

FILMES FINOS DE $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ COMO CONTRA-ELETRODO EM UM DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO

WESTPHAL, Talita M.¹; BERTON, Marcos A.C.²; BULHÕES, Luis Otavio S.³;
AVELLANEDA, César O.¹

¹Universidade Federal de Pelotas, UFPel, CDTec, Pelotas, RS, Brasil –
talitamwestphal@gmail.com, cesaravellaneda@gmail.com

²Centro Internacional de Inovação, C2i-SENAI, Curitiba, PR, Brasil – macberton@gmail.com

³Centro Universitário Franciscano, UNIFRA, Santa Maria, RS, Brasil – losbulhoes@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O controle energético das edificações tem sido motivo de grande preocupação, tanto em países com inverno rigoroso, como em países tropicais. O principal problema é o consumo e desperdício de energia, tanto com aquecimento das edificações como resfriamento delas [1]. Para as superfícies opacas já existem soluções boas e baratas, como por exemplo: revestimento com placas de isopor, espumas sintéticas, ou com lãs minerais [2]. Entretanto, o maior fluxo não só da luz, mas também de energia térmica é através das superfícies transparentes que geralmente são de vidros. Com isso, hoje em dia, essas superfícies deixam de cumprir apenas o papel de iluminação e passam a fazer parte, também, dos cálculos de desperdício da energia. Para solucionar esse problema, a intenção é utilizar vidros coloridos ou refletivos que diminuam a passagem de certos comprimentos de onda na faixa da luz ultravioleta-infravermelho próximo [3]. Entretanto, esses vidros, proporcionam somente uma opção, além de não serem, geralmente, bem especificados pelos fabricantes, e assim, inadequadamente utilizados pelos engenheiros. Mas as condições atmosféricas na maioria dos países do mundo mudam constantemente de frio para calor, e de sol excessivo para tempo nebuloso. Por isso, procura-se desenvolver os “sistemas inteligentes” que, dependendo das condições atmosféricas, possam ter a possibilidade de adaptação, diminuindo o gasto energético. Exatamente com base nestes objetivos, várias pesquisas vêm sendo direcionadas para o desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos, como por exemplo, as janelas eletrocrômicas, de grande interesse para projetos arquitetônicos.

Filmes finos transparentes de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ (35mol% de Si) utilizados como contra-eletrodo num dispositivo eletrocrômico (ECD), foram preparados pelo processo Sol-Gel, utilizando a rota aquosa combinada com a técnica de *dip coating*. O processo de inserção/extração eletroquímica Li^+ foi analisado por medidas de voltametria cíclica que indicam que o sistema $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2/\text{LiClO}_4$ é reversível eletroquimicamente. A carga total inserida/extraída dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ (~90nm) foram determinadas por cronoamperometria com aproximadamente $14\text{mC}/\text{cm}^2$. Os tamanhos de cristalito de CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ foram determinados por difração de raios-X. Os filmes de $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ são opticamente transparentes nos estados reduzidos ou oxidados e a viabilidade do uso desses eletrodos como o armazenamento de íons para dispositivos eletrocrômicos foi pesquisada.

2. METODOLOGIA

O sol de CeO_2 foi preparado utilizando a rota proposta por Orel et al [4], na qual uma solução aquosa de sal de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, como precursor foi precipitado pela adição de NH_4OH até $\text{pH}=9$. O sol coloidal foi agitado até uma temperatura de 90°C durante 30 minutos. Finalmente foi adicionado 35mol% de GPTS [(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane].

Os filmes de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ foram depositados pela técnica de *dip coating* sobre o substrato (DonnellyTechnology) a uma velocidade de 10 cm/min e submetidos a tratamento térmico de 450°C durante 10 minutos. O processo foi repetido até 6 camadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as voltametrias cíclicas de longa duração do filme de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, ciclos 10, 500 e 1000 respectivamente, observa-se que existe uma diminuição nas densidades de carga com o números de ciclos, de outro lado a relação das densidade de carga catódica/anódica ao longo dos ciclos é sempre ~ 1 . Observa-se também um deslocamento dos picos de inserção para potenciais mais catódicos.

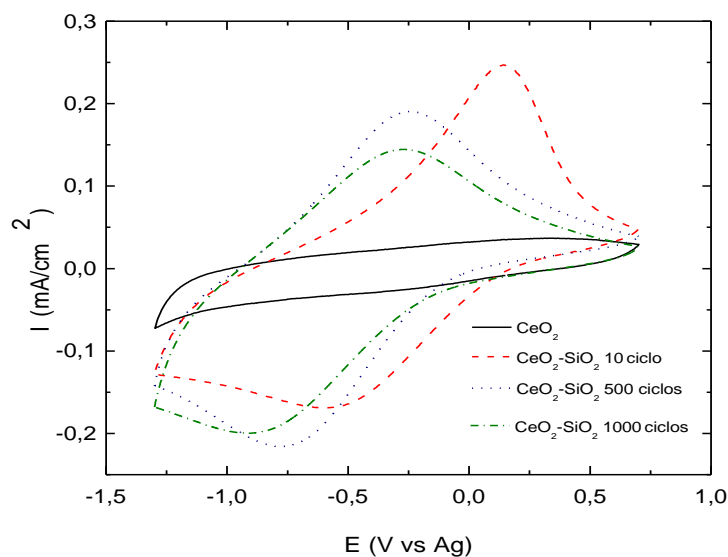


Figura 1. Voltametria cíclica de longa duração do filme $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$.

A Figura 2 apresenta as densidades de carga catódica e anódica do filme $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ (35%mol de Si) obtidas da cronoamperometria para os potenciais de $-1,3\text{V}$ e $+0,7\text{V}$ durante 90 segundos para filmes de 1, 3 e 6 camadas respectivamente. Observa-se que os processos apresentam diferentes cinéticas de inserção/extração, sendo que o filme de 6 camadas apresentou a maior densidade de carga $\sim 14\text{ mC/cm}^2$.

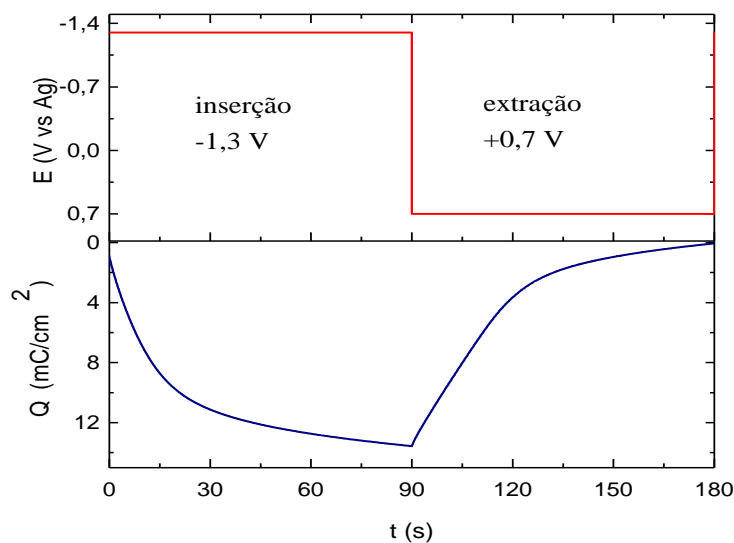


Figura 2. Densidade de carga catódica e anódica do filme de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ (35%mol de Si) de 6 camadas, potenciais -1,3V e 0,7V.

Os resultados das medidas espectroeletróquímicas UV-VIS do filme de 6 camadas de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, após o tratamento térmico de 450°C durante 10 minutos. Conforme a Figura 3, antes da carga, após a carga de -1,3V e depois da descarga de +0,7V durante 60 segundos. Os filmes de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ permaneceram transparentes durante os processo de inserção/extração com variação de transmitância abaixo de 2%.

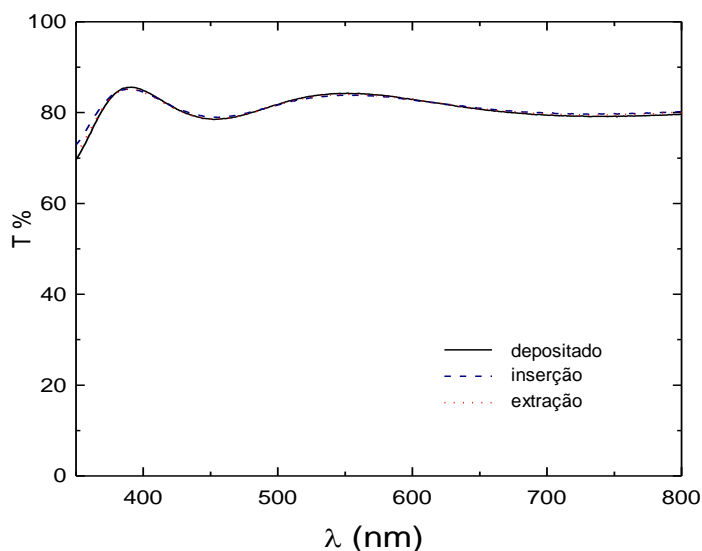


Figura 3. Espectro de transmitância (UV-VIS) do filme $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$.

4. CONCLUSÕES

Filmes finos de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ foram preparadas pelo método Sol-Gel combinado com a técnica de *dip coating*. Os filmes permaneceram transparentes durante o processo de inserção/extração, com uma transmitância na faixa do visível de 80% e apresentaram uma taxa de densidade de 14 mC/cm^2 e o

coeficiente de difusão química encontrado foi de $D=8,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Os filmes finos são de grande interesse para camadas de armazenamento de íons em dispositivos eletrocromáticos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. G. Granqvist. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**. Uppsala: Elsevier, 1995.
- [2] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky. **Electrochromism Fundamental and Applications**, VCH Weinheim, 1995.
- [3] M. A. Aegerter, "Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices" in: Structure and Bonding, 85, p.149-194, **Springer**, Berlin Heidelberg, 1996.
- [4] Z. C. Orel, B. Orel, J. Mater. Ion storage properties of CeO_2 and mixed $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ coating. **Journal of Materials Science**, Slovenia, v.30, p.2284-2290, 1995.