

FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS DE V_2O_5 E V_2O_5 DOPADO COM ZIRCÔNIO: UMA ANÁLISE DA ESTABILIDADE CÍCLICA

MONIQUE DA ROCHA LOI¹; CAMILA CHOLANT²; CRISTIANE AZEVEDO²;
CÉSAR ANTONIO OROPESA AVELLANEDA³

¹Universidade Federal de Pelotas – loi.moniquedarocha@gmail.com 1

²Universidade Federal de Pelotas – camila.scholant@gmail.com 2

²Universidade Federal de Pelotas – cristiane.quim@gmail.com 2

³ Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com 3

1. INTRODUÇÃO

Sabendo que em alguns países a matriz energética é a termoeletrica, na qual consiste a conversão da energia provinda da queima de combustíveis fósseis, uma fonte energética não-renovável, em energia elétrica. Assim, o fenômeno natural chamado de aquecimento global é agravado pelo alto consumo de combustíveis fósseis, pois com a queima é produzido o CO_2 , um dos principais gases intensificadores do efeito estufa (QUINTANILHA, 2014).

Conforme alguns dados sobre o gasto de energia elétrica do ano de 2013, foi possível perceber que 48% do consumo total de energia elétrica é utilizada por edificações residenciais, comerciais e públicas. A climatização soma-se 22% e o restante destinado à televisão, máquina de lavar roupas e aluminação por meio de lâmpadas. Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias alternativas que foquem na economia de energia elétrica desses ambientes, seriam de grande impacto em termos financeiros, como também, no que diz respeito a preocupação ambiental atual (BEN, 2014; OLIVEIRA, 2015).

Assim, as janelas inteligentes é uma tecnologia alternativa bastante promissora no sentido da economia energética. Esses dispositivos, apresentam a habilidade de mudar a característica óptica, visualizada como coloração, por meio de um campo elétrico externo, articulando a intensidade de transmissão luminosa, responsável pelo desconforto visual, ou infravermelha, causador do desconforto térmico, sendo possível influenciar na luminosidade e no calor do ambiente.

As janelas inteligentes são compostas por um dispositivo eletrocromico, apresenta cinco camadas sobrepostas, sendo no substrato depositado uma camada de eletrodo condutor transparente, FTO ou ITO, com o objetivo dos íons terem mobilidade através da aplicação de um campo elétrico. Um dos substratos é coberto pelo filme eletrocromico, o eletrodo de trabalho, dando a funcionalidade óptica, e o outro é coberto por uma camada do contra-eletrodo. O filme eletrocromico altera a sua absorção óptica quando íons, geralmente prótons (H^+) ou íons de lítio (Li^+), são inseridos ou extraídos, através do eletrólito, que se encontra numa posição central. O eletrólito é um condutor iônico, podendo ser inorgânico ou orgânico, nas formas de sólido, líquido ou géis e filmes (GRANQVIST, 2012).

Um dos óxidos que tem mais utilizados com características eletrocromicas é o pentóxido de vanádio - V_2O_5 , nos dispositivos eletrocromicos com função de contra-eletrodo, além de ser utilizado também em baterias. Este óxido inorgânico tem a característica peculiar da mudança de coloração para reações eletroquímicas de oxidação e redução – processos anódicos e catódicos. Porém, há relatos que suas propriedades eletrocromicas intrínsecas são limitadas quanto a baixa condutividade, pouca reversibilidade cíclica e falta de estabilidade quando submetido a longos e sucessivos ciclos. (WEI et al., 2015).

Com isso, a dopagem de íons metálicos de transição na matriz, como por exemplo dopagem com o íon de Ti, para favorecimento da reversibilidade dos íons de Li^+ , estabilidade cíclica, tem sido uma das alternativas encontradas em filmes sintetizados pela rota sol-gel (WEI et al., 2015)

O método sol-gel é intensamente estudado pela praticidade, simplicidade do método e pela pouca demanda financeira e instrumental necessária para a produção de materiais. A transição sol-gel é quando um sistema coloidal ou uma solução, com certa viscosidade, sofre reações de polimerização inorgânica modificando-se em gel, de tal modo a compor uma rede estável e tridimensional, obtendo uma natureza elástica (HIRATSUKA, 1995).

O processo *dip coating* tem como vantagem baixo custo, alta homogeneidade, boa reprodutividade de parâmetros. Este consiste pelo recobrimento do substrato, onde este é mergulhado, verticalmente, em uma solução e retirado, com uma velocidade constante e definida (BRINKER, 1990).

Neste trabalho, foi feito um estudo sistemático no qual, dopamos nossa matriz, V_2O_5 , com Zircônio, nas porcentagens de 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em mol, e posteriormente, foram realizadas medidas eletroquímicas: voltametria cíclica e cronocoulometria. Após estes resultados, realizou-se estudo com auxílio da voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura – (2, 5, 10, 15, 20, 30, 50 mV/s) e de estabilidade cíclica, submetendo o sistema a 150 ciclos a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

2. METODOLOGIA

PREPARAÇÃO DOS SÓIS DE V_2O_5 e $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Zr}$

O sol de V_2O_5 0,25 M foi preparado por meio de uma mistura de oxitriisopropóxido de vanádio (V) $[\text{OV}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$, com o solvente isopropanol e ácido acético glacial. A solução foi submetida à radiação de ultrassom por 5 minutos, resultando em uma solução amarela transparente. Para produzir os sóis de $\text{V}_2\text{O}_5\text{:ZrO}_2$ foram adicionados à solução final, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%mol de isopropóxido de zircônio (IV) $[\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]$, obtendo-se como produto final uma solução amarela translúcida.

SÍNTESE DOS FILMES DE V_2O_5 e $\text{V}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ PELO MÉTODO *DIP COATING*

A deposição dos filmes finos foi feita pela técnica *dip coating* sobre um vidro condutor (FTO) nas velocidades de 10, 15 e 20 cm/min. Após a deposição, é necessário tratamento térmico, na temperatura de 350°C por 30 minutos. Dependendo da espessura dos filmes requerida, é elementar a repetição do processo de deposição. As amostras produzidas tem uma, duas e três camadas de deposição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi sintetizado filmes via sol-gel pelo processo de deposição conhecido de *dip coating*. Foram realizados estudos sistemáticos para obter-se uma maior capacidade de armazenamento de carga e melhor comportamento na inserção e retirada dos íons de Lítio. Com isso, de acordo com as medidas eletroquímicas, o filme que apresentou os melhores resultados em termos de densidade de carga alcançada, foi o filme com velocidade de deposição de 15 cm/min, com três

camadas de deposição e com 5% de dopagem de Zircônio, como pode ser observado na Figura 1c. Comprovando este resultado, nas Figuras 1a e 1b, tem-se as densidades de carga atingida com filmes nas diferentes velocidades depositadas (10, 15 e 20 cm/min), com uma e duas camadas depositadas, respectivamente, com porcentagens de 0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10% de dopagem com Zircônio.

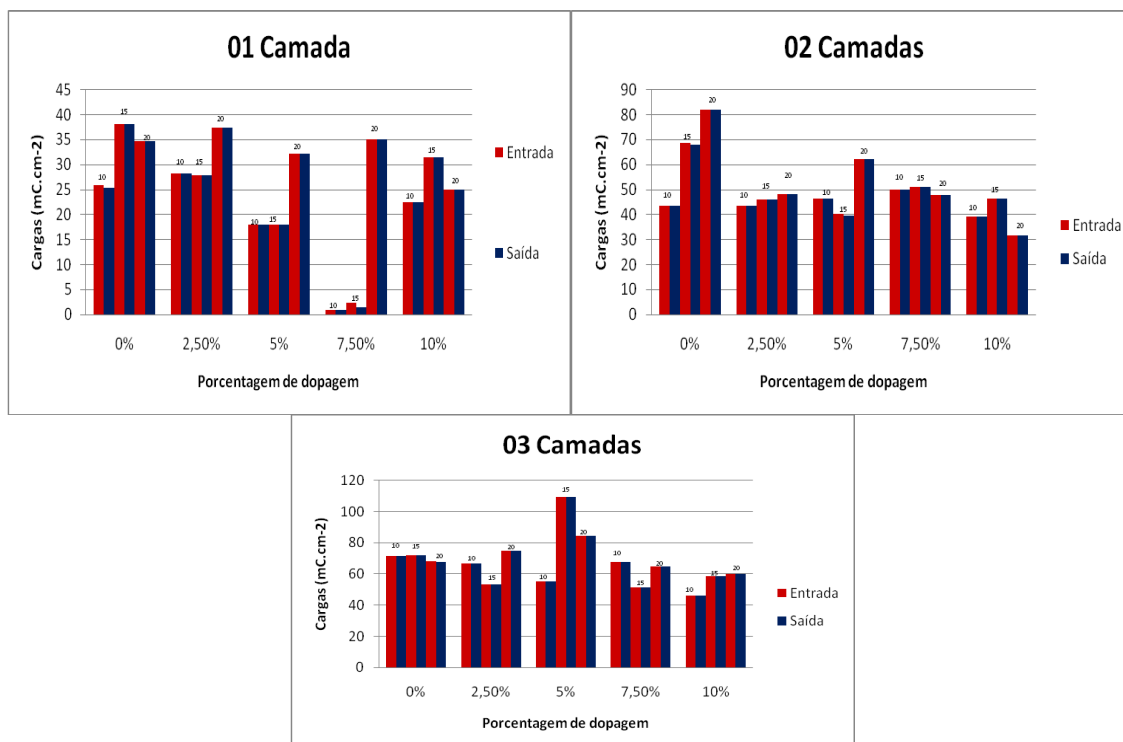


Figura 1: Gráficos de barras com a correspondência de inserção e retirada de carga (a) filmes com uma camada (b) filmes com duas camadas e (c) com três camadas de deposição.

A partir desses resultados, foi feita medidas com o melhor resultado obtido na etapa anterior, de estabilidade cíclica, submetendo o sistema a 150 ciclos a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

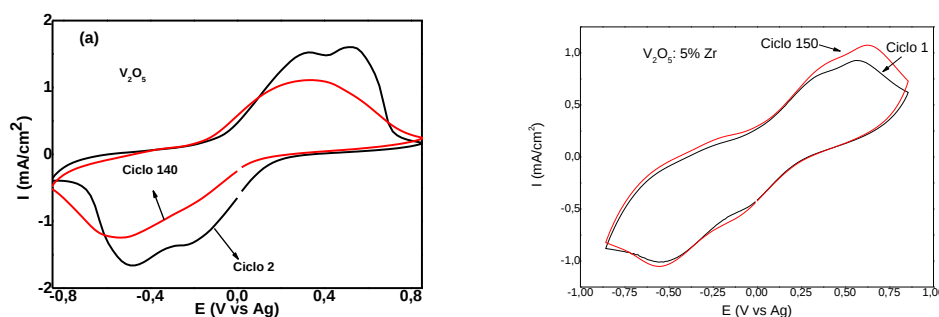


Figura 2: Voltamogramas comparativo de a) V_2O_5 no ciclo 2 e ciclo 140 e b) V_2O_5 dopado com 5% de Zr no ciclo 2 e ciclo 150.

Conforme observado na Figura 2a, quando temos V_2O_5 , há uma perda significativa de densidade de corrente entre o ciclo 2 e ciclo 140, assim instabilidade cíclica é comprovada. Com a adição de 5% em mol de Zircônio,

Figura 2b, percebe-se que além de manter a estabilidade cíclica quando submetido a longa ciclagem, há um aumento de densidade de corrente, comparando do ciclo 1 com o ciclo 150. Além de ser constatada a aproximação dos picos anódicos dos picos catódicos, o que indica aumento de reversibilidade dos processos eletroquímicos.

4. CONCLUSÕES

Com isso, foi observado que a adição de 5% em mol de Zircônio a matriz do V_2O_5 beneficia na estabilidade cíclica e reversibilidade das reações eletroquímicas. Assim, comprovando ser promissor síntese de filmes finos de V_2O_5 dopado com Zircônio pela rota sol-gel pelo método de deposição *dip coating*, além de ser possível provar que a adição do Zircônio em matrizes de V_2O_5 para a otimização de propriedades é interessante para contra-eletrodos de dispositivos eletrocromicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEN. **Balanço Energético Nacional**, 2014. Disponível em: <ben.epe.gov.br>. Acesso em: 15 de Outubro de 2015.
- BRINKER, C. F.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel science: The physics and chemistry of sol-gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
- GRANQVIST, C. G. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 99, p. 1-13, 2012.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, v. 18, n. 2, p. 171-80, 1995.
- OLIVEIRA, R. S.; SEMAAN, F. S.; PONZIO, E. A. Janelas eletrocromicas: uma nova era em eficiência energética. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p.336-356, 2015.
- QUINTANILHA, R. C. Eletrocromismo: Fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 677-688, 2014.
- WEI, Y.; ZHOU, J.; ZHENG, J.; XU, C. Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V_2O_5 film. **Electrochimica Acta**, v. 166, p. 277-284, 2015.