

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

*Caracterização Estrutural de Xerogéis de V_2O_5 intercalados com
Co via XANES, EXAFS e XRD*

Fábio Dias da Silva



Pelotas, agosto de 2013.

Caracterização Estrutural de Xerogéis de V_2O_5 intercalados com Co via
XANES, EXAFS e XRD

Por

Fábio Dias da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Física, Área de concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), como requisito final para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Langie da Silva

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Douglas Langie da Silva, pelo tempo e dedicação, pelo grande aprendizado e crescimento pessoal e profissional durante estes dois anos de trabalhos conjuntos.

Ao programa de pós-graduação em física da Universidade Federal de Pelotas.

A Capes pelo auxílio financeiro na forma de investimento em um futuro cientista e professor.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela disponibilidade e aos funcionários apoio.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Centro Brasileiro de Pesquisas *Físicas* (CBPF) por nos permitir a utilização dos equipamentos de Difração de Raios - X.

Aos professores doutores Alexandre Diehl, Fabio Dias, Rudi Gaelzer, Valdemar Vieira, William Rodriguez pelo apoio e pelo aprendizado durante o mestrado.

Aos professores doutores dos quais eu fui aluno durante o curso de graduação, pelo auxílio em minha formação acadêmica e incentivo para que continuasse buscando sempre o meu crescimento profissional, neste caso na forma do mestrado em física.

Aos técnicos administrativos do departamento de física, pela disposição em ajudar e pelo café sempre quente e de graça.

Aos meus colegas e amigos de mestrado Lutiene Lopes, Roberta Schmitz, Sabrina Nunes, Ana Paula Mendonça, Kellen Pascoal, Catiane Oliveira, Luis Martíns, Fernanda Machado, Daniela Macedo, Robson Rodrigues, Eduardo Ribas, Rafael Uarth e Maurício Moreira pela amizade e apoio e ajuda sempre que precisei nas cadeiras básicas do mestrado. Em especial aos meus bons amigos Leonardo Pinheiro, Bruno

Moreira, Maurício Thiel, Rován Lopes, Yuri Ávila e Felipe Krüger pelos bons momentos de descontração e suporte que foram essenciais para a minha conclusão.

À Diretoria pelo apoio e churrascos nos finais de anos, garantia certa de risadas e tragos.

Aos meus pais Paulo Renato e Lúcia Maria pela paciência e suporte financeiro sempre que necessário.

À minha grande irmã pelos ouvidos sempre que precisei desabafar pelas horas de descontração e apoio.

Aos colegas da graduação que sempre apoiaram quando necessário, em especial aos amigos Tiago Braga, Rafael Menaré, Megan Gnutzman e Marcos Grala.

Aos meus ex alunos de todas as escolas onde tive a oportunidade de trabalhar e em especial aos meus amigos Daniele Souza, Andrei Nobre, Paola Rodrigues, ao Michel Tavares também pelos sorrisos marcantes.

A todos que de alguma forma me ajudaram a ultrapassar mais um obstáculo e dar mais um passo em frente.

Resumo

Este trabalho teve como objetivos a síntese e o estudo da ordem atômica em xerogéis de V₂O₅ intercalados com átomos de cobalto (Co). Estes óxidos têm sido tema de estudo devido ao seu potencial em distintos campos da tecnologia como desenvolvimento de eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia, catálise e sensores de gás.

Os xerogéis de V₂O₅ foram sintetizados a partir do método sol gel. As amostras sintetizadas foram depositadas em membranas de PVDF (Fluoreto de polivinilideno) por meio de um sistema de filtragem por membranas. Após as deposições, as amostras passaram por um processo de secagem em atmosfera para à formação dos xerogéis. A caracterização estrutural dos xerogéis foi feita a partir das técnicas de Difração de Raios-X (XRD) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).

As medidas de difração de raios-X mostraram que os xerogéis sintetizados apresentam uma estrutura monoclinica formada por bicamadas de V₂O₅ ao longo do plano cristalográfico *ab*, empilhadas na direção *c*. Os resultados experimentais demonstram que a ordem de longo alcance no material é afeta pela intercalação de Co. Adicionalmente, foi observada uma dependência do espaçamento interplanar relativo à família de planos (*00l*) com a intercalação de Co. O efeito é mais pronunciado quanto maior a concentração de Co.

As medidas de XAS indicaram que a ordem local em torno dos átomos de vanádio no xerogel de V₂O₅ é também afetada pela intercalação de Co. Foram observadas alterações na simetria e distâncias de ligação entre os átomos de V e os átomos de O. Por outro lado, o estado de oxidação dos átomos de V não é alterado. Neste contexto os dados experimentais sugerem uma posição preferencial para os átomos de Co entre as bicamadas do xerogel de V₂O₅.

Abstract

In this work the synthesis and characterization of atomic order of V₂O₅ xerogels intercalated with cobalt atoms (Co) were investigated. These oxides have been subject of study due to its potential in different fields of technology such as electrodes for energy storage devices, catalysis and gas sensors.

The V₂O₅ xerogels were synthesized by the sol gel method. The synthesized samples were deposited onto PVDF membranes using a membrane filtration system. After deposition, the samples were dried at atmosphere in order to form the xerogels. The characterization of xerogels atomic order was done by X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Absorption Spectroscopy (XAS).

X-ray diffraction measurements showed that the xerogels has a monoclinic structure formed by bilayers of V₂O₅ along the *ab* crystallographic plane stacked in the *c* direction. The experimental results demonstrated that the long-range order is affected by the Co intercalation. Additionally was observed a dependency between the interplanar space of (00*l*) atomic planes with the intercalation. The effect is more pronounced in the samples with higher Co content.

XAS measurements indicated that the local range order around the vanadium atoms in the xerogel is affected by the Co intercalation. Were observed variations in the symmetry and bond lengths between V and O atoms. On the other side the oxidation state of V atoms is not altered. In this scenario the experimental data suggests a preferential position for the Co atoms between the bilayers of the V₂O₅ xerogel.

Sumário

Índice de Figuras.....	9
Índice de Tabelas.....	12
Capítulo I – Introdução.....	14
Capítulo II – Síntese e Caracterização estrutural do Óxido de vanádio (V_2O_5).....	17
2.1 – Óxido de vanádio (V_2O_5).....	17
2.2 – Método Sol Gel.....	19
2.3 – Síntese do V_2O_5 via método Sol Gel.....	21
2.3.1 – Acidificação do composto metavanadato de sódio.....	22
2.3.2 – Decomposição de peroxovanadatos.....	23
2.4 – Ordem de longo alcance em géis de V_2O_5	25
2.5 – Ordem atômica local em géis de óxido de vanádio V_2O_5	27
2.5.1 – Simetria, Estado de Oxidação e Coordenação em V_2O_5 cristalino.....	28
2.5.2 – Análise de XAS em géis de V_2O_5	30
Capítulo III – Sistemática Experimental.....	34
3.1 – Introdução.....	34
3.2 – Sínteses dos Xerogéis de V_2O_5	34
3.3 – Preparação de amostras para análise por XRD e XAS.....	35
3.4 – Difração de Raios-X (XRD).....	36
3.4.1 – Espalhamento de Raios-X por materiais.....	37
3.4.2 – Medidas de XRD.....	38
3.5 – Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).....	40
3.5.1 – Absorção de Raios-X.....	41
3.5.2 – Medidas de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).....	42
3.5.3 – Análise de Dados.....	46

Capítulo IV – Resultados e Discussões.....	53
4.1 – Introdução.....	53
4.2 – Resultados de Difração de Raios-X – Ordem de Longo Alcance.....	53
4.3 – Espectroscopia de Absorção de Raios-X.....	55
4.3.1 – Análises de XANES.....	56
4.3.2 – Análises de EXAFS.....	60
Capítulo V – Conclusões.....	70
Referências.....	71

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Modelo da estrutura Ortorrômica do Cristal de V ₂ O ₅	17
Figura 2.2 – Octaedro VO ₆ em perspectiva.....	18
Figura 2.3 – (a) Projeção da estrutura atômica do gel de V ₂ O ₅ ao longo da direção (100); (b) Projeção da estrutura atômica do gel de V ₂ O ₅ ao longo da direção (010). [16].....	22
Figura 2.4 – Representação esquemática do precursor [VO(OH) ₃ (OH ₂) ₂] ⁰ [19].....	22
Figura 2.5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de V ₂ O ₅ . [15].....	23
Figura 2.6 – Medida de NMR ⁵¹ V que descrevem a dinâmica da síntese de V ₂ O ₅ via sol gel. (a) 20 min de síntese, (b) 40 min de síntese, (c) 158 min síntese e (d) 1800 min de síntese. [25]. Pico 1 – monoperóxido de vanádio [VO(O ₂) ₂ OH ₂] ₃ ⁺ , pico 2 – diperoxo de vanádio [VO(O ₂) ₂ OH ₂] ⁻ , pico 6 – decavanadato [H ₂ V ₁₀ O ₂₈] ⁴⁺ e pico 7 – íon dióxido de vanádio VO ₂ ⁺ [20].....	24
Figura 2.7 – Unidade básica das nanofitas de V ₂ O ₅ . (a) Célula bidimensional sugerida com base em experimentos de difração de elétrons; (b) Estrutura corrugada do plano <i>ab</i> , na perspectiva do eixo <i>c</i> . [15]	25
Figura 2.8 – Difratoograma de géis de óxidos de vanádio (V ₂ O ₅ .nH ₂ O) onde em (a) n=1,8 e (b) n=0,5. [15].....	26
Figura 2.9 – Estrutura em bicamadas para o gel de V ₂ O ₅ intercaladas com moléculas de H ₂ O. [15].....	27
Figura 2.10 – Espectro normalizado de uma amostra de V ₂ O ₅ Cristalino. [24].....	29
Figura 2.11 – Estado de Oxidação por posição em energia, para vários óxidos de vanádio [24].....	29
Figura 2.12 – Transformada de Fourier do espectro de EXAFS de Uma amostra de V ₂ O ₅ cristalino. [29].....	30
Figura 2.13 – (a) Transformada de Fourier do espectro de EXAFS de uma amostra de xerogel de V ₂ O ₅ ; (b) Modelo atômico proposto; (c) Estrutura em bicamadas para o Xerogel. [33].....	31
Figura 3.1 – Diagrama esquemático da síntese do gel de V ₂ O ₅ , desde a dissolução do V ₂ O ₅ em H ₂ O ₂ em água deionizada até a formação do gel.....	34
Figura 3.2 – Sistema de Filtração a vácuo.....	35
Figura 3.3 – Gel de V ₂ O ₅ depositado sobre uma membrana de PVDF via método de filtração.....	36

Figura 3.4 – Espalhamento coerente de um único elétron [33].....	37
Figura 3.5 – Difração de raios-X por um arranjo periódico.....	38
Figura 3.6 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X.....	39
Figura 3.7 – Difratoograma típico de Raios-X de uma amostra de V ₂ O ₅ ortorrômbica [35]...	40
Figura 3.8 – Coeficiente de absorção de massa em função da energia dos raios-X.....	41
Figura 3.9 – Diagrama esquemático da linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron evidenciando seus principais componentes.....	43
Figura 3.10 – Espectro de XAS de uma amostra de V ₂ O ₅ Cristalino.....	45
Figura 3.11 – (a) Ajuste das regiões de pré e pós borda de uma amostra de V ₂ O ₅ cristalino. (b) Espectro de XAS normalizado.....	47
Figura 3.12 – (a) Ilustração esquemática da primeira e segunda esferas de coordenação em torno de um átomo absorvedor posicionado em N ₀ . (b) Representação de caminhos de espalhamento simples e múltiplos.....	49
Figura 3.13 – (a) Transformada de Fourier $\chi(k)$ do espectro apresentado na figura 3.10-a. (b) Respectiva distribuição radial em torno do átomo absorvedor evidenciando a presença da primeira (V-O) e segunda (V-V) esfera de coordenação em torno do átomo de V.....	50
Figura 4.1 – Figura 4.1 – (a) Difratoograma de xerogéis de V ₂ O ₅ intercalados com diferentes concentrações de Co. (b) Difratoograma da membrana de PVDF usada como suporte. (c) Reflexão de Bragg relativa ao plano atômico (001).....	54
Figura 4.2 - Espectro de XANES na borda K do vanádio.....	56
Figura 4.3 – Ajuste aos dados experimentais obtidos com as amostras intercaladas. (b) V ₂ O ₅ cristalino, (c) xerogel de V ₂ O ₅ , (d) xerogel intercalado com 5 at% de Co e (e) xerogel intercalado com 10 at% de Co.....	57
Figura 4.4 – Em preto: Localização em energia do pico de pré-borda em função do estado de vários estados oxidação do vanádio [24]. Em vermelho: Energia do pico de pré-borda em função da concentração de cobalto.....	58
Figura 4.5 – Espectros XAS das amostras de V ₂ O ₅ cristalino, V ₂ O ₅ xerogel e V ₂ O ₅ xerogel intercalado com 10 at% de Co.....	60
Figura 4.6 – EXAFS de uma amostra de V ₂ O ₅ cristalino e xerogéis de V ₂ O ₅ intercalados ou não com 10 at% de Co.....	61
Figura 4.7 – Transformada de Fourier dos espectros das amostras de V ₂ O ₅ cristalino, V ₂ O ₅ xerogel e V ₂ O ₅ xerogel. Intercalado com 10 at% de Co.....	63
Figura 4.8 – Modelos atômicos usados no ajuste aos dados experimentais de EXAFS. (a) V ₂ O ₅ cristalino da referência [4] e (b) xerogel de V ₂ O ₅ da referencia [16].....	63
Figura 4.9 – (a,b) Ajuste aos dados experimentais obtidos de uma amostra de V ₂ O ₅	

cristalino..... 64

Figura 4.10 – (a,b,c,d) Ajuste aos dados experimentais obtidos de uma amostra de xerogel de V_2O_5 não intercalada e intercalada com 10 at% de Co..... 65

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros de síntese relativos às amostras usadas neste trabalho.....	36
Tabela 3.2 – Parâmetros das Varreduras em energia.....	46
Tabela 4.1 – Sumário dos resultados obtidos a partir do ajuste dos picos de pré-borda. E_p – posição em energia do pico, I_p – intensidade do pico, FWHM – largura a meia altura....	59
Tabela 4.2 – Parâmetros estruturais e fator Debye Waller obtidos do ajuste dos dados referentes à amostra de V_2O_5 cristalino.....	65
Tabela 4.3 – Parâmetros estruturais e fator Debye Waller obtidos do ajuste dos dados referentes à amostra de xerogel de V_2O_5	66
Tabela 4.4 – Parâmetros estruturais e fator Debye Waller obtidos do ajuste dos dados referentes à amostra de xerogel de V_2O_5 intercalado com 10 a% de Co.....	66

Capítulo I

Capítulo I – Introdução.

Compostos de óxidos de metais de transição como o MoO_3 , WO_3 , TiO_2 e V_2O_5 tem despertado interesse crescente devido a seu grande potencial de aplicações tecnológica em áreas como catálise heterogênea [1], desenvolvimento de sensores de gás [2] ou como eletrodo em baterias de lítio [3]. Tais óxidos apresentam tanto diferentes estequiometrias, bem como, uma grande quantidade de diferentes estruturas cristalinas. Átomos de vanádio formam compostos binários com átomos de oxigênio. Em estado sólido os principais são o VO (óxido de vanádio), V_2O_3 (óxido de vanádio III), VO_2 (óxido de vanádio IV) e o V_2O_5 (pentóxido de vanádio). Nestes óxidos o estado de oxidação dos átomos de vanádio vão de +2 a +5, respectivamente. Dentre todos os óxidos de vanádio, o V_2O_5 é o mais estável sendo reconhecidamente um composto de intercalação devido a sua estrutura ortorrômbica em camadas [4]. Nesta estrutura íons, ou até mesmo moléculas são intercaladas na matriz cristalina do V_2O_5 ao mesmo tempo em que sua estrutura se mantém conservada. Estas reações de intercalação ocorrem tipicamente à temperatura ambiente.

O V_2O_5 pode ser sintetizado através de distintas técnicas [5–7]. Entre estas se encontra o método sol gel [8]. Este se baseia em reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares para formar uma rede tridimensional, com morfologias que vão de suspensões coloidais (gel coloidal) até cadeias poliméricas (gel polimérico). Este método de síntese também permite uma maior flexibilidade em relação à intercalação com distintas espécies químicas, com maior controle dos parâmetros de síntese. Durante a síntese do gel de V_2O_5 moléculas de H_2O são intercaladas entre as bicamadas do óxido levando a um material com fórmula estrutural $V_2O_5 \cdot nH_2O$, onde n é o número de

moléculas de água intercaladas [9]. Após a síntese, o gel passa por um processo de secagem em atmosfera a temperatura ambiente para a retirada do excesso de moléculas de H_2O , recebendo a denominação de xerogel. O xerogel de óxido de vanádio sintetizado por este método apresenta estrutura monoclínica formada por bicamadas de V_2O_5 ao longo do plano ab , empilhadas ao longo da direção cristalográfica c .

Por ser uma técnica de síntese versátil, de fácil aplicação e baixo custo, o método sol gel tem sido usado para o estudo da intercalação de distintos cátions metálicos em V_2O_5 de forma a otimizar suas propriedades físicas e químicas. Entre os cátions testados podemos citar o Li^+ [10], Cu^+ [11], Zn^+ [12]. Por outro lado, a intercalação de íons de Co em V_2O_5 tem sido bem menos estudada embora que eletrodos de $Co_xV_2O_5$ apresentem taxas de carga e descarga da ordem de 1000 mAhg^{-1} no primeiro ciclo, valor este aproximadamente três vezes maior do que a capacidade apresentada por eletrodos comerciais de $LiCoO_2$ ($\sim 270 \text{ mAhg}^{-1}$) [13,14]. Com isso nosso objetivo neste trabalho foi à síntese e caracterização da estrutura atômica de xerogéis de V_2O_5 intercalados com átomos de Co.

A partir destas considerações, o presente texto está organizado da seguinte forma: o Capítulo 2 traz uma revisão a respeito das propriedades do pentóxido de vanádio (V_2O_5) com ênfase nos diferentes aspectos de sua estrutura atômica local, bem como sua síntese via rota sol gel. O Capítulo 3 apresenta o método de síntese e as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. No Capítulo 4 os resultados experimentais obtidos são apresentados e discutidos. Finalmente no Capítulo 5 apresentamos as conclusões obtidas com este trabalho.

Capítulo II

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: Síntese e Caracterização Estrutural de Óxido de Vanádio (V_2O_5).

2.1 – Óxido de Vanádio (V_2O_5).

O óxido de vanádio, onde os átomos de vanádio possuem valência +5, tem despertado interesse crescente devido a seu potencial tecnológico para aplicações em áreas como a catálise, micro e nano eletrônica, sensores ou desenvolvimento de acumuladores de energia (baterias).

O pentóxido de vanádio, como também é denominado o V_2O_5 , é um óxido ácido de cor amarelo alaranjado no qual os átomos de vanádio compõem um octaedro distorcido. O cristal de V_2O_5 apresenta uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 11,519 \text{ \AA}$, $b = 3,564 \text{ \AA}$ e $c = 4,373 \text{ \AA}$ (grupo espacial Pmmn) [4]. Um diagrama esquemático da estrutura ortorrômbica do cristal de V_2O_5 é apresentado na figura 2.1.

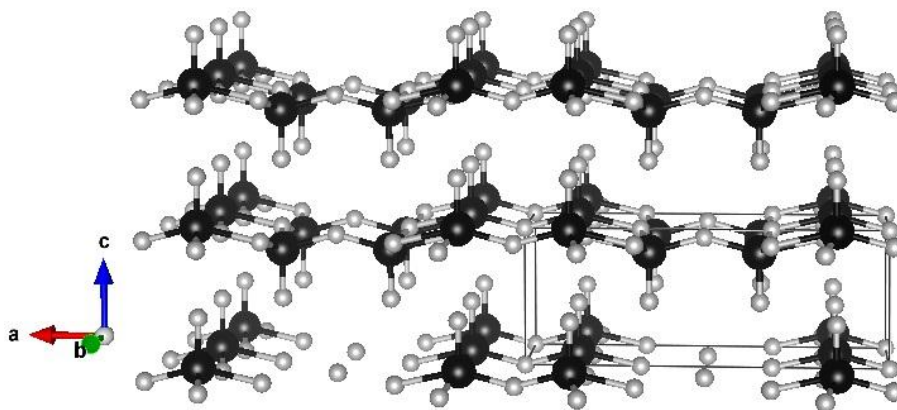


Figura 2.1 – Modelo da estrutura ortorrômbica do cristal de V_2O_5 .

As ligações interatômicas do pentóxido de vanádio cristalino possuem tanto caráter misto iônico como covalente, sendo a carga negativa concentrada nos oxigênios e as cargas positivas nos átomos de vanádio. Os átomos de vanádio são conectados a cinco átomos de oxigênio criando pirâmides de base quadrada VO_5 , as quais compartilham vértices e arestas formando uma estrutura em camadas ao longo do plano ab ,

empilhadas na direção cristalográfica c . A distância entre camadas é da ordem de 8.75 \AA . Analisando a figura 2.2 podemos observar que o átomo de vanádio possui seis ligações com átomos de oxigênio, com distâncias que variam de $1,577 \text{ \AA}$ a $2,791 \text{ \AA}$. A ligação entre o átomo de vanádio (V) e o oxigênio O1.1, também chamado de oxigênio apical, possui uma distância de $1,577 \text{ \AA}$ e tem um caráter covalente (ligação π). O átomo de vanádio também possui uma ligação com o átomo O3.1 responsável pela ligação entre as cadeias, e três ligações com os átomos O2.1. Também devemos considerar uma ligação fraca entre o átomo de vanádio da pirâmide de base quadrada e o átomo de oxigênio O1.1 da pirâmide pertencente à camada inferior, assim formando um octaedro distorcido com uma coordenação $5+1$. A soma das distâncias entre a ligação dupla $V = O1.1$ e a ligação fraca $V - O1.1$, onde este segundo O1.1 é o oxigênio apical da camada inferior, correspondem ao parâmetro de rede $c = 4,37 \text{ \AA}$ da estrutura do V_2O_5 cristalino. Ainda com referência à figura 2.2, observamos que o octaedro VO_6 não é centrossimétrico, ou seja, à distância e os ângulos de ligação dos oxigênios vizinhos não são iguais, bem como o átomo de vanádio encontra-se deslocado do plano basal da pirâmide de 0.47 \AA .

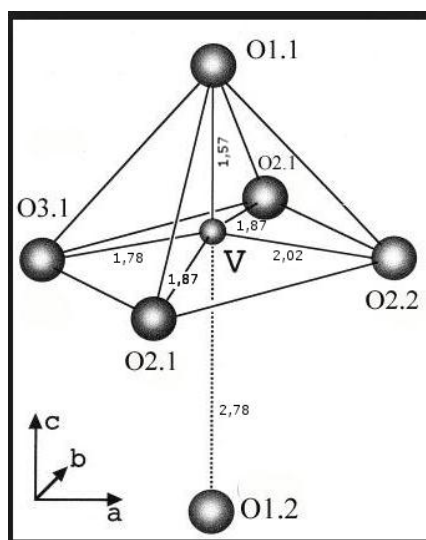


Figura 2.2 – Octaedro VO_6 em perspectiva.

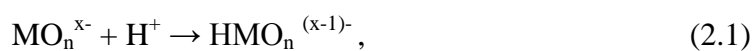
2.2 – Método Sol Gel.

Distintos métodos têm sido empregados para síntese do V₂O₅ como deposição por Erosão Catódica (“Sputtering”), Deposição de Camadas Atômicas (“Atomic Layer Deposition-ADL”) ou Eletrodeposição Anódica [5–7]. A desvantagem destes métodos está nas pequenas quantidades de material sintetizado, e na necessidade de altas temperaturas e alto vácuo para a síntese.

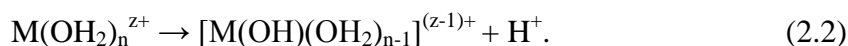
Por outro lado, o método sol gel aparece como alternativa devido à sua simplicidade, versatilidade, reprodutibilidade e baixo custo [8]. Este é baseado em reações de hidrólise e condensação de precursores inorgânicos ou orgânicos. Estas reações levam à formação de um gel composto por uma rede tridimensional de partículas coloidais ou cadeias poliméricas contendo uma fase líquida em seu interior. Os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. Segundo J. Livage [15], o processo sol gel baseia-se em reações de polimerização inorgânica. Os precursores geralmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após a dissolução dos precursores em meio aquoso ocorre à hidrólise e a seguir observa-se à formação de partículas coloidais e cadeias poliméricas lineares.

Podemos descrever as etapas envolvidas nesse processo da seguinte forma [8]:

(i) Hidrólise do precursor - ocorrem ligações do tipo M-OH, onde M geralmente é um metal ou metal de transição. Esta reação é obtida principalmente pela modificação do pH da solução, através de reações de protonação de oxo-íons aniônicos conforme equação 2.1

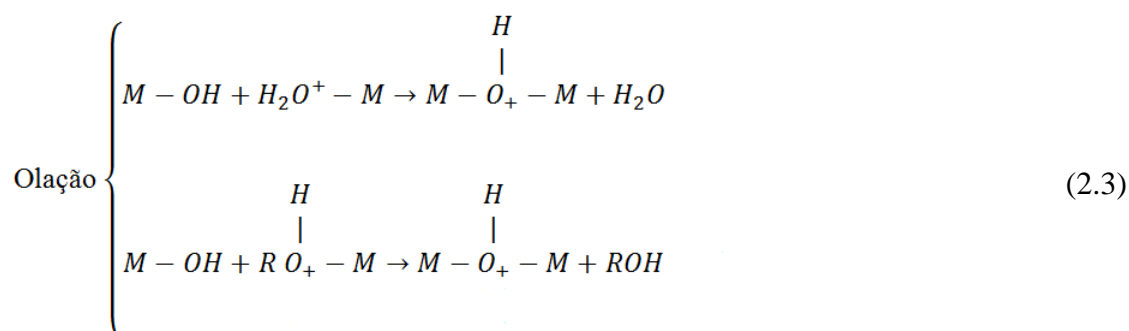


ou de deprotonação de aquo-íons catiônicos conforme a equação 2.2

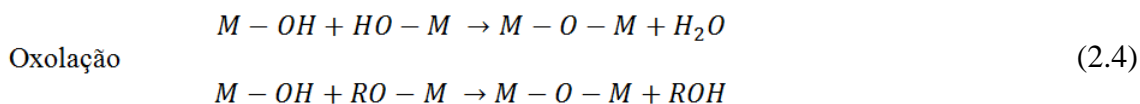


(ii) Condensação - A próxima etapa na formação do sol gel envolve reações de condensação, as quais são descritas através de duas reações [8]:

Olação - envolve a reação de hidróxido ou aquo íons $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, por meio de uma substituição nucleofílica, onde M-OH é a espécie nucleofílica.



Oxolação - a condensação através da oxolação ocorre apenas na ausência de moléculas de água. Quando não há saturação completa da esfera de coordenação do metal, esta reação ocorre por adição nucleofílica, onde os ligantes são removidos e a espécie condensada é formada. No caso onde existe a saturação completa da esfera de coordenação, pode ocorrer uma substituição nucleofílica, onde há a adição de pontes OH instáveis e em seguida a eliminação da espécie H_2O .



Existe uma grande diferença entre as reações de olação e oxolação. Na primeira $K < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, enquanto a segunda é caracterizada por $K > 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Esta diferença entre as cinéticas das reações, ou taxas de reação, leva à formação de estruturas com distintas relações entre área de superfície e volume.

Especificamente para o V₂O₅, estudos prévios demonstram que o óxido sintetizado através deste método se apresenta na forma de um gel viscoso. Após a síntese os géis são depositados sobre substratos que podem ser metálicos, semicondutores ou vítreos e passam por um processo de secagem sendo então denominados de xerogéis. Nestes óxidos moléculas de água ficam intercaladas entre as camadas de seu arranjo atômico. Com estrutura atômica distinta do V₂O₅ cristalino, estes óxidos apresentam propriedades físicas e químicas diferenciadas levando a uma melhora no desempenho das aplicações tecnológicas nas quais é usado.

2.3 – Síntese do V₂O₅ via método sol gel.

De forma geral, os óxidos de V₂O₅ formados via rota sol gel apresentam uma estrutura monoclinica com parâmetros de rede $a = 11.498 \text{ \AA}$, $b = 3.545 \text{ \AA}$, $c = 11.520 \text{ \AA}$ e $\beta = 88.65^\circ$ [16]. São formados por bicamadas de unidades de VO₅ que compartilham vértices e arestas ao longo do plano ab , empilhadas ao longo da direção cristalográfica c . Moléculas de água (H₂O) são intercaladas entre as camadas do gel levando a um material com fórmula estequiométrica V₂O₅. n H₂O, onde n é o número de moléculas de H₂O intercaladas. A figura 2.3 apresenta uma representação da estrutura atômica do gel de V₂O₅. Duas rotas distintas têm sido usadas para a síntese do V₂O₅. n H₂O. Na primeira, a acidificação do metavanadato de sódio (NaVO₃) em resina de troca protônica leva à polimerização da espécie resultante HVO₃ em meio aquoso [17]. A segunda é baseada na reação exotérmica entre V₂O₅ cristalino e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) [18]. Em ambas as rotas um gel ácido com fórmula estequiométrica V₂O₅. n H₂O é formado.

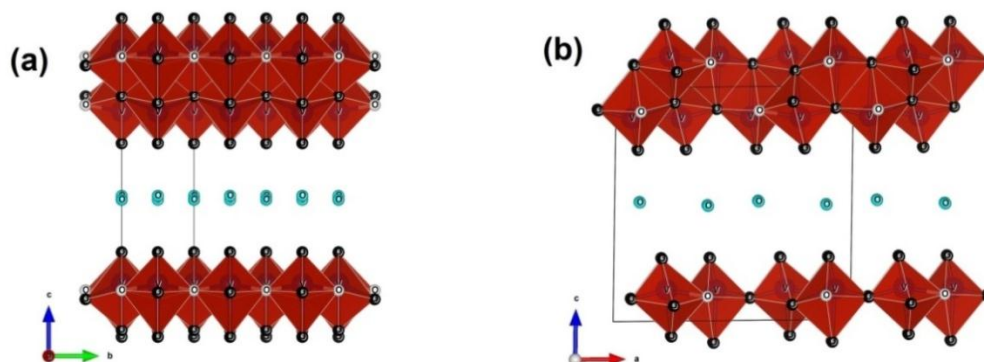
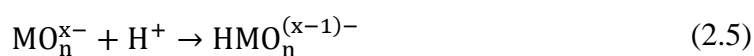


Figura 2.3 – (a) Projeção da estrutura atômica do gel de V₂O₅ ao longo da direção (100). (b) Projeção da estrutura atômica do gel de V₂O₅ ao longo da direção (010) [16].

2.3.1 – Acidificação do composto metavanadato de sódio.

Este método consiste na acidificação do metavanadato de sódio através de um processo de troca iônica em uma resina protônica levando à formação do ácido metavanádico HVO₃. A reação de troca iônica acontece por meio da reação de protonação [19]:



onde M representa os átomos de vanádio. Durante o processo, um átomo de sódio é substituído por um próton levando à formação do precursor neutro HVO₃. Em meio aquoso o HVO₃ assume uma coordenação tetraédrica solvatado por moléculas de água, formando a espécie neutra [VO(OH)₃(OH₂)₂]⁰, a qual é representada na figura 2.4.

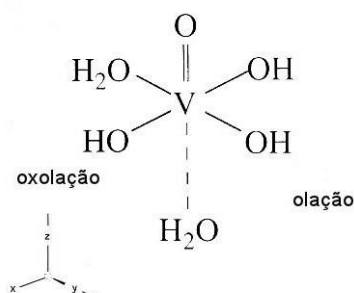
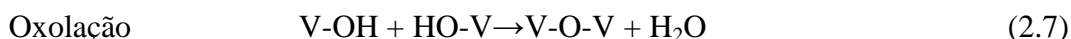


Figura 2.4 – Representação esquemática do precursor [VO(OH)₃(OH₂)₂]⁰ [19].

A espécie [VO(OH)₃(OH₂)₂]⁰ condensa a partir das reações de olação e oxolação abaixo [19]:



Este mecanismo leva à formação de estruturas na forma de fitas que se estendem ao longo do plano *ab* com comprimentos da ordem de microns e largas em torno de 10 nm, como mostra a figura 2.5. A reação de olação, descrita pela equação 2.6, ocorre ao longo da direção *y*, envolvendo a reação de hidroxó ou aquo íons, $[\text{V}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, onde $x < n$, correspondendo a uma substituição nucleofílica. Por outro lado, a condensação ao longo da direção *x* se dá por meio da reação de oxolação, descrita pela equação 2.7, que acontece na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal. Esta reação acontece entre íons oxo-hidroxó $[(\text{VO}_x(\text{OH})_{n-x})]^{(n+x+z)}$. A desvantagem desta rota está na contaminação dos géis com átomos de sódio devido à eficiência limitada da reação de troca.

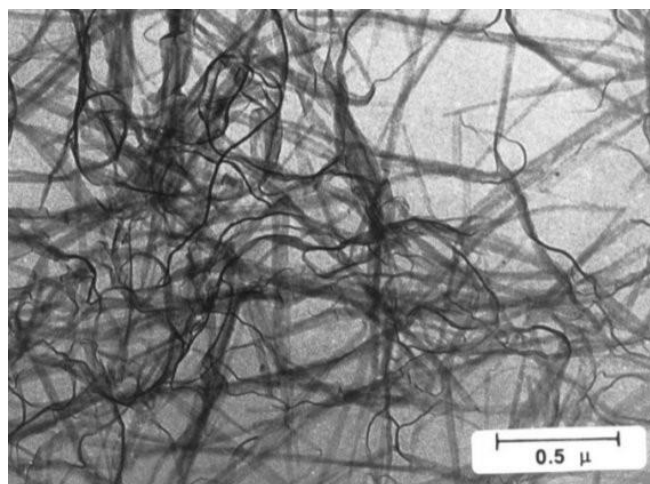


Figura 2.5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de V₂O₅ [15].

2.3.2 – Decomposição de peroxovanadatos.

Esta rota é baseada na reação exotérmica entre V₂O₅ e H₂O₂. A síntese ocorre a partir da decomposição do V₂O₅ e à formação de peroxovanadatos. Fontenot et al. [20] realizaram um estudo experimental usando Ressonância Nuclear Magnética (NMR ⁵¹V) e mostraram que a dissolução do óxido de vanádio é seguida pela formação e inter

conversão de distintos grupos de peroxovanadatos como observado na figura 2.6. Nos momentos iniciais da síntese o diperoxido de vanádio $[VO(O_2)_2OH_2]^+$ é a espécie dominante em solução. A evolução da síntese leva à sua decomposição em monoperóxido de vanádio, decavanadato e dióxido de vanádio. Este último por sua vez é a espécie dominante após 1800 minutos de síntese e apontado como o precursor para a condensação do gel. Além disso, Fontenot et al. [20] sugerem que o gel assim formado apresenta a mesma fórmula estrutural do gel produzido via acidificação do metavanadato de sódio, sendo representada como $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (n é o número de moléculas de água intercaladas na estrutura do gel).

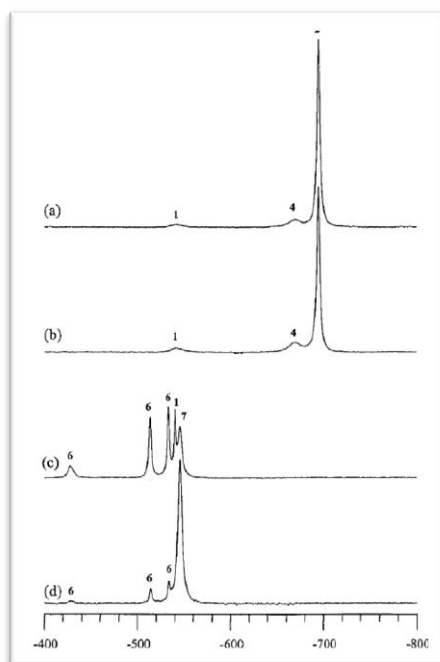
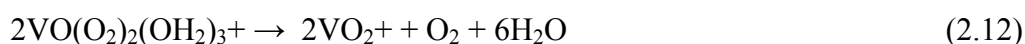
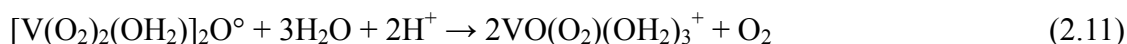
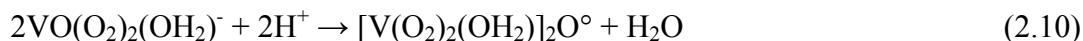
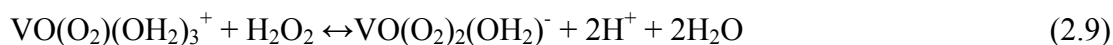
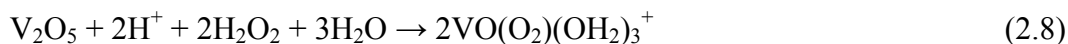


Figura 2.6 – Medidas de NMR ^{51}V que descrevem a dinâmica da síntese de V_2O_5 via sol gel. (a) 20 min de síntese, (b) 40 min de síntese, (c) 158 min de síntese e (d) 1800 min de síntese. Pico 1 - monoperóxido de vanádio $[VO(O_2)_2OH_2]^+$, pico 2 - diperoxido de vanádio é a $[VO(O_2)_2OH_2]^+$, pico 6 – decavanadato $[H_2V_{10}O_{28}^{4-}]$ e pico 7 – íon dióxido de vanádio VO_2^+ [20].

Ainda segundo Fontenot et al. [20], o conjunto de reações abaixo detalha a síntese de V_2O_5 via decomposição de peroxovanadatos. A gelificação ocorre apenas na presença

do cátion VO₂⁺ e procede de forma similar ao processo de acidificação do composto metavanadato de sódio.



2.4 – Ordem de longo alcance em géis de V₂O₅.

A ordem de longo alcance de xerogéis de óxido de vanádio sintetizados via rota sol gel tem sido tema de discussão ao longo dos últimos anos. J. Livage [15] propôs que a acidificação do metavanadato de sódio leva à síntese de um gel composto por partículas na forma de fitas com aproximadamente de 10 nm de largura e 1 μm de comprimento. Ainda segundo J. Livage, com base em resultados de difração de elétrons, estas fitas seriam formadas por camadas de V₂O₅ empilhadas ao longo da direção cristalográfica *c* com fórmula estrutural V₂O₅.*n*H₂O. Uma ilustração das nanofitas segundo este modelo é apresentada na figura 2.7 (a).

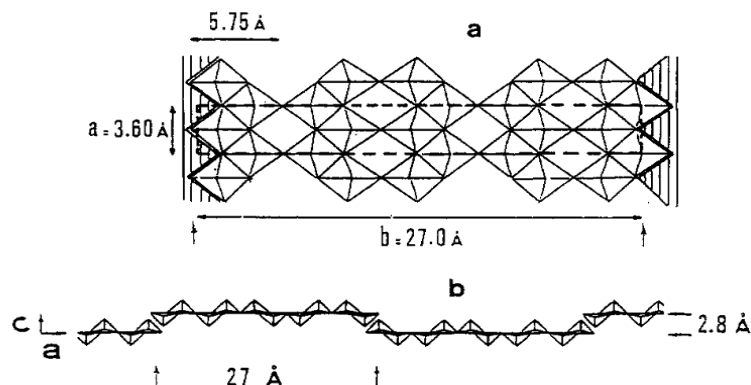


Figura 2.7 – Unidade básica das nanofitas de V₂O₅, (a) Célula bidimensional sugerida com base em experimentos de difração de elétrons. (b) Estrutura corrugada do plano *ab*, na perspectiva do eixo *c* [15].

O plano cristalográfico *ab* apresenta parâmetros de rede $b = 27 \text{ \AA}$ e $a = 3,6 \text{ \AA}$, com uma estrutura próxima a do V₂O₅ ortorrômbico. A unidade básica das nanofitas são pirâmides de base quadrada (VO₅) que compartilham vértices e arestas com seus vizinhos próximos formando uma estrutura linear corrugada com degraus de $2,8 \text{ \AA}$ (figura 2.7 (b)). Difratogramas de raio-X de amostras de xerogel de V₂O₅ com $n = 1.8$ e $n = 0.5$ são apresentados nas figuras 2.8 (a) e 2.8 (b) respectivamente [15]. Os difratogramas são dominados pela família de planos 00l, característico de um material

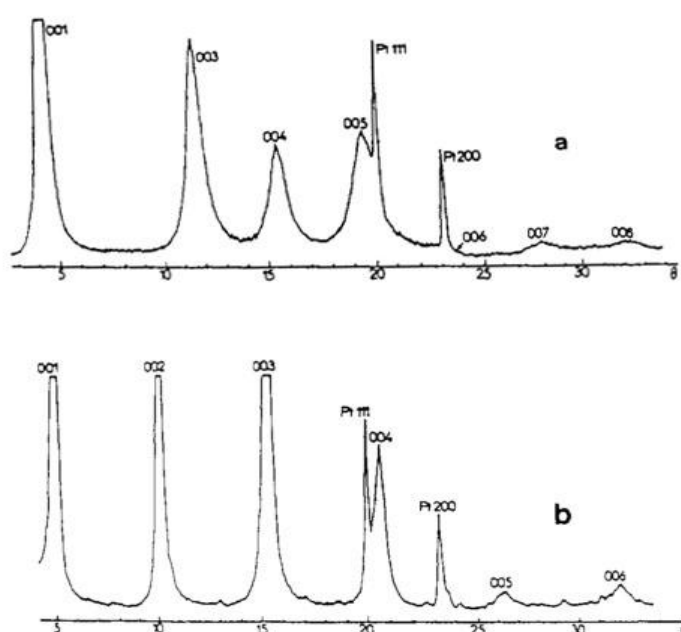


Figura 2.8 – Difratograma de géis de óxido de vanádio (V₂O₅.nH₂O) onde em (a) $n = 1.8$ e (b) $n = 0.5$ [15].

orientado em camadas. Neste modelo, a distância d entre as camadas é dependente da quantidade de moléculas de H₂O intercaladas, como podemos observar pelo deslocamento angular sofrido pelos com o aumento da quantidade de água intercalada.

Subsequente ao trabalho de Livage, Oka et al. [21] publicaram um estudo da estrutura atômica de géis V₂O₅ usando a técnica de difração de raios-X. Os dados foram refinados com o uso do Método Rietveld [22]. A figura 2.9 traz o modelo atômico do gel de V₂O₅ segundo o modelo proposto por Oka e colaboradores. Neste, o gel é

formado por bicamadas de $VO_{1.5}$ e O intercaladas com duas camadas de moléculas de H_2O .

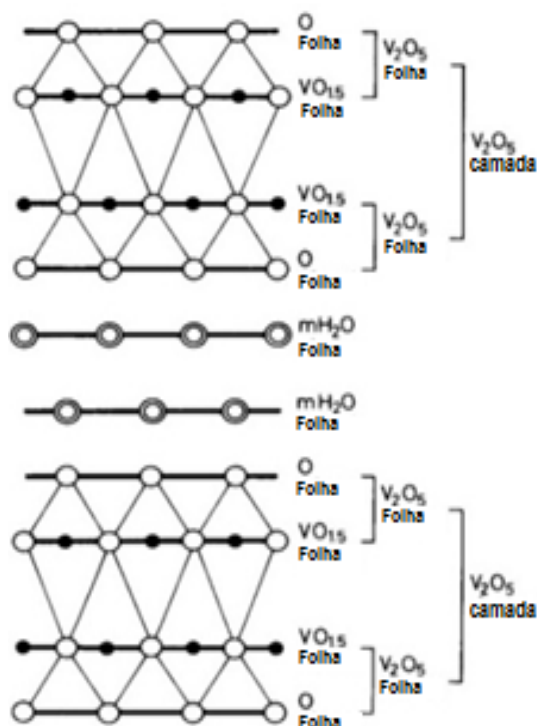


Figura 2.9 – Estrutura em bicamadas para o gel de V_2O_5 intercaladas com moléculas de H_2O [15]. (círculos abertos – átomos de oxigênio, círculos preenchidos – átomos de vanádio)

Em 2002, a controvérsia foi desfeita a partir do trabalho de V. Petkov et al. [16]. Usando difração de raios-X os autores mostram que géis de óxido de vanádio são compostos por bicamadas de V_2O_5 intercaladas com moléculas de H_2O , conforme proposto anteriormente por Oka et al. [21]. A figura 2.3 apresenta o modelo proposto por Petkov e colaboradores, sendo este o modelo atualmente aceito para estrutura de géis e xerogéis de V_2O_5 com fórmula estrutural $V_2O_5.nH_2O$.

2.5 – Ordem atômica local em géis de óxido vanádio (V_2O_5).

A ordem local em géis de V_2O_5 tem sido investigada por meio da Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) [23]. Um espectro típico de XAS apresenta duas regiões distintas conhecidas como região do XANES (“X-Ray Absorption Near Edge Structure”) e região do EXAFS (“Extended X-Ray Absorption Fine Structure”). Estas

duas regiões definem espectroscopias específicas que trazem informações a respeito do estado de valência e simetria em torno do átomo absorvedor (XANES), e número de coordenação e distâncias de ligação (EXAFS). A seguir revisaremos alguns dos resultados prévios obtidos com estas técnicas para a ordem local em V₂O₅ cristalino e xerogéis de V₂O₅. Maiores detalhes a respeito da técnica de XAS serão apresentados no Capítulo 3.

2.5.1 – Simetria, Estado de Oxidação e Coordenação em V₂O₅ cristalino.

Resultados prévios de XANES de amostras de V₂O₅ cristalino demonstram que o espectro é dominado pela presença de um pico de pré-borda na região em torno de 5.6 eV como ilustrado na figura 2.10. Demais picos na região da borda e além desta são observados em 22.4, 30.1 e 43.1 eV. O pico de pré-borda está ligado à transição 1s→3d, proibida em sistemas centro simétricos [24]. Entretanto, devido à baixa simetria da unidade básica do V₂O₅, formada por pirâmides de base quadrada distorcidas (VO₅), esta transição se torna permitida. Isto ocorre devido a combinação forte entre os orbitais 3d-4p do átomo absorvedor e a superposição do orbital 3d e o orbital 2p dos átomos de oxigênio. O pico em 30.1 eV se deve a transições entre o estado 1s→4p. As características do espectro de absorção para energias maiores que a energia da transição estão associadas a transições para estados de mais alta energia, ressonâncias ou espalhamentos múltiplos [25,26]. A intensidade do pico de pré-borda está diretamente associada à simetria dos átomos de oxigênio coordenados ao átomo de vanádio. Neste cenário, a ligação V=O contribui com aproximadamente com 55% da intensidade do pico de pré-borda [24]. Assim, a maior intensidade deste pico esta associada a uma menor distância de ligação entre os átomos de vanádio e os oxigênios apicais (V=O), e conseqüentemente a uma maior simetria em torno do átomo absorvedor.

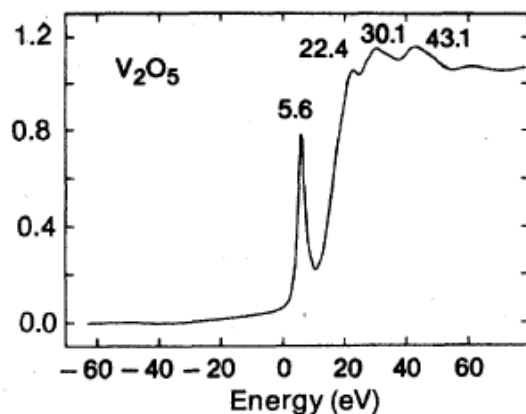


Figura 2.10 – Espectro normalizado de uma amostra de V_2O_5 cristalino [24].

O deslocamento dos picos na região do XANES com o estado de valência do átomo absorvedor obedece a lei de Kunzl [27]. Especificamente, com respeito ao pico de pré-borda, sua posição em energia varia linearmente com o estado de oxidação do átomo de vanádio. Este deslocamento para regiões de mais alta energia pode ser entendido em termos do aumento do potencial atrativo entre o núcleo atômico e os elétrons do orbital 1s, bem como da redução entre a interação repulsiva de *Coulomb* com os demais elétrons do V. A figura 2.11 apresenta resultados experimentais que relacionam o estado de oxidação do óxido com a posição em energia do pico de pré-borda.

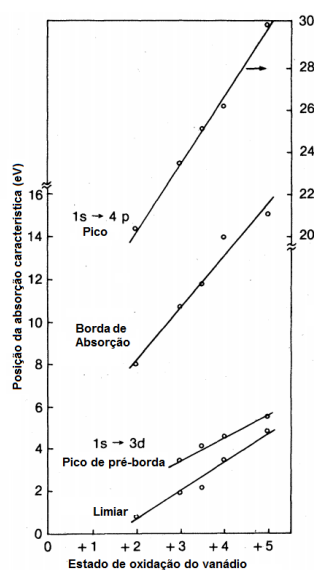


Figura 2.11 – Estado de oxidação por posição em energia, para vários óxidos de vanádio [24].

Análises de EXAFS do V_2O_5 cristalino mostram que a estrutura local do óxido é composta por unidades básicas VO_5 [28]. A alta anisotropia da unidade VO_5 é representada por quatro distintas distâncias de ligação dos átomos de oxigênio ao átomo de vanádio central. A transformada de Fourier do espectro de EXAFS é caracterizada pela presença de duas esferas de coordenação. A primeira esfera apresenta um valor médio em torno de 1,95 Å, sendo caracterizada pela ligação entre os átomos de oxigênio e o átomo de vanádio (V-O). A segunda e terceira esferas de coordenação por sua vez se caracterizam basicamente por ligação V-V e espalhamentos múltiplos, como apresentado na figura 2.12.

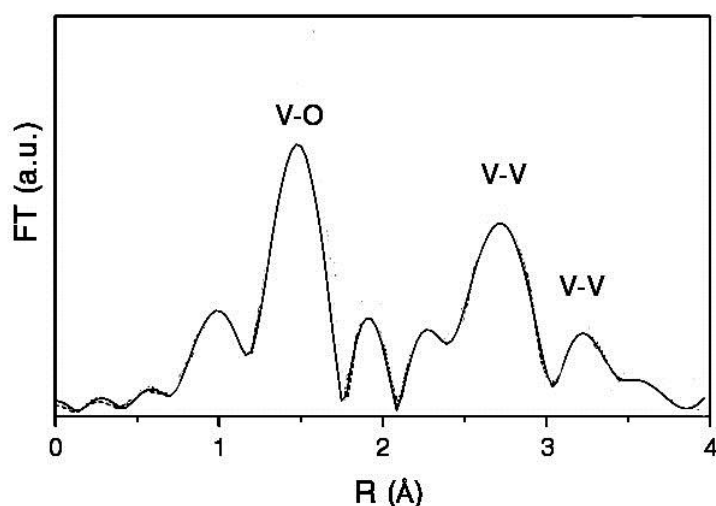


Figura 2.12 – Transformada de Fourier (FT) do espectro de EXAFS de uma amostra de V_2O_5 cristalino [29].

2.5.2 Análises de XAS em géis de V_2O_5 .

A técnica de XANES também tem sido empregada no estudo da ordem local e estrutura eletrônica de xerogéis de V_2O_5 [30]. Estudos prévios demonstraram que a unidade básica dos xerogéis é bastante semelhante a do cristal de V_2O_5 . Além disso, estes mesmos estudos apontam para uma simetria maior em torno dos átomos de vanádio em amostras de xerogéis. Este aumento se deve à maior distância de ligação

entre os átomos de vanádio e os átomos de oxigênio apicais nestes óxidos. Entretanto, em todos estes casos a valência dos átomos de V ficou em torno de +5.

Já a técnica de EXAFS tem sido aplicada na caracterização da ordem atômica local em torno dos átomos de vanádio, como também nos efeitos da intercalação de cátions metálicos na estrutura do xerogel. Utilizando radiação polarizada na direção paralela ao eixo c do xerogel, Giorgetti e et al. [31] demonstraram que o xerogel é formado por bicamadas de V_2O_5 . Isto é evidenciado pela presença de dois picos na região B da transformada de Fourier do espectro de EXAFS (figura 2.13 (a)).

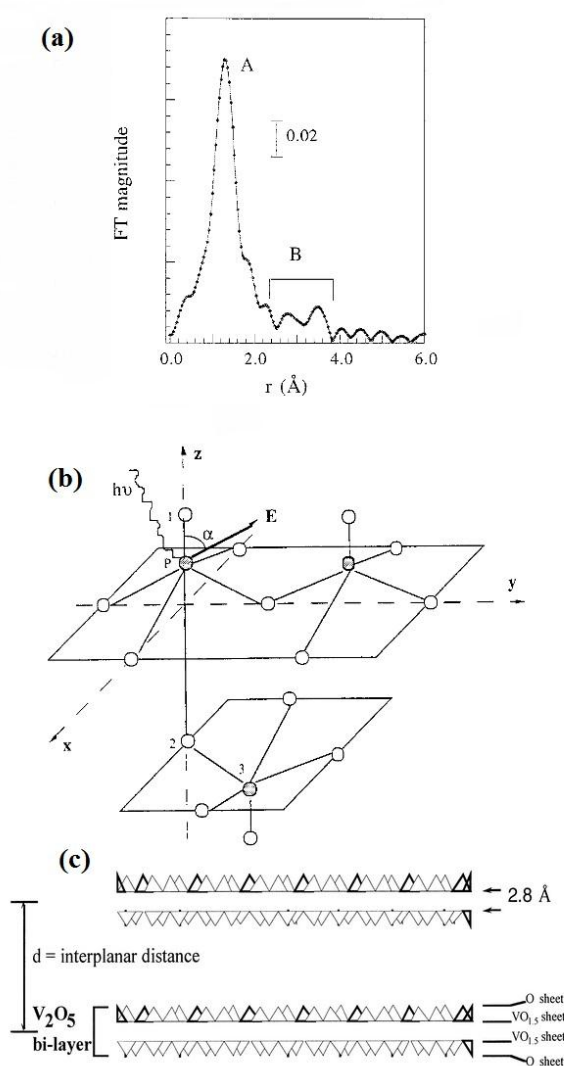


Figura 2.13 – (a) Transformada de Fourier do espectro de EXAFS de uma amostra de xerogel de V_2O_5 [31]. (b) Modelo atômico proposto. (c) Estrutura em bicamadas para o xerogel.

A origem destes sinais se deve as ligações V-O2 e V•••V3 conforme ilustrado na figura 2.13 (b). Assim a estrutura do xerogel de V_2O_5 proposta por Oka et al. [21] foi confirmada por EXAFS, estando esta ilustrada na figura 2.13 (c). Estudos adicionais utilizando análises por EXAFS foram realizados para avaliar o sitio atômico ocupado e coordenação dos cátions metálicos Cu e Zn na estrutura atômica do xerogel [32]. Entretanto, nestes casos se faz necessário a medida de XAS na borda dos átomos intercalados.

Capítulo III

Capítulo III – Sistemática experimental.

3.1 – Introdução.

Neste Capítulo a técnica de síntese via dissolução de peroxovanadatos, bem como a caracterização das amostras via Difração de Raios-X (XRD) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) serão discutidas em detalhes.

3.2 – Sínteses dos xerogéis de V_2O_5 .

A síntese dos xerogéis de óxido de vanádio foi feita a partir da dissolução de V_2O_5 cristalino (© Merck) em 40ml de água deionizada contendo 30% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A intercalação com átomos de cobalto foi feita a partir da adição direta de Co metálico (© Sigma-Aldrich 99,99%) à solução. Após a dissolução dos precursores a solução foi deixada em repouso por 10 min. À formação do gel se deu a partir da agitação constante da solução por 1,5 horas, a uma temperatura de 63 °C. A figura 3.1 apresenta a cronologia do processo de síntese, onde as duas primeiras etapas são caracterizadas pela formação do ânion $2VO(O_2)(OH_2)_3^+$.

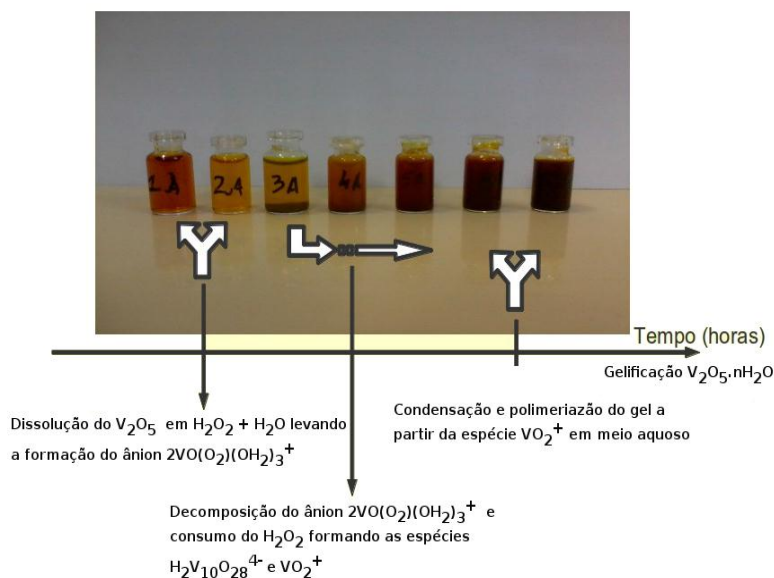


Figura 3.1 – Diagrama esquemático da síntese do gel de V_2O_5 , desde a dissolução do V_2O_5 em H_2O_2 em água deionizada até a formação do gel.

A decomposição desta espécie através do consumo de H_2O_2 via reações específicas levam à formação do íon dióxido de vanádio (VO_2^+) durante a evolução da síntese. Por fim, especula-se que este último é coordenado a moléculas de água formando a espécie neutra $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$ responsável pela condensação do gel.

3.3 – Preparação de amostras para análise por XRD e XAS

A preparação das amostras para as análises estruturais foi feita por meio de um sistema de filtragem por membrana. Inicialmente os géis de V_2O_5 , dopados ou não, foram diluídos em água deionizada e submetidos a um processo de filtração a vácuo. O aparato utilizado para este fim é apresentado na figura 3.2. O gel de V_2O_5 diluído foi colocado no compartimento de vidro, assinalado como A na figura 3.2. Este é conectado a um funil de placa porosa, o qual suporta uma membrana hidrofílica de Fluoreto de Polivinilideno (PVDFTM Millipore).

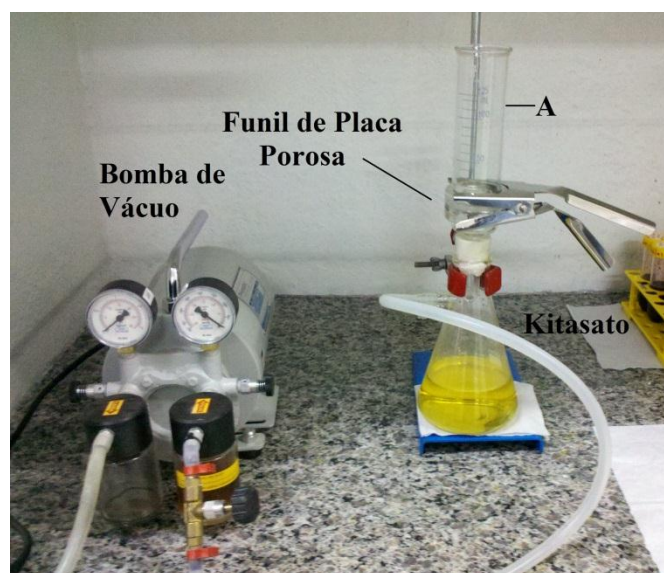


Figura 3.2 – Sistema de filtração a vácuo.

Estas membranas possuem poros com tamanhos médios de $0.22 \mu m$ e diâmetro de $47 mm$ e foram usadas como substrato flexível ao longo deste trabalho. Os géis de V_2O_5 foram então submetidos a um gradiente de pressão entre a superfície da membrana de

PVDF e a parte inferior do funil de placa porosa. O gradiente de pressão é gerado com o auxílio de uma bomba de vácuo conectada a um frasco de kitasato. Este por sua vez se encontra ligado ao funil de placa porosa. Com este sistema, a deposição do gel ocorreu de forma controlada levando à formação de amostras com ótima homogeneidade e espessuras da ordem de micrômetros (μm). Após a deposição, as amostras foram submetidas a um processo de secagem em atmosfera, por 48 horas para à formação dos xerogéis. Uma imagem de uma amostra de xerogel de V_2O_5 depositada sobre PVDF é apresentada na figura 3.3.

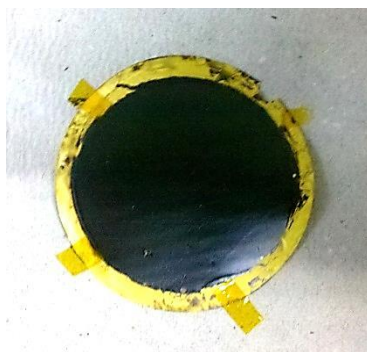


Figura 3.3 – Gel de V_2O_5 depositado sobre uma membrana de PVDF via método de filtração.

Demais informações a respeito das amostras usadas neste trabalho são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de síntese relativos às amostras usadas neste trabalho.

Amostra	Composição	C_{Co} (at%)	pH	Espessura (μm)
V_2O_5 cristal	V_2O_5	0	-	~10
1	V_2O_5	0	~1.5	~10
2	$V_2O_5 + Co$	1	~1.5	~10
4	$V_2O_5 + Co$	10	~1.5	~10

3.4 – Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X é uma das principais técnicas para determinação da ordem de longo alcance em materiais. A técnica se baseia na análise do padrão de interferência gerado por um feixe de raios-X que interagem com o material em estudo. Esta interação

é essencialmente um fenômeno de espalhamento. Nas seções a seguir descreveremos de forma sucinta o mecanismo de espalhamento de raios-X por materiais, bem como os aspectos básicos da técnica.

3.4.1 – Espalhamento de Raios-X por materiais

A interação de fótons de raios-X com o sistema atômico de um material é caracterizada por transições entre níveis eletrônicos internos, fotoionizações e espalhamento elástico e inelástico de radiação. Dentre estes processos, no intervalo em energia de interesse da técnica, o espalhamento elástico da radiação incidente é o processo principal sendo aplicado no estudo da estrutura atômica dos materiais. Conhecido como espalhamento de Thompson [33], neste processo o campo elétrico oscilante da radiação incidente exerce uma força de Coulomb ($F=qE$) sobre os elétrons do material, fazendo com que estes oscilem na mesma frequência da radiação incidente. Sob a ação de uma aceleração, os elétrons podem ser pensados como fontes secundárias de radiação emitindo em todas as direções com a mesma frequência da radiação incidente. Embora que o espalhamento dos raios-X ocorra em todas as direções, a intensidade da radiação espalhada é dependente do ângulo de espalhamento.

Supondo que o espalhamento se dê na direção Ox, figura 3.4, a intensidade de radiação espalhada no ponto P, deslocado de 2θ com respeito ao eixo x, será apenas uma fração da intensidade original.

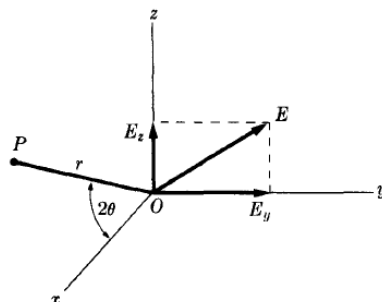


Figura 3.4 – Espalhamento coerente de um único elétron [33].

Assim, a intensidade espalhada I , em um dado ponto P , distante r (metros) de um elétron de carga e (C) e massa m (Kg) pode ser escrita como [33]:

$$I_p = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right). \quad (3.1)$$

A equação de Thompson para um feixe de raios-X espalhado por um elétron mostra que a intensidade espalhada é inversamente proporcional ao quadrado da distância ao elétron. Adicionalmente, a intensidade espalhada é maior na direção de propagação do feixe espalhado do que para espalhamento em direções normais à direção de propagação do feixe. A extensão da equação de Thompson para o espalhamento de raios-X por átomos considera que cada elétron deste último contribui para o espalhamento coerente da radiação. Entretanto, no caso de materiais com ordenamento periódico, as possíveis direções de espalhamento são limitadas pela condição de Bragg. Nesta condição, ilustrada na figura 3.5, a diferença de caminho entre os raios-X espalhados deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou de outra forma [34]:

$$n \lambda = 2d \text{ Sen} (\theta) \quad (3.2)$$

onde n corresponde a um número inteiro (ordem da difração), λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d a distância entre os centros espalhadores e θ o ângulo de incidência dos raios-X. Por outro lado, para um material orientado aleatoriamente, o espalhamento apresenta baixa intensidade e ocorre em todas as direções.

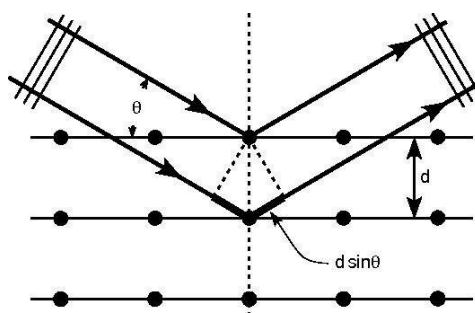


Figura 3.5 – Difração de raios-X por um arranjo periódico.

3.4.2 – Medidas de XRD

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de Raios-X, apresentado esquematicamente na figura 3.6. O feixe de raios-X é gerado no tubo de raios-X, a partir do choque entre partículas carregadas, geralmente elétrons, contra um alvo metálico (anodo). Quando os elétrons atingem o anodo, provocam transições eletrônicas que dão origem a raios-X característicos com energias bem definidas. Na maioria dos difratômetros, alvos de cobre são usados como anodo nos tubos de geração dos raios-X, sendo o comprimento dos fótons emitidos de $1,54 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$). Os raios-X que incidem sobre o material são difratados e coletados por um detector disposto em um ângulo 2θ com relação ao feixe incidente. Assim durante uma medida de difração de raios-X, a fonte de raios-X e o detector deslocam-se de forma a variar suas orientações com respeito ao feixe incidente em iguais intervalos de ângulo.

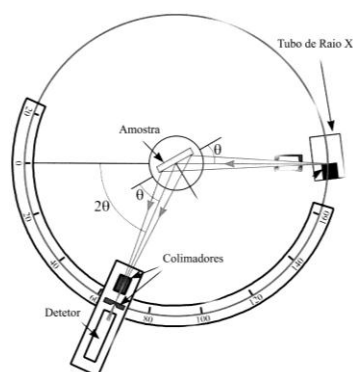


Figura 3.6 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X.

A figura 3.7 apresenta um difratograma de raios-X típico de uma amostra de $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ [35]. A coordenada y representa o número de fótons detectados, enquanto a coordenada x representa o ângulo de espalhamento 2θ . Cada pico do difratograma representa o espalhamento da radiação por famílias de planos cristalinos com índices hkl . O espaçamento interplanar das distintas famílias de planos do material pode ser calculado através da condição de Bragg (vide equação 3.2).

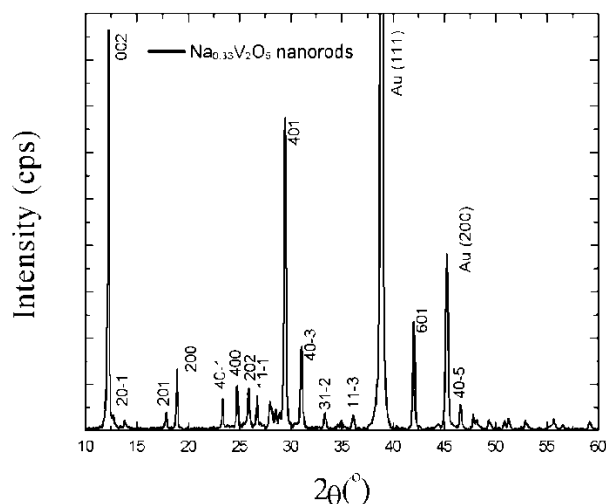


Figura 3.7 – Difratoograma típico de raios-X, de uma amostra de $Na_{0.33}V_2O_5$ ortorrômbica [35].

Neste trabalho, utilizamos a técnica de XRD a fim de detectar alterações na ordem de longo alcance do material causadas pela intercalação de átomos de Co. As análises por difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Xpert PRO da PANanalytical, em funcionamento no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Na configuração de θ - 2θ , as medidas ocorreram entre 5 e 60°, em intervalos de 0.01°.

3.5 – Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS)

A Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) é amplamente utilizada em instalações de Radiação Síncrotron [36] para a obtenção de informações a respeito da ordem de curto alcance em materiais. Nas seções a seguir iremos discutir os aspectos básicos da técnica.

3.5.1 Absorção de Raios-X

A técnica de XAS esta baseada absorção de raios-X incidentes e nos processos de foto-excitação e foto-emissão de elétrons associados ao fenômeno de absorção. Quando fótons com comprimento de onda na região dos raios-X interagem com um material, a fração de raios-X absorvidos obedece à lei de Beer e pode ser escrita como [23]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t}, \quad (3.3)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, t é a espessura atravessada pelos fótons de raio-X e μ é o coeficiente de absorção linear. A equação anterior pode ser escrita em termos do coeficiente de absorção como:

$$\mu x = \ln \frac{I}{I_0}, \quad (3.4)$$

O produto μt é conhecido como absorvância, sendo o parâmetro medido experimentalmente. A dependência do coeficiente de absorção com a energia dos raios-X é apresentada na figura 3.8, para o caso de átomos de vanádio ¹, sendo típica para os demais materiais.

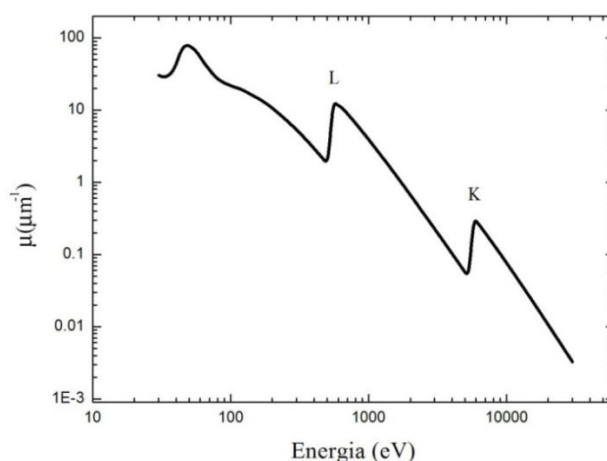


Figura 3.8 – Coeficiente de absorção de massa em função da energia dos raios-X.

Como tendência universal podemos observar que o aumento da energia dos fótons de raios-X leva a um decréscimo no coeficiente de absorção, devido à dependência da seção de choque de absorção com a energia dos fótons. Também podemos observar que existem regiões marcadas pelo súbito aumento do coeficiente de absorção. Estas regiões são conhecidas como bordas de absorção e estão associadas a processos de foto-excitação e foto-emissão de elétrons dos níveis internos do átomo de

¹ Valores obtidos da base de dados do *NIST – National Institute of Standards and Technology* (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayNoteB.html>).

vanádio. O aumento da absorção para regiões em torno de 550 eV está associado à transições eletrônicas envolvendo elétrons dos níveis 2s e 2p do átomos de vanádio (borda L do vanádio). Em regiões de mais alta energia (~ 5465 eV) a borda de absorção se deve a transições envolvendo elétrons do nível 1s do átomos de vanádio. Como os estados ocupados do átomo absorvedor são caracterizados por energias de ligação bem definidas podemos selecionar o elemento de interesse através do ajuste da energia dos raios-X. Em análises por XAS, estamos interessados na medida do coeficiente de absorção em função da energia dos raios-X em regiões próximas e além da borda de absorção. A seguir discutiremos os aspectos básicos da técnica XAS.

3.5.2 Medidas de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

As medidas de XAS foram realizadas com o uso do anel síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O LNLS opera um anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV utilizado como fonte de radiação síncrotron. A radiação síncrotron é emitida por elétrons que circulam o anel em velocidades próximas da velocidade da luz. O anel é composto por seções retas ligadas por meio de dipolos magnéticos. Ao percorrerem os dipolos magnéticos, os elétrons têm suas trajetórias alteradas com consequente emissão de radiação na direção de sua propagação. Esta radiação, com comprimento de onda na região dos raios-X, é dirigida a uma linha de luz para uso experimental. Maiores detalhes a respeito das características técnicas do anel síncrotron do LNLS bem como de seu funcionamento podem ser encontrados nas referências [37]. Com isso, iremos nos deter nos detalhes técnicos da linha de luz usada para as medidas de XAS.

Os experimentos de XAS que compõem este trabalho foram realizados na linha de D08B-XAFS2 do LNLS, em modo de transmissão. A linha XAFS2 cobre o intervalo de energia de raios-x duros, com fótons com energias entre 4 e 17 keV, sendo utilizada no

estudo da estrutura dos materiais em nível atômico, bem como nas propriedades eletrônicas e magnéticas da matéria. A figura 3.9 apresenta um diagrama esquemático da linha XAFS2 evidenciando os seus principais elementos. Após ser direcionado

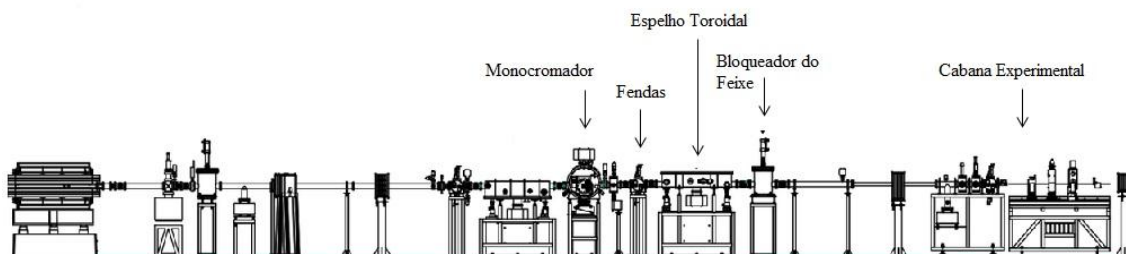


Figura 3.9 – Diagrama esquemático da linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron evidenciando seus principais componentes.

para a linha de luz, o feixe de raios-X atinge o monocromador. Este é composto por dois cristais de silício. O primeiro cristal seleciona a energia do feixe de raios-X e o segundo cristal atua de forma a melhorar a resolução em energia, direcionando o feixe para o espelho toroidal. A seleção em energia ocorre através da difração de Bragg, por meio da variação do ângulo de espalhamento no primeiro cristal. A resolução em energia da linha é dependente por sua vez da incerteza do ângulo de espalhamento e do espaçamento interplanar do cristal usado no monocromador. No caso da linha XAFS2 é utilizado um cristal de Si orientado na direção (111). Após atravessar o monocromador o feixe é dirigido ao espelho toroidal. O objetivo deste espelho é focalizar o feixe sobre a amostra. Por fim, a detecção do feixe foi feita com o uso de duas câmaras de ionização dispostas logo antes (I_1) e após a amostra (I_2). Estas são compostas por duas placas paralelas contendo um gás em seu interior. Ao ser atravessada pelos fótons de raio-X, o gás se ioniza gerando portadores que são coletados nas placas metálicas. O número de portadores gerados é proporcional ao número de fótons de raio-X. A absorção dos raios-X pela amostra é monitorada por uma segunda câmara de ionização após a amostra, de forma que o coeficiente de absorção seja obtido por meio da Lei de Beer (vide equação

3.3). Uma terceira câmara de ionização (I_3) é usada para correções na energia do feixe provenientes de variações no monocromador. Uma amostra de um material de borda conhecida é colocada após a segunda câmara de ionização (I_2) e antes de I_3 . Com isso medimos simultaneamente a amostra de interesse e uma amostra padrão, de forma a monitorarmos a calibração em energia do feixe. Neste trabalho as amostras foram medidas em modo de transmissão, na borda K do vanádio (^{23}V - 5465 eV). Uma folha de vanádio metálico foi usada como padrão para correções em energia.

Na figura 3.10 é apresentado um espectro típico de XAS obtido de uma amostra de V_2O_5 cristalino. O aumento súbito do espectro de absorção define a borda de absorção relativa ao átomo de interesse. Além disso, a borda de absorção define duas regiões características no espectro de XAS. A região de domínio dos processos de foto-excitação, geralmente em energias próximas da borda, é conhecida como XANES e traz informações a respeito do estado de oxidação, da geometria e da natureza das ligações entre o átomo absorvedor e seus vizinhos. Por outro lado, a região do espectro de XAS logo acima da borda é o limite de altas energias e conhecida como EXAFS e traz informações sobre o comprimento das ligações atômicas entre o átomo absorvedor e seus primeiros vizinhos, bem como o número de coordenação. A região de pré-borda é o intervalo compreendido pelos 100 eV logo antes da borda. A região da borda por sua vez compreende toda região de pre-borda, e se estende até valores de 50 eV após a borda (XANES). Esta região tem origem em transições eletrônicas entre estados ligados do átomo absorvedor. A região que se estende entre 50 eV após a borda e 1000 eV é denominada região do EXAFS e se caracteriza por transições entre estados ligados do átomo absorvedor e estados de contínuo via produção de fotoelétrons.

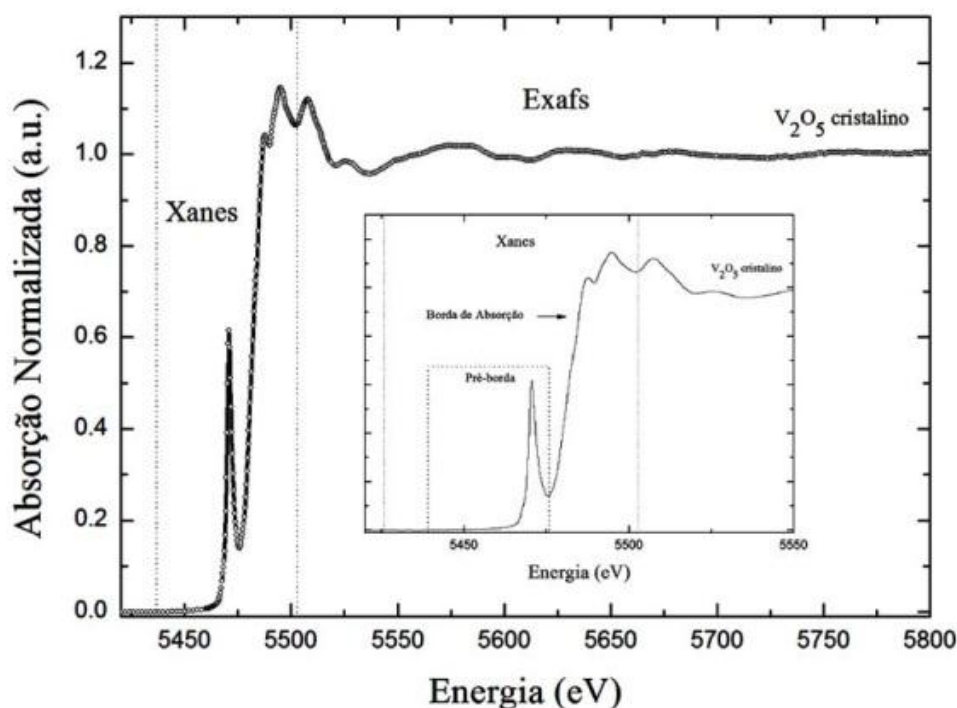


Figura 3.10 - Espectro de XAS de uma amostra de V_2O_5 cristalino, em anexo mostra-se como é dividida a região de XANES.

Na presente dissertação as análises de XAS foram realizadas em torno da borda K do átomos de vanádio ($E = 5465$ eV). O intervalo de energia usado em todas as medidas foi de -80 eV até aproximadamente 1000 eV com respeito à borda de absorção. As amostras foram preparadas segundo o procedimento descrito na seção 3.3, de forma que $\mu t = 1$ (μt é conhecido como coeficiente de absorção). Cada medida foi composta de três varreduras em energia de forma a melhorar a estatística dos dados experimentais. Os parâmetros das varreduras em energia foram os mesmos em todas as medidas, e são apresentados na tabela 3.2. Uma lâmina de vanádio metálico foi usada para monitorar a calibração em energia do feixe. Adicionalmente, uma amostra de V_2O_5 cristalino foi usada como padrão para a análise do estado de oxidação das amostras de xerogel intercaladas com Co, bem como para testar o procedimento de análise de dados adotado neste trabalho.

Tabela 3.2 – Parâmetros das varreduras em energia.

Intervalo de energia (eV)		Passo (eV)	Tempo de aquisição (s)
5380	5460	2	1
5460	5520	0.3	2
5520	5820	1	2
5820	6120	2	2
6120	6420	3	2

3.5.3 Análise de Dados

Os espectros de XAS precisam ser previamente tratados antes que as regiões do XANES e do EXAFS possam ser analisadas. As principais etapas deste processo estão representadas na figura 3.12 e foram realizadas com o uso do software Athena [38]. O primeiro passo foi a normalização do espectro. Este procedimento inicial tem o objetivo de subtrair os efeitos da concentração e espessura das amostras. O espectro normalizado $\chi(E)$ pode ser relacionado à absorvância experimental por meio da seguinte equação [23]:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)}, \quad (3.5)$$

onde $\mu(E)$ é a absorvância experimental e $\mu_0(E)$ é a absorvância do átomo isolado. Para determinarmos $\mu_0(E_0)$ procedemos através do ajuste das regiões de pré-borda e pós-borda a um polinômio de primeira ordem e um polinômio quadrático de três termos respectivamente (Figura 3.12 (a)). $\mu_0(E_0)$ foi determinado através da extrapolação e subtração das curvas de ajuste aos dados experimentais nas regiões de pré e pós-borda em E_0 . E_0 por sua vez, conhecido como potencial interno, foi definido como a energia a meia altura da borda. Após os procedimentos iniciais o espectro experimental normalizado é visualizado na figura 3.12 (b).

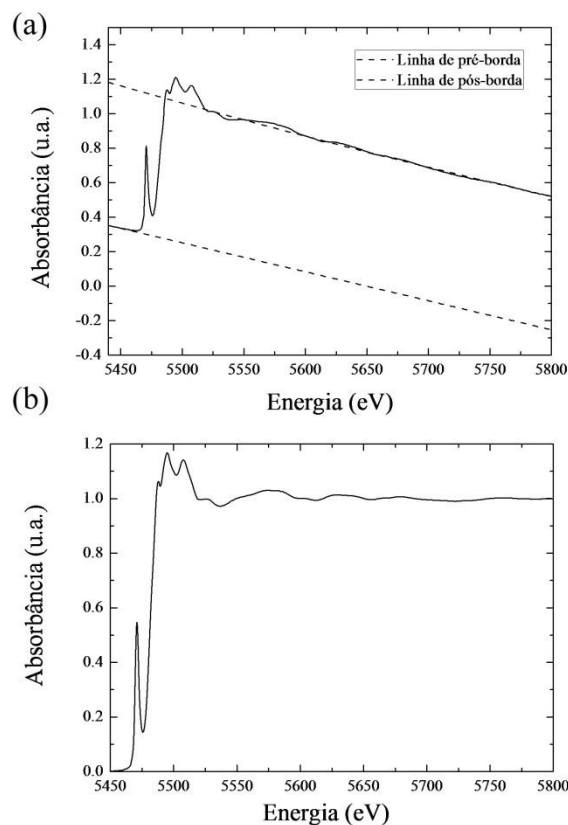
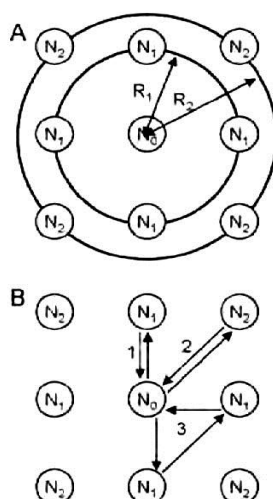


Figura 3.12 – (a) Ajuste das regiões de pré e pós borda de uma amostra de V_2O_5 cristalino. (b) Espectro de XAS normalizado.

Este procedimento inicial é o suficiente para a análise dos dados na região do XANES, a qual foi feita a partir de correlações empíricas entre as variações em energia na posição do pico de pré-borda e o estado formal de carga dos átomos de vanádio (V), e a relação entre a intensidade do pico de pré-borda e a simetria em torno do átomo absorvedor [24]. Uma função composta pela soma de três funções gaussianas foi usada para o ajuste do pico de pré-borda de forma a obtermos o valor de E_p e I_p (energia e intensidade do pico de pré-borda respectivamente). Assim, a energia do pico de pré-borda forneceu informações a respeito do estado de oxidação dos átomos de vanádio, enquanto que de sua intensidade foi possível obter informações a respeito dos efeitos da intercalação de Co na simetria da unidade básica do óxido.

A análise dos espectros de XAS na região do EXAFS necessita de procedimentos adicionais com respeito aos discutidos no parágrafo anterior. A região do EXAFS traz informações do ambiente atômico em torno do átomo absorvedor. De outra forma, o espectro de EXAFS traz informações a respeito do tipo e número de átomos coordenados ao átomo absorvedor, suas distâncias interatômicas e o grau de desordem local. Para valores de energia acima da borda, os fótons de raios-X incidentes provocam a emissão de fotoelétrons, e qualquer valor excedente é transferido sob a forma de energia cinética. Os fotoelétrons se propagam como ondas esféricas e são espalhados pela vizinha do átomo absorvedor. A relação entre a fase do fotoelétron e da onda esférica retroespalhada afeta a probabilidade de absorção dos raios-X pelo átomo absorvedor, sendo responsável pelas oscilações na região do EXAFS. Assim, cada átomo à mesma distância do átomo absorvedor contribui da mesma forma para o sinal de EXAFS. Este grupo de átomos é conhecido como esfera de coordenação. Da mesma forma, o número de átomos em uma esfera de coordenação é conhecido como número de coordenação. A fase do sinal de EXAFS, para uma dada esfera de coordenação, é dependente da distância dos átomos que compõem a esfera em torno do átomo absorvedor. Este cenário é apresentado esquematicamente na figura 3.11 (a). Cada fotoelétron emitido pelo absorvedor pode sofrer um ou mais espalhamentos. Cada um destes espalhamentos é caracterizado por seu caminho de espalhamento. A degenerescência no número de caminhos de espalhamentos simples para uma dada esfera de coordenação é o número de coordenação da esfera. Por outro lado, a degenerescência no número de caminhos de espalhamento para um espalhamento múltiplo (ou seja o mesmo fotoelétron é espalhado por mais de um átomo da vizinhança) é definido como o número de caminhos de espalhamento equivalentes.



3.13 – (a) Ilustração esquemática da primeira e segunda esferas de coordenação em torno de um átomo absorvedor posicionado em N_0 . (b) Representação de caminhos de espalhamento simples e múltiplos.

A figura 3.13 (b) ilustra dois caminhos de espalhamento simples, cada um com degenerescência 4, e um caminho de espalhamento múltiplo triangular como degenerescência 8.

O espectro de XAS na região do EXAFS pode ser representado pela equação 3.7, onde o somatório se faz sobre todos os átomos na vizinhança do átomo absorvedor [23].

$$x(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}} f_j(k)}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (3.7)$$

Na equação (3.7), S_0^2 é o fator de redução de amplitude, N_j é o número de coordenação, $e^{-2k^2 \sigma_j^2}$ representa o termo de desordem local e R_j a distância de ligação ao átomo vizinho j . O somatório se dá sobre os j caminhos de espalhamento. Desta forma, podemos observar que o sinal de EXAFS obtido consiste na soma de contribuições de várias esferas de vizinhos. Ou seja, $\chi(k)$ é dado pela soma de diferentes frequências, onde cada uma representa um vizinho próximo como representado na figura 3.12 (a). Para separar estas contribuições é realizada uma transformada de Fourier (FT) do espectro de EXAFS, a qual traz informações das distâncias de ligação entre os primeiros

vizinhos e o átomo absorvedor. A figura 3.11 (b) apresenta a FT relativa ao espectro apresentado na figura 3.10 (b), evidenciando a presença de duas esferas de coordenação ao redor dos átomos de vanádio.

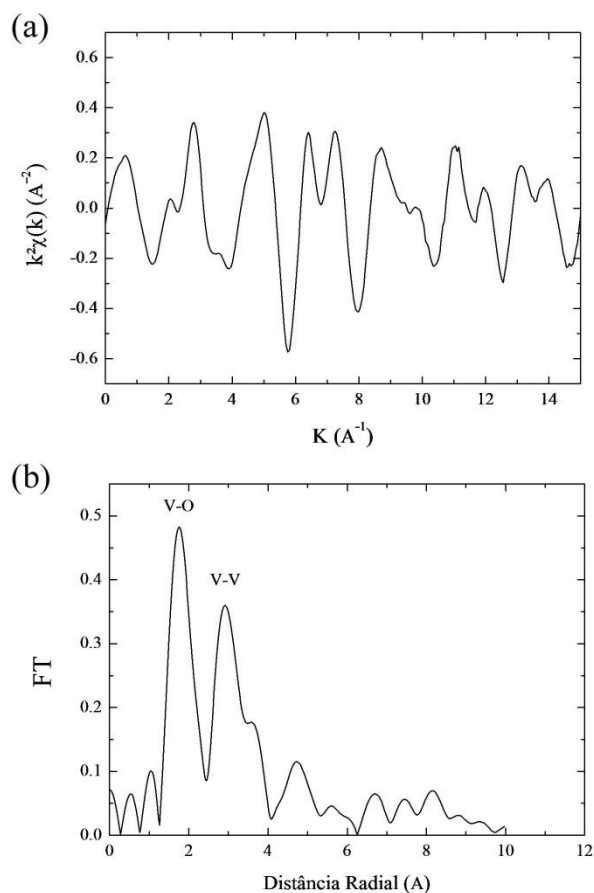


Figura 3.12 – (a) Transformada de Fourier $\chi(k)$ do espectro de EXAFS apresentado na figura 3.10 (a). (b) Respectiva distribuição radial de distâncias em torno do átomo absorvedor evidenciando a presença da primeira (V-O) e segunda (V-V) esferas de coordenação em torno do átomo de V.

Os parâmetros estruturais que caracterizam a ordem local em torno do átomo absorvedor so podem ser obtidos por meio da comparação do espectro de EXAFS experimental com modelos estruturais teóricos de forma a determinarmos o ambiente atômico em torno do absorvedor. O ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos estruturais propostos neste trabalho foram feitos com o uso do programa Artemis [38]. A partir destes modelos, espectros teóricos de EXAFS foram gerados com o uso da rotina computacional FEFF [39] rodando no programa Artemis. Este programa

ajusta os parâmetros estruturais da equação do EXAFS até que a quantidade χ_v^2 seja minimizada através da equação a seguir:

$$\chi_v^2 = \left[\frac{\chi_i^{experimental} - \chi_i^{teórico}}{\sigma_i} \right]^2, \quad (3.8)$$

onde σ_i é o desvio padrão de cada ponto. Entretanto, a qualidade da concordância entre o espectro experimental e o modelo teórico é avaliada em termos do *fator R*. O mesmo é definido como o desacordo entre o dado experimental e o modelo teórico e escrito como:

$$R = \sum_i \frac{(\chi_i^{experimental} - \chi_i^{teórico})^2}{(\sum_i \chi_i^{experimental})^2}.$$

Valores de $R < 0.05$ são representativos de um bom acordo entre o modelo teórico e os dados experimentais. Demais detalhes a respeito do procedimento de análise de dados serão apresentados no Capítulo 4.

Capítulo IV

Capítulo IV – Resultados e Discussões

4.1 – Introdução

Neste Capítulo iremos apresentar os resultados obtidos durante este trabalho de Mestrado. Tais resultados fazem parte de um conjunto de medidas de Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS) e Difração de raios-X (XRD).

4.2 – Resultados de Difração de Raios-X – Ordem de Longo Alcance

A figura 4.1 (a) apresenta um difratograma dos xerogéis de V₂O₅ intercalados ou não com 1 e 10 at% de cobalto (Co). Para fins de comparação, o difratograma de uma amostra padrão de V₂O₅ cristalino é também apresentado. O difratograma do xerogel não intercalado é dominado por reflexões de Bragg centradas em 7,67°, 23,64°, 31,70° e 39,89°. Adicionalmente, a inspeção da figura 4.1 (b), relativa ao difratograma da membrana de PVDF, exclui qualquer contribuição desta última ao padrão de difração do xerogel de V₂O₅. Podemos concluir a partir do alargamento dos picos no difratograma da amostra não intercalada com respeito ao padrão de V₂O₅ cristalino que o xerogel sintetizado neste trabalho apresenta uma reduzida cristalinidade. A partir da análise de XRD, o difratograma do xerogel de V₂O₅ foi indexado em termos da estrutura monoclina proposta por Petkov e colaboradores [9] (ver seção 2.4, Capítulo I). Neste modelo estrutural, a distância entre duas bicamadas consecutivas é de 11.5 Å (espacamento entre os planos da família 00*l*), sendo o comprimento de coerência estrutural da ordem de 20 Å. De outra forma segundo o modelo aceito para a estrutura dos xerogéis, a periodicidade ao longo da direção *c* fica confinada a distâncias da ordem de duas bicamadas atômicas. No caso do xerogel não intercalado sintetizado neste trabalho, a distância entre duas bicamadas consecutivas foi da ordem de 11.5 Å,

mostrando um bom acordo entre os nossos resultados de XRD modelo proposto para a estrutura do

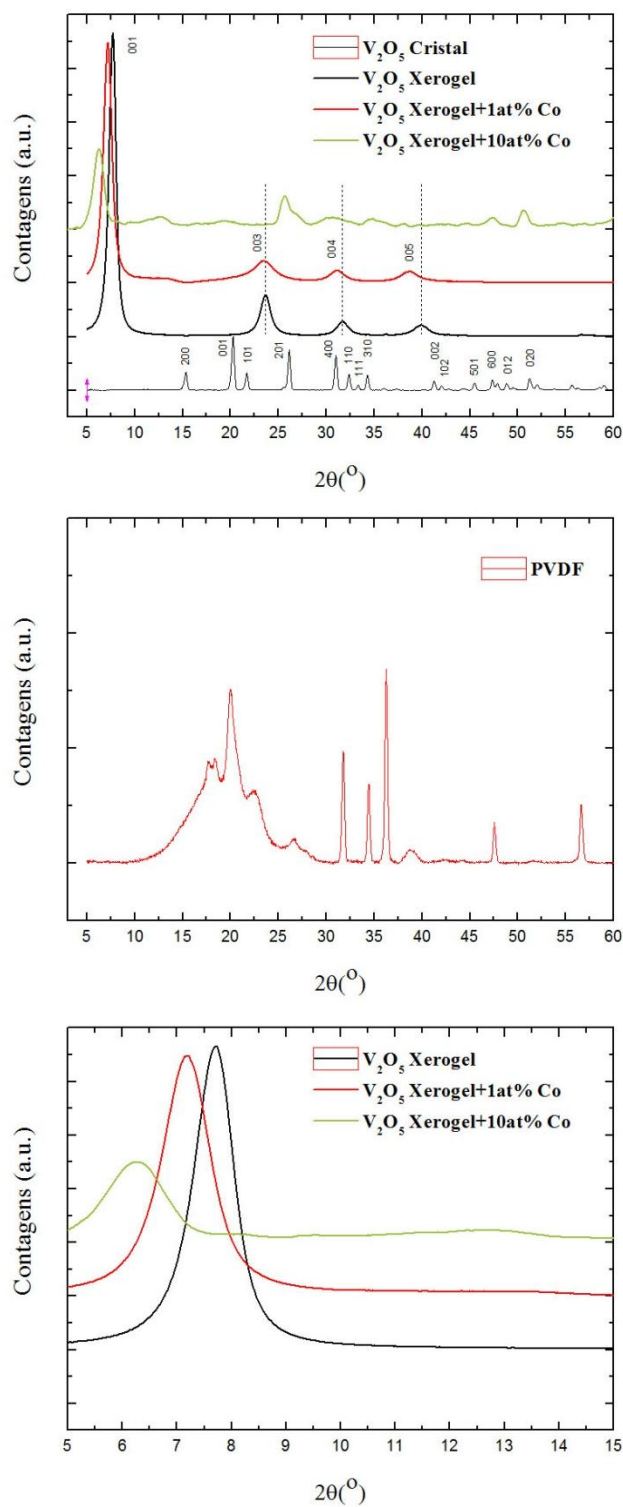


Figura 4.1 – (a) Difratoograma de xerogéis de V_2O_5 intercalados com diferentes concentrações de Co. (b) Difratoograma da membrana de PVDF usada como suporte. (c) Reflexão de Bragg relativa ao plano atômico (001).

xerogel.

Os efeitos da intercalação de Co nos xerogéis de V₂O₅ podem ser observados nos difratogramas para as amostras intercaladas com 1 e 10 at% de Co. Com referência a amostra intercalada com 1 at % de Co, observamos o decréscimo nas intensidades das reflexões de Bragg e o deslocamento do pico relativo ao plano cristalográfico [001] em direção a pequenos ângulos de espalhamento conforme figura 4.1 (c). O decréscimo na intensidade das reflexões de Bragg é explicado em termos do aumento da desordem turbostrática com a intercalação de Co. O aumento da desordem leva a redução no comprimento de coerência estrutural do xerogel intercalado, reduzindo assim a ordem de longo alcance. Já o deslocamento do pico relativo ao plano cristalográfico [001] para regiões de pequenos ângulos de espalhamento se deve ao aumento do espaçamento entre bicamadas consecutivas do xerogel, causado provavelmente pela intercalação de Co. O espaçamento entre as bicamadas do xerogel intercalado com 1 at% de Co foi estimado em torno de 12.3 Å.

Os efeitos sobre a estrutura atômica dos xerogéis se tornam mais evidentes ao analisarmos o difratograma da amostra intercalada com 10 at % de Co. Neste caso observamos a presença apenas do pico relativo ao plano [001], sendo que sua intensidade é fortemente reduzida quando comparada a amostra intercalada com 1 at% de Co. Isto implica no decréscimo do comprimento de coerência do xerogel para valores menores do que o relativo a duas bicamadas atômicas. Neste caso, a distância entre bicamadas consecutivas do xerogel de V₂O₅ foi estimada em 14.2 Å.

4.3 – Espectroscopia de Absorção de Raios-X

Com o objetivo de caracterizar o efeito da intercalação de Co na ordem local dos xerogéis de V₂O₅, medidas de XAS em modo de transmissão na borda K do V foram

realizadas. A seguir apresentamos os resultados obtidos através do estudo dos espectros de XAS nas regiões do XANES e do EXAFS.

4.3.1 – Análises de XANES

A figura 4.2 apresenta os espectros de XANES normalizados das amostras de xerogel de V_2O_5 intercaladas com Co.

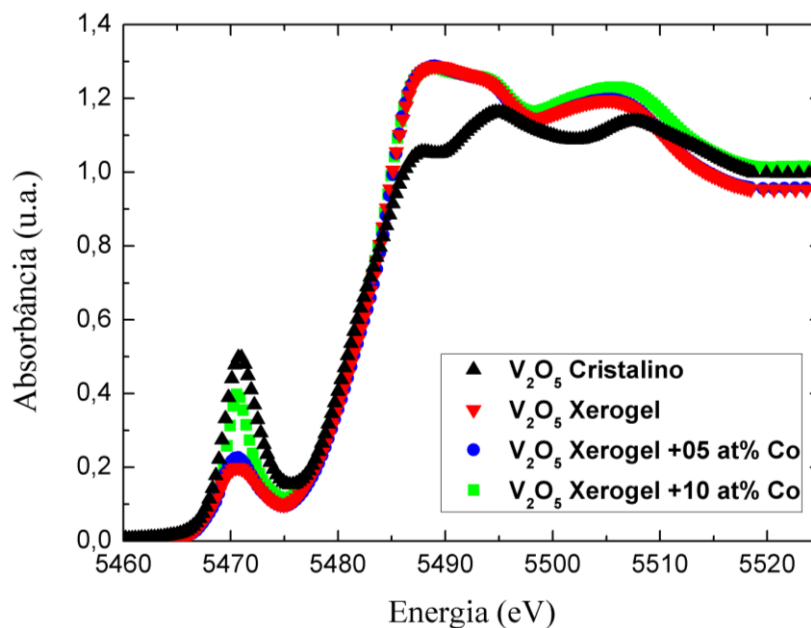


Figura 4.2 - Espectro de XANES na borda K do vanádio.

Para fins de comparação, o espectro de uma amostra de V_2O_5 cristalino é também apresentado. A região da pré-borda foi analisada com o objetivo de obtermos a posição em energia (informações a respeito do estado de oxidação dos átomos de vanádio) e a intensidade do pico de pré-borda (informações a respeito da simetria em torno dos átomos de V) para cada uma das amostras em estudo. Os ajustes aos resultados experimentais são apresentados na figura 4.3. Os resultados obtidos a partir dos ajustes, para o estado de oxidação dos átomos de vanádio nas amostras intercaladas são apresentados na figura 4.4. Não se observam variações significativas na posição do pico de pré-borda com a intercalação de Co (círculos preenchidos em vermelho na figura 4.4).

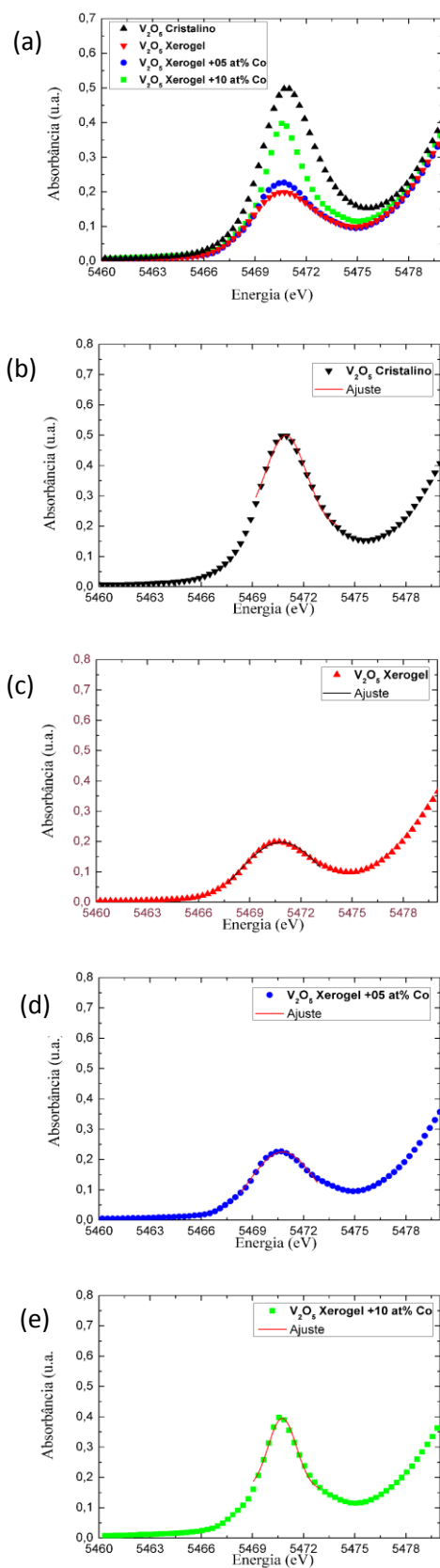


Figura 4.3 – Ajuste aos dados experimentais obtidos com as amostras intercaladas. (b) V_2O_5 cristalino, (c) xerogel de V_2O_5 , (d) xerogel intercalado com 5 at% de Co e (e) xerogel intercalado com 10 at% de Co.

O valor em energia do pico (eixo y a direita) para distintas concentrações de Co (eixo superior x) fica em torno de 5470.6 eV, sendo este o valor de referência com respeito ao estado de oxidação +5 (círculos vazados pretos). Os valores específicos para cada uma das amostras em estudo são apresentados na tabela 4.1.

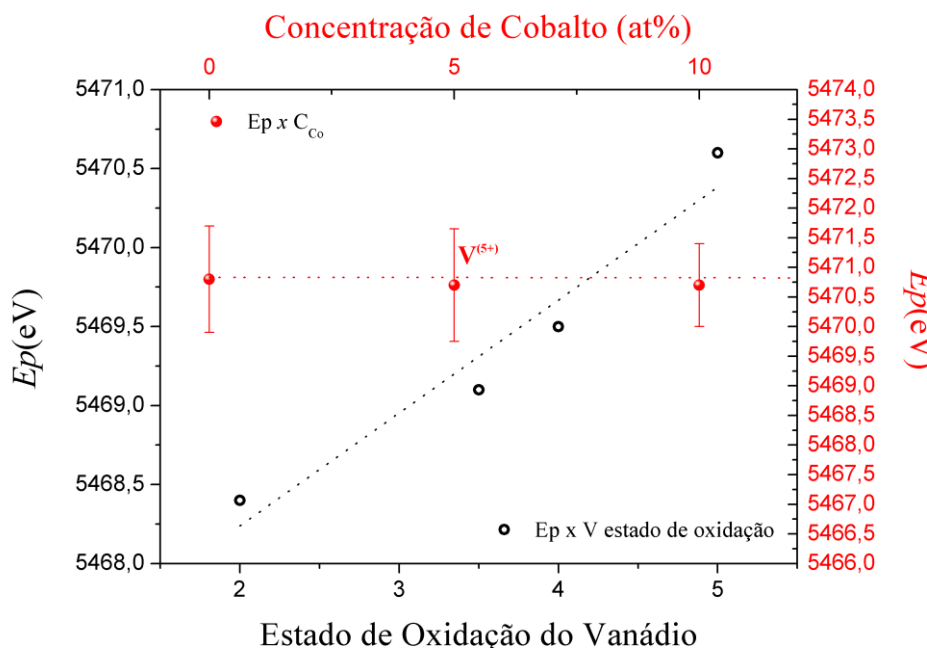


Figura 4.4 - Em preto: Localização em energia do pico de pré-borda em função do estado de vários estados oxidação do vanádio [24]. Em vermelho: Energia do pico de pré-borda em função da concentração de cobalto.

Adicionalmente, este resultado é confirmado pela coincidência na posição em energia do pico de pre-borda entre as amostras intercaladas e a amostra de V_2O_5 cristalino, onde os átomos de vanádio apresentam um estado de oxidação de +5. Com isso concluímos que a intercalação de Co não afeta o estado de oxidação dos átomos de V da estrutura dos xerogéis.

As análises de XANES também apontam para diferenças de intensidade do pico de pré-borda entre as amostras intercaladas e a amostra de xerogel não intercalada. Como discutido no Capítulo II, estas diferenças estão relacionadas a alterações na simetria da unidade básica dos xerogéis.

Tabela 4.1 – Sumário dos resultados obtidos a partir do ajuste dos picos de pré-borda. E_p – posição em energia do pico, I_p – intensidade do pico, FWHM – largura a meia altura.

Amostra	E _p (eV)	I _p (u.a.)	FWHM (eV)
V ₂ O ₅ Cristalino	5470,9	0,49	2,70
V ₂ O ₅ Xerogel	5470,8	0,20	5,40
V ₂ O ₅ 5at% Co	5470,7	0,22	4,80
V ₂ O ₅ 10at% Co	5470,7	0,38	3,30

Especificamente, estas diferenças apontam para alterações na distância de ligação entre o átomo de V e o oxigênio apical O(1) (vide figura 2.2). Esta ligação sofre a hibridização do orbital 3d do vanádio com o orbital 2p do oxigênio. Quanto menor a distância da ligação O(1)=V, maior o grau de hibridização da ligação e menor é a simetria em torno do átomo de vanádio. Todos estes fatores levam a um aumento da intensidade do pico da pré-borda. Assim, podemos correlacionar as variações na intensidade do pico de pré-borda preferencialmente com mudanças na distância de ligação V=O(1) [24]. Desta forma, os dados experimentais apontam para a diminuição da simetria em torno dos átomos de V com intercalação de Co. Essa conclusão vem da menor intensidade do pico de pré-borda na amostra intercalada com 10 at% de Co se comparada a amostra de xerogel de V₂O₅ não intercalada. A perda de simetria provavelmente está associada à posição ocupada pelos átomos de Co na estrutura dos xerogéis e a distribuição de moléculas de água entre as bicamadas. Com respeito à hidratação dos xerogéis, resultados prévios de XANES demonstram a dependência entre a simetria da unidade básica dos xerogéis com o número de moléculas de água na estrutura [42]. Entretanto, esperamos que as amostras intercaladas com distintas concentrações de Co apresentem o mesmo grau de hidratação, implicando em uma dependência entre apenas a concentração de Co intercalada e a simetria dos xerogéis.

Nessa linha, os resultados de XANES sugerem uma posição intersticial entre as bicamadas de V_2O_5 para os átomos de Co intercalados.

4.3 – Análises de EXAFS

Na figura 4.5 são apresentados os espectros de XAS evidenciando a região do EXAFS. Observamos diferenças nesta região para todas as amostras, implicando em diferenças na ordem local em torno dos átomos de vanádio. A partir da absorbância

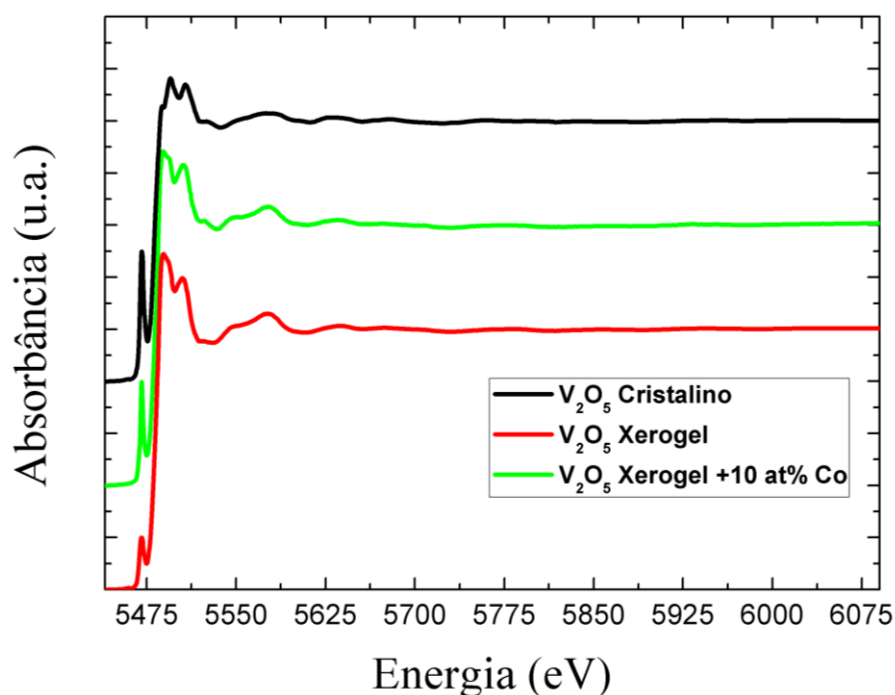


Figura 4.5 – Espectros XAS das amostras de V_2O_5 cristalino, V_2O_5 xerogel e V_2O_5 xerogel intercalado com 10 at% de Co.

normalizada, os espectros de EXAFS foram extraídos usando o procedimento descrito no Capítulo III - seção 3.5.3. Estes são apresentados na figura 4.5. O parâmetro de corte R_{bgk} , definido como a frequência de corte abaixo da qual não existem mais informações estruturais, ficou em torno de 1.2. O espectro de EXAFS do cristal de V_2O_5 e do xerogel não intercalado apresentam diferenças significativas nas regiões de k em torno de 5 \AA^{-1} e entre 6 e 8 \AA^{-1} . As variações entre os espectros são devidas a diferenças na ordem local em torno dos átomos de vanádio para as duas referidas amostras.

Diferenças também são observadas entre o espectro da amostra de xerogel não intercalada e a amostra intercalada com 10 at% de Co. Entretanto variações significativas de fase entre os espectros não são observadas.

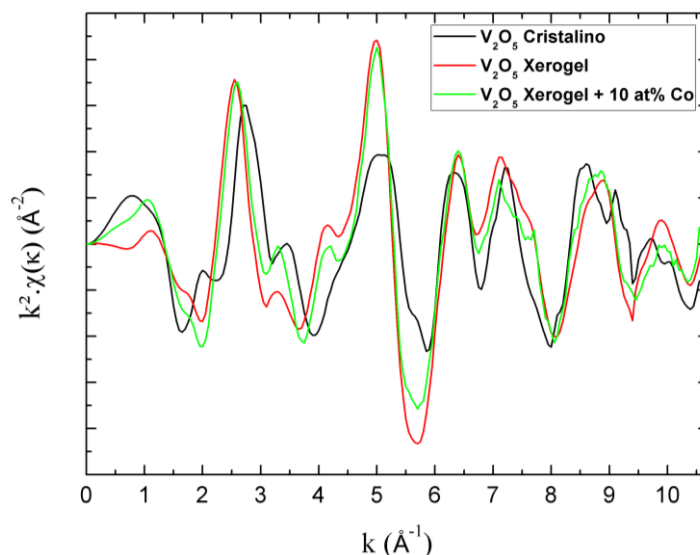


Figura 4.6 – EXAFS de uma amostra de V_2O_5 cristalino e xerogéis de V_2O_5 intercalados ou não com 10 at% de Co.

Na figura 4.8 apresentamos as transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS graficados na figura 4.7. O intervalo de k usado foi de 4 a 13 \AA^{-1} , utilizando janela de *Hanning*. As curvas são dominadas pela presença de dois picos mais pronunciados, centrados em torno de 1.5 e 2.7 \AA . Considerando medidas prévias de EXAFS em V_2O_5 cristalino e xerogéis de V_2O_5 [30], foi possível identificar os picos em 1.5 e 2.7 \AA como devidos a primeira e segunda esfera de coordenação em torno dos átomos de vanádio absorvedores nas amostras em estudo. A maior contribuição ao pico relativo à primeira esfera de coordenação dos átomos de V no cristal de V_2O_5 vem dos oxigênios basais da unidade VO_5 . O pico relativo à segunda esfera de coordenação por sua vez é formado basicamente pela interação dos fotoelétrons com os átomos de V das unidades VO_5 adjacentes na estrutura do cristal. No caso dos xerogéis, a unidade estrutural básica estrutural é bastante semelhante a do cristal de V_2O_5 a menos da presença de uma ligação V-O1.2 da camada adjacente (figura 2.2). Com isso, no caso

dos xerogéis, o primeiro pico da transformada de Fourier tem origem no espalhamento dos fotoelétrons na unidade VO_5 , enquanto a segunda esfera de coordenação é formada pelos oxigênios O1.2 e os átomos de V adjacentes.

Adicionalmente, são observados deslocamentos destes picos nas transformadas de Fourier dos xerogéis com respeito à transformada de Fourier do cristal, caracterizando as diferenças de ordem local entre os óxidos como esperado. Contudo, também observamos deslocamentos relativos dos picos da primeira e segunda esfera de coordenação nas curvas do xerogel não intercalado, e do intercalado com Co 10 at% de Co (figura 4.7). Estes deslocamentos mostram alterações na ordem local do xerogel com a intercalação de Co.

De forma a obtermos dados quantitativos referentes às variações da ordem atômica local em xerogéis de V_2O_5 intercalados com Co, procedemos a análise dos dados de EXAFS segundo o procedimento descrito no Capítulo III – seção 3.5.3. Os modelos teóricos utilizados foram baseados nas estruturas atômicas descritas nas referências [4,16] para o cristal e o xerogel de V_2O_5 respectivamente. Estas estruturas foram discutidas no Capítulo II e podem ser visualizadas nas figuras 2.1 e 2.10. Com respeito ao cristal de V_2O_5 , o átomo de vanádio se encontra coordenados a quatro átomos de oxigênio da base da pirâmide VO_5 . Entretanto, estas ligações são distintas entre si. Adicionalmente, o átomo de vanádio apresenta uma ligação dupla com o oxigênio apical O1.1 formando a unidade básica piramidal do V_2O_5 , conforme ilustrado na figura 4.8 (a).

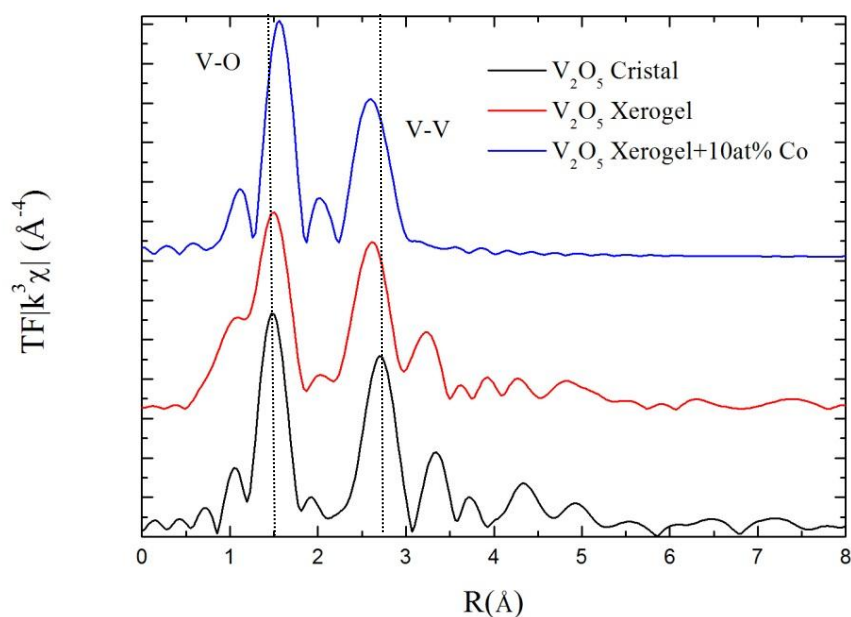


Figura 4.7 – Transformada de Fou rier dos espectros das amostras de V_2O_5 cristalino, V_2O_5 xerogel e V_2O_5 xerogel. Intercalado com 10 at% de Co.

Para a primeira esfera de coordenação usamos os caminhos de espalhamento simples $V \leftrightarrow O1.1$, $V \leftrightarrow O2.2$, $V \leftrightarrow O3.1$, $V \leftrightarrow O2.1$, onde este último apresenta degenerescência $N = 2$. Para análise da segunda esfera de coordenação

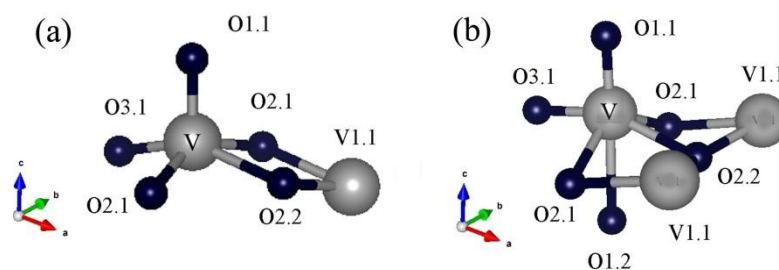


Figura 4.8 – Modelos atômicos usados no ajuste aos dados experimentais de EXAFS. (a) V_2O_5 cristalino da referencia [4] e (b) xerogel de V_2O_5 da referencia [16].

consideramos a contribuição do caminho de espalhamento $V \leftrightarrow V1.1$. Os resultados obtidos deste procedimento de ajuste para a amostra de V_2O_5 cristalino é apresentados na figura 4.9 (a) e (b).

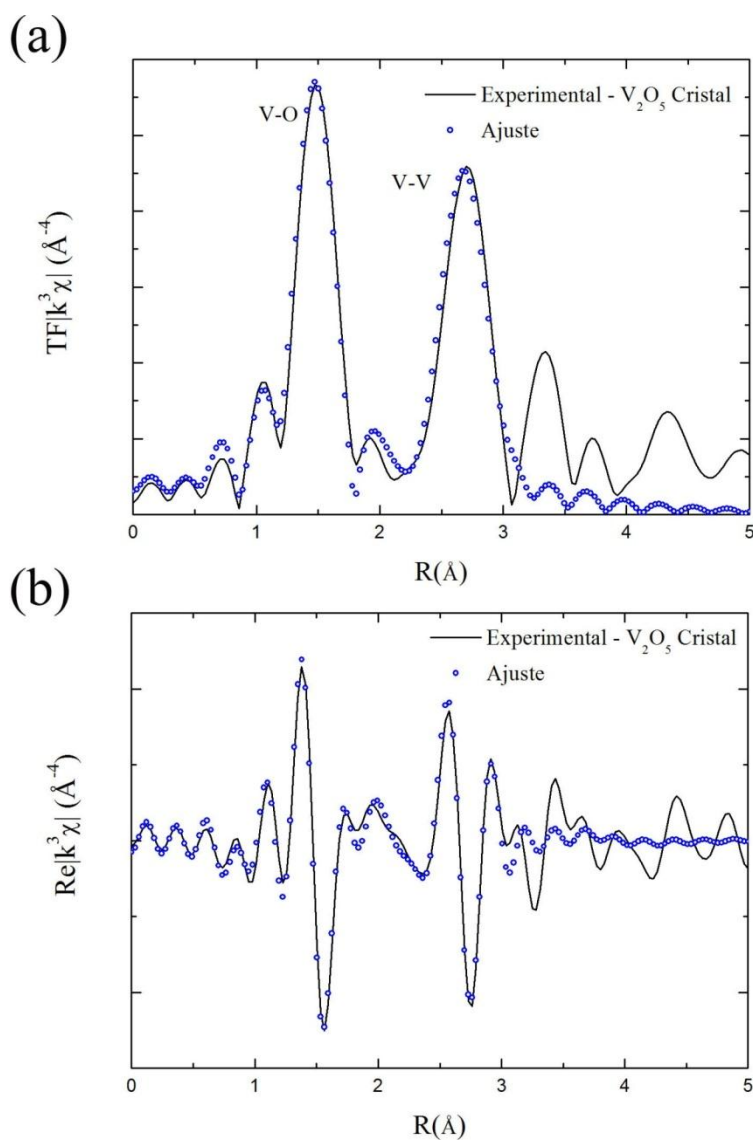


Figura 4.9 – (a,b) Ajuste aos dados experimentais obtidos de uma amostra de V_2O_5 cristalino.

Durante o ajuste, o fator de redução da amplitude $S0^2$ foi mantido fixo em 0.9. Inicialmente, Δr foi mantido fixo enquanto otimizamos E_0 e σ^2 . Após esta etapa inicial, as distâncias de ligação entre o átomo de V e os átomos de O da unidade VO_5 , bem como entre o átomo de vanádio e o átomo V1.1 foram otimizadas. A tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos para amostra de V_2O_5 cristalino. Estes apresentam um bom acordo com resultados experimentais prévios de EXAFS para a ordem local do V_2O_5 cristalino [29,30].

Tabela 4.2 – Parâmetros estruturais e fator Debye Waller obtidos do ajuste dos dados referentes à amostra de V_2O_5 cristalino.

Ligação	σ^2 (Å)	S_0^2	Distância de ligação (Å)	Referência teórica (Å)
V-O1.1	0,003±0,002	0,9	1,58	1.55
V-O2.1	0,002±0,002	0,9	1,88	1.87
V-O3.1	0,001±0,001	0,9	1,76	1.76
V-O2.2	0,005±0,004	0,9	2,03	2.03
V-V2.1	0,004±0,002	0,9	3,10	3.08

Os resultados dos ajustes dos espectros de EXAFS das amostras de xerogel de V_2O_5 são apresentados na figura 4.10. Neste caso, consideramos a contribuição da unidade básica VO_5 no ajuste dos dados da primeira esfera de coordenação, conforme o modelo da figura 4.8 (b). Entretanto, no ajuste da segunda esfera de coordenação consideramos também a contribuição do oxigênio O1.2 juntamente com o átomos V1.1.

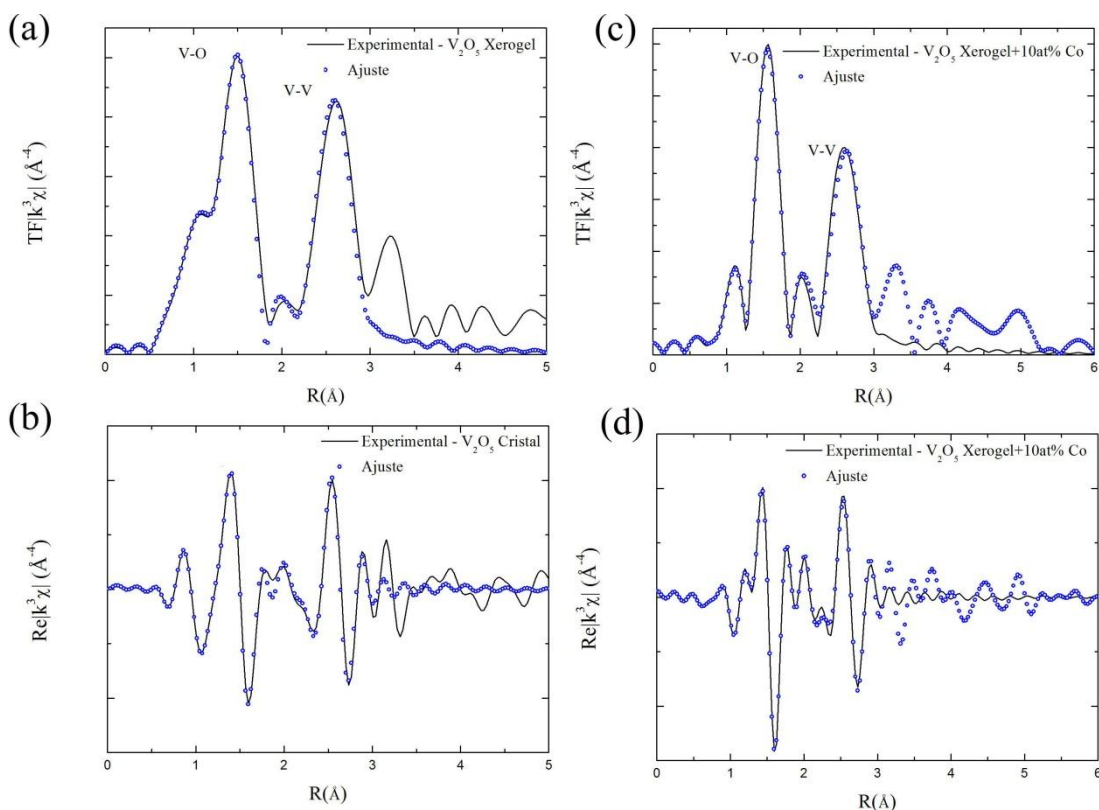


Figura 4.10 – (a,b,c,d) Ajuste aos dados experimentais obtidos de uma amostra de xerogel de V_2O_5 não intercalada e intercalada com 10 at% de Co.

Os resultados estruturais obtidos para o ajuste dos espectros de EXAFS das amostras de xerogel de V₂O₅ são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Parâmetros estruturais e fator Debye Waller obtidos do ajuste dos dados referentes à amostra de xerogel de V₂O₅.

Ligação	σ^2 (Å)	S ₀ ²	Distância de ligação (Å)	Referência teórica (Å)
V-O1.1	0,004±0,001	0,9	1,68	1,59
V-O2.1	0,001±0,001	0,9	1,84	1,86
V-O3.1	0,002±0,001	0,9	1,90	1,72
V-O2.2	0,010±0,004	0,9	2,01	2,23
V-O1.2	0,020±0,010	0,9	2,57	2,59
V-V2.1	0,005±0,001	0,9	3,03	3,03

Tabela 4.4 – Parâmetros estruturais e fator Debye Waller obtidos do ajuste dos dados referentes à amostra de xerogel de V₂O₅ intercalado com 10 a% de Co.

Ligação	σ^2 (Å)	S ₀ ²	Distância de ligação (Å)	Referência teórica (Å)
V-O1.1	0,002±0,001	0,9	1,64	1,59
V-O2.1	0,002±0,001	0,9	1,85	1,86
V-O3.1	0,002±0,001	0,9	1,95	1,72
V-O2.2	0,020±0,001	0,9	2,02	2,23
V-O1.2	0,018±0,007	0,9	2,40	2,59
V-V2.1	0,005±0,001	0,9	3,05	3,03

Os resultados para a amostra de xerogel de V₂O₅ não intercalado mostram que com respeito ao modelo teórico usado no ajuste, as maiores variações se encontram nas distâncias de ligação V-O1.1, V-O3.1 e VO2.2. Estas variações implicam que os xerogéis sintetizados segundo a rota baseada na decomposição de peroxovanadatos apresentam uma maior simetria em torno dos átomos de V quando comparados aos xerogéis sintetizados via rota de acidificação do metavanadato de sódio. Esta observação esta em acordo com as análises de XANES contidas neste trabalho, as quais

apontam para a maior simetria estrutural do xerogel quando comparado ao cristal de V₂O₅. O aumento da simetria está basicamente associado ao aumento da distância de ligação V-O1.1. No caso do xerogel não intercalado, esta distância foi estimada em 1.68 Å.

A intercalação com Co por sua vez altera a simetria estrutural no xerogel. A análise dos dados de EXAFS para a amostra intercalada com 10 at% de Co aponta para um decréscimo da distância de ligação V-O1.1 de 0,4 Å comparada ao xerogel não intercalado. O decréscimo na simetria em torno dos átomos de vanádio com a intercalação de Co confirma os resultados de XANES, onde observamos um aumento da intensidade do pico de pré-borda referente à amostra intercalada. Entretanto, os resultados experimentais não permitem que possam identificar de forma precisa qual o sítio atômico ocupado pelos átomos de Co na estrutura do xerogel. Entretanto, podemos sugerir que os mesmos estejam distribuídos entre as bicamadas do xerogel adjacentes as moléculas de H₂O. Esta consideração é baseada nos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

As medidas de XRD apresentadas aqui demonstraram que xerogéis monoclinicos de óxido de vanádio (V₂O₅) são sintetizados. Por sua vez, a estrutura monoclina do xerogel se caracteriza pela presença de bicamadas de V₂O₅ ao longo do plano cristalográfico *ab*, intercaladas com moléculas de H₂O. Trabalhos prévios demonstraram que estas moléculas se encontram fracamente ligadas a estrutura do óxido, e são responsáveis pelo aumento da distância interplanar dos planos (00*l*) em comparação ao V₂O₅ cristalino [29]. As medidas de XRD também apontaram para o decréscimo da ordem de longo alcance do material com a intercalação de Co. Este decréscimo aumenta com o aumento da concentração de Co intercalado. Entretanto, mesmo na amostra intercalada com a maior concentração de Co ainda detectamos traços

da estrutura em camadas do xerogel devido à presença de um pico pouco intenso referente ao plano atômico (001). Com isso parece razoável assumir que o decréscimo da ordem de longo alcance se deve a um aumento da desordem turstrática no xerogel intercalado. Neste cenário, os átomos de Co estariam localizados entre as bicamadas do xerogel.

As análises de XANES dão suporte a esta idéia. As mesmas demonstram que a intercalação de Co não afeta o estado de oxidação dos átomos de vanádio no xerogel. São observadas apenas variações na simetria estrutural em torno dos mesmos devido alterações nas distâncias de ligação com os átomos de vanádio de oxigênio. Estes resultados foram confirmados pelas medidas de EXAFS, sendo que a maior variação foi observada na ligação V-O1.1. A menos das variações em algumas distâncias de ligação V-O na primeira esfera de coordenação do xerogel não intercalado, as quais se devem as condições experimentais usadas neste trabalho, foi possível obter um bom ajuste aos dados experimentais na amostra intercalada com Co usando o modelo teórico referente ao xerogel. Isto exclui a possibilidade de que os átomos de Co estejam ocupando posições substitucionais ao longo das camadas de V_2O_5 , sugerindo mais uma vez que os mesmos se encontrem intercalados entre as bicamadas do xerogel de V_2O_5 . Por fim, fica claro que a intercalação de Co afeta a ordem local dos xerogéis de V_2O_5 . Estas alterações se propagam ao longo da estrutura levando ao decréscimo da ordem de longo alcance do xerogel.

Capítulo V

Capítulo V – Conclusões

Os resultados experimentais aqui apresentados demonstram que xerogéis de V₂O₅ foram sintetizados a partir da técnica sol-gel via rota da decomposição de peroxovanadatos. A intercalação foi realizada apenas com a adição de Co metálico, nas concentrações de 1 e 10 at% diretamente a solução. Os xerogéis foram depositados sobre membranas de PVDF.

As análises por Difração de raios-X mostraram que os xerogéis intercalados ou não apresentaram simetria monoclinica, diferentemente da fase cristalina que apresenta simetria ortorrômbica. A intercalação de átomos de Co entre as camadas dos xerogéis levou a uma redução sistemática na ordem de longo alcance do material. Simultaneamente foi observado um aumento do espaçamento entre os planos da família (00 l), de 11,5 Å no xerogel para 14,2 Å no xerogel intercalado com 10 at% de Co.

As análises por XANES mostraram que os átomos de vanádio nas amostras de xerogel assumem uma valência de +5. Adicionalmente foi observado que a intercalação de Co afeta a simetria da unidade básica do xerogel, levando a um aumento da distorção do octaedro VO₆.

As análises por EXAFS são complementares as análises por XANES, e confirmam a dependência da distância de ligação V-O1.1 com a intercalação de átomos de Co. Uma redução de 1,68 Å para 1,64 Å nesta distância de ligação, indicando que a ordem local nos xerogéis é afetada pela intercalação.

Finalmente, é importante salientar que esta dissertação abre novas frentes para futuros trabalhos. Embora tenha sido sugerido um posição intersticial entre as bicamadas do xerogel para os átomos de Co intercalados, a confirmação desta suposição passa por medidas adicionais de XAS na borda dos átomos de Co. Esta questão é relevante e faz parte do futuro deste projeto.

Referências

1. A. Gervasini, P. Carniti, J. Keranen, L. Niinisto, and A. Auroux, *Catalysis Today* **96**, 187 (2004).
2. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, *Sensors (Basel, Switzerland)* **10**, 2088 (2010).
3. F. Coustier, S. Passerini, and W. H. Smyrl, *Journal of the Electrochemical Society* **145**, L73 (1998).
4. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (John Wiley and sons, New York, 1964).
5. Y.-S. Lin and C.-W. Tsai, *Surface & Coatings Technology* **202**, 5641 (2008).
6. J. C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut, and D. Lincot, *Journal of Materials Chemistry* **14**, 3411 (2004).
7. D. L. da Silva, R. G. Delatorre, G. Pattanaik, G. Zangari, W. Figueiredo, R.-P. Blum, H. Niehus, and A. A. Pasa, *Journal of the Electrochemical Society* **155**, E14 (2008).
8. R. Hiratsuka, C. Santilli, and S. Pulcinelli, *Química Nova* (1995).
9. V. Petkov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt, and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society* **124**, 10157 (2002).
10. S.-N. Ichikawa, M. Hibino, and T. Yao, *Journal of the Electrochemical Society* **154**, A1156 (2007).
11. M. Giorgetti, S. Mukerjee, S. Passerini, J. McBreen, and W. H. Smyrl, *Journal of the Electrochemical Society* **148**, A768 (2001).
12. M. Remko, D. Fitz, R. Broer, and B. M. Rode, *Journal of Molecular Modeling* **17**, 3117 (2011).
13. Y. Tang, J. Zhou, J. Liu, L. Liu, and S. Liang, *Journal of the Electrochemical Society* **8**, 1138 (2013).
14. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chemistry of Materials* **22**, 587 (2010).
15. J. Livage, *Chemistry of Materials* **3**, 578 (1991).
16. V. Petkov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt, and M. G. Kanatzidis, *Journal of the American Chemical Society* **124**, 10157 (2002).
17. J. Livage and M. Curie, *Coordination Chemistry Reviews* **180**, 999 (1998).
18. B. Alonso and J. Livage, *Journal of Solid State Chemistry* **19**, 16 (1999).

19. J. Livage, *Materials* **3**, 4175 (2010).
20. C. J. C. Fontenot, J. J. W. Wiench, M. Pruski, and G. L. Schrader, *The Journal Of Physical Chemistry B* **104**, 11622 (2000).
21. Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, *Material Research Bulletin* **2**, 337 (1992).
22. H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
23. D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. Van Dorssen, and D. E. Ramaker, *Topics in Catalysis* **10**, 143 (2000).
24. J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte, *Physical Review B* **30**, 5596 (1984).
25. P. J. Durham, J. B. Pendry, and C. H. Hodges, *Solid State Communications* **38**, 159 (1981).
26. G. N. Greaves, P. J. Durham, G. Diakun, and P. Quinn, *Nature* **294**, 139 (1981).
27. V. Kunzl, *Collect. Trav. Chim. Techeolovaquie* **4**, 213 (1932).
28. G. Silversmit, J. a. van Bokhoven, H. Poelman, A. M. J. van der Eerden, G. B. Marin, M.-F. Reyniers, and R. De Gryse, *Applied Catalysis A: General* **285**, 151 (2005).
29. M. Giorgetti, M. Berrettoni, S. Passerini, and W. H. Smyrl, *Electrochimica Acta* **47**, 3163 (2002).
30. S. Stizza, G. Mancini, M. Benfatto, C. R. Natoli, J. Garcia, and A. Bianconi, *Physical Review B* **40**, 12229 (1989).
31. M. Giorgetti, S. Passerini, W. H. Smyrl, and M. Berrettoni, *Inorganic Chemistry* **39**, 1514 (2000).
32. E. Frabetti, G. A. Deluga, W. H. Smyrl, M. Giorgetti, and M. Berrettoni, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 3765 (2004).
33. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co. (1978).
34. N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics*, 1st ed. (1976).
35. D. L. da Silva, A. D. C. Viegas, J. J. J. Acuña, and A. a. Pasa, *Materials Letters* **68**, 303 (2012).
36. D. H. Bilderback, P. Elleaume, and E. Weckert, *Journal of Physics B - Atomic Molecular and Optical Physics* **38**, 773 (2005).
37. A. F. Craievich and A. R. Rodrigues, *Brazilian Journal of Physics* **27**, 417 (1997).
38. B. Ravel and M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005).

39. M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **8**, 322 (2001).
40. S. Nordlinder, J. Lindgren, T. Gustafsson, and K. Edstrom, *Journal of the Electrochemical Society* **150**, E280 (2003).
41. B. Ahmmad, M. Nishi, F. Hirose, T. Ohkubo, and Y. Kuroda, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 8264 (2013).
42. G. P. Holland, F. Huguenin, R. M. Torresi, and D. A. Buttry, *Journal of the Electrochemical Society* **150**, A721 (2003).
43. M. Giorgetti, M. Berrettoni, and W. H. Smyrl, *Chemical Materials* 5991 (2007).