

MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS DE MoO_3

LUANA USZACKI KRÜGER¹; MICHELLE ORTIZ MORAN²; MARCO RODRIGUES PAULSEN³; RAPHAEL DORNELES CALDEIRA BALBONI⁴, LEANDRO LEMOS DE PERES⁵; CÉSAR OROPESA AVELLANEDA⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – luanauszacki@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – miichelleortizm@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – marco.paulsen.rodrigues@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – raphael.balboni@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – leandroldeperes@gmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas – cesaravellana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa por materiais considerados “verdes”, materiais que auxiliam na redução do consumo de energia não sustentável têm se tornado cada vez mais forte, há um grande interesse na descoberta de novos constituintes para montagem de dispositivos eletrocromicos. Esta classe de materiais, também conhecida como cromogênicos, é reconhecida por proporcionar uma redução no consumo de energia (GRANQVIST, 2012). Como exemplos para aplicação deste tipo de material, tem-se as janelas eletrocromicas, displays eletrônicos, espelhos retrovisores, entre outros (WANG et al., 2019).

Os materiais cromogênicos apresentam a capacidade de uma mudança em suas propriedades ópticas, ou seja, uma mudança de coloração reversível, em resposta a um potencial externo aplicado podendo ser um campo elétrico, ou ainda, estímulos como luz, calor ou exposição a um gás (LAMPERT, 2004). Neste caso estão sendo estudados os filmes finos, ou filmes eletrocromicos, que são uma espécie de material cromogênico onde ocorre mudança de coloração, quando este é um componente de um dispositivo eletrocromico onde se é aplicada uma corrente elétrica.

Os filmes finos podem ser classificados anódicos ou catódicos, de acordo com a aplicação do potencial externo e coloração. Para produção destes filmes, uma classe de reagentes que se destaca é a dos óxidos de metais de transição, estes óxidos tornam a característica catódica ou anódica visível (ASHRAFI et al., 2017).

A característica de coloração catódica é a que é encontrada nos óxidos de molibdênio (GRANQVIST, 2014), isto é, filmes de molibdênio mudam de coloração quando aplicada carga elétrica. O óxido de molibdênio (VI) (MoO_3), é conhecido por uma boa resposta eletrocromica e também por ser um bom material fotocromico (HE; YAO, 2003). Suas características catódicas também, o levam a aplicações em microbaterias, estando em estado sólido (REDDY et al., 2007).

Este trabalho busca encontrar e aprimorar uma rota acessível para produção de uma solução que forme filmes finos de MoO_3 com boas propriedades eletroquímicas, podendo futuramente ser inseridos processos de dopagem para uma melhor resposta.

2. METODOLOGIA

Os filmes de MoO_3 foram preparados através da combinação das técnicas sol-gel e *dip-coating*, primeiramente para preparação da solução foram adicionados à um balão de fundo chato pó de MoO_3 como precursor e peróxido

de hidrogênio (H_2O_2) como catalisador, a solução é levada a refluxo de soxhled a 80°C durante 2 horas, após são misturados polietilenoglicol 400 para controle de viscosidade e 2-metoxietanol como solvente e a solução é levada novamente à refluxo a 70°C durante 0,5 horas.

Após pronta a solução, esta é levada a técnica de *dip-coating* onde um substrato de vidro (FTO) é mergulhado na solução, foram utilizados velocidade de imersão e emersão de 120mm/min, tempo de deposição de 10 segundos e em seguida o substrato coberto por solução é levado ao forno mufla a 200°C por 10 minutos e assim é formado o filme fino.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para obtenção dos resultados os filmes foram medidos em um Potenciostato/Galvanostato Autolab com ajuda de um célula eletrolítica de 3 pontos e um eletrólito líquido de LiClO_4/PC . Primeiramente foi medida a voltametria cíclica em 6 ciclos com uma velocidade de varredura de 20mV/s e uma janela de potenciais de -1V a +1V.

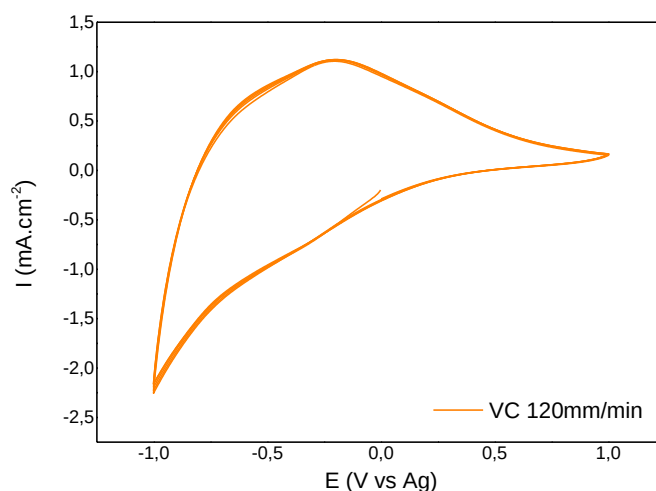


Figura 1: Voltametria cíclica filme MoO_3 .

Na Figura 1, o voltamograma mostra certa estabilidade nos ciclos, apresentando um pico anódico em torno de -0,2V, no sentido de extração dos íons de lítio, através da localização do pico também é capaz de ver que este é formado durante a redução do composto.

Durante o processo de inserção/extração dos íons de lítio ocorre a mudança de coloração, quando inserida a carga o filme tende a coloração azul, retornando a coloração inicial ao extrair a carga. Estes resultados mostram coerência com os vistos em literaturas. Conforme feita a leitura dos ciclos nota-se também um leve deslocamento do pico para a direita mostrando pequenas mudanças de absorção conforme inserção/extração de carga.

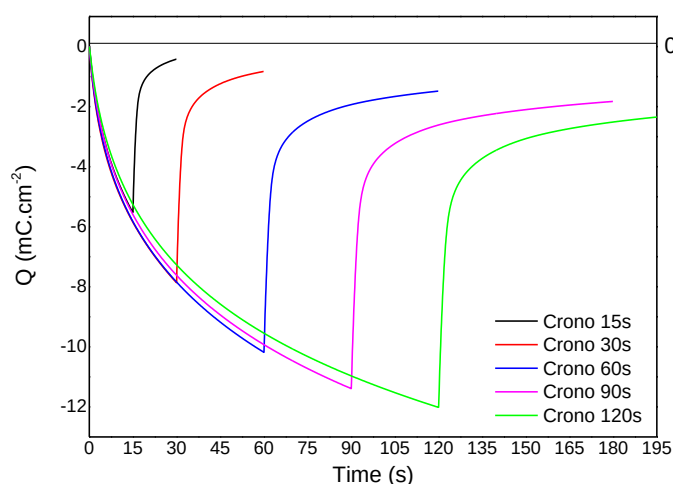


Figura 2: Cronocoulometria em tempos de inserção/extração 15, 30, 60, 90 e 120s.

Através das análises de cronocoulometria (Figura 2) pode-se ver a inserção e extração de carga nos filmes finos em cada um dos tempos demonstrados, sendo uma faixa de densidade de carga de -5, -7, -10, -11,5 e -12mC/cm², respectivamente para os tempos de 15, 30, 60, 90 e 120 segundos. Em todas as curvas cronocoulométricas pode-se observar que nem toda carga inserida nos filmes consegue ser extraída, apresentando um comportamento nem totalmente reversível, pois parte da carga inserida fica acumulada no filme. Este comportamento pode ser corrigido futuramente através do método de dopagem por lítio na solução.

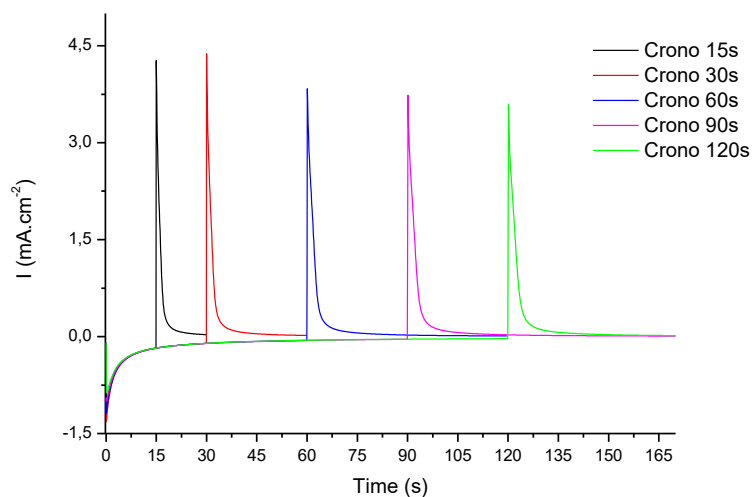


Figura 3: Cronoamperometria em tempos de inserção/extração 15, 30, 60, 90 e 120s.

Através dos gráficos de análises cronoamperométricas (Figura 3) pode-se ver o tempo em que cada carga demorou a ser inserida e retirada da amostra. Todas as análises demonstraram bons tempos de inserção/extração dos íons de lítio e todos os processos mostraram-se rápidos.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados foi possível observar uma pequena falha quanto à reversibilidade nos filmes, resultados de tempo de inserção e extração de carga curto e uma boa absorção de carga, por mais que nem toda esta carga consiga ser extraída são bons os resultados obtidos para testes iniciais na pesquisa. Através das análises também é possível planejar uma futura dopagem nos filmes para uma melhora de resultados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHRAFI, M. A. et al. Pulsed laser deposition of Mo-V-O thin films for chromogenic applications. **Thin Solid Films**, v. 621, p. 220–228, 2017.

GRANQVIST, C. G. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 99, p. 1–13, 2012.

GRANQVIST, C. G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 1–38, 2014.

HE, T.; YAO, J. Photochromism of molybdenum oxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 125–143, 2003.

LAMPERT, C. M. Chromogenic Smart Materials. **Materials Today**, n. March, p. 28–35, 2004.

REDDY, C. V. S. et al. Cathodic performance of (V₂O₅ + PEG) nanobelts for Li ion rechargeable battery. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 244–249, 2007.

WANG, Z. et al. Hierarchical structure WO₃/TiO₂ complex film with enhanced electrochromic performance. **Solid State Ionics**, v. 338, n. February, p. 168–176, 2019.