

Em materiais inorgâno-orgânicos baseados em óxido de vanádio se sabe que a valência e as conformações deste metal podem sofrer diversas modificações através de reações de oxirredução. As características e aplicabilidades dos diferentes materiais nano e mesoestruturados de vanádio dependem de tais propriedades. Neste estudo são detectados modos vibracionais relacionados ao grupo vanadilo,  $1000\text{ cm}^{-1}$  e V-O,  $525\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho. Assim também, as amostras sintetizadas contendo  $\text{V}_2\text{O}_5$  apresentam um gap óptico de 2.2 eV e índice de refração de 2.4.

## Introdução

Nanoestruturas organo-inorgânicas (OI) ou inorgâno-orgânicas (IO) baseadas em óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ainda são uma área de intensa pesquisa pelos usos destes materiais como componentes de baterias de íons de Lítio, dispositivos eletrocromáticos, entre outros.<sup>1-4</sup> Nosso grupo tem estudado as propriedades eletrônicas e vibracionais de nanoestruturas unidimensionais (1D) como nanotubos e nanobastões; e os nanourios 3D nos últimos anos.<sup>1,4</sup>

Usando o conceito de blocos de construção molecular, pode se criar mesoestruturas baseadas em vanádio, onde é sabido que a valência e as conformações deste metal podem sofrer diversas modificações através de reações de oxirredução durante a síntese. Assim, as características e aplicabilidades dos diferentes materiais sintetizados podem se ajustar.

Neste trabalho sintetizamos estruturas porosas de óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e aminas em diferentes relações estequiométricas. Se caracteriza os produtos através de técnicas como: espectroscopia de UV-VIS no estado sólido, espectroscopia de infravermelho (FTIR).

## Parte experimental

Os diferentes compostos deste estudo foram sintetizados usando o esquema apresentado a seguir:

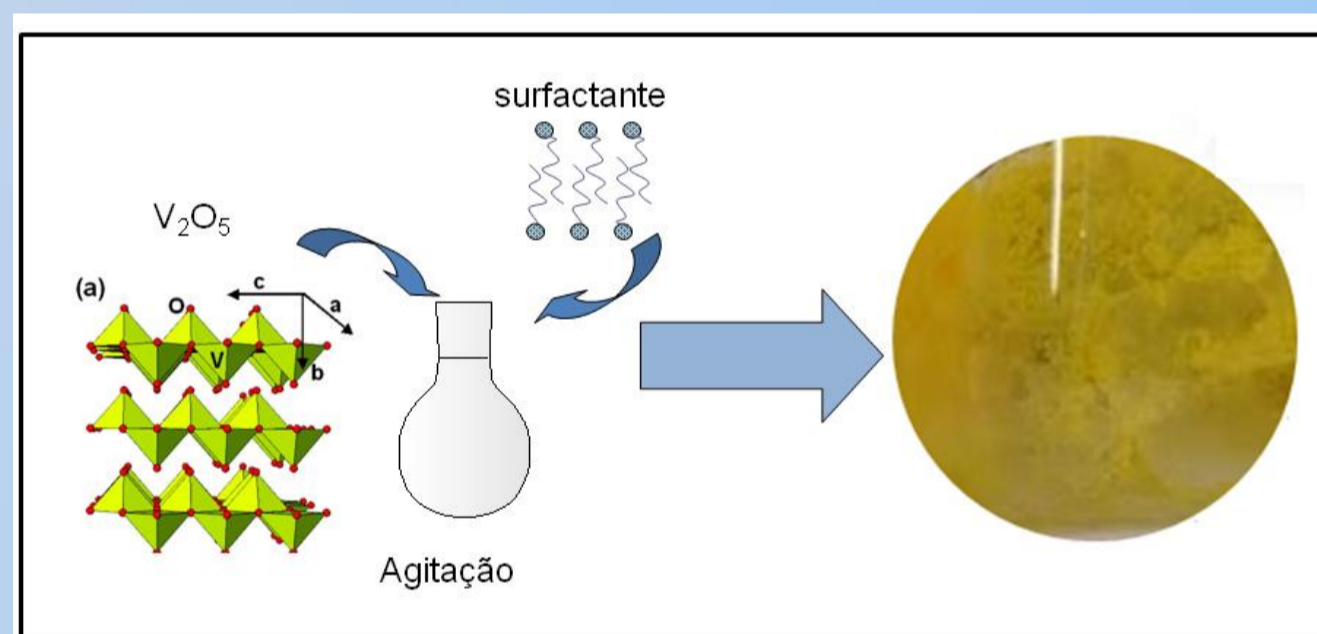


Figure 1. Esquema de formação das mesoestruturas baseadas em óxido de vanádio.

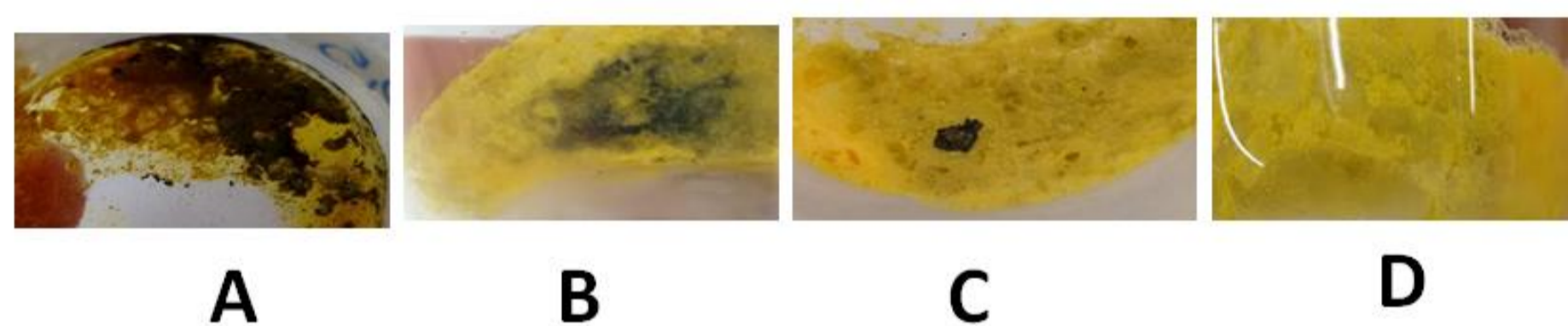


Figura 2. Imagens das diversas mesoestruturas porosas sintetizadas em função da relação estequiométrica, A 1:1, B 1:1,5, C 1:2, e D 1:3.

## Resultados e Discussão

$\text{V}_2\text{O}_5$  ortorrômbico apresenta um modo vibracional ativo no infravermelho pertencente ao grupo vanadilo,  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  a  $1001\text{ cm}^{-1}$ . Reações de oxirredução podem ocorrer neste tipo de material culminando na co-existência das espécies  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  e  $\text{V}^{3+}$ , ao mesmo tempo da presença de diversas conformações.<sup>1,4</sup> Na Figura 3 observa-se as diversas áreas analisadas dos modos ativos no infravermelho.

As amostras J005 e J005 HCl foram sintetizadas com a relação estequiométrica 1:1,5 e a J001 foi sintetizada com 1:2.

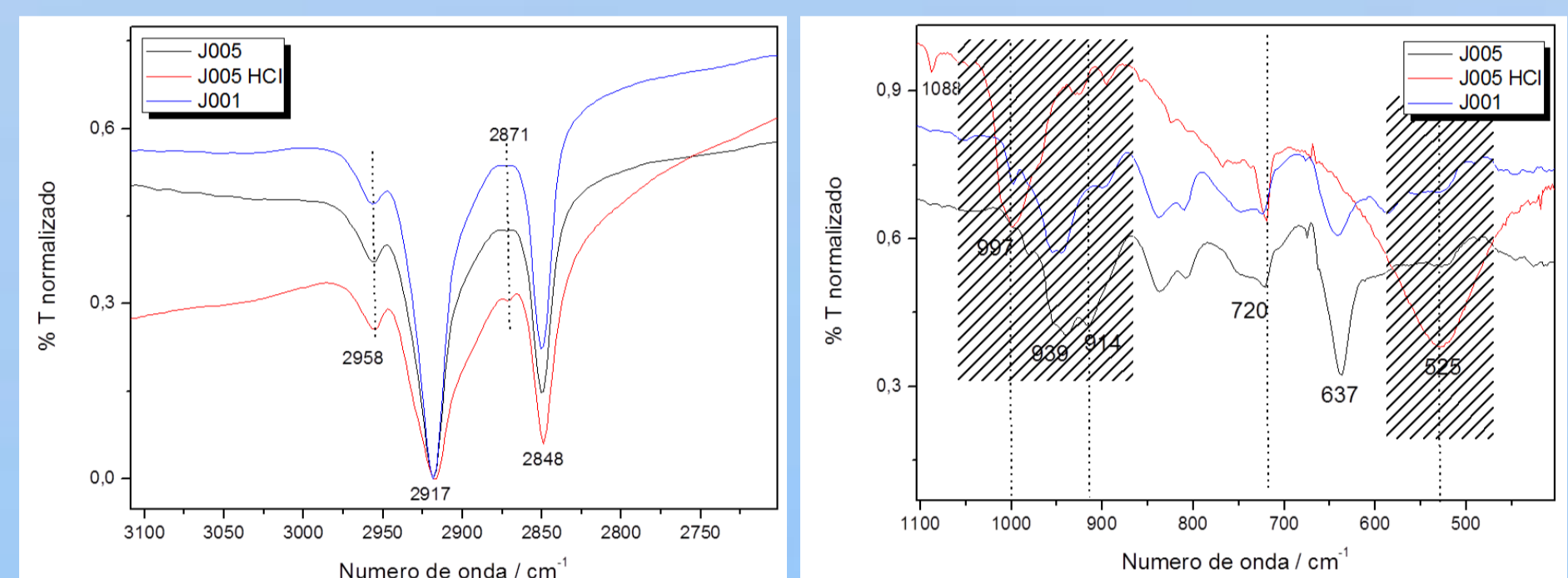


Figura 3. Espectro infravermelho das amostras sintetizadas J005, J005 HCl, J001 no intervalo  $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  (esquerda) e  $1110\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  (direita), respectivamente. Área sombreada é relacionada aos modos vibracionais do vanádio.

Da análise de refletância difusa se calcula o gap óptico ou banda proibida de 2.2 eV, também se observa a presença do gap indireto na amostras sintetizadas, com menor valor de energia. No entanto, calcula-se o índice de refração no sólido é de 2.4, além de se calcular a componente de refletância a partir do espectro de absorção. Veja-se Figuras 4 e 5.

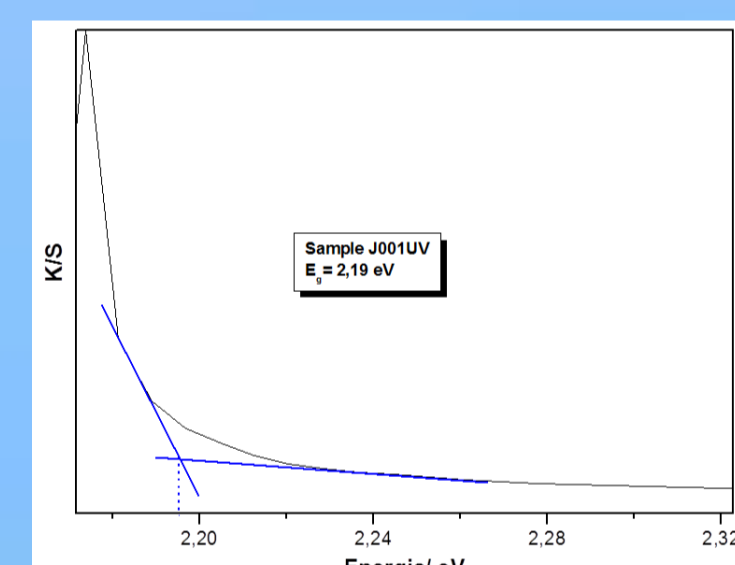


Figura 4. Espectro de refletância difusa da amostra J001, onde é mostrado o cálculo da banda proibida.

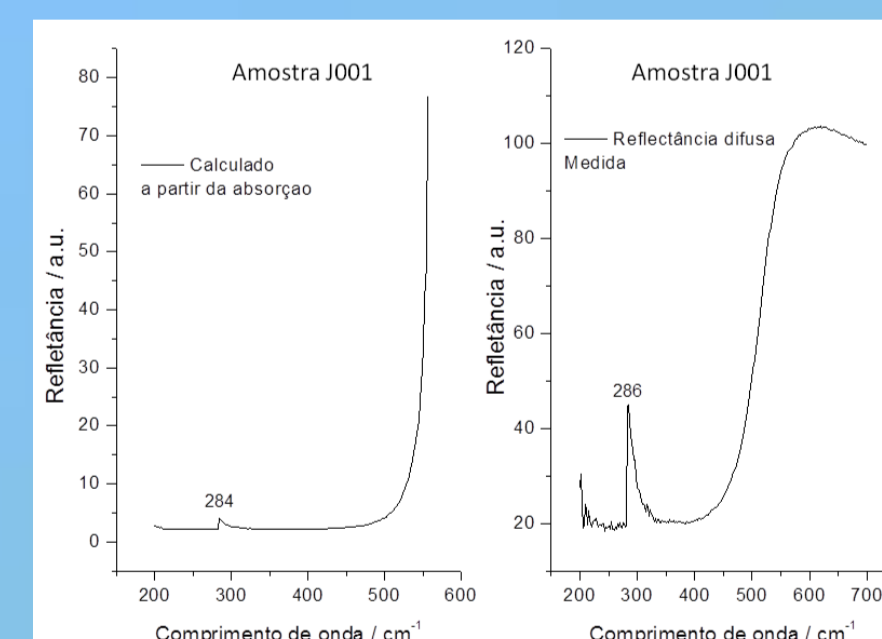


Figura 5. Espectro de refletância calculado da amostra J001 a partir do espectro de absorção (esquerda). Espectro de absorção medido da amostra J001 (direita).

Neste trabalho se determinou mediante análise de infravermelho as conformações e estados de oxidação de mesoestruturas de óxido de vanádio, além de determinar seu gap óptico com o cálculo de índice de refração. Finalmente será ratificada por outras técnicas de maior confiabilidade como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) a presença do grupo vanadilo assim como sua percentagem nas diferentes amostras.

## Agradecimentos

Os autores agradecem às facilidades do CNANO/UFRGS, ao IQ/UFRGS, assim como ao programa BIC-fapergs e ao CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

## Referências bibliográficas

- O'Dwyer, C.; Lavayen, V.; Tanner, D.; Newcomb, S.; Benavente, E.; Gonzalez, G. e Sotomayor-Torres C. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1736.
- Kweon, H.; Lee, K. W.; Lee, E. M.; Park, J.; Kim, I. M.; Lee, C. E.; Jung, G.; Gedanken, A. e Kolytyn, Y. *Phys. Rev. B.* **2007**, *76*, 045434.
- Zylbersztein, A. e Mott, N. F. *Phys. Rev. B.* **1975**, *11*, 4383.
- O'Dwyer, C.; Lavayen, V.; Newcomb S.B.; Santa Ana M.A.; Benavente, E.; González, G.; e Sotomayor-Torres C.; *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, K29-K35.