

FILMES FINOS DE NÍQUEL DOPADOS COM VANÁDIO PARA APLICAÇÃO ELETROCRÔMICA

CRISTIANE FERRAZ DE AZEVEDO¹; CAMILA MONTEIRO CHOLANT²; MONIQUE DA ROCHA LOI²; CÉSAR ANTONIO O. AVELLANEDA³

¹Universidade Federal de Pelotas, CCQFA – cristiane.quim@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – camila.scholant@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – loi.moniquedarocha@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – CDTec - cesaravellaneda@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O grande desenvolvimento populacional associado a melhoria na qualidade de vida, vem causando grande pressão sobre os recursos globais como água e energia. Cerca de 30-40% da energia consumida no mundo é gasta em edifícios para climatização, iluminação e uso de equipamentos eletrônicos, em países mais desenvolvidos esse índice pode elevar-se ~70%. Estes números poderiam ser reduzidos se fossem utilizadas tecnologias mais eficientes. (GRANQVIST, 2014)

Neste contexto, os dispositivos eletrocromicos, mais especificamente as janelas inteligentes aliam o desenvolvimento de novos materiais com a economia de energia (QUINTANILHA, 2014). O eletrocromismo em óxidos de metais de transição consiste em uma alteração reversível das propriedades ópticas do material frente a aplicação de uma diferença de potencial (PURUSHOTHAMAN, 2009). O eletrocromismo pertence à classe de nanotecnologias verdes (GRANQVIST, 2014).

As janelas inteligentes permitem controlar a taxa de transferência de luz visível e radiação solar em edifícios, o que resulta em eficiência energética, bem como em conforto humano em virtude da modulação dos níveis de transmitância que podem ser ajustados de acordo com as necessidades dinâmicas. (GRANQVIST, 2014).

A estrutura de um dispositivo eletrocromico padrão é ilustrada na Figura 1, ele possui cinco camadas posicionadas entre dois substratos em uma configuração laminada. Os substratos são feitos de vidro ou de folhas de poliéster flexíveis. A parte central da construção é um condutor de íons (eletrólito), que pode ser orgânico ou inorgânico, os íons devem ser pequenos para que possam se mover mais facilmente. Um filme eletrocromico capaz de conduzir elétrons e íons constitui a camada adjacente ao eletrólito. Na extremidade oposta ao condutor de íons está um filme com propriedades de armazenador de íons, preferencialmente com propriedades eletrocromicas complementares ao primeiro filme eletrocromico. Esta estrutura de três camadas da parte central é suportada por um condutor eletrônico transparente (óxido de estanho dopado com índio –ITO ou óxido de estanho dopado com flúor –FTO) disposto sobre o substrato (GRANQVIST, 2005).

Filmes finos de níquel em sua forma reduzida são totalmente transparentes adquirindo coloração marrom escuro quando são oxidados a oxi-hidróxido (NiOOH); estes filmes possuem boa reversibilidade, e características interessantes como alto contraste, facilidade de síntese, boa eficiência (uma das maiores se comparadas a outros materiais eletrocromicos inorgânicos) além de um custo bastante baixo dos materiais de partida (VIDOTTI, 2010).

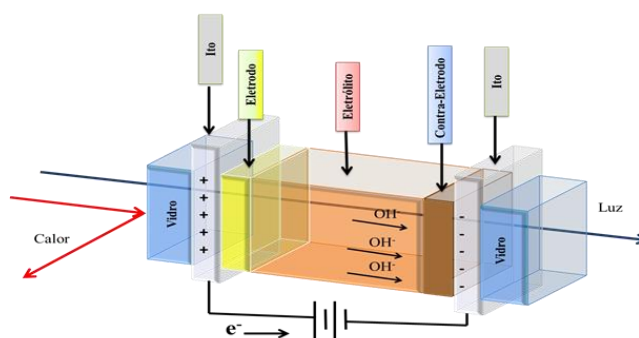


Figura 1: Esquema de um dispositivo eletrocromico.

O objetivo deste trabalho foi preparar a partir do processo sol-gel filmes finos de níquel dopados com vanádio e caracterizá-los para uma possível aplicação em dispositivos eletrocromicos.

2. METODOLOGIA

Preparo da solução de NiO

A solução foi preparada pelo processo sol gel, o sal de $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 2-metóxi-etanol, formando uma solução de concentração 0,3M e HCl foi utilizado como catalisador. A solução foi mantida em aquecimento a 60°C por 1 hora.

Para o preparo dos filmes dopados foram acrescentadas as proporções de 5, 10 e 15% em mol de oxytripropoxide de vanádio (V).

Preparo do filme:

Os filmes foram depositados sobre substrato recoberto com ITO (óxido de estanho dopado com índio) previamente limpo. A técnica de deposição escolhida foi o '*spin-coating*' com os parâmetros de 200 rpm por 3 s e 2000 rpm por 30 s. A seguir o filme passou por um tratamento térmico à 300°C por 5 min, o processo foi repetido até a deposição de cinco camadas, por fim o filme recebe um tratamento térmico a mesma temperatura por uma hora.

Caracterização:

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 -0,1 V e +0,8 V, e cronoamperometria aplicando potencial catódico de -0,1 V e anódico de 0,8 V para 15 s de polarização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Filmes finos de níquel apresentam intensa coloração marrom quando submetidos a uma diferença de potencial. Esta coloração é decorrente da inserção de íons OH^- na estrutura do filme, seguida da transferencia anódica de elétrons para fora do filme. Este processo é ilustrado na equação 1.



Transparente

Colorido

Equação1: Reação redox para o níquel.

Apesar de ser um processo bem conhecido não existe um mecanismo único para descrever a coloração e descoloração de filmes de níquel, mas ele é associado ao processo redox Ni^{3+} para Ni^{2+} e vice-versa (PURUSHOTHAMAN, 2009).

A análise dos voltamogramas demonstrados na Figura 2, mostra que os filmes dopados apresentam maior densidade carga. A análise das curvas de cronocoulometria ilustradas na Figura 3a permitiu eleger o filme com 10% V como o melhor do grupo pois, apresenta a maior densidade de carga ($53,19 \text{ mC.cm}^{-2}$) e maior reversibilidade quando comparado ao filme não dopado ($25,44 \text{ mC.cm}^{-2}$). As curvas cronoamperométricas (Figura 3b) revelam que o filme dopado possui cinética de coloração e descoloração mais acentuada que o filme sem adição de dopante.

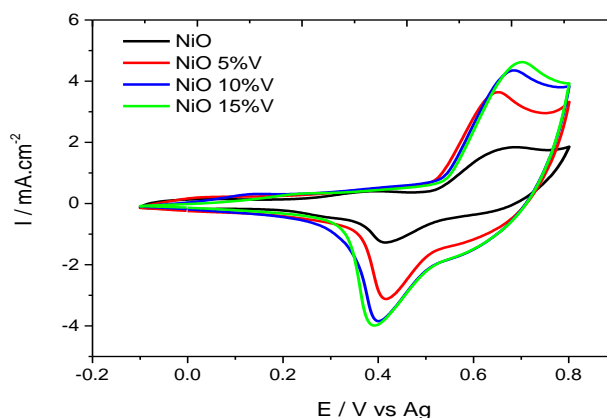


Figura 2: Voltametria cíclica de filmes de NiO e NiO:V₂O₅ de 5 camadas.

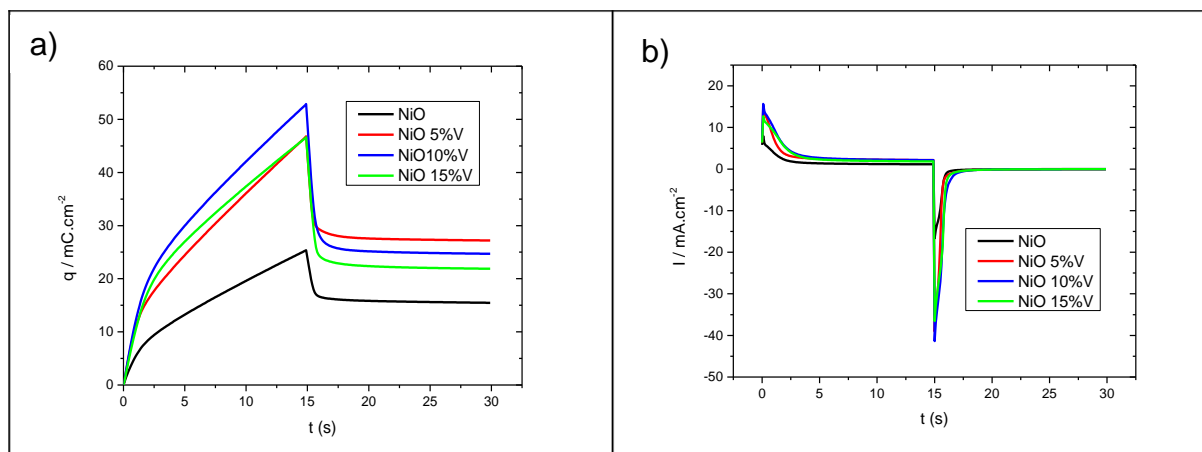


Figura 3: Cronocoulometria e cronoamperometria para os filmes de NiO e NiO:V₂O₅

A estabilidade cíclica do filme foi testada a partir da reprodução de 700 ciclos de voltametria cíclica o resultado é mostrado na Figura 4, nela é possível verificar um aumento na intensidade do pico catódico do filme dopado revelando que uma quantidade maior de carga está sendo extraída do filme com o passar do processo cíclico.

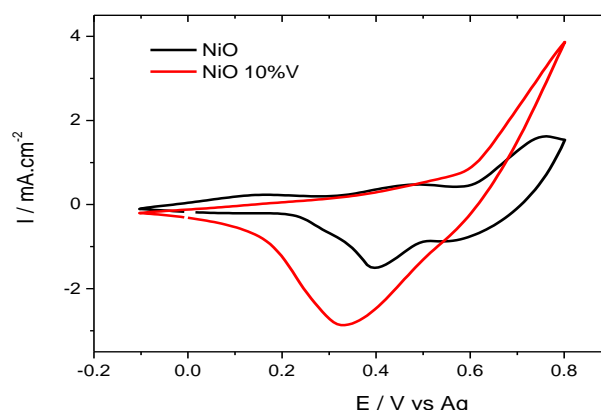


Figura 4: estabilidade cíclica dos filmes de NiO e NiO 10%V para o ciclo 700.

4. CONCLUSÕES

Com os resultados demonstrados conclui-se que a adição de 10% de vanádio ao filme de níquel melhora sua densidade de carga, reversibilidade, estabilidade cíclica e cinética de coloração, o que torna o filme híbrido promissor para aplicação em dispositivos eletrocromáticos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

PURUSHOTHAMAN, K.K.; MURALIDHARAN, G. The Effect of Annealing Temperature on the Electrochromic Properties of Nanostructured NiO Films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Índia, 93, 1195-1201, 2009.

GRANQVIST, C. G. Electrochromic devices. **Journal of the European Ceramic Societ**,Sweden, 25, 2907-2912, 2005.

VIDOTTI, M.; TORRESI, R. TORRESI, S. I. C. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, Brasil, v. 33, n. 10, 2176-2186, 2010.