

ESTABILIDADE CÍCLICA E COMPORTAMENTO DIFUSIONAL: A INFLUÊNCIA DO ÁCIDO OXÁLICO PARA FILMES FINOS DE WO₃

GIOVANI LUCAS COIMBRA¹; CRISTIAN ROGÉRIO GUIDOTTI AGUIAR²; BRUNO GOMES DA SILVA³; LUANA USZACKI KRÜGER⁴; CÉSAR ANTONIO OROPESA AVELLANEDA⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – giovanilcoimbra@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – cristian_guidotti@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – brunoifsul@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – luanauszacki@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

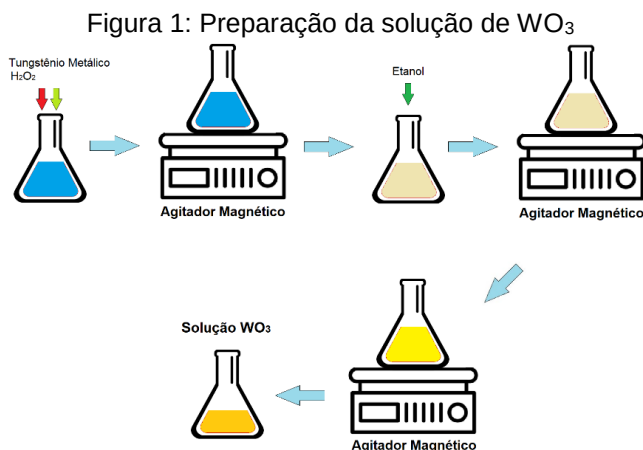
Para a economia de energia mundial e soluções sustentáveis, cada vez mais são pesquisadas novas tecnologias que auxiliam para esse resultado. Há muito interesse na descoberta de novos constituintes para a confecção e montagem de dispositivos eletrocromicos. A classe de materiais também conhecida como cromogênicos, é reconhecida por sua capacidade em proporcionar uma diminuição no consumo de energia, através da utilização de óxidos que possuem facilidade de inversão no processo de oxirredução (SILVA; BRANDÃO, 2022). Um exemplo de dispositivo eletrocromico são as janelas inteligentes. Elas podem modificar suas propriedades ópticas através de uma mudança em seu campo elétrico, e elas podem reverter à seu estado original através da inversão desse campo. Na década de 1960, iniciou-se os estudos com materiais eletrocromicos, quando DEB depositou filmes finos de WO₃ sobre o material quartzo e, após a colocação de uma corrente elétrica, notou a formação de centros de cor (DEB, 1969). O desempenho eletrocromico elevado e de baixo custo, comparado a filmes de outros óxidos, tornou o WO₃ um dos materiais mais estudado para aplicação eletrocromica. Além do mais, ele apresenta excelente modulação óptica, rápida mudança entre os estados colorido/descolorido, durabilidade, efeito de memória, fácil aplicação sobre grandes superfícies e natureza não tóxica (BAI *et al.*; SUN *et al.*, 2023).

A solução produzida pelo método sol-gel combinada com técnicas de deposição, permite obter filmes com ótimas propriedades e resultados para o estudo do eletrocromismo (SANFELICE; PALVINATTO; CORRÊA, 2022).

O WO₃, quando aplicado sob a forma de um filme fino, é transparente no estado oxidado e azul escuro no estado reduzido. É importante destacar que os parâmetros envolvidos no processo de deposição do filme, influenciam diretamente na microestrutura, podendo assim ser caracterizados filmes amorfos e policristalinos (SOLIMAN *et al.*, 2021). Foram analisados filmes finos de WO₃ puro e dopado com ácido oxálico, feitos pela técnica de deposição *spin-coating*.

2. METODOLOGIA

Para a produção da solução de WO₃, foi adotado o método sol-gel baseado no trabalho de Haritha *et al.* (2023), onde foram adicionados em um balão volumétrico, tungstênio metálico como precursor e peróxido de hidrogênio (30%) (H₂O₂) (Synth). Essa solução foi colocada em um agitador magnético. Após, foi acrescido etanol (álcool etílico C₂H₆O) na solução, obtendo assim a solução de WO₃, como mostra a Figura 1. Depois de pronta a solução de WO₃, de acordo com Deepa *et al.* (2005), foi feito o processo de dopagem com o ácido oxálico.



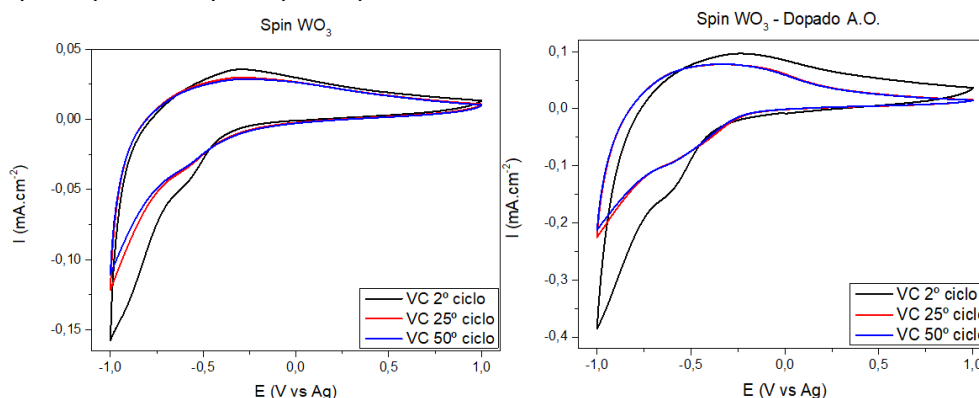
Para essa análise, foi utilizado um potenciostato/galvanostato (marca: Autolab PGSTAT 302N), conectado à uma célula eletrolítica convencional de três eletrodos, composta por um contra eletrodo de platina com dimensões de 1 cm², um eletrodo de referência (fio de prata) e um eletrodo de trabalho (os filmes estudados). O eletrólito utilizado foi uma solução de LiClO₄. Os potenciais aplicados variaram entre -1,0V (catódico) até +1,0V (anódico), com uma velocidade de varredura variável para a análise do comportamento difusional e com medidas de longa duração para observação da estabilidade do filme.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre os vários fatores que definem a qualidade das propriedades eletrocrômicas de um material e determinam sua adequação para aplicações eletrocrômicas, a estabilidade cíclica é um dos mais importantes. Para essa avaliação, o material é submetido a ciclos extensivos de carga e descarga, verificando sua capacidade de manter o mesmo nível de armazenamento e extração de íons após longos períodos (YUAN *et al.*, 2018).

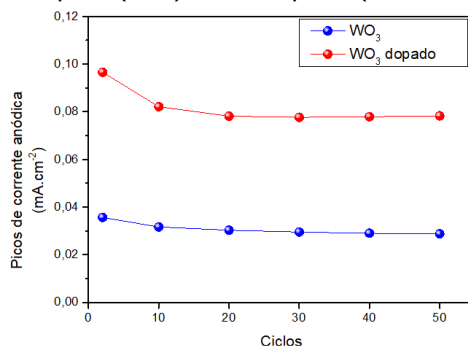
Os filmes foram submetidos a 50 ciclos, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s. A Figura 2 mostra os voltamogramas para o 2º, 25º e 50º ciclos de cada filme. Durante os ciclos, observa-se em todos os filmes uma redução na intensidade das correntes catódica e anódica, bem como, um deslocamento do pico anódico para potenciais mais negativos. A partir do 25º ciclo, tem-se uma estabilidade até o 50º ciclo, indicando que os filmes estudados são estáveis. O filme dopado teve maiores correntes e maiores áreas dos voltamogramas do que o não dopado, mostrando maior capacidade de densidade carga.

Figura 2: Voltamogramas do 2º, 25º e 50º ciclos – Filmes finos feitos pela técnica *spin-coating*: WO₃ puro (esquerda), WO₃ dopado (direita)



A Figura 3 apresenta o comportamento dos picos de densidade de corrente anódica (I_{pa}) dos filmes em questão ao longo dos ciclos. As medidas foram analisadas a cada 10 ciclos.

Figura 3: Picos de corrente anódica dos ciclos - Filmes finos feitos pela técnica *spin-coating*: WO_3 puro (azul), WO_3 dopado (vermelho)



Para o estudo do comportamento difusional dos filmes, realizou-se medidas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura cíclica (5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100mV/s). Conforme a velocidade aumenta, as curvas e os picos mostram uma melhor definição. Conforme o esperado, os voltamogramas dos filmes apresentaram o mesmo comportamento característico em todas as velocidades, com aumento da área à medida em que a velocidade de varredura aumenta, como exibido na Figura 4.

Visando entender o comportamento de inserção/extração de íons na matriz do filme, foi realizada a análise da intensidade de corrente nestes picos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura cíclica. A partir desses dados, plotou-se o gráfico para o pico de densidade de corrente anódica (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura cíclica ($v^{1/2}$), conforme mostrado na Figura 5.

Figura 4: Voltamogramas para diferentes velocidades de varredura cíclica - Filmes finos: WO_3 puro (esquerda), WO_3 dopado (direita)

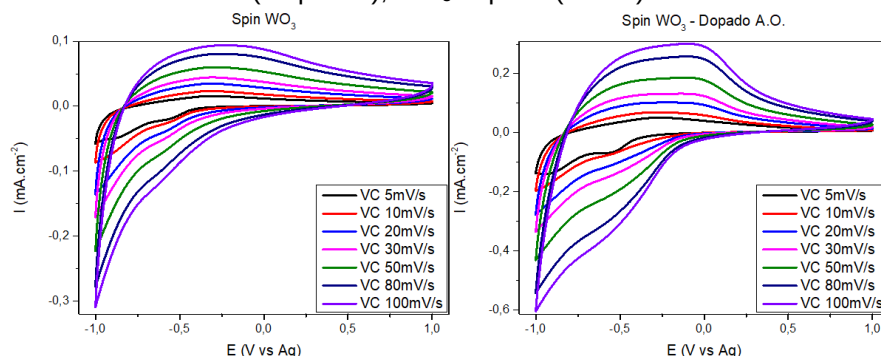
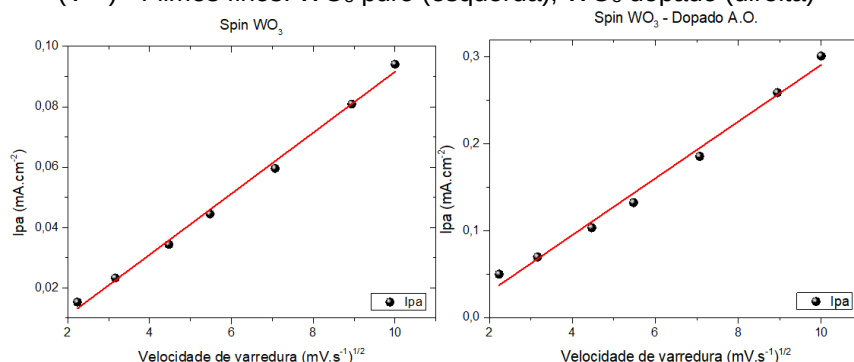


Figura 5: Picos de correntes anódicas em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($V^{1/2}$) - Filmes finos: WO_3 puro (esquerda), WO_3 dopado (direita)



Uma vez que o comportamento dos picos se apresentam de forma linear, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, é possível concluir que o processo de transporte de massa ocorre de forma difusional em ambos os filmes (AZEVEDO *et al.*, 2017). O filme dopado apresentou valores de I_{pa} maiores do que o filme puro.

4. CONCLUSÕES

Concluiu-se que o filme feito com a solução dopada com ácido oxálico, mostrou maiores áreas dos voltamogramas, bem como melhor densidade de carga e de correntes anódicas e catódicas. Além disso, também foi possível ver a diferença causada pela dopagem na estabilidade cíclica dos filmes, tornando a dopagem bastante satisfatória, com maiores picos de correntes anódicas. Portanto, a dopagem de filmes de WO₃ com ácido oxálico, trouxe benefícios físico-químicos, sendo o filme dopado o mais adequado para aplicação como eletrodo de trabalho, em dispositivos eletrocromicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEVEDO, C. F.; BALBONI, R. D. C.; CHOLANT, C. M.; MOURA, E. A.; LEMOS, R. M. J.; PAWLICKA, A.; GÜNDEL, A.; FLORES, W. H.; PEREIRA, M.; AVELLANEDA, C.O. New Thin Films of NiO Doped with V₂O₅ for Electrochromic Applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.110, p. 30-35, 2017.
- BAI, T.; LI, W.; FU, G.; ZHANG, Q.; ZHOU, K.; WANG, H. Dual-band electrochromic smart windows towards building energy conservation. **Journal Elsevier, Solar Energy Materials and Solar Cells**, Vol. 256, 1 July 2023.
- DEB, S. K. A Novel Electrophotographic System. **Applied Optics**, v.8, p.192-195, 1969.
- DEEPA, M. *et al.* Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol-gel derived amorphous electrochromic WO₃ films. **Electrochimica Acta**, v. 50, 2005.
- HARITHA A. H.; ROZMA M.; DURAN A.; GALUSEK D.; VELAZQUEZ J. J.; CASTRO Y. Sol-gel derived ZnO thin film as a transparent counter electrode for WO₃ based electrochromic devices. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, DOI: 10.1016/j.bsecv.2023.08.002. Full text access Available online 22 September 2023.
- SANFELICE, R. S.; PALVINATTO, A.; CORRÊA, D. Nanotecnologia aplicada a polímeros. **Editora Edgard Blücher Ltda.** São Paulo, 2022.
- SILVA, G. G.; BRANDÃO, M. E. O. Energia solar fotovoltaica: Estudo sobre a matriz energética e também sobre os níveis de incidência solar no município de luziânia. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.8, n.1, p.2688-2702, jan. 2022.
- SOLIMAN, H.M.A.; KASHYOUT, A.B.; NOUBY, M.S.E.; ABOSEHLY, A.M. Effect of hydrogen peroxide and oxilac acid on electrochromic nanostructured tungsten oxide thin films. **International Journal of Electrochemical Science**, 2021.
- YUAN, J.; WANG, B.; WANG, H.; CHAI, Y.; JIN, Y.; QI, H.; SHAO, J. eElectrochromic behavior of WO₃ thin films prepared by GLAD. **Applied Surface Science**, v.447, p.471-78, 2018.