma a obter um perfil contendo fibras entrelaçadas, em torno de 80 nm, formando poros praticamente arredondados com uma área que varia entre 10 a  $100\text{ nm}^2$ . Porém, a área média avaliada está em torno de  $38\text{ nm}^2$  indicando que se trata de um material mesoporoso.

Após o tratamento térmico, a imagem do Xerogel/CTAB-HDA calcinado mostrou a presença de cristalitos co diâmetro em torno de 70 nm referente a fase inorgânica. Além disso, com a saída dos tensoativos no material foi observado a presença de poros com uma área média de  $28\text{ nm}^2$ , indicando que a matriz permaneceu com a característica de um material mesoporoso. Embora o material MESO também tenha apresentado um aspecto de um material mesoporoso, a imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrou que os poros formados são constituídos de reentrâncias sem formas definidas, além

de ser um material com a superfície muito rugosa. Esse resultado pode influenciar nas respostas eletroquímicas que será discutido no próximo item.



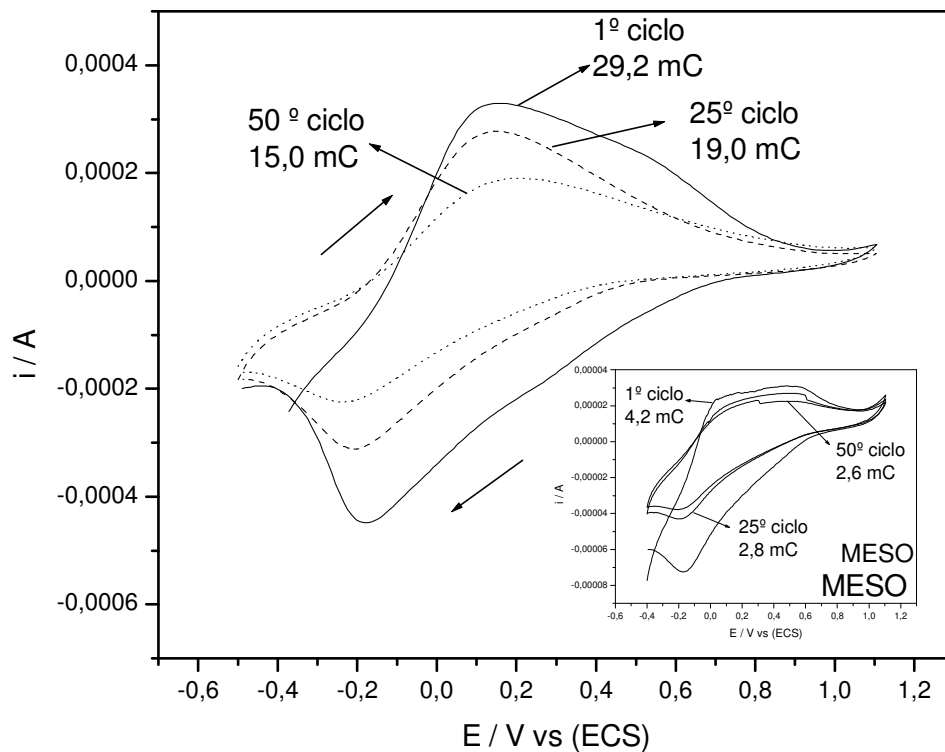
**Figura 7.3** – Micrografias de (a) Xerogel/CTAB-HDA e (b) Xerogel/CTAB-HDA calcinado

#### 7.2.4. Voltametria Cíclica

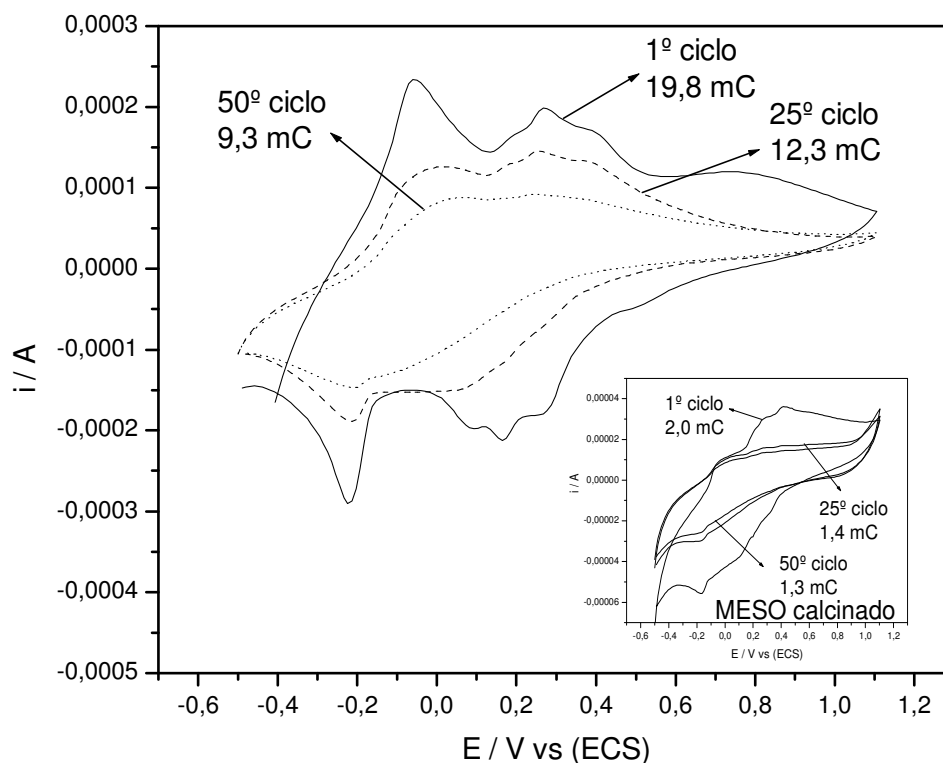
Como já citado no capítulo 6, a utilização de uma estrutura porosa nas aplicações envolvendo a inserção/desinserção de íons  $Li^+$ , por exemplo, apresenta uma vantagem por possuir uma maior área superficial porosa permitindo, assim, que a difusão desses íons ocorra mais facilmente em regiões mais internas da matriz [4]. Alguns experimentos indicam que um material sólido poroso contribui para um maior grau de inserção de  $Li^+$  podendo, assim, assumir que estes sólidos possuam um maior benefício do que o mesmo material com a mesma composição ausente de poros [5].

Dessa forma, o uso do Xerogel/CTAB-HDA pode ser um material promissor como material catódico para baterias de lítio, já que as imagens de MEV (figura 7.3) comprovaram que se trata de um material totalmente poroso. Assim, os materiais Xerogel/CTABHDA e Xerogel/CTABHDA calcinado foram submetidos à estudos eletroquímicos, sendo os voltamogramas cíclicos

apresentados nas figuras 7.4 e 7.5, referentes aos materiais Xerogel/CTAB-HDA e Xerogel/CTAB-HDA calcinado respectivamente.



**Figura 7.4** – Voltamogramas cíclicos do Xerogel/CTAB-HDA e do MESO (no detalhe) em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$



**Figura 7.5** – Voltamogramas cíclicos do Xerogel/CTAB-HDA calcinado e do MESO calcinado (no detalhe) em  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  e  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Esses voltamogramas cíclicos exibem picos entre os potenciais de -0,50 a +1,10 V vs ECS, em solução de acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{LiClO}_4$ . Foi observado que há a presença de picos anódicos e catódicos relacionados ao processo redox do  $V^V/V^{IV}$ . No caso do material Xerogel/CTAB-HDA, os voltamogramas cíclicos, apresentados na figura 7.4, mostram picos definidos que podem estar relacionados com uma maior facilidade de transferência de carga devido a uma superfície porosa. A estabilidade eletroquímica também foi acompanhada com intuito de compará-la com o material MESO (figura 7.4 no detalhe). O mesmo raciocínio, para a comparação entre os materiais, proposto

no item 6.2.5 do capítulo 6 foi também utilizado neste item. Sendo assim, uma maneira de fazer uma comparação apropriada eletroquimicamente é observar a variação, em porcentagem, da carga total após submeter esses materiais a vários ciclos voltamétricos. Observando o voltamograma do Xerogel/CTAB-HDA, nota-se que o primeiro ciclo apresentou um valor de carga total de 29,2 mC caindo para 19,0 mC no 25° ciclo (queda de 35%) e de 15,0 mC no 50° ciclo (queda de 48% comparado ao 1° ciclo e 21% comparado ao 25° ciclo). Para o MESO, as quedas de carga total foram de 33% (25° ciclo) e de 38% (50° ciclo) comparados com o 1° ciclo e de 7% do 25° para o 50° ciclo (tabela 7.2).

	<b>Xerogel/CTAB-HDA (carga em mC)</b>	<b>MESO (carga em mC)</b>
<b>1° ciclo</b>	29,2	4,2
<b>25° ciclo</b>	19,0	2,8
<b>50° ciclo</b>	15,0	2,6

**Tabela 7.2** – Variação da carga total em função do número de ciclos dos compostos Xerogel/CTAB-HDA, MESO.

Essa informação indica que o MESO possui uma maior estabilidade eletroquímica quando comparado com o Xerogel/CTAB-HDA. Isso pode ser um indicativo de que o MESO atinge uma tensão mecânica (ou acomodação da estrutura), após sofrer vários ciclos redox, mais facilmente que o Xerogel/CTAB-HDA.

Os voltamogramas cíclicos para o Xerogel/CTAB-HDA calcinado e MESO calcinados estão mostrados na figura 7.5. O perfil dos voltamogramas do Xerogel/CTAB-HDA calcinado apresentou picos anódicos e catódicos mais definidos que o mesmo composto sem o tratamento térmico. Essa mudança demonstra que a saída dos tensoativos podem influenciar no comportamento eletroquímico do material. É visto que a saída destes tensoativos, ocasionada pela calcinação, da espécie inorgânica pode causar um rearranjo na estrutura permitindo que mais sítios ativos fiquem acessíveis, resultando em picos mais definidos.

Como observado, a carga total do 1º ciclo foi de 19,8 mC com uma queda de 37% no 25º ciclo (12,3 mC) e, caindo para 9,3 mC no 50º ciclo (53% comparado ao 1º ciclo e 24% comparado com o 25º ciclo). E para o MESO calcinado o valor de carga total do 1º ciclo foi de 2,0 mC caindo para 1,4 mC (queda de 30 %) no 25º ciclo, em seguida para 1,3 mC (7%) e do 1º ciclo para o 50º ciclo a queda foi de 35% como mostra a tabela 7.3. Com esses valores de porcentagens fica evidente de que o material MESO calcinado apresenta uma maior estabilidade após as consecutivas ciclagens. Ainda, quando se compara Xerogel/CTAB-HDA calcinado com o MESO calcinado, observa-se que o MESO calcinado apresenta uma estrutura mais compacta e sofre uma menor tensão mecânica (tabela 7.3).

**Tabela 7.3** – Variação da carga total em função do número de ciclos dos compostos Xerogel/CTAB-HDA calcinado, MESO calcinado.

	<b>Xer/CTAB-HDA Calcinado (carga em mC)</b>	<b>MESO Calcinado (carga em mC)</b>
<b>1° ciclo</b>	19,8	2,0
<b>25° ciclo</b>	12,3	1,4
<b>50° ciclo</b>	9,3	1,3

Contudo, o Xerogel/CTAB-HDA calcinado apresentou uma queda na carga total do 1º ciclo ao 50º ciclo de 53% e o mesmo material não calcinado apresentou uma queda de 48%, uma diferença apenas de 5 %. Esse mesmo resultado foi observado para os materiais MESO E MESO calcinado, com valores de 38 % e 35 %. Essa pequena variação indica que a estabilidade eletroquímica é ligeiramente menor após a saída dos tensoativos. Observando esse fato, pode-se dizer que a calcinação pouco favorece nos resultados de estabilidade eletroquímica desses materiais.

Em termos gerais, através desse estudo pôde-se demonstrar que os materiais MESO e MESO calcinado são mais estáveis eletroquimicamente quando comparados com o Xerogel/CTAB-HDA e Xerogel/CTAB-HDA calcinado após sucessivos ciclos. Esse fato pode estar relacionado com a maneira como a espécie inorgânica se organizou após a síntese, além de indicar que as diferentes espécies de pentóxido de vanádio como material de partida podem resultar em diferentes estruturas.

Mesmo apresentando uma maior cristalinidade e uma superfície porosa, como observados nos resultados de difração de raios-X (item 7.2.1) e de MEV

(item 7.2.3), tanto o Xerogel/CTAB-HDA quanto o Xerogel/CTAB-HDA calcinado são materiais que podem, provavelmente, sofrer uma mudança ou empacotamento mais facilmente, possivelmente devido a existência de uma superfície mais porosa e menos compacta que MESO e MESO calcinado. De fato, essa superfície mais porosa também facilita com que a reação redox ocorra em sítios mais internos e conseqüentemente os picos apresentam um perfil mais definido.

E, por fim, pôde-se verificar que ambos os materiais porosos apresentaram uma estabilidade eletroquímica muito maior quando comparada com a do gel de pentóxido de vanádio (figura 5.24) que foi de 83% até o 30º ciclo, confirmando que os materiais porosos são promissores em aplicações como cátodos em baterias.

### *7.3. Referências Bibliográficas*

---

- 1 - S. Dasgupta, M. Agarwal, A. Datta, *J. Mater. Chem.*, 12, **2002**, 162.
- 2 - P. Gendraud, M. E. de Roy, J. P. Besse, *Inorg. Chem.*, 35, **1996**, 6108.
- 3 - M. S. Whittingham, A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, **1982**.
- 4 - K. N. Jung, S. I. Pyun, *Electrochimica Acta*, 51, **2006**, 2646.
- 5 - R. D. Rolison, B. Dunn, *J. Mater. Chem.*, 11, **2001**, 963.



## Capítulo 8

### Considerações Finais

Neste trabalho foi possível demonstrar que as rotas de sínteses utilizadas são simples e versáteis. Os estudos utilizados para a caracterização morfológica, como BET e MEV confirmaram que as rotas para a obtenção de materiais mesoporosos foram bem sucedidas devido a presença de poros com diâmetros entre 7 a 42 nm, além de confirmar que a utilização dos *templates* foram adequados para este fim.

Como sugerido, pôde-se verificar que ambos os materiais porosos, apresentaram uma estabilidade eletroquímica muito maior quando comparada com a do gel de pentóxido de vanádio que foi de 83% até o 30<sup>o</sup> ciclo. A presença de cavidades numa matriz demonstra que a inserção/desinserção dos íons Li<sup>+</sup> é facilitada, além de causar pouca diminuição na queda da corrente, isto é, com um satisfatório ciclo vida, confirmando que os materiais porosos, contendo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, são promissores em aplicações como cátodos em baterias. Foi constatado que a mistura de um polímero condutor iônico (PEO) e um condutor eletrônico (POMA) inseridos na matriz mesoporosa causou uma melhora nas características eletroquímicas do compósito tanto na transferência de carga (picos mais definidos), quanto na facilidade de difusão (aumento na carga total), decorrência do efeito sinérgico.

Os estudos envolvendo reações de intercalação com a matriz de xerogel de pentóxido de vanádio mostraram que, após a inserção de CPC, a estrutura

lamelar da matriz é preservada, assim como a ocorrência da variação do espaçamento interlamelar e aumento da cristalinidade conforme aumenta a concentração de CPC. O comportamento eletroquímico do compósito na presença de diferentes eletrólitos suporte mostrou que o  $\text{Et}_4\text{N}^+$  somente alcança as regiões mais externas (interface), enquanto que o  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  são capazes de alcançar com mais facilidade as camadas mais internas do compósito/solução. Conseqüentemente, os íons lítio e sódio têm mais mobilidade quando comparado a do  $\text{Et}_4\text{N}^+$  no espaço interlamelar. O efeito do tratamento térmico demonstrou que as etapas de aquecimento para a saída do tensoativo provocaram mudanças na estrutura da matriz que foram comprovadas pelos estudos eletroquímicos e de MEV. A saída total de CPC influenciou na formação de uma estrutura macroporosa de  $\text{V}_2\text{O}_5$  podendo este agir como um agente *template*.

Para os compósitos contendo  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEO}$  foi observado que a variação do espaçamento interlamelar da matriz não foi proporcional ao aumento da quantidade bem como, do peso médio molecular do polímero devido as diferentes conformações dos polímeros na matriz sugerindo que os compósitos podem apresentar uma conformação em zigzag com exceção do PEOV6160. A intercalação com PEO proporcionou uma melhora nas propriedades eletroquímicas, principalmente no processo de inserção/desinserção de  $\text{Li}^+$ .