

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO (V_2O_5) DOPADO COM ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) PARA APLICAÇÃO COMO CATODO EM BATERIAS DE LÍTIO

**EDJAN ALVES DA SILVA¹; CÉSAR ANTÔNIO OROPESA AVELLANEDA²;
WLADIMIR HERNANDEZ FLORES³; DOUGLAS LANGIE DA SILVA⁴**

¹Universidade Federal de Pelotas – djansilva88@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – cesaraavellaneda@gmail.com

³Universidade Federal do Pampa – vladimir.unipampa@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – douglas.langie@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

As propriedades estruturais e eletroquímicas do pentóxido de vanádio (V_2O_5) tem sido intensamente estudadas devido a seu potencial quando aplicado como catodo em baterias de lítio (COUSTIER, 1998). Comparado a atual tecnologia de baterias de Lítio, onde o catodo é produzido a partir de $LiCoO_2$, o pentóxido de vanádio apresenta maior capacidade específica e uma estrutura em camadas que permite o acúmulo de uma grande quantidade de energia. Entretanto estes mesmos óxidos são limitados pela rápida perda de capacidade devido ao decréscimo no coeficiente de difusão dos íons de Lítio (D_{Li}) após consecutivos ciclos de carga e descarga.

Uma das alternativas para a otimização das propriedades físicas e químicas do V_2O_5 é a dopagem do material com íons ou óxidos metálicos (SHIRAKAWA, 2006). Os óxidos assim produzidos apresentam uma melhora em suas propriedades eletroquímicas, sem alteração de sua estrutura atômica, levando a otimização da performance do material quando usado como catodo.

Diversos métodos de síntese tem sido usado na produção do V_2O_5 (REDDY, 2010). Como alternativa de baixo custo o método sol-gel tem sido proposto. De modo 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_2O_5 cristalino. Estes compostos são caracterizados pela fórmula química $V_2O_5 \cdot nH_2O$, onde n é o número de moléculas de H_2O intercaladas. O grau de hidratação é dependente dos parâmetros de síntese (LIVAGE, 1991).

Assim, este trabalho tem por objetivos a síntese e caracterização estrutural e eletroquímica de pentóxido de vanádio (V_2O_5) dopado com óxido de zinco (ZnO). Os resultados experimentais demonstram que a dopagem com ZnO leva a uma melhora na eficiência e na capacidade de carga e descarga destes materiais quando comparados ao V_2O_5 não dopado.

2. METODOLOGIA

O processo de síntese do V_2O_5 foi feita por meio da técnica de sol gel através da rota de decomposição de peroxovanadatos (FONTENOT, 2000). Após a síntese dos óxidos, estes foram depositados em substratos de óxido de estanho (SnO) dopados com flúor (F) e recozidos a 120 °C por uma hora. A dopagem do V_2O_5 com ZnO foi feita por meio da adição deste último durante a etapa de síntese, em concentrações de 1 e 3 at%. A caracterização estrutural foi realizada com o auxilio da técnica de difração de raios X em modo de reflexão ($\theta - 2\theta$) utilizando um difratômetro RIGAKU ULTIMA IV. A caracterização eletroquímica dos óxidos dopados foi feita por meio das técnicas de voltametria cíclica (CV) e cronopotenciometria com o uso de uma

célula eletroquímica de três eletrodos e um potenciostato/galvanostato VersaSTAT 4. Uma lâmina de platina (Pt) e um fio de prata (Ag) foram usados como contra-eletródo e eletródo de referência respectivamente. Uma solução de 1 M de perclorato de lítio (LiClO_4) em carbonato de propileno (PC) foi usada como eletrólito. As análises de voltametria cíclica foram realizadas em uma janela de potencial de -1 a 1 V com taxa de varredura de 10mV/s. O número total de ciclos foi de vinte (20). As medidas de cronopotenciometria foram realizadas com uma corrente constante de 200mA/g.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de uma amostras de V_2O_5 não dopada e amostras dopadas com 1 e 3 at% de ZnO. A amostra não dopada apresenta reflexões de Bragg centradas em 7.26° , 22.62° , 30.66° , relativas aos planos cristalográficos (001), (003) e (004) da estrutura monoclinica do V_2O_5 gel (PETKOV,2002).

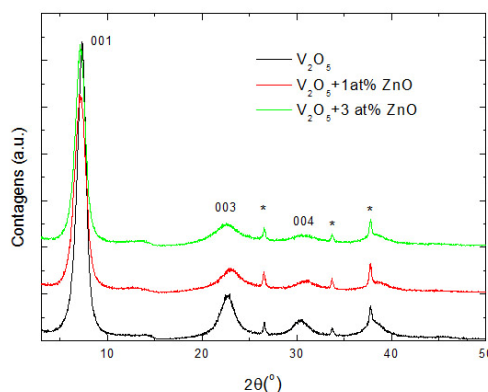


Figura 1 – Análises por difração de raios X (XRD).

O efeito da dopagem é a redução sistemática na intensidade das reflexões de Bragg, indicando um aumento da desordem estática ao longo da estrutura atômica dos óxidos.

Na Figura 2a são apresentados os resultados de voltametria cíclica para uma amostra de V_2O_5 não dopada, e amostras dopadas com 1 e 3 at% de ZnO. O voltamograma da amostra de V_2O_5 apresenta picos catódicos em potenciais de -0.08, -0.21 e -0.61 V (relativos a intercalação de lítio), e picos anódicos em -0.32, 0.09 e 0.47 V (relativos a deintercalação de lítio). Após dez ciclos sucessivos observamos que a estrutura de três picos catódicos/anódicos da lugar a uma apresentando apenas um pico catódico em - 0.24 V e um anódico em 0.42 V. O efeito da dopagem com ZnO pode ser observado na Figura 1b e 1c. Em ambos os casos podemos observar que as propriedades eletroquímicas dos óxidos são afetadas. Porém, o comportamento eletroquímico após vinte ciclos se mantém o mesmo com a presença de uma estrutura com apenas um pico catódico e um anódico. Entretanto, a eficiência no processo de intercalação/deintercalação por ciclo de varredura varia fortemente com a dopagem por ZnO. Os resultados experimentais são apresentados na Figura 3. Em todos os casos observamos uma queda na eficiência com o número de ciclos, porém esta é menor quanto maior for a concentração de dopantes. A amostra de V_2O_5 não dopada apresenta uma queda de eficiência da ordem de 75% após vinte ciclos. Já a amostra dopada com 3 at% de ZnO apresenta uma queda de eficiência de apenas 17% após o mesmo número de ciclos. Assim a dopagem com ZnO melhora de forma significativa a estabilidade cíclica do eletrodo de V_2O_5 .

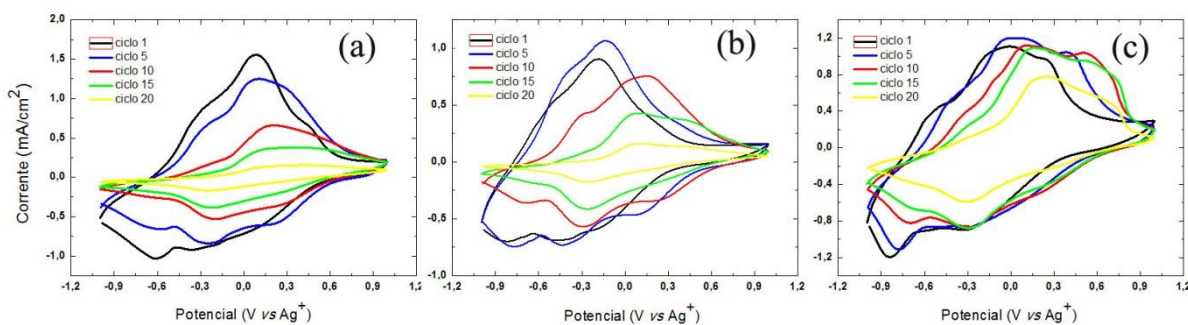


Figura 2 – Voltametria cíclica de uma amostra de V_2O_5 não dopada (a), e amostras dopadas com 1 at% (b) e 3 at% (c) de ZnO.

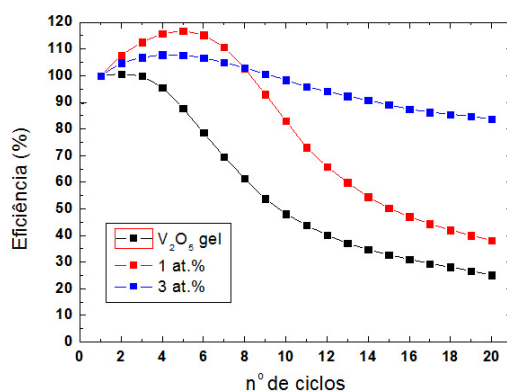


Figura 3 – Eficiência nos processos de intercalação/deintercalação.

As medidas de cronopotenciometria (carga e descarga galvanostática) são apresentadas na figura 4. A amostra de V_2O_5 não dopada, Figura 4a, apresenta valores de capacidade da ordem de 178 mAh/g para o primeiro ciclo de carga/descarga. A dopagem com ZnO leva a uma melhora nos valores de capacidade chegando a 200 mAh/g na amostra dopada com 3 at% de ZnO (Figura 4c).

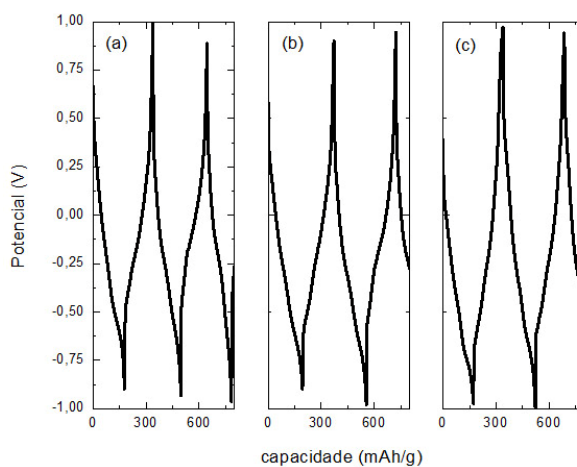


Figura 4 – Cronopotenciometrias de uma amostra de V_2O_5 não dopada (a), e amostras dopadas com 1 at% (b) e 3 at% (c) de ZnO.

4. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais indicam que a dopagem com ZnO afeta a estrutura atômica dos óxidos por meio do aumento da desordem estática. Da mesma forma as propriedades eletroquímicas dos óxidos são afetadas pela introdução do ZnO. Especificamente observamos melhoras na estabilidade cíclica bem como na eficiência do processo de intercalação/deintercalação dos íons de lítio. Na mesma linha, a capacidade de carga e descarga dos eletrodos também apresenta melhora com a introdução de ZnO chegando a valores de 200 mAh/g na amostra com a maior concentração de dopantes. Os resultados deste trabalho demonstram a viabilidade no uso de eletrodos de V_2O_5 dopados com ZnO como catodo em baterias de lítio.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COUSTIER, F.; PASSERINI, S.; SMYRL, W.H., **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n.5, p. 73-74, 1998.
- SHIRAKAWA, J.; NAKAYAMA, M.; UCHIMOTO, Y.; WAKIHARA, M., **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 9, n. 4, p.200-202, 2006.
- REDDY, CH. V. S.; PARK, K.; MHO, S.; YEO, I.; PARK, S., **Bulletin of Korean Chemical Society**, v. 29, .n.11, p. 2061, 2010.
- LIVAGE, J., **Chemistry of Materials**, v. 3, p.578, 1991.
- FONTENOT, C.J., WIENCH, J.W., PRUSKI, M., SCHRADER, G.L., **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.49, p. 11622, 2000.
- PETKOV, V., Trikalitis, P.N., Bozin, E.S., Billinge, S., Kanatzidis, M.G., **Journal of American Chemical Society**, v. 124, p. 10157, 2002.