

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS SOL-GEL DE MoO₃

**LEMOS, Rafaela M.J.¹; ANDRADE, Juliana², CARREÑO, Neftali L. V.¹,
PAWLICKA, Agnieszka² AVELLANEDA, César O.¹**

¹CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil;

²IQSC, Universidade de São Paulo, C.P. 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil
rafaela.mj@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Os recentes problemas energéticos relacionados à falta de chuva e com isso diminuição das reservas hídricas, as quais são principal fonte de energia elétrica no Brasil, levam não somente a procura de novas fontes de energia, mas também a otimização de seu consumo. Um dos problemas relacionado ao gasto excessivo de energia é referente às edificações, o consumo e desperdício de energia decorrente do aquecimento e resfriamento dessas estruturas. Os projetos arquitetônicos modernos e atuais apresentam, cada vez mais, fachadas de vidro, onde ocorre o maior fluxo de luz e energia térmica, assim essas superfícies além de iluminarem o ambiente passam a fazer parte dos cálculos de desperdício de energia [MELO, O.; AEGERTER, M.A.; GRANQVIST, C.G.]. Para solucionar este problema tenta-se usar vidros coloridos ou refletivos que diminuem a passagem de certos comprimentos de onda na faixa da luz ultravioleta – infravermelho próximo [LIN, S.Y.; WANG, C.M.; KAO, K.S.; CHEN, Y.C.; LIU, C.C]. No entanto, com estes vidros tem-se dificuldade em encontrar o equilíbrio entre a quantidade de luz e calor transmitida e refletida, além de não serem, geralmente, bem especificados pelos fabricantes, e assim, inadequadamente utilizados pelos engenheiros. Uma questão muito importante que deve ser levada em consideração são as condições atmosféricas, que variam de frio para calor e de sol excessivo para tempo nebuloso, na maioria dos países, o que pode ocasionar desconforto para os usuários, dependendo da eficiência do vidro utilizado e ainda, maior consumo de energia para iluminação artificial. Desta maneira, procura-se desenvolver “sistemas inteligentes” que se adaptam as condições climáticas, diminuindo o gasto energético. Assim, várias pesquisas vêm sendo direcionadas para o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos, como por exemplo, as janelas eletrocromicas, que permitem regular a reflexão ou transmissão da luz quando uma pequena voltagem é aplicada nos seus condutores eletrônicos, possibilitando o controle da luminosidade e do calor em ambientes fechados, diminuindo o consumo de energia gasta por lâmpadas e aparelhos condicionadores de ar. Recentemente têm-se pesquisados dispositivos eletrocromicos baseados nos óxidos de metais de transição tais como WO₃, TiO₂, MoO₃, Nb₂O₅, entre outros [MELO, L. O.]. Estas janelas, como mostra a Fig. 1, são estruturas constituídas de várias camadas/filmes finos (ITO – condutor eletrônico transparente, filme eletrocromico, eletrólito iônico sólido ou líquido e contra eletrodo ou reservatório de íons) depositados uns sobre os outros e fixados entre dois vidros. A ocorrência da mudança de coloração está associada à inserção simultânea de íons pequenos (H⁺, Li⁺) e elétrons em sua camada, fazendo com que haja mudanças nas propriedades ópticas do material tais como transmissão, absorção e reflexão. Dependendo do potencial aplicado e do filme utilizado a coloração pode ser mais ou menos intensa o que também é muito importante para o bem estar dos possíveis

usuários. Outra vantagem desses dispositivos é que uma vez aplicada a voltagem esta pode ser desligada e a cor permanece, devido ao efeito de memória. Muitas técnicas possibilitam a preparação de filmes finos, como por exemplo, deposição química de vapor, sputtering, sol-gel e spray pirolise entre outros. De todas estas spray pirolise e sol-gel são as mais economicamente atrativas. Entretanto, o processo sol-gel tem se tornado um método promissor na preparação de filmes por permitir filmes com alta homogeneidade, baixo custo e melhor controle de cada uma das etapas do processo em baixas temperaturas [BRINKER, C.J.; SHERER; G.W.,].

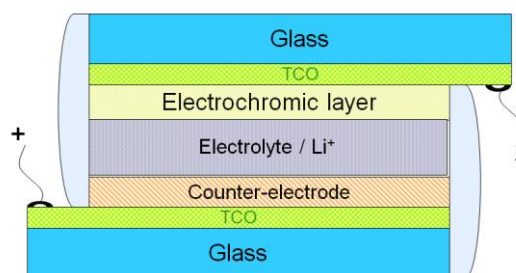


Figura 1 - Esquema de um dispositivo eletrocromático.

Os filmes finos de MoO_3 , por outro lado, tem sido alvo de estudo, em relação as reações de inserção, por apresentarem boas características, como a existência de fases ortorrômicas ($\alpha\text{-MoO}_3$), que é mais estável termodinamicamente à temperatura ambiente, com estrutura lamelar bidimensional; alta atividade eletroquímica e estabilidade eletroquímica [LIN, S.Y.; WANG, C.M.; KAO, K.S.; CHEN, Y.C.; LIU, C.C]. Além destas características, os filmes de MoO_3 apresentam propriedades eletrocromáticas superiores ou similares as de TiO_2 , Nb_2O_5 e WO_3 . A resposta eletrocromática do trióxido de molibdênio apresenta absorção da luz mais intensa e uniforme no estado colorido e, ainda, possui uma excelente memória eletrocromática. Apresenta aparentemente uma maior eficiência de coloração devido o bronze de molibdênio ser similar a sensibilidade do olho humano [GRANQVIST, C.G]. O molibdênio apresenta vantagem sobre elementos como Ni, Ir, Rh e W, pela razão econômica, pois estes apresentam custo mais elevado. E ainda, o elemento em questão é menos prejudicial ao meio ambiente quando comparado com Co e V.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Preparação do sol de MoO_3

O sol de MoO_3 foi preparado utilizando isopropóxido de molibdênio ($\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{MoO}_5$) como precursor, isopropanol como solvente e ácido acético glacial como catalisador. Estes três componentes foram submetidos a agitação magnética durante 30 min.

Preparação do filme de MoO_3

Os filmes foram depositados à temperatura ambiente sobre vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica de ITO (Delta Technology). As lâminas de ITO, antes de serem usadas, foram cuidadosamente limpas com detergente, enxaguadas com água bidestilada e etanol e finalmente secas à temperatura de

50°C. Depois de secas, a solução é depositada sob as lâminas pela técnica de spin-coating com rotação de 3000 rpm durante 20 s. Filmes obtidos foram hidrolisados no ar durante poucos minutos e calcinados à uma temperatura de 350°C durante 30min em atmosfera de ar.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de voltametria cíclica para o filme de MoO₃ com 6 camadas foi realizada a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, para os potenciais de -1,5 (catódico) e +1,5 (anódico). A Fig. 2 mostra a voltametria cíclica do filme de MoO₃. Observa-se uma mudança visível no potencial versus a corrente, esta mudança esta associada a inserção de íons de Li⁺ na região catódica de E=-0,85V até -1,5V, depois este potencial inicia o processo de extração dos ions de Li⁺ tendo uma máxima onda anódica localizada a E= -0.12V.

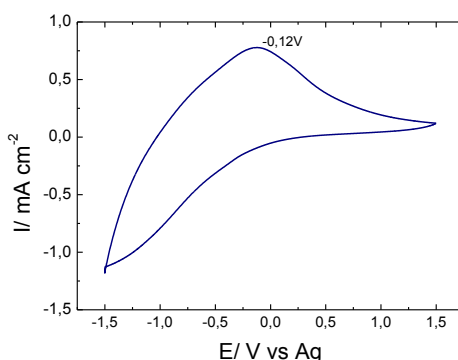


Figura 2 - Voltametria cíclica do filme de MoO₃ a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

A cronoamperometria é técnica de medida eletroquímica usada em análise eletroquímica ou para a determinação da cinética e mecanismo de reações eletródicas. Uma forte modificação de potencial é imposta ao eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica e a corrente que flui é medida como função do tempo

As medidas de cronoamperometria foram realizadas para potencias de -1,5V e +1,5V durante 30s. A Fig. 3 apresenta as densidades de carga em função do número de camadas, sendo que para nove camadas o valor de 26mC/cm².

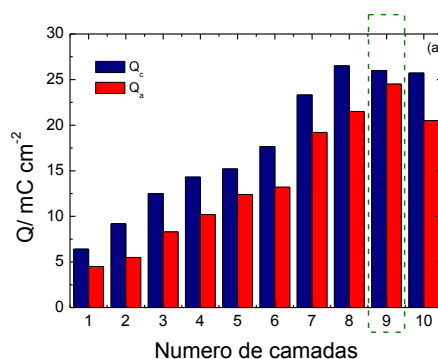


Figura 3 - Densidade de carga do filme de MoO₃ em função do número de camadas.

As mudanças das propriedades óticas-eletroquímicas do filme de MoO₃, foram realizadas *in situ* de 350nm até 800nm (Fig. 4), os resultados mostram que os filmes apresentam diferentes espectros de modulação, apresentou uma transmissão de 37,1% (estado colorido) e 79,1 % (estado descolorido).

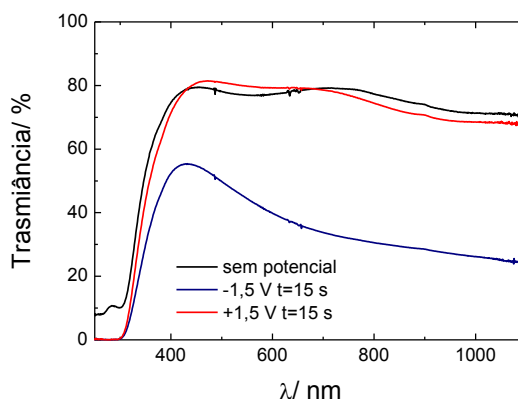


Figura 4 - Transmitância do filme de MoO₃ para o estado coloridos (-1,5V) e descolorido (+1,5V).

Um dos parâmetros da avaliação de um material electrocrômico é a chamada eficiência de coloração ou eficiência electrocrômica (EC). A EC é definida pela razão entre a variação da densidade ótica e a variação da densidade de carga através da equação: $EC = \Delta OD / \Delta Q$, onde ΔQ é a densidade de carga inserida correspondente a variação da densidade ótica, ou variação da absorvância ΔDO definida por:

$$\Delta DO = -\log\left(\frac{T_c}{T_d}\right), \text{ onde}$$

T_d = transmitância no estado descolorido

T_c = transmitância no estado colorido

Os valores para EC e ΔDO foram 12,7 e 0,33, respectivamente.

4 CONCLUSÃO

Filmes finos preparados pelo processo Sol-Gel e pela técnica de spin-coating apresentam propriedades electrocrômicas. Das medidas óticas-eletoquímicas obteve-se uma densidade de carga inserida de 26 mC/cm² e uma variação na transmitância de ~42 % para um comprimento de onda $\lambda = 633$ nm. O filme de MoO₃ apresenta-se muito promissor para aplicação em dispositivos electrocrômicos.

AGRADECIMENTOS: FAPERGS, CAPES e CNPq.

5 REFERÊNCIAS

- [1] MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**. 2001. Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [2] AEGERTER, M.A. **Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices, in Structure and Bonding**, Springer, Berlim Heidelberg, 1996.
- [3] GRANQVIST, C.G.. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [4] BRINKER, C.J.; SHERER; G.W., **Sol-Gel Science**, Academic Press, San Diego, 1990.
- [5] LIN, S.Y.; WANG, C.M.; KAO, K.S.; CHEN, Y.C.; LIU, C.C.. Electrochromic properties of MoO₃ thin films derived by a sol-gel process. **J Sol-Gel Sci Technol**, 53, 51. 2010.
- [6] GRANQVIST, C.G.. **Solid State Ionics**, 53-56, 479. 1992