

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE VANÁDIO ( $V_2O_5 \cdot n \cdot xH_2O$ ) DOPADOS COM COBALTO ( $Co^+$ )

**FÁBIO DIAS DA SILVA<sup>1</sup>; DOUGLAS LANGIE DA SILVA<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [fabiodsilva@gmail.com](mailto:fabiodsilva@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [douglaslangie@gmail.com](mailto:douglaslangie@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

Óxidos de metais de transição tem sido preparados via hidrólise e condensação de precursores inorgânicos (FONTENOT, 2000). O interesse nestes óxidos se deve as suas interessantes propriedades físicas e químicas, levando a sua aplicação como catalisadores, transistores de efeito de campo ou cátodo para baterias de lítio (FONTENOT, 2001 e PARK, 2002).

As propriedades físicas e químicas dos óxidos de vanádio estão fortemente relacionadas a ordem local do  $V_2O_5$ . Assim, os objetivos deste trabalho foram a síntese e caracterização de finos depósitos de  $V_2O_5$  sobre Si tipo p orientado na direção 100. A síntese dos óxidos foi feita via rota sol gel. A caracterização o por sua vez se deu via difração de raios X (XRD) e espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS).

### 2. MATERIAL E MÉTODOS

A síntese via técnica de sol gel se deu a partir da dissolução de óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) na forma de pó em água deionizada contendo 30% de  $H_2O_2$ . A dopagem do material foi feita a partir da adição de cobalto metálico (Co) a solução precursora original. Foram testadas concentrações de 1, 5 e 10 at%. Após a síntese as amostras foram recozidas a  $350^{\circ}C$  por 3 horas em atmosfera.

A caracterização dos óxidos foi feita através das técnicas de difração de raios X (XRD) e espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (EXFAS) de forma a obtermos informações a respeito da estrutura atômica e ordem de curto alcance dos materiais. 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). As medidas de EXAFS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha D08B-XAFS2.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 apresentamos espectros de difração de raios X de amostras de óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) dopadas com cobalto. Os resultados são expressos em termos da intensidade de fótons espalhados em função do ângulo de espalhamento. Os espectros de difração são característicos de um material que se estrutura na forma camadas dominadas pela família de planos cristalográficos (00/).

Adicionalmente observa-se um decréscimo na ordem de longo alcance do material com o aumento da concentração de dopantes. Este efeito fica claro no espectro de difração de raios X obtido da amostra dopada com 10 at% de Co, onde a intensidade dos picos de difração é significativamente menor se comparada a amostra de  $V_2O_5$  não dopada. Os resultados da técnica XRD demonstram que a incorporação de Co aos depósitos afeta significativamente a ordem de longo alcance do material, com o aumento da desordem para maiores concentrações de dopantes.

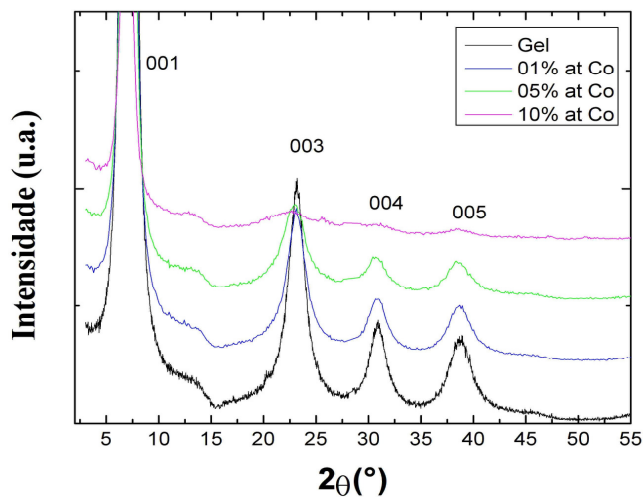


Figura 1: Espectros de XRD de amostras de  $V_2O_5$  dopadas com diferentes concentrações de Co. Adicionalmente, um espectro de uma amostra de gel de  $V_2O_5$  sem dopagem é apresentado para fins de comparação.

O efeito do tratamento térmico na ordem de longo alcance das amostras de  $V_2O_5$  é apresentado na Figura 2. Os espectros foram indexados em termos da estrutura ortorrômbica do  $V_2O_5$  com parâmetros de rede  $a=11,5190 \text{ \AA}$ ,  $b=3,5640 \text{ \AA}$  e  $c=4,3730 \text{ \AA}$  (WYCKOFF, 1964), preferencialmente orientados ao longo da família de planos cristalográficos (00/).

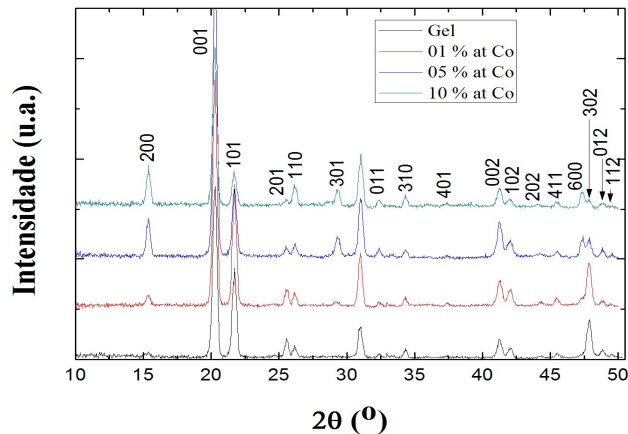


Figura 2: Espectro de difração de raios-X (XRD) de amostras de  $V_2O_5$  recozidos a  $350^\circ\text{C}$  por 3 horas.

A Figura 3 apresenta espectros de EXAFS de uma amostra de  $V_2O_5$  cristalino (referência), uma amostra de gel de  $V_2O_5$  e uma amostra de gel de  $V_2O_5$  dopada com 10 at% de Co. Os espectros apresentam uma pre-borda em torno de 5470 eV, devido à transição do estado 1s para o estados 3d do átomo de vanádio. A posição da borda em 5484.37 eV para todos os espectros é relativa a emissão de fotoelétrons provenientes da camada K do átomo de vanádio.

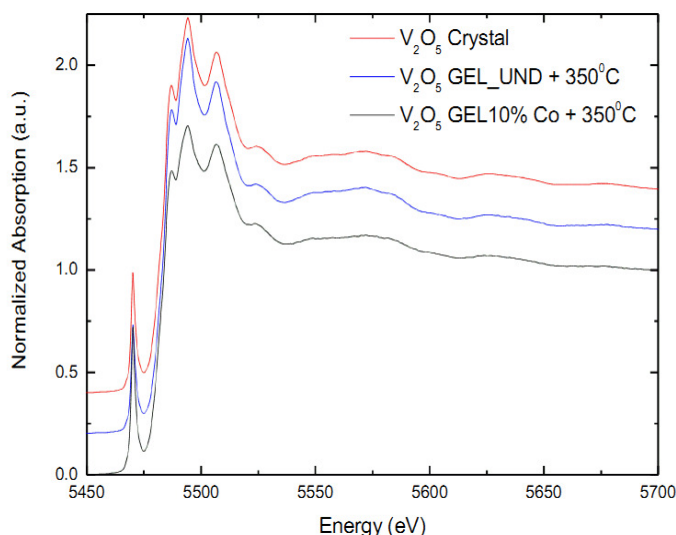


Figura 3: Espectros de EXAFS de amostras de gel de  $V_2O_5$ . Um espectro de EXAFS de uma amostra padrão de  $V_2O_5$  cristalino é apresentado para fins de comparação.

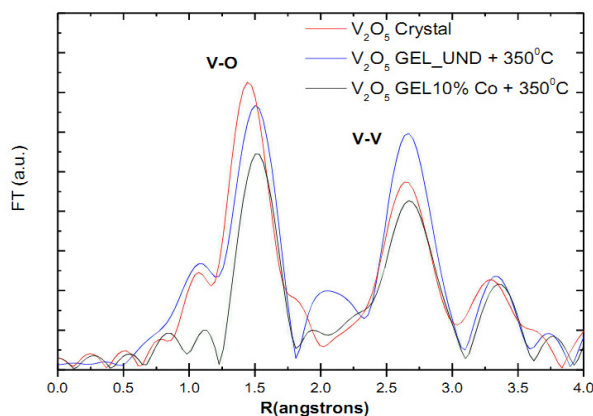


Figura 4: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS obtido de amostras de  $V_2O_5$  expressa em termos da função de distribuição radial da estrutura local em torno dos átomos V.

A Figura 4 apresenta a transformada de Fourier do sinal de EXAFS expressa em termos da função de distribuição radial da estrutura local em torno dos átomos V. O primeiro pico observado na figura 4 é relativo à primeira esfera de coordenação caracterizada pelas ligações V-O. O segundo pico por sua vez representa a segunda esfera de coordenação caracterizada pelas ligações V-V. Os dados demonstram que os géis apresentam um menor grau de ordem local em comparação a amostra de

referência. Além disso, foi observado um aumento da distância de ligação entre os átomos de V e O nas amostras de gel de  $V_2O_5$ , relacionado à redução da simetria da estrutura dos géis.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais apresentados neste trabalho demonstram que a dopagem de géis de óxido de vanádio com átomos de Co leva a alterações significativas na ordem de longo e curto alcance destes materiais. Foi observado um decréscimo significativo na ordem de longo alcance dos géis de óxidos de vanádio para dopagens com 10 at% de Co. Nesta mesma linha, as medidas de EXAFS indicam que ocorre uma redução na simetria estrutural dos géis devido a presença de átomos de Co. Esta redução de simetria é caracterizada pelo decréscimo da distância média de ligação entre os átomos de vanádio e oxigênio da primeira esfera de coordenação. Por fim, o efeito do tratamento térmico é a transformação da estrutura em camadas dos géis em uma ortorrômbica, característica do  $V_2O_5$  cristalino.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FONTENOT, C.J. WIENCH, J.W. PRUSKI, M. SCHRADER, G.L. Vanadia Gel Synthesis via Peroxovanadate Precursors. 1. In Situ Laser Raman and 51V NMR Characterization of the Gelation Process. **J. Phys. Chem. B**, 104, p.11622-11631, 2000.

FONTENOT, C.J. WIENCH, J.W. PRUSKI, M. SCHRADER, G.L. Vanadia Gel Synthesis via Peroxovanadate Precursors. 2. Characterization of the Gels. **J. Phys. Chem. B**, 105, p.10496-10504, 2001.

PARK, N. RYU, K.S. PARK, Y.J. KANG, M.G. KIM, D. KANG, S.G. KIM, K.M. CHANG, S. Synthesis and electrochemical properties of  $V_2O_5$  intercalated with binary polymers. **Journal of Power Sources**, 103, p.273-279, 2002.

Institute of Experimental Mineralogy. **Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues**. Russian Academy of Sciences, Moscou, agosto de 2008. Crystal Chemical Formula. V. Acessado em 25 jun. 2012. Online. Disponível em: [http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?SHCHERBINAITE+4197](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?SHCHERBINAITE+4197)