

## Caracterização do composto híbrido V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cloreto de Cetilpiridínio através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Elidia M. Guerra<sup>1\*</sup> (PQ), Dane T. Cestaroli<sup>2</sup> (PQ), Leonardo M. da Silva<sup>3</sup> (PQ) e Herenilton P. Oliveira<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP; <sup>2</sup>Universidade Federal de São João Del Rei, Campus do Alto Paraopeba, Ouro Branco-MG;

<sup>3</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Sociais, UFVJM, Diamantina-MG.

\* elidiamg@yahoo.com.br

Palavras Chave: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel, CPC, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, reações de intercalação.

### Introdução

Atualmente, é grande o interesse na obtenção de materiais catódicos para baterias de lítio incluindo o uso de compostos híbridos como óxido de vanádio/tensoativos, pois a intercalação de íons lítio nesses compostos oferece vantagens como baixo custo, fonte abundante do material de partida e facilidade nas reações de síntese<sup>1</sup> Desta forma, a partir do pentóxido de vanádio xerogel foi realizada a reação de intercalação utilizando cloreto de cetilpiridínio (CPC), e seu comportamento foi investigado através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) variando-se o eletrólito de suporte estudado (MClO<sub>4</sub>/Acetonitrila, onde M= Li, Na e Et<sub>4</sub>N).

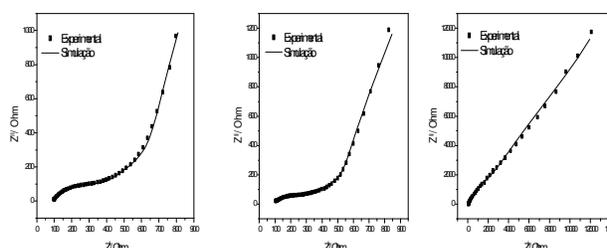
### Resultados e Discussão

As figuras 1a-c mostram o comportamento eletroquímico de impedância para o compósito V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CPC em diferentes eletrólitos de suporte. O tratamento matemático utilizado para a obtenção dos parâmetros cinéticos foi realizado seguindo-se o modelo proposto por Levi<sup>2</sup>. Analisando-se a tabela 1, percebe-se que os valores de R1 indicam que as resistências das três soluções são muito similares.

Em contrapartida, o circuito equivalente usado na simulação dos dados experimentais demonstrou um maior valor de R2 para o íon Na<sup>+</sup>, seguido do Li<sup>+</sup> e do tetraetilamônio (Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>). Esta etapa (uma migração lenta dos íons através da solução para a superfície do eletrodo) aparentemente não depende do tamanho dos íons, por se tratar da aproximação dos íons para as regiões mais externas do filme. Os valores de R3, entretanto, apresentam uma relação direta com o tamanho dos íons, aonde R3 segue a seguinte ordem: Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>. Esta etapa pode estar relacionada com a migração dos íons para as camadas mais externas do óxido e o início da difusão dos íons entre as camadas do filme. Os valores de resistência de Warburg (FSW), que são um indicativo da difusão dos íons através das camadas mais internas do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CPC indicaram que

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

a difusão é mais fácil para os menores íons, seguindo a seguinte ordem: Li<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.



**Figura 1.** Diagrama de Nyquist de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CPC em 0,1M de (a) LiClO<sub>4</sub> (b) NaClO<sub>4</sub> (c) Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> em acetonitrila.

**Tabela 1.** Parâmetros de EIE obtidos para o sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CPC nos diferentes meios eletroquímicos estudados.

Material	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	FSW (Ω)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CPC (Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> )	67,7	266,2	85,1	0,036
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CPC (Li <sup>+</sup> )	74,9	305,6	16,7	0,0015
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CPC (Na <sup>+</sup> )	71,3	316,4	7,11	0,0051

### Conclusões

Os dados de EIE do compósito de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CPC na presença de diferentes eletrólitos suporte mostraram que o Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> possui, em virtude de seu raio iônico, uma maior dificuldade de inserção para alcançar as camadas mais internas do filme, enquanto o Li<sup>+</sup> e o Na<sup>+</sup> são capazes de penetrar mais facilmente as camadas mais internas do compósito. Conseqüentemente, os íons lítio e sódio possuem valores menores de resistência quando comparados ao Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, como foi observado na simulação de EIE.

### Agradecimentos

À CAPES.

<sup>1</sup> M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271.

<sup>2</sup> M.D. Levi, Z. Lu, D. Aurbach, *Solid State Ionics*, **2001**, 143, 309.