

## **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE VANÁDIO DOPADO COM ZIRCONIO**

**LOI, Monique R<sup>1</sup>, CARREÑO, Neftali L.V.<sup>1</sup>, AVELLANEDA, César O.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>CDTec, Universidade Federal de Pelotas, CEP 96010-00, Pelotas, RS, Brasil;  
nikloi@hotmail.com

### **1 INTRODUÇÃO**

Os recentes problemas energéticos relacionados a questões climáticas e com isso a diminuição das reservas hídricas, as quais são as principais fontes de energia elétrica no Brasil, levam não somente a procura de novas fontes de energia elétrica, mas também a otimização de seu consumo. A energia elétrica em escala industrial é produzida em usinas hidrelétricas (água), termoelétricas (gás, carvão, petróleo etc.), nucleares e fontes alternativas como energia eólica e energia solar (AEGERTER, 1996; GRANQVIST, 1995).

O interesse por pesquisas relacionadas ao aproveitamento da energia solar tem se intensificado nos últimos anos. Hoje é notório o desenvolvimento de tecnologias para a utilização desta energia, considerando-se a eficiência e, seus processos de aproveitamento. Esta renovada preocupação tem despertado grande interesse, por mercados especializados tais como automobilístico, aeroespacial, militar, de diversão, arquitetura entre outros, os quais parecem promissores em curto prazo, podendo haver grande movimento financeiro (AEGERTER, 1996; GRANQVIST, 1995).

Uma grande classe de materiais opticamente ativos com absorção, transmissão ou reflexão controláveis, tem despertado enorme interesse em termo de aplicações. Estes materiais são chamados de materiais cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de mudança de coloração (absorção e/ou reflexão espectral) reversível, em resposta a um potencial externo aplicado (AEGERTER, 1996).

Uma janela eletrocromica ou dispositivo eletrocromico (que muda de cor devido a aplicação de potencial ou corrente) é essencialmente uma célula eletroquímica onde o eletrodo de trabalho (eletrocromico) está separado do contra-eletrodo por um eletrólito (sólido ou líquido) e a mudança de cor ocorre devido ao carregamento e descarregamento da célula eletroquímica por meio de um potencial aplicado ou corrente elétrica (Figura 1). Durante a aplicação deste potencial ocorre a dupla inserção de íons e elétrons que mudam o estado de oxidação do eletrodo de trabalho e conseqüentemente sua coloração. A aplicação do potencial contrário provoca à extração dos íons e elétrons inseridos no eletrodo de trabalho e conseqüentemente a descoloração da janela (GRANQVIST, 1995).

Os filmes de contra-eletrodo devem proporcionar o equilíbrio das cargas que se intercalam durante o processo de coloração/descoloração num dispositivo eletrocromico. Sua capacidade de armazenamento de íons de lítio, seu coeficiente de difusão e estabilidade eletroquímica devem ser comparáveis àquela do filme eletrocromico primário para compensar as reações de inserção/extração de íons de lítio que ocorrem na camada eletrocromica (GRANQVIST, 1995).

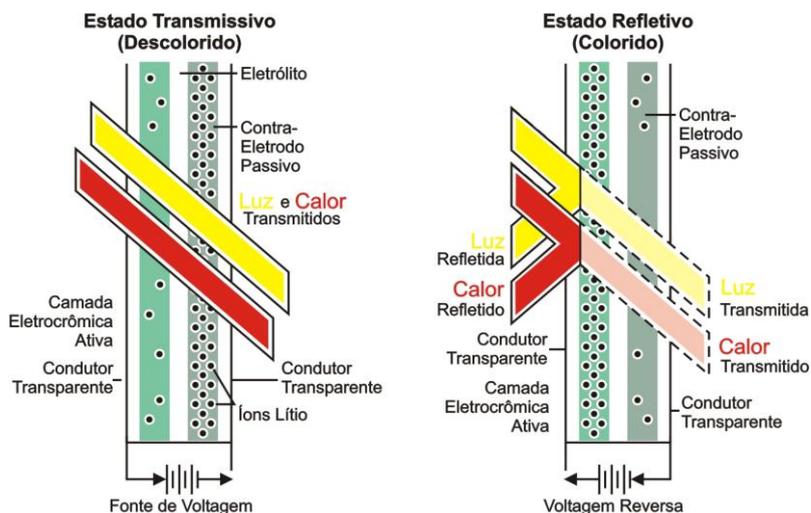


Figura 1. Esquema de um Dispositivo electrocrômico

É muito importante na preparação destes filmes, que sejam apresentadas propriedades óticas desejáveis para ser utilizada em um dispositivo electrocrômico (DEC). O processo sol-gel e a técnica *dip-coating* oferecem muitas vantagens sobre as técnicas tradicionais na preparação de filmes finos electrocrômicos e armazenadores de íons (BRINKER, 2001). Através deste processo, podem-se conseguir filmes com excelente homogeneidade uma vez que os materiais de partida são misturados a nível molecular. Os filmes de contra-eletrodo devem proporcionar o equilíbrio das cargas que se intercalam durante o processo de coloração/descoloração num dispositivo electrocrômico. Sua capacidade de armazenamento de íons de lítio, seu coeficiente de difusão e estabilidade electroquímica devem ser comparáveis a aquela do filme electrocrômico para assim compensar as reações de inserção/extração de íons de lítio que ocorrem na camada electrocrômica.

### **O pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) como contra-eletrodo.**

Filmes finos de pentóxido de vanádio têm sido estudados como contra-eletrodo (MASETTI, 2001; PICARDI, 1999) e foram depositados por diversas técnicas tais como *sputtering*, *ion beam evaporation* e pelo processo sol-gel. Devido a alta capacidade de armazenamento ( $30-40 \text{ mC/cm}^2$ ) assim como as peculiares propriedades óticas o filme de  $V_2O_5$  é um dos materiais mais estudados para dispositivos electrocrômicos. A maior vantagem dos filmes de  $V_2O_5$  em relação ao  $WO_3$ , por exemplo, deve-se ao fato de apresentarem electrocromismo nos estados reduzidos e oxidados.

Os filmes de  $V_2O_5$  apresentam uma cor amarela escura no visível e uma absorção no UV durante o processo de extração (estado oxidado). Durante a inserção de lítio (estado reduzido) os mesmos filmes apresentam uma coloração azul no visível e absorção no infravermelho próximo. Esta coloração é devido à banda de absorção entre  $0.6$  e  $1.6 \mu\text{m}$ , a qual limita a transmitância no espectro visível (MASETTI, 2001).

Com o intuito de minimizar a absorção no infravermelho próximo no estado reduzido estão sendo feitas as dopagens dos filmes de  $V_2O_5$  com Nb, Cr e Ti (MASETTI, 2001). O estudo se baseia na hipótese de que a adição de cério ao óxido de vanádio possa diminuir a cor residual no estado descolorido (PICARDI, 1999).

A reação electrocrômica de um dispositivo tendo como base os filmes de  $WO_3$  e  $V_2O_5$  pode ser escrita da seguinte maneira:



## 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

### **Preparação dos sóis de $V_2O_5$ e $V_2O_5:ZrO_2$ pela técnica de ultrassom**

O sol de  $V_2O_5$  0,3 M foi preparado misturando oxi-tripropóxido de vanádio (V) [ $OV(OC_3H_7)_3$ ], isopropanol como solvente e ácido acético glacial. A solução foi submetida à radiação de ultrassom durante 10 min, resultando numa solução amarela transparente.

Para produzir sóis de  $V_2O_5:Zr$ , à solução final foram adicionados 3 % e 5 % mol de propóxido de zircônio (IV) [ $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ] (HELLMEISTER, 2009).

Os sóis de  $V_2O_5:Zr$  foram preparados misturando oxi-tripropóxido de vanádio (V) [ $OV(OC_3H_7)_3$ ], n-propanol e etanol como solventes (na proporção 8:1), ácido acético glacial, e propóxido de zircônio (IV) [ $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ]. A solução foi submetida à radiação de ultrassom durante 15 min, resultando numa solução amarelo-esverdeada translúcida (HELLMEISTER, 2009).

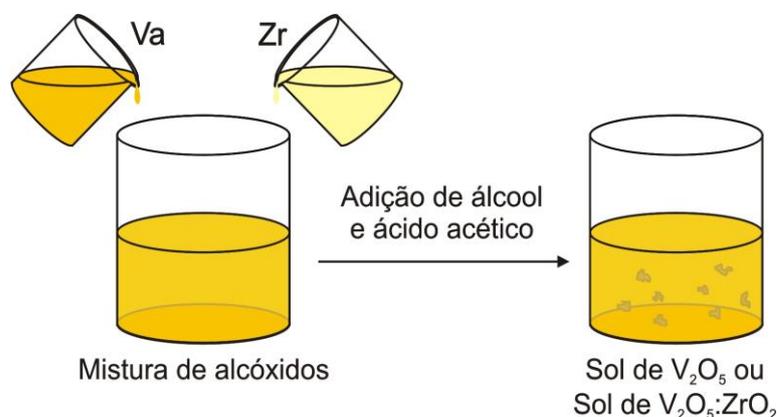


Figura 2. Preparação dos sóis de  $V_2O_5$  e  $V_2O_5:ZrO_2$ .

### **Preparação dos filmes de $V_2O_5$ e $V_2O_5:ZrO_2$**

Os filmes serão depositados pela técnica de *dip-coating* sobre um vidro condutor (ITO) nas velocidades de 10, 15 e 20 cm/min. Os filmes obtidos serão tratados termicamente a 300 °C durante 1 hora. Espera-se uma espessura do filme de uma camada aproximadamente 110 nm. Para obter filmes com espessuras maiores o processo de deposição será repetido várias vezes (HELLMEISTER, 2009).

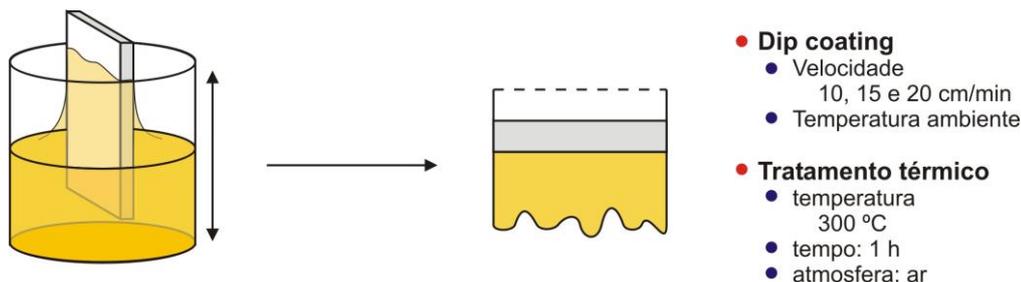


Figura 3. Preparação dos sóis de  $V_2O_5$  e  $V_2O_5:ZrO_2$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O interesse é desenvolver filmes como são apresentadas na Figura 4 (HELLMEISTER, 2009), onde se espera que depois dos processos de intercalação de íons lítio o filme apresente propriedades electrocromicas como é mostrada na Figura 4. Serão realizados estudos sistemáticos para obter uma maior capacidade de armazenamento, as medidas electroquímicas como voltametria e cronoamperometria estão em andamento.

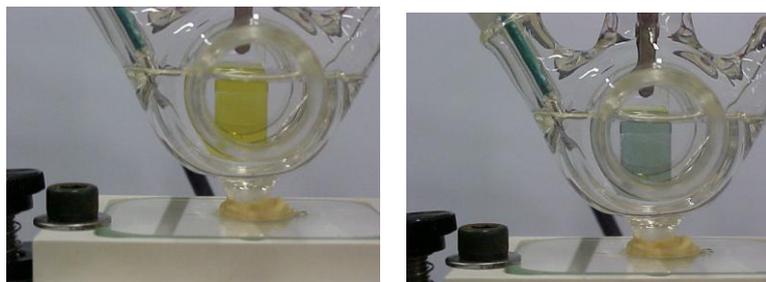


Figura 4. Filme de  $V_2O_5$  nos estados descolorido e colorido.

### 4 CONCLUSÃO

Foi possível a preparação de filmes finos preparados pelo processo Sol-Gel. Estudos da influência da espessura e do tratamento térmico estão em andamento realizados e espera-se que este filme se apresente muito promissor para aplicação em dispositivos electrocromicos.

**AGRADECIMENTOS:** CNPq, CAPES E FINEP.

### 5 REFERÊNCIAS

- [1] M.A. Aegerter. Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices, in Structure and Bonding, Springer, Berlim Heidelberg, 1996
- [2] C.G. Granqvist. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [3] C.J. Brinker, G.W. Sherer, Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego, 1990.
- [4] E.Masetti, F. Varsano, F. Decker, A. Krasilnikova, Electrochimica Acta,46, p. 2085, 2001.
- [5] G. Picardi, F. Varsano, F. Decker, U. Opara-Krasovec, A. Surca, B. Orel, Electrochimica Acta, V.44, p.3157, 1999.
- [6] P. Hellmesiter, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, Em: 6th International Conference Advanced Batteries and accumulators, BRNO, 2005,