

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

LEANDRO LEMOS DE PERES¹; DOUGLAS LANGIE DA SILVA²; CÉSAR ANTONIO OROPESA AVELLANEDA³

¹ Universidade Federal de Pelotas – leandroldeperes@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – douglaslangie@gmail.com

³ 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)

Como citado, diversos óxidos são avaliados quanto as suas propriedades eletroquímicas para desenvolver as referidas funções, dentre eles, o vanádio do ponto de vista químico, é um excelente catalisador, devido à variedade de estados de oxidação, variando 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, 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), 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 0,62g de V₂O₅ (Merck) à solução de 40ml de água destilada com 30% de peróxido de hidrogênio. Em seguida a solução passa por agitação e aquecimento a temperatura de 63°C durante 2 horas, onde o sol-gel é formado. O processo de dopagem ocorrerá com adição direta de ZnO nas concentrações de 1mol% e 3mol%. Uma vez sintetizada a solução, o filme é depositado sobre o substrato com camada única utilizando o equipamento *Dip Coating* MA 765 (MARCONI) com velocidade de deposição de 60mm/min. Com a realização da deposição dos filmes, os mesmos passam 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). Eletrodo de referência utilizado será 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 10mV/s durante 10 ciclos e as análises de Cronocoulometria ocorreram com tempos de inserção/extração de carga de 15s, 30s e 60s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a deposição dos filmes e a realização das referidas análises, os dados de voltametria cíclica apresentam-se na imagem à seguir.

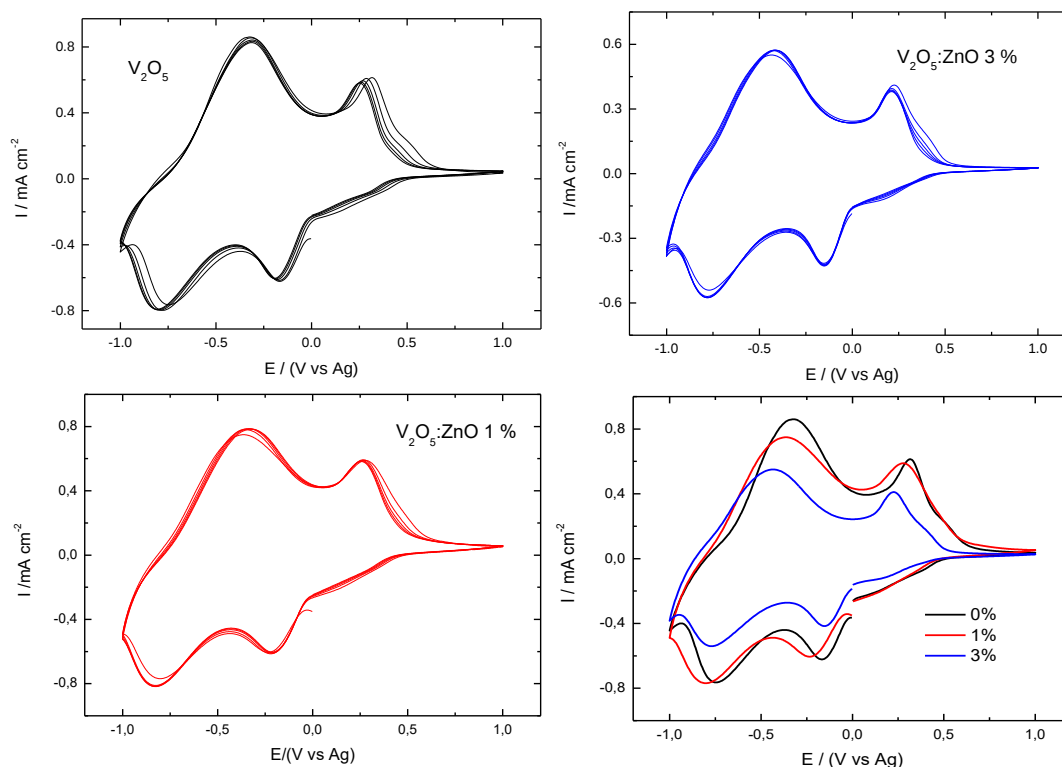


Figura 1: Voltamogramas dos filmes de V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{:ZnO}$ 1%, $\text{V}_2\text{O}_5\text{:ZnO}$ 3% e a sua sobreposição.

Com a análise dos voltamogramas é evidente, mesmo que de forma sensível, a influência do óxido de zinco nas propriedades do pentóxido de vanádio. Os voltamogramas evidenciam os picos anódicos e catódicos característicos do pentóxido de vanádio. Com o processo de dopagem, é possível evidenciar o deslocamento dos picos anódicos, -0,3V e 0,3V, para a esquerda, atingindo valores próximos a -0,42V e 0,25. As amostras para 1% e 3% de dopagem apresentaram relativa estabilidade, mesmo que explorado em poucos ciclos, evidenciando a não alteração desta propriedade pelo processo de dopagem. A presença do óxido de zinco na estrutura reduz a resposta de corrente gerada nos filmes, visível na sobreposição das voltametrias. A referida temperatura de recozimento inibe o

surgimento do pico anódico referente a oxidação irreversível do vanádio que ocorre no potencial de -0,3V, (MUTHU, SUBRAHMANYAM. 2008)

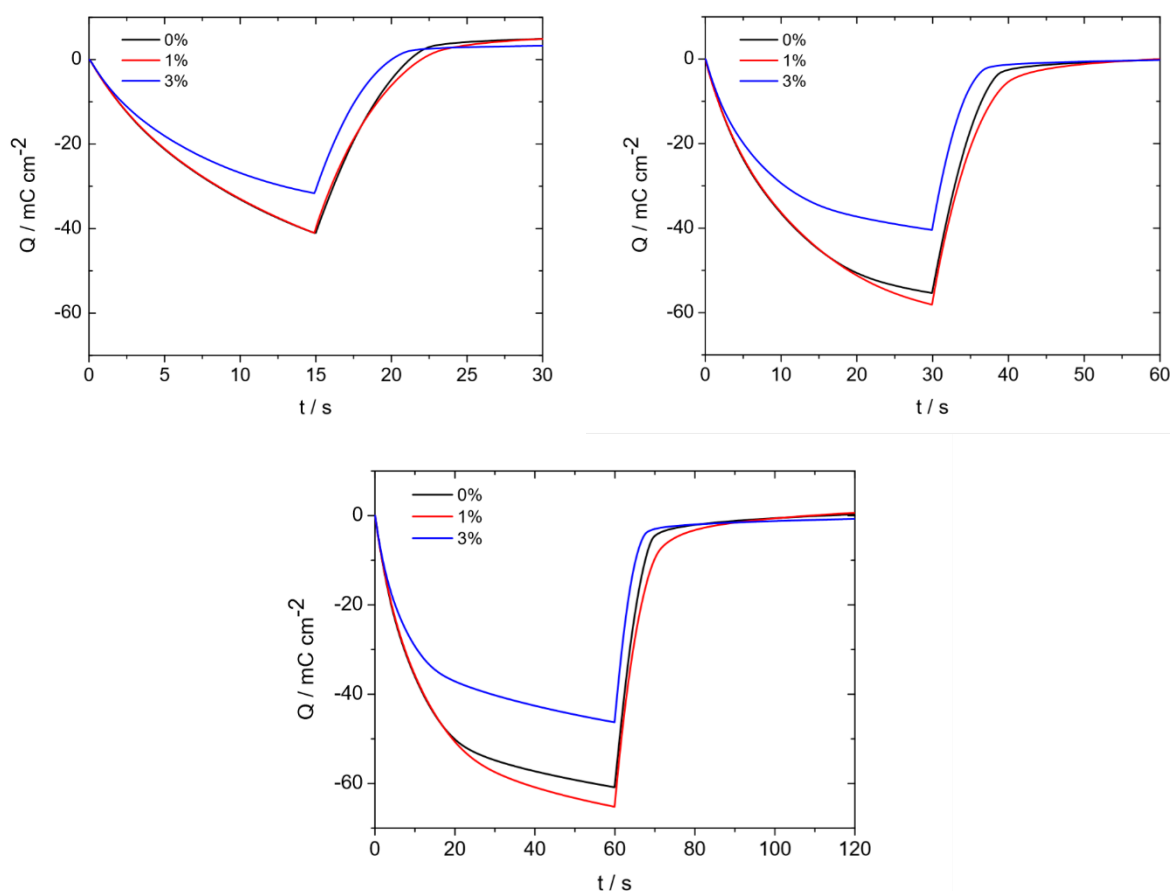


Figura 2: Cronocoulometria para os tempos de 15s, 30s e 60s para injeção/extração de carga.

As análises cronocoulométricas revelam o alto potencial de reversibilidade do vanádio (SILVA, 2016) que se mostra inalterado após a dopagem. Embora fique evidendo que a corrente gerada foi reduzida após a dopagem, observa-se que para concentrações de 1%mol de zinco, os filmes foram capazes de armazenar maior densidade de carga, chegando a valores próximos 65 mC/cm^2 para tempo de inserção de 60 segundos. Também é evidenciado que a concentração de 3%mol, apresentou os piores resultados, tanto para a voltametria quanto para a cronocoulometria. Isto se deve principalmente ao fato da aproximação ao limite de solubilidade do Óxido de Zinco no Vanádio, uma vez que, embora ambos preencham a maioria das regras de Hume-Rothery, para soluções sólidas, eles não apresentam as mesmas estruturas cristalinas, sendo a do V_2O_5 ortorrômbica enquanto que o zinco cristaliza nas estruturas do tipo Blenda de Zinco, NaCl e Wurtzita. (BOSSHARD, 2012)

4. CONCLUSÃO

O processo de dopagem apresentou resultados promissores no que tange a capacidade de armazenar carga do filme. Ele também não afetou negativamente a estabilidade do filme, o que pode ser evidenciada mesmo em poucos ciclos. 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

BOSSHARD, G. Z. **Strtural and optical properties of sulfur-containg zinc oxide**. [s.l.] UNICAMP, 2012.

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. J. Phys. D: Appl. Phys., 41 (2008)

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

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.