

ESTUDO DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE ÍONS Li^+ EM FILMES FINOS DE $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$

CAMILA MONTEIRO CHOLANT¹; TALITA MARTH WESTPHAL¹; CRISTIANE AZEVEDO¹; MONIQUE DA ROCHA LOI¹; RAPHAEL DORNELES CALDEIRA BALBONI¹; CÉSAR OROPESA AVELLANEDA¹

¹Universidade Federal de Pelotas – camila.scholant@gmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – talitamwestphal@gmail.com

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

¹Universidade Federal de Pelotas – talitamwestphal@gmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – loi.moniquedarocha@gmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – raphael.balboni@gmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaned@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, devido ao fenômeno de aquecimento global e à clara necessidade da sustentabilidade nas transformações criadas pelo ser humano, há uma grande procura por dispositivos que gerem energia limpa e que minimizem os efeitos ambientais negativos, como os materiais cromogênicos, mais conhecidos como eletrocromicos, fotocromicos, termocromicos e piezocromicos de acordo com a correspondente interação (SILVA, 2011).

Dentre os diversos dispositivos citados, é de particular interesse neste trabalho, estudarmos materiais de intercalação iônica que tem um grande potencial tecnológico para o uso em dispositivos como baterias e microbaterias recarregáveis de altas densidades de energia e dispositivos eletrocromicos de controle e modulação da intensidade da radiação solar. A maioria dos materiais eletrocromicos são óxidos de metais de transição (óxidos de Ni, Mn, Fe, Co, Nb, V, W, Mo, Ti e etc) (GRANQVIST, 2015), muitas vezes são empregados na forma de filmes finos para a construção dispositivos eletrocromicos. Nesses dispositivos, o transporte dos elétrons e dos contra-íons (H^+ ou Li^+) ocorre por difusão dos dois tipos de portadores.

Para entender melhor o comportamento dos íons e eletrons intercalados nas camadas nos filmes finos, na literatura são descritas diversas técnicas eletroquímicas para o estudo do coeficiente de difusão, dentre as potenciostática tem-se por exemplo: o método da Cronoamperometria por Passo de Potencial - PSCA (GARCIA, 1999), Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente – PITT (DEISS, 2002), técnica de Voltametria Cíclica - VC (YUAN, 2001) e o método de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE (GARCIA, 1997).

Entre as técnicas citadas acima, o PITT proposto por WEN et al. (1979) constitui a base para uma abordagem mais usual, os coeficientes de difusão são obtidos a partir da resposta da corrente a um pequeno passo de potencial. Na literatura, a técnica vem sendo utilizada para os estudos dos mais vários tipos de óxidos metálicos, como por exemplo: óxidos misto Mo-V (POUCHKO, 2002), filmes mistos de $(\text{V}_2\text{O}_5)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ na qual o coeficiente de difusão destes íons decresce à medida que a concentração de TiO_2 aumenta (BELLENGER, 2001), óxidos mistos Ti-Ce preparados por sol-gel onde o coeficiente de difusão de íons Li^+ depende da concentração relativa dos óxidos (MATTSSON, 1997).

O presente trabalho apresenta um estudo do processo da difusão dos íons de Li^+ nos filmes finos de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$ pela técnica PITT e, conseqüentemente, no uso da medida do coeficiente de difusão como uma ferramenta de caracterização do material, que tem o objetivo de otimizar dispositivos eletroquímicos armazenadores e fontes de energia elétrica, criados a partir destes eletrodos.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparações dos sois e filmes finos

O sol-gel de V_2O_5 foi preparado a partir da mistura de oxitriisopropóxido de vanádio (V) (Aldrich), álcool isopropílico (Synth) como solvente e ácido acético glacial (Synth) como catalizador. Para obtenção do sol de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3$, à solução final foi adicionado 5 % mol de isopropóxido de molibdênio (V) (Alfa Aesar).

Os filmes foram depositados sobre um vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica transparente de FTO (Pilkington) com dimensão de 1 x 3 cm.

A deposição dos filmes foi realizada pela técnica *dip coating* e tratados termicamente a 350 °C por 30 min. Parâmetros de velocidade de imersão/emersão de 20 cm.min⁻¹ para 3 camadas.

2.2 Caracterizações dos filmes finos

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302N) utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, tais como, uma placa de platina (contra-eletródo) de área 1 cm², fio de prata (eletrodo de quase referência) e os filmes finos (eletrodo de trabalho) em solução de perclorato de lítio (LiClO_4) (Vetec) dissolvido em carbonato de propileno (PC) (Sigma-Aldrich) a 0.1 mol/L.

O coeficiente de difusão de Li^+ nos eletrodos de óxidos foi medido pela técnica PITT, na qual os parâmetros utilizados foram: tempo de aplicação dos potenciais de 500 s, a partir da variação dos potenciais de -0.4V, -0.6V e -0.85V.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 foi analisado em termos de $Q_t^{-1/2}$ e $I_t^{-1/2}$, ambas em função de $\log t$ de acordo com o procedimento estabelecido por LEVI (1999). São mostrados três passos claramente envolvidos no mecanismo de intercalação de lítio nos filmes de óxido de: (I) um processo de transferência de carga para a interface eletrólito / elétródo; (II) uma difusão de estado sólido de Li ; e (III) um espaço limitado devido à difusão do volume finito do filme. Pode-se notar, na Figuras 1-b, c e d, que a zona II, também chamada região de Cottrell, não é constante, a medida que varia o potencial aplicado, a difusão de lítio tende a atingir muito rapidamente de um regime de difusão limitada no espaço.

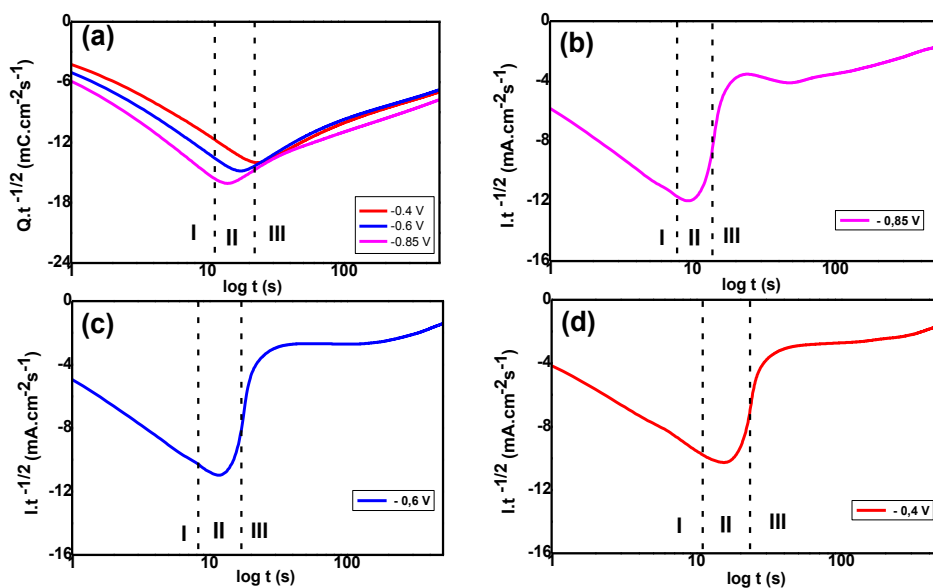


Figura 1 –Filmes Finos De $V_2O_5:Moo_3$ Medidos Para Diferentes Potenciais Em Função de $\log t$ (a) $Q.t^{-1/2}$ e (b, c e d) $I.t^{-1/2}$

Partir da região Cottrell, é possível obter o coeficiente de difusão, através da seguinte, Equação 1:

$$I.t^{-1/2} = \frac{D^{1/2} \Delta Q}{L \pi^{1/2}} \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão de espécies químicas Li no interior do filme, ΔQ , a quantidade de carga inserida durante o passo de potenciostática e L , comprimento do caminho de difusão.

A Figura 2 apresenta os coeficientes de difusão para os diferentes potenciais aplicados em função da carga inserida. Observa-se que os coeficientes de difusão variam aproximadamente, entre 10^{-12} a 10^{-17} cm^2/s , foram diminuindo com a quantidade de carga inserida, porem de forma muito brusca no inicio e mais suave após.

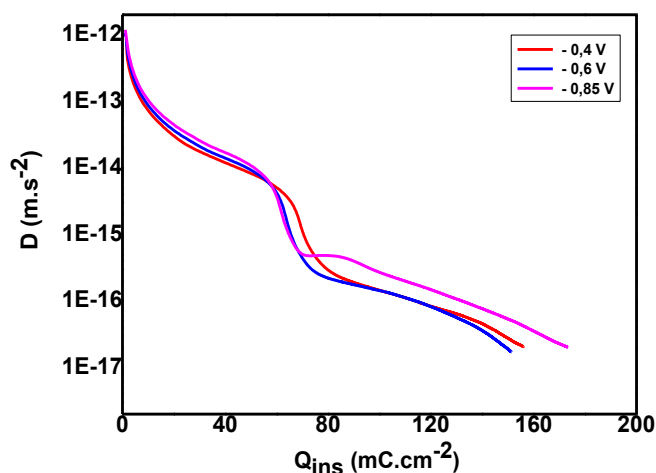


Figura 2–Coeficiente De Difusão Em Função Da Carga Inserida.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram uma significativa diferença entre ascínéticas do transporte iônico de cada eletrodo, tanto na difusão no sentido da interface eletrólito/eletrodo para o interior do eletrodo (intercalação) quanto no sentido inverso (deintercalação). Observou-se que, o coeficiente tende a diminuir com o aumento da quantidade de carga intercalada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SILVA, P.R.C. **Eletrocromismo e transporte iônico em eletrodos de filmes finos de óxidos de W, Mo e V e de seus óxidos binários**. 2011. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina.

GRANQVIST, C.G. Advances in chromogenic materials and devices. **Thin Solid Films**, v.518, p.3046-3053, 2015.

WEN C.J., BOUKAMP, B.A., HUGGINS, R.A. and WEPPNER, W. Electrochemical determination of thermodynamic properties of LiAl, **J. Electrochem. Soc.** v.126, p.2258-2266, 1979.

LEVI, M.D. AURBACH, D. Frumkin intercalation isotherm, a tool for the description of lithium insertion into host materials. **Electrochimica Acta** v.45, p.167-185, 1999.

DEISS, E. Spurious potential dependence of diffusion coefficients in Li⁺ insertion electrodes measured with PITT, **Electrochimica Acta**, v.47, p.4027-34, 2002.

YUAN, X. Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by cyclic voltammetry. **Journal of Alloys and Compounds**, v.316, p.113-17, 2001.

GARCIA, J.J. A numerical approach to the voltammograms of the reduction of Prussian Blue film on ITO electrodes. **Electrochimica Acta**, v.42, p.1473-80, 1997.

MATTSSON, M.S.; AZENS, A.; NIKLASSON, G.A.; GRANQVIST, C.G.; PURANS, J. Li intercalation in transparent Ti Ce oxide films: Energetics and ion dynamics **Journal of Applied Physics**. v.81, p.6432, 1997.