UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTec
Curso de Engenharia de Materiais

Monografia

PROPRIEDADES ELETROQUIMÍCAS DO PENTÓXIDO DE VANÁDIO (V_2O_5)

Leandro Lemos de Peres

Pelotas, 2017

Leandro Lemos de Peres

PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO PENTÓXIDO DE VANÁDIO (V_2O_5)

Monografia de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Professor DoutorCésarOropesa Avellaneda

Pelotas, 2017

Leandro Lemos de Peres

Monografia de conclusão de curso aprovado, como requisito parcial, para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 13/12/2017

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César Oropesa Avellaneda Engenharia de Materiais UFPel (Orientador)

Prof. Dr. Javier Gomez Romero IFM UFPel

MsC Camila M Cholant PPGCEM UFPel

Aprender é a única coisa

que a mente nunca se cansa,

nunca tem medo e nunca se arrepende.

Agradecimentos

A Deus acima de tudo. Aos meu pai e minha mãe, pelo apoio dado e por acreditarem na minha capacidade. Ao meu irmão, que dividiu comigo toda sua experiência e sabedoria, sempre presente em meu auxílio.

Ao meu orientador, pelo empenho e pela dedicação em fazê-lo neste processo.

A Universidade Federal de Pelotas, por proporcionar todas as experiências nela vivida.

Ao CNPq, pelas bolsas proporcionadas ao longo da minha formação.

Aos professores por compartilhar do seu conhecimento e a todos envolvidos na minha formação.

Resumo

DE PERES, Leandro Lemos. **Propriedades Eletroquímicas Do Pentóxido De Vanadio (V_2O_5).** 2017. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

O presente trabalho tem por objetivo estudar as propriedades eletroquímicas do pentóxido de vanádio. A obtenção dos filmes foi feita segundo o método de condensação dos peroxovanadatos. Através de diferentes velocidades de imersão/emersão durante o processo de deposição dos filmes via *dip-coating* e após tratamento térmico a 350°C, foram analisadas as mudanças no comportamento eletroquímico do material, através de análises de voltametria cíclica e cronocoulometria. As analises de Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS foram utilizadas para obtenção das características superficiais do filme bem como determinação de sua composição quantitativa/qualitativa. Através dos resultados obtidos a respeito do comportamento eletroquímico observado no material, conclui-se que embora maiores velocidades de imersão/emersão tendem a reduzir a espessura do filme, e consequentemente suas respostas eletroquímicas, isso provavelmente não ocorre de forma linear, uma vez que observados os dados, eventualmente velocidades maiores podem gerar filmes mais espessos dadas a propriedades viscosimétricas do fluído precursor.

Palavras chave: pentóxido de vanádio; voltametria ciclica; cronocoulometria.

Abstract

DE PERES, Leandro Lemos. **Eletrochemical Properties of Vanadium Pentoxide V_2O_5.** 2017. 33f. Monography – Graduation in Materials Science and Engineering – Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2017.

The present work aims to verify the influence of layer thickness on electrochemical properties of Vanadium Pentoxide. The thin films were obtained by peroxovanadates condensation method. Different immersion/emersion velocities were used on Dip-coating. After the thermal treatment (350°C), the electrochemical behavior of material was analyzed by cyclic voltammetry and chronocoulometry. SEM and EDS were performed to provide morphological information of sample, as well as qualitative composition. With results analysis, can be concluded that although higher velocities of immersion/emersion tend to reduce the film thickness, the phenomena present non linear behavior.

Keywords: vanadium pentoxide, cyclic voltammetry, chronocoulometry.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura Lamelar do V_2O_5 ..... 13~~14~~

Figura 2- Estrutura do gel de V2O5 (V2O5 n.H2O). As moléculas de água estão representadas em verde. ..... 14~~15~~

Figura 3: Dispositivo Eletrocromico ..... 15~~16~~

Figura 4: Célula eletroquímica. ..... 16~~17~~

Figura 5: Exemplo de voltamograma reversível. ..... 17~~18~~

Figura 6: Esquema ilustrativo evidenciando semelhanças e diferenças entre as técnicas de microscopia ..... 18~~19~~

Figura 7: Técnica de *Dip-Coating* ..... 20~~21~~

Figura 8: Voltamogramas das amostras a), b), c), d) e e), representando respectivamente as velocidadesde imersão de 50, 60, 70, 80 e 100mm/mim. ..... 23~~24~~

Figura 9: Média das análises de carga inserida nos filmes de V2O5. ..... 24~~25~~

Figura 10: Média das análises de carga extraída dos filmes de V2O5 ..... 25~~26~~

Figura 11: Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras de V2O5 28

Figura 12 - Análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das amostras de V2O5 ..... 28~~29~~

Sumário

1 INTRODUÇÃO 10

2 OBJETIVOS 12

2.1 GERAL 12

2.2 Especifico 12

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13

3.1 Pentóxido de vanádio 13

3.2 Dispositivos eletrocrômicos 15

3.3 Medidas Eletroquímicas 15

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) 18

4 MATERIAIS E MÉTODOS 19

4.1 Preparo do Xerogel de V_2O_5 19

4.2 Deposição do Filme ..... 20~~19~~

4.3 Tratamento Térmico 21

4.4 MEV e EDS 21

4.5 Analise Estatística ..... 21~~22~~

5 RESULTADOS 22

5.1 Voltametria cíclica. 22

5.2 Cronocoulometria 24

5.3 Analises Estatísticas 26

6 Conclusão ..... 30~~29~~

7 Referêmcias Bibliograficas ..... 31~~30~~

1 INTRODUÇÃO

A melhora na eficiência energética é um dos focos principais no desenvolvimento de novos materiais e dispositivos opto-eletrônicos. Janelas inteligentes, por exemplo, são capazes de controlar as taxas de transferência de luz visível e radiação solar para dentro das construções, estabelecendo uma boa relação entre eficiência energética e conforto humano através do controle dos níveis de transmitância, para os mais variados usos.

Neste âmbito, o desenvolvimento de novos materiais que possibilitem a criação de janelas inteligentes ainda encontra muitas barreiras que impedem sua aplicação em grande escala.Isto se deve à dificuldade de ponderar entre eficiência do material, facilidade de confecção, custos envolvidos e aplicabilidade industrial.

Efeitos cromogênicos são constantemente estudados para obtenção destas janelas inteligentes. O estudo da propriedade termocrômica em materiais, por exemplo, tem encontrado grande aplicabilidade neste conceito, onde as janelas mudam sua coloração devido incidência de luz e calor, atenuando a temperatura no interior dos ambientes (ALLEN et al., 2017). No entanto, este é um efeito que ocorre espontaneamente, impedindo que tenhamos o total controle sobre o mesmo, o que eventualmente pode afetar nossas necessidades.

Devido ao eletrocromismo ser considerado como uma nanotecnologia verde deve-se manter a ideia de criação de um produto ecologicamente amigável, mas que ainda possa ter suas propriedades controladas por um botão.Desse modo, o respeito pelas necessidades e conforto do ser humano abre espaço para o estudo aprofundado das propriedades eletrocômicas dos materiais (GARCÍA-MATINEZ, 2013;PACHECO-TORGAL, 2013)

Dispositivos eletrocrômicos são confeccionados laboratorialmente, com o objetivo de se estabelecer metodologias para produção destes dispositivos e mensuração das suas propriedades (ALLEN et al., 2017). Diversos óxidos metálicos de transição com propriedades cromogênicas são utilizados através da confecção de filmes finos. Para tal, precursores destes óxidos são misturados a reagentes obtendo-se géis, que são depositados na superfície de um substrato e, após um tratamento térmico especifico, obtém-se o filme fino No entanto, as complexidades envolvidas na

produção destes dispositivos devido aos problemas de umidades a que os alcóxidos estão envolvidos, rota de síntese comum destes óxidos, bem como nos custos atrelados na sua produção devido a utilização de diversos reagentes acabam por inviabilizar sua aplicabilidade em escala industrial.Dentre os óxidos metálicos, devido a facilidade de confecção de seu gel e sua característica ímpar de mudança de coloração durante a etapa de oxidação e redação, característica essa que não existe em nenhum dos demais óxidos. O óxido de vanádio encontra sua aplicabilidade, dado o fato que são simples os parâmetros envolvidos na confecção do seu filme, justificando o aprofundamento de estudos eletroquímicos para melhor caracterização de suas propriedades.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Analisar as propriedades eletroquímicas do pentóxido de vanádio (V_2O_5) obtido pelo método de condensação dos peroxovanadatos.

2.2 Especifico

Evidenciar a influência da variação das velocidades de deposição do filme nas propriedades eletrocrômicas do V_2O_5

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Pentóxido de vanádio

Os óxidos de vanádio têm sido amplamente aplicados como material para eletrodo em baterias de lítio e baterias de íon sódio (MAI et al. 2010). Eles não somente produzem o efeito de oxidação/redução na sua superfície, como também em seu interior. No entanto, sua pobre condutividade elétrica e baixa estabilidade acabam por prejudicar suas propriedades eletrocrômicas.Porém, a fase mais rica em oxigênio e também a mais estável, o pentóxido de vanádio(V_2O_5) possui estrutura lamelar apropriada para a intercalação iônica de H^+ e Li^+. (AN et al. 2013), proporcionando boas qualidades eletroquímicas e elevando a importância do pentóxido de vanádio no emprego de baterias e dispositivos eletrocrômicos.

O pentóxido de vanádio tem estrutura cristalina ortorrômbica, formado por octaedros com composição VO_6 (TALLEDO, GRANQVIST*, 1995*). Estes octaedros na estrutura do V_2O_5 são irregulares e as distâncias entre as ligações V-O possuem entre 1,59 Å e 2,02 Å, sendo que o sexto átomo de oxigênio encontra-se a uma distância de 2,79 Å. Devido ao fato desta ligação estar a uma distância maior que as demais, e por sua vez mais fraca, a estrutura do V_2O_5 pode ser descrita como pirâmides de base quadrada de VO_5.

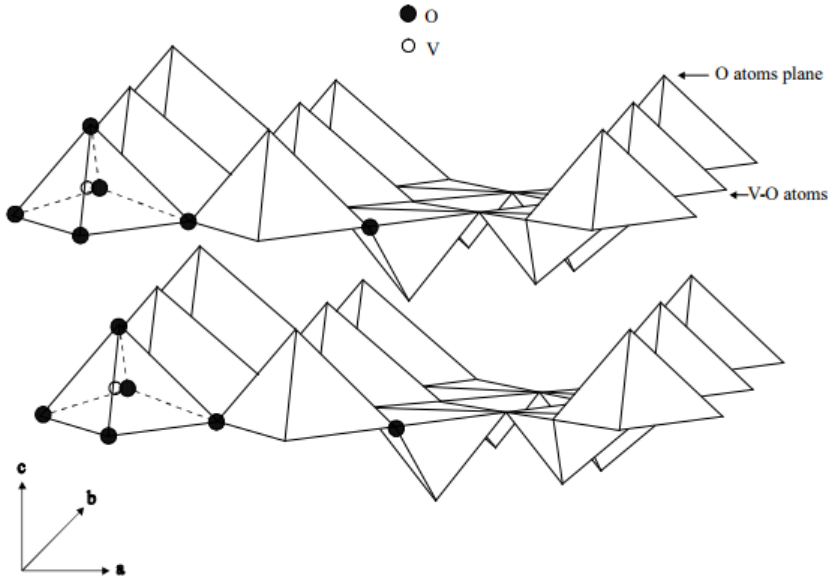


Figura 1 - Estrutura Lamelar do V_2O_5

Fonte: FERREIRA, 1998. Adaptado

Através da difração de raios-x com radiação obtida de fonte de luz sincrotron, a qual descreve a distribuição de corpos no interior de um meio, Petkov*et al.* (2002) observou que o gel de V_2O_5 é formado por bicamadas empilhadas ao longo da direção cristalográfica *c*, e estas bicamadas são conectadas por unidades de VO_5. O gel possui célula unitária monoclínica com os seguintes parâmetros de rede: a=11,722Å, b=3,570Å e c=11,520Å, e ângulos β=88,65° α=γ=90°.

A figura 2 exemplifica a distribuição das camadas de pentóxido de vanádio.

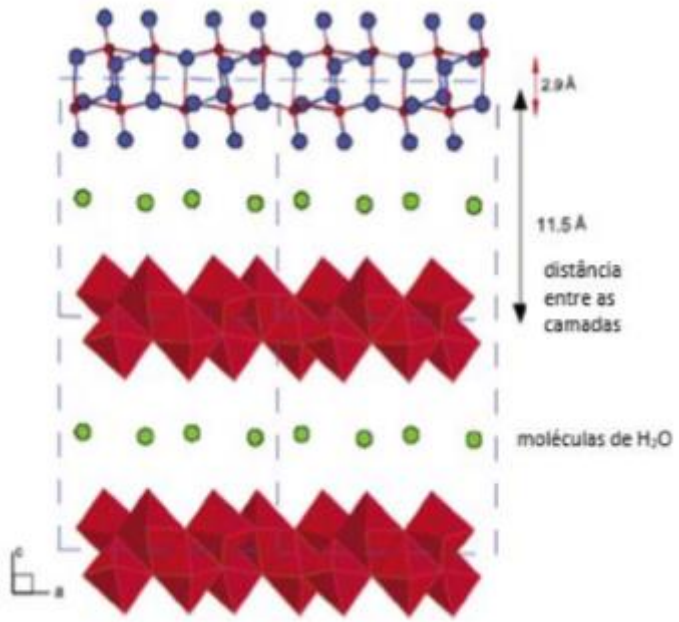


Figura 2- Estrutura do gel de V2O5 (V2O5 n.H2O). As moléculas de água estão representadas em verde.

Fonte: PETKOV et al., 2002, Adaptado.

Além da sua capacidade eletrocrômica de via dupla (CEZAR, 2010*)*, devido a sua mudança de coloração tanto durante sua fase oxidação quanto na sua fase de redução, o vanádio também apresenta propriedades termocrômicas e sua temperatura crítica é de aproximadamente 257°C (KANG, et al. 2011) porém, diferente dos demais, o pentóxido de vanádio mantém sua estrutura lamelar ortorrômbica durante toda a faixa de temperatura (NOGUEIRA, 2010). Esta conservação de propriedades além de favorecer seu emprego em dispositivos eletrocrômicos, também favorece o seu uso em dispositivos optoelétricos (THOMAZINI, 2015*)*.

3.2 Dispositivos eletrocrômicos

Para explorar esta determinada propriedade eletrocrômica dos materiais em sua aplicação cotidiana, é necessária a constituição de um dispositivo que é comumente composto por cinco camadas como mostra a Figura 3.

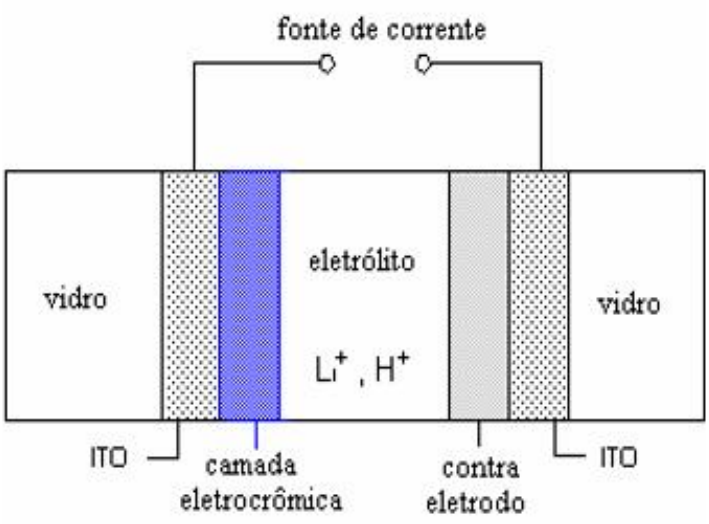


Figura 3: Dispositivo Eletrocrômico

Fonte:*COSTA*, 2003, adaptado.

Sua elaboração consiste na utilização de um condutor transparente, ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor) depositados sobre vidro. Em seguida estão presentes a camada eletrocrômica (eletrodo de trabalho) e o contra eletrodo (filme reservatório de íons) divididas pelo condutor iônico, responsável por manter a comunicação entre os filmes (WANG et. al., 2018).

3.3 Medidas Eletroquímicas

Para as caracterizações eletroquímicas mais diversas, como potenciometria, voltametria cíclica, cronocoulometria, cronoamperometria, de amostras em formato de filme, geralmente são utilizados em auxilio a um potenciostato/galvanostato uma célula eletroquímica com três eletrodos (SPANAKIS et al. 2013).

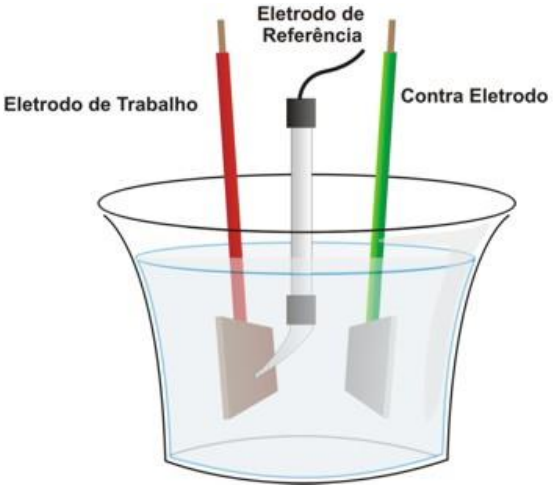


Figura 4: Célula eletroquímica.

Fonte: omnimetra.com.br (acesso em: 1 de Dezembro)

Uma célula eletroquímica de três eletrodos possui geralmente uma lamina de platina de 1cm² utilizada como contra eletrodo e fio de prata utilizado como eletrodo de referência.Em muitos trabalhos, especialmente os que visam determinar características eletrocrômicas, o eletrodo de trabalho é tido como objeto de estudo, pois é nele que são medidos os potenciais de redução e oxidação, observando-se o efeito eletrocrômico. (GAVIM et al. 2017)

A voltametria cíclica é considerada como a ferramenta ideal para analisar o comportamento eletroquímico de qualquer material além de fornecer os potencias de oxidação e redução do material (PAWAR, et al. 2017). Esta medida eletroquímica é baseada na variação do potencial elétrico gerado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência que gera uma corrente elétrica durante o processo (OTA, KREYSA E SAVINELL, 2015). Os potenciais nos quais o lítio intercala e desintercala na estrutura do vanádio seguem a equação proposta por Vernardou et al.(2014)

$$V_2O_5 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xV_2O_5 \qquad [1]$$

A figura 5 exemplifica um voltamograma típico de um material com potenciais de oxidação e redução reversíveis, exibindo picos catódicos e anódicos, referentes a geração de corrente no interior do filme.

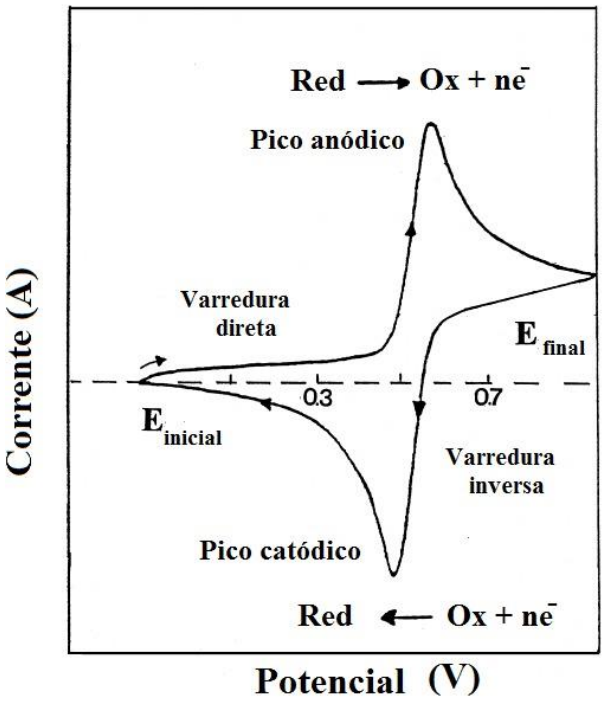


Figura 5: Exemplo de voltamograma reversível.

Fonte: DE LIMA (2012)

A crono coulometria pode ser definida como a quantidade de carga inserida no filme após a aplicação de uma diferença de potencial. É comumente utilizada para determinar os níveis de reversibilidade eletroquímica da microestrutura (PATIL, et al. 2005)

Durante o escaneamento da fase catódica, as cargas são intercaladas no filme por processo de difusão, e os valores alcançados são aferidos pelo equipamento. Na fase de escaneamento anódico, o mesmo processo se repete inversamente, as cargas são removidas do filme, e então, dada a quantidade de carga retirada do filme observa-se o nível de reversibilidade do filme (ADHIKARI E SARKAR, 2015) dada à equação 2. (KIM, et al. 2003) (PATIL, et al. 2005).

$$Reversibilidade = \frac{Q_e}{Q_i} \qquad [2]$$

Onde: Q_e significa Carga (Q) Extraída e significa Q_i Carga(Q) Inserida.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A presente técnica baseia-se no estudo superficial de uma amostra através da incidência de um feixe de elétrons emitidos por filamento de tungstênio. Sua importância e grande aplicação em diversas áreas encontra-se na sua capacidade de providenciar imagens com alta resolução de áreas superficiais, partículas e estruturas micrométricas, além de fornecer a assinatura composicional dos materiais.(WANG et al. 2017). Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta uma alta complexidade quando comparado com microscópio ótico. A figura... apresenta esquematicamente as semelhanças e diferenças entre ambos os microscópios.

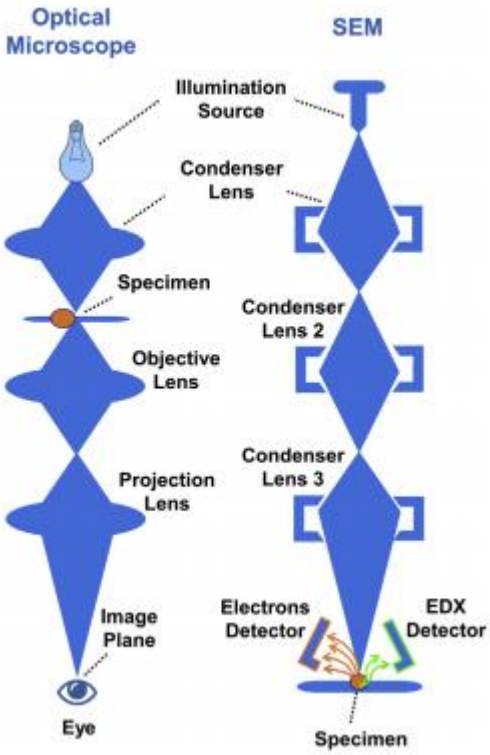


Figura 6: Esquema ilustrativo evidenciando semelhanças e diferenças entre as técnicas de microscopia

Fonte: GIRÃO 2017

Raios-X são fótons altamente energéticos resultantes da transição eletrônica ocorrida nos átomos amostra atingida pelo feixe de elétrons. Normalmente, o feixe de elétrons acerta um átomo da amostra e ejeta o mesmo de uma de suas camadas e uma vacância ou buraco é deixado nesta camada. Se um elétron de outra camada

adjacente preenche este buraco (transição eletrônica) então os Raios-X são emitidos. A transição eletrônica pode ocorrer para todas as demais camadas do átomo e cada elemento químico possui uma transição eletrônica caraterística, justificando o desenvolvimento das análises de EDS junto a microscopia eletrônica aumentando o seu uso na caracterização micro estrutural de um material. A combinação entre as imagens fornecidas pelo MEV e a análise química qualitativa/quantitativa fornecida pelo EDS faz com que juntos sejam uma das mais poderosas ferramentas da pesquisa cientifica (GIRÃO, CAPUTO E FERRO, 2017)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo do Xerogel de V_2O_5

Embora uma grande possibilidade de métodos possa ser utilizada para produzir filmes de pentóxido de vanádio, (DAVID et al. 2014), o método de condensação dos peroxovanadatos, (FENTENOT et al. 2000) utilizado neste trabalho e também utilizado por Chandrappa et al, (2003) apresenta-se como uma alternativa eficiente e economicamente viável. Para a realização do método, foram dissolvidas de 0,62g de óxido de vanádio (marca MERCK) em 30 ml de água destilada com 30% de peróxido de hidrogênio. O resultado é uma reação exotérmica onde ocorre uma decomposição parcial do peróxido de hidrogênio, que por sua vez libera dois oxigênios em forma de gás formando um complexo de vanádio peroxo.(Alonso 1999). Após 10min de descanso, uma solução laranja clara é formada, e a mesma segue para agitação durante 2 horas a uma temperatura de 63°C. Depois desta etapa do processo, obtém-se uma solução cor avermelhada escura, corroborando com o encontrado por McNulty et al.(2014).

4.2 Deposição do Filme

Após o término da reação do pentóxido de vanádio e respeitado tempo de descanso de 2 horas, e obedecendo a premissa de produzir um filme de bom desempenho utilizando técnicas simples, a deposição do filme ocorreu utilizando a técnica de *dip-coating*, que é uma das técnicas utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores de fase líquida, e seu princípio consiste em mergulhar o substrato perpendicularmente na solução contendo o precursor a uma dada velocidade e depois retira-lo do mesmo (ZARBIN et al., 2005) conforme a figura 7.

Fonte. EDUARDO et al. 2003

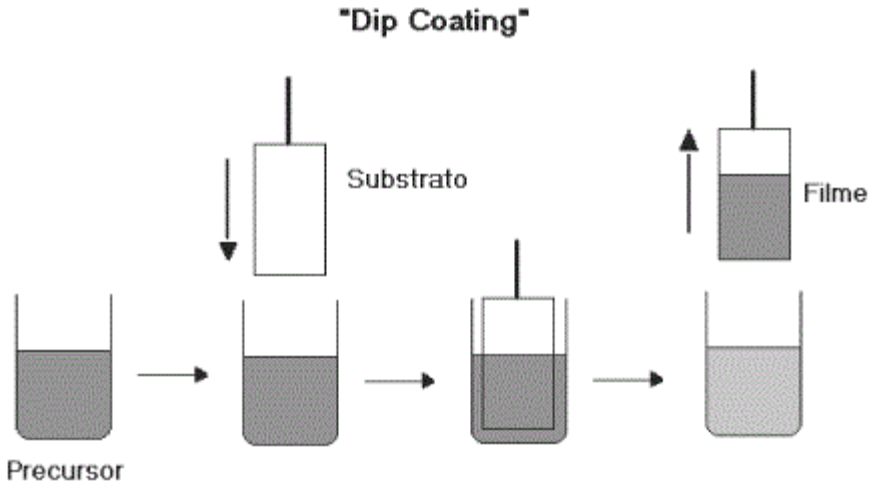


Figura 7: Técnica de *Dip-Coating*

O substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor), utilizado para a deposição dos filmes possui dimensões de 1cm x 3cm e foi lavado previamente com detergente neutro, para remoção de partículas e graxas da superfície. Em seguida o substrato foi imerso em álcool isopropílico e colocado sob ultrassom de banho durante 30 minutos para a remoção completa de gorduras residuais e micropartículas da superfície do substrato. Após esta etapa, os mesmos foram lavados com água destilada em abundância para total remoção do álcool da superfície e em seguida seca com papel ultra macio. Os parâmetros utilizados para a deposição e para evidenciar a relação da velocidade de deposição foram: 50, 60, 70, 80 e 100mm/min de velocidade de imersão. Tempo de imersão de 10s. Todas as amostras foram feitas com uma única camada e em duplicata.

4.3 Tratamento Térmico

Uma vez concluída a deposição do filme no substrato, o mesmo passa para a etapa do tratamento térmico em forno mufla. Para garantir a estabilidade e aderência do filme, o tratamento térmico se deu em duas etapas: pré-aquecimento dos filmes a temperatura de 100°C. Em seguida é realizada a rampa de aquecimento a 10°C/mim até a temperatura de 350°C com duração de patamar de 1 hora.

4.4 Análises eletroquímicas (voltametria cíclica e cronocoulometria)

Para obtenção das análises voltamétricas, foi utilizado potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302N) acoplado a célula eletroquímica. O eletrólito de 0.1 Mol/L de perclorato de lítio ($LiClO_4$) (marca Vetec) dissolvido em carbonato de propileno (CP) (marca Sigma-Aldrich). Foi utilizado para obtenção das medidas eletroquímicas. As analises ocorreram dentro de uma faixa de potencial aplicado de -1V à 1V, com taxa de varredura de 10mV/s durante 5 ciclos.

As análises de cronocoulometria foram utilizadas para analisar a eficiência do filme quanto a sua capacidade de intercalar e desintercalar íons Li^+ na sua microestrutura e determinar o seu potencial de reversibilidade. Para tal, a mesma janela de potencial foi estipulada, tendo como tempo limite de intercalação/desintercalação 15, 30 e 60 segundos.

4.5 MEV e EDS

Afim de estudar os aspectos morfológicos do filme, a análise de microscopia foi utilizada para determinar a homogeneidade na superfície do material, bem como a presença de poros ou trincas oriundas do processo de tratamento térmico. Além de comprovar se houve boa aderência do filme no substrato, observando a presença de microbolhas e possíveis contaminantes.

Para complementar as análises microscópicas, a análise de EDS ocorreu posteriormente, fornecendo informação sobre os constituintes do filme assim como sua quantidade presente.

4.6 Analise Estatística

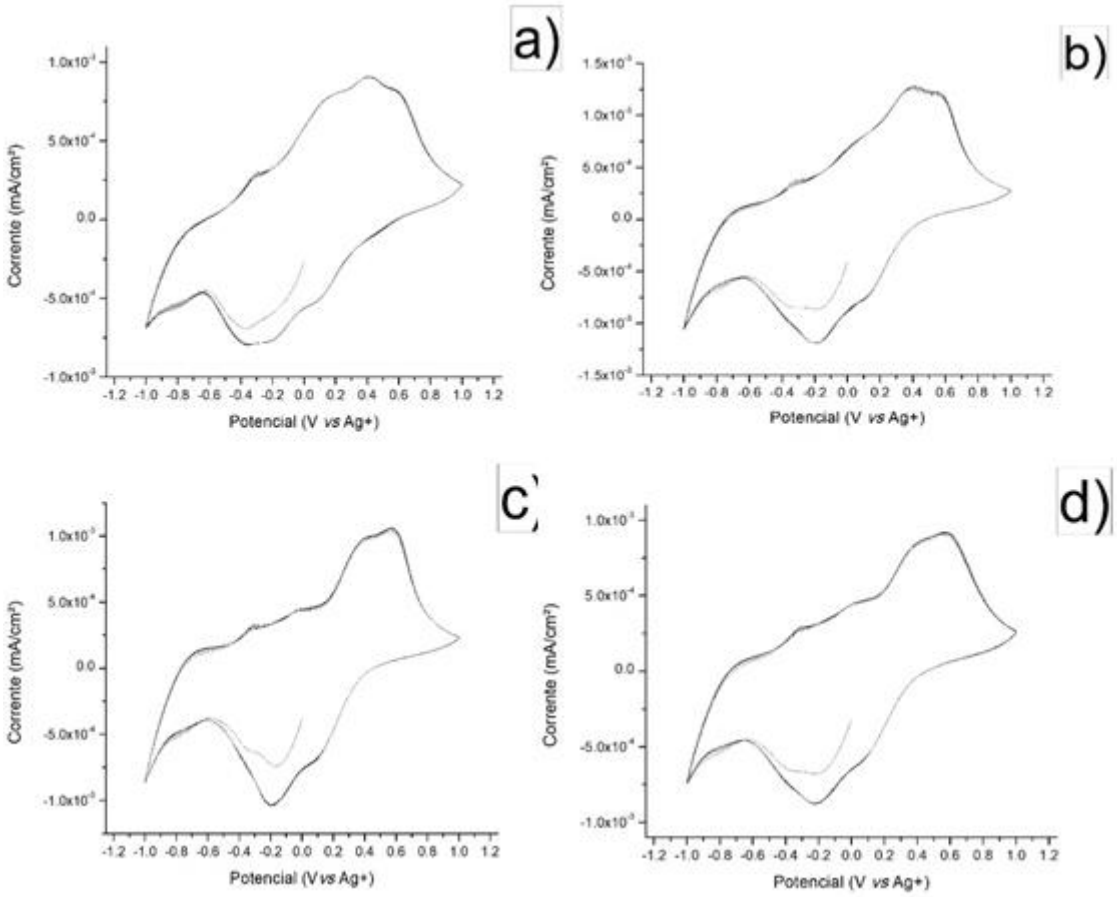
Afim de averiguar se houve diferença estatística entre os dados obtidos das análises, foi realizado teste de médias de uma variável dependente (*One-way*

ANOVA) com auxilio de *software* estatístico (STATGRAPHICS Centurion), onde as médias amostrais são comparadas evidenciando alguma diferença estatística significante ao nível de 95% de confiança.

5 RESULTADOS

5.1 Voltametria cíclica.

Voltamogramas foram obtidos após 5 ciclos consecutivos de varredura. É possível observar que os voltamogramas apresentam o mesmo perfil de reversibilidade para todas as diferentes amostras, apresentando picos catódicos e anódicos, relativos a intercalação de íons de Lítio no interior da estrutura do Vanádio.



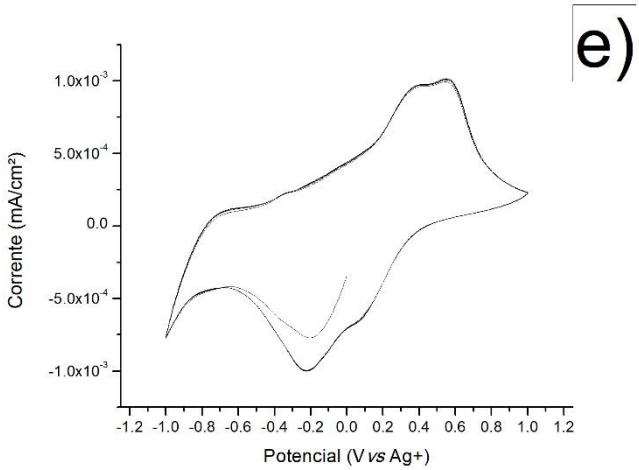


Figura 8: Voltamogramas das amostras segundo suas velocidades de deposição: a)50mm/min, b)60mm/min, c)70mim/min, d)80mm/mim e e)100mm/mim,

Na amostra a) observamos um pequeno deslocamento de um de seus picos, catódico e anodico respectivamente, para esquerda, contabilizando -0.4V para pico catódico e 0.4V para o pico anódico. Em relação às demais amostras, a amostra a), apesar de esboçar o mesmo perfil de voltamograma das demais, apresentou um distinto comportamento, deslocando o pequeno pico anódico que pode ser visto nas amostras b, c e d) em 0.0V, para a direita, sendo o mesmo quantificado em torno 0.1V, aumentando assim a sua resposta em corrente, para $7{,}5x10^{-3}$mA/cm. Segundo Muthu e Subrahmanyam (2008), Ozer e Lampert (1999) e Richardson et al. (1999), o pequeno pico presente na região anódica em -0.3V, representa uma redução irreversível vanádio. É evidente que não ocorre variações no voltamograma ao decorrer dos ciclos, evidenciando que a estrutura molecular do xerogel de V_2O_5 manteve-se estável durante o processo de intercalação e desintercalação do lítio. (DA SILVA, 2016).

É possível analisar que a mostra b apresentou picos mais altos em corrente, o que evidencia a influência da velocidade de imersão/emersão do filme nas propriedades eletroquímicas do Vanádio. Segundo Brinker e Sherer (1990) maiores velocidades de imersão/emersão tendem a formar filmes mais grossos, no entanto, Wastphal et al. (2017), que observou o semelhante comportamento, cita que não há relação entre a velocidade imersão e a resposta eletroquímica dos filmesporém Özdemir et al. (2012), cita que espessuras maiores de filmes tendem a obter melhores respostas eletroquimicas devido a maior capacidade de acomodar carga no interior

da mircroestrutura. Observamos que a velocidade de imersão/emersão embora não esteja relaciona diretamente a capacidade de carga do filme ela acabe por afetar a espessura do mesmo devido às propriedades viscosimetricas do gel, que estão diretamente relacionadas à velocidade de imersão/emersão devido a tensão de cisalhamento gerada durante a deposição do filme. Portanto é possível predizer, pela análise dos voltamogramas, e segundo Özdemir et al. (2012), que houve sim um provável aumento na espessura da camada do filme na amostra b, contradizendo o encontrado citado por Wastphal et al.(2017).

5.2 Cronocoulometria

A seguir serão apresentados os gráficos das cronocoulometrias de todas as amostras afim de quantificar a capacidade de inserção/extração de carga dos filmes de V_2O_5 bem como a relação de reversibilidade.

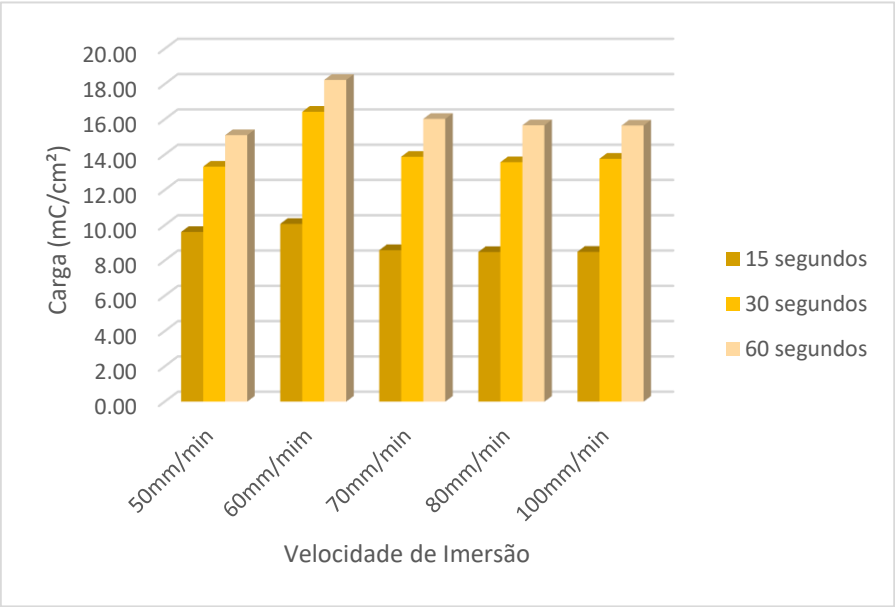


Figura 9: Média das análises de carga inserida nos filmes de V2O5.

É possível através da visualização dos gráficos, que as amostras obtidas através da velocidade 60mm/min de imersão/emersão obtiveram melhores respostas em se tratando da inserção de carga, fato que pode ser predito pelo resultado dos voltamogramas, e é igualmente observado por Meenakshy et al.(2016). Pode-se observar que os níveis de inserção de carga mantêm-se para as demais amostras, não sendo verificada nenhuma outra “anomalia” no comportamento eletroquímico do material.

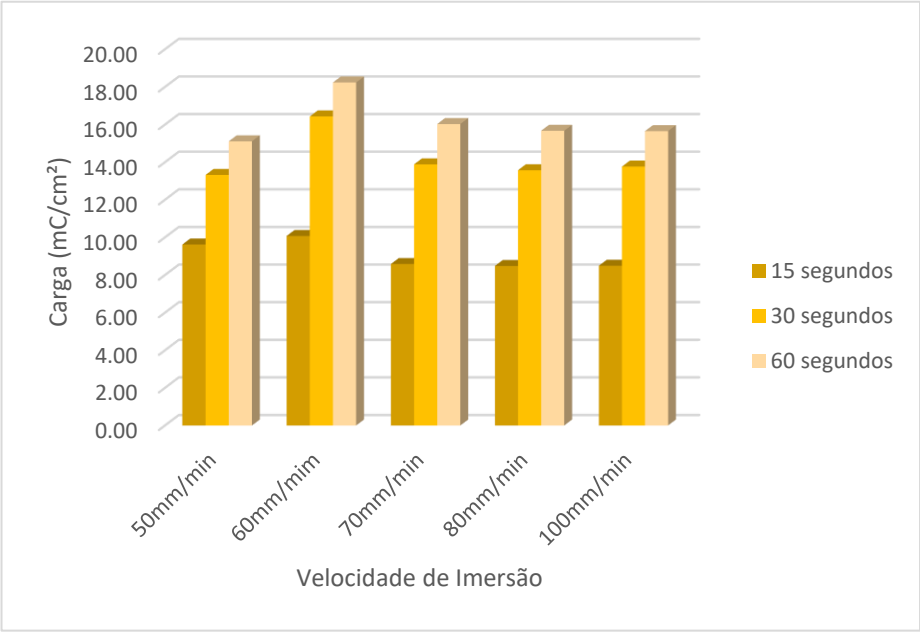


Figura 10: Média das análises de carga extraída dos filmes de V_2O_5

É possível analisar pelo gráfico de extração de carga, a remoção total de carga do filme. Uma vez obtidos os dados, foi calculado segundo a Equação 2, a relação entre a carga inserida e a carga extraída dos filmes de V_2O_5 como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Nível de reversibilidade do V_2O_5

Amostras	Q_e/Q_i * 100 (%)		
	15s	**30s**	**60s**
50mm/min	99.6	100	100
60mm/min	99.85	100	100
70mm/min	99.12	100	100
80mm/min	97.2	100	98.27
100mm/min	97.7	100	100

Pela análise dos dados observa-se uma eficiência do filme de V_2O_5 no que tange a reversibilidade, extraindo quase totalmente a carga sobre ele aplicada nos tempos estipulados. (EREN et al. 2016).

5.3 Analises Estatísticas

Afim de estabelecer parâmetros que comprovassem as medidas obtidas, foi calculado, com auxílio de *software* estatístico, testes de médias entre as amostras de cronocoulometira afim de estabelecer se houve ou não diferença significante entre os grupos amostrais fundamentando as discussões realizadas, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Testes de média das análises de carga inserida para as amostras de V_2O_5

	15 segundos		30 segundos		60 segundos	
Amostras	Média (mC/cm²)	Grupos Homogêneos	Média (mC/cm²)	Grupos Homogêneos	Média (mC/cm²)	Grupos Homogêneos
50mm/min	9.62	x	13.32	x	15.11	x
60mm/min	10.08	x	13.88	x	18.24	x
70mm/min	8.59	x	13.51	x	16.03	xx
80mm/min	8.49	x	13.57	x	15.67	xx
100mm/min	8.48	x	13.76	x	15.65	xx

Pela análise dos grupos homogêneos fornecidos pelo teste, observa-se que em todos os casos houve acréscimo na quantidade de carga inserida na amostra 60mm/mim, removendo-a dos maiores grupos. Para o tempo de 60 segundos, embora ela pertença ao mesmo grupo das amostras 70, 80 e 100mm/mim, há diferenciação comprovada entre a amostra de 60mm/mim e a amostra de 50mm/mim, evidenciando uma mudança apreciável no comportamento eletroquímico do material após a variação na velocidade de imersão.

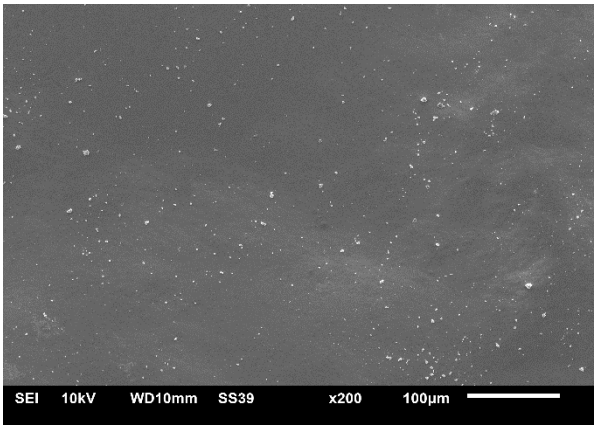
Tabela 3: Teste de média das análises de carga extraída para as amostras de V_2O_5

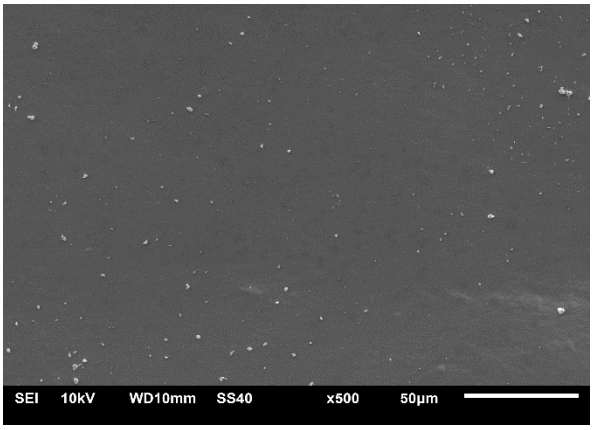
	15 segundos		30 segundos		60 segundos	
Amostras	Média (mC/cm²)	Grupos Homogeneos	Média (mC/cm²)	Grupos Homogeneos	Média (mC/cm²)	Grupos Homogêneos
50mm/min	9.59	x	13.34	x	15.19	x
60mm/min	10.06	x	16.501	x	19.47	x
70mm/min	8.51	x	14.09	x	16.12	x
80mm/min	8.34	x	13.88	x	15.40	x
100mm/min	8.35	x	14.26	x	15.69	x

Pode-se observar de acordo com a Tabela 2 e 3 que o aumento na velocidade de deposição do filme gerou melhores respostas eletroquímicas para o presente trabalho, este fato é justificado pelo provável aumento na espessura do filme, distinguindo a amostra 60mm/mim das outras.

MEV e EDS.

Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar a morfologia e homogeneidade do filme sobre o substrato bem como definir qualitativa e quantitativamente a composição do filme. A Figura 11 mostra as micrografias das amostras de V_2O_5 nas respectivas magnificências: 200x, 500x, 1000x e 2000x.





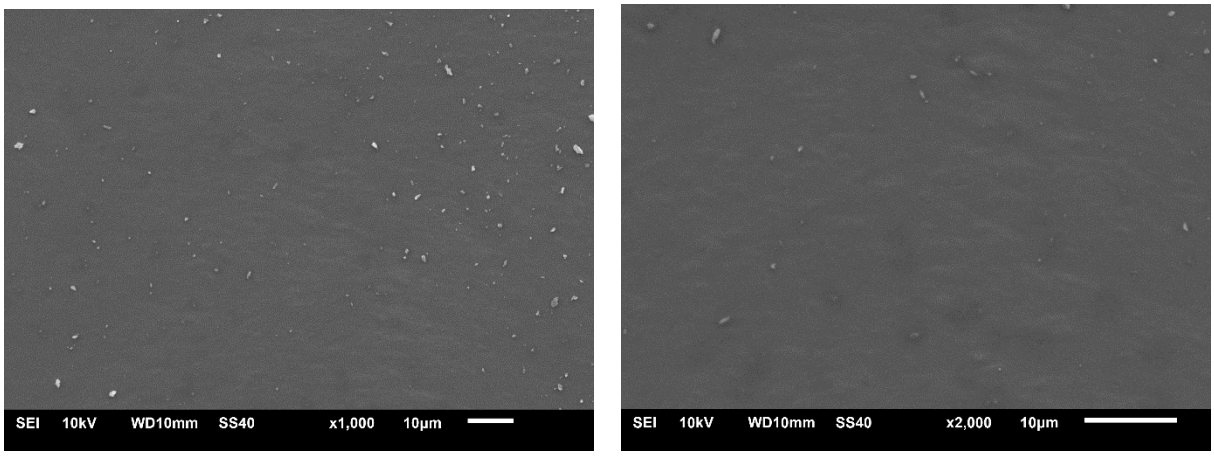


Figura 11~~13~~: Espectroscopia de Energia Dispersiva das amostras de V_2O_5

É possível verificar através das imagens que o filme apresenta uma sólida camada de V2O5, livre de defeitos de superfície como trincas, bolhas e problemas de aderência. Não há presença de microestruturas como poros ou trincas. Nas respectivas analises é possível observar a presença de ondulações devido ao do processo de deposição. Pequenos corpos micrométricos estão presentes sobre toda a extensão do filme, provavelmente oriundos da não homogeneização total do gelou de partículas deixadas no processo de secagem do filme antes da análise.

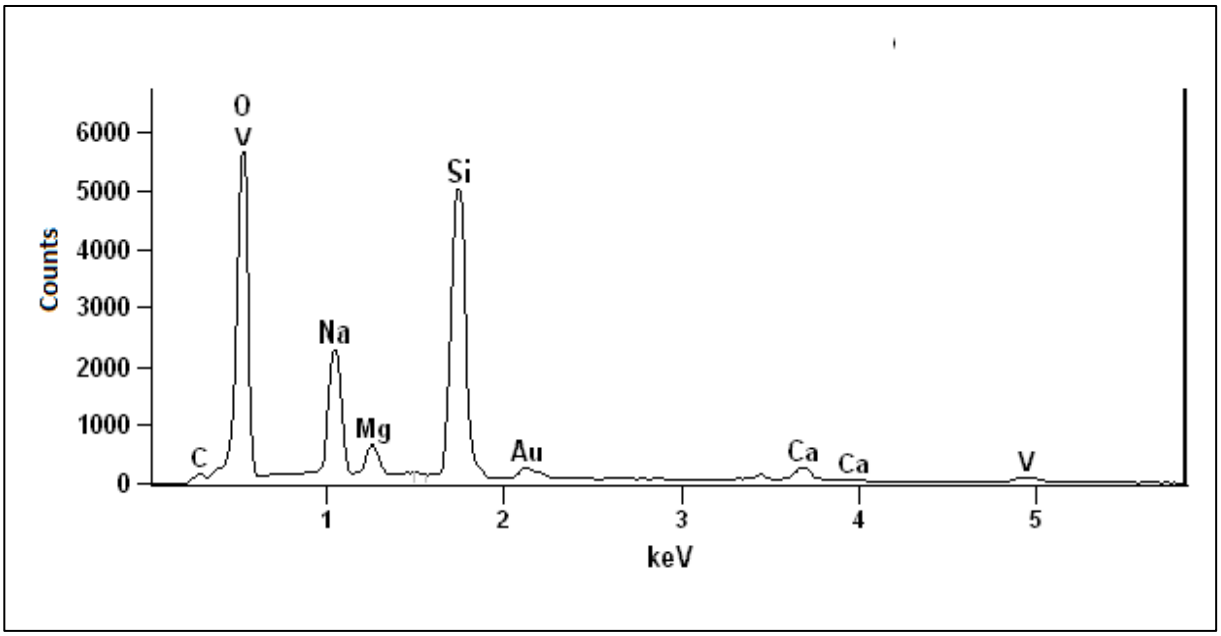


Figura 12 - Análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das amostras de V_2O_5

As análises de EDS mostram picos coerentes com a presença de vanádio. Além disso há a presença de picos característicos do V_2O_5 em 0.48 keV e

4.98 keV, referentes a transição eletrônica de transição da camada K para L dos átomos de Vanádio, bem como a grande presença de sílica, sódio e magnésio oriundas do substrato. A presença de ouro é responsável pelo processo de preparação da amostra para analise microscópica.

6 Conclusão

O método de síntese dos peroxovanadatos apresentou-se de forma simples e eficiente, atendendo ao apelo simplista e de aplicação do trabalho.Os filmes de V_2O_5 apresentaram bom comportamento eletroquímico e excelente potencial de reversibilidade, comprovando o atual investimento em pesquisas relacionadas ao melhoramento das suas propriedades. O trabalho demonstrou ser verdadeira a hipótese da melhoria das respostas eletroquímicas com aumento da velocidade de imersão, comprovando a necessidade de estudos a respeito da viscosidade dos géis afim de otimizar o processo de deposição dos filmes via *dip-coating*.

Trabalhos Futuros

Posteriormente, serão correlacionadas as medidas viscosimétricas da solução de pentóxido de vanádio com as propriedades eletroquímicas, obtendo através da um perfilômetro a espessura exata do filme, analisando com dados concisos a influência da velocidade de deposição do filme na sua espessura dada a sua viscosidade.

Referências Bibliográficas

ALLEN, K. et al. Smart windows—Dynamic control of building energy performance. **Energy and Buildings**, v. 139, n. Supplement C, p. 535–546, 2017.

ADHIKARI,S., SARKAR,D. **J Electrochem Soc**. , 162 (2015) H1-H7

ALONSO, B.; LIVAGE, J. Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic Acid Solutions: A 51V NMR Study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 16–19, 1999.

BRINKER, C. J., SHERER, G.W.**Sol-Gel Science:The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing,** Academic Press Inc., San Diego, CA, 1990.

CEZAR, A. B. **Crescimento de filmes finos de óxidos de vanadio depositados eletroquimicamente.** Curitiba. 2010

CHANDRAPPA, G. T.; STEUNOU, N.; LIVAGE, J. Macroporous crystalline vanadium oxide foam. **Nature**, v. 416, n. 6882, p. 702–702, 18 abr. 2002.

COSTA, R. G. F. **Dispositivos eletrocrômicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Paulo, 2006.

(DAVID) LOU, AN QIANG PAN, HAO BIN WU, L. Z. AND X. W.. Uniform V2O5 nanosheet-assembled hollow microflowers with excellent lithium storage properties. **Energy and Environmental Science**, 2013.

DA SILVA,., Edjan Alves, **Síntese e caracterização de pentóxido de vanádio (V2O5) dopado com óxido de zinco (ZnO) para aplicação como cátodo em baterias de íons de lítio 2016**, 74p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2016

DE LIMA, C. **DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO HORMÔNIO PROGESTERONA EM FÁRMACOS UTILIZANDO ELETRODO DE FILME DE BISMUTO**. [s.l: s.n.].

EDUARDO J. NASSARI, *; KATIA J. CIUFFII; ROGÉRIA R. GONÇALVESII; YOUNES MESSADDEQII; SIDNEY J. L. RIBEIROII. Titanium-silicon films prepared by spin and dip-coating. **Quimica Nova**, v. 26, 2003.

EREN, E. et al. Fast electrochromic response for RF-magnetron sputtered electrospun V2O5 mat. **European Polymer Journal**, v. 84, n. Supplement C, p. 345–354, 2016.

FERREIRA, F. F. **Estrutura e intercalação de íons em filmes de óxidos metálicos**. São Paulo. 1998.

GAVIM, A. E. X. et al. Influence of electrolyte distribution in PEDOT:PSS based flexible electrochromic devices. **Chemical Physics Letters**, v. 689, n. Supplement C, p. 212–218, 2017.

GARCÍA-MARTINEZ, J. **Nanotechnology for the Energy Challanege.**2 ed. Weinhein: Germany.

GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G.; FERRO, M. C. Chapter 6 - Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). In: ROCHA-SANTOS, T. A. P.; DUARTE, A. C. B. T.-C. A. C. (Eds.). . **Characterization and Analysis of Microplastics**. [s.l.] Elsevier, 2017. v. 75p. 153–168.

KANG, M. et al. **Metal-insulator transition without structural phase transition in V2O5.**Applied physics letters, 2011.

KIM,Y.S., WANG,F., HICKNER, MZAWODZINSKI,T. A., MCGRATH,J.E. **J. Membr. Sci**., 212 (2003) 263.

MUTHU KARUPPASAMY, K.. SUBRAHMANYAM,A.**J. Phys. D: Appl. Phys.**, 41 (2008)

LIQIANG MAI*†‡, LIN XU†, CHUNHUA HAN†, XU XU†, YANZHU LUO†, SHIYONG ZHAO†, AND Y. Z. Electrospun Ultralong Hierarchical Vanadium Oxide Nanowires with High Performance for Lithium Ion Batteries. In: **Nano Letter**. American C ed. Wuhan: [s.n.]. p. 4750–4755.

MCNULTY, D.; BUCKLEY, D. N.; O'DWYER, C. Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 267, n. Supplement C, p. 831–873, 2014.

MEENAKSHI, M. et al. Studies on Electrochromic Properties of RF Sputtered Vanadium Oxide: Tungsten Oxide Thin Films. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. Supplement 1, p. S30–S39, 2016.

NOGUEIRA, A. F. T. **Desenvolvimento de materiais termocrómicos/termoeléctricos em filmes finos**. Lisboa. 2010.

OTA, Ken-ichiro; KREYSA, Gerhard; SAVINELL, Robert F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry.** Springer-Verlag New York 2014.

OZER, N.; LAMPERT, C. M. Electrochromic performance of sol-gel deposited WO3–V2O5 films. **Thin Solid Films**, v. 349, n. 1, p. 205–211, 1999.

ÖZDEMIR,O. GÖKDEMIR,F.P. MENDA,U.D. KAVAK,P. SAATCI,A.E. KUTLU,K. ASLAN,M.H.. **Oral, Nano-crystal V2O5nH2O sol-gel films made by dip coating**, AIP Conference Proceedings-American Institute of Physics, 2012, pp. 233.

PACHECO-TORGAL, F. et al. Contributor contact details BT - Nanotechnology in Eco-Efficient Construction. In: **Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2013. p. x–xiii.

PATIL, P. S. et al. Electrochromic properties of spray deposited TiO2-doped WO3 thin films. **Applied Surface Science**, v. 250, n. 1, p. 117–123, 2005.PAWAR, M. S. et al. Improvement in Electrochemical Performance of Spray Deposited V2O5 Thin Film Electrode by Anodization. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, Part A, p. 3549–3556, 2017.

PETKOV, Valeri et al. Structure of V2O5.n H2O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 34, p. 10157-10162, 2002.

RICHARDSON,T. VONROTTKAY,K. SLACK,J. MACHALAK,F. RUBIN,M.**Proc. Electrochem. Soc**., 98 (1999).

SPANAKIS, E. et al. Effect of gold and silver nanoislands on the electrochemical properties of carbon nanofoam. **Electrochimica Acta**, v. 111, n. Supplement C, p. 305–313, 2013.

TALLEDO, A. GRANQVIST, C. G., J Appl. Phys, 77. 1995.

THOMAZINI, E. F. **Síntese e caracterização de óxidos termocrômicos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.** Monografia de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

VERNARDOU, D. et al. Hydrothermally grown β-V2O5 electrode at 95°C. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, n. Supplement C, p. 1–6, 2014.

WANG, H. et al. Materials and processing of polymer-based electrochromic devices. **Materials Science and Engineering: B**, v. 228, p. 167–174, fev. 2018.

WANG, Z.-M. et al. SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. **Science of The Total Environment**, v. 603–604, n. Supplement C, p. 616–626, 2017.

WESTPHAL, T. M. et al. Influence of the Nb2O5 doping on the electrochemical properties of V2O5 thin films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 790, n. Supplement C, p. 50–56, 2017.

ZARBIN*, A. R. M. O. A. J. G. A cheap and simple procedure for building a dip-coating equipment for thin film deposits in the laboratory. **Quimica Nova**, v. 28, 2005.