

Electrodeposition and characterization of V_2O_5 thin films

Reynaldo Ortiz, Gabriel Fraute

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química,
Laboratorio de Electroquímica, Mérida 5101 – Venezuela. Teléfono: 0274-2401393.
Fax: 0274-2401286. reynaldo@ula.ve

Abstract

V_2O_5 thin films were deposited on glassy carbon, by VO^{+2} ions reduction in acid media. Deposited thin films, were characterized by voltammetry, scanning electronic microscopy, energy dispersive x-ray spectrometry (EDAX) and Fourier transformed infrared spectroscopy. The stability and capacity of the film was evaluated for the lithium ion intercalation in propylene carbonate solvent employing $LiClO_4$ as supporting electrolyte.

Keywords: voltammetry, microscopy, intercalation.

Electrodeposición y caracterización de películas delgadas de V_2O_5

Resumen

Se depositaron películas delgadas de V_2O_5 sobre carbono vítreo, mediante reducción de iones VO^{+2} en medio ácido. Estas películas fueron caracterizadas mediante voltametría, microscopía de barrido electrónico, espectrometría de dispersión de rayos X (EDAX) y por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) *in situ*. Se evaluó la estabilidad y capacidad de las películas en la reacción de intercalación y desintercalación de ion litio usando carbonato de propileno como solvente y $LiClO_4$ como electrolito.

Palabras clave: voltametría, microscopía, intercalación.

Introducción

La reducción de los requerimientos tanto en corriente como en potencia de los dispositivos microelectrónicos, ha promovido el desarrollo de electrodos de película delgada para las microbaterías de ion Litio. Las películas delgadas de V_2O_5 recientemente han recibido una gran atención para su empleo en microbaterías recargables, debido a su alta capacidad y densidad de energía. Un gran número de investigaciones se han concentrado en el estudio de las propiedades electroquímicas de pentóxido de vanadio sintetizadas por diversos métodos, químicos y físicos sobre una gran variedad de sustratos tales como vidrio, silicio, titanio, acero, platino y carbono vítreo entre otros [1-4]. El V_2O_5 ha sido ampliamente in-

vestigado para la reacción de intercalación de litio, estudiando sus fenómenos de superficies con diferentes electrolitos [5]. Existen estudios del empleo de estas películas a nivel de nanoestructuras para comparar su desempeño con micro películas delgadas normales [6], también se han reportado la formación de películas de V_2O_5 mezclada con polímeros conductores como la polianilina [7] y el polietilenglicol [8], y películas de V_2O_5 dopadas con metales como plata y cobre [9,10]. En cualquiera de esos casos, el V_2O_5 ha mostrado ser un material prometedor para su uso como cátodo de baterías de ion Li.

En este trabajo se realizó la electrodeposición de V_2O_5 sobre carbono vítreo mediante barridos consecutivos de potencial desde soluciones

ácidas de sulfato de vanadilo; las películas electrodepositadas se caracterizaron por voltametría, microscopía electrónica, EDAX y espectroscopia FTIR *in situ*, para luego realizare estudios de inserción de litio por voltametría cíclica.

Experimental

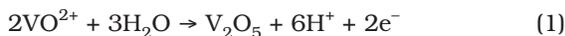
Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de un solo compartimiento y tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un disco de carbono vítreo de 1cm de diámetro, un alambre de platino como contra electrodo y el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl (KCl saturado).

Se prepararon soluciones 0,1 M de sulfato de vanadilo reguladas a pH 1,8 en H₂SO₄, para los experimentos de intercalación de litio se utilizó como solvente carbonato de propileno seco y perclorato de litio como electrolito de soporte. Para las mediadas electroquímicas se utilizó un Potenciostato/Galvanostato PAR, modelo 273A EG & G Princeton Applied Research, los espectros infrarrojos se tomaron en un espectrómetro FTIR Perkin Elmer System 2000 acoplado a un sistema de reflectancia especular, y los estudios de microscopía electrónica con un microscopio de barrido electrónico Hitachi modelo S-2500 acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX, Noran) de la System Six Company.

Resultados y discusión

Electrodeposición

En la Figura 1 se muestra la respuesta voltamétrica registrada durante el proceso de electrodeposición (10 ciclos) de V₂O₅ sobre carbono vítreo a partir de una solución 0,1 M de VOSO₄ en H₂SO₄ 0,1 M ajustada a pH 1,8 con NaOH, el primer ciclo muestra una onda con un máximo de corriente cerca de 1,74 V, la cual se atribuye a la formación de pentóxido de Vanadio de acuerdo a la reacción [4]:



Con el aumento en el número de ciclos, sigue formándose el V₂O₅, sin embargo, se observa como esta onda disminuye en intensidad y se desplaza hacia potenciales menos positivos, lo

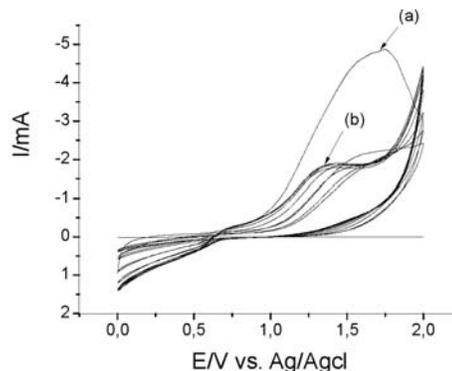


Figura 1. Respuesta voltamétrica obtenida para la electrodeposición de películas delgadas de pentóxido de vanadio sobre un electrodo de carbono vítreo, a partir de una solución 0,1 M de VOSO₄ en H₂SO₄ 0,1 M ajustada a pH 1,8 con NaOH; 10 ciclos a 50 mV.s⁻¹ (a) primer ciclo, (b) décimo ciclo.

cual se puede atribuir a que una vez realizado el primer ciclo, se deposita V₂O₅, cubriendo la superficie del electrodo de trabajo, haciéndola menos conductora que el carbono vítreo desnudo, por otro lado el hecho de que el potencial de pico se desplace a potenciales menores, se atribuye al efecto catalítico que se manifiesta sobre la reacción (1), cuando se sustituye la superficie del carbono vítreo por el V₂O₅ electrodepositado durante el primer ciclo [4].

Se realizaron deposiciones con un mayor número de ciclos, llegando incluso hasta 150, observándose que a partir del décimo ciclo los subsiguientes voltagramas no varían considerablemente por lo cual prácticamente se superponen, lo que indica que a partir de ese barrido la cantidad de V₂O₅ que se deposita es muy pequeña, debido a la baja conductividad de la película cuando alcanza un determinado grosor. Por esta razón, para obtener los depósitos se realizaron solo 10 ciclos.

Caracterización de las películas

Voltametría

Una vez que la película se depositó, se retiró del medio de crecimiento se enjuagó repetidas veces con agua ultrapura y se realizó un experimento de voltametría cíclica en el electrolito de soporte pero en ausencia del precursor sulfato de

vanadilo, para así estudiar su respuesta a potenciales negativos, en la Figura 2 (a) se muestra la respuesta voltamétrica obtenida para un barrido catódico, donde se observa un pico a un potencial de $-0,289$ V, característico para la disolución de una película delgada, el cual luego de barridos consecutivos obviamente no se vuelve a observar. Para corroborar que este pico se debe a la disolución de pentóxido de vanadio, se realizó un experimento similar, pero con pentóxido de vanadio sólido incluido en un electrodo de pasta de carbono formada con el mismo electrolito de soporte. En la Figura 2 (b), se muestra la respuesta voltamétrica del electrodo de pasta de carbono/ V_2O_5 observándose que aproximadamente en $0,3$ V aparece el máximo de corriente para la disolución de V_2O_5 , el cual en este caso coincide con el pico atribuido a la disolución de la película delgada de V_2O_5 depositada sobre carbono vítreo. Obviamente que la forma del voltagrama para la disolución de V_2O_5 en pasta de carbono difiere considerablemente, ya que en este caso durante la disolución del V_2O_5 se logra alcanzar un proceso difusional debido a la gran cantidad de éste disponible en la pasta de carbono.

A partir de la respuesta mostrada en la figura 2 a), midiendo el área bajo la curva voltamétrica durante la disolución, se calculó la carga involucrada $Q = 0,643001$ mC y de allí un valor aproximado del grosor (h) de la película de $0,23$ μm ($h = Q \cdot PM / nFd\pi r^2$).

donde:

PM : peso molecular del $V_2O_5 = 181,9$ g/mol

n : número de electrones = 2

d : densidad del pentóxido de vanadio = $3,4$ g/cm³

r : el radio del electrodo.

Microscopía de barrido electrónico y EDAX

Las películas depositadas fueron analizadas por microscopía de barrido electrónico y EDAX, los resultados se muestran en la Figura 3. En la Figura 3(a) se muestra una micrografía de una película a la cual previamente se le realizó una raya con el filo de una hojilla de metal, para diferenciar la película del sustrato, ya que la película es muy delgada (la parte más clara corresponde al trazo dejado por el filo de la hojilla), la

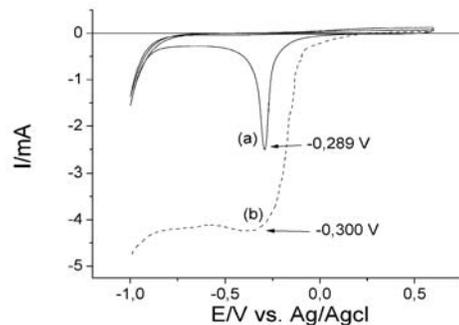
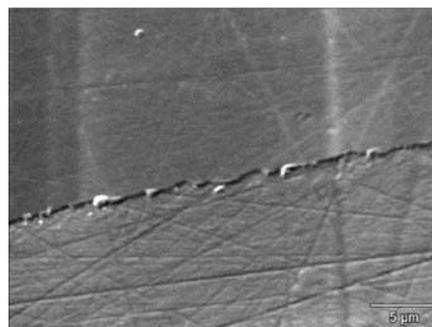


Figura 2. a) Respuesta voltamétrica para la reducción de la película delgada de pentóxido de vanadio en H_2SO_4 0,1M. b) Respuesta voltamétrica para la reducción del electrodo de pasta de carbono mezclado con pentóxido de vanadio en H_2SO_4 0,1M.

a)



b)

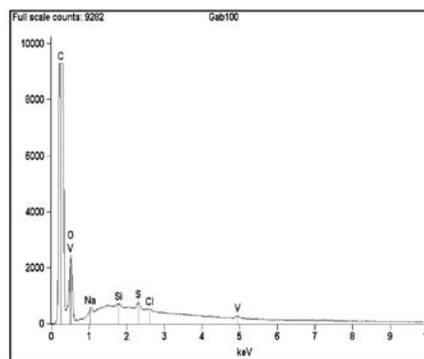


Figura 3. a) Micrografía de la película de pentóxido de vanadio depositada. b) Espectro EDAX de la película de pentóxido de vanadio.

micrografía muestra que las películas son muy uniformes y muy bien adheridas a la superficie del electrodo. En la Figura 3 (b) se muestran los

resaltados de EDAX en el que se observan los picos característicos del vanadio y el oxígeno además de otros que se atribuyen a contaminantes provenientes del tratamiento del electrodo y el medio electrolítico.

Estudio espectroelectroquímico *in situ* por FTIR

A pesar de que los resultados voltamétricos y de EDAX, sugieren la posibilidad cierta de que la película electrodepositada corresponde a V₂O₅, se realizó un experimento de espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier, para confirmar esta aseveración. El experimento se realizó *in situ* mediante un sistema y procedimiento que ya ha sido reportado previamente [11]; en este caso se estudió la disolución de la película de V₂O₅, Figura 2 (a) en una celda espectroelectroquímica, siguiendo la reacción mediante la toma de espectros correspondientes a 50 interferogramas cada 100 mV. Como se puede observar en la Figura 4 a partir de -100mV comienzan aparecer las bandas positivas que se atribuyen a la desaparición de los modos vibracionales de los enlaces: V-O (1190 y 894); V-O-V (1050) [9]. Con este experimento se comprueba la composición de la película depositada.

Intercalación y desintercalación de litio

El experimento de intercalación y desintercalación de litio se realizó por voltametría cíclica, originando como resultado el voltagrama que se muestra en la Figura 5. Tal como se realizó el estudio, las ondas a y b corresponden a la desintercalación y las ondas c y d a la intercalación de Li⁺ de acuerdo a las ecuaciones (2) y (3): [5]



La baja definición de los picos se puede atribuir a una baja capacidad de inserción/desinserción, que presentan las películas sintetizadas, sin descartar la posible presencia de otros óxidos de vanadio que se hayan podido formar durante el proceso de electrodeposición [4], cuya presencia no es posible detectar por las técnicas utilizadas en este trabajo. Sin embargo es posible observar el proceso de intercalación y a partir de

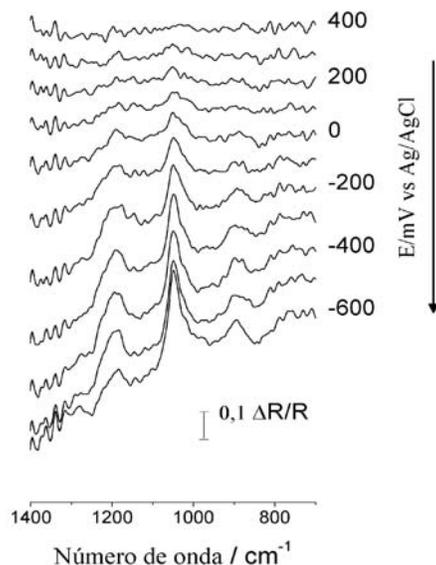


Figura 4. Espectros FTIR *in situ* obtenidos durante la disolución catódica de una película de pentóxido de vanadio en H₂SO₄ 0,1 M.

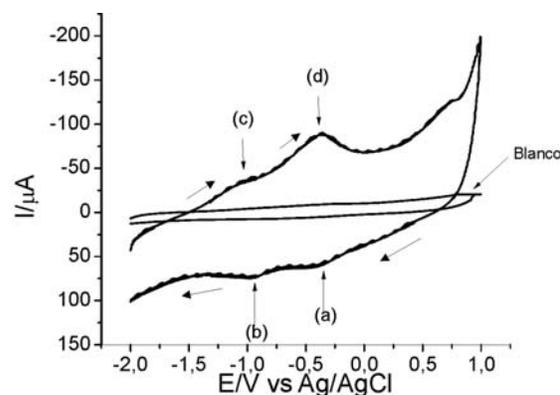
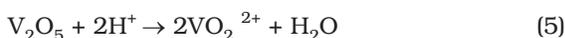
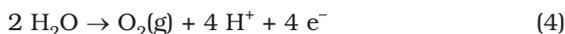


Figura 5. Intercalación y desintercalación de Li⁺ en una película de V₂O₅, a partir de una solución de LiClO₄ 0,5 M en carbonato de propileno, en una ventana de potencial entre -2000 y 1000 mV, ciclo 1 a una velocidad de 5 mV.s⁻¹.

voltagramas consecutivos, se pudo estimar la carga de intercalación y de desintercalación involucrada para 50 ciclos consecutivos. Ambos valores disminuyeron con el aumento del número de ciclos hasta estabilizarse en cerca de un valor que corresponde al 60% de los valores de carga

en el primer ciclo, tal cual como se muestra en la Figura 6.

Esta disminución en la capacidad de inserción se puede atribuir al hecho de que en cada ciclo, se produce una inserción irreversible de iones Li en el material, lo cual inactiva parte del mismo [12, 13, 14, 15]. También durante los ciclos positivos, las trazas de agua presentes en el medio, podrían estar alterando la estructura del V_2O_5 en cada barrido, según las ecuaciones (4) y (5):



Por otro lado en presencia de trazas de H_2O a altos sobrepotenciales, se puede incluso formar Li_2O el cual no se puede intercalar/desintercalar [16].

De acuerdo al grosor estimado de la película y tomando en cuenta la densidad del V_2O_5 , el peso del material es de 0,06 mg aproximadamente, como la carga involucrada en los procesos de inserción/desinserción es del orden de los 20 μC , es decir 333 mC/g de material, las películas tienen una capacidad de carga estimada de 93 $\mu Ah/g$, lo cual es cerca de 100 veces menor que las capacidades reportadas para películas de V_2O_5 sintetizadas por otros métodos [17,18].

Conclusiones

En ese trabajo se logró producir electroquímicamente y caracterizar mediante técnicas electroquímica y espectroelectroquímicas, películas delgadas de pentóxido de vanadio sobre carbono vítreo, activas a la reacción de inserción de iones Li. La capacidad de carga obtenida es aproximadamente 100 veces menor que el promedio reportado para películas sintetizadas por otros métodos físicos y químicos.

El método electroquímico resultó ser muy sencillo en comparación con la mayoría de los métodos físicos reportados, para el crecimiento de películas delgadas de V_2O_5 , sin embargo se requiere optimizar el método para poder obtener películas con mayor capacidad de inserción de ion Li, para que éstas puedan ser utilizadas como cátodo en baterías recargables de ion Li.

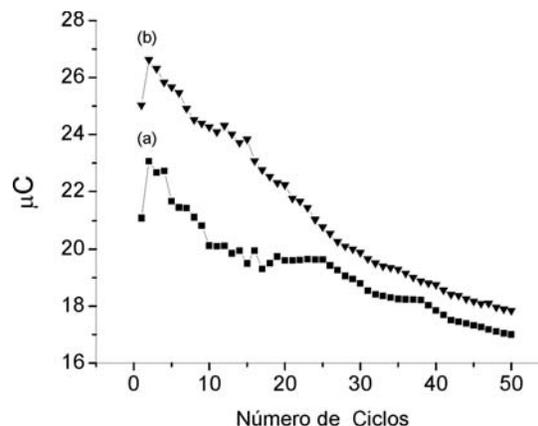


Figura 6. a) Carga involucrada en la inserción de Li^+ , b) Carga involucrada en la desintercalación del Li^+

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CDCHTA de la Universidad de Los Andes y por el Ministerio del Poder Popular para la Ciencia, Tecnología e Innovación.

Referencias bibliográficas

1. C. Navone, S. Tintignac, J.P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot. "Electrochemical behaviour of sputtered c- V_2O_5 and LiCoO₂ thin films for solid state lithium microbatteries". Solid State Ionics, Vol. 192 No.1 (2011) 343-346.
2. Le Van k., Groult H., Mantouxa A., Perrigaud L., Lantelme F., Lindstromb R., Badour-Hadjean R., Zanna S., Lincot D., "Amorphous vanadium oxide films synthesised by ALCVD for lithium rechargeable batteries". Journal of Power Sources Vol. 160, No. 1 (2006) 592-601.
3. Swiatowska-Mrowiecka J., Maurice V., Zanna S., Klein L., Marcus P., "XPS study of Li ion intercalation in V_2O_5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal". Electrochimica Acta. Vol. 52 (2007) 5644-5653.
4. D'Elia L., Rincón L y Ortiz R. "Test of vanadium pentoxide as anode for the electro-oxidation of toluene. A theoretical approach

- of the electrode process". *Electrochimica Acta*. Vol. 50 (2004) 217-224.
5. Cohen Y. y Aurbach D. "Surface films phenomena on vanadium-pentoxide cathodes for Li and Li-ion batteries: in situ AFM imaging". *Electrochemistry Communications*. Vol. 6 (2004) 536-542.
 6. Patrissi C. y Martin C. "Sol-gel-Based Templated Síntesis and Li-Insertion Rate Performance of Nanostructured Vanadium Pentoxide". *Journal of The Electrochemical Society*. Vol. 146 (1999) 3176-3180.
 7. Huguenin F. y Torresi R. "Transporte de carga em compósitos de Polianilina V_2O_5 ". *Química Nova*. Vol. 27 No. 3 (2004) 393-398.
 8. Proisini P., Fujieda T., Passerini S., Shikano M. y Sakai T. "Enhanced performance of lithium polymer batteries using a V_2O_5 -PEG composite cathode". *Electrochemistry Communications*. Vol. 2 (2000) 44-47.
 9. Hwang H., Oh S.H, Kim S., Cho W, Cho B. y Lee D. "Characterization Of Ag-doped vanadium oxide ($AgxV_2O_5$) thin film for cathode of thin film battery". *Electrochimica Acta*. Vol. 50 (2004) 485-489.
 10. Choi J. y Park H. " $CuxFeyV_2O_5$ xerogel cathodes for lithium secondary batteries". *Electrochimica Acta*. Vol. 50 (2004) 405-409.
 11. Márquez K., Ortiz R., Schultze W., Perez M. O., Márquez J. and Staikov G. "In situ FTIR monitoring of Ag and Au electrodeposition on glassy carbon and silicon" *Electrochimica Acta*, Vol. 48 (2003) 711-720.
 12. Levi M.D., Lu Z., Aurbach D., "Mechanisms of Lithium Transport through Transition Metal Oxides and Carbonaceous Materials Solid" *Modern Aspects Of Electrochemistry*, Vol. 36 (2004), 255-301.
 13. Jolanta Światowska-Mrowiecka , Vincent Maurice, Sandrine Zanna, Klein L., Briand E., Vickridge I., Marcus P. "Ageing of V_2O_5 thin films induced by Li intercalation multi-cycling" *J. of Power Sources*, Vol. 170 No 1 (2007) 160-172.
 14. Scarminio J., Talledo A., Andersson A.A., Passerini S., Deckerc F. "Stress and electrochromism induced by Li insertion in crystalline and amorphous V_2O_5 thin film electrodes". *Electrochim Acta* Vol.38, Issue 12, August 1993, Pages 1637-1642.
 15. Coustier F., Passerini S., Smyr W.H. "Dip-coated silver-doped V_2O_5 xerogels as host materials for lithium intercalation" *Solid State Ionics* Vol. 100, No 3-4, (1997) 247-258.
 16. Almeida E.C., Abbate M., Rosolen J.M. "Improvement in the electrochemical performance of $LixV_2O_5$ induced by Tb doping" *J. of Power Sources* Vol. 112 No 1 (2002) 290-293.
 17. García-Alvarado F. "Baterías recargables de litio: fundamentos y materiales Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 35 No. 5 (1996) 327-336.
 18. Hayner C. M., Zhao X., Kung H. H. "Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries" *Chemical and Biomolecular Engineering* Vol. 3 (2012) 445-471.

Recibido el 21 de Noviembre de 2011

En forma revisada el 19 de Noviembre de 2012