

FILMES FINOS DE WO₃ A BAIXAS TEMPERATURAS

ADRIANA IVEN HELING¹; ILIZELI CORRÊA MARQUES¹; CAMILA MONTEIRO CHOLANT¹; CÉSAR OROPESA AVELLANEDA¹; JOSEANE DA SILVA PORTO¹.

¹ Universidade Federal de Pelotas – adrianaih@hotmail.com;

¹ Universidade Federal de Pelotas – ilizeli@hotmail.com;

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

¹ Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com;

¹ Universidade Federal de Pelotas – joseaneclmd@gmail.com.

1. INTRODUÇÃO

O uso constante de fontes não renováveis de energia, além de despertar a preocupação permanente com seu esgotamento, acarreta em grandes emissões de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. A grande emissão de dióxido de carbono tem como consequência o aumento da temperatura média da biosfera terrestre, onde muitos especialistas acreditam ser “efeito estufa”, que vem sendo observado há algumas décadas. Que são causados pelo acréscimo de CO₂ entre outros gases na atmosfera, conhecidos também como “gases de efeito estufa”, chamados mundialmente pela sigla GHG (Green house gases).

Reinhart e Wienold sugerem uma definição híbrida para a iluminação natural que corresponde com o que se espera de projetos que tiram partido dessa fonte de luz nos dias de hoje. Um espaço que é essencialmente iluminado pela luz do dia deve também combinar elevada satisfação dos ocupantes considerando conforto visual e térmico com baixo consumo energético para iluminação artificial, aquecimento e resfriamento. (REINHART, C. F.; WIENOLD J. 2011).

O trióxido de tungstênio é um metal eletrocrômico muito estudado, devido à sua mudança de coloração reversível em condições de redução e oxidação e a possibilidade de obtenção de filmes finos. Além disso, pode ser obtido por técnicas de evaporação a vácuo ou diferentes tecnologias de deposição por molhamento.

O WO₃ é classificado como material de coloração catódica, pois se torna fortemente azul a redução por Li⁺, e transparente depois de oxidado. Quando ocorre a inserção de íons na sua estrutura, a banda de energia proibida passa de 3,5 para 1,4 eV, favorecendo o salto de elétrons entre os íons de tungstênio com diferentes estados de valência, isto é W⁶⁺ para W⁵⁺. O processo de inserção e extração envolve as cargas, para cada íon inserido, um elétron é injetado no óxido vindo do circuito externo para compensação de carga. (ANDRADE J.R. 2015)

Os dispositivos eletrocrônicos apresentam o vasto numero de vantagens, como: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta, bem como da ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura, gerando então o interesse em seu uso. Levando há um aumento considerável na ultima década em pesquisas e desenvolvimento de dispositivos eletrocrônicos, em universidades e também em companhias privadas, pois apresenta variedade do potencial em suas aplicações, como: tetos solares, retrovisores de veículos automotores e janelas inteligentes.

Uma janela eletrocrônica ou dispositivo eletrocrônico ele qual muda de cor devido à aplicação de potencial ou corrente; é essencialmente uma célula eletroquímica onde o eletrodo de trabalho (eletrocrônico) está separado do

contra-eletrodo por um eletrólito (sólido, líquido ou gel) e a mudança de cor ocorre devido ao carregamento e descarregamento da célula eletroquímica por meio de um potencial aplicado ou corrente elétrica. No presente trabalho apresentamos os resultados dos filmes finos de WO_3 à baixa temperatura com o intuito de usar num futuro próximo em dispositivo flexível.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação do sol de WO_3

O sol de WO_3 foi preparado usando a rota proposta por Cronin *et al.* (1991). Tungstênio metálico foi dissolvido na presença de peróxido de hidrogênio (30%) e ácido acético glacial a uma temperatura de 0°C durante 24 horas. A solução misturada e filtrada é finalmente evaporada obtendo-se um pó amarelo.

2.2 Preparação do filme de WO_3

O sol final de WO_3 foi preparado a partir da mistura de WO_3 que foi obtido na etapa anterior e etanol.

Em seguida os filmes foram depositados pela técnica *dip coating*, a uma velocidade de 10 cm/min., logo após deixado em hidrolise por 5 min. e calcinadas a temperatura de 120°C durante 1h.

2.3 Caracterização do filme WO_3

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^2 , fio de prata (eletrodo de 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. Foram utilizados os potenciais catódicos (-1V) e anódicos de (+1V) com uma velocidade de varredura de 50mV/s.

A caracterização dos filmes de WO_3 foram feitas através de medidas eletroquímicas, tais como: voltametria cíclica, cronamperometria e cronocrometria, para entender melhor seu comportamento quanto a sua densidade de carga e reversibilidade para posterior aplicação em dispositivo eletrocrômico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Voltametria Cíclica

A Figura 1, apresenta as medidas de voltametria cíclica do $E \times I$, para intervalo de potencial de -1 a 1V com uma velocidade de varredura de 50mV/s para os filmes de WO_3 de 1 e 2 camadas. Pode-se observar para ambos os filmes de 1 e 2 camadas, picos de potenciais anódicos, alem disso, demonstra um comportamento de reversibilidade do sistema, onde o filme em seu estado polarizado apresenta uma coloração azul e quando despolarizado volta a seu estado original, transparente.

Os Filmes de WO_3 , para as diferentes camadas apresentaram valores de densidade de corrente de 1C de $0,86\text{mA.cm}^{-2}$ e para 2C de $0,80\text{mA.cm}^{-2}$, o que significa que o aumento do numero de camadas, consequentemente o aumento

da espessura, os picos de correntes tendem a diminuir, tornando-se o filme de 1C um bom armazenados de íons.

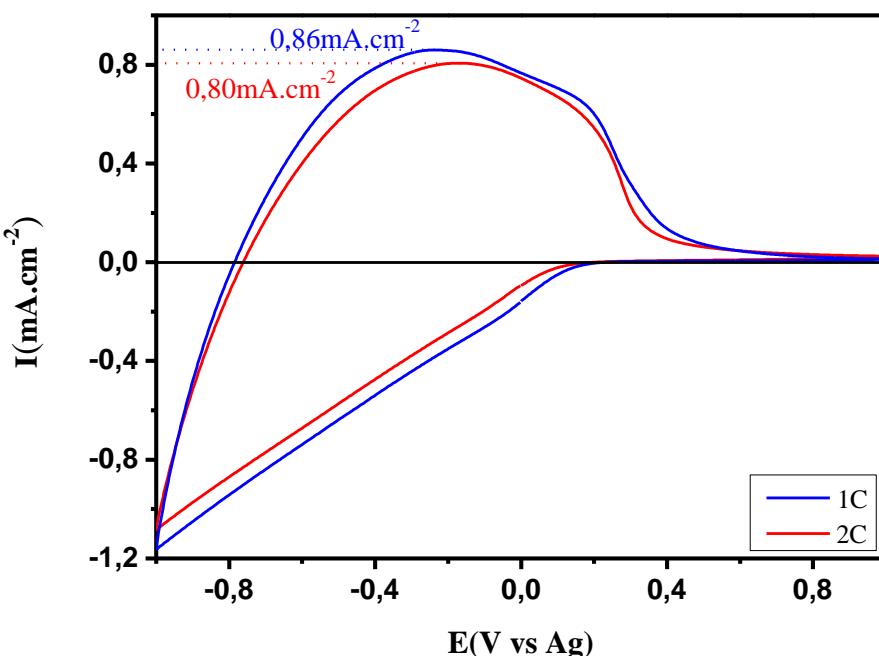


Figura 1: Voltametria Cíclica dos filmes de WO_3 de 1C e 2C a 120°C a uma velocidade de varredura de 50mV/s .

3.2 Cronoamperometria e Cronocoulometria

A Figura 2, apresenta medidas de cronoamperometria e cronocoulometria que consistiu na aplicação de salto de potenciais (-1 a 1V) nos filmes de WO_3 para tempos de polarização e despolarização de 60s.

A Figura 2a, registra o fluxo de corrente que flui pelo filme de WO_3 de diferentes camadas em função do tempo. Nota-se que o processo de inserção e extração dos íons de Li^+ com relação à densidade de corrente, apresenta menor a medida em que aumenta o número de camada. Com relação ao tempo, apresentaram pouca variação, inserção 8,6s e extração 9,5s.

A Figura 2b, é dada pela carga em função do tempo, o que foi possível obter informações a respeito do mecanismo de reação do WO_3 , bem como as propriedades de armazenamento de carga. Observou-se que à medida que aumentou o numero de camada do filme WO_3 , consequentemente houve o aumento da espessura, que proporcionou a diminuição da densidade de carga 1C ($1,41\text{mC.cm}^{-2}$) e 2C ($1,21\text{mC.cm}^{-2}$).

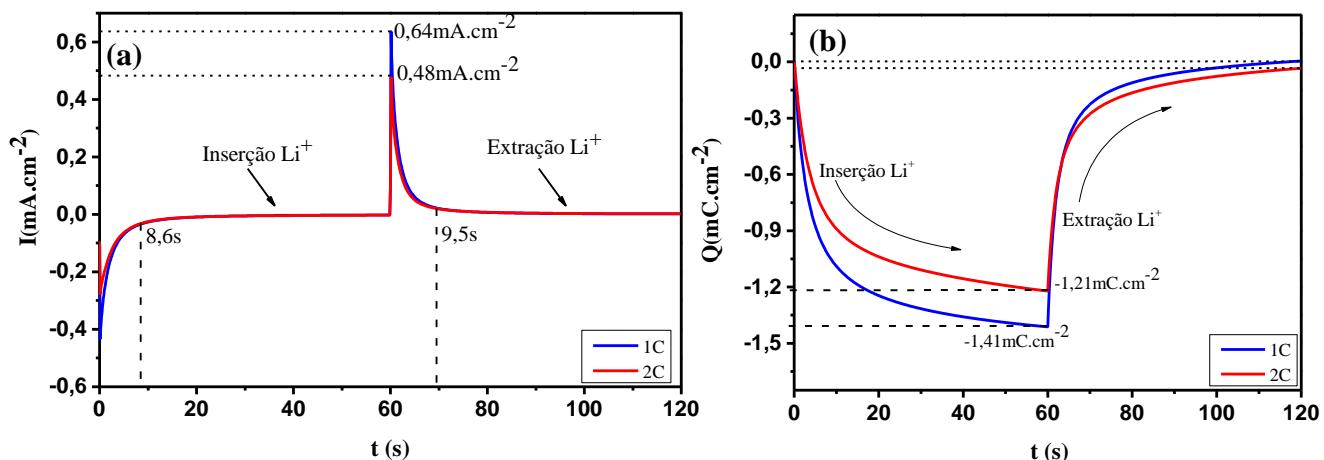


Figura 2: Medidas eletroquímicas. **a)** Cronoamperometria **b)** Cronocoulometria.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram caracterizados filmes finos de WO_3 preparados pelo processo sol gel, o qual demonstrou-se um processo vantajoso simples e de fácil sintetização que permitiu obter um filme por *dip coating* bem homogêneo.

As análises eletroquímica dos filmes de WO_3 apresentaram reversibilidade cíclica, boa capacidade de armazenamento de íons de lítio para 1C de $1,41 \text{ mC.cm}^{-2}$. Com isso é possível o uso deste material como camada ativa em dispositivos eletrocrônicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REINHART, C. F.; WIENOLD, J. The Daylighting Dashboard: a simulation-based design analysis for daylit spaces. **Building and Environment**, v. 46, n. 2, p. 386-96, 2011.
2. LANDRIN, D. M. **Propriedades fotocrônicas e eletrocrônicas dos filmes de WO_3 , $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ e $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$** - Dissertação de Mestrado-Universidade Federal De Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, 2014.
3. ANDRADE, J.R. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocrônicos** - Tese de Mestrado - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2015.
4. SENTANIN, F.C. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Pelo Processo Sol-Gel** - Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, 2008.
5. YING, L. et.al. Fine pattern fabrication on $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ thin films formed by sol-gel process. **Surface na Interface Analysis**, v.38, n.9, p.1291-95, 2006.