

## ESTUDO DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE ÍONS Li<sup>+</sup> EM FILMES FINOS DE V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>

CAMILA MONTEIRO CHOLANT<sup>1</sup>; TALITA MARTH WESTPHAL<sup>1</sup>; CRISTIANE AZEVEDO<sup>1</sup>; MONIQUE DA ROCHA LOI<sup>1</sup>; RAPHAEL DORNELES CALDEIRA BALBONI<sup>1</sup>; CÉSAR OROPESA AVELLANEDA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [camila.scholant@gmail.com](mailto:camila.scholant@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [talitamwestphal@gmail.com](mailto:talitamwestphal@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [cristiane.quim@gmail.com](mailto:cristiane.quim@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [talitamwestphal@gmail.com](mailto:talitamwestphal@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [loi.moniquedarocha@gmail.com](mailto:loi.moniquedarocha@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [raphael.balboni@gmail.com](mailto:raphael.balboni@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [cesaravellaneda@gmail.com](mailto:cesaravellaneda@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 eletrocrônicos, fotocrônicos, termocrônicos e piezocrônicos de acordo com a correspondente interação (SILVA, 2011).

Dentre os diversos dispositivos citados, é de particular interesse neste trabalho, estudar os 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 eletrocrônicos de controle e modulação da intensidade da radiação solar. A maioria dos materiais eletrocrônicos 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 de dispositivos eletrocrônicos. Nesses dispositivos, o transporte dos elétrons e dos contra-íons (H<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>) ocorre por difusão dos dois tipos de portadores.

Para entender melhor o comportamento dos íons e elétrons intercalados nas camadas nos filmes finos, na literatura são descritas diversas técnicas eletroquímicas para o estudo do coeficiente de difusão, dentre as potencioscopia tem-se por exemplo: o método da Cronoamperometria por Passo de Potencial - PSCA (GARCIA, 1999), Técnica de Titulação Potencioscótica Intermitente – PITT (DEISS, 2002), técnica de Voltametria Ciclica - 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: óxido misto Mo-V (POUCHKO, 2002), filmes mistos de (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> na qual o coeficiente de difusão destes íons decresce à medida que a concentração de TiO<sub>2</sub> aumenta (BELLENGER, 2001), óxidos mistos Ti-Ce preparados por sol-gel onde o coeficiente de difusão de íons Li<sup>+</sup> depende da concentração relativa dos óxidos (MATTSSON, 1997).

O presente trabalho apresenta um estudo do processo da difusão dos íons de Li<sup>+</sup> nos filmes finos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub> pela técnica PITT e, consequentemente, 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>, 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<sup>-1</sup> para 3 camadas.

### 2.2 Caracterizações dos filmes finos

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciómetro/galvanostato (Autolab PGSTAT 302N) utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, tais como, uma placa de platina (contra-eletrodo) de área 1 cm<sup>2</sup>, fio de prata (eletrodo de quase referência) e os filmes finos (eletrodo de trabalho) em solução de perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>) (Vetec) dissolvido em carbonato de propileno (PC) (Sigma-Aldrich) a 0.1 mol/L.

O coeficiente de difusão de Li<sup>+</sup> 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 Qt<sup>-1/2</sup> e It<sup>-1/2</sup>, ambas em função de log t de acordo com o procedimento estabelecido por LEVI (1999). São mostrados os 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 / elétrodo; (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.

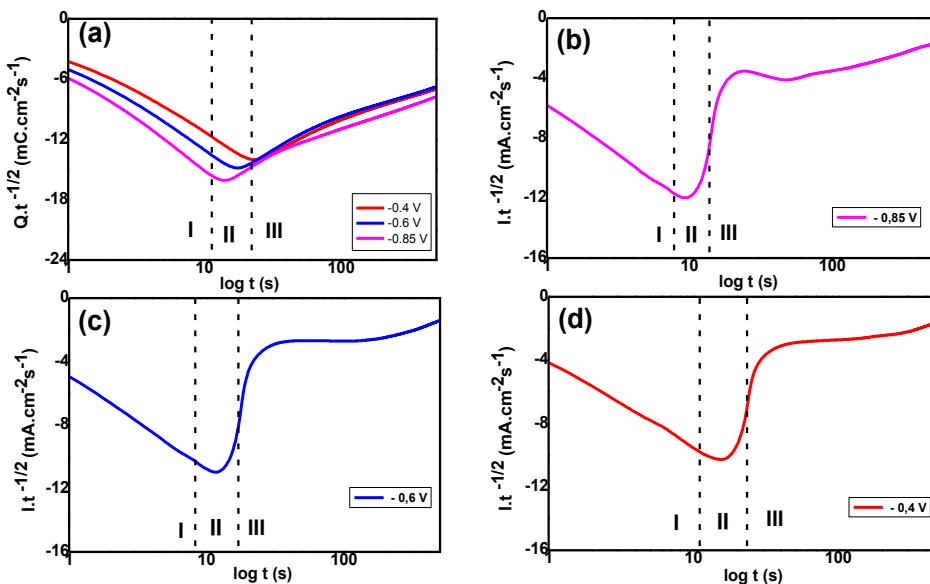


Figura 1 –Filmes Finos De  $V_2O_5:Moo_3$  Medidos Para Diferentes Potenciais Em Função de  $\log t$  (a)  $Qt^{-1/2}$  e (b, c e d)  $It^{-1/2}$

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

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

onde  $D$  é o coeficiente de difusão de espécies químicas Li no interior do filme,  $\Delta Q$ , a quantidade de carga inserida durante o passo de potenciotáctica 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  $10^{-13}$  cm $^2$ /s, foram diminuindo com a quantidade de carga inserida, porém de forma muito brusca no inicio e mais suave após.

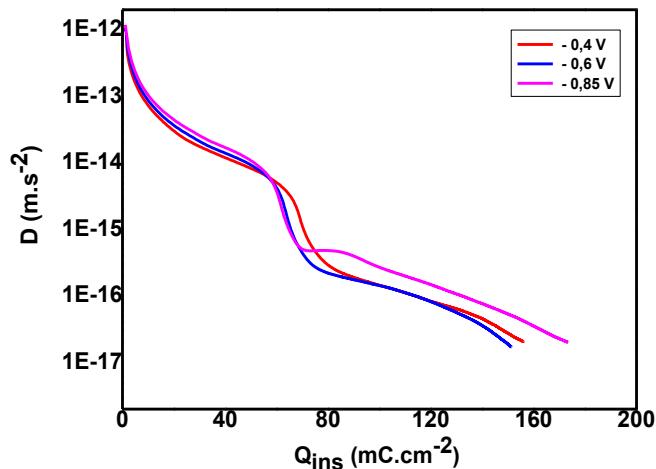


Figura 2–Coeficiente De Difusão Em Função Da Carga Inserida.

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram uma significativa diferença entre as cinéticas do transporte iônico de cada eletrodo, tanto na difusão sentido da interface eletrólito/eletrodo para o interíodo 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 CJ., 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<sup>+</sup> 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.