

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE XEROGEIS DE $V_2O_5$ INTERCALADO COM ZnO, Cu, $TiO_2$ E Fe

JARDEL NOGUEIRA SILVA<sup>1</sup>; WILLIAN EDGARDO ALAYO RODRIGUEZ<sup>2</sup>;  
DOUGLAS LANGIE DA SILVA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – jardelsilva13@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – arwillian@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – douglaslangie@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Devido ao seu grande potencial tecnológico, os compostos de vanádio vêm despertando interesses de inúmeros pesquisadores. Dentre esses compostos que podem ser obtidos, o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), onde átomos de vanádio assumem a valência +5, apresentam um conjunto de propriedades diferenciadas fazendo do mesmo um dos compostos mais estudado (WANG, 2006).

Especificamente em aplicações de engenharia de baterias lítio, o  $V_2O_5$  é um dos compostos mais estudados, 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 e excelente ciclabilidade (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).

Entretanto, é aceito que as propriedades destes óxidos são fortemente dependentes do método de síntese. Diferentes abordagens têm sido usadas para a síntese destes materiais. Entre estas, a técnica de sol gel (“*Chémie 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 é caracterizado 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.

A partir dessas exposições, este trabalho traz resultados da caracterização morfológica e estrutural de géis de  $V_2O_5$  intercalados com ZnO,  $TiO_2$ , Fe e Cu, sintetizados através do método sol gel.

### 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 (PVDF<sup>TM</sup> Millipore) por meio de um sistema de filtragem por membrana. Por fim os mesmos foram calcinados por 48 h levando a formação dos xerogeis.

As caracterizações morfológica e estrutural dos xerogeis de  $V_2O_5$  intercalados com 10at% de ZnO, Cu,  $TiO_2$  e Fe foi feita por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de raios – X (XRD).

As análises por MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises por difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) da PANanalytical no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentadas as imagens de MEV de amostras de xerogeis 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 xerogeis de  $V_2O_5$  (LIVAGE, 1991).

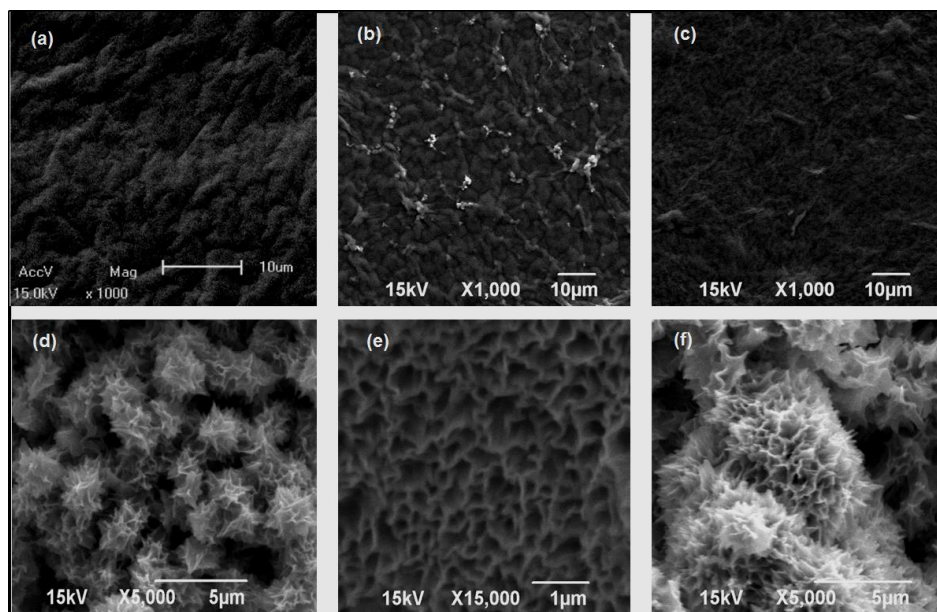


Figura 1 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de géis de  $V_2O_5$  depositadas sobre membranas de PVDF de (a)  $V_2O_5$  gel padrão, (b)  $V_2O_5$  intercalado com 10at% de  $TiO_2$ , (c)  $V_2O_5$  intercalado com 10at% de Fe, (d)  $V_2O_5$  intercalado com 10at% de ZnO, (e)  $V_2O_5$  intercalado com 10at% de ZnO em alta magnificação e (f)  $V_2O_5$  intercalado com 10at% de Cu.

A dopagem com  $TiO_2$  não leva a alterações significativas na morfologia superficial do xerogel de  $V_2O_5$ , como visto na 1b. O mesmo se observa para a amostra dopada Fe (figura 1c). Entretanto, nos dois casos, se observa um diminuição da rugosidade da superfície dos xerogeis intercalados. Já a interação com ZnO leva a uma alteração significativa da morfologia superficial do óxido. Os

depósitos apresentam agora uma microestrutura dominada por aglomerados aproximadamente esféricos (*Cauliflower-like morphology*) como podemos observar na figura 1d. Uma inspeção mais cuidadosa conforme figura 1e mostra que esses aglomerados são formados por uma rede de nanoporos. A presença destes nanoporos implica em um material com grande área superficial, sendo esta uma propriedade fundamental para aplicações em catálise ou como sensor de gás. Por fim, a intercalação de átomos de Cu (figura 1f) leva a uma morfologia semelhante a apresentada pelo xerogel de  $V_2O_5$  intercalado com 10 at% de ZnO.

A figura 2 apresenta difratogramas de amostras de  $V_2O_5$  dopadas com 10at%, de  $TiO_2$ , de Fe, de ZnO e Cu. Um difratograma de uma amostra de gel não dopada é apresentado para fins de comparação. A amostra de gel sem dopagem apresenta reflexões de Bragg centradas em  $7.6^\circ$ ,  $23.83^\circ$ ,  $31,69^\circ$  e  $39.89^\circ$  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  $V_2O_5$ .

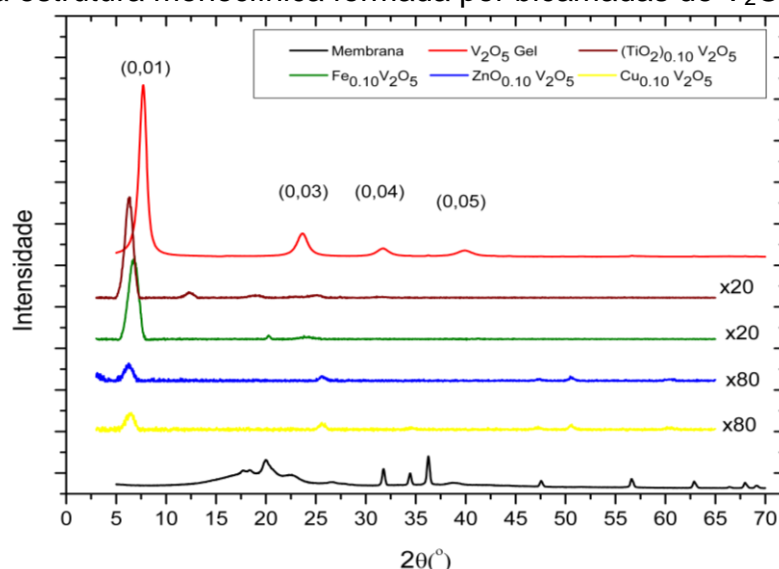


Figura 2 – Difratogramas de amostras de xerogel de  $V_2O_5$  depositadas sobre membranas de PVDF e intercaladas com 10at% de  $TiO_2$ , Fe, ZnO e Cu. Para fins de comparação, um difratograma da membrana de PVDF é também apresentado.

O efeito dos dopantes na síntese dos xerogéis de  $V_2O_5$  leva a deslocamentos das reflexões de Bragg em direção a baixos ângulos juntamente com a queda dramática na intensidade dos mesmos picos, como podemos observar na figura 2. O difratograma do xerogel de  $V_2O_5$  intercalado 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 ( $d_{001}$ ), sendo que este valor é apresentado na tabela 1.

Nas amostras contendo ZnO e Cu, notamos apenas a presença da reflexão de Bragg associada ao plano (001). A pouca intensidade deste pico e a ausência dos demais indica um decréscimo da ordem de longo alcance do óxido. Este resultado esta de acordo com as análises de MEV que mostram um aumento da rugosidade superficial dos xerogéis contendo ZnO e Cu.

Tabela 1 – Dados referente ao espaçamento entre planos da família (001) para o xerogel de  $V_2O_5$ , e os xerogéis intercalados com  $TiO_2$ , Fe, ZnO e Cu.

Material	$\theta$ [°]	Espaçamento interplanar ( $d_{001}$ ) [Å]
$V_2O_5$	3,8	11,44
$(TiO_2)_{0.10}V_2O_5$	3,15	14,00
$Fe_{0.10}V_2O_5$	3,38	13,06
$ZnO_{0.10}V_2O_5$	3,10	14,19
$Cu_{0.10}V_2O_5$	3,20	13,82

Os resultados para o espaçamento entre os planos da família (001) são observados na tabela 1. Em todos os casos, a intercalação do  $V_2O_5$  com os óxidos e elementos em estudo leva a um aumento sistemático do espaçamento interplanar  $d_{001}$ . Assim o processo de intercalação afeta a estrutura atômica dos xerogéis de  $V_2O_5$  implicando em um maior potencial de aplicação para estes óxidos quando usados como eletrodos em baterias de Lítio.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais apresentados neste trabalho demonstram que a intercalação de  $TiO_2$ , Fe, ZnO e Cu em xerogéis de  $V_2O_5$  leva a alterações significativas da morfologia superficial e estrutura atômica dos mesmos. As alterações são mais significativas para intercalação com ZnO e Cu. Neste caso os xerogéis apresentaram uma microestrutura formada por aglomerados quase esféricos formados por nanoporos. O mesmo efeito é observado sobre a estrutura atômica dos xerogéis intercalados com ZnO e Cu onde a pequena intensidade das reflexões de Bragg e o aumento do espaçamento interplanar implicam no decréscimo da ordem de longo alcance nestes materiais.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- WANG, Y.; CAO, G. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. **Chemistry of Materials**, v.18,n. 12, p.2787-2804, 2006.
- LE, D. B., PASSERINI, S., GUO, J., RESSLER, J., OWENS, B. B., & SMYRL, W. H. High surface area  $V_2O_5$  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  $V_2O_5$  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  $^{51}V$  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  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  xerogel solved by the atomic pair distribution function technique. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p.10157-62, 2002.