

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE V_2O_5 DOPADO COM TiO_2

JARDEL NOGUEIRA SILVA¹; DOUGLAS LANGIE DA SILVA²

¹Universidade Federal de Pelotas – jardelsilva13@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – douglaslangie@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os compostos de vanádio vêm despertando interesses de inúmeros pesquisadores, devido ao seu grande potencial tecnológico. Entre esses compostos destacamos o pentóxido de vanádio (V_2O_5), onde átomos de vanádio assumem a valência +5. Este mesmo tem sido estudo para aplicações como catalisador (WECKHUYSEN, 2003), cátodo em baterias de lítio (COUSTIER, 1998) ou como composto de intercalação (WANG, 2006).

Especificamente em aplicações na engenharia de baterias lítio, o V_2O_5 vem sendo estudado devido a sua estrutura na forma de camadas. Foi demonstrado que este óxido quando usado como catodo em baterias de lítio apresenta altas taxas de carga e descarga (LE, 1996). 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 pensado como “hospedeiro”. Neste processo a estrutura do material deve se manter íntegra. Assim, o parâmetro ciclabilidade é diretamente relacionado ao tempo de vida útil de uma bateria, estando intimamente ligado à integridade da estrutura atômica do composto de intercalação, neste caso o V_2O_5 .

Uma das alternativas para melhorar o desempenho 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 aperfeiçoar as propriedades e o desempenho do material, e já apresentou resultados significativos (LIVAGE, 1998). Nesta mesma linha, a dopagem do material com íons metálicos como Cu^+ , Co^+ , e Ag^+ têm sido testadas (LE, 1998).

Distintas abordagens têm sido usadas para a síntese destes materiais (OSTERMANN, 2006). Entre estas, a técnica de sol gel (“*Chemie Douce*”) aparece como alternativa de baixo custo. 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_2O_5 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 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.

Sendo assim, este trabalho traz resultados sobre a síntese e caracterização estrutural e eletroquímica de géis de V_2O_5 intercalados com TiO_2 .

2. METODOLOGIA

A síntese de V_2O_5 foi feita por meio da técnica de sol gel através da rota de decomposição de peroxovanadatos proposta por FONTENOT (2000). Após a síntese, os géis foram depositados sobre membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDFTM Millipore) por meio de um sistema de filtragem por membrana. Por fim os mesmos secos por 48 h levando a formação dos xerogéis. A dopagem com TiO_2 foi feita durante a síntese em uma concentração de 10 at%. As análises por MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia

Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As medidas de Difração de raios – X (XRD) foram feitas em um difratometro Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) da PANanalytical no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para realizar a caracterização eletroquímica, os óxidos sintetizados foram depositados em substratos de óxido de estanho (SnO) dopados com flúor (F) e recocidos a 120 °C por uma hora. Após a deposição, a caracterização foi feita por meio da técnica de voltametria cíclica (CV) com o uso de uma célula eletroquímica de três eletrodos e um potenciómetro/galavanostato VersaSTAT 4. Uma lâmina de platina (Pt) e um fio de prata (Ag) foram usados como contra-eletrodo e eletrodo de referência respectivamente. Uma solução de 1 M de perclorato de lítio (LiClO_4) em carbonato de propileno (PC) foi usada como eletrólito. As mesmas 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).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentadas as imagens de MEV de amostras de xerogéis de V_2O_5 sintetizadas via técnica sol gel. A figura 1a traz a imagem de uma amostra padrão de xerogel de V_2O_5 depositado sobre membrana de PVDF. A morfologia da superfície evidencia a formação de uma rede randomicamente orientada e interconectada de cadeias de óxido de vanádio, consistente com a morfologia dos xerogéis de V_2O_5 (LIVAGE, 1991). Por outro lado, a dopagem com TiO_2 (figura 1b) afeta a morfologia dos depósitos levando a um aumento da rugosidade superficial do óxido.

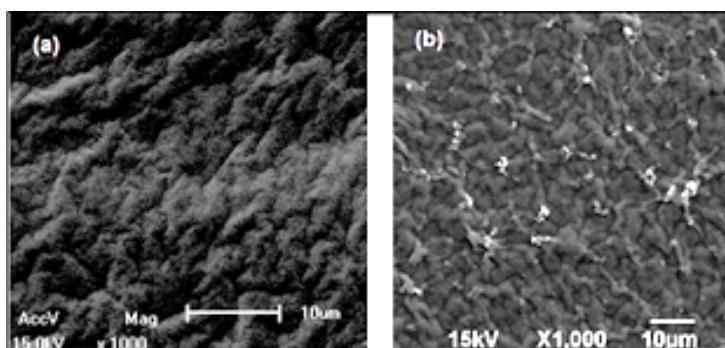


Figura 1 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de géis de V_2O_5 depositadas sobre membranas de PVDF de (a) V_2O_5 gel padrão, (b) V_2O_5 intercalado com 10at% de TiO_2 .

A figura 2 apresenta difratogramas de amostra de V_2O_5 não dopada, e uma dopada com 10 at% de TiO_2 . A amostra de gel sem dopagem apresenta reflexões de Bragg centradas em 7.6°, 23.83°, 31,69° e 39.89° correspondentes aos planos (001), (003), (004) e (005) da estrutura do gel de V_2O_5 . Os valores para as reflexões de Bragg observadas no difratograma da amostra xerogel de V_2O_5 apresenta um bom acordo com os resultados de PETKOV et al.(2002), sugerindo que os xerogéis sintetizados neste trabalho apresentam uma estrutura monoclinica formada por bicamadas de V_2O_5 .

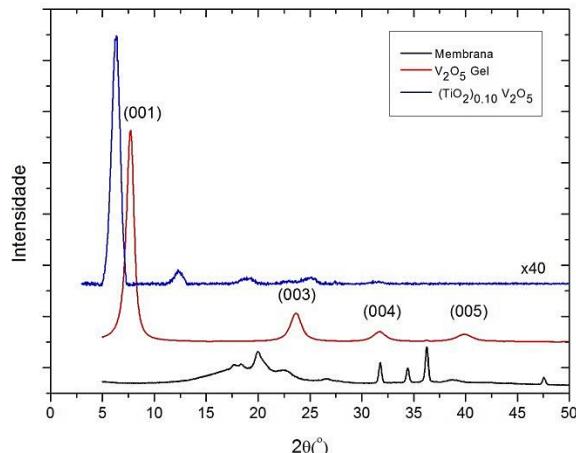


Figura 2 – Difratogramas de uma amostra de xerogéis de V_2O_5 depositadas sobre membranas de PVDF.

O difratograma do xerogel de V_2O_5 dopado com TiO_2 ainda apresenta característica de um materiais em camadas devido a presença dos planos da família (00l). Porém o deslocamento do pico 001 para baixos ângulos indica um aumento do espaçamento entre estes mesmos planos (d_{001}), conforme tabela 1. Por outro lado, a dopagem com TiO_2 leva a uma diminuição do comprimento de coerência (L_{001}) ao longo da direção perpendicular ao plano (001). Isto implica na perda da ordem de longo alcance ao longo da direção cristalográfica c do V_2O_5 .

Tabela 1 – Espaçamento interplanar d_{001} e comprimento de coerência ao longo do eixo c para as amostras de interesse.

Amostra	$\theta(^{\circ})$	$d_{001} (\text{\AA})$	$L_{001} (\text{\AA})$
V_2O_5	3,8	11,44	85,39
$(TiO_2)_{0.10} V_2O_5$	3,15	14,00	81,52

Na figura 3a são apresentados os resultados de voltametria cíclica para uma amostra de V_2O_5 não dopada, e uma amostra dopada com 10 at% de TiO_2 . 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 vinte ciclos sucessivos observamos que a estrutura de três picos catódicos/anódicos desaparece e é substituída por apenas um pico catódico em -0,24 V e um anódico em 0,42 V. O efeito da dopagem com TiO_2 pode ser observado na figura 3b. 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.

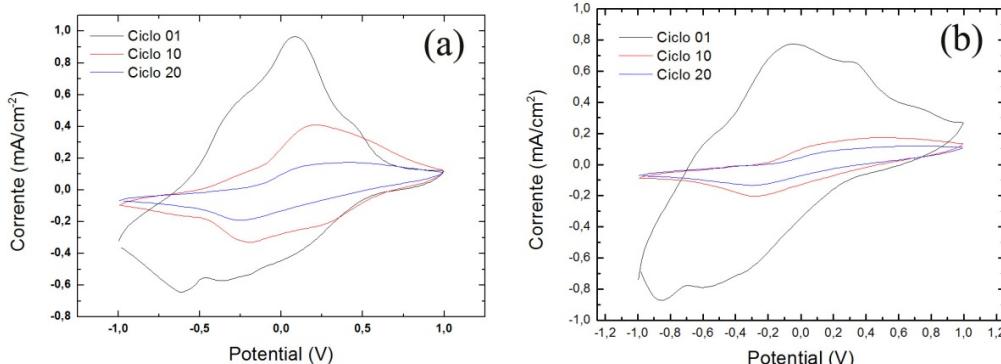


Figura 3 – Voltametria cíclica de uma amostra de V₂O₅ não dopada (a), e amostras dopadas com 10 at% de TiO₂ (b).

4. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais apresentados neste trabalho demonstram que a dopagem com TiO₂ afeta as propriedades estruturais e eletroquímicas dos depósitos. A morfologia superficial dos depósitos é afetada pela dopagem levando a um aumento da rugosidade. Nesta mesma linha tanto o espaçamento interplanar bem como o comprimento de coerência são alterados. Por fim, os resultados de voltametria cíclica demonstram que os óxidos sintetizados neste trabalho podem ser usados como catodos em baterias de lítio.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WECKHUYSEN B. M., KELLER D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 25–46. 2003.

COUSTIER F., PASSERINI S. and SMYRI W. H. A 400 mAh/g Aerogel-like V₂O₅ Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 5, p. L73-L74. 1998.

WANG, Y.: CAO, G. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. **Chemistry of Materials**, v.18,n. 12, p.2787-2804, 2006.

OSTERMANN R., LI D. , YIN Y., MCCANN J.T., and XIA. V₂O₅ Nanorods on TiO₂ Nanofibers: A New Class of Hierarchical Nanostructures Enabled by Electrospinning and Calcination. **Nano Lett.**, v. 6, n. 6, p. 1297–1302. 2006.

LE, D. B., PASSERINI, S., GUO, J., RESSLER, J., OWENS, B. B., & SMYRL, W. H. High surface area V₂O₅ aerogel intercalation electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143 n. 7, p. 2099–2104. 1996.

LIVAGE, J. Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce”. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178-180, p. 999-1018, 1998.

LE, D. B., PASSERINI, S., COUSTIER, F., GUO, J., SODERSTROM, T., OWENS, B. B., & SMYRL, W. H. Intercalation of polyvalent cations into V₂O₅ aerogels. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 3, p. 682+. 1998.

FONTENOT, C.J. et al. Vanadia gel synthesis via peroxovanadate precursors. 1. In situ laser Raman and ⁵¹V NMR characterization of the gelation process. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.49, p. 11622-11631, 2000.

LIVAGE, J. Vanadium pentoxide gels. **Chemistry of Materials**, v. 3, p.578–593, 1991.

PETKOV V. et al. Structure of V₂O₅.nH₂O xerogel solved by the atomic pair distribution function technique. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p.10157-62, 2002.