

ESTUDO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICO DE FILMES FINOS DE PENTÓXIDO DE VANÁDIO DOPADO COM ÓXIDO DE ZINCO.

LEANDRO LEMOS DE PERES¹; CAMILA MONTEIRO CHOLANT², LUANA
USZACKI KRÜGER³, DANIELA NEVES PLACIDO⁴, DOUGLAS LANGIE DA
SILVA⁵; CÉSAR ANTONIO OROPESA AVELLANEDA⁶

¹ Universidade Federal de Pelotas – leandroldeperes@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – camila_scholant@hotmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – luanauszacki@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pelotas – danielaneves85@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Pelotas – douglaslangie@gmail.com

⁶ Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os filmes finos de óxidos vêm cada vez mais despertando interesse científico e tecnológico. Esses tipos de filmes podem ser utilizados em inúmeras aplicações, como por exemplo: em barreira de gases, displays, janelas refletoras de calor, dispositivos flexíveis (HU et al., 2011). Janelas inteligentes, por exemplo, que exploram as propriedades eletrocromáticas destes materiais, (CUI et al., 2018) controlam a transferência de luz visível e radiação solar para dentro dos ambientes estabelecendo uma boa relação entre eficiência energética, reduzindo os custos com climatização, através do controle dos níveis de transmitância para os mais diversos usos. (PICCOLO; SIMONE, 2015)(DUSSAULT; GOSSELIN, 2017)(CANNISTRARO; CASTELLUCCIO; GERMANÒ, 2018)

De acordo com a bibliografia citada, diversos óxidos são avaliados quanto as suas propriedades eletroquímicas. Com intuito de desenvolver as referidas funções, dentre eles, o vanádio do ponto de vista químico, é um excelente catalisador. Isto devido à variedade de estados de oxidação, de 2⁺ até 5⁺, e à variabilidade das geometrias de coordenação do oxigênio. A fase mais rica em oxigênio do vanádio, V₂O₅, apresenta boa coloração anódica/catódica, que é atribuída aos processos de oxidação/redução e a inserção de cátions, e pode ser indicada para as referidas aplicações. (WESTPHAL et al., 2017).

Além de sua aplicabilidade, o V₂O₅ apresenta um significativo diferencial em relação a maioria dos óxidos quanto ao seu processo de síntese (CHANDRAPPA; STEUNOU; LIVAGE, 2002). O que viabiliza e aumenta o seu potencial de aplicação industrial. Perante estes fatos, o presente trabalho tem por objetivo investigar a variação nas propriedades do vanádio quando dopado com óxido de zinco e sua influência nas propriedades eletroquímicas.

2. METODOLOGIA

O processo de síntese e produção do filme fino de V₂O₅ ocorrerá pela rota *Sol-Gel* segundo o método de condensação dos peroxovanadatos (CHANDRAPPA; STEUNOU; LIVAGE, 2002) com deposição da solução no substrato (FTO - 7 Ω/cm) pelo processo de *Dip-Coating*.

Inicialmente serão adicionados 0,60 g de V₂O₅ (Merck) à solução de 40ml de água destilada com 30% de peróxido de hidrogênio. Em seguida a solução passou por agitação e aquecimento a temperatura de 60°C durante 2 horas. O processo de dopagem ocorreu com adição direta de ZnO nas concentrações de 1, 1,5 e 2 mol%. Uma vez sintetizada a solução, a mesma foi depositada no substrato com

camada única utilizando o equipamento *Dip Coating* MA 765 (MARCONI) com velocidade de deposição de 100 mm/mim. Sequencialmente, os mesmos passaram para o processo de recozimento a 120°C durante 1 hora, com rampa de aquecimento de 10°C/mim, para evitar o a não-aderência do filme no substrato.

As propriedades eletroquímicas foram exploradas em um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT 302N) acoplado a uma célula eletroquímica, onde o eletrólito empregado foi o Perclorato de Lítio (LiClO_4) de 0,1mol dissolvido em carbonato de propileno (PC) tendo como eletrodo de referência fio de prata e contra eletrodo lâmina de platina de 1cm². As análises de voltametria cíclica foram realizadas com janela de potencial de -1V a +1V, com velocidade de varredura de 20mV/s e as análises de Cronocoulometria ocorreram com tempos de inserção/extração de carga de 15s, 30s e 60s.

Mudanças estruturais do material foram averiguadas utilizando a técnica de difração de Raios-X, afim de observar mudanças na cristalinidade que sinalizassem a presença de ZnO na matriz de V_2O_5 .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

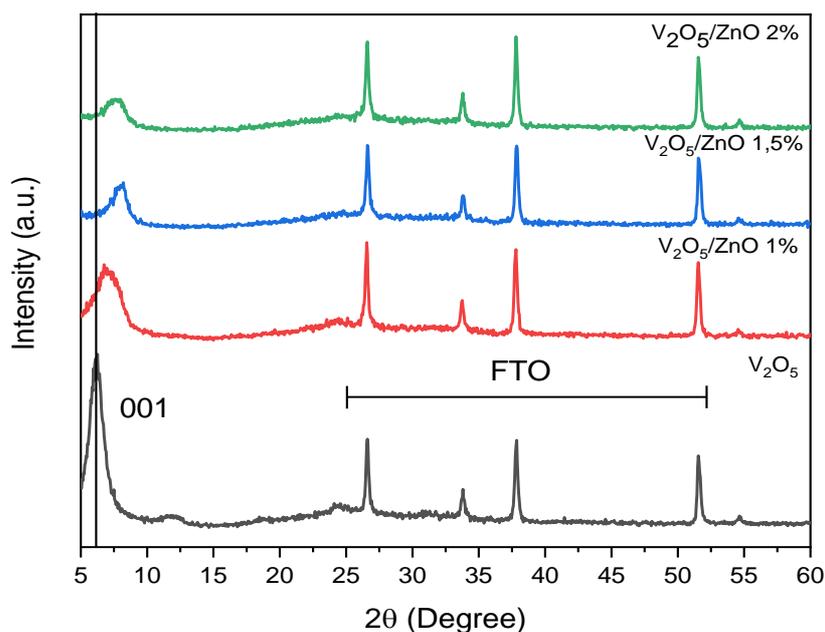


Figura 1: Padrões de difração dos filmes de Pentóxido de Vanádio e dopado.

As análises de difração de Raios-X evidenciam o padrão de difração em aproximadamente 6° do plano (001) do pentóxido de vanádio referente a sua estrutura lamelar (SANTOS et al., 2019). A diminuição da intensidade, aliado ao deslocamento do padrão de difração para ângulos menos rasos sugere que durante o processo de dopagem, a região interlamelar da matriz de vanádio foi a que mais abrigou os átomos do dopante, mostrando com a análise, que quanto maior a quantidade de dopante, menor o ordenamento do material base na sua direção preferencial e empilhamento de camadas.

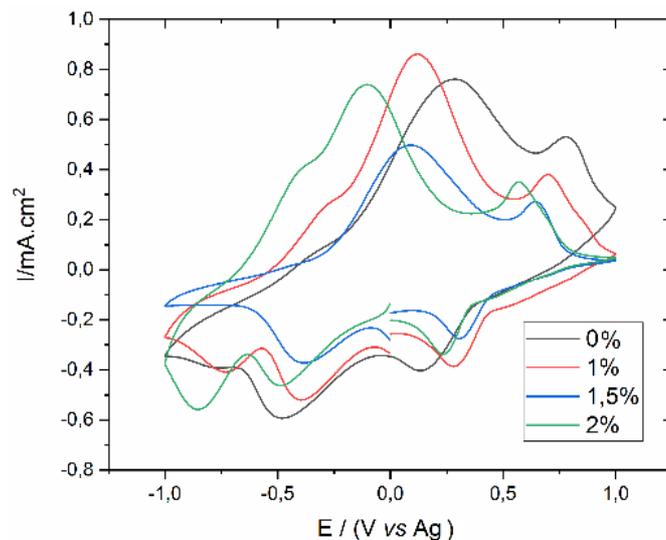


Figura 2: Voltametria Cíclica do primeiro ciclo para as amostras dopadas e vanádio puro.

Analisando os voltamogramas, fica evidente uma sensível mudança na intensidade dos picos de densidade corrente para amostras dopadas com 1 e 2% de ZnO. Estudos mais aprofundados que evidenciem a diminuição abrupta dos picos de corrente para a amostra de 1,5% de dopagem ainda devem ser realizados. As amostras dopadas, independente do seu grau de dopagem apresentaram um pequeno pico de oxidação irreversível do material, situado entre -0,5 e -0,3 volt (MUTHU KARUPPASAMY; SUBRAHMANYAM, 2008).

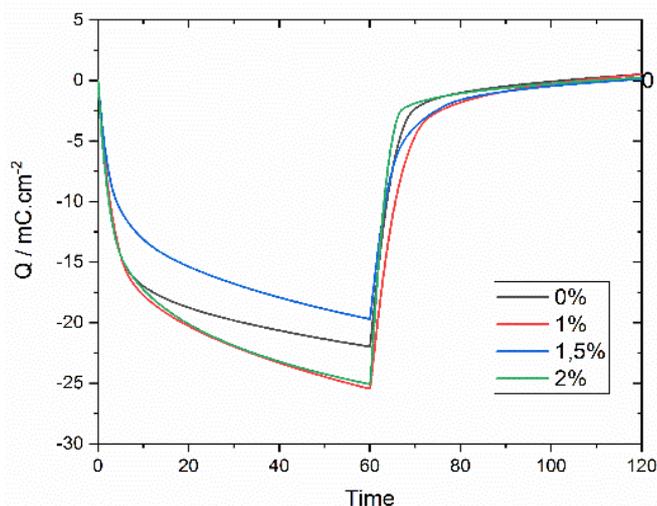


Figura 3: Cronocoulometria das amostras V₂O₅ e V₂O₅:ZnO

Independente do processo de dopagem, a capacidade do material de extrair toda a carga inserida manteve-se inalterada (SILVA, 2016). A análise de cronocoulometria confirma a superioridade das amostras de 1 e 2% de ZnO, evidenciando maior densidade de carga que pode ser aplicada ao filme fino em comparação com a amostra de V₂O₅ pura. Mais uma vez, analisando o gráfico, fica evidente a queda nas propriedades do material para a dopagem do material em 1%. Desta forma, estudos mais aprofundados para explicar esse fenômeno precisam ser realizados.

4. CONCLUSÕES

O processo de dopagem apresentou resultados promissores no que tange a capacidade de armazenar carga do filme. Ele também não afetou negativamente a reversibilidade de armazenamento e extração de carga do filme. É de interesse do projeto elucidar a respeito de outras contrações de ZnO para que as propriedades do filme sejam ainda otimizadas

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANNISTRARO, M.; CASTELLUCCIO, M. E.; GERMANÒ, D. New sol-gel deposition technique in the Smart-Windows – Computation of possible applications of Smart-Windows in buildings. **Journal of Building Engineering**, v. 19, p. 295–301, 1 set. 2018.

CHANDRAPPA, G. T.; STEUNOU, N.; LIVAGE, J. Macroporous crystalline vanadium oxide foam. **Nature**, v. 416, n. 6882, p. 702–702, 18 abr. 2002.

CUI, Y. et al. Thermochromic VO₂ for Energy-Efficient Smart Windows. **Joule**, 19 jul. 2018.

DUSSAULT, J.-M.; GOSSELIN, L. Office buildings with electrochromic windows: A sensitivity analysis of design parameters on energy performance, and thermal and visual comfort. **Energy and Buildings**, v. 153, p. 50–62, 15 out. 2017.

HU, Z. et al. Highly efficient organic photovoltaic devices using F-doped SnO₂ anodes. **Applied Physics**, 2011.

MUTHU KARUPPASAMY, K.; SUBRAHMANYAM, A. The electrochromic and photocatalytic properties of electron beam evaporated vanadium-doped tungsten oxide thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 11, p. 1322–1326, 1 nov. 2008.

PICCOLO, A.; SIMONE, F. Performance requirements for electrochromic smart window. **Journal of Building Engineering**, v. 3, p. 94–103, 1 set. 2015.

SANTOS, M. C. et al. Synthesis and characterization of V₂O₅/PANI thin films for application in amperometric ammonia gas sensors. **Organic Electronics**, v. 65, p. 116–120, 1 fev. 2019.

SILVA, E. A. DA. **Síntese e caracterização de pentóxido de vanádio (V₂O₅) dopado com óxido de zinco (ZnO) para aplicação como cátodo em baterias de íons de lítio**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, 2016.

WESTPHAL, T. M. et al. Influence of the Nb₂O₅ doping on the electrochemical properties of V₂O₅ thin films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 790, n. Supplement C, p. 50–56, 2017.