

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES FINOS DE NiO DOPADOS COM VANÁDIO

CRISTIANE F. DE AZEVEDO¹; CÉSAR O. AVELLANEDA¹

¹Universidade Federal de Pelotas, CDTec, cristiane.quim@gmail.com;

¹Universidade Federal de Pelotas, CDTec, cesaravellaneda@gmail.com.

1. INTRODUÇÃO

A grande explosão populacional (um bilhão de habitantes no mundo em 1800 e cerca de sete bilhões em 2014) associada à melhoria na qualidade de vida, fez com que a pressão sobre os recursos globais crescesse fortemente. Atualmente há uma demanda insustentável sobre recursos de todos os tipos: energia, água, minerais, etc. (GRANQVIST, 2014).

A energia hidráulica é a principal fonte de geração de eletricidade no Brasil, no entanto é dependente das condições climáticas, e seu potencial tem decaído, só no ano de 2013 a produção foi 5,9% menor se comparada a 2012. Este decaimento é seguido pelo elevado aumento no uso de fontes não renováveis como o carvão, em 2013 o crescimento na geração termoeletrônica foi de 28,3%, elevando a emissão de CO₂. Produzindo e consumindo energia cada brasileiro emitiu, em média, 2,3 toneladas de CO₂. (BEN, 2014)

Neste contexto, os dispositivos eletrocromicos, mais especificamente as janelas inteligentes aliam o desenvolvimento de novos materiais com a economia de energia. Um material eletrocromico é aquele que possui a capacidade de alterar sua coloração reversivelmente ao sofrer reações redox quando estimulado por uma corrente elétrica ou por uma diferença de potencial adequada (QUINTANILHA, 2014). As janelas inteligentes proporcionam um maior conforto térmico e luminoso nas edificações, uma vez que são dispositivos capazes de controlar a luminosidade da luz solar e a temperatura no ambiente. A habilidade das janelas inteligentes para controlar a transferência de calor e de luz possibilita uma vantagem adicional em sua utilização, favorecendo a utilização da luz natural durante várias horas do dia (GRANQVIST, 2014).

Um dispositivo eletrocromico é ilustrado na Figura 1, ele é composto por várias camadas, o suporte de toda a estrutura, normalmente é vidro; as camadas condutoras são duas, entre elas é aplicada uma diferença de potencial que induz a reação redox, esta camada é feita de um filme de óxido condutor transparente, a camada eletrocromica é o local onde ocorrem as reações redox, sendo está a responsável pela alteração da cor no dispositivo; a parte central é um condutor puramente iônico (eletrólito), usualmente um filme fino ou um material polimérico laminar, que deve ser um bom condutor de íons, tais como Li⁺, K⁺ ou H⁺. O eletrólito fica em contato com uma camada eletrocromica e um contra-eletrodo (VALADAS, 2009).

Entre os vários materiais eletrocromicos, o óxido de níquel é um interessante material de coloração anódica. Filmes finos de níquel em sua forma reduzida são totalmente transparentes adquirindo coloração marrom escuro quando são oxidados a oxi-hidróxido (NiOOH) ou de modo mais geral um processo redox de Ni²⁺ para Ni³⁺ que ocorre mediante a aplicação de uma diferença de potencial (DALAVI, 2013).

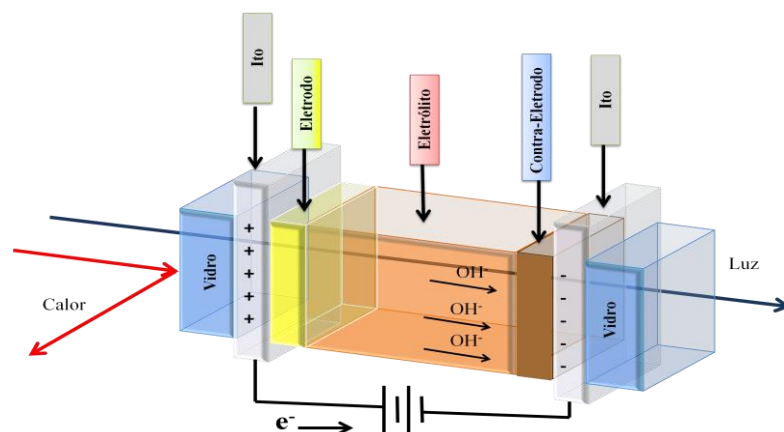


Figura 1: Esquema de um dispositivo eletrocromico.

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar eletroquimicamente filmes finos de níquel dopados com vanádio, para uma possível aplicação em dispositivos eletrocromicos.

2. METODOLOGIA

Preparo da solução de NiO

O sal de $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 2-metóxi-etanol, e HCl foi utilizado como catalisador. A solução foi mantida em aquecimento a 60°C por 1 hora.

Preparo da solução de Vanádio

O sol de vanádio foi preparado a partir do V_2O_5 , a partir de uma reação em meio ácido, o produto obtido foi diluído em 2-metóxi-etanol, e aquecido a 50°C por 30 min.

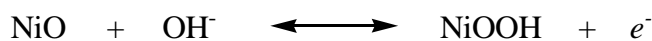
Preparo do filme:

A solução final foi preparada a partir da mistura de 5% (v/v) do sol de vanádio ao sol de níquel. Os filmes foram depositados sobre vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica de ITO a temperatura ambiente, o substrato utilizado passou previamente por etapa de limpeza e secagem.

A solução foi então depositada sobre o substrato utilizando a técnica de spin-coating com rotação de 200 rpm por 3 s e 2000 rpm por 30 s. A seguir o filme passou por tratamento térmico à 300°C por 5 min. O processo de formação de camadas foi repetido por 2 vezes sendo que última vez o tratamento térmico foi mantido por uma hora. As propriedades eletrocromicas dos filmes foram estudadas através de voltametria cíclica, com velocidade de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre os potenciais de $-0,4 \text{ V}$ e $+0,8 \text{ V}$, e cronoamperometria aplicando potencial catódico de $0,2 \text{ V}$ e anódico de $0,6 \text{ V}$ para 30 s de tempo de polarização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Filmes finos de níquel quando submetidos a uma diferença de potencial apresentam intensa coloração marrom, decorrente do processo redox apresentado na Equação 1. A coloração se deve a adição de íons OH^- , e transferência anódica de elétrons para fora do filme.



Transparente

Colorido

Equação 1: Reação redox para o níquel.

A partir da análise dos voltamogramas apresentados na Figura 2.a é possível verificar que a densidade de corrente para o filme dopado é maior que para o filme sem adição de agente dopante. O pico anódico é registrado em 0,69 V e corresponde a inserção de OH^- no filme conferindo-lhe cor. O pico catódico é registrado em 0,20 V e corresponde a extração de OH^- , nesta etapa o filme volta a ser incolor. Na Figura 2.b é mostrada a estabilidade do filme dopado frente ao processo cíclico, há um pequeno incremento de corrente após cada ciclo, indicando que a estabilidade é mantida após a ciclagem.

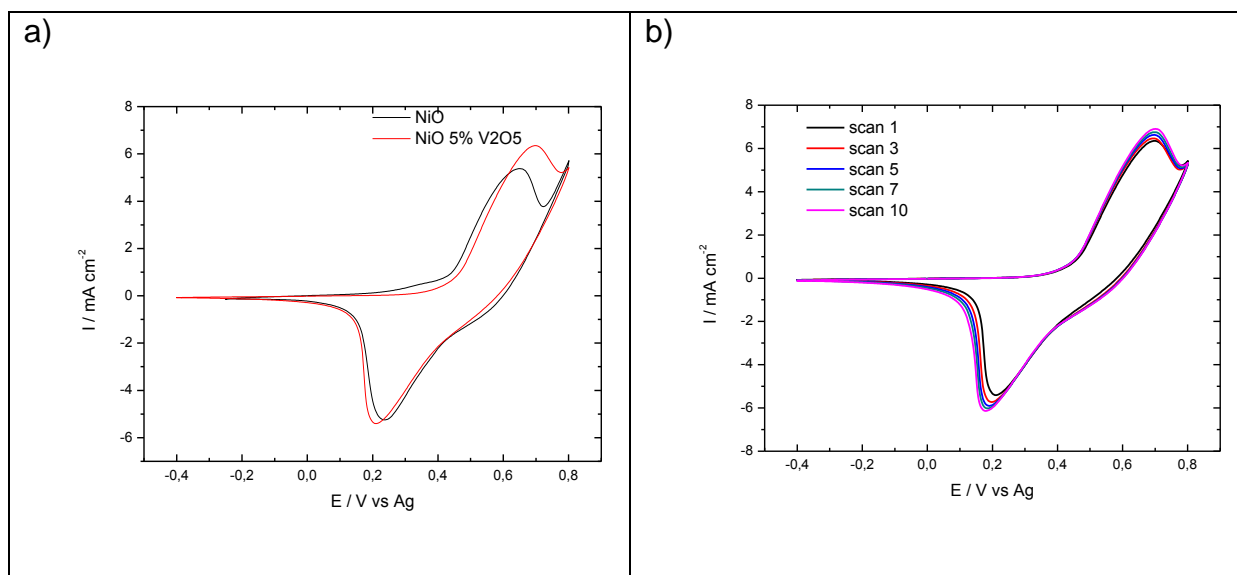


Figura 2: a) Voltametria para o filme de NiO e NiO:5%Vanádio. b) Estabilidade cíclica para o filme dopado após 10 ciclos.

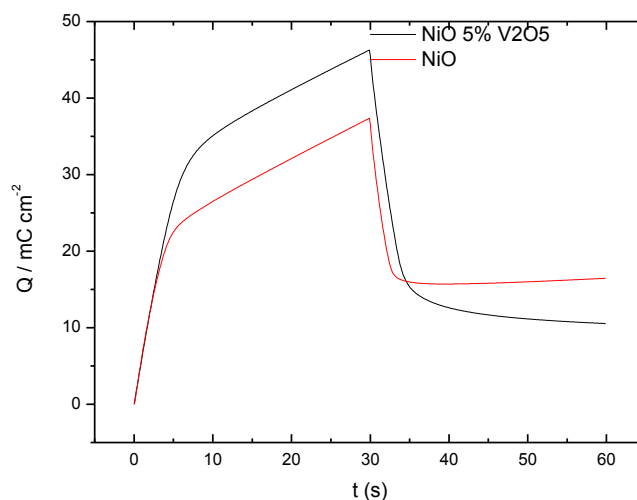


Figura 3: Cronocoulometria para o filme de NiO e NiO:5% Vanádio, para polarização de 30 s.

A análise da cronocoulometria mostra um grande incremento de carga para o filme dopado, e uma melhora na reversibilidade do processo. Enquanto no filme de NiO a densidade de carga é de $37,42 \text{ mC.cm}^{-2}$ no filme dopado este valor passa para $46,39 \text{ mC.cm}^{-2}$. A densidade de carga também foi avaliada para polarizações de 15 e 60 s, quanto maior o tempo de polarização, maior a densidade de carga, porém para aplicação em dispositivos eletrocromicos, o tempo necessário para promover a mudança na coloração é um fator importante, sendo assim o melhor quadro apresentado foi para polarização de 30 s já que a densidade de carga em 60 s não é tão maior a ponto de compensar o tempo necessário para promover a mudança de coloração.

É de se esperar que a adição de agentes dopantes promova modificações na estrutura cristalina do óxido utilizado, melhorando assim as propriedades eletroquímicas do filme formado.

4. CONCLUSÕES

Folhas de níquel dopados podem ser preparados com êxito pelo processo sol-gel, utilizando-se a técnica de spin-coating para deposição. Os filmes dopados apresentam maior densidade de carga se comparados aos filmes que não possuem agente dopante, além disso apresentam-se estáveis frente a processos cíclicos, o que os torna bons candidatos para a aplicação como contra-eletrodo em dispositivos eletrocromicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BEN (Balanço Energético Nacional). **Relatório Síntese 2014**. Acessado em 21/07/2015. Online. Disponível em : https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2014_Web.pdf Acessado em: outubro, 2014.

QUINTANILHA, R. C. *et al.* Eletrocromismo: Fundamentos e a Aplicação de Nanomateriais no Desenvolvimento de Eletrodos de Alto Desempenho. **Química Nova**, Brasil, v. 37, n. 4, p. 677-688, 2014.

VALADAS, José Carlos Estrela. **Janelas de Transmissão Regulável**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Nova de Lisboa.

DALAVI, D. S. *et al.* Electrochromic Performance of Sol–Gel Deposited NiO thin Film. **Materials Letters**, Índia, v. 90, p. 60–63, 2013.