

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
*PROGRAMA DE MESTRADO EM FÍSICA*

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE VANÁDIO  
( $V_2O_5 \cdot n \cdot H_2O$ ) DOPADOS COM ÁTOMOS DE COBALTO

Lúcia Irala Leitão



**Pelotas, Julho de 2012.**

por

Lúcia Irala Leitão

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 obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Langie da Silva

## *Agradecimentos*

Ao meu orientador, professor Dr. Douglas Langie da Silva, pela imensa paciência, dedicação e por ter me dado a oportunidade de ter aprendido muito através da pesquisa para este trabalho.

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

Aos professores doutores Alexandre Diehl, Fábio Dias, Rudi Gaelzer, Valdemar Vieira pelo apoio e pelo aprendizado durante o mestrado. Em especial ao professor Dr. Victor Barros minha imensa gratidão pela contribuição dada na minha formação como profissional e também ao incentivo para que participasse da seleção do mestrado.

Aos professores doutores Eduardo Henriques e Álvaro Ayala pela ajuda na minha formação e incentivo para que fizesse o mestrado.

Aos técnicos administrativos do departamento de física, em especial a Aninha e ao Cristian pela ajuda.

Aos meus colegas do mestrado Moisés, Augusto, Sandra, Anelise, Sabrina, Ana Paula, Patrícia, Cris, Kellen, Fábio, Luis, Rosália, Cristol, Diovana, Rovani, Leonardo, Maurício, Yuri e Fernanda pela amizade e apoio e, em especial, ao Bruno e ao Ronaldo pela amizade e grande ajuda nas cadeiras básicas do mestrado.

A Universidade Federal do Pampa pelo suporte e por ter dado a permissão para fazer o mestrado.

Ao professor Dr. Eduardo Ceretta Moreira da Universidade Federal do Pampa pelo grande apoio ao disponibilizar o Laboratório de Espectroscopia.

Ao Lucas Schneider e ao Rodrigo Alves pelo auxílio nas medidas de espectroscopia Raman no Laboratório de Espectroscopia(UNIPAMPA).

Aos meus colegas e ex – colegas da Universidade Federal do Pampa pelo apoio, em especial ao prof. Dr. Wladimir Hernandez e a minha colega do laboratório de física Carla Sica.

Aos professores doutores Alexandre da Cas Viegas e André Avelino Pasa, do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina por nos permitir a utilização dos equipamentos de Microscopia Eletrônica de Varredura, TEM e Difração de Raios - X.

Aos meus pais pelo carinho, incentivo e apoio incondicional.

Ao meu marido por todo carinho, paciência e ajuda em todos os momentos.

Aos meus irmãos por toda ajuda, seja através de conversas, material, enfim por tudo.

A minha amiga e praticamente irmã Renata e a família dela por toda a ajuda que me deram, principalmente no período do mestrado.

Ao pessoal do Curso Idiomas, principalmente ao prof. de inglês Leandro Muniz e a minha colega Inajara Macedo pelo apoio.

A todos meus amigos que me ajudaram de alguma forma.

## ***Resumo***

Este trabalho teve como objetivos a síntese e caracterização de géis de óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) dopados com átomos de cobalto (Co). Estes materiais compõem uma classe especial de óxidos de vanádio, e têm sido estudados com ênfase a sua aplicação em diferentes campos do conhecimento, seja para o desenvolvimento de dispositivos ou como elemento ativo em processos industriais de catálise.

Os géis de óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) foram sintetizados pela técnica de sol gel. Nesta rota, o sol (solução aquosa formada por precursores moleculares de interesse) evolui por meio de reações de hidrólise e condensação para um estado conhecido como gel. Os géis foram produzidos a partir de soluções aquosas contendo  $V_2O_5$  e  $H_2O_2$ , a temperatura ambiente. A dopagem do material ocorreu através da adição do sal de  $CoSO_4$  a solução. Os géis sintetizados foram depositados por impregnação sobre silício cristalino tipo p, orientado na direção [100]. Os depósitos formados foram caracterizados antes e após recozimento a  $350^\circ C$  por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão em energia (EDS), espectroscopia Raman e difração de raios X (XRD).

As análises por MEV mostraram que a morfologia superficial dos depósitos é dependente da concentração de dopantes. Cadeias de óxido de vanádio interconectadas caracterizaram a superfície da amostra gel sem dopagem, enquanto que amostras dopadas nas maiores concentrações apresentaram uma superfície dominada por fibras, poros e aglomerados circulares. Os depósitos se mostraram relativamente estáveis frente recozimento. Apenas a amostra com maior concentração de dopantes apresentou variações na morfologia superficial.

A razão entre as concentrações atômicas de átomos de vanádio e oxigênio nos depósitos, determinadas por EDS, indica que o óxido formado possui a estequiometria do  $V_2O_5$ . Além disso, as análises confirmaram a presença de Co nos depósitos.

As medidas de Raman indicaram que a ordem local dos géis sintetizados é característica de um material formado por camadas, no caso deste trabalho camadas de  $V_2O_5$ . A estrutura em camadas leva a intercalação de moléculas de  $H_2O$  ao longo da estrutura. A intercalação ocorre durante a síntese do material. Nossos dados demonstraram uma relação inversa entre o grau de hidratação dos géis e a concentração de dopantes.

A estrutura monoclinica em camadas dos géis de  $V_2O_5$  foi determinada por XRD. As camadas são formadas por planos da família (001) empilhados ao longo da direção cristalográfica  $c$ . Foi observado que o espaçamento interplanar entre as camadas é dependente da concentração de dopantes, sendo menor quando o material foi dopado com a maior concentração de Co.

Ambas as técnicas de Raman e XRD indicam que recozimentos a altas temperaturas levam a transformação da estrutura monoclinica do gel em uma ortorrômbica, característica do  $V_2O_5$  cristalino. Porém, as amostras dopadas com maiores concentrações de Co apresentaram uma redução sistemática na ordem de longo alcance.

## ***Abstract***

This work aimed to synthesize and characterize vanadium oxides gels ( $V_2O_5$ ) doped with cobalt (Co) ions. These materials comprise a special class of vanadium oxides, and has been studied with emphasis on device engineering applications or as active element in industrial catalysis process. The gels of vanadium oxide were synthesized by sol gel technique. In this route, the sol (colloidal solution formed by the molecular precursors) evolve to a gel state through hydrolysis and condensation reactions of molecular precursors. The gels were produced from an aqueous solution containing  $H_2O_2$  and  $V_2O_5$ , at room temperature. The doping of the material occurred by the addition of the  $CoSO_4$  salt to the solution. The gels were deposited by impregnation onto *p*-type crystalline silicon oriented along [100] direction. The deposits formed on silicon were characterized before and after annealing at  $350^\circ C$  by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD).

The SEM analysis showed that the surface morphology of the deposits is dependent on the doping concentration. The surface of undoped gel was characterized in terms of interconnected chains of  $V_2O_5$ , while samples doped at higher concentrations present a surface formed by fibers, circular agglomerates and pores. The deposits present a relative stability during annealing. Significant changes in the surface morphology were observed only for sample doped with a higher Co concentration.

The ratio between the atomic concentration of vanadium and oxygen atoms as determined by the EDS analysis indicate that the oxide present a stoichiometry close to the  $V_2O_5$  oxide. Additionally, the presence of Co atoms in the deposits was confirmed.

The Raman analysis points for a synthesized gel with local order characteristic of layered materials. For the present work, layers of  $V_2O_5$ . The layered structure lead to the intercalation of water molecules. The intercalation occurs during the synthesis. Our data demonstrated an inverse relation between the degree of hydration of the gels and the dopant concentration.

The layered monoclinic structure of gels was determined by XRD measurements. The layers are formed by the (00 $l$ ) atomic planes stacking along the crystallographic direction *c*. Was observed a dependence between the interplanar spacing of layers and dopant concentration, being smaller for higher concentration of Co.

Both techniques XRD and Raman spectroscopy indicate that the annealing of samples lead to the structural transformation from monoclinic to orthorhombic one, characteristic of crystalline  $V_2O_5$ . However higher concentration of dopant lead to the reduction of long range order of oxide.

## *Sumario*

---

Agradecimentos.....	3
Resumo.....	5
Abstract.....	6
Sumario.....	7
Índice de Figuras.....	9
Índice de Tabelas.....	12

---

Capítulo 1 - Introdução.....	14
------------------------------	----

---

Capítulo 2 – Óxido de Vanádio.....	18
2.1 Introdução.....	18
2.2 Estrutura atômica do óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) em estado sólido.....	19
2.3 O método Sol Gel.....	22
2.4 Síntese de $V_2O_5$ via sol gel.....	24
2.4.1 Acidificação do composto $NaVO_3$ e Polimerização de $HVO_3$ resultante em água.....	24
2.4.2 Condensação de Peroxovanadatos.....	27
2.5 Estrutura Atômica do gel de óxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ).....	27

---

Capítulo 3 - Sistemática Experimental.....	30
3.1 Introdução.....	30
3.1 Síntese das amostras - géis de $V_2O_5$ .....	30
3.1.1 Amostras como depositadas.....	30
3.1.2 Amostras Recozidas.....	32
3.2 Técnicas de Caracterização Experimental.....	32

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
3.2.2 Espectroscopia por dispersão em energia (EDS).....	34
3.2.3 Difração de Raios X (XRD).....	35
3.2.4 Espectroscopia Raman.....	38
<hr/>	
Capítulo 4 – Resultados Experimentais e Discussões.....	44
4.1 Introdução.....	44
4.2 Caracterização da morfologia superficial e composição química dos géis de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	44
4.3 Ordem local dos géis de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – Efeitos da concentração de dopantes.....	48
4.4 Estudo da ordem de longo alcance dos géis de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	55
<hr/>	
Capítulo 5 – Conclusões.....	62
<hr/>	
Anexo 1 – Informações cristalográficas do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> cristalino.....	65
Anexo 1 – Informações cristalográficas do gel de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	66
<hr/>	
Referências.....	67
<hr/>	



## *Índice de Figuras*

<b>Figura 2.1</b> – Espécies $V^{5+}$ de soluto em solução aquosa em função do pH e da concentração.....	19
<b>Figura 2.2</b> – Estrutura atômica ortorrômbica do cristal de $V_2O_5$ vista ao longo da direção cristalográfica [010].....	20
<b>Figura 2.3</b> – (a) Octaedro $VO_6$ distorcido, unidade básica da estrutura do $V_2O_5$ . (b) Diferentes oxigênios que compõem a coordenação dos átomos de vanádio.....	21
<b>Figura 2.4</b> – Processo sol gel.....	23
<b>Figura 2.5</b> – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um gel de $V_2O_5$ .....	25
<b>Figura 2.6</b> – Precursor $[VO(OH)3(OH_2)2]^0$ para condensação do gel.....	26
<b>Figura 2.7</b> – (a) Projeção da estrutura atômica do gel de $V_2O_5$ ao longo da direção (100). (b) Projeção da estrutura atômica do gel de $V_2O_5$ ao longo da direção (010). (c) Nanofibras formadas por bicamadas de $V_2O_5$ .....	28
<b>Figura 3.1</b> – Diferentes fases da síntese do $V_2O_5$ via rota sol gel.....	31
<b>Figura 3.2</b> – Componentes básicos do microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	33
<b>Figura 3.3</b> – Análise de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) de uma amostra de gel de $V_2O_5$ depositada sobre Si cristalino.....	35
<b>Figura 3.4</b> – Diagrama esquemático da difração de raios X em um cristal.....	36
<b>Figura 3.5</b> – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X, onde $T$ representa o tubo de geração dos raios X, $S$ representa a amostra e $C$ o detector.....	37
<b>Figura 3.6</b> – Padrão de difração de raios X típico de uma amostra de NaCl .....	37
<b>Figura 3.7</b> - Diagrama esquemático do espalhamento Raman. Neste diagrama, a seta apontada para cima significa a aniquilação de um fóton. A seta para baixo indica a criação de um fóton. A linha pontilhada representa um estado virtual. As linhas cheias representam estados quânticos de energia.....	39
<b>Figura 3.8</b> – Sistema de medidas de espectroscopia Raman.....	41

<b>Figura 3.9</b> – Espectros Raman de filmes finos de óxido de vanádio sintetizados por evaporação térmica a diferentes temperaturas.....	42
<b>Figura 4.1</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de géis de $V_2O_5$ depositados sobre silício cristalino tipo <i>p</i> orientado na direção [100]. (a) Amostra sem Co, (b) 0.5 at% Co, (c) 3.5 at % de Co e (d) 7 at % de Co.....	45
<b>Figura 4.2</b> – Espectros de EDS de amostras de gel de $V_2O_5$ dopadas com Co.....	46
<b>Figura 4.3</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de géis de $V_2O_5$ com concentrações de Co de (a) 0.5 at%, (c) 3,5 at% e (f) 7 at%, depositados sobre Si cristalino e recozidos a 350° C por 3 horas. Espectros de EDS correspondentes a concentrações de 0.5 (a), 3,5 (b) e 7 at% de Co (c).....	47
<b>Figura 4.4</b> – Análise por espectroscopia Raman de uma amostra padrão de $V_2O_5$ cristalino. Os modos vibracionais foram identificados a partir da deconvolução dos picos presentes no espectro.....	48
<b>Figura 4.5</b> – (a) Projeção da estrutura de um plano atômico de $V_2O_5$ ao longo da direção [001]. (b) Visão em perspectiva ao longo da direção [010].....	49
<b>Figura 4.6</b> – Deconvolução dos modos vibracionais relativo a amostra de gel de $V_2O_5$ sem dopante (a), e das amostras dopadas com 0.5 (b), 3.5 (c) e 7 at% (d). Funções lorencianas foram usadas para a deconvolução dos modos vibracionais.....	51
<b>Figura 4.7</b> – Espectros Raman de amostras de gel de $V_2O_5$ depositadas com 0.5 at% de Co (linha vermelha), 3.5 at % de Co (linha azul), 7 at% de Co (linha verde) e não dopada (linha preta). Um espectro Raman de $V_2O_5$ cristalino e apresentado na parte inferior da figura para fins de comparação.....	52
<b>Figura 4.8</b> – Espectros Raman de amostras de gel de $V_2O_5$ depositadas sobre Si cristalino e recozidas a 350° C por 3 horas.....	54
<b>Figura 4.9</b> – Padrões de difração de raios X de amostras de gel de $V_2O_5$ depositadas sobre Si cristalino e dopados com 0.5 at%, 3.5 at % e 7 at% de Co.....	56

**Figura 4.10** – Padrões de difração de raios - X de amostras de gel de  $V_2O_5$  depositadas sobre Si cristalino e recozidas a  $350^\circ C$  por 3 horas. (a) sem Co, (b) 0.5 at% de Co, (c) 3.5 at % de Co e (d) 7 at% de Co.....58

**Figura 4.11** – Comportamento do espaçamento interplanar  $d$ , relativo a família de planos (001), para amostras de gel de  $V_2O_5$  em função da concentração de Co.....59

## *Índice de Tabelas*

<b>Tabela 2.1-</b> Propriedades básicas dos óxidos de vanádio.....	18
<b>Tabela 4.1</b> – Ângulo de espalhamento e espaçamento interplanar obtidos a partir da análise dos espectros de difração de raios X de amostras de gel de $V_2O_5$ . $\sigma_\theta$ e $\sigma_d$ são as incertezas nos valores do ângulo de espalhamento e espaçamento interplanar respectivamente.....	59

# **Capítulo 1 - Introdução**

## Introdução

Óxido de vanádio, onde os átomos de vanádio assumem a valência +5 são conhecidos como pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ). Em estado puro, o  $V_2O_5$  é estável apresentando estrutura cristalina ortorrômbica [1]. 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  $ab$ . Estas camadas se estendem ao longo da família de planos (001) e são empilhadas ao longo da direção cristalográfica  $c$ . A distância entre as camadas  $d$  é da ordem de 8.75 Å. A alta anisotropia da estrutura, bem como as interessantes propriedades físicas e químicas advindas desta, levam a aplicação deste material em diferentes áreas do conhecimento como na catálise [2], engenharia de dispositivos nanoeletrônicos [3] ou eletrocromicos [4], desenvolvimento de sensores de gás [5] ou como eletrodo para baterias de alta taxa de carga e descarga (baterias de lítio) [6].

Especificamente para aplicações na engenharia de baterias, o  $V_2O_5$  é um dos compostos mais estudados. Foi demonstrado que este óxido quando usado como catodo em baterias de lítio apresenta altas taxas de carga e descarga e excelente ciclabilidade [7]. Os bons resultados apresentados por este material estão associados as suas características estruturais. Sua estrutura em camadas permite a intercalação de grandes quantidades de átomos de lítio, acumulando assim uma grande quantidade de energia. O processo de intercalação é caracterizado pela inserção reversível de espécies químicas em um composto de intercalação pensado como “hospedeiro”. Neste processo a estrutura do material deve se manter íntegra. Assim, o parâmetro ciclabilidade, diretamente relacionado ao tempo de vida útil de uma bateria, está intimamente ligado a integridade da estrutura atômica do composto de intercalação, neste caso o  $V_2O_5$ . Da mesma forma, a taxa de carga e descarga é dependente do comprimento de difusão dos íons de lítio no  $V_2O_5$ .

Entretanto, tem-se observado que a intercalação/deintercalação de íons de lítio leva a alterações na estrutura do  $V_2O_5$ , fator indesejável para aplicação deste óxido como catodo em baterias recarregáveis de lítio. Outro aspecto importante é que embora apresente altas taxas de carga e descarga decorrentes de sua estrutura em camadas, o  $V_2O_5$  também apresenta alta resistência elétrica. Isto decorre da lenta difusão dos íons de lítio na estrutura do  $V_2O_5$ , limitando assim a corrente e a densidade de carga total liberada pela bateria [8]. Todas estas considerações demonstram que o estudo das propriedades estruturais do  $V_2O_5$  é fundamental para o entendimento de suas propriedades físicas e químicas.

Uma das alternativas para melhorar a performance do  $V_2O_5$  como catodo é a manipulação em escala atômica do espaçamento entre as camadas que constituem o óxido. Esta abordagem tem o objetivo de otimizar as propriedades e a performance do material, e já apresentou resultados significativos [9,10]. Nesta mesma linha, a dopagem do material com íons metálicos como  $Cu^+$ ,  $Co^+$ , e  $Ag^+$  têm sido testada [11]. Especificamente, compostos de vanadatos de cobalto tem sido sintetizados via rota hidrotérmica ou por reação de estado sólido a altas temperaturas. Na primeira, as pequenas quantidades de material obtidas durante síntese é um fator limitador, tanto para seu estudo como sua aplicação. Na segunda, altas temperaturas e alto vácuo são requerimentos necessários para a síntese. O método sol gel por sua vez aparece como alternativa de baixo custo para a síntese destes materiais. Entretanto, não existem estudos prévios a respeito da síntese de vanadatos de cobalto via rota sol gel, implicando que esta é uma proposta inédita que se baseia no estudo e caracterização de géis de óxido de vanádio dopados com cobalto.

A presente dissertação de mestrado se encontra organizada da seguinte forma: o capítulo 2 traz uma revisão a respeito do óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) com ênfase nos diferentes aspectos de sua estrutura atômica, bem como sua síntese via rota sol gel. No capítulo 3, o método de síntese e as técnicas de caracterização utilizadas foram detalhados. No capítulo 4, os resultados experimentais

são apresentados e discutidos em termos dos aspectos estruturais do material. Finalmente no capítulo 5 apresentamos as conclusões decorrentes deste trabalho.



## **Capítulo 2 – Óxido de Vanádio**

# Óxido de Vanádio

## 2.1 Introdução

O vanádio é um metal de transição onde seus átomos constituintes apresentam uma configuração eletrônica do tipo  $[Ar] 3d^3 4s^2$ . O vanádio em estado sólido apresenta um caráter metálico sendo bom condutor de calor e eletricidade. Em estado sólido ou meio líquido os principais estados de oxidação dos átomos de vanádio são +2, +3, +4 e +5. Da interação com átomos de oxigênio em estado sólido se observa a formação de diferentes tipos de óxidos de vanádio, geralmente nas fórmulas  $V_nO_{m+1}$ . Os mais estáveis são o monóxido de vanádio (VO), o trióxido de vanádio ( $V_2O_3$ ), o dióxido de ( $VO_2$ ) e finalmente o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), correspondendo respectivamente aos estados de oxidação +2, +3, +4, e +5. Na tabela 1 são apresentadas as principais propriedades físicas destes óxidos.

Tabela 2.1- Propriedades básicas dos óxidos de vanádio [12].

Óxido	Estado de Oxidação	Estrutura Cristalina	$T_c$ (K)	Ordem Magnética	Gap da Banda Ótica
$V_2O_5$	$V^{5+}(3d^0)$	Ortorrômbica, (lamelar)		Diamagnético	$\sim 2$ eV
$VO_2$	$V^{4+}(3d^1)$	Rutilo ( $T > T_c$ ), Monoclínica	340	Diamagnético	Metálico ( $T > T_c$ ), $\sim 0.7$ eV
$V_2O_3$	$V^{3+}(3d^2)$	Corodum ( $T > T_c$ ), Monoclínica	168	Anti-Ferromagnético	Metálico ( $T > T_c$ ), $\sim 0.2$ eV
$VO_x$	$V^{2+}(3d^3)$	Cubica		Magnético	Transição metal/semicondutor (dependendo de x)

O pentóxido de vanádio é o mais estável dos óxidos. Neste, os átomos de vanádio  $V^{5+}(d^0)$  se apresentam com valência +5 assumindo uma coordenação tetraédrica ( $VO_4$ ), pentaédrica ( $VO_5$ ) ou octaédrica ( $VO_6$ ) com forte tendência a formar polióxidos carregados eletricamente. Os outros óxidos são menos estáveis e geralmente observados como agentes redutores.

Em meio líquido, os principais estados de oxidação são +4 e +5. A valência específica de

determinada espécie depende fortemente do pH da solução. A figura 2.1 ilustra as diferentes regiões de pH e concentração nas quais espécies particulares de óxido de vanádio são estáveis. Este diagrama é conhecido como diagrama de *Pourbaix* [13]. As reações de hidrólise envolvendo os íons  $V^{5+}$  e  $V^{4+}$  são bastante complexas dando origem a diferentes espécies monoméricas e também poliméricas. Espécies com valência +4 ( $V^{4+}$ ) são particularmente estáveis na forma de íons de vanadil ( $VO^{2+}$ ), no intervalo de pH entre 0 e ~ 2, e apresentam coordenação tetragonal bipiramidal ( $VO(H_2O)_5^{2+}$ ). Outras espécies  $V^{4+}$  sofrem hidrólise levando a formação de estruturas diméricas para valores de pH maiores do que 2. Espécies com valências +2 ( $V^{2+}$ ) e +3 ( $V^{3+}$ ) são instáveis sofrendo oxidação quando em meio aquoso ou em contato com o ar. Pouco é conhecido a respeito de espécies com valência +2 ( $V^{2+}$ ), enquanto que os íons  $V^{3+}$  estão presentes em soluções ácidas com espécies hexa hidratadas.

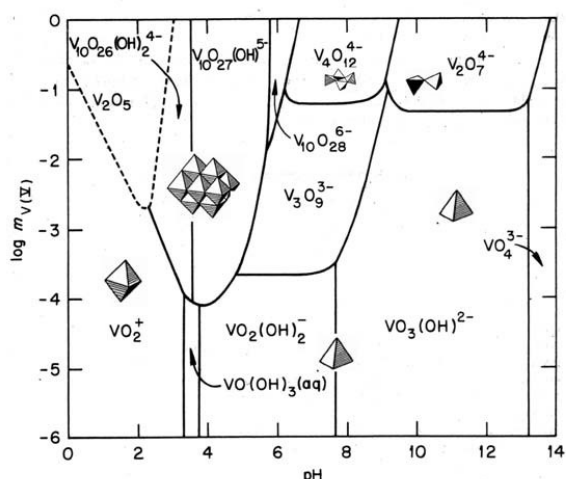


Figura 2.1- Espécies  $V^{5+}$  de soluto em solução aquosa em função do pH e da concentração [13].

## 2.2 Estrutura atômica do óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) em estado sólido

Em estado sólido, o  $V_2O_5$  é estável apresentando estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 11.519 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.564 \text{ \AA}$  e  $c = 4.373 \text{ \AA}$  [1]. Um diagrama esquemático da estrutura ortorrômbica do cristal de  $V_2O_5$  é apresentado na figura 2.2. O pentóxido de vanádio é um óxido ácido de cor amarelo-laranja no qual os átomos de vanádio apresentam uma coordenação

octaédrica distorcida. 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, conectadas ao longo do plano  $ab$  e empilhadas ao longo da direção cristalográfica  $c$ . A distância entre camadas  $d$  da estrutura lamelar do  $V_2O_5$  é da ordem de 8.75 Å. A figura 2.3(a) mostra que o átomo de vanádio no interior do octaedro distorcido é deslocado com relação ao plano basal formado pelos quatro átomos de oxigênio de 0.470 Å.

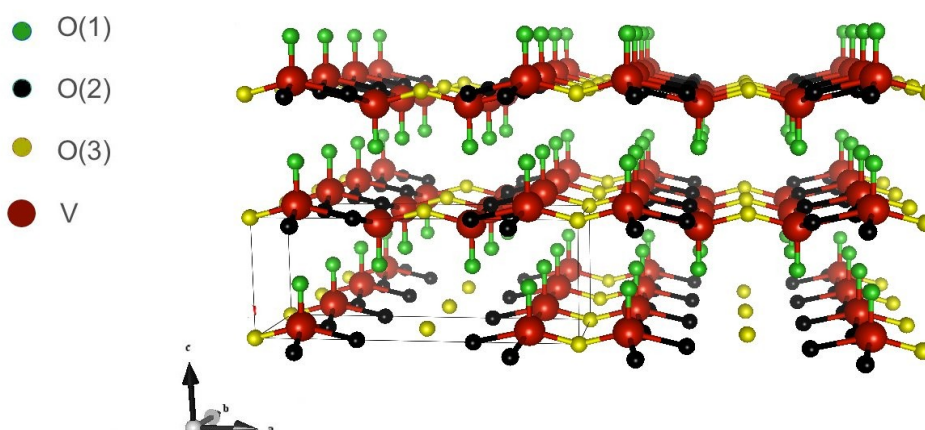


Figura 2.2 - Estrutura atômica ortorrômbica do cristal de  $V_2O_5$  vista ao longo da direção cristalográfica [010].

Este mesmo átomo de vanádio forma seis ligações com átomos de oxigênio, com distância de ligação entre os mesmos variando entre 1.577 Å e 2.791 Å. Podemos observar na figura 2.3(b), em perspectiva, que o átomo de vanádio possui uma ligação com o átomo O(1), uma ligação com o átomo O(3) e três ligações com átomos O(2). Adicionalmente, devemos considerar a existência de uma ligação fraca entre o átomo de vanádio e o átomo O(1'), levando a uma coordenação 5+1 para o átomo de vanádio. Assim podemos escrever o  $V_2O_5$  como uma combinação de octaedros distorcidos. As ligações  $V - O(2)$  formam cadeias ao longo da direção cristalográfica  $b$ , ligadas entre si através dos átomos O(3). As camadas assim formadas são conectadas por meio da ligação fraca  $V - O(1')$  ao longo da direção cristalográfica  $c$ . A ligação entre o átomo de V e o átomo O(1) é uma ligação covalente dupla  $V = O$ . A soma das distâncias entre a ligação dupla  $V = O(1)$  e a

ligação fraca V – O(1') corresponde ao parâmetro  $c = 4.373 \text{ \AA}$  da estrutura do  $V_2O_5$  cristalino. Assim, podemos classificar os átomos de oxigênio pertencentes a estrutura cristalina do  $V_2O_5$  como: (i) oxigênio O(2), possui coordenação 3 e pertence a cadeia de átomos; (ii) Oxigênio O(3), possui coordenação 2 sendo responsável pela ligação entre cadeias; (iii) Oxigênio O(1), posicionado no vértice do poliedro  $VO_5$  distante  $1.577 \text{ \AA}$  do átomo de vanádio central. A estrutura na forma de camadas faz do  $V_2O_5$  um composto de intercalação.

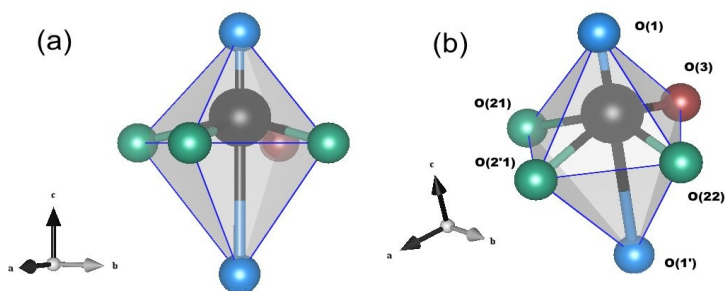


Figura 2.3 - (a) Octaedro  $VO_6$  distorcido – unidade básica da estrutura do  $V_2O_5$ . (b) Diferentes oxigênios que compõem a coordenação dos átomos de vanádio.

Compostos de intercalação são compostos nos quais ocorre a inserção reversível de espécies químicas diferentes das espécies que compõem o composto original. As espécies intercaladas podem ser íons, moléculas orgânicas ou inorgânicas e até mesmo cadeias poliméricas. No processo de intercalação bem como no de deintercalação, o composto ideal deve manter a integridade de sua estrutura atômica. Geralmente, compostos de intercalação são altamente anisotrópicos. Nestes, as forças de ligação intraplanares são maiores se comparadas as forças de ligação entre os planos. A intercalação aparece como uma das alternativas para a otimização e o controle das propriedades físicas e químicas desses materiais. Os exemplos mais comuns destes compostos são os óxidos de metais de transição como  $WO_3$  [14],  $MoO_3$  [15],  $V_2O_5$  [15], entre outros. A estrutura do  $V_2O_5$  apresenta uma característica bidimensional de camadas com forte anisotropia estrutural. Esta característica tem impulsionado o estudo sobre as alterações ocorridas na estrutura atômica do

$V_2O_5$ , bem como em suas propriedades físicas e químicas devido ao processo de intercalação de espécies químicas como cátions de lítio  $Li^+$  [16],  $Zn^+$  [17],  $Na^+$  [18], anilina [19], PANI [20], PEG [21], etc. Isto faz do  $V_2O_5$  um dos compostos de intercalação mais promissores para aplicações que vão desde a catálise heterogênea [2] até o seu uso como eletrodo para baterias de lítio de alta taxa de carga e descarga [6].

### **2.3 O método Sol Gel**

Óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) tem sido produzido por meio de diferentes técnicas de síntese como abrasão por laser [23], *sputtering* [24], evaporação por feixe de elétrons [25], deposição controlada de camadas atômicas (ALD) [26]. Em todos estes casos, ultra alto vácuo ou altas temperaturas são requerimentos essenciais para a síntese deste óxido. Por outro lado, estudos prévios demonstram a possibilidade de síntese do  $V_2O_5$  por meio de rotas químicas, em especial por uma conhecida como sol gel [27]. Atualmente este método de síntese é uma das alternativas para o desenvolvimento de materiais híbridos e funcionais devido a sua simplicidade, versatilidade e reprodutibilidade [28]. No processo sol gel, o sol (solução aquosa formada por precursores moleculares de interesse) evolui por meio de reações de hidrólise e condensação levando a formação de um sistema conhecido como gel. O gel se caracteriza por ser composto de uma estrutura rígida tridimensional, com morfologias que vão desde partículas coloidais (gel coloidal) até cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza fase líquida em seu interior. Assim, os géis resultam da agregação de partículas primárias que ocorre devido as alterações das propriedades físico-químicas da solução inicial. A transição sol gel é um fenômeno no qual o sol, caracterizado por ser uma suspensão de partículas coloidais, se transforma em gel. Esta transformação se dá pela ligação entre as partículas ou entre as espécies moleculares que compõem o sol. Este processo é conhecido por gelificação. Por outro lado, nos géis poliméricos preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização, a gelatinização ocorre pela interação entre as cadeias

poliméricas, que imobilizam a fase líquida original (o sol) em seu interior. A remoção do líquido incorporado ao gel por ativação térmica leva a formação de um material conhecido como xerogel. Existem diferentes tipos de processos de secagem. Cada um destes processos leva a materiais com morfologia e estrutura atômica específica. Criogéis resultam de processo de secagem a baixas temperaturas. Aerogéis são géis que passam por um processo de secagem supercrítica. Exceto para estes dois processos específicos de secagem, os demais levam a materiais conhecidos como xerogéis. A combinação entre os parâmetros de síntese e os subsequentes procedimentos de deposição e secagem permite a produção de materiais com diferentes morfologias tanto na forma de filmes finos, pó ou como materiais compactos (figura 2.4).

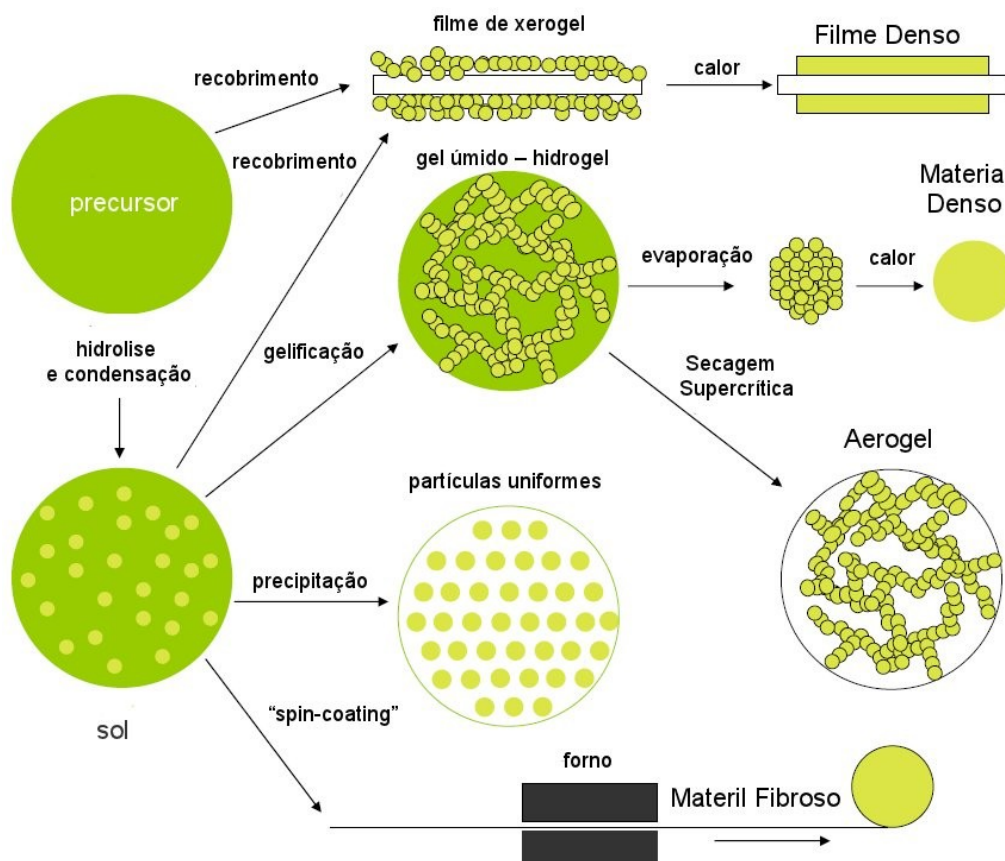


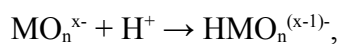
Figura 2.4 - Processo sol gel [29].

## ***2.4 Síntese de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> via sol gel***

De forma geral, o processo sol gel leva a síntese de pentóxido de vanádio com estrutura atômica e propriedades físicas e químicas diferentes daquelas apresentadas pelo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino. Isto por que os géis produzidos apresentam uma estrutura em camadas, onde moléculas de água são intercaladas em sua estrutura atômica ao longo do seu eixo cristalográfico *c*. Estes compostos, caracterizados pela fórmula química V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.*n*H<sub>2</sub>O, onde *n* é o número de moléculas de H<sub>2</sub>O intercaladas, apresentam um grau de hidratação que é dependente dos parâmetros de síntese. Duas rotas de síntese têm sido testadas para a produção de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> via sol gel. A primeira é baseada na acidificação do composto NaVO<sub>3</sub> por meio do processo de troca iônica (“*ion exchange*”) e polimerização de HVO<sub>3</sub> resultante em água [30]. A segunda ocorre pela reação entre peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), levando a formação de peróxidos de vanádio, os quais condensam e polimerizam na forma de um gel ácido de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [31]. As duas rotas levam a síntese de materiais compostos por nanofibras de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.*n*H<sub>2</sub>O com propriedades semelhantes, porém não exatamente iguais. Além disto, a rota química utilizando o composto NaVO<sub>3</sub> pode levar a contaminação por íons de sódio (Na<sup>+</sup>). Por outro lado, a rota baseada na reação entre peróxido de hidrogênio e pentóxido de vanádio leva a síntese de óxidos nanoestruturados com alto grau de pureza. A seguir iremos discutir os aspectos básicos de cada uma destas rotas de síntese.

### ***2.4.1 Acidificação do composto NaVO<sub>3</sub> e Polimerização de HVO<sub>3</sub> resultante em água***

Nesta rota, a solução aquosa contendo o precursor inorgânico NaVO<sub>3</sub> é acidificada via processo de troca iônica (*ion exchange*), levando a formação do precursor neutro HVO<sub>3</sub>. A acidificação ocorre via reação de protonação. Neste caso um íon de contagem, o sódio (Na<sup>+</sup>), é removido da solução original por meio da reação a seguir [30]:





onde M representa o íon metálico de interesse (V). O resultado é a obtenção de uma solução composta basicamente pelo ácido  $HVO_3$ , onde os átomos de vanádio assumem uma coordenação tetraédrica. Por fim, reações de condensação levam a formação de uma densa estrutura de nanofibras. A figura 2.5 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de um gel de pentóxido de vanádio sintetizado a partir da acidificação de  $NaVO_3$  por meio do mecanismo de troca iônica, com fórmula estequiométrica igual a  $V_2O_5 \cdot 1.8H_2O$ , onde  $n=1.8$ . Da imagem fica evidente que as estruturas básicas que compõem o gel são fibras nanométricas de 0.5  $\mu m$  de comprimento e 10 nm de espessura [30].

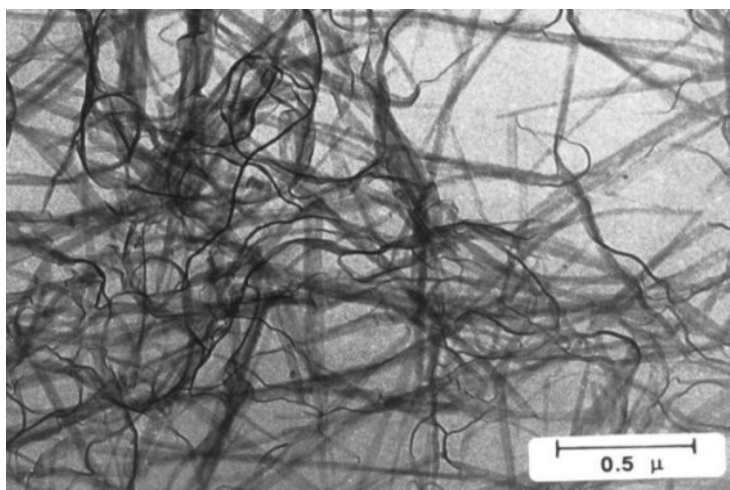


Figura 2.5 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um gel de  $V_2O_5$  [30].

De maneira a explicar o mecanismo de formação dos géis e sua estrutura básica, Livage et al. [23] propôs que o íon  $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$ , ilustrado esquematicamente na figura 2.6 é o precursor para a condensação do gel de  $V_2O_5$ . O precursor de coordenação seis pode ser formado a partir do ácido metavanádico, através da adição de duas moléculas de água como sugerido pela coloração amarelo claro da solução após acidificação. Uma das moléculas de água está posicionada ao longo do eixo z, oposta a ligação  $V = O$ , enquanto que a outra molécula ocupa uma posição ao longo do plano equatorial (figura 2.6). A condensação não pode prosseguir na direção z devido a ausência de grupos  $V - OH$ . Assim, Livage et al. [23] sugere que a condensação do gel deve ocorrer ao longo

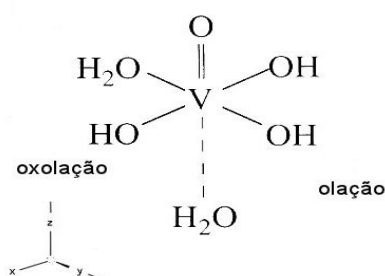


Figura 2.6 - Precursor  $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$  para condensação do gel.

das direções  $x$  e  $y$ , por meio de reações de olação e oxolação, as quais levam a formação de uma rede bidimensional de óxido de vanádio, e dão início a polimerização. Isto implica que ambas as direções não são equivalentes do ponto de vista das reações de condensação. A olação ocorre ao longo da direção  $y$ , envolvendo a reação de hidróxido ou aquo íons,  $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$ , onde  $x < n$ , correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual  $M-OH$  e o nucleófilo, e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Por outro lado, a condensação ao longo da direção  $x$  se dá por meio da reação de oxolação que acontece na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal. Esta reação acontece entre íons oxo-hidróxido  $[(MO_x(OH)_{n-x})^{(n+x+z)}]$ . Para o caso específico da síntese de géis de óxido de vanádio, as reações de olação e oxolação podem ser descritas como:



Neste cenário, a cinética destas reações determina a nanoestrutura dos géis formados. A cinética da reação de olação é três ordens de grandeza mais lenta do que ( $k < 10^2 M^{-1} s^{-1}$ ) a cinética da reação de oxolação ( $k > 10^5 M^{-1} s^{-1}$ ), e como resultado partículas na forma de fibras, com dimensões nanométricas são observadas como confirmado por análises de microscopia eletrônica de transmissão (figura 2.5).

#### 2.4.2 Condensação de Peroxovanadatos

A síntese via condensação de peroxovanadatos ocorre por meio da dissolução de  $V_2O_5$  na forma de pó em uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e água deionizada. Medidas de Ressonância Nuclear Magnética realizadas por grupos independentes [31,33], demonstram que após a adição de  $H_2O_2$ , o anion diperoxo de vanádio ( $VO(O_2)_2(OH_2)$ ) é o constituinte predominante na solução. A reação para a formação do gel ocorre a partir da decomposição progressiva e conversão do anion diperoxo de vanádio em espécies monoméricas e diméricas, como proposto por Fontenot e colaboradores [33]. Ao final, observa-se a presença apenas do cátion dióxido de vanádio ( $VO^{2+}$ ) e do anion decavanadato  $H_2V_{10}O_{28}$ . O anion decavanadato  $H_2V_{10}O_{28}$  tende a se dissociar espontaneamente servindo como fonte de íons  $VO^{2+}$ , iniciando a condensação. É aceito que a condensação do gel e a polimerização ocorrem por meio do mesmo mecanismo proposto para a síntese via Acidificação do composto  $NaVO_3$  e Polimerização de  $HVO_3$  [31]. Como resultado final, um gel viscoso vermelho escuro é formado.

#### 2.5 Estrutura Atômica do gel de óxido de vanádio ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ )

A estrutura atômica dos géis de óxido de vanádio foi confirmada apenas em 2002 no trabalho de Petkov e colaboradores [34]. Isto por que o gel de  $V_2O_5$  não forma cristais volumétricos, existindo apenas na forma de nanofibras com larguras entre 10 e 50 nm. Os géis possuem um grau de ordem atômica que os classifica como materiais nanocristalinos. Possuem estrutura monoclinica formada por bicamadas de  $V_2O_5$  que se estendem ao longo do plano  $ab$ , empilhadas ao longo do eixo cristalográfico  $c$ . Os parâmetros de rede são  $a = 11.722 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.570 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.520 \text{ \AA}$  e  $\beta = 88.65^\circ$ . Uma ilustração da estrutura atômica do gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  é apresentada na figura 2.7(a). Os átomos de vanádio são conectados a seis átomos de oxigênio criando octaedros  $VO_6$ , os quais compartilham arestas ao longo do plano  $ab$  formando bicamadas (figura 2.7(b)). Estas bicamadas crescem ao

longo do plano  $b$ , dando origem a nanofibras com larguras entre 100 e 200 Å (figura 2.7(c)). Ainda segundo Petkov e coautores [34], existe uma perda de coerência na estrutura do gel para distâncias da ordem de 21 a 25 Å. Esta distância é da ordem de separação entre duas camadas adjacentes, indicando que o empilhamento das camadas ao longo da direção cristalográfica  $c$  não é perfeito gerando desordem em escala nanométrica.

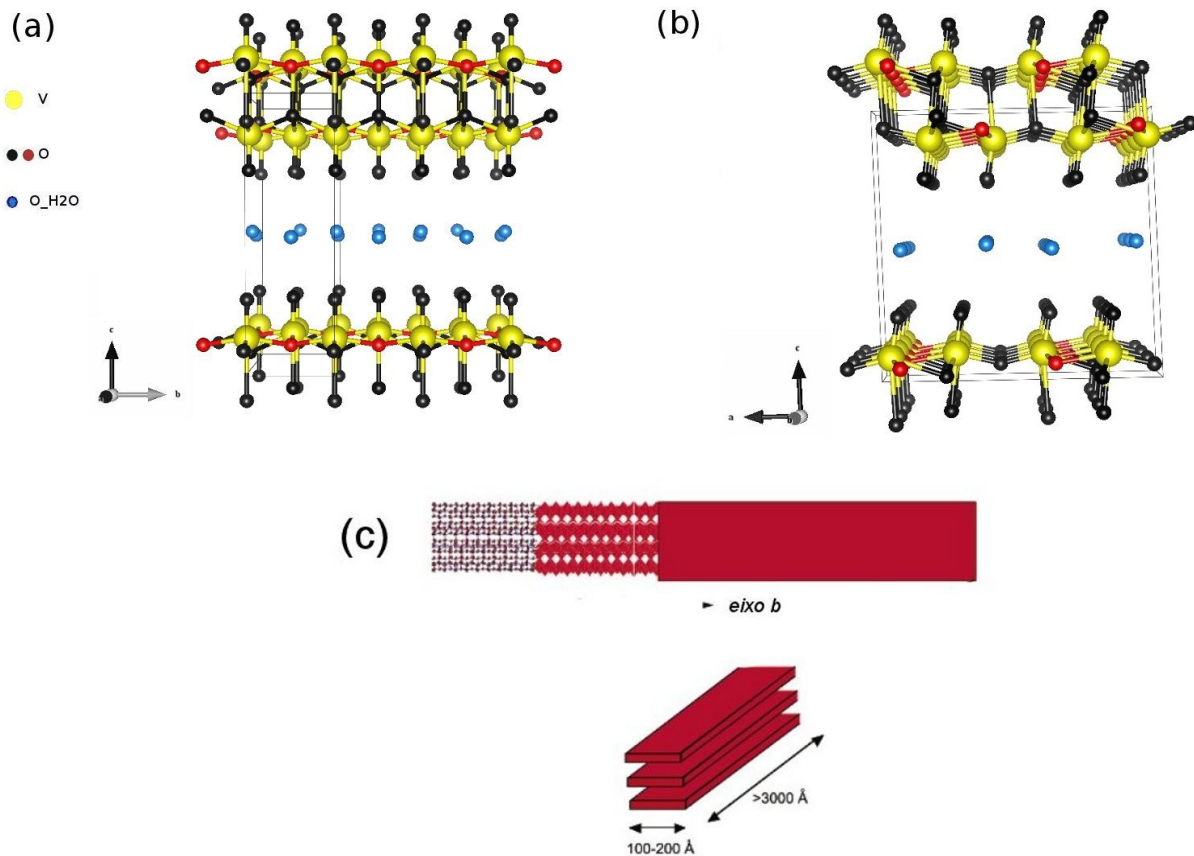


Figura 2.7 – (a) Projeção da estrutura atômica do gel de  $V_2O_5$  ao longo da direção (100). (b) Projeção da estrutura atômica do gel de  $V_2O_5$  ao longo da direção (010). (c) Nanofibras formadas por bicamadas de  $V_2O_5$  [34].

## **Capítulo 3 - Sistemática Experimental**

## **Sistemática Experimental**

### ***3.1 Introdução***

Neste capítulo apresentaremos detalhes a respeito da sistemática experimental utilizada para a síntese e caracterização dos géis de óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ). A síntese das amostras de interesse foi feita por meio da técnica de sol gel. Esta técnica representa uma alternativa para a síntese de materiais híbridos e nanoestruturados. Baseada na condensação e polimerização de precursores moleculares, orgânicos e inorgânicos, este método de síntese apresenta uma série de vantagens quando comparado aos métodos tradicionais. Entre outras vantagens podemos citar o baixo custo, alto grau de homogeneidade em materiais multicomponentes e as baixas temperaturas de síntese. A caracterização das amostras foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espectroscopia por dispersão em energia (EDS) e difração de raios X (XRD). A seguir apresentaremos detalhes a respeito dos parâmetros e procedimentos de síntese.

### ***3.2 Síntese das amostras - géis de $V_2O_5$***

#### ***3.2.1 Amostras como depositadas***

Soluções contendo 0.08 M de peroxovanadatos foram preparadas a partir da dissolução de  $V_2O_5$  policristalino em uma solução de água deionizada e  $H_2O_2$ , este último em uma concentração de 30 % em volume. A dopagem foi feita a partir da adição do sal de  $CoSO_4$  (na forma de pó) diretamente a solução. As análises por espectroscopia por dispersão em energia (EDS) realizados nas amostras como depositadas não detectaram a presença de enxofre residual indicando que o íon sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) é eliminado da solução, provavelmente por meio do volátil  $SO_2$ . Assim, no seguimento deste texto, apenas os átomos de Co serão considerados dopantes. As concentrações de cobalto estudadas foram de 0.5 at%, 3.5 at% e 7 at%. Após dez minutos de repouso, a solução

apresentou coloração amarela, indicando a formação de peroxovanadatos. A formação do gel ocorreu a partir da reação química entre os precursores, durante um tempo de 6 horas, sob agitação constante e a temperatura ambiente ( $T=RT$ ). Uma amostra de gel de  $V_2O_5$  sem dopagem foi usada como referência. O produto final da reação foi um gel viscoso de coloração vermelho escuro. A viscosidade dos géis obtidos foi sistematicamente menor quanto maior foi a concentração do dopante. Após a síntese, os géis de  $V_2O_5$  foram depositados sobre substratos de silício cristalino, tipo *p*, orientados na direção [100]. A deposição ocorreu por impregnação. Os substratos de silício foram previamente submetidos ao procedimento de limpeza padrão, a base de ácido fluorídrico, para remoção da camada de óxido superficial e eventuais impurezas metálicas. Na figura 3.1 é possível observar o estado da solução precursora em função do tempo de síntese.

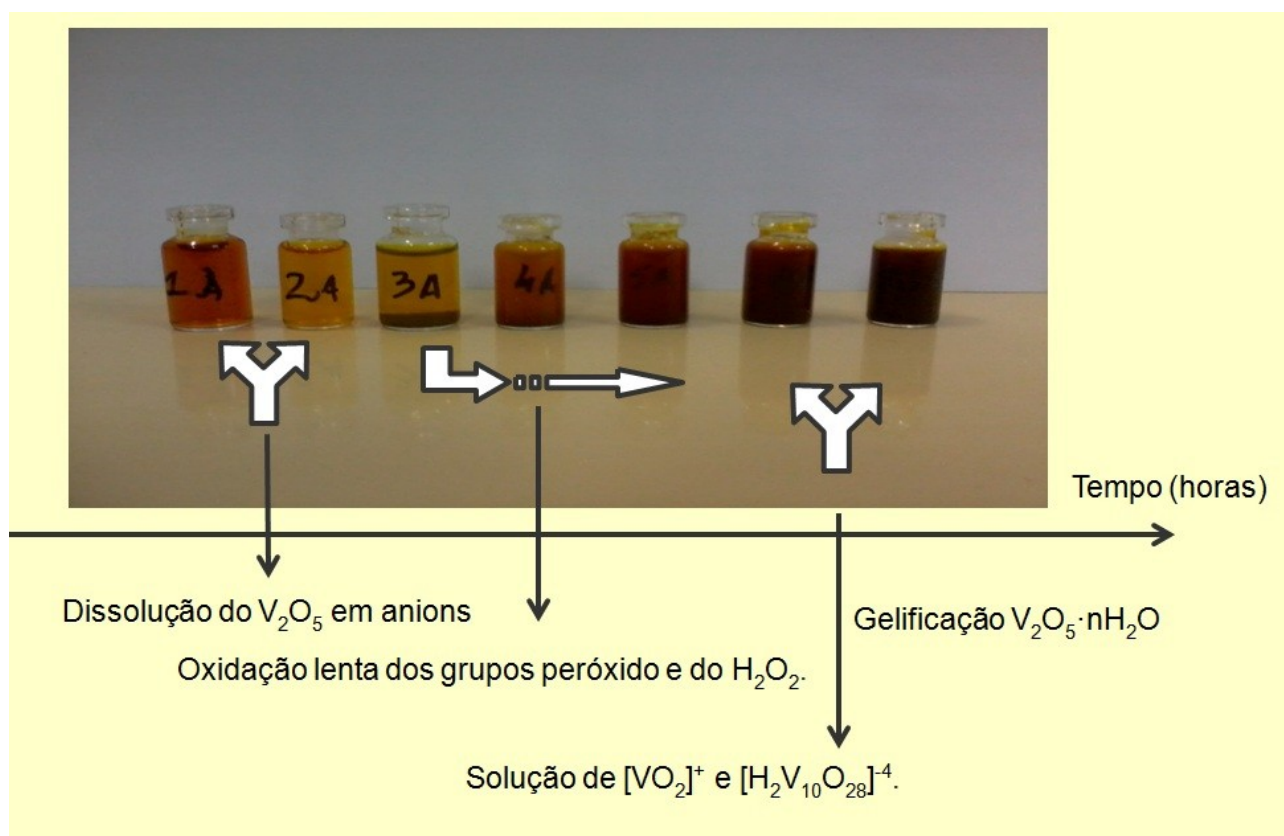


Figura 3.1 – Diferentes fases da síntese do  $V_2O_5$  via rota sol gel.

### ***3.2.2 Amostras recozidas***

De forma a estudar a evolução térmica dos depósitos de  $V_2O_5$  sobre substratos de silício, as amostras foram recozidas a  $350^\circ\text{C}$  durante três horas a temperatura ambiente. O recozimento foi feito com as amostras sendo colocadas em um tubo de quartzo com uma das extremidades abertas. Um forno tipo mufla foi usado no recozimento das amostras.

## ***3.3 Técnicas de Caracterização Experimental***

### ***3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons para obtenção de informações a respeito de amostras sólidas, ao invés do feixe de fótons usado nos microscópios óticos. Isto por que a resolução de um microscópio é dependente do comprimento de onda da radiação utilizada para a formação da imagem. No caso dos microscópios óticos, a magnificação máxima fica limitada a 2000 vezes. Por outro lado, feixes de elétrons apresentam comprimentos típicos da ordem de centésimos de angstroms, o que permite que estas máquinas atinjam magnificações de até 1.000.000 vezes. O Microscópio Eletrônico de Varredura é um dos instrumentos de análise mais versátil e robusto disponível para a caracterização da microestrutura superficial de materiais sólidos. A maior profundidade de campo se comparada aos microscópios óticos e as altas magnificações atingidas (da ordem de 10 nm) são as principais razões para a sua grande aplicação na análise de materiais. Uma ilustração de um microscópio eletrônico de varredura é apresentada na figura 3.2.

O interior da coluna ótica é composto pelo canhão de elétrons, as lentes condensadoras e objetivas e o sistema de detecção. O MEV utiliza basicamente um feixe de elétrons para sondar a superfície de amostras sólidas. O feixe de elétrons, gerado e acelerado no canhão de elétrons, segue coluna abaixo em direção as lentes condensadoras. Estas lentes tem a função de reduzir as



dimensões do feixe para valores em torno de 10 nm. Por fim, a lente objetiva foca o feixe sobre a amostra. Ambas as lentes são eletromagnética, constituídas de cilindros de material magnético onde em seu interior bobinas de Cu são percorridas por correntes elétricas. Estas correntes dão origem a campos magnéticos uniformes que atuam sobre o feixe de elétrons de forma a otimizá-lo para análise.



Figura 3.2 – Componentes básicos do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Ao interagir com a amostra, os elétrons perdem energia devido basicamente a eventos colisionais de natureza elástica e inelástica. Os eventos de natureza elástica são interações elétron - núcleo que afetam tanto a trajetória do elétron como sua velocidade. Estes elétrons são conhecidos como elétrons retroespalhados. Por outro lado, os elétrons podem também interagir com os elétrons que constituem os átomos do alvo. Neste caso a interação é inelástica, e os átomos são ionizados ao mesmo tempo em que elétrons secundários são gerados ao longo do volume do material. Estes elétrons são elétrons de baixas energias, entre 2 e 5 eV, gerados muito próximos a superfície, cerca de 1 nm para os metais e 10 nm para o carbono. Estes elétrons são responsáveis pela formação da imagem em microscopia eletrônica de varredura, o que implica que a mesma é basicamente uma

técnica de análise de superfície. Os elétrons são coletados em detectores tipo fotomultiplicadora ou de estado sólido. O contraste nas imagens de microscopia eletrônica de varredura está intimamente associado ao número de elétrons coletados por  $\text{nm}^2$  de material, que por sua vez depende da morfologia da superfície da amostra.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi usada para caracterizar a morfologia da superfície de amostras de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopadas com Co antes e após os recozimentos. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV com sistema de EDS acoplado, em funcionamento no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Não foram feitos recobrimentos de qualquer ordem sobre as amostras. Maiores informações a respeito da técnica de microscopia eletrônica de varredura, como também dos mecanismos de contraste relativos a formação da imagem podem ser obtidos da referência [35].

### ***3.3.2 Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)***

A espectroscopia por dispersão em energia (EDS) é uma técnica de análise que permite identificar e quantificar os elementos presentes em um material. Geralmente, o sistema de EDS faz parte do microscópio eletrônico de varredura sendo esta uma técnica complementar a microscopia. As interações inelásticas entre os elétrons do feixe e o sistema eletrônico do alvo dão origem não só a elétrons secundários, mas também raios X característicos provenientes de processos de decaimento eletrônico. Como os níveis de energia dos átomos são bem definidos e característicos, a energia do fóton de raios X traz informações a respeito na natureza química do material. Assim em um microscópio eletrônico de varredura com sistema de EDS acoplado, podemos simultaneamente obter informações a respeito da morfologia superficial de material, bem como de sua constituição química. Os raios X característicos gerados são detectados por detectores de raios X de Si(Li).

Nestes detectores, a energia dos raios X absorvidos é convertida em pulsos elétricos com valores de tensão proporcionais. Assim, um pulso de tensão específico está associado aos raios X característicos de um elemento. Um espectro típico de EDS de uma amostra de gel de óxido de vanádio sem Co é apresentada na figura 3.3.

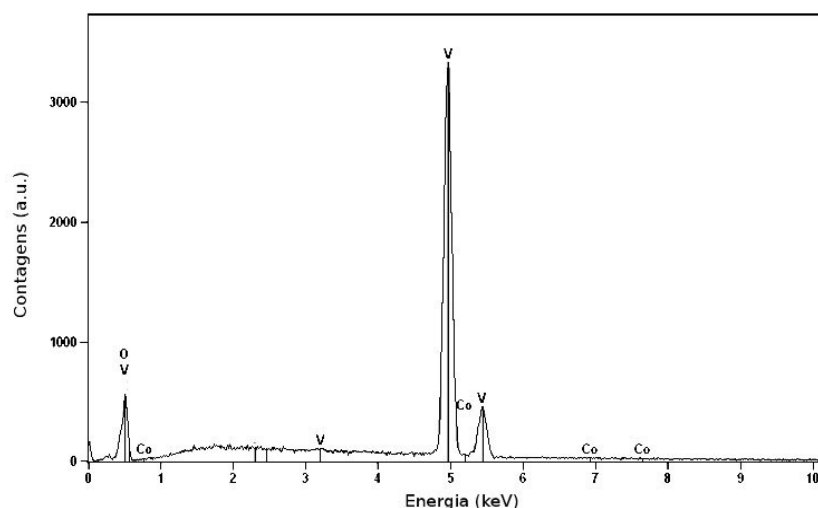


Figura 3.3 - Análise de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) de uma amostra de gel de  $V_2O_5$  depositada sobre Si cristalino.

Na figura acima, o eixo  $y$  representa o número de fótons coletados no detector enquanto que o eixo  $x$  representa a energia dos fótons de raios X. A medida da área sobre o pico que representa um dado elemento está relacionada a concentração deste elemento. Assim, em uma medida de EDS, podemos identificar os elementos químicos que compõem uma dada amostra ao mesmo tempo em que obtemos informações a respeito das concentrações atômicas destes elementos, com precisão da ordem de ppm.

### 3.3.3 Difração de raios X

A difração de raios X é uma das principais técnicas para determinação da ordem de longo alcance em materiais. A técnica se baseia na detecção de um feixe de raios X difratados pelo material. A difração é essencialmente um fenômeno de espalhamento. Quando fótons de raios X interagem com o sistema atômico do material, três interações diferentes dominam. Fotoionização

dos elétrons dos átomos do alvo, espalhamento Compton e o espalhamento elástico dos raios X pelo sistema eletrônico dos átomos do alvo (espalhamento Thomson). Neste último, a energia dos raios X é conservada. A componente dos raios X difratados devido ao espalhamento de Thomson é a radiação usada no estudo da estrutura atômico dos materiais por meio da técnica de difração de raios X (XRD). Em materiais com arranjo atômico periódico, o espalhamento dos raios X incidentes é fortemente aumentado para aquelas direções que satisfazem a condição de Bragg. Nesta condição, ilustrada na figura 3.4, a diferença de caminho entre os raios X espalhados deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou de outra forma [36]:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta, \quad (3.1)$$

onde  $n$  corresponde a um número inteiro (ordem de difração),  $\lambda$  ao comprimento de onda da

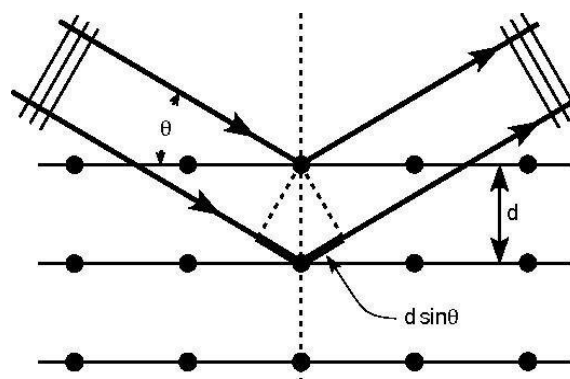


Figura 3.4 Diagrama esquemático da difração de raios X em um cristal.

radiação incidente,  $d$  a distância entre os centros espalhadores e  $\theta$  o ângulo de incidência dos raios X. Para um material orientado randomicamente, o espalhamento apresenta baixa intensidade e ocorre em todas as direções. As medidas de difração de raios X são realizadas em um difratômetro, apresentado esquematicamente na figura 3.5. O feixe de raios X é gerado no tubo de raios X a partir da rápida desaceleração de qualquer partícula eletricamente carregada, geralmente elétrons, em um alvo metálico (anodo). Quando esses 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 nos tubos de geração dos raios X, sendo o comprimento dos raios X emitidos de  $1.54 \text{ \AA}$  ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ ).

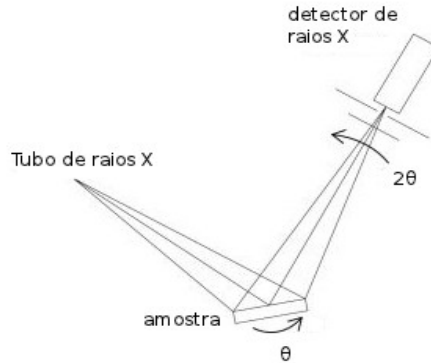


Figura 3.5 Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.

Os raios X gerados são colimados por fendas e incidem sobre o material, o qual em princípio pode estar orientado em qualquer ângulo com relação ao feixe incidente. Assim durante uma medida de difração de raios X, o material alvo se desloca de forma a variar a sua orientação com respeito ao feixe em iguais intervalos de ângulo. Por fim, os fótons espalhados são coletados em um detector e discriminados em número com respeito a uma determinada orientação definida pelo ângulo  $2\theta$ . Um espectro típico de difração de raios X de um cristal de NaCl é apresentado na figura 3.6.

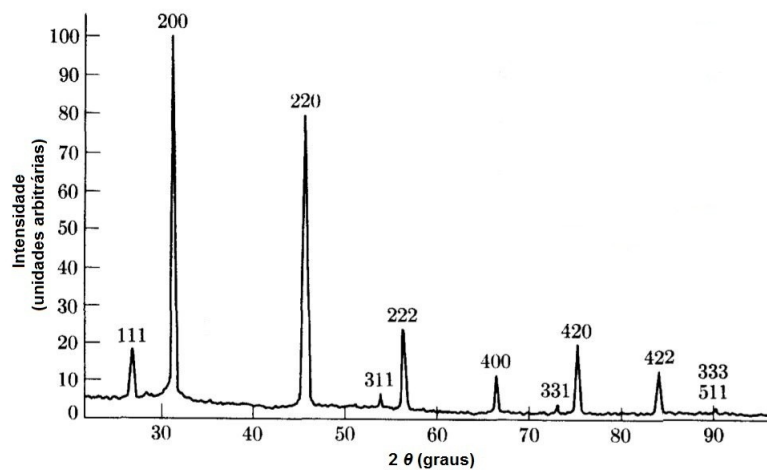


Figura 3.6 – Padrão de difração de raios X típico de uma amostra de NaCl [37].

A coordenada  $y$  do espectro representa o número de fótons detectados (intensidade da radiação), e a coordenada  $x$  representa o ângulo entre a amostra e o feixe incidente. Os picos observados no padrão de difração tem origem no espalhamento dos raios X por planos cristalinos específicos da estrutura periódica do NaCl. A determinação do ângulo de espalhamento a partir do padrão de difração permite com o uso da equação de Bragg identificar a distância entre planos específicos da estrutura do material. Neste trabalho, a difração de raios X foi usada para monitor alterações na estrutura atômica dos géis de  $V_2O_5$  em função da concentração de Co nas amostras e do tratamento térmico. As análises por difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Xpert PRO MPD (*Multi-Purpose Diffractometer*) da PANanalytical, em funcionamento no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Maiores detalhes a respeito da técnica de difração de raios X podem ser obtidos nas referências [37,38].

### ***3.3.4 Espectroscopia Raman***

A espectroscopia Raman é uma técnica na qual uma radiação monocromática, constituída de fótons com comprimento de onda geralmente na faixa do visível, interagem com a matéria. Os fótons podem ser absorvidos, espalhados ou podem simplesmente atravessar o material sem interagir. Se um fóton incidente possuir energia suficiente, ele pode ser absorvido pelo sistema atômico do material levando o sistema do estado fundamental a um estado excitado conhecido como estado virtual. Na espectroscopia Raman, a energia dos fótons é suficiente para promover transições tanto rotacionais e vibracionais de moléculas e cadeias atômicas maiores, bem como transições entre níveis eletrônicos. Considerando apenas a fração de radiação incidente espalhada, dois fenômenos podem ocorrer. O espalhamento elástico da radiação, conhecido como espalhamento *Rayleigh* onde não ocorrem variações da frequência do fóton incidente e um segundo conhecido como espalhamento *Raman* onde se observa variações de frequência dos fótons

incidentes. Este último, de natureza inelástica da origem a um espectro conhecido por espectro Raman, formado por um conjunto de frequências conhecidas como linhas ou bandas Raman.

Classicamente, o espalhamento de luz pela matéria pode ser discutido em termos da descrição corpuscular da radiação eletromagnética. A interação da radiação eletromagnética com a matéria leva a aniquilação de um fóton com energia  $\hbar\omega_1$ , e a criação de um fóton com energia  $\hbar\omega_s$ , ao mesmo tempo que o sistema atômico é promovida de um estado de energia inicial  $E_i$  a um estado de energia  $E_f$ . Para o caso particular do espalhamento Rayleigh, representado esquematicamente na figura 3.7a,  $\hbar\omega_s = \hbar\omega_1$  de forma que  $E_f = \hbar(\omega_1 - \omega_s)$ . Por outro lado, no espalhamento Raman o fóton espalhado apresenta um espectro de energias onde  $\hbar\omega_s = \hbar(\omega_1 \pm \omega_{fi})$ , sendo a energia  $\hbar\omega_f$  a energia final do sistema atômico. Quando a energia do fóton emitido for maior que a energia do fóton incidente ( $\omega_s = \omega_1 + \omega_{fi}$ ) o espalhamento é chamado de espalhamento Raman anti-Stokes. Já espalhamentos onde  $\omega_s = \omega_1 - \omega_{fi}$  são conhecidos como espalhamento Raman Stokes..

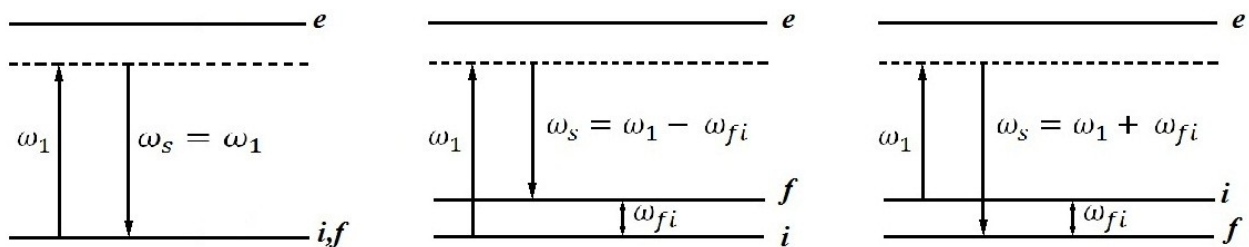


Figura 3.7 - Diagrama esquemático do espalhamento Rayleigh (a) e do espalhamento Raman Stokes (b) e Raman anti-Stokes(c). Neste diagrama, a seta apontada para cima significa a aniquilação de um fóton. A seta para baixo indica a criação de um fóton. A linha pontilhada representa um estado virtual. As linhas cheias representam estados quânticos de energia.

A figura 3.7b e c apresentam esquematicamente o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes respectivamente. Em ambos os casos, no espalhamento Raman o sistema é excitado a um estado de energia conhecido como estado virtual. Da mesma forma, processos espectroscópicos de

absorção de radiação sem conservação de energia são conhecidos como processos de absorção virtual.

A descrição clássica do espalhamento de luz pela matéria prevê que a radiação eletromagnética incidente pode interagir tanto com o sistema eletrônico dos átomos do alvo por meio da distorção de suas nuvens eletrônicas, bem como com seus núcleos por meio da transferência de momentum. Desta forma, se durante o processo de espalhamento de luz apenas as nuvens eletrônicas dos átomos do alvo forem perturbadas os fótons espalhados apresentarão um espectro de frequências extremamente estreito e o processo como um todo será considerado elástico (espalhamento *Rayleigh*). Por outro lado, se durante o processo de espalhamento for induzido movimento nuclear, energia será transferida entre a radiação incidente e o sistema nuclear do alvo levando ao espalhamento Raman. A intensidade do espalhamento Raman é pequena, sendo que apenas um em  $10^7$  fótons são espalhados inelasticamente. A intensidade da radiação emitida durante o espalhamento Raman pode ser escrita como [39]:

$$I_s \sim \left(\frac{\omega_f}{c}\right)^4 (\vec{P}_{in} \cdot \vec{\epsilon}_f)^2 \sim \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 |(\vec{\epsilon}_i \cdot \left(\frac{\delta \chi}{\delta \vec{u}} \vec{u}\right) \cdot \vec{\epsilon}_f)|^2. \quad (3.2)$$

Na equação anterior,  $\vec{P}_{in}$  é a polarização da radiação incidente,  $\vec{\epsilon}_i$  e  $\vec{\epsilon}_f$  são os vetores polarização das radiações incidente e espalhada e  $\vec{u}$  são vetores que definem o deslocamento dos centros espalhadores com respeito a suas posições de equilíbrio. Estes deslocamentos dão origem a modos vibracionais específicos dos átomos do material espalhador e são dependentes das massas atômicas envolvidas e da estrutura do material. A dependência da intensidade Raman com os deslocamentos atômicos dos átomos do alvo, quando da interação destes mesmos átomos com a radiação incidente, faz da espectroscopia Raman uma técnica sensível a ordem atômica local e ao ambiente químico do material espalhador.



Em espectroscopia Raman o espectrômetro Raman se encontra acoplado a um microscópio ótico como ilustrado esquematicamente na figura 3.8. O sistema de iluminação do espectrômetro Raman é composto geralmente por um ou mais lasers de forma a aumentar a intensidade do espalhamento Raman. O feixe de laser é então direcionado ao microscópio, o que permite que a amostra seja examinada com base nas ampliações permitidas pela ótica do microscópio, propiciando que áreas específicas de até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro sejam analisadas seletivamente. Os fótons emitidos pela amostra são coletados pela lente objetiva do microscópio e enviados ao espectrômetro propriamente dito.

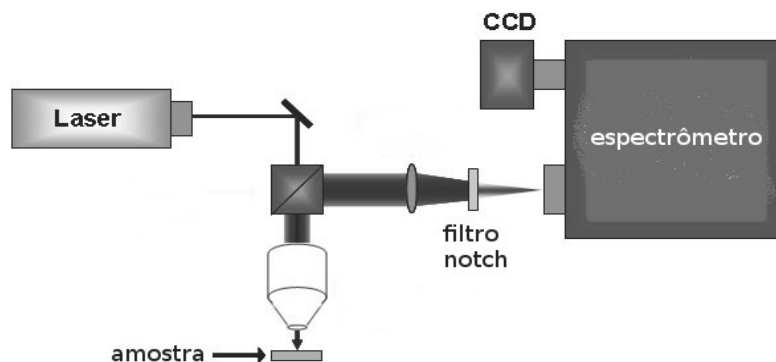


Figura 3.8 - Sistema de medidas de espectroscopia Raman.

Componentes do feixe espalhado elasticamente são filtradas através de filtros *Notch*, e por fim o feixe espalhado é discriminado em um sensor tipo CCD. Um espectro Raman típico de filmes finos de óxido de vanádio sintetizados por evaporação a diferentes temperaturas é apresentado na figura 3.9. Neste espectro, o eixo das ordenadas representa a intensidade de fótons devido ao espalhamento Raman, enquanto que o eixo das abscissas representa a diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton emitido, expressa em termo do número de onda  $\tilde{\nu}$ , onde  $\omega = 2\pi c / \tilde{\nu}$  com  $c$  igual a velocidade da luz no vácuo. Os picos representam modos vibracionais específicos da estrutura atômica do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , os quais por sua vez estão relacionados com a ordem local e o ambiente químico do material. Os espectros Raman foram obtidos no laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) localizado no campus Bagé. As medidas de

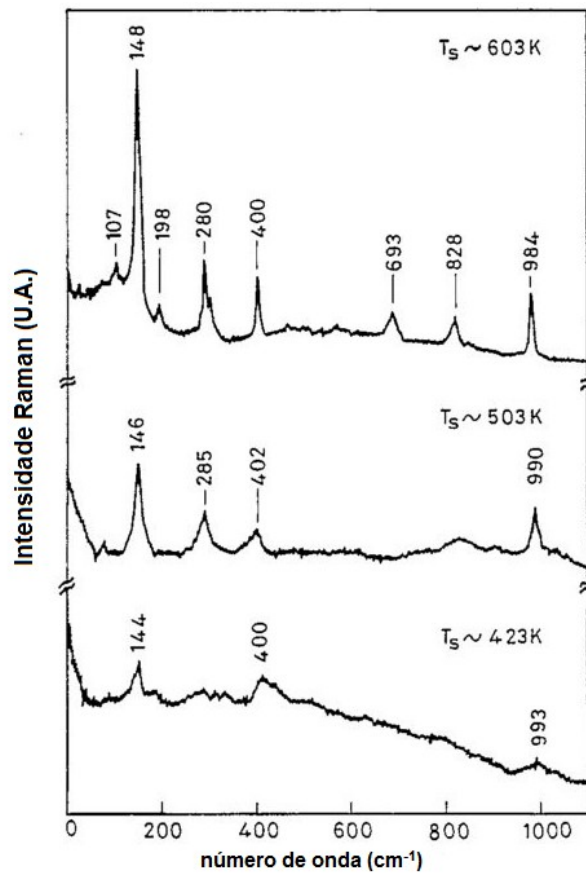


Figura 3.9 - Espectros Raman de filmes finos de óxido de vanádio sintetizados por evaporação térmica a diferentes temperaturas [25].

espectroscopia Raman foram realizadas a temperatura ambiente em um sistema composto por um microposicionador B&W Tek acoplado a um monocromador Andor Shamrock 303i. A detecção do sinal foi feita por meio de um dispositivo CCD (*thermo-electrically charge-cooled back illuminated deep depletion device*). Um microscópio equipado com lentes objetivas x40 foi usado para focar o feixe de laser de 785 nm sobre a amostra. O sinal foi coletado em geometria de retroespalhamento. A potência do laser foi controlada em  $4 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ . Mais a respeito da espectroscopia Raman pode ser obtido da referência [40].

# **Capítulo 4 – Resultados Experimentais e Discussões**

## Resultados Experimentais e Discussões

### *4.1 Introdução*

Neste capítulo iremos apresentar os resultados experimentais de Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS), Difração de Raios - X, Espectroscopia RAMAN e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estas mesmas técnicas também foram usadas para caracterizar as amostras recozidas a 350° C por 3 horas. Os resultados obtidos serão apresentados nas secções a seguir.

### *4.2 Caracterização da morfologia superficial e composição química de géis de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

Na figura 4.1 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de géis de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizadas via técnica sol gel. A figura 4.1a traz a imagem de uma amostra padrão de gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositada sobre silício cristalino. A morfologia da superfície evidencia a formação de uma rede randomicamente orientada e interconectada de cadeias de óxido de vanádio, consistente com a morfologia lamelar do gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [30,41]. Adicionalmente, foi observada uma boa aderência entre a amostra de gel e o substrato de Si cristalino, propriedade fundamental do ponto de vista do uso deste material em aplicações tecnológicas. A dopagem do material com Co levou a alterações na morfologia superficial dos depósitos. A amostra dopada com 0.5 at% de Co apresentou uma morfologia dominada ainda por cadeias de óxido de vanádio interconectadas, porém agora formando longas fibras (figura 4.1b). O caráter fibroso aumenta com o aumento da concentração de Co nas amostras, como observado nas figuras 4.1c e 4.1d. Porém a irregularidade das fibras e o caráter randômico da superfície aumenta na mesma ordem. Análises de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) são apresentadas na figura 4.2. As medidas foram realizadas simultaneamente as análises de MEV.

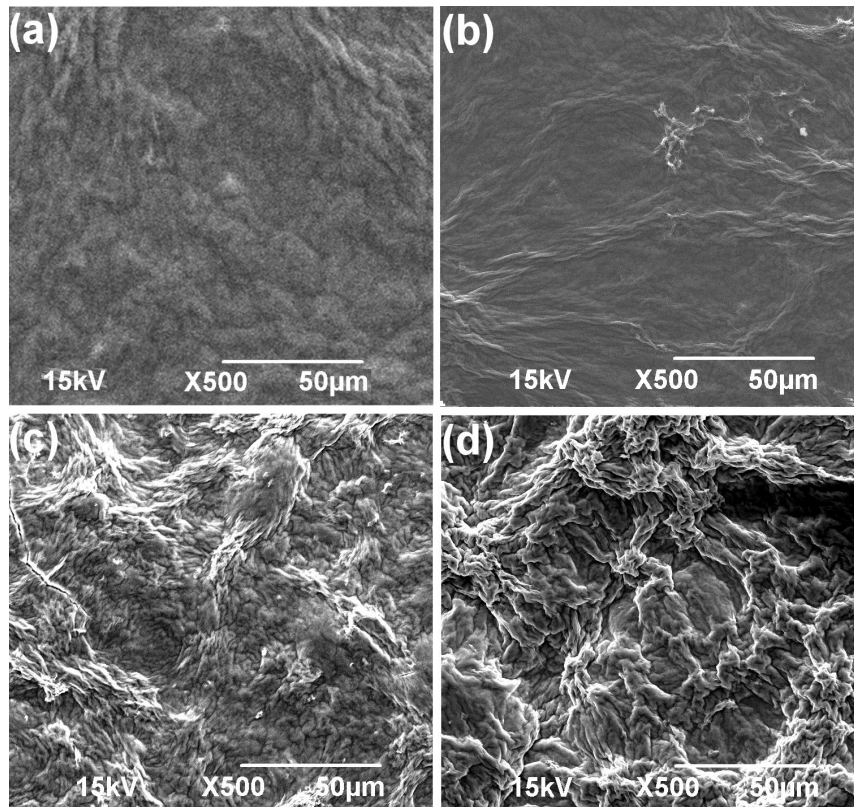


Figura 4.1- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de géis de  $V_2O_5$  depositados sobre silício cristalino tipo p orientado na direção [100]. (a) amostra sem Co, (b) 0.5 at% Co, (c) 3.5 at % de Co e (d) 7 at % de Co.

A existência de picos em 0.523 e 4.952 keV nos espectros de EDS, relativos as transições eletrônica entre a camada L e a camada K dos elementos oxigênio ( $O_{k\alpha}$ ) e vanádio ( $V_{k\alpha}$ ), e de um pico em 5.427 keV relativo a transição eletrônica entre a camada M e a camada K do vanádio ( $V_{k\beta}$ ) confirmam a presença destes elementos nos depósitos. A razão entre os átomos de vanádio e os átomos de oxigênio foi estimada em torno de 0.4, indicando que os depósitos são compostos basicamente de  $V_2O_5$ . A presença de cobalto nas amostras dopadas com 3.5 e 7 at% de Co foi inferida pela ocorrência de um pequeno pico na energia de 6.929 keV, relativo as transições eletrônicas entre a camada L e a camada K deste elemento ( $Co_{k\alpha}$ ). Porém não foi observado a presença deste mesmo pico na amostra dopada com 0.5 at%, provavelmente devido a baixa concentração do dopante. É importante mencionar que em virtude das baixas concentrações de Co

nas amostras, os resultados das medidas de EDS foram usados apenas para confirmar a presença deste elemento nos depósitos.

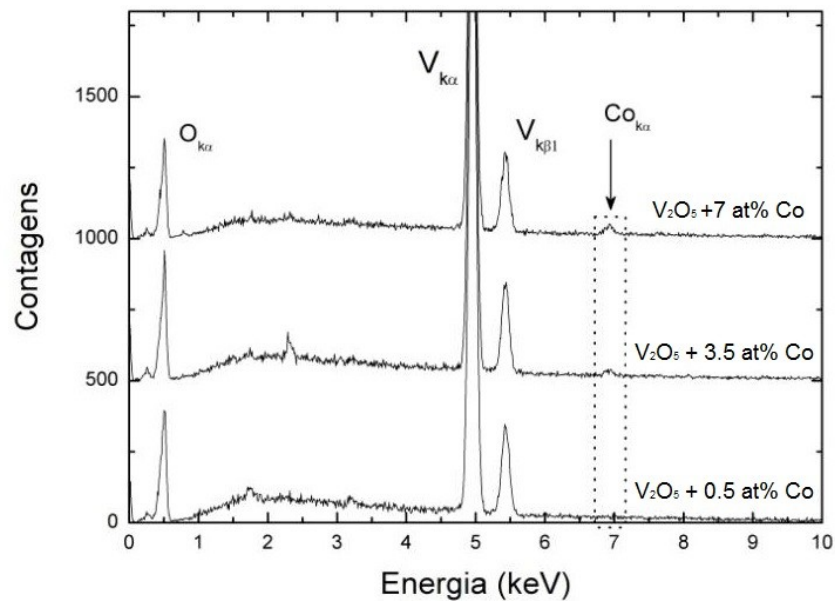


Figura 4.2 – Espectros de EDS de amostras de gel de  $V_2O_5$  dopadas com Co.

O efeito da temperatura de recozimento sobre a morfologia das amostras depositadas sobre Si cristalino é apresentado na figura 4.3. Não ocorreram alterações drásticas na morfologia superficial das amostras dopadas com 0.5 e 3.5 at% de Co (figuras 4.3a e 4.3d). Entretanto, a amostra dopada com 7 at% de Co, figura 4.3(e), apresenta uma alteração em sua morfologia superficial sendo possível observar a presença de poros, aglomerados aproximadamente circulares e fibras. Os espectros de EDS por sua vez seguem a mesma sistemática das análises obtidas com as amostras como depositadas, indicando a presença de átomos de Co quando a dopagem foi de 3.5 at% e 7 at%. Por fim, os resultados experimentais demonstraram que a morfologia superficial de amostras de gel de  $V_2O_5$  depositadas sobre Si cristalino tem sua estabilidade térmica relacionada a concentração de dopantes, sendo maior para menores concentrações de Co. O termo estabilidade térmica neste ponto deve ser entendido em termos da constância da morfologia superficial das amostras em função da temperatura e tempo de recozimento.

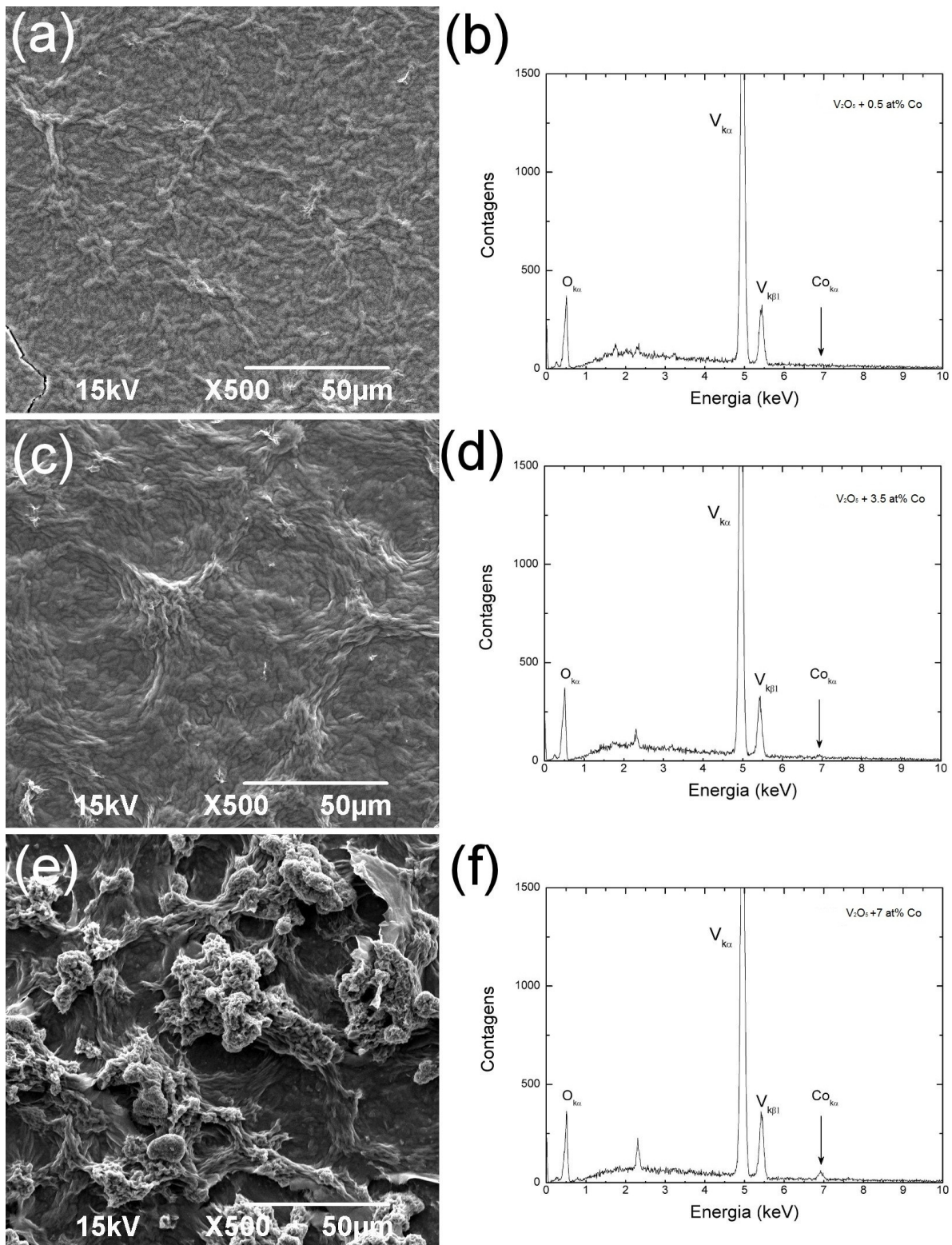


Figura 4.3- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de géis de  $V_2O_5$  com concentrações de Co de (a) 0.5 at%, (c) 3.5 at% e (e) 7 at%, depositados sobre Si cristalino e recozidos a  $350^\circ C$  por 3 horas. Os espectros de EDS, correspondentes a concentrações de 0.5 at%, 3.5 at% e 7 at% de Co, coletados nas mesmas regiões onde foram obtidas as imagens de microscopia, são apresentados em (b), (d) e (f).

### 4.3 Ordem Local dos géis de $V_2O_5$ – Efeitos da concentração de dopantes

O estudo da ordem local, e de suas alterações com o efeito da dopagem, foi realizado utilizando-se espectroscopia Raman. A figura 4.4 apresenta um espectro Raman de uma amostra padrão de  $V_2O_5$  cristalina, onde o eixo  $y$  representa a intensidade de fótons espalhados pelo material em unidades arbitrárias, e o eixo  $x$  esta associado a variação da frequência do fóton espalhado, expresso em unidades de  $cm^{-1}$ . De forma a identificarmos os modos vibracionais, o ajuste dos espectros experimentais e a deconvolução dos modos vibracionais foram feitos com o auxilio do software FYTIK [42]. Funções Lorentzianas foram usadas na deconvolução dos modos vibracionais, enquanto que o espectro foi ajustado segundo o método Levenberg-Marquardt [43].

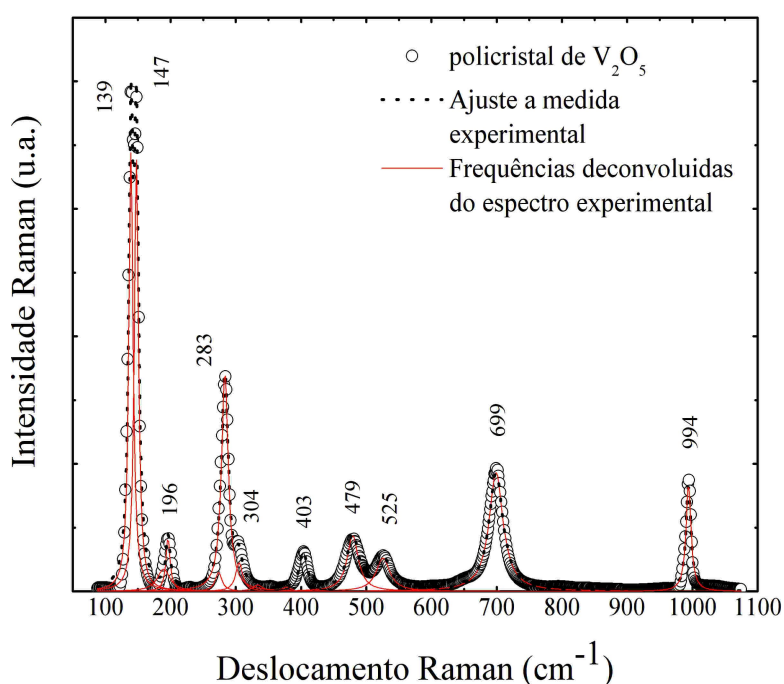


Figura 4.4 – Análise por espectroscopia Raman de uma amostra padrão de  $V_2O_5$  cristalino. Os modos vibracionais foram identificados a partir da deconvolução dos picos presentes no espectro.

Diferentes modos vibracionais, relativos a diferentes unidades da estrutura do  $V_2O_5$  podem ser identificados no espectro. É conveniente discutirmos o espectro Raman acima considerando os



modos internos e externos da estrutura do  $V_2O_5$  [44,45]. Modos internos são observados nas regiões de altas frequências e podem ser descritos em termos do aumento no comprimento de ligação ou distorção da ligação entre átomos de vanádio e oxigênio. Por outro lado, os modos externos de vibração estão associados as baixas frequências e podem ser descritos em termos do movimento relativo entre as unidades que compõem o material. O primeiro destes modos é representado pela vibração em  $147\text{ cm}^{-1}$ . Este modo vibracional está associado ao movimento relativo de duas unidades de  $V_2O_5$  pertencendo a mesma célula unitária. É caracterizado pelo movimento dos átomos de vanádio ao longo da direção  $x$ , levando a distorções ao longo da ligação  $V - O(3) - V$  que conecta camadas adjacentes do  $V_2O_5$  (figura 4.5b).

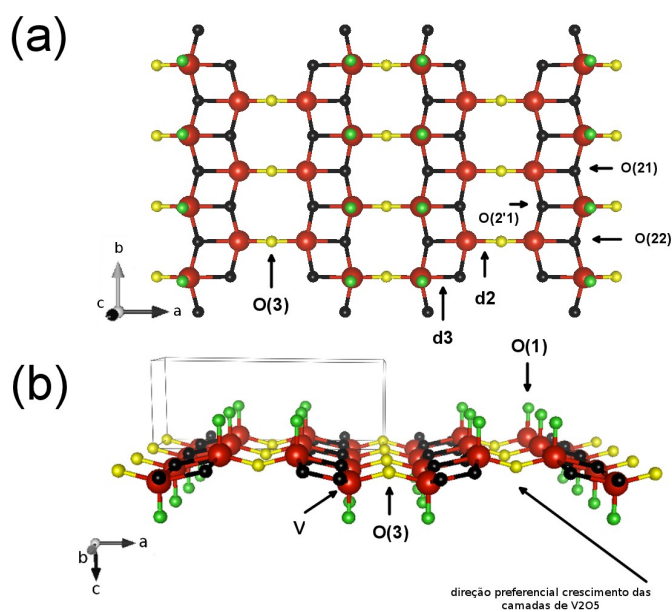


Figura 4.5 – (a) Projeção da estrutura de um plano atômico de  $V_2O_5$  ao longo da direção  $[001]$ . (b) Visão em perspectiva ao longo da direção  $[010]$ .

A alta intensidade deste pico está associada a ordem estrutural do material ao longo do plano  $ab$ . O modo vibracional em  $196\text{ cm}^{-1}$  é também associado ao movimento relativo de duas unidades de  $V_2O_5$  pertencentes a mesma célula unitária, porém tem sua origem no movimento dos átomos de vanádio ao longo da direção  $y$  [44]. Modos vibracionais entre  $200$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  são associados ao

movimento ao longo das direções  $x$  e  $y$  dos átomos de oxigênio O(1). Estes modos são identificados a partir dos picos  $403\text{ cm}^{-1}$  e  $283\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Já o modo vibracional em  $304\text{ cm}^{-1}$  se deve ao movimento dos átomos O(21) e O(22) ao longo da direção  $c$  levando a deformação da ligação O(2) – V – O(2). O modo vibracional em  $479\text{ cm}^{-1}$  tem origem na deformação da geometria da ligação V – O(3) – V entre unidades de  $\text{VO}_5$  adjacentes. O modo vibracional  $525\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento da ligação V – O(2'1) leva ao deslocamento dos átomos O(2'1) ao longo da direção  $x$ . Os modos internos em  $699\text{ cm}^{-1}$  e  $994\text{ cm}^{-1}$  envolvem o estiramento das ligações V – O(2) e V = O(1) devido ao movimento na direção  $y$  dos átomos O(2) e a vibração em fase dos átomos de oxigênio O(1) ligados aos átomos de vanádio. O monitoramento da posição do pico relativo ao modo vibracional  $994\text{ cm}^{-1}$  permite obter informações a respeito da ordem local entre as camadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

A figura 4.6 apresenta medidas de espectroscopia Raman de uma amostra de gel não dopada, e amostras dopadas com 0.5, 3.5 e 7 at%. A deconvolução dos modos vibracionais e o ajuste dos espectros foram realizados seguindo o procedimento usado na amostra de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristalino (figura 4.4). Para fins de comparação, os espectros de amostras de gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopadas com Co são graficados na figura 4.7 juntamente com o espectro da amostra padrão de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . As diferenças entre os espectros são evidentes. O espectro obtido da amostra de gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  não dopada apresenta o deslocamento dos modos vibracionais de  $147\text{ cm}^{-1}$  e  $283\text{ cm}^{-1}$  na amostra cristalina para  $151\text{ cm}^{-1}$  e  $265\text{ cm}^{-1}$  na amostra de gel. Os modos vibracionais intermediários  $304\text{ cm}^{-1}$  e  $403\text{ cm}^{-1}$  observados no espectro do cristal desaparecem no espectro de gel, dando lugar a uma série de modos intermediários  $325\text{ cm}^{-1}$ ,  $351\text{ cm}^{-1}$  e  $414\text{ cm}^{-1}$ . Nas regiões de altas frequências estão presentes os modos vibracionais internos de  $672\text{ cm}^{-1}$  e  $709\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que o modo vibracional de  $699\text{ cm}^{-1}$  observado no cristal de  $\text{V}_2\text{O}_5$  não é mais detectado. Por fim, o modo vibracional de  $994\text{ cm}^{-1}$  no cristal é deslocado na amostra de gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  para  $891\text{ cm}^{-1}$ , e se observa a presença de um pico em

1022  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro Raman do gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  pode ser entendido ao considerarmos resultados prévios de espectroscopia Raman reportados por Abello et al. [45], e cálculos teóricos dos modos normais de vibração do gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  realizados por Repelin e colaboradores [46]. Estes estudos sugerem que o deslocamento dos modos vibracionais de 147  $\text{cm}^{-1}$  e 283  $\text{cm}^{-1}$  para 151  $\text{cm}^{-1}$  e 265  $\text{cm}^{-1}$  se deve a interação, por meio da ligação d2, entre camadas paralelas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ao longo da direção  $y$  (figura 4.5a).

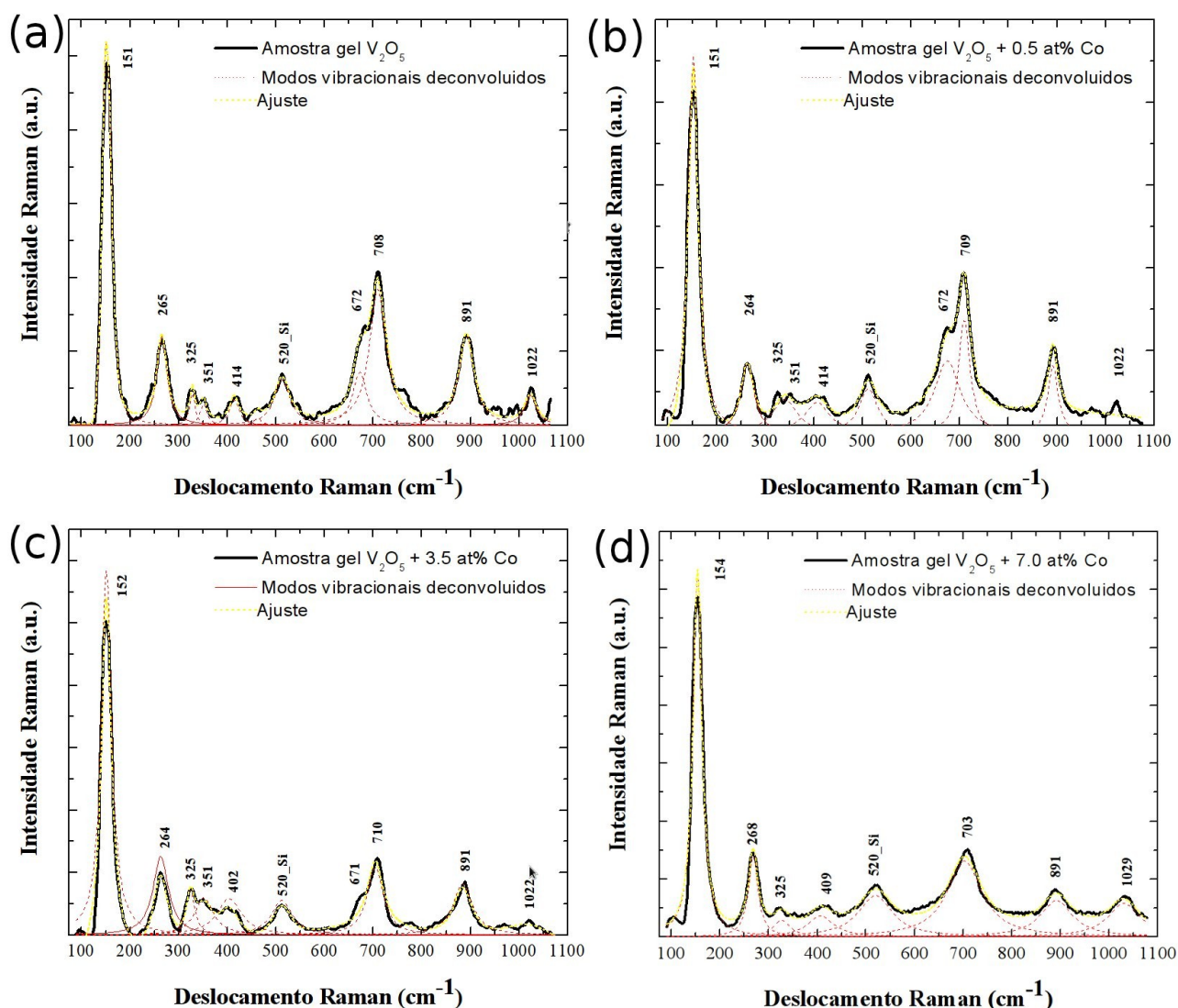


Figura 4.6 – Deconvolução dos modos vibracionais relativo a amostra de gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sem dopante (a), e das amostras dopadas com 0.5 (b), 3.5 (c) e 7 at% (d). Funções lorentzianas foram usadas para a deconvolução dos modos vibracionais.

Neste caso a geometria da ligação V – O(3) – V é alterada implicando em uma variação do ângulo de ligação de até 180° para o caso onde ocorre a perda de conexão entre as camadas. Segundo Repelin et al. [46] a torção relativa da ligação V – O(3) – V em torno das ligações d2 implica no deslocamento dos modos vibracionais de 147 cm<sup>-1</sup> e 283 cm<sup>-1</sup> para 151 cm<sup>-1</sup> e 265 cm<sup>-1</sup>.

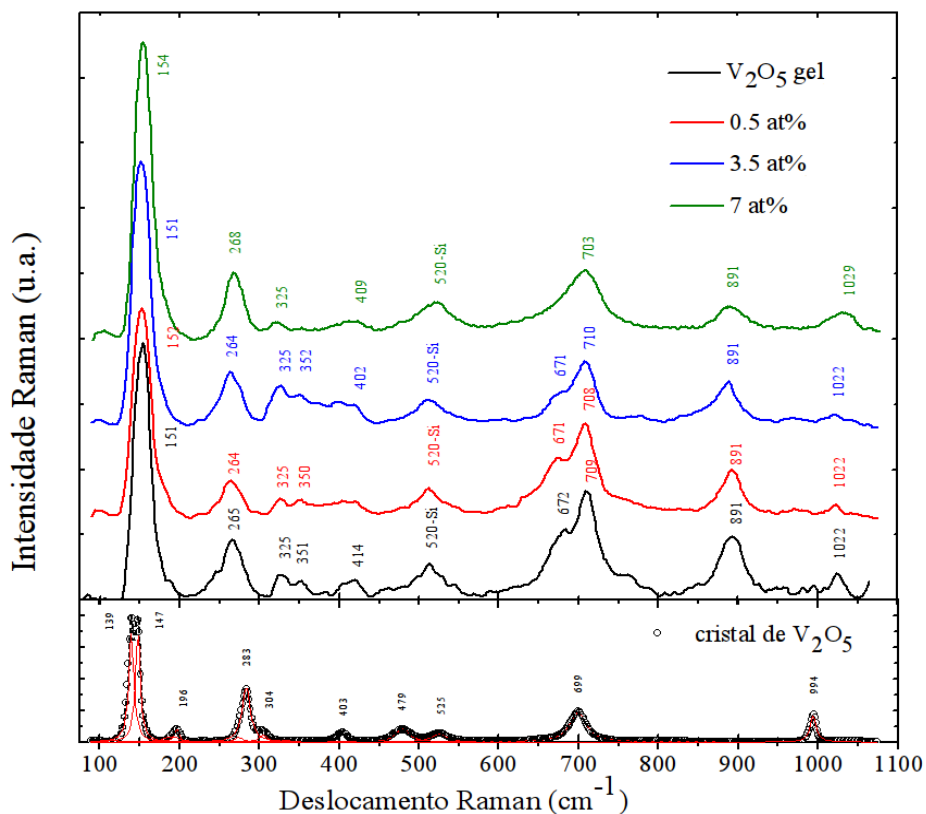


Figura 4.7- Espectros Raman de amostras de gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositadas com 0.5 at% de Co (linha vermelha), 3.5 at% de Co (linha azul), 7 at% de Co (linha verde) e não dopada (linha preta). Um espectro Raman de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino é apresentado na parte inferior da figura para fins de comparação.

O deslocamento dos respectivos modos vibracionais com respeito a amostra padrão, um cristal de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indica que os géis apresentam uma redução na ordem local ao longo do plano *ab*. A redução na ordem local dos géis de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comparada a amostras cristalinas já foi reportada tanto para o caso da síntese via rota de acidificação e polimerização bem como através da condensação de peroxovanadatos, e tem ligação com intercalação de moléculas de H<sub>2</sub>O entre as camadas do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [47]. Estas moléculas, intercaladas ao longo da estrutura do material, levam a formação de um gel

hidratado. A intercalação ocorre simultaneamente a condensação do gel assumindo o mecanismo proposto por Livage et al [48], sendo o grau de hidratação dependente dos parâmetros de síntese. A ocorrência do modo vibracional em  $325\text{ cm}^{-1}$  confirma presença de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  intercaladas na estrutura do gel, especificamente coordenadas aos átomos de vanádio das camadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [49].

Outra característica observada no espectro das amostras de gel é a presença do desdobramento do modo vibracional em  $699\text{ cm}^{-1}$  observado no cristal para  $672\text{ cm}^{-1}$  e  $709\text{ cm}^{-1}$  no gel. Teoricamente, este desdobramento foi explicado em termos da interação entre camadas do  $\text{V}_2\text{O}_5$  por meio de ligações *d3* [46]. Por outro lado, Abello et al. [44] observou por espectroscopia Raman este desdobramento em amostras onde  $n \geq 0.6$ , sendo  $n$  o número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  por unidade de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os demais modos vibracionais presentes nesta região,  $351\text{ cm}^{-1}$  e  $414\text{ cm}^{-1}$  são resultado de distorções ao longo das ligações entre os átomos de vanádio e os átomos de oxigênio O(2'1) e O(21). O desaparecimento do modo vibracional  $994\text{ cm}^{-1}$  no cristal, e o surgimento de novos modos em  $891\text{ cm}^{-1}$  e  $1022\text{ cm}^{-1}$  no gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  esta intimamente associado a perturbação da estrutura do  $\text{V}_2\text{O}_5$  por moléculas de água intercaladas no material. No caso do modo vibracional de  $891\text{ cm}^{-1}$ , este pode ser explicado em termos da coordenação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a átomos de vanádio das camadas do gel, levando ao enfraquecimento da ligação  $\text{V} = \text{O}(1)$ . Esta hipótese é reforçada pelo aparecimento de um modo vibracional em  $1022\text{ cm}^{-1}$  o qual se deve ao estiramento da ligação  $\text{V}=\text{O}(1)$ . A comparação entre os nossos resultados experimentais com os resultados prévios citados anteriormente indicam que a amostras de gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sintetizada neste trabalho pode ser descrita pela fórmula  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n \geq 0.6$ .

Os espectros Raman referentes as amostras dopadas com cobalto indicam que a estrutura local dos géis de  $\text{V}_2\text{O}_5$  não se alteram para concentrações de dopantes de até 3.5 at%. Contudo, concentrações maiores levam a alterações na estrutura local dos depósitos. No espectro da amostra

dopada com 7 at% de cobalto se observa a ausência do modo vibracional em  $350\text{ cm}^{-1}$ , a ocorrência de um único pico centrado em  $703\text{ cm}^{-1}$  e um deslocamento do modo vibracional de  $1022\text{ cm}^{-1}$ , observado nas amostras dopadas com menores concentrações de Co, para para  $1029\text{ cm}^{-1}$ . A presença de um único modo vibracional em  $703\text{ cm}^{-1}$  comparada com as amostras de gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopadas com 0.5 e 3.5 at% de Co implica que esta amostra possui um grau de hidratação onde  $n \leq 0.3$  [45]. Assim, os resultados experimentais demonstram que, quando a concentração de dopante foi maior do que 3.5 at%, uma concentração menor de moléculas de água é intercalada na estrutura do gel. Além disso, foi observado que o aumento na concentração de Co está relacionado a alterações na ordem de curto alcance do material. Esta ideia encontra suporte no deslocamento do modo vibracional de  $147\text{ cm}^{-1}$ , sendo que este deslocamento foi maior na amostra dopado com 7 at% de Co. Da mesma forma, o deslocamento do modo vibracional de  $1022\text{ cm}^{-1}$  para  $1029\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da concentração de dopantes reforça a presente hipótese.

A figura 4.8 apresenta medidas de espectroscopia Raman de amostras de gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopadas com Co e recozidas a  $350^\circ\text{C}$  por 3 horas.

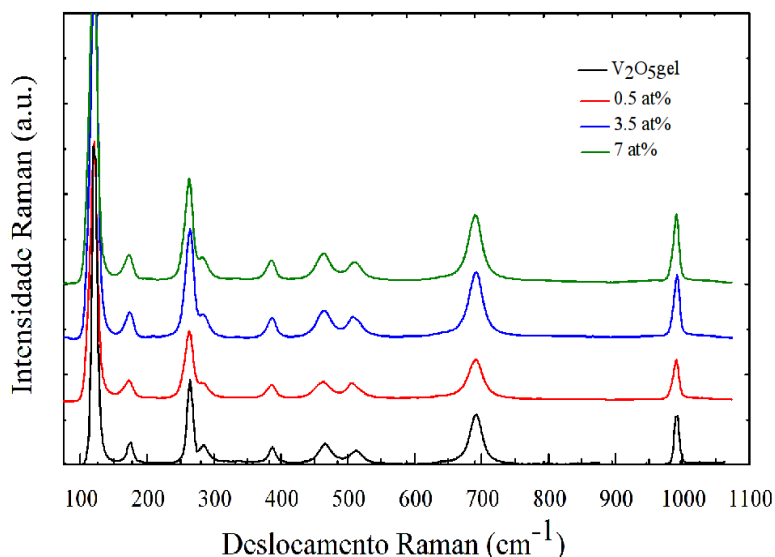


Figura 4.8 - Espectros Raman de amostras de gel de  $\text{V}_2\text{O}_5$  depositadas sobre Si cristalino e recozidas a  $350^\circ\text{C}$  por 3 horas.

Observa-se que o tratamento térmico leva os géis de  $V_2O_5$  dopados ou não com Co a uma transformação estrutural, onde géis lamelares dão lugar a depósitos cristalinos de  $V_2O_5$ . Os espectros de Raman apresentam os mesmos modos vibracionais do espectro obtido do cristal de  $V_2O_5$  (figura 4.4). A desidratação e cristalização dos géis de  $V_2O_5$  quando submetidos a altas temperaturas já foi previamente reportada para géis de  $V_2O_5$  produzidos via acidificação de  $HVO_3$  [30]. É aceite que durante o recozimento, as moléculas de  $H_2O$  evaporam do material permitindo a reestruturação do gel em um cristal ortorrômbico de  $V_2O_5$ . Além disto, não foi observada a presença de modos vibracionais adicionais, indicando que não são formadas fases secundárias devido a interação entre o  $V_2O_5$  e os dopantes.

#### ***4.4 Estudo da ordem de longo alcance de géis de $V_2O_5$***

A figura 4.9 apresenta medidas de difração de raios X (DRX) de amostras dopadas com diferentes concentrações de Co. Um espectro de difração de raios X de uma amostra de gel não dopada é apresentado para fins de comparação. Os espectros de difração são característicos de cristais turbostráticos [38]. Estes materiais são compostos por camadas empilhadas ao longo de uma direção cristalográfica particular. O empilhamento das camadas não é perfeito devido a presença de deslocamentos e rotações entre as mesmas levando a perda da ordem de longo alcance ao longo da direção de empilhamento. Esta desordem é conhecida como desordem turbostrática, característica de materiais nanocristalinos ou lamelares. A amostra de gel sem dopagem apresenta reflexões de Bragg centradas em  $6.61^\circ$ ,  $23.84^\circ$ ,  $31.05^\circ$  e  $38.18^\circ$  correspondentes aos planos (001), (003), (004) e (005) da estrutura do gel de  $V_2O_5$  respectivamente. Os valores para as reflexões de Bragg observadas no espectro da amostra gel de  $V_2O_5$  apresentam um acordo qualitativo com os resultados de Petkov et al. [34], sugerindo que o gel apresenta estrutura monoclinica. Adicionalmente, os resultados de XRD obtidos com a amostra de gel de  $V_2O_5$  são consistentes com as análises de Raman. Ambas as técnicas apontam para a um material que se estrutura na forma de camadas.

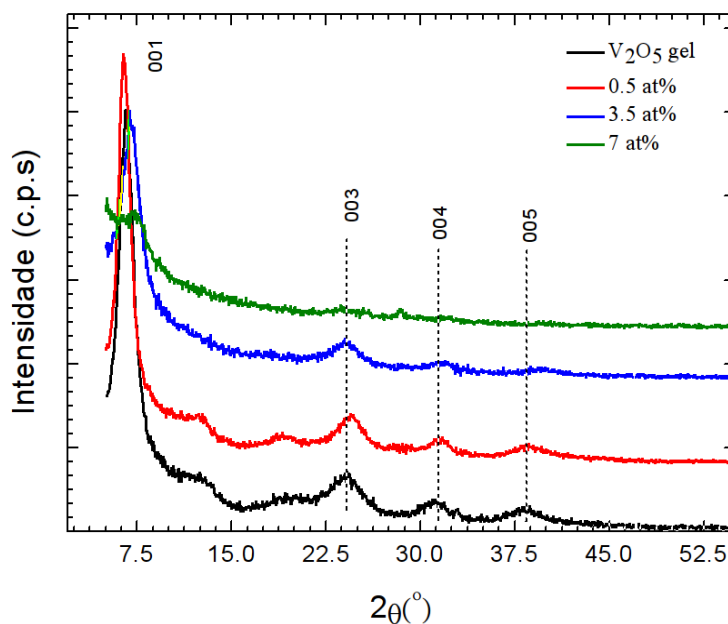


Figura 4.9 – Padrões de difração de raios X de amostras de gel de  $V_2O_5$  depositadas sobre Si cristalino e dopados com 0.5 at% , 3.5 at % e 7 at% de Co.

O efeito dos dopantes na ordem de longo alcance do material pode ser observado na figura 4.9 para amostras com 0.5, 3.5 e 7 at% de Co. De forma sistemática o aumento da concentração de átomos de Co leva a um colapso da ordem de longo alcance do material. Este colapso é caracterizado pela diminuição sistemática na intensidade relativa das reflexões de Bragg referentes aos planos da família (00 $l$ ). O efeito é maior na amostra dopada com 7 at% de Co, onde só se observa a presença de um pico pouco intenso relativo a reflexão 001. De forma a monitorar os efeitos da concentração de cobalto na ordem de longo alcance dos géis, o espaçamento interplanar relativo a família de planos (00 $l$ ) foi calculado a partir da fórmula de Bragg (equação 3.1). O pico relativo ao plano (001) foi ajustado a uma distribuição gaussiana de probabilidades de forma a obtermos o valor médio do ângulo de espalhamento. A incerteza no ângulo de espalhamento foi propagada de forma a determinarmos a incerteza associada ao valor médio do espaçamento interplanar com o auxílio da equação 4.1, onde:

$$\sigma_d = \left(\frac{\lambda}{2}\right) \left| \frac{d\left(\frac{1}{\text{Sen}\theta}\right)}{d\theta} \right|_x \sigma_\theta \quad (4.1)$$



Na equação anterior,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos fótons de raios X,  $\sigma_\theta$  é a incerteza associada ao valor do ângulo de espalhamento médio e  $\sigma_d$  é a incerteza associada a determinação do espaçamento interplanar  $d$ . Resolvendo a derivada da equação anterior para o valor médio do ângulo de espalhamento, obtemos a seguinte expressão para a incerteza na determinação do espaçamento interplanar:

$$\sigma_d = \left( \frac{\lambda}{2} \right) |\cot \theta| \quad (4.2)$$

O valor de  $\sigma_\theta$  foi assumido como sendo o desvio padrão da distribuição gaussiana de probabilidades usada no ajuste dos dados experimentais. A figura 4.9 apresenta os resultados para o espaçamento entre planos da família (001) em função da concentração de Co nas amostras. A tabela 4.1 apresenta os valores médios do ângulo de espalhamento e espaçamento interplanar, bem com suas respectivas incertezas. Os dados experimentais demonstram que o aumento da concentração de dopantes leva a uma redução na distância entre os planos da família (001). Trabalhos anteriores demonstraram que o espaçamento interplanar em géis de óxido de vanádio está intimamente associado a concentração de moléculas de água intercalada entre as camadas do gel [50]. Variações no espaçamento interplanar em função do método de síntese também foram reportadas [47]. Neste caso, foi observado que amostras sintetizadas via rota de acidificação do composto  $\text{NaVO}_3$  e polimerização de  $\text{HVO}_3$  apresentaram um espaçamento interplanar de 11.27 Å. Em contrapartida, amostras sintetizadas via rota de condensação de peroxovanadatos, apresentaram um espaçamento interplanar de 13.53 Å. Entretanto, o comportamento do espaçamento interplanar em função da concentração de Co não pode ser explicado apenas em termos da concentração de moléculas de água intercaladas. Isto por que com a dopagem por Co é esperado que o espaçamento interplanar cresça devido a intercalação de átomos de Co juntamente com moléculas de água durante a síntese por sol gel. Entretanto a tendência observada para os valores do espaçamento interplanar em função da

concentração de dopantes é exatamente oposta. Observa-se que o espaçamento interplanar diminui com o aumento da concentração de dopantes.

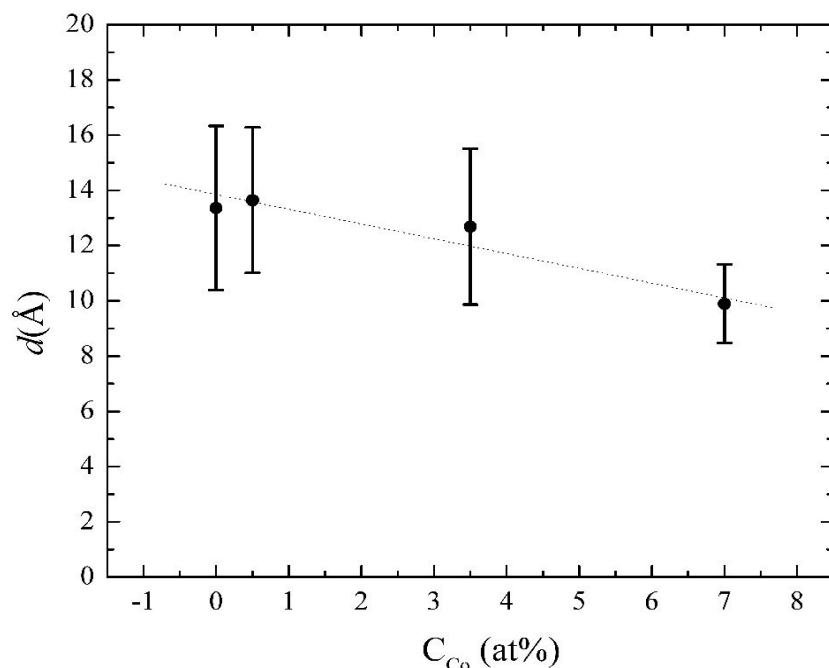


Figura 4.10 - Comportamento do espaçamento interplanar  $d$ , relativo a família de planos (00 $l$ ), para amostras de gel de  $V_2O_5$  em função da concentração de Co.

A mesma tendência de decréscimo do espaçamento interplanar com a presença de cátions metálicos intercalados foi observada para intercalação de íons de Cu em géis de óxido de vanádio [51]. Neste caso, o decréscimo do espaçamento interplanar foi explicado em termos de um efeito de blindagem produzido pelos íons de Cu sobre a carga negativa residente nos átomos de O(1) apicais das pirâmides de  $VO_5$ . De outra forma, a carga positiva dos íons de Cu reduz a repulsão eletrostática entre camadas adjacentes de  $V_2O_5$  levando a um decréscimo na distância interplanar do material. Este efeito é acompanhado pela intercalação de uma menor quantidade de moléculas de água com indicado pelos resultados obtidos com a espectroscopia Raman. Os padrões de difração dos géis de  $V_2O_5$  recozidos a 350 ° C por 3 horas são apresentados na figura 4.11. Em acordo com as análises de Raman, o tratamento térmico leva a transformação da estrutura atômica dos géis de  $V_2O_5$ , independentemente da concentração de dopantes.

Tabela 4.1 – Ângulo de espalhamento e espaçamento interplanar obtidos a partir da análise dos espectros de difração de raios X de amostras de gel de  $V_2O_5$ .  $\sigma_\theta$  e  $\sigma_d$  são as incertezas nos valores do ângulo de espalhamento e espaçamento interplanar respectivamente.

Amostra	Ângulo de espalhamento $\theta$ (°)	$\sigma_\theta$	Espaçamento Interplanar d(Å)	$\sigma_d$
$V_2O_5$ Gel	3.31	0.22	13.36	2.90
Gel de $V_2O_5$ dopado com 0.5 at% Co	3.24	0.19	13.64	2.60
Gel de $V_2O_5$ dopado com 3.5 at% Co	3.48	0.22	12.69	2.82
Gel de $V_2O_5$ dopado com 7.0 at% Co	4.47	0.14	9.89	1.42

Os espectros difração de raios X obtidos das amostras recozidas foram indexados segundo a fase ortorrômbica do  $V_2O_5$  com parâmetros de rede  $a = 11.519\text{Å}$ ,  $b = 3.560\text{Å}$ ,  $c = 4.370\text{Å}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [1]. A alta intensidade da reflexão associada ao plano cristalográfico (001) indica que os depósitos após recozimento se orientam preferencialmente ao longo da direção cristalográfica [001].

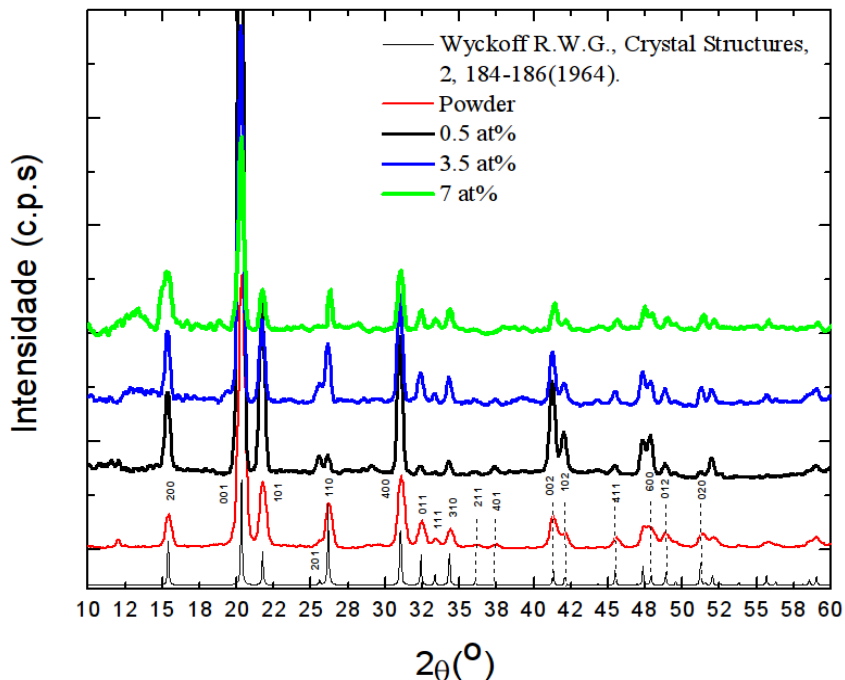


Figura 4.11 – Padrões de difração de raios -X de amostras de gel de  $V_2O_5$  depositadas sobre Si cristalino, e recozidas a  $350^\circ\text{C}$  por 3 horas. (a) sem Co, (b) 0.5 at% de Co, (c) 3.5 at % de Co e (d) 7 at% de Co.

Porém, o decréscimo na intensidade relativa das principais reflexões da estrutura do  $V_2O_5$  (001, 101, 400, 002) com o aumento da concentração de dopantes implicam na existência de uma relação de proporcionalidade inversa entre ordem de longo alcance e concentração de dopantes. A inexistência de fases secundárias nos padrões de difração dos géis implica que os átomos de cobalto se encontram diluídos ao longo da estrutura do  $V_2O_5$  após cristalização, provavelmente intercalados entre as camadas do óxido.

## **Capítulo 5 – Conclusões**

## Conclusões

Os resultados experimentais apresentados demonstram que géis lamelares de  $V_2O_5$  foram formados a partir do procedimento de síntese proposto neste trabalho. A dopagem foi feita de forma fácil, com os dopantes sendo simplesmente adicionados a solução original. Durante o procedimento de síntese, foi observada a evolução da solução contendo os precursores originais. Esta, originalmente na forma de líquido, evoluiu para um gel viscoso de cor vermelho escuro após 6 horas de reação. O método de impregnação foi usado para a deposição das amostras sobre silício cristalino tipo p.

As análises de MEV demonstraram que a morfologia superficial das amostras é dependente da concentração de dopantes. Amostras dopadas com baixas concentrações de Co apresentaram uma morfologia superficial dominada pela presença de fibras de óxido de vanádio, enquanto que altas concentrações de dopantes levaram a formação de uma morfologia superficial irregular caracterizada por poros, fibras e aglomerados circulares. Ademais, as amostras apresentaram boa estabilidade térmica quando dopadas com 0.5 e 3.5 at% de Co. Esta estabilidade térmica deve ser entendida em termos da morfologia superficial das amostras. Nestas concentrações de dopantes, a morfologia superficial das amostras se mostrou invariante frente ao tratamento térmico. Porém, dopagens com 7 at% de Co levaram a transformações na morfologia superficial dos depósitos durante o tratamento térmico. Nesta mesma direção, as medidas de EDS confirmaram a presença de átomos de Co nos depósitos.

As análises por espectroscopia Raman indicaram que o método de síntese leva à formação de géis de óxido de vanádio com estrutura na forma de camadas. A síntese de géis de óxido de vanádio e sua estruturação é decorrente do mecanismo de formação aceito para estes materiais. Tal mecanismo sugere que as reações de condensação que levam à formação do gel ocorrem ao longo

de direções preferenciais, resultando em no carácter bidimensional do gel. Ambas reações de condensação que formam o gel são mediadas por moléculas de água ou hidroxilas, implicando na formação de um material onde moléculas de água se encontram intercaladas entre as camadas de  $V_2O_5$ .

A dopagem com átomos de Co implicou no aumento da desordem do material a nível atômico, sendo maior para maiores concentrações de Co. O aumento da desordem estrutural é caracterizado no espectro Raman pelo deslocamento do modo vibracional de  $147\text{ cm}^{-1}$  para frequências maiores. Este deslocamento foi sistematicamente maior quanto maior foi a concentração de dopantes estudada, implicando que os átomos de dopantes se encontram distribuídos entre as camadas de  $V_2O_5$  contribuindo para o decréscimo da ordem local no material. Além disso, a espectroscopia Raman permitiu inferir que moléculas de água estão ligados a átomos de vanádio das camadas de  $V_2O_5$  devido ao surgimento de um modo vibracional em  $891\text{ cm}^{-1}$ . A ligação de moléculas de água a estrutura do  $V_2O_5$  tende a enfraquecer a ligação entre os átomos de vanádio e os átomos de oxigênio apicais O(1). Isto ficou evidenciado com o deslocamento do modo vibracional de  $994\text{ cm}^{-1}$  para  $1022\text{ cm}^{-1}$  nas amostras dopadas. O efeito ainda é mais pronunciado para a amostra dopada com 7 at% onde o deslocamento foi ainda maior, com a detecção deste modo vibracional em  $1029\text{ cm}^{-1}$ . Assim assumimos que a dopagem com Co leva a síntese de géis de óxido de vanádio hidratados contendo átomos de Co intercalados. Porém foi observada uma relação inversa entre concentração de dopantes e concentração de moléculas de água intercaladas.

Ainda considerando as análises por Raman, foi possível inferir que a evolução térmica do géis foi caracterizada pela reestruturação do material para a fase cristalina do  $V_2O_5$ . Esta transformação foi discutida em termos da perda de moléculas de água durante o recozimento, e a consequente cristalização do material.

Os resultados da difração de raios X são complementares com respeito as análises de Raman. A dopagem do material com átomos de Co levou a uma redução na ordem de longo alcance do material. Simultaneamente se observou um decréscimo do espaçamento entre os planos da família (001). O decréscimo do espaçamento interplanar com o aumento da concentração de dopantes foi explicado em termos da blindagem produzida pelos átomos de Co sobre as camadas de  $V_2O_5$ . Por fim, a difração de raios X demonstrou que durante tratamento térmico ocorre a transformação da estrutura monoclina dos géis de  $V_2O_5$  em uma estrutura ortorrômbica característica do cristal de  $V_2O_5$ , orientada preferencialmente ao longo da direção [001]. Contudo, o grau de cristalinidade dos géis foi menor quanto maior a concentração de dopantes.



## Anexo 1 – Informação cristalográfica: óxido de vanádio ( $V_2O_5$ )

Material	Parâmetros da Célula Unitária			Informações Adicionais	Coordenadas atômicas			
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$		Átomo	x/a	y/b	z/c
$V_2O_5$				<i>Referência:</i> Wyckoff R.W.G. (1964) Crystal Structures, 2, 184-186				
	11.519	3.564	4.373	<i>Formula:</i> $V_2O_5$	V	0.1486	0	0.105
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$			<i>Classe de simetria:</i> ortorrômbica	O1	0.149	0	0.458
				<i>Grupo espacial:</i> P mmm	O2	0.320	0	0
			<i>Volume da célula unitária:</i> $179.53 \text{ Å}^3$	O3	0	0	0	

### Sumário dos mais importantes planos cristalográficos do $V_2O_5$

$n^\circ$	$hkl$	$\theta$ (°)	$d$ (Å)
1	200	7.686	5.75
2	001	10.145	4.373
3	101	10.86	4.088
4	201	12.777	3.482
5	110	13.076	3.404
6	301	15.484	2.885
7	400	15.514	2.879
8	011	16.19	2.762
9	111	16.662	2.686
10	310	17.151	2.612

## Anexo 2 – Informação cristalográfica: gel de óxido de vanádio ( $V_2O_5$ )

Material	Parâmetros da Célula Unitária			Informações Adicionais	Coordenadas atômicas			
	a(Å)	b(Å)	c(Å)		Átomo	x/a	y/b	z/c
Gel de $V_2O_5$	11.722	3.570	11.520	Referência: Valeri Petkov, J. AM. CHEM. SOC. 2002, 124, 10157.	V1	0.9317	0	0.1303
				Fórmula: $V_2O_5 \cdot nH_2O$	V2	0.2227	0	0.1332
				Classe de simetria: monoclinica	O1	0.3955	0	0.1035
				Grupo espacial: C 1 2/m 1	O2	0.0752	0	0.950
					O3	0.7537	0	0.658
					O4	0.9046	0	0.2670
					O5	0.2018	0	0.2669
					O*	0.6065	0	0.5085

$\alpha = 90^\circ$   
 $\beta = 88,65^\circ$   
 $\gamma = 90^\circ$

### Sumario dos mais importantes planos cristalográficos do $V_2O_5 \cdot nH_2O$

$n^\circ$	hkl	$\theta$ (°)	d(Å)
1	001	7.670	11.51
2	200	15.108	5.85
3	002	15.375	5.75
4	201	16.801	5.27
5	-201	17.126	5.17
6	202	21.361	4.15
7	-202	21.877	4.05
8	003	23.150	3.83
9	110	26.072	3.41
10	111	27.163	3.28

## Referências

- [1] WYCKOFF, R. W. G. *Crystal Structures*, New York: John Wiley and Sons, (1964). (Vol. 2)
- [2] AI M. Oxidation of propane to acrylic acid on  $V_2O_5 - P_2O_5$  – Based Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 101, p. 389-395, 1986.
- [3] YU, H. Y.; KANG, B. H.; PI, U. H.; PARK, C. W.; CHOI, S. Y.; KIM, G. T.  $V_2O_5$  nanowire-based nanoelectronic devices for helium detection. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 25, 2005.
- [4] LIN, Y.-S.; TSAI, C.-W. Reactive sputtering deposition of  $V_2O_5-z$  on flexible PET/ITO substrates for electrochromic devices. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 22-23, p. 5641-5645, 2008.
- [5] RAIBLE, I. et al.  $V_2O_5$  nanofibres: Novel gas sensors with extremely high sensitivity and selectivity to amines. **Sensors And Actuators B-Chemical**. v. 106, p. 730-735, 2005.
- [6] COUSTIER, F.; PASSERINI, S.; SMYRL, W.H. A 400 mAh/g aerogel-like  $V_2O_5$  cathode for rechargeable lithium batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p. L73-L74, 1998.
- [7] SCHOONMAN, J.; TULLER, H. L; KELDER, E. M. Defect chemical aspects of lithium-ion battery cathodes. **Journal Power Sources**, v. 81, p. 44-48, 1999.
- [8] GILMOR, A. A novel rechargeable lithium composite cathode system. **Journal Power Sources**, v. 65, n. 1-2, p. 241-245, 1997.
- [9] LIVAGE, J. Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce”. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178-180, p. 999-1018, 1998.

- [10]SILVA, L. F. da et al. Immobilization and electrochemical properties of anionic complexes on a  $V_2O_5$ /surfactant nanocomposite. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 298, n. 2-3, p. 213-218, 2002.
- [11]SHIRAKAWA, J.; NAKAYAMA, M.; UCHIMOTO, Y.; WAKIHARA, M. Multiple scattering calculation for Co K-Edge XANES spectra of nanometer-scale metal deposited during Li insertion into  $LiCoVO_4$ . **Electrochemical And Solid State Letters**, v. 9, n. 4, p. A200-A202, 2006.
- [12]SURVEV et al. Vanadium oxide surface studies. **Progress in surface science**, v. 73, p. 117 – 165, 2003.
- [13]POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2 ed. Houston: NACE International, 1974. 644p.
- [14]AVELLANEDA, C.O.; BULHOES L.O.S. Intercalation in  $WO_3$  and  $WO_3 \cdot Li$  films. **Solid State Ionics**, v. 165, n. 1, p. 59-64, 2003.
- [15]LI, W.Y.; CHENG, F.Y.; TAO, Z.L.; CHEN J. Vapor-transportation preparation and reversible lithium intercalation/deintercalation of  $\alpha$ - $MoO_3$  microrods. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.119-124, 2006.
- [16]BADDOUR-HADJEAN R. et al. Raman microspectrometry study of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline  $V_2O_5$  thin films. **Chemistry of Materials**, v.20, p.1916-1923, 2008.
- [17]YU W.H.; WANG D.Z.; ZHU B.; WANG S.J.; XUE L.X. Insertion of bi – valence cations  $Mg^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  into  $V_2O_5$ . **Solid State Communications**, v. 61, n. 5, p. 271-273, 1987.

- [18]WU Q.H.; THISSEN A.; JAEGERMANN W. Photoelectron spectroscopic study of Na intercalation into  $V_2O_5$  thin films. **Solid State Ionics**, v.167, 155-163, 2004.
- [19]WU, C.G. et al. Redox intercalative polymerization of aniline in  $V_2O_5$  xerogel. The postintercalative intralamellar polymer growth in polyaniline/metal oxide nanocomposites is facilitated by molecular oxygen. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1992-2004, 1996.
- [20]LI, L. and YAN, Z.F. Synthesis and characterization of intercalated mesostructured PANI/ $V_2O_5$ . **Nanoporous Materials IV**, v. 156, p. 523 – 528, 2005.
- [21]REDDY, C.V.S.et al. Cathodic performance of ( $V_2O_5$  + PEG) nanobelts for Li ion rechargeable battery. **Journal of Power Sources**, v. 166, p. 244-249, 2007.
- [22]AMIRIDIS, M.D.; DUEVEL, R.V.; WACHS, I.E. The effects of metal oxide additives on the activity of  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. **APPLIED CATALYSIS B – ENVIRONMENTAL**, v. 20, n. 2, p. 111-122, 1999.
- [23]FANG, G.J et al. Orientated growth of  $V_2O_5$  electrochromic thin films on transparent conductive glass by pulsed excimer laser ablation technique. **Journal of Physics D-applied Physics**, v. 33, p. 3018-3021, 2000.
- [24]OTTAVIANO, L. et al. RF sputtered electrochromic  $V_2O_5$  films. **Optical Materials**, v. 27, p.307-313, 2004.
- [25]RAMANA, C.V. et al. Spectroscopic characterization of electron-beam evaporated  $V_2O_5$  thin films. **Thin Solid Films**, v. 305, p. 219-226, 1997.
- [26]GERVASINI, A. Surface characteristics and activity in selective oxidation of oxylene of supported  $V_2O_5$  catalysts prepared by standard impregnation and atomic layer deposition. **Catalysis Today**, v. 96, p. 187-194, 2004.

- [27] HENCH, L.L.; WEST, J.K. The Sol – Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.
- [28] SANCHEZ, C.; RIBOT, F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New Journal of Chemistry**, v. 18, p. 1007-1047, 1994.
- [29] BRINKER, C. Jeffrey.; SCHERER, George. W. **Sol - gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. 1 ed. London: Elsevier, 1990. 912 p.
- [30] LIVAGE, J. Vanadium pentoxide gels. **Chemistry of Materials**, v. 3, p.578–593, 1991.
- [31] ALONSO, B; LIVAGE, J. Synthesis of vanadium oxide gels from peroxovanadic acid solutions: A  $^{51}\text{V}$  NMR study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, p. 16-19, 1999.
- [32] LIVAGE, J. Hydrothermal synthesis of nanostructured vanadium oxides. **Materials**, v. 3, p. 4175-4195, 2010.
- [33] FONTENOT, C.J. et al. Vanadia gel synthesis via peroxovanadate precursors. 1. In situ laser Raman and  $^{51}\text{V}$  NMR characterization of the gelation process. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.49, p. 11622-11631, 2000.
- [34] PETKOV V. et al. Structure of  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  xerogel solved by the atomic pair distribution function technique. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p.10157-62, 2002.
- [35] WILLIAMS, David Bernard; CARTER, C. Barry. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. New York: Plenum Press, 1996. (Vol. 1)
- [36] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. *Física do Estado Sólido*. Trad. Maria Lucia Godinho de Oliveira. Sao Paulo: CENGAGE Learning, 2011.
- [37] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Notre Dame : Addison-Wesley Publishing Company, Inc. , 1978.

- [38] BISH, D. L.; POST, J. E. *Modern Powder Diffraction*. Chelsea, Michigan: BookCrafters, Inc., 1989. (Reviews in Mineralogy v. 20)
- [39] LONG, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2002.
- [40] SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. *Modern Raman Spectroscopy – A practical Approach*. Chichester, England : John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- [41] GIMENES, M.A.; PROFETI, L.P.R.; LASSALI, T.A.F. GRAEFF, C.F.O.; OLIVEIRA, H.P. Synthesis, characterization, electrochemical, and spectroelectrochemical studies of an N-cetyltrimethylammonium bromide/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite, *Langmuir* v. 17, n.6, p. 1975-1982, 2001.
- [42] WOJDYR, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, p. 1126-1128, 2010.
- [43] LEVENBERG, K. A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares. **The Quarterly of Applied Mathematics**, v. 2, p. 164-168, 1944.
- [44] ABELLO, L.; HUSSON, E.; REPELIN, Y.; LUCAZEAU, G. Vibrational spectra and valence force field of crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Spectrochimica Acta**, v. 39A, n. 7, p. 641-651, 1983
- [45] ABELLO, L.; LUCAZEAU, G. Structural study of gels of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Vibrational Spectra of Xerogel. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 56, p. 379-389, 1985.
- [46] REPELIN, Y. et al. Structural study of gels of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: normal coordinate analysis. **Spectrochimica Acta**, v.41, n.8, p.993-1003, 1985.
- [47] PYORYSHKOV, D.V. et al. Effect of preparation conditions on the ordering of structural elements in vanadium pentoxide xerogels. **Doklady Chemistry**, v. 406, n. 1, p. 9-13, 2006.

- [48]LIVAGE, J.; HENRT, M.; SANCHES, C. Sol – gel chemistry of transition metal oxides. **Progress Solid State Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 259-341, 1988.
- [49]NOVAK, A. Intermolecular hydrogen-bond vibrations. **Croatian Cimica Acta**, v. 55, n 1-2, p. 147-169, 1982.
- [50]ALDEBERT, P.; HAESSLIN, H.W.; BAFFIER, N.; LIVAGE, J. Vanadium pentoxide gels: III. X-ray and neutron diffraction study of highly concentrated systems: One-dimensional swelling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 98, n. 2, p. 478-483, 1984.
- [51]COUSTIER, F.; HILL, J.; OWENS, B.B.; PASSERINI, S.; SMYRL, W.H. Doped Vanadium Oxides as Host Materials for Lithium Intercalation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 4, p. 1355 – 1360, 1999.