

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Dissertação

Preparação e caracterização de filmes finos de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicação eletrocromica

Cristiane Ferraz de Azevedo

Pelotas, 2016.

Cristiane Ferraz de Azevedo

Preparação e caracterização de filmes finos de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicação eletrocromica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2016.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

A111p Azevedo, Cristiane Ferraz de

Preparação e caracterização de filmes finos de NiO e NiO:V2O5 para aplicação eletrocromica / Cristiane Ferraz de Azevedo ; César Antonio Oropesa Avellaneda, orientador. — Pelotas, 2016.

71 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

1. Eletrocromismo. 2. Nio. 3. Nio:v2o5. 4. Processo sol-gel. I. Avellaneda, César Antonio Oropesa, orient. II. Título.

CDD : 540

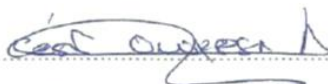
Cristiane Ferraz de Azevedo

Preparação e caracterização de filmes finos de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicação eletrocromica

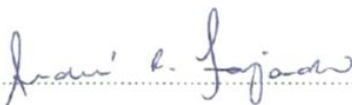
Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 15/12/2016.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. César O. Avellaneda (Orientador)



Prof. Dr. André Ricardo Fajardo



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiula Danielli Bastos de Sousa

## Resumo

AZEVEDO, Cristiane Ferraz. **Preparação e caracterização de filmes finos de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicação eletrocromica**. 2016. 71f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, 2016.

Nesta dissertação é descrita a preparação e caracterização de filmes finos de óxido de níquel e filmes finos de óxido de níquel dopados com vanádio, para uma possível aplicação como contra-eletrodo em dispositivos eletrocromicos. A adição de vanádio como agente dopante visa melhorar a performance eletroquímica, estrutural e morfológica dos filmes. As soluções precursoras foram preparadas pelo processo sol-gel utilizando o sal de acetato de níquel e o solvente 2-metoxietanol, para os filmes dopados foram acrescentados diferentes percentuais (5, 10 e 15% em mol) de oxytripropoxide de vanádio. Posteriormente a solução foi depositada sobre um substrato de vidro recoberto com ITO, utilizando a técnica de *spin-coating*. Na etapa seguinte, as películas foram conduzidas a um tratamento térmico a 300°C, que resultou na formação de um filme denso. Um estudo sistemático foi realizado avaliando o número de camadas e a concentração de dopante, os resultados mostraram que o filme com 5 camadas apresentou melhores respostas. Sendo assim, foram preparados grupos de filmes com 5 camadas e diferentes percentuais de dopante e os mesmos foram caracterizados por medidas eletroquímicas a partir das técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria, cronocoulometria e impedância. A fim de se estudar as propriedades estruturais foram utilizadas as técnicas de difração de raio-x e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x. A morfologia foi avaliada por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. As análises indicam que a adição de 10% de dopante promove melhoras significativas no desempenho eletroquímico dos filmes, aumentando a densidade de carga e a cinética dos processos de intercalação. Além disso, observou-se uma melhora na reversibilidade do processo cíclico e na homogeneidade dos filmes, sendo que a estrutura cristalina da matriz hospedeira foi conservada. A caracterização óptica mostra que os filmes são altamente transparentes quando despolarizados e adquirem coloração marrom intensa quando polarizados, sendo que a adição de 10 % de vanádio promove maior variação de transmitância entre os estados colorido e descolorido. Assim, os resultados indicam que filmes de NiO:10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> podem ser utilizados como contra-eletrodo de dispositivos eletrocromicos.

**Palavras-chave:** Eletrocromismo, NiO, NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, processo sol-gel.

## Abstract

AZEVEDO, Cristiane Ferraz. **Preparation and characterization of thin films of NiO and NiO: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for electrochromic application**. 2016. 71f. Dissertation (Master in Chemistry) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, 2016.

In this dissertation is reported the preparation and characterization of nickel oxide thin films and vanadium doped nickel oxide films, aiming as a possible application as a counter electrode in an electrochromic devices. The addition of vanadium as doping agent aims to improve the electrochemical, structural and morphological performance of the films. The precursor solutions were prepared by the sol-gel process using the nickel acetate salt and the solvent 2-methoxyethanol, for the doped films different percentages (5, 10 and 15 mol%) of vanadium oxytripropoxide were added. Subsequently they were deposited on an ITO-coated glass substrate, by spin-coating technique. In the next step, the films were conducted to a thermal treatment at 300°C, which resulted in the formation of a dense film. A systematic study was carried out to evaluate the number of layers and the concentration of dopant. The results showed that the film with 5 layers had better responses. Thus, films with 5 layers and different percentages of dopant were prepared and characterized by electrochemical technique, such as cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronocoulometry and electrochemical impedance spectroscopy. In order to study structural properties x-ray diffraction and x-ray dispersive were done. The morphology of the films were realized by scanning electron microscopy and atomic force microscopy techniques. The analyzes indicate that the addition of 10% dopant promotes significant improvements in the electrochemical performance of films, increasing the charge density and the kinetics of the intercalation processes. Further improves the cyclic process reversibility and the homogeneity of the films conserving the crystalline structure of the host matrix. Optical characterization shows that films are highly transparent when depolarized and acquire intense brown coloration when polarized, being that the addition of 10% of vanadium promotes greater variation of transmittance between the colored and discolored states. Thus, the results indicate that NiO: 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films can be used as counter electrodes in an electrochromic devices.

**Keywords:** Electrochromism, NiO, NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sol-gel process.

## Lista de Figuras

Figura 1	Acomodação de íons e elétrons na matriz hospedeira do filme de NiO.....	15
Figura 2	Ilustração de um dispositivo eletrocromico.....	17
Figura 3	Estrutura hexagonal em camadas do NiOOH .....	20
Figura 4	Diagrama de Bode com a descrição das diferentes formas estruturais do hidróxido de níquel.....	21
Figura 5	Estrutura cúbica de face centrada do NiO.....	23
Figura 6	Estrutura lamelar do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	23
Figura 7	Rotas de síntese do processo sol-gel .....	25
Figura 8	Formação de ligações químicas entre o substrato e o filme.....	26
Figura 9	Deposição por <i>spin-coating</i> .....	27
Figura 10	Etapas para formação da solução de níquel .....	29
Figura 11	Etapas de obtenção do xerogel: a) xerogel; b) xerogel após o tratamento térmico .....	30
Figura 12	Voltametria cíclica para os diferentes grupos de filmes em função do número de camadas: a) NiO; b) NiO 5% V; c) NiO 10% V e d) NiO 15% V .....	35
Figura 13	Voltametria cíclica pra os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 5 camadas .....	36
Figura 14	Cronocoulometria para os diferentes grupos de filmes em função do número de camadas: a) NiO; b) NiO 5% V; c) NiO 10% V e d) NiO 15% V.....	38
Figura 15	Concentração de dopante e densidade de carga para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 5 camadas .....	39
Figura 16	Cronoamperometria: a) Curvas para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 5 camadas; b) Destaque para o tempo de coloração e c) Destaque para o tempo de descoloração .....	41
Figura 17	PITT para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	42
Figura 18	EIE para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	43

Figura 19	Semicírculo para os filmes de a) NiO e b) NiO 10% V.....	44
Figura 20	Circuito equivalente para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	44
Figura 21	DRX para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	46
Figura 22	EDS para os filmes dopados: a) NiO 5% V; b) NiO 10% V e c) NiO 15% V .....	49
Figura 23	Imagens de MEV para os diferentes filmes a) NiO; b) NiO 5% V; c) NiO 10% V; d) NiO 15% V .....	51
Figura 24	Imagens de AFM a) NiO; b) NiO 5% V; c) NiO 10% V e d) NiO 15% V .....	52
Figura 25	Transmitância para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nos estados colorido e descolorido.....	54
Figura 26	Estados de transmitância para o filme de NiO:10% V .....	55
Figura 27	Refletância para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nos estados colorido e descolorido.....	57
Figura 28	Voltametria cíclica de longa duração para os filmes de NiO e NiO 10% V .....	58
Figura 29	Voltamogramas a diferentes velocidades de varredura: a) NiO e b) NiO 10% V .....	59
Figura 30	Relação entre $I_p$ e $v^{1/2}$ para os filmes de NiO e NiO 10% V..	60



## Lista de Tabelas

Tabela 1	Potencial e corrente de pico para os filmes filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 5 camadas .....	36
Tabela 2	Densidade de carga anódica (Q <sub>a</sub> ) dos filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com 5 camadas .....	39
Tabela 3	Tempo requerido para os processos de coloração e descoloração .....	42
Tabela 4	Intensidade e posição dos planos cristalográficos para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	46
Tabela 5	Tamanho do cristalito para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	47
Tabela 6	Percentual atômico de dopante em cada filme .....	50
Tabela 7	Rugosidade para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	53
Tabela 8	Variação de transmitância para os filmes de NiO e NiO:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	55
Tabela 9	Correntes de pico anódica e catódica e respectivos coeficiente de difusão .....	61

## Lista de equações

Equação 1	Reação redox para o óxido de níquel .....	34
Equação 2	Equação de Debye-Scherrer .....	46
Equação 3	Equação de Randles–Sevcik. ....	61

## Lista de Abreviaturas e Siglas

Ag/AgCl	Prata / cloreto de prata
AFM	Microscopia de força atômica
BEN	Balanço Energético Nacional
CA	Cronoamperometria
CC	Cronocoulometria
CDTec	Centro de Desenvolvimento Tecnológico
CV	Voltametria Cíclica
DRX	Difração de raios-x
e <sup>-</sup>	Elétron
EC	Eletrocrômico
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
H <sup>+</sup>	Próton Hidrogênio
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
K	Potássio
KOH	Hidróxido de potássio
Li <sup>+</sup>	Íon Lítio
LiClO <sub>4</sub> /PC	Perclorato de lítio em propileno carbonato
M	Metal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

Ni	Níquel
NiOOH	Oxi-hidroxido de níquel
NiO	Óxido de níquel
NiO:V	Óxido de níquel dopado com vanádio
O	Oxigênio
OH <sup>-</sup>	Íon hidroxila
PET	Polietileno tereftalato
PITT	Técnica de titulação potencioestática intermitente
Q <sub>a</sub>	Carga anódica
Q <sub>c</sub>	Carga catódica
RMS	Rugosidade media quadrática
SCE	Calomelano
Si	Silício
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível
UFPeI	Universidade Federal de Pelotas
UFPR	Universidade Federal de Curitiba
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
V	Vanádio
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de vanádio

## Sumário

1. Introdução .....	13
2. Revisão Bibliográfica .....	15
2.1 Eletrocromismo .....	15
2.2 Dispositivos eletrocromicos .....	16
2.3 Óxido de níquel .....	18
2.3.1 Características estruturais do hidróxido de níquel .....	19
2.3.2 Características estruturais do óxido de níquel .....	22
2.4 Óxido de vanádio .....	23
2.5 Processo sol-gel .....	24
2.6 Filmes finos via processo sol-gel .....	26
2.7 <i>Spin-coating</i> .....	26
3. Objetivos .....	28
3.1 Objetivo geral .....	28
3.2 Objetivos específicos .....	28
4. Metodologia experimental .....	29
4.1 Materiais e reagentes .....	29
4.2 Procedimento experimental .....	29
4.2.1 Preparo do sol .....	29
4.2.2 Preparo dos filmes .....	30
4.2.3 Preparo dos xerogéis .....	30
4.3 Estudo sistemático .....	31
4.4 Caracterização dos filmes .....	31
4.4.1 Caracterização eletroquímica .....	31
4.4.2 Caracterização estrutural .....	32
4.4.2.1 Difração de raio-x (DRX) .....	32
4.4.3 Caracterização morfológica .....	33
4.4.3.1 Microscopia de força atômica (AFM) .....	33
4.4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	33
4.4.5 Caracterização óptica .....	33
5. Resultados e discussão .....	34
5.1 Caracterização eletroquímica .....	34

5.1.1 Voltametria cíclica (VC) .....	34
5.1.2 Cronocoulometria (CC) .....	37
5.1.3 Cronoamperometria (CA) .....	40
5.1.4 Técnica de titulação potencioestática intermitente (PITT) .....	42
5.1.5 Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) ....	43
5.2 Caracterização estrutural .....	45
5.2.1 Difração de raios-x (DRX) .....	45
5.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) .....	48
5.3 Caracterização morfológica .....	50
5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	50
5.3.2 Microscopia de força atômica (AFM) .....	52
5.4 Análises ópticas .....	54
5.5 Testes de estabilidade .....	57
5.6 Medidas para determinação do coeficiente de difusão .....	58
6. Conclusão .....	62
Referências .....	64

## 1. Introdução

A grande explosão populacional associada à melhoria na qualidade de vida, fez com que a pressão sobre os recursos globais crescesse fortemente. Atualmente há uma grande demanda sobre recursos de todos os tipos: Energia, água, minerais, etc. (GRANQVIST, 2014)

Grande parte da energia consumida no mundo é derivada da queima de carvão, petróleo e gás, que lançam dióxido de carbono no ar. Essa mudança na atmosfera traz uma série de consequências desagradáveis, tais como aquecimento global, aumento do nível dos oceanos, (GRANQVIST, 2014; WEN *et al.*, 2015) condições climáticas mais rigorosas, aumento da probabilidade de propagação de doenças, mudanças bruscas na biosfera, entre outras. (GRANQVIST, 2014)

A energia hídrica é a principal fonte de geração de eletricidade no Brasil, no entanto, é dependente das condições climáticas, e seu potencial vem decaindo nos últimos anos. Segundo dados do balanço energético nacional (BEN, 2016), providos pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) pelo quarto ano consecutivo, devido às condições hidrológicas desfavoráveis, houve redução da energia hídrica disponibilizada. Está redução é compensada pelo uso de outras formas de energia que incluem o carvão e seus derivados.

Os problemas crescentes relacionadas a energia e ao meio ambiente requerem que a sociedade evolua na utilização de recursos renováveis e sustentáveis. Captação, conversão, armazenamento e economia de energia renovável são importantes estratégias no desafio energético. (CAI *et al.*, 2015)

Cerca de 30-40% da energia consumida no mundo é gasta em edifícios para climatização, iluminação e uso de equipamentos eletrônicos, em países mais desenvolvidos esse índice pode elevar-se até 70%. Estes números poderiam ser reduzidos se fossem utilizadas tecnologias mais eficientes. (GRANQVIST, 2014; WEN *et al.*, 2015)

As janelas são os pontos fracos no sistema energético dos edifícios, frequentemente deixam entrar ou sair muita energia, que tende a ser equilibrada pelo sistema de refrigeração do ambiente. (GRANQVIST, 2014; WEN *et al.*, 2015) As

vidraças podem ser significativamente melhoradas pela aplicação de tecnologias "verdes", que otimizam os fluxos de energia solar e de luz visível, mantendo o melhor isolamento térmico possível. (WEN *et al.*, 2015)

Uma janela eficiente permite controlar a taxa de transferência de luz visível e radiação solar em edifícios, o que resulta em eficiência energética e conforto humano, em virtude da modulação dos níveis de transmitância que podem ser ajustados de acordo com as necessidades dinâmicas. (de OLIVEIRA *et al.*, 2015; GRANQVIST, 2014) Os materiais empregados nestes dispositivos são ditos cromógenos e permitem alterações de suas propriedades de forma reversível e persistentemente através de um estímulo externo. (GRANQVIST, 2014)

Filmes finos de NiO são amplamente investigados para aplicação eletrocromica, a adição de vanádio como agente dopante ainda é pouco explorada e não foram encontrados relatos de preparação de filmes de níquel dopados com vanádio utilizando o processo sol-gel e a técnica de *spin-coating*. Lin e colaboradores (2010) propõem um filme de  $\text{Ni}_{0.93}\text{V}_{0.07}$  preparados por *sputtering* e depositados em substrato flexível, a intercalação de íons  $\text{Li}^+$  na estrutura destes filmes resulta em densidades de corrente pequenas na voltametria cíclica. Avendaño e colaboradores (2001) também propõem filmes de NiO com 7% de vanádio preparado por *sputtering* para aplicação eletrocromica. Os filmes apresentaram propriedades ópticas e eletroquímicas semelhantes às do óxido de níquel, nenhuma característica óbvia induzida pela presença de vanádio foi detectada.



## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Eletrocromismo

O eletrocromismo consiste em uma alteração reversível das propriedades ópticas de um determinado material após a aplicação de um estímulo elétrico na forma de corrente ou potencial. A mudança de coloração ocorre devido à presença de grupos ou moléculas cromógenas, que absorvem a perturbação elétrica e como resposta, alteram suas propriedades ópticas. (de OLIVEIRA *et al.*, 1999; GRANQVIST, 2014; PURUSHOTHAMAN e MURALIDHARAN, 2009; QUINTANILHA *et al.*, 2014; VIDOTTI *et al.*, 2010) Tais mudanças são decorrentes de uma reação eletroquímica de eletro-intercalação, onde o processo global envolve a incorporação de íons móveis, provenientes do eletrólito, em sítios vazios da rede hospedeira e a acomodação simultânea de elétrons no material (Figura 1). Há, então, uma mudança na sua condutividade, causando a sua transição do estado isolante ao estado condutor. (MARANHÃO e TORRESI, 1997) Estes materiais pertencem à classe de nanotecnologias verdes (de OLIVEIRA *et al.*, 2015; GRANQVIST, 2014).

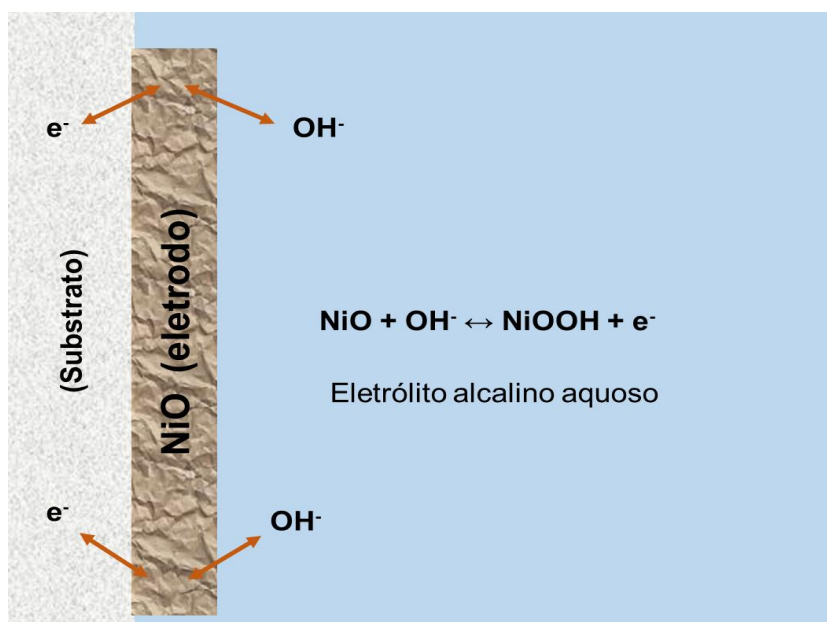


Figura 1 – Acomodação de íons e elétrons na matriz hospedeira do filme de NiO.

Fonte: Adaptado de SK *et al.*, 2016.

Os materiais eletrocromicos podem ser subdivididos em dois tipos de acordo com suas características ópticas. Quando as propriedades se alteram frente a um processo de redução o material é dito catódico, quando a mudança de cor resulta de uma oxidação o material é anódico. (de OLIVEIRA *et al.*, 1999) Quando um material possui dois ou mais estados redox e respectivas colorações diferentes, ele é denominado polieletrocromico. (QUINTANILHA *et al.*, 2014)

Dispositivos eletrocromicos são de interesse de diferentes áreas tecnológicas, além da aplicação janelas inteligentes podem ser utilizados em *displays* de informação, espelhos de refletância variável e superfícies de emitância variável. (GRANQVIST, 2002)

## 2.2 Dispositivos eletrocromicos

A estrutura de um dispositivo eletrocromico padrão é ilustrada na Figura 2, ele possui cinco camadas posicionadas entre dois substratos em uma configuração laminada. Os substratos são feitos de vidro ou de folhas de poliéster flexíveis (polietileno tereftalato – PET ou policarbonato – PC). A parte central da construção é um condutor de íons (eletrólito), que pode ser orgânico ou inorgânico, (AVEDAÑO *et al.*, 2007; GRANQVIST, 2005; WEN *et al.*, 2015) os íons devem ser pequenos para que possam se mover mais facilmente, (GRANQVIST, 2005) prótons  $H^+$  e íons  $Li^+$  são utilizados na maioria dos dispositivos. (AVEDAÑO *et al.*, 2007; GRANQVIST, 2014; SBAR *et al.*, 2012). Um filme eletrocromico capaz de conduzir elétrons e íons constitui a camada adjacente ao eletrólito. Na extremidade oposta ao condutor de íons está um filme com propriedades de armazenador de íons, preferencialmente com propriedades eletrocromicas complementares ao primeiro filme eletrocromico. Esta estrutura de três camadas da parte central é suportada por um condutor eletrônico transparente (óxido de estanho dopado com índio – ITO ou óxido de estanho dopado com flúor – FTO) disposto sobre um substrato. (AVEDAÑO, *et al.*, 2007; GRANQVIST, 2005; WEN *et al.*, 2015)

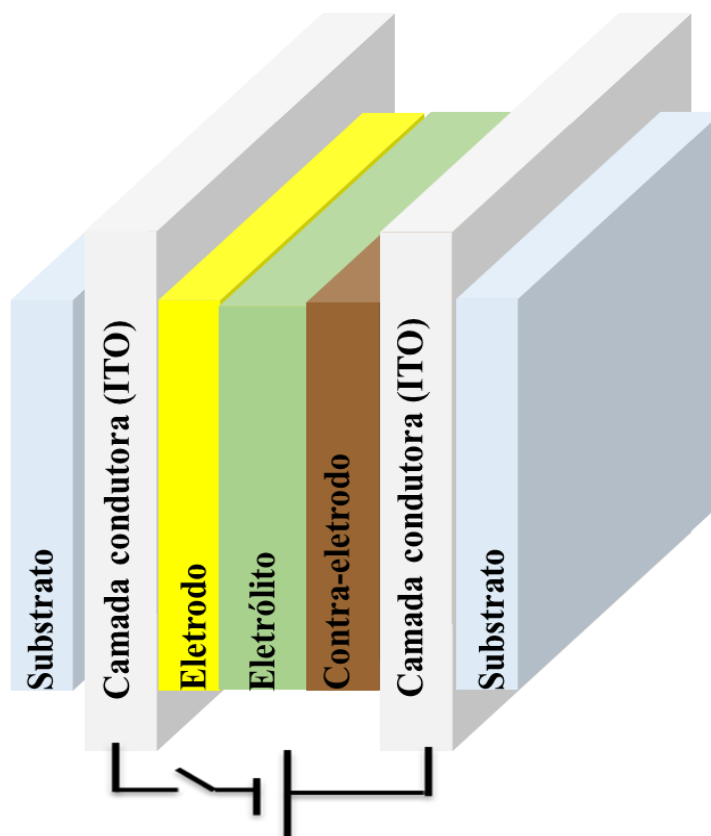


Figura 2 – Ilustração de um dispositivo eletrocromático.

Quando uma tensão é aplicada aos condutores elétricos transparentes, os íons são transportados do filme armazenador para a película eletrocromática e os elétrons injetados a partir dos condutores transparentes, alterando as propriedades ópticas do dispositivo. Com a inversão da tensão as propriedades originais são restauradas. A coloração pode ser interrompida em qualquer nível intermediário, sendo que o dispositivo exibe memória de circuito aberto fazendo com que as mudanças ópticas ocorram apenas quando a carga é removida. (AVEDAÑO *et al.*, 2007)

Apesar de precisarem de uma fonte de energia externa para funcionar, o gasto energético desta fonte é muito pequeno quando comparado à economia de energia que este dispositivo proporciona. (de OLIVEIRA *et al.*, 2015)

A durabilidade dos dispositivos é uma propriedade importante, eles devem suportar condições climáticas e solares diversificadas para que sua vida útil possa superar 30 anos. (SBAR *et al.*, 2012)

## 2. 3 Óxido de níquel

O óxido de níquel é um material eletrocromico interessante, ele altera suas características ópticas do estado transparente para o colorido frente à aplicação de um potencial positivo, e volta às suas características originais frente à aplicação de um potencial reverso. (PURUSHOTHAMAN *et al*, 2011) É um material de coloração anódica (NIKLISSON e GRANQVIST, 2006; PURUSHOTHAMAN e MURALIDHARAN, 2011.) e a mudança do estado transparente para o colorido se dá pela remoção de prótons ou inserção de íons OH<sup>-</sup>, sendo que o balanceamento de cargas se dá por extração simultânea de elétrons da banda de valência. (NIKLISSON e GRANQVIST, 2006.) A forma oxidada NiOOH possui uma coloração marrom escuro, em contraste com a transparência apresentada pela forma reduzida. (QUINTANILHA *et al.*, 2014; VIDOTTI *et al.*, 2010) O mecanismo que descreve o processo de coloração e descoloração do NiO é referente ao processo redox  $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ . (ŠURCA *et al.*, 1996)

Eletrodos de NiOOH podem ser utilizados para aplicação em capacitores, (CAI *et al.*, 2015; FALAHATI *et al.*, 2015) dispositivos eletrocromicos, (CAI *et al.*, 2015; FALAHATI *et al.*, 2015; SEN *et al.*, 2016; VIDOTTI *et al.*, 2010) baterias, (FALAHATI *et al.*, 2015; VIDOTTI *et al.*, 2010) sensores eletroquímicos, catalisadores, células a combustível, anodo de diodos orgânicos emissores de luz, materiais magnéticos, materiais termoelétricos (SEN *et al.*, 2016), sensores de gás (MATHIYAN *et al.*, 2012; SAJILAL e RAJ, 2016; SEN *et al.*, 2016) e dispositivos termoelétricos (SAJILAL e RAJ, 2016). Dispositivos como janelas inteligentes, retrovisores de automóveis e óculos já são comercializados. (VIDOTTI *et al.*, 2010)

O óxido de níquel é amplamente utilizado atualmente em janelas com propriedades eletrocromicas. Trabalhos relatam sua síntese a partir de diversas técnicas como evaporação térmica, deposição de vapor químico, (GRANQVIST, 2014) eletrodeposição, (GRANQVIST, 2014; YUAN *et al.*, 2011) deposição por pulverização catódica (*sputtering*), *spray pirólise*, sol-gel e (DUBAL *et al.*, 2012; GRANQVIST, 2014; SAJILAL e RAJ, 2016; PURUSHOTHAMAN *et al.*, 2011) deposição por banho químico. (DUBAL *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2011)

Tais eletrodos apresentam vantagens, como boa reversibilidade, baixo custo de síntese, (VIDOTTI *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2011) longa vida de ciclagem,

contraste, boas eficiências (uma das maiores se comparadas a outros materiais eletrocrômicos inorgânicos), além de um custo bastante baixo dos materiais de partida (VIDOTTI *et al.*, 2010) e uma excelente estabilidade química, (MATHIYAN *et al.*, 2012) fazendo com que sejam apropriados para aplicação como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos. (XIA *et al.*, 2008) No entanto, seu processo de carga é limitado. Os potenciais das reações  $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$  e  $\text{OH}^-/\text{O}_2$  estão muito próximos, o potencial da reação de oxidação do  $\text{Ni(OH)}_2$  se desloca para potenciais mais positivos com o processo de carga, como resultado da transformação de fases. Além disso a conversão entre fases também limita a eficiência de carga (VIDOTTI *et al.*, 2010) fazendo com que a degradação durante o processo cíclico seja o maior problema do NiO. (PURUSHOTHAMAN e MURALIDHARAN, 2011) A fim de solucionar estas deficiências, a utilização de aditivos na matriz inorgânica do hidróxido de níquel é amplamente difundida. (PURUSHOTHAMAN e MURALIDHARAN, 2011; VIDOTTI *et al.*, 2010)

Os aditivos visam melhorar o desempenho do eletrodo, já que ele é limitado por reações químicas das espécies envolvidas nos processos ou pelo desgaste causado pelos repetitivos ciclos de carga/descarga. A dopagem visa melhorar a eficiência de carga, separando os pares redox e também as propriedades mecânicas e a condutividade elétrica do material ativo, especialmente no estado reduzido, melhorando assim a reversibilidade da reação. (VIDOTTI *et al.*, 2010)

Óxidos binários mistos baseados na composição Ni-M têm sido estudados, onde M pode ser lítio, carbono, nitrogênio, flúor, titânio, cobalto, cobre, tungstênio (GRANQVIST, 2014) alumínio, vanádio, manganês, (AVEDAÑO *et al.*, 2007; GRANQVIST, 2014) silício, zircônio, nióbio, prata, tântalo ou ouro (AVEDAÑO *et al.*, 2007). Os aditivos atuam substituindo átomos de níquel no retículo cristalino, levando a um composto diferente com características diferentes dos materiais isolados. (VIDOTTI *et al.*, 2010)

### **2.3.1 Características estruturais do hidróxido de níquel**

O hidróxido de níquel tem uma estrutura hexagonal em camadas, (DUBAL *et al.*, 2012; LUO *et al.*, 2007) conforme ilustrado na Figura 3. Podendo se apresentar sob dois polimorfos, denominados  $\alpha$  e  $\beta$ , ambos orientados ao longo do eixo

cristalográfico c. (VIDOTTI *et al.*, 2010; LUO *et al.*, 2007; DUBAL *et al.*, 2012) Durante a oxidação, o polimorfo  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> se transforma em  $\gamma$ -NiOOH e o  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> em  $\beta$ -NiOOH. (LI *et al.*, 2012)

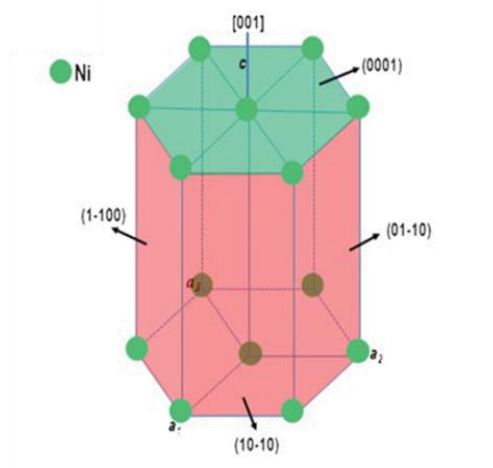


Figura 3 – Estrutura hexagonal em camadas do NiOOH

Fonte: Li *et al.*; 2011.

A estrutura  $\beta$  possui empacotamento perfeitamente ordenado de camadas de Ni(OH)<sub>2</sub>, sem a presença de espécies intercaladas no espaço interlamelar. (DUBAL *et al.*, 2012) Já a estrutura  $\alpha$  é desordenada, permitindo que moléculas de água e ânions ocupem os espaços entre as camadas. (LUO *et al.*, 2007; VIDOTTI *et al.*, 2010)

Quando comparada à fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, a fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> apresenta propriedades eletroquímicas superiores (DUBAL *et al.*, 2012; LUO *et al.*, 2007; VIDOTTI *et al.*, 2010) como, por exemplo, a oxidação da fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> para a  $\gamma$ -NiOOH em um potencial inferior ao que corresponde a oxidação de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> em  $\beta$ -NiOOH. (LUO *et al.*, 2007; DUBAL *et al.*, 2012) A fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> também tem capacidade de descarga superior a  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> /  $\beta$ -NiOOH desde que a valência do Ni na fase  $\gamma$ -NiOOH seja maior que 3. (LUO *et al.*, 2007)

O processo de oxidação do  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> em  $\beta$ -NiOOH envolve um elétron. (LI *et al.*, 2012.) Já a conversão eletroquímica do  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> em  $\gamma$ -NiOOH pode liberar dois elétrons, por isso a capacidade de descarga é superior. Além disso não são observadas mudanças de volume significativas durante as transições de fase

(processos de carga e descarga) devido à similaridade das estruturas. (LI *et al.*, 2012; YAO *et al.*, 2013)

Há uma maior exposição dos sítios ativos do hidróxido na fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> o que facilita a difusão iônica, conferindo propriedades superiores. (VIDOTTI *et al.*, 2010) No entanto, a fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> é instável e difícil de ser preparada, pois ela muda rapidamente para a forma  $\beta$  durante a síntese ou o armazenamento em um meio fortemente alcalino. (DUBAL *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2012; YAO *et al.*, 2013.) Para melhorar a estabilidade desta fase, outros metais vêm sendo utilizados a fim de realizar uma substituição parcial dos átomos de níquel na rede de hidróxido de níquel. (LI *et al.*, 2012; YAO *et al.*, 2013)

A Figura 4 traz uma ilustração simplificada das estruturas encontradas no hidróxido de níquel. Este diagrama é conhecido como Diagrama de Bode. (VIDOTTI *et al.*, 2010)

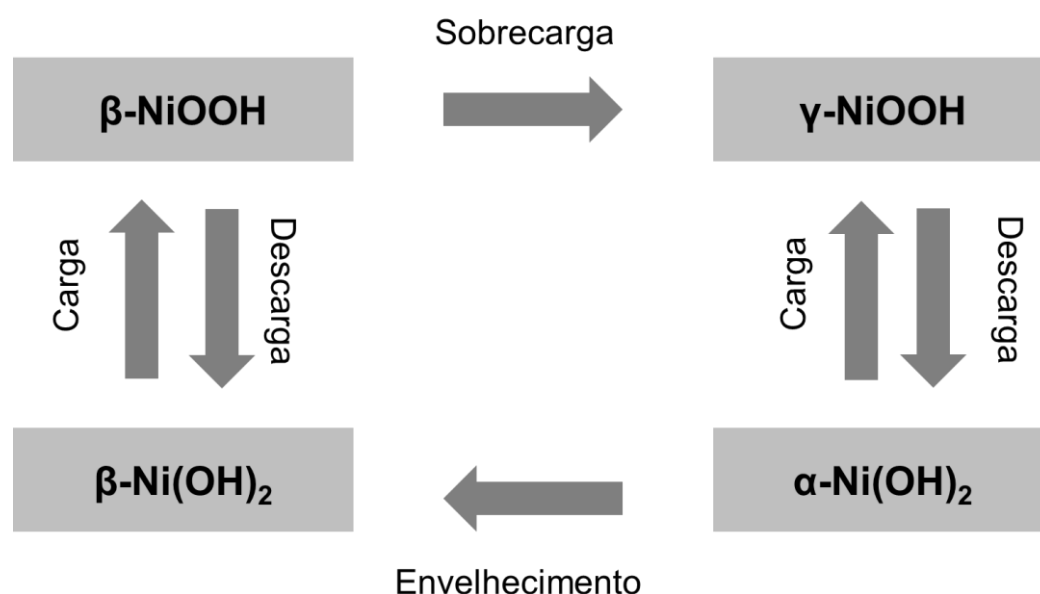


Figura 4 – Diagrama de Bode com a descrição das diferentes formas estruturais do hidróxido de níquel.

Fonte: Adaptado de VIDOTTI *et al.*, 2010.

De acordo com o diagrama, o Ni(OH)<sub>2</sub> e seu composto oxidado NiOOH podem ambos existir em duas diferentes estruturas, diferenciadas pela organização entre as lamelas. O  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> é desorganizado e possui distância interlamelar de 8 Å, diferente

das distâncias encontradas para as estruturas  $\beta$  e  $\gamma$  com valores de 4,6 e 7 Å, respectivamente. A fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> é convertida em  $\beta$  durante a ciclagem contínua, perdendo parte da capacidade de carga. (VIDOTTI *et al.*, 2010) Além disso, a fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> também é convertida na fase  $\gamma$ , durante uma sobrecarga; porém, essa transformação causa um grande estresse mecânico ao hidróxido, pela variação brusca entre a distância interlamelar, provocando sua irreversibilidade. (VIDOTTI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2012.)

Li e colaboradores (2011) descrevem por meio de análises de raio-x a orientação do Ni(OH)<sub>2</sub> ao longo do eixo cristalográfico c. Após o tratamento térmico, o Ni(OH)<sub>2</sub> hexagonal é completamente transformado em NiO cúbico.

### 2.3.2 Características estruturais do óxido de níquel

O óxido de níquel possui estrutura cúbica (Figura 5) com parâmetro de rede de 0,4173 nm. Não é possível preparar cristais de NiO estequiométricos, pois, eles sempre terão excesso de oxigênio. (NIKlasson e GRANQVIST, 2006) Este oxigênio adicional não pode ser alocado no interior da estrutura, sendo assim, vacâncias associadas ao Ni<sup>2+</sup> (NIKlasson e GRANQVIST, 2006) e ao oxigênio intersticial são criadas, (PURUSHOTHAMAN *et al.*, 2011) conferindo ao material características compatíveis com as de um semicondutor do tipo p. (NIKlasson e GRANQVIST, 2006; PURUSHOTHAMAN *et al.*, 2011) Esta também é uma das razões pela qual o *band gap* do NiO não tem um valor fixo. (MOCHIZUKI e SAITO, 2009) Na literatura, é possível observar valores na faixa de 3,4 – 4,0 eV. (MATHIYAN *et al.*, 2012; SAJILAL e RAJ, 2016; SEN *et al.*, 2016)



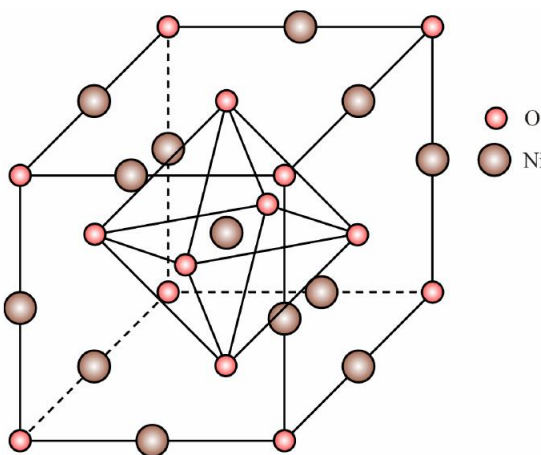


Figura 5 – Estrutura cúbica de face centrada do NiO.

Fonte: FERREIRA, 1998.

## 2.4 Óxido de vanádio

O pentóxido de vanádio possui estrutura cristalina ortorrômbica sendo formado por octaedros irregulares de composição  $\text{VO}_6$  que dividem arestas e vértices. A distância entre as cinco ligações  $\text{V} - \text{O}$  está entre 1,59 e 2,02 Å, o sexto átomo de O dista de 2,79 Å do átomo de V. Como esta ligação é maior que as outras e, portanto, mais fraca, a estrutura do  $\text{V}_2\text{O}_5$  pode ser vista como pirâmides quadradas de  $\text{VO}_5$  que dividem arestas e vértices, com as camadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sendo mantidas juntas por interações  $\text{V} - \text{O}$  fracas. (FERREIRA, 1998) Uma ilustração destas interações é mostrada na Figura 6.

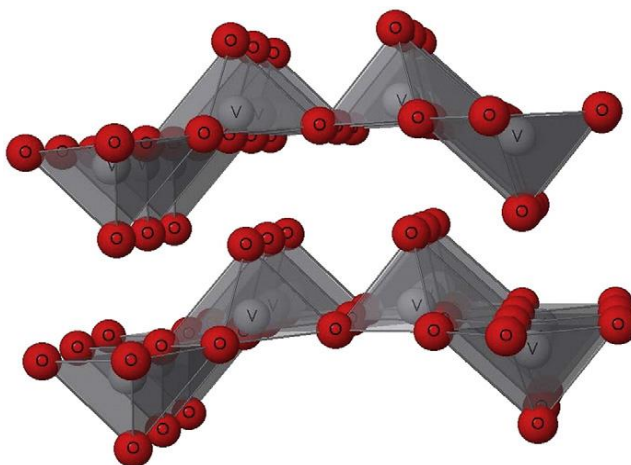


Figura 6 – Estrutura lamelar do  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Fonte: MANE *et al.*, 2015.

O pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), possui comportamento eletrocromico característico, apresentando variação de cores tanto em processos anódicos quanto catódicos. (QUINTANILHA *et al.*, 2014) É um semicondutor do tipo n, apresenta valências que variam de +2 a +5, tem largo *band gap* e boa estabilidade química e térmica. (MANE *et al.*, 2015) A estrutura em camadas faz com o que o  $V_2O_5$  seja um bom material de intercalação. (GRANQVIST, 2002)

Suas propriedades são adequadas para muitas aplicações nas áreas científica, industrial e tecnológica tais como: sensores de gás, células solares, dispositivos eletrocromicos e cátodo de baterias de lítio. (BEKE *et al.*, 2011)

Filmes finos de pentóxido de vanádio podem ser preparados por diferentes técnicas: deposição por pulverização catódica (*sputtering*), *spray* pirólise, (BEKE, 2011; GRANQVIST, 2014; MANE *et al.*, 2015) eletrodeposição, (GRANQVIST, 2014) evaporação a vácuo, evaporação térmica, (QUINTANILHA *et al.*, 2014) deposição pulsada a laser, sol-gel, (BEKE, 2011; MANE *et al.*, 2015; QUINTANILHA *et al.*, 2014) evaporação por feixe de elétrons, *electrospinning* (BEKE, 2011) e deposição química de vapor. (BEKE, 2011; MANE *et al.*, 2015) O sol gel é a técnica de síntese mais antiga do vanádio, e uma das suas vantagens é o baixo custo. (BEKE, 2011)

## 2.5 Processo sol-gel

A deposição de camadas de óxidos eletrocromicos pelo processo sol-gel ganhou atenção nas últimas décadas. Atualmente uma grande variedade de precursores e métodos químicos de síntese e deposição vem se desenvolvendo. (LIVAGE e GANGULI, 2001) O baixo custo dos equipamentos e a ampla gama de precursores fez com que o método se tornasse popular. (LIVAGE e GANGULI, 2001) Precursores de materiais como fibras e filmes finos podem ser preparados utilizando-se esta técnica, (BKINKER *et al.*, 1992; NASSAR *et al.*, 2003) os materiais podem ser obtidos partir de soluções de composição homogêneas e utilizando baixas temperaturas. (BKINKER *et al.*, 1992)

Duas rotas de síntese podem ser utilizadas: Alcóxidos de metais em solventes orgânicos ou sais de metais de soluções aquosas. (ALFAYA e KUBOTA, 2002; BKINKER *et al.*, 1992; HIRATSUKA *et al.*, 1994; LIVAGE e GANGULI, 2001;)

Por meio de reações de hidrólise e condensação ligações M-O-M são estabelecidas, formando uma rede de óxido, (BKINKER *et al.*, 1992; LIVAGE e GANGULI, 2001) ou seja, promovendo a transição de um sistema sol para um sistema gel. (ALFAYA e KUBOTA, 2002) As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final (ALFAYA e KUBOTA, 2002; BKINKER *et al.*, 1992)

O termo sol define uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estáveis em um fluido, enquanto o termo gel descreve um sistema formado por estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. (ALFAYA e KUBOTA, 2002; HIRATSUKA *et al.*, 1994)

O processo sol-gel é versátil, pois oferece métodos simples de manipulação da textura, estrutura, configuração, composição e características químicas dos materiais produzidos. (ALFAYA e KUBOTA, 2002)

A Figura 7, mostra às possíveis rotas de síntese para obtenção de diferentes materiais a partir do processo sol-gel.

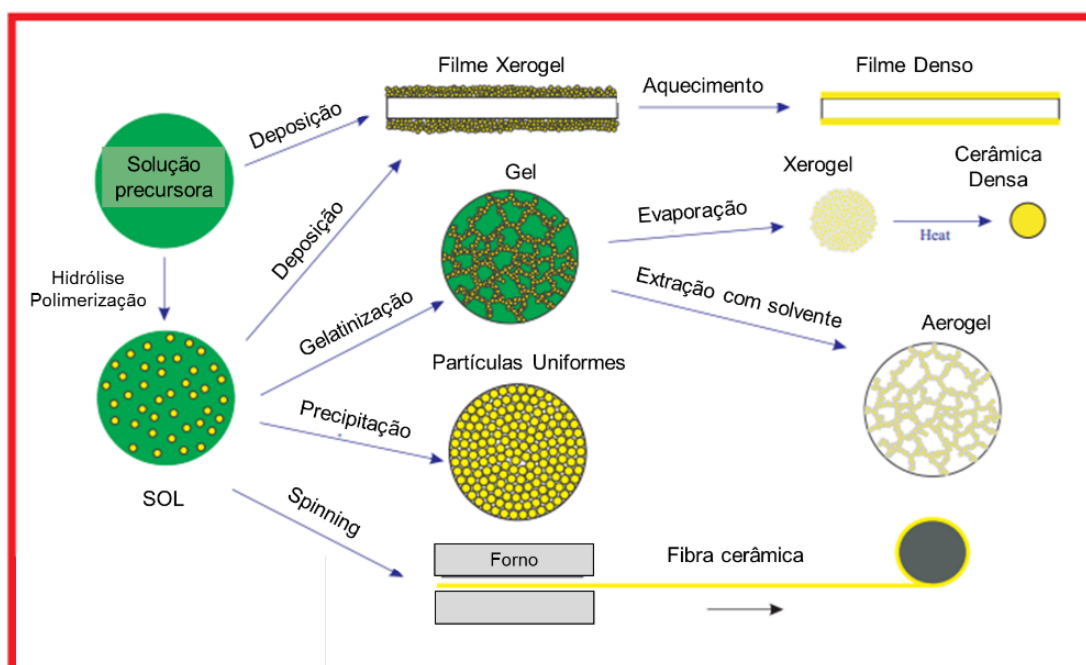


Figura 7 – Rotas de síntese do processo sol-gel.

Fonte: Adaptado de <http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx>.

## 2.6 Filmes finos via processo sol-gel

Utilizando o processo sol-gel, revestimentos de grandes dimensões podem ser depositados por técnicas tais como *spin-coating*, *dip-coating* ou *spray* pirólise. (LIVAGE e GANGULI, 2001; NASSAR *et al.*, 2003)

Após a deposição do sol, a exposição ao ar com umidade controlada dá início a transição sol-gel. O tratamento térmico promove a eliminação do solvente orgânico e das moléculas de água, levando à formação do óxido. A aderência do filme ao substrato se dá por ligações do tipo  $M'-O-M$ ; onde  $M'$  é o metal presente no substrato e  $M$  o metal presente no gel. A Figura 8 mostra a formação destas ligações. (SIMÊNCIO, 2009)

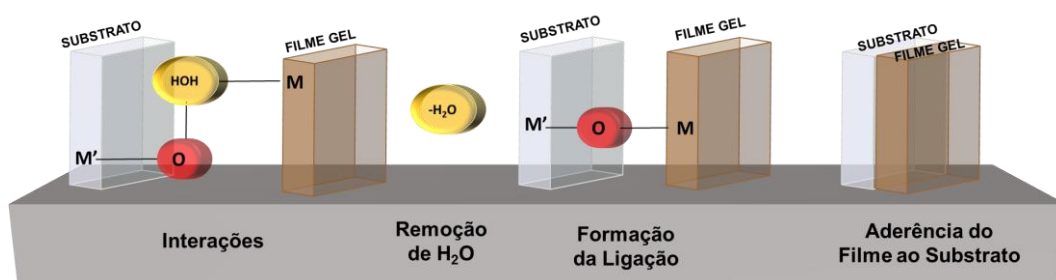


Figura 8 – Formação de ligações químicas entre o substrato e o filme.

Fonte: Adaptado de Simêncio, 2009.

## 2.7 Spin-coating

Esta técnica é utilizada para obtenção de filmes finos uniformes sobre superfícies planas. A solução é depositada sobre o substrato, que é rotacionado com alta velocidade angular, o fluído é, então, espalhado pela ação da força centrípeta, uma ilustração é mostrada na Figura 9. Quanto maior a velocidade angular, mais fina será a película, no entanto fatores como concentração e solvente utilizados também afetam a espessura do filme obtido. (BEKE, 2011)

Filmes preparados por essa técnica tem boas propriedades eletroquímicas e são adequados para aplicação em revestimentos eletrocromicos. (BEKE, 2011)

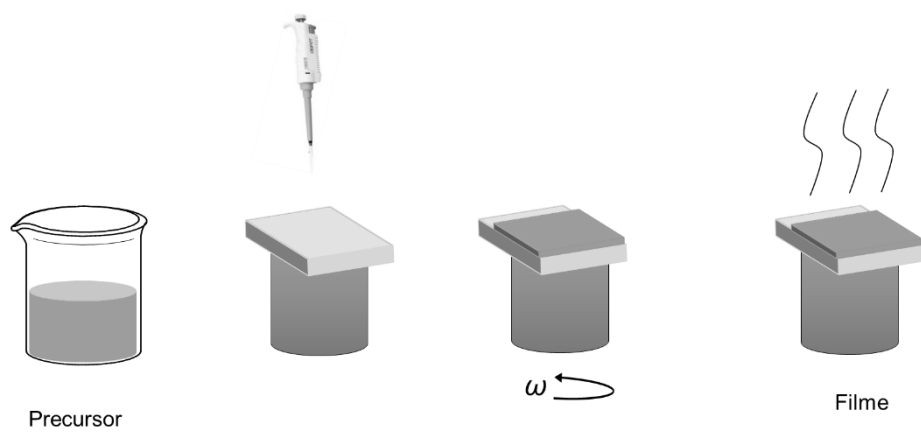


Figura 9 – Deposição por *spin-coating*.

### 3. Objetivos

#### 3.1 Objetivo geral

Preparar pelo processo sol-gel filmes finos de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e avaliar suas propriedades visando uma possível aplicação eletrocromica.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Preparar sóis de NiO e NiO com diferentes percentuais de vanádio;
- Preparar grupos de filmes com número de camadas variável;
- Caracterizar os filmes obtidos quanto ao seu comportamento:
  - Eletroquímico pelas técnicas de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria (CA), cronocoulometria (CC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e técnica de titulação potencioestática intermitente (PITT);
  - Estrutural pela técnica de difração de raios-x e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS);
  - Morfológico pelas técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
  - Óptico por medidas de transmitância.

## 4. Metodologia experimental

### 4.1 Materiais e reagentes

- Acetato de níquel ( $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) – Vetec
- 2-metóxi-etanol ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) – Sigma-Aldrich
- Ácido clorídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ) – Sigma-Aldrich
- Oxytripropoxide de vanádio ( $\text{OV}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ) – Sigma Aldrich
- Hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) – Vetec
- Substrato de vidro recoberto com ITO – *Delta Technology* ( $8\Omega / \square$ )

### 4.2 Procedimento experimental

#### 4.2.1 Preparo do sol

A solução foi preparada pelo processo sol gel, para tanto 0,7455 g do sal de  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em de 2-metóxi-etanol, formando uma solução de concentração 0,3 M e  $\text{HCl}$  foi adicionado como catalisador. A solução foi mantida sob aquecimento em banho-maria e agitação a  $60^\circ\text{C}$  por 1 hora. As etapas envolvidas no preparo do sol de níquel são mostradas na Figura 10

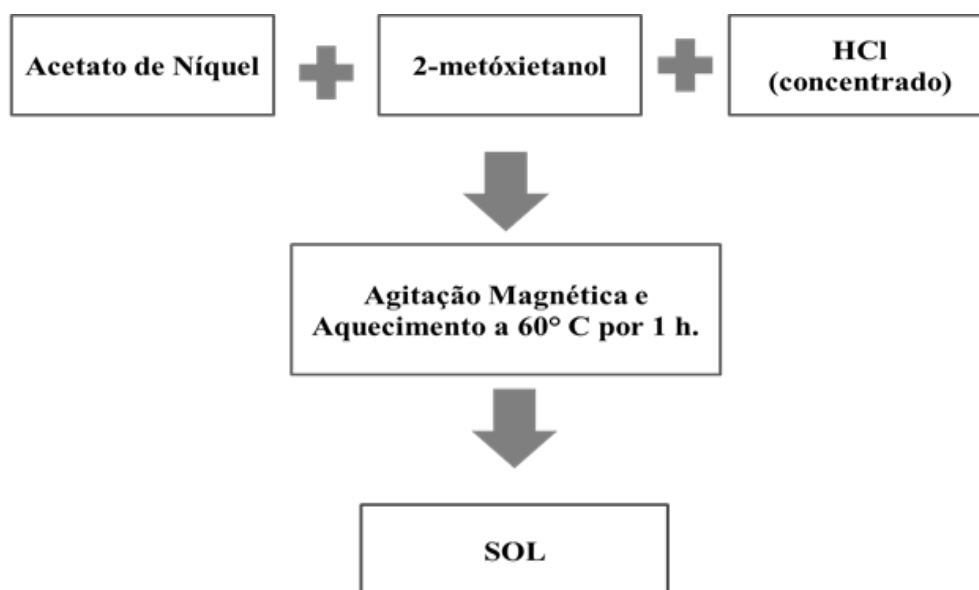


Figura 10 – Etapas para formação da solução de níquel.

Para o preparo das soluções dopadas foram acrescentadas as proporções de 5, 10 e 15 % em mol de oxytripropoxide de vanádio e a solução foi agitada por 30 minutos. O número de mols presente na solução de níquel foi utilizado como referência. As soluções permanecem em repouso por um período de 24 h antes do preparo dos filmes.

#### 4.2.2 Preparo dos filmes

Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro recoberto com ITO previamente limpo, com dimensões de 1,2 x 1,5 cm. A técnica de deposição escolhida foi o *spin-coating* (*Chemat Technology Spin-Coater KW-4A*) com os parâmetros de 200 rpm por 3 s e 2000 rpm por 30 s. A seguir o filme passou por um tratamento térmico (Forno 3000 EDG10P-S) à 300°C por 5 min. Para o preparo dos filmes com maior número de camadas (3 e 5), as amostras passaram por resfriamento a temperatura ambiente após a etapa de tratamento término, e o processo é repetido até a obtenção do número de camadas pretendido. Por fim, o filme recebeu um tratamento térmico final à mesma temperatura por uma hora.

#### 4.2.3 Preparo dos xerogéis

Os xerogéis foram obtidos mediante a evaporação das soluções preparadas. Após a completa evaporação do solvente observou-se a formação de alguns cristais, conforme mostrado na Figura 11 a. Posteriormente, o material recebeu um tratamento térmico à mesma temperatura em que foram preparados os filmes, resultando na formação de um pó de coloração cinza conforme mostrado na figura 11 b.

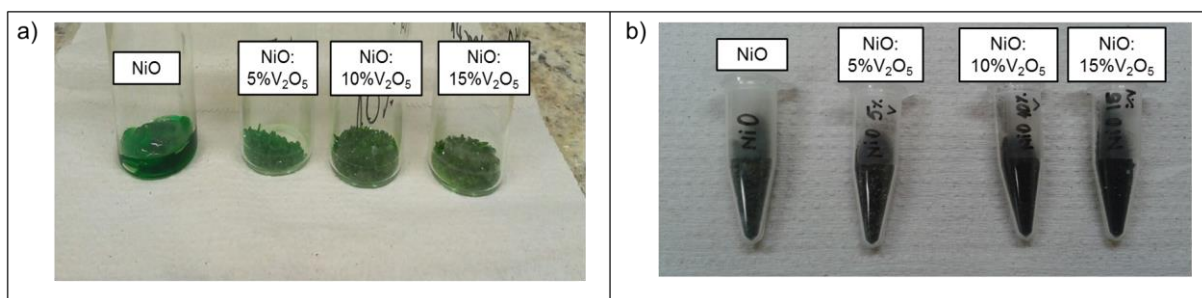


Figura 11 – Etapas de obtenção do xerogel. a) xerogel; b) xerogel após o tratamento térmico.



### **4.3 Estudo sistemático**

A definição do número de camadas a ser utilizado foi determinada mediante testes práticos no laboratório. Os resultados aqui apresentados visam simplificar os testes realizados. Foi possível observar um aumento crescente na densidade de carga com o aumento do número de camadas. A escolha de 5 camadas como limite se deu porque este filme apresentou boa densidade de carga quando comparado aos demais, e, porque quando o número de camadas ficou maior, a homogeneidade das películas foi comprometida. Os resultados das camadas intermediárias não representaram grandes variações por isto foram suprimidos.

Os mesmos testes foram realizados para a definição da quantidade de dopante presente nas amostras, o limite de 15% V foi escolhido por representar a saturação da concentração de dopante. Dopagens menores não foram apresentadas por não representarem mudanças significativas de densidade de carga dos filmes.

Os parâmetros de rotação e tratamento térmico também foram determinados mediante a realização de testes no laboratório. Para velocidades maiores, o filme apresentou espessura reduzida e a densidade de carga foi menor. Em temperaturas maiores a evaporação do solvente ocorre muito rapidamente e a homogeneidade do filme se perde.

### **4.4 Caracterização dos filmes**

#### **4.4.1 Caracterização eletroquímica**

Para as caracterizações eletroquímicas foram adotadas as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria, cronocoulometria, espectroscopia de impedância eletroquímica e técnica de titulação potencioestática intermitente o equipamento utilizado foi um potencioestato/galvanostato AUTOLAB – PGSTAR 302N. As análises foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico –CDTec da Universidade Federal de Pelotas – UFPel.

Para a realização do procedimento foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o filme a ser estudado, a

referência um fio de prata e o contra-eletrodo uma folha de platina, com área de 1 cm<sup>2</sup>. Como eletrólito foi utilizado KOH 0,5 M.

A área de trabalho dos filmes foi de 1 cm<sup>2</sup>, para tanto foi necessário isolar a região do substrato contendo o filme que excedia esta área, o material isolante utilizado foi fita teflon.

A voltametria cíclica foi realizada para um intervalo de potenciais de -0,1 V e +0,8 V para velocidades de varredura de 2,5; 5; 10; 20; 30; 40 e 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Na cronoamperometria e a cronocoulometria foi utilizado potencial anódico de +0,8 V e catódico de -0,1 V, sendo adotado o tempo de 15 s de polarização.

A caracterização por EIE foi realizada para potencial anódico de 0,68 V para um tempo de polarização de 15 s seguido pela medida, e, após um período de 60 s de aplicação de potencial catódico de -0,1 V para despolarização. O intervalo de frequências variou de 0,1 a 10<sup>5</sup> Hz, e amplitude de pulso foi de 0,01 V

Para a técnica de PITT o potencial utilizado foi de 0,8 V e o tempo de aplicação 1000 s seguido a aplicação de um potencial catódico de -0,1 V por 60 s.

#### **4.4.2 Caracterização estrutural**

##### **4.4.2.1 Difração de raio-x**

A caracterização por difratometria de raio-x dos xerogéis das soluções (pó) foi concretizada em parceria com a Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA-Campus Bagé. Utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV com geometria Bragg-Bretano. O potencial aplicado foi de 40 kV e a tensão 20 mA, sendo a varredura realizada em  $2\theta = 20 - 70^\circ$  com velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , e a fonte de raios-x utilizada CuK $\alpha$  com  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .

### **4.4.3 Caracterização morfológica**

#### **4.4.3.1 Microscopia de força atômica (AFM)**

A Microscopia de força atômica (AFM) foi realizada na Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA- Campus Bagé. Foi utilizado um microscópio de força atômica Agilent Technologies 5500, no modo TIP sendo que a área estudada foi de 10X10  $\mu\text{m}$ .

#### **4.4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises foram realizadas na Universidade Federal do Paraná – UFPR. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura QUANTA FEG 450. O mesmo equipamento foi utilizado para a realização da caracterização estrutural por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS).

O substrato contendo o filme foi recortado de modo a ter sua área reduzida para 1cm<sup>2</sup> em virtude do tamanho do porta amostra.

#### **4.4.5 Caracterização óptica**

A caracterização óptica dos filmes aconteceu na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Agilent Cary 5000 UV-VIS-NIR. A faixa de comprimento de onda utilizada foi de  $300 < \lambda < 800$  nm.

Inicialmente foi realizada uma varredura no filme sem aplicação de potencial, após, o filme foi polarizado seguindo a descrição da medida cronocoulometrica e foi realizada nova varredura. Por fim, o filme é despolarizado e a medida refeita. Este procedimento foi realizado de modo *ex-situ*.

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Caracterização eletroquímica

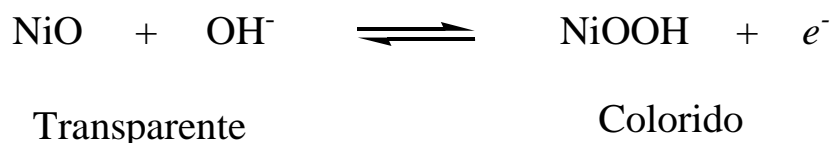
#### 5.1.1 Voltametria cíclica (VC)

Para avaliar a influência do vanádio nas matrizes dos filmes finos de NiO foram preparados grupos de amostras com diferentes concentrações de dopante e número variável de camadas (1, 3 e 5). Sendo dispostos da seguinte forma:

- Grupo 1: NiO
- Grupo 2: NiO: 5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- Grupo 3: NiO: 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- Grupo 4: NiO: 15% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A escolha do melhor filme e da proporção ideal de óxido dopante se deu a partir das análises eletroquímicas de VC e cronocoulometria. Os voltamogramas em função do número de camadas para os filmes dos diferentes grupos são mostrados na Figura 12. As medidas correspondem ao 10º ciclo de carga e descarga.

Filmes finos de níquel são transparentes em seu estado reduzido e adquirem coloração marrom escuro quando são oxidados a oxi-hidróxido (NiOOH). (DURASAMY *et al.*, 2015; PURUSHOTHAMAN *et al.*, 2011; VIDOTTI *et al.*, 2010) A cor advém da inserção de íons OH<sup>-</sup> na matriz do óxido de níquel ou remoção de H<sup>+</sup>, o mecanismo de coloração de tais filmes ainda não é bem entendido e não está completamente esclarecido. O modelo mais descrito na literatura é mostrado na reação abaixo. (CAO *et al.*, 2013; DURASAMY *et al.*, 2015; PURUSHOTHAMAN *et al.*, 2011).



Equação 1 – Reação redox para o óxido de níquel.

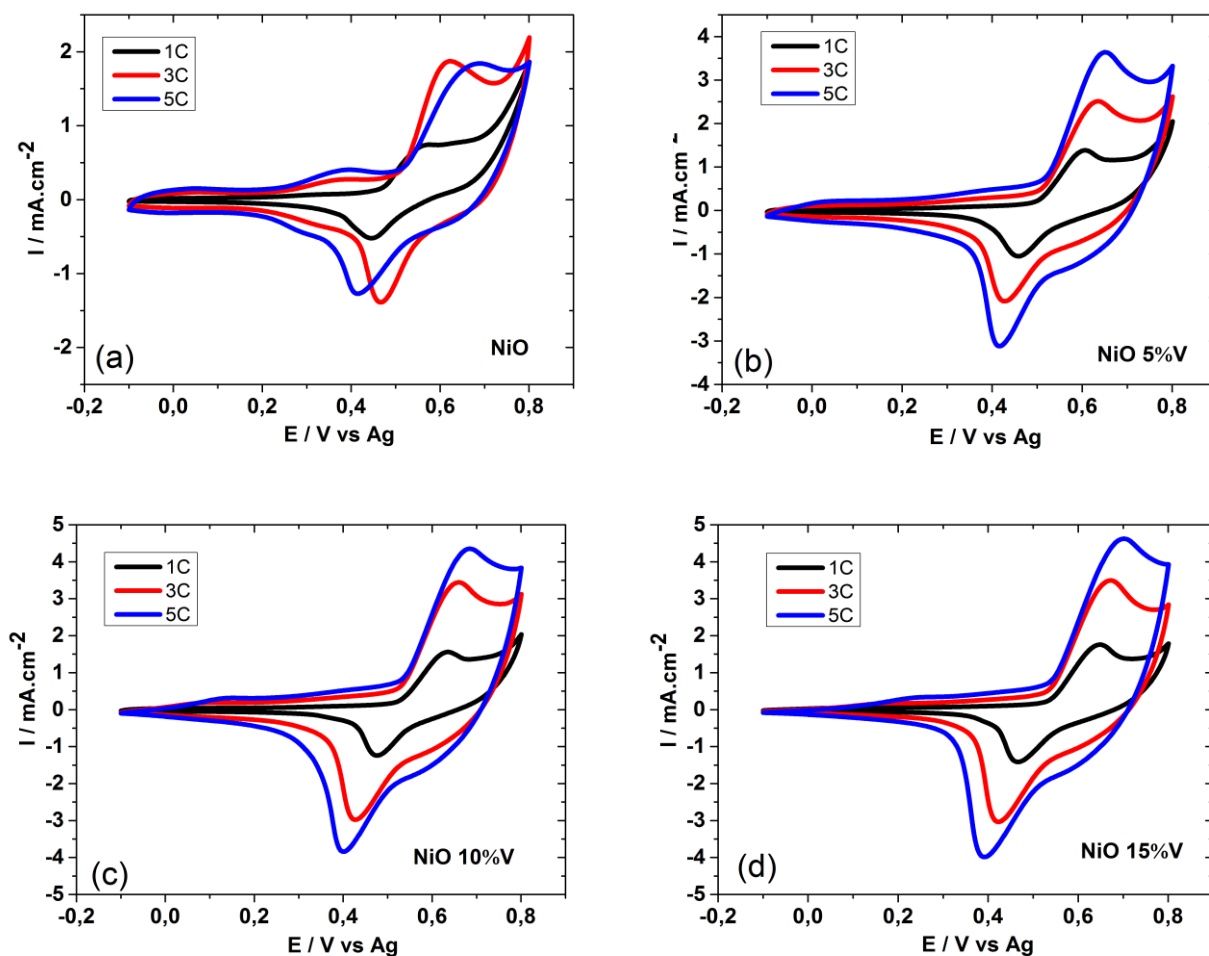


Figura 12 – Voltametria cíclica para os diferentes grupos de filmes em função do número de camadas: a) NiO; b) NiO 5% V; c) NiO 10% V e d) NiO 15% V.

Os picos em cada ciclo correspondem às reações de oxidação e redução durante o processo eletroquímico. (PURUSHOTHAMAN *et al.*, 2011) O pico anódico corresponde a conversão do NiO em NiOOH enquanto o pico catódico é atribuído a mudança reversível do NiOOH para NiO. (CAO *et al.*, 2013)

Com base nos voltamogramas pode-se observar, que no caso do NiO sem adição de dopante, os filmes de 3 e 5 camadas apresentam características semelhantes. A partir da adição de dopante os filmes com 5 camadas passam a apresentar picos mais intensos, indicando maior atividade eletroquímica, (XIA *et al.*, 2008) sendo que o filme com 15% V se sobressai aos demais. A comparação é apresentada na Figura 13 e os dados são quantificados na Tabela 1.

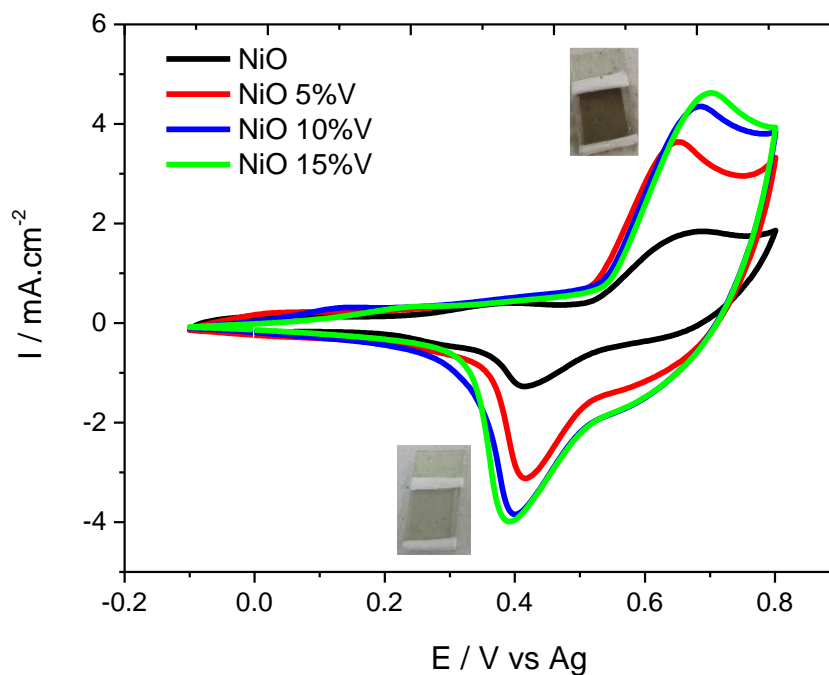


Figura 13 – Voltametria cíclica para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 5 camadas.

Tabela 1 – Potencial e corrente de pico para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 5 camadas.

Filmes	I <sub>Pa</sub>	E <sub>Pa</sub>	I <sub>Pc</sub>	E <sub>Pc</sub>	ΔE
5C	(mA.cm <sup>-2</sup> )	(V)	(mA.cm <sup>-2</sup> )	(V)	(V)
NiO	1,85	0,68	1,26	0,41	0,27
NiO 5% V	3,63	0,65	3,10	0,41	0,24
NiO 10% V	4,38	0,68	3,86	0,40	0,28
NiO 15% V	4,64	0,70	3,98	0,39	0,31

A separação entre os picos é um dos parâmetros que pode ser utilizado para definir a reversibilidade dos filmes. Quanto menor a distância mais rapidamente ocorre o processo de coloração e descoloração e mais reversível ele se torna. (XIA *et al.*, 2008) A densidade de corrente para o filme com 15% V é ligeiramente melhor, no entanto, a distância entre os picos anódico e catódico fica maior, levando a uma diminuição da reversibilidade do processo.

Lin e colaboradores (2010) propõem um filme de NiO:V preparado pela técnica de *sputtering* que apresenta intensidade de corrente da ordem de 0,5 mA.cm<sup>-2</sup> na voltametria cíclica utilizando uma referência de SCE em eletrólito de LiClO<sub>4</sub>/PC com velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Neste caso fica evidente que os filmes propostos nesta dissertação apresentam melhores características eletroquímicas.

### 5.1.2 Cronocoulometria (CC)

A fim de se investigar a densidade de carga em função do tempo de polarização, utilizou-se a técnica de cronocoulometria, cujos gráficos são mostrados na Figura 14. Nessa técnica utiliza-se um potencial fixo para um determinado tempo de polarização que pode influenciar diretamente nas características eletroquímicas dos filmes.

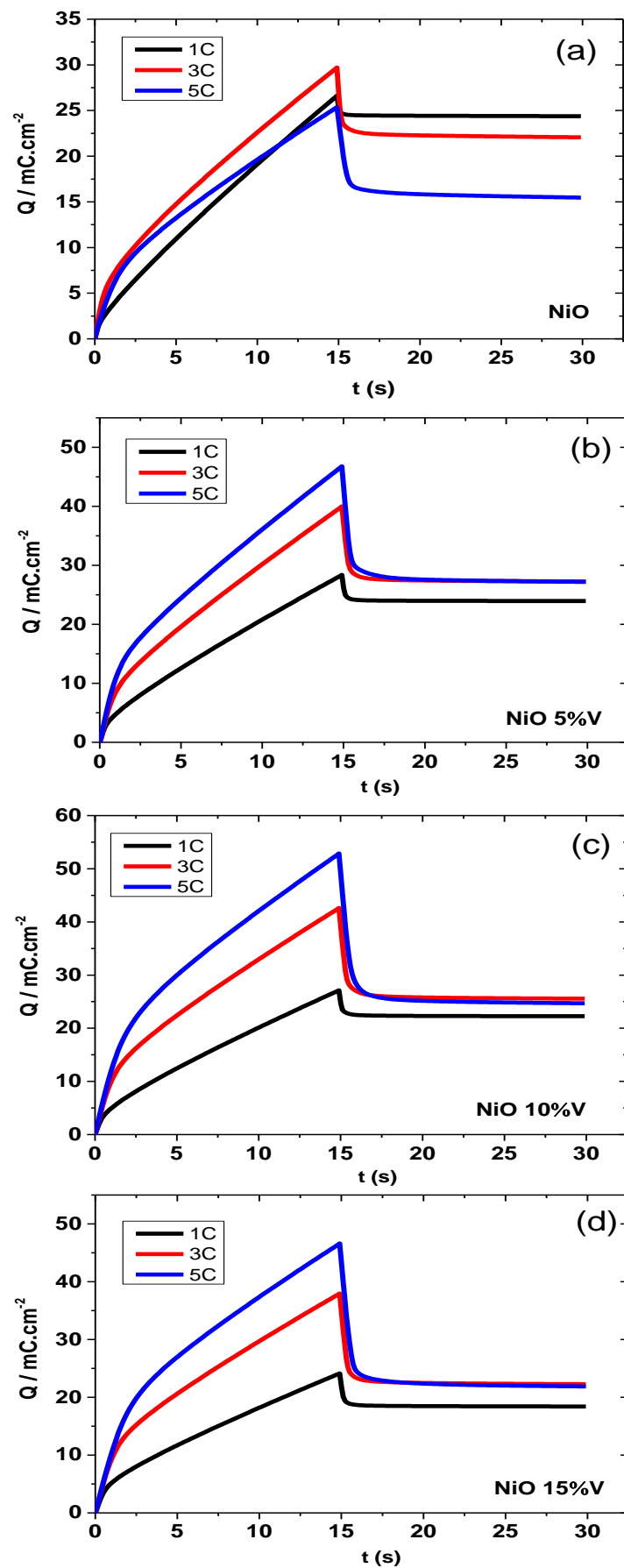


Figura 14 – Cronocoulometria para os diferentes grupos de filmes em função do número de camadas: a) NiO; b) NiO 5% V; c) NiO 10% V e d) NiO 15% V.



A partir da análise destes gráficos podemos observar que o filme de NiO de 3C apresenta maior densidade de carga, no entanto, para os demais filmes segue-se um padrão onde o filme com 5C é melhor, sendo que, o filme com 10% de dopante se destaca entre os grupos. É importante ressaltar que mesmo o melhor filme de NiO do grupo, no caso o de 3C, não apresenta densidade de carga superior ao filme com 5C acrescido de dopante.

Na Figura 15 é ilustrada a relação entre a carga anódica ( $Q_a$ ) e concentração de dopante para os filmes de 5 camadas, as densidades de carga são mostradas na Tabela 2.

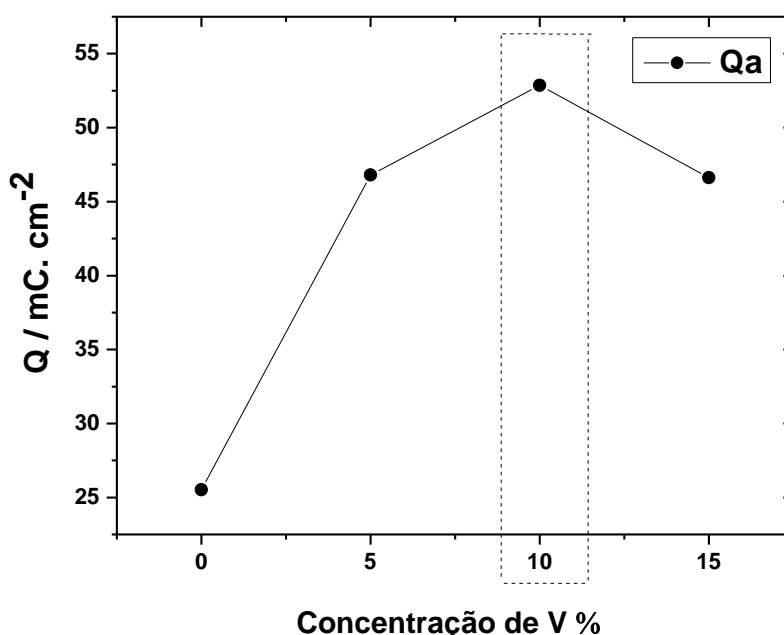


Figura 15 – Concentração de dopante e densidade de carga para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 5 camadas.

Tabela 2 – Densidade de carga anódica ( $Q_a$ ) dos filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 5 camadas.

Filme	$Q_a$ (mC.cm <sup>-2</sup> )
NiO	25,52
NiO 5% V	46,79
NiO 10% V	52,86
NiO 15% V	46,61

Com base nos dados apresentados na Figura 15 pode-se observar que todos os filmes dopados apresentam densidade de carga maior que a do níquel puro, comprovando a eficiência da adição de dopantes ao material. O filme com 10% V se destaca dos demais apresentando densidade de carga de  $52,86 \text{ mC.cm}^{-2}$  contra  $46,61 \text{ mC.cm}^{-2}$  do filme com 15% V. O decréscimo da densidade de carga mostra que após a concentração de 10% de V uma provável saturação de dopante é atingida. Quanto menor a quantidade de reagente necessária mais econômico e, portanto, mais vantajoso se torna processo.

### 5.1.3 Cronoamperometria (CA)

As curvas de CA são mostradas na Figura 16 a. Os filmes dopados levam mais tempo que o filme de NiO puro para chegarem ao seu ponto máximo de coloração (Figura 16 b), isto é atribuído ao fato de que o dobro de carga se difunde pela película. O tempo requerido para os processos de carga e descarga é mostrado na Tabela 3. A cinética de descoloração é maior que a de coloração, para todos os grupos de filmes preparados (Figura 16 c). Isto implica que a condutividade do filme é maior no estado carregado, e que o processo de extração corresponde a reação espontânea. (ROMERO *et al.*, 2009). O filme que contém 10% V apresenta a maior cinética (2,5 vezes maior que a do filme de NiO).

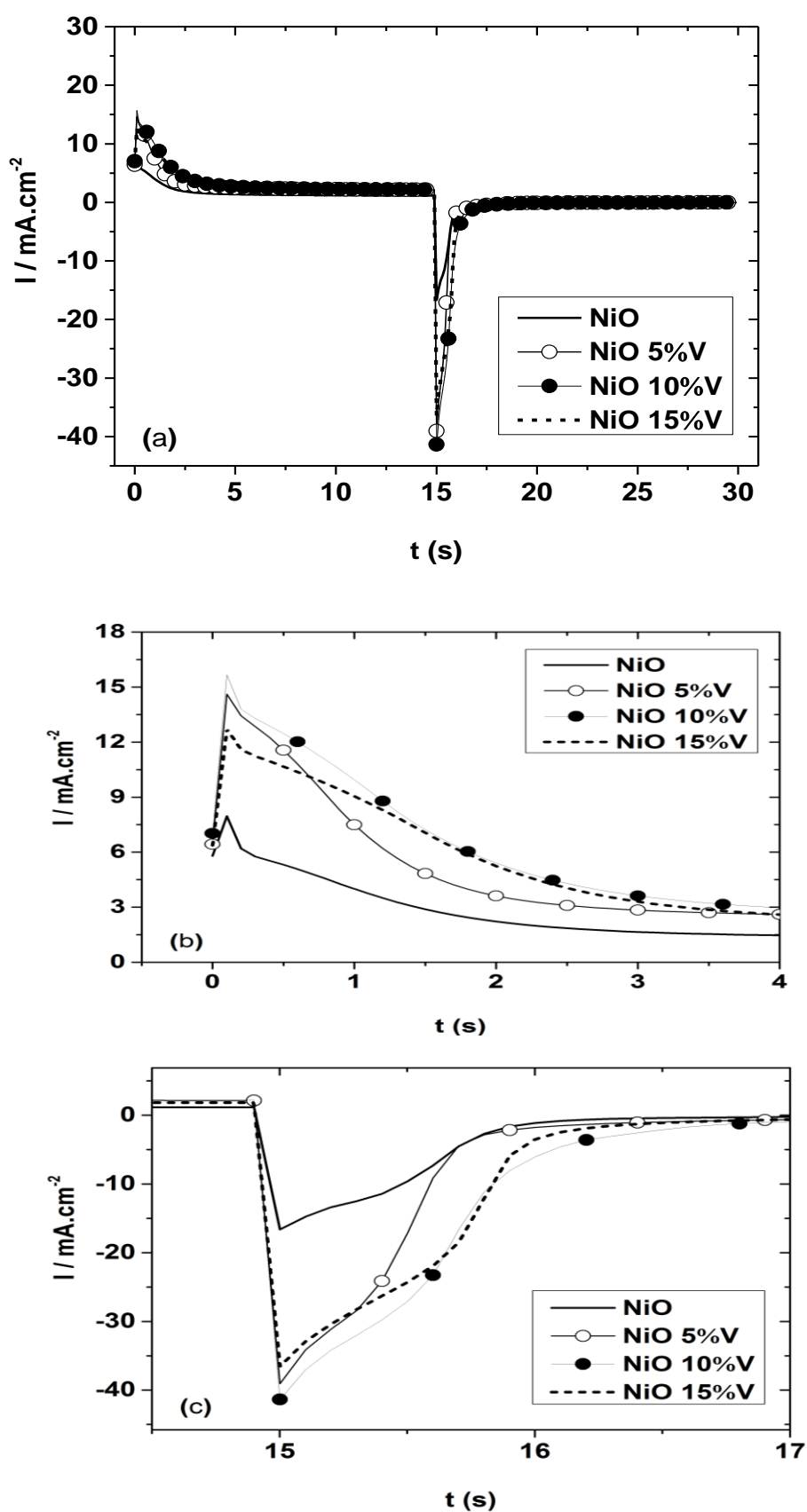


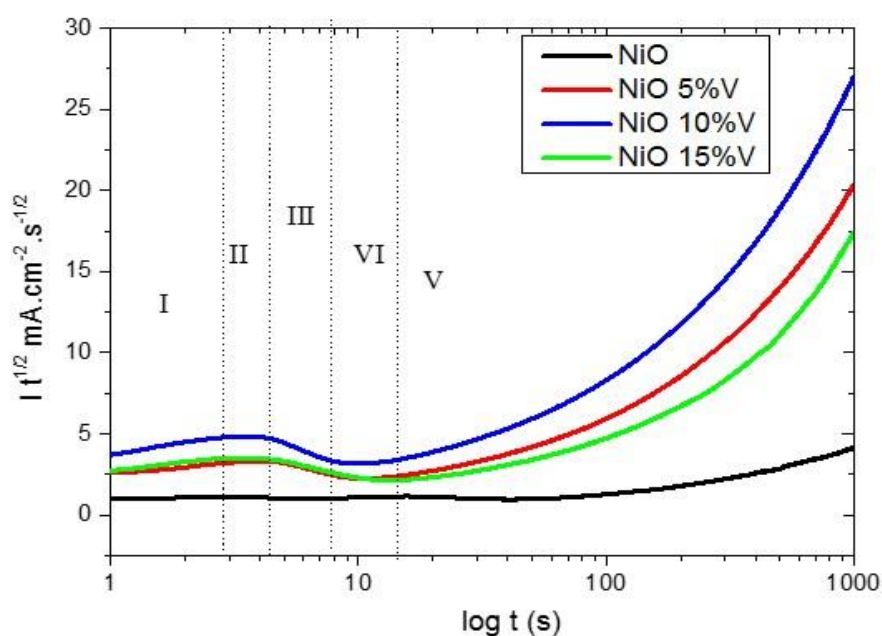
Figura 16 – Cronoamperometria: a) Curvas para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 5 camadas; b) Destaque para o tempo de coloração e c) Destaque para o tempo de descoloração.

Tabela 3 – Tempo requerido para os processos de coloração e descoloração.

Filme	Tempo para coloração (s)	Tempo para descoloração (s)
NiO	2,10	0,96
NiO 5% V	1,82	0,80
NiO 10% V	2,40	1,10
NiO 15% V	3,10	1,20

#### 5.1.4 Técnica de titulação potencioestática intermitente (PITT)

As curvas de PITT da Figura 17 mostram a dependência funcional de  $I.t^{1/2}$  com o  $\log t$  que reflete em diferentes regiões cinéticas do processo de intercalação durante o passo potencioestático. A região I descreve a inserção de íons na interface eletrodo/eletrólito. A região II corresponde a um platô no qual a corrente é limitada pela difusão de íons na matriz do filme, esta é a região de Cottrell. A região III corresponde a uma zona de transição. A região IV descreve a difusão em um espaço finito limitado pela interface filme/ITO, e, por fim a região V representa o comportamento difusional em tempos maiores. (ARTUSO *et al.*, 2002)

Figura 17 – PITT para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A análise do gráfico mostra que os processos difusionais são nitidamente mais definidos para os filmes dopados e que o filme que contém 10% V apresenta maior densidade de corrente.

### 5.1.5 Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Na Figura 18, são mostradas as análises de espectroscopia de impedância eletroquímica para os diferentes filmes na forma do diagrama de Nyquist. Neste diagrama  $Z'$  e  $Z''$  representam as partes real e imaginária da impedância. A resistência medida é constituída pela resistência iônica do eletrólito, pela resistência do material ativo e pela resistência da região de interface (dupla camada). (WANG *et al.*, 2011)

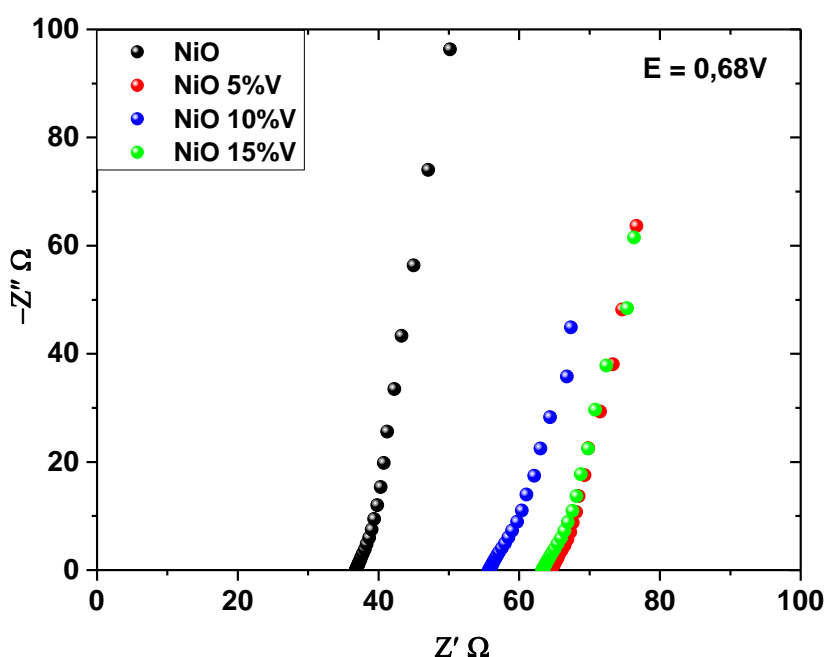


Figura 18 – EIE para os filmes de  $NiO$  e  $NiO:V_2O_5$ .

Devido ao baixo potencial aplicado e a alta capacitância do eletrodo, apenas um segmento limitado do semicírculo característico é observado em regiões de alta frequência, (FALAHATI *et al.*, 2015) como pode ser observado na Figura 19.

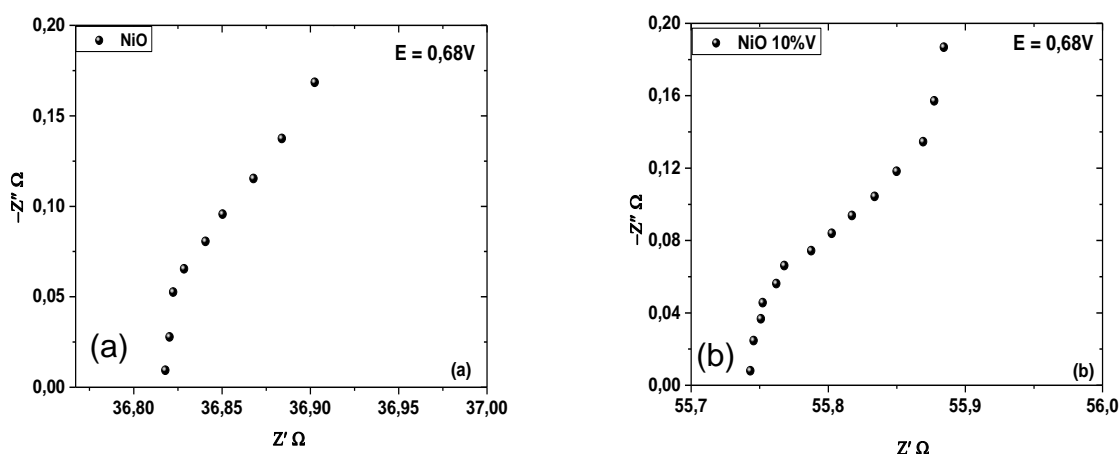


Figura 19 – Semicírculo para os filmes de a) NiO e b) NiO 10% V.

Este semicírculo reflete a impedância da reação eletroquímica e a linha reta na região de baixas frequências representa a difusão das espécies eletroativas (CAO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2011; YUAN *et al.*, 2011).

O maior segmento do semicírculo para o filme de NiO (Figura 19 a) indica maior resistência a transferência de carga e a linha mais vertical para o filme de NiO 10% V indica difusão de íons mais rápida. (CAI *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2013) Os resultados vão de encontro ao observado na cronoamperometria.

O circuito equivalente proposto mostrado na Figura 20, consiste na ligação em série, da resistência referente ao eletrólito, com um arranjo em paralelo da resistência do eletrodo de transferência de carga (filme eletrocromico) com sua respectiva capacitância. (FALAHATI *et al.*, 2015).

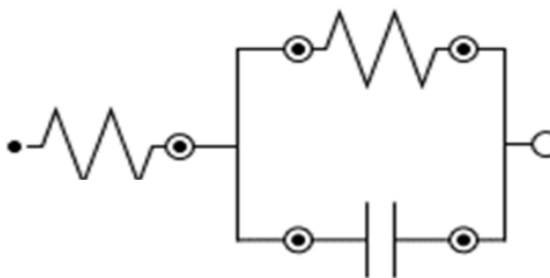


Figura 20 – Circuito equivalente para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Com base nos resultados obtidos a caracterização eletroquímica mostra que a adição de 10% V promove melhora na densidade de carga e na cinética dos filmes. Também se observa melhora no comportamento difusional atribuído a diminuição da resistência a passagem de corrente.

## **5.2 Caracterização estrutural**

### **5.2.1 Difração de raios-x (DRX)**

Para a caracterização estrutural do material pela técnica de difração de raios-x (DRX) foram utilizados os xerogéis das soluções preparadas. A Figura 21, mostra o padrão de DRX para os xerogéis, os ângulos de difração com seus respectivos planos são indicados na Tabela 4, onde também é indicada a intensidade de cada pico.

Os planos (111), (200), (220) e (311) correspondem a fase cristalina do óxido de níquel, (CAO *et al.*, 2013; DURAISAMY *et al.*, 2015) indicando uma estrutura cúbica (SAJILAL e RAJ, 2016) com orientação preferencial do plano 200. As posições dos picos encontradas são concordantes com as descritas na base JCPDS, nº 47-1049 para o NiO.

Alguns picos não puderam receber uma atribuição definitiva, dentre eles o pico em  $2\theta = 44,70^\circ$ .

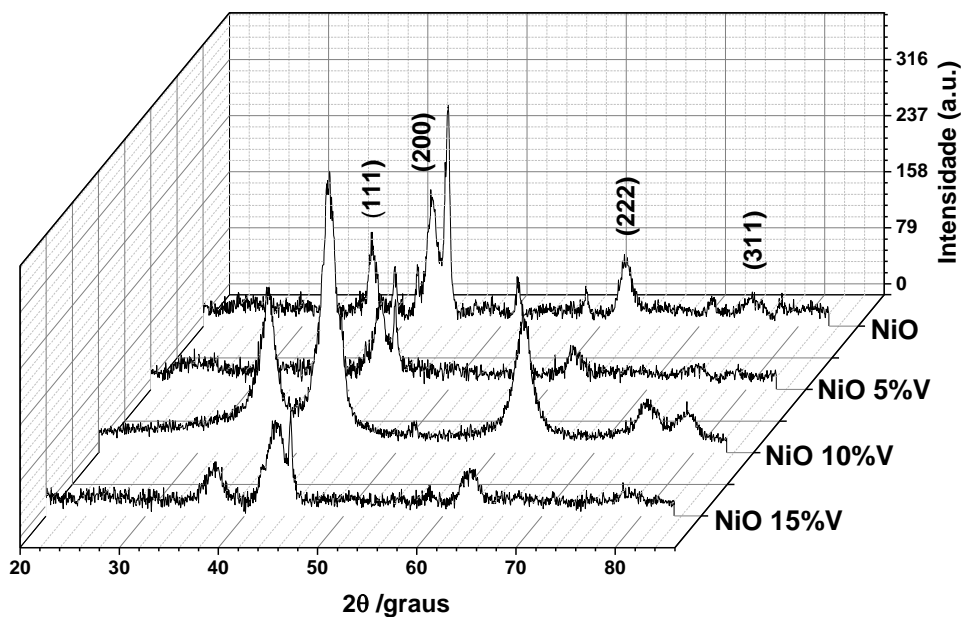


Figura 21 – DRX para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabela 4 – Intensidade e posição dos planos cristalográficos para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Planos		NiO	NiO 5% V	NiO 10% V	NiO 15% V
111	θ	36,95	37,00	36,95	37,00
	I	117,42	67,94	218,18	60,91
200	θ	42,95	43,00	43,30	43,05
	I	177,30	108,63	379,68	118,03
222	θ	62,45	62,55	62,75	62,70
	I	85,79	46,56	186,69	52,06

O tamanho do cristalito foi estimado pela largura do pico utilizando a equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta}$$

Equação 2 – Equação de Debye-Scherrer.



onde B denota a largura total do pico à meia altura, (CAO *et al.*, 2013)  $\theta$  é o ângulo de difração correspondente ao plano (200) e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, (FASAKI *et al.*, 2010; PURUSHOTHAMAN *et al.*, 2011) neste caso  $\text{CuK}\alpha$  com  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Os resultados são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Tamanho do cristalito para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Filme	B° (plano 200)	Tamanho do cristalito (nm)
NiO	0,024	7,88
NiO 5% V	0,020	9,47
NiO 10% V	0,028	6,80
NiO 15% V	0,032	5,92

Não foram observados picos que indiquem a presença de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou outros derivados do óxido de vanádio, indicando que a estrutura cúbica do níquel não é modificada pela adição do dopante. No entanto, é possível observar que a intensidade dos picos para a amostra com 10% V é maior, o que foi atribuído a presença do dopante na estrutura. O tamanho do cristalito diminui com o aumento da concentração de dopante, o que implica que o raio menor do vanádio resulta na diminuição da constante de rede. (STA *et al.*, 2015)

Possivelmente, o V<sup>5+</sup> possa substituir os sítios de Ni<sup>2+</sup>, ou, ser incorporado nos sítios intersticiais na estrutura do NiO (JUNLING *et al.*, 2015), já que o raio iônico do V<sup>5+</sup> (0,59Å) é menor que o do Ni<sup>2+</sup> (0,69Å). Também é possível que o vanádio apresente natureza amorfa na composição ou que substitua alguma das vacâncias da estrutura do NiO. (LIU *et al.*, 2015; WENG *et al.*, 2013)

Loukil e colaboradores (2016) propõem um filme de NiO dopado com potássio preparado por pulverização e também não conseguem identificar por raio-x a presença de K na estrutura do filme.

Reduzir o tamanho do cristalito, aumentar os defeitos estruturais e a área superficial são estratégias que podem ser utilizadas para melhorar o desempenho eletroquímico de eletrodos de hidróxido de níquel. (DUBAL *et al.*, 2012)

A adição de grandes quantidades de dopante pode prejudicar a cristalinidade dos filmes causando distorções na estrutura cristalina. Os resultados obtidos não seguem um padrão, no entanto, pode-se perceber que a adição de concentrações superiores à 10% de dopante não contribuem para a obtenção de cristais com granulometria apropriada.

### **5.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)**

A confirmação da presença de vanádio nos filmes dopados se deu por meio da realização de EDS, os resultados são mostrados na Figura 22. Foram identificados picos distintos referentes a presença de vanádio no filme. Os picos em 0,51 e 4,95 keV correspondem aos átomos de oxigênio ( $O_{K\alpha}$ ) e vanádio ( $V_{K\alpha}$ ) respectivamente, em 5,43 keV um pico indica a existência  $V_{K\beta}$ . O pico em 0,85 keV é referente ao níquel ( $Ni_{L\alpha}$ ) e em 1,73 keV é possível identificar silício ( $Si_{K\alpha}$ ) do substrato de vidro. Também foi possível identificar picos dos átomos que compõem o condutor transparente (ITO), três picos foram observados para o índio e dois para o estanho.

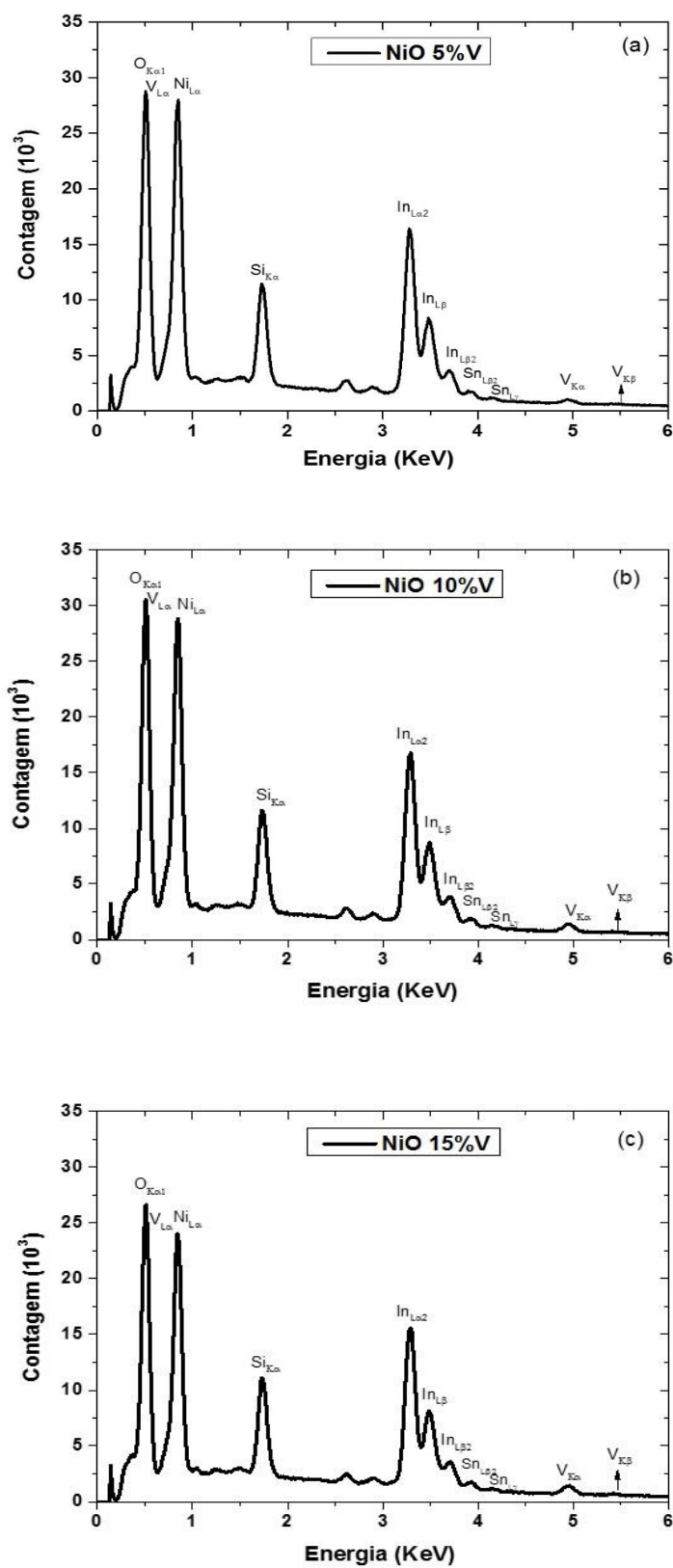


Figura 22 – EDS para os filmes dopados: a) NiO 5% V; b) NiO 10% V e c) NiO 15% V.

O percentual atômico de dopante encontrado em cada filme é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Percentual atômico de dopante em cada filme.

Filme	Percentual Atômico (%)
NiO: 5% V	1,20
NiO: 10% V	5,80
NiO: 15% V	9,50

### 5.3 Caracterização morfológica

#### 5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície dos filmes foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, os resultados são mostrados na Figura 23.

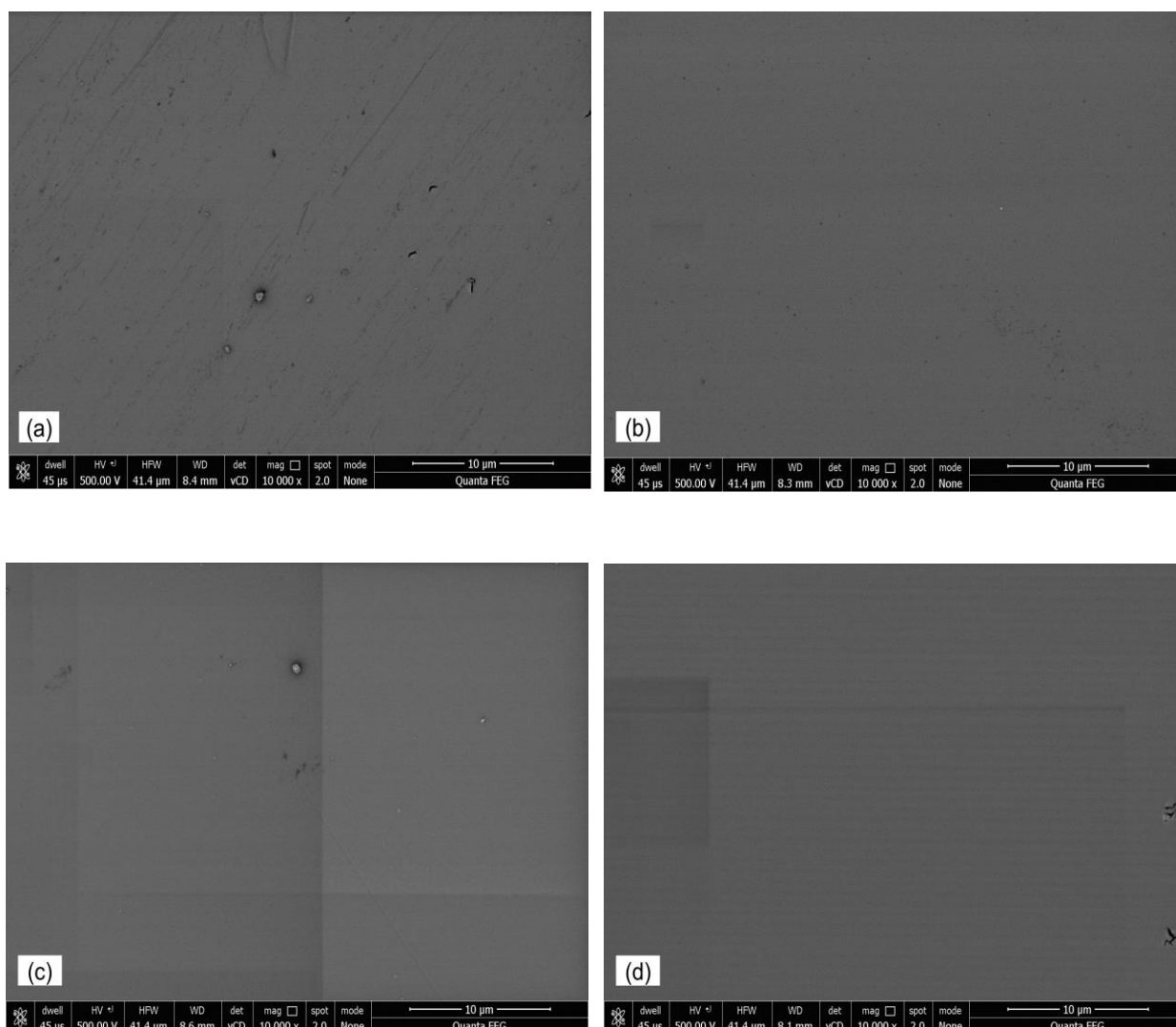


Figura 23 – Imagens de MEV para os diferentes filmes a) NiO; b) NiO 5% V; c) NiO 10% V; d) NiO 15%V.

Os filmes apresentam uma morfologia de superfície compacta e homogênea, como é comumente relatado na literatura para filmes preparados pelo processo sol-gel. (XIA *et al.*, 2008) Também é possível observar uma boa adesão do filme ao substrato.

Na amostra com 15% V verifica-se o início de um trincamento na superfície que pode desencadear a degradação da película. Fica comprovado, assim, que as adições de quantidades superiores a 10% de agente dopante não contribuem para homogeneidade da superfície. Quando as soluções precursoras têm maior

concentrações, conseqüentemente os filmes se tornam mais espessos e passam a apresentar trincas. (SOUZA e PAES JR, 2007)

### 5.3.2 Microscopia de força atômica (AFM)

As análises da topografia de superfície dos filmes foram feitas por meio da técnica de microscopia de força atômica. As imagens são mostradas na Figura 24, a área estudada foi de 10x10  $\mu\text{m}$ .

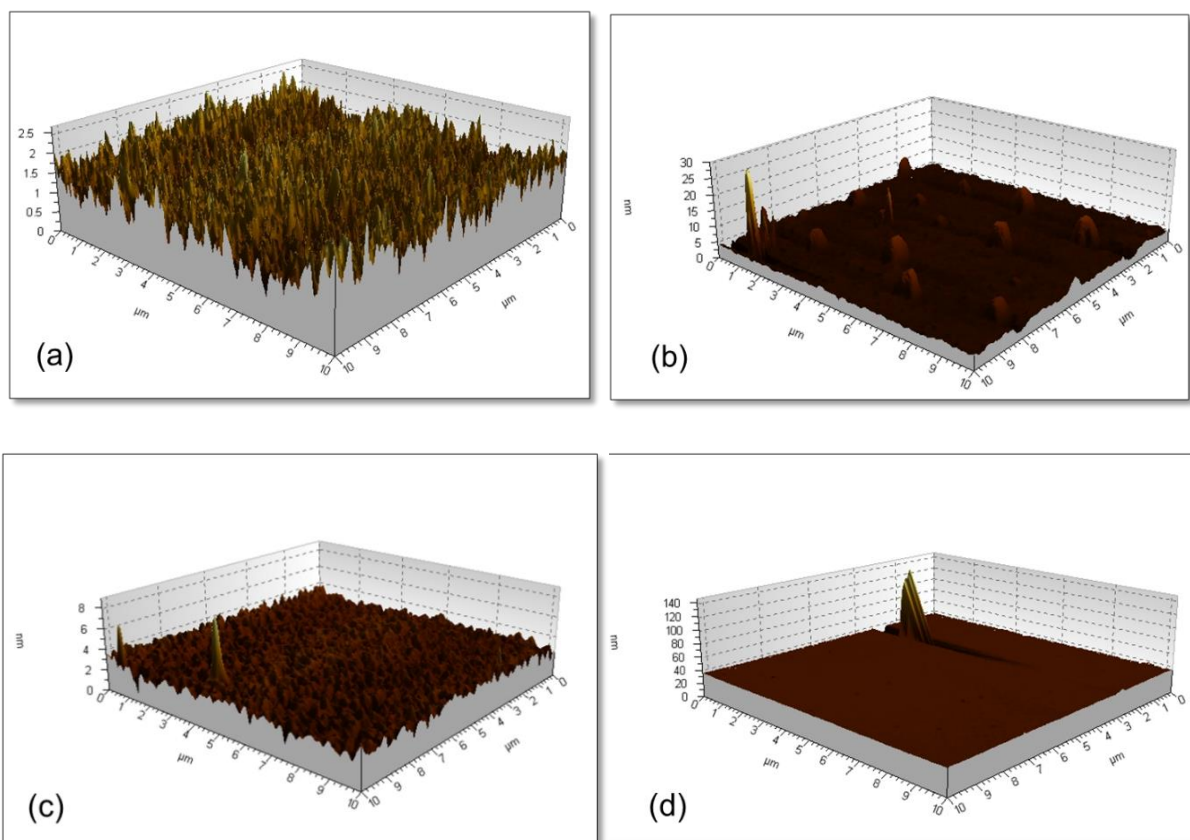


Figura 24 – Imagens de AFM a) NiO; b) NiO 5% V; c) NiO 10% V e d) NiO 15% V.

A análise morfológica mostra que os filmes de NiO e NiO 10% V apresentam superfície rugosa, porém homogênea. Os filmes com 5 e 15% V apresentam rugosidade um pouco mais acentuada e uma superfície pouco regular, com alguns picos de intensidade mais acentuados, possivelmente devido à formação de ilhas ou

aglomerados em virtude da presença do dopante, (MANOUCHEHRI *et al*, 2016) o que favorece os processos de intercalação mas torna a deintercalação menos favorecida, diminuindo a reversibilidade do processo e consequentemente acelerando a degradação. A rugosidade media quadrática (RMS) para os diferentes filmes foi obtida com auxílio do software *Gwyddion* e são descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Rugosidade para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Filme	Rugosidade (nm)
NiO	3,71
NiO 5% V	4,20
NiO 10% V	5,47
NiO 15% V	8,36

Os valores encontrados mostram que os filmes têm baixa rugosidade mesmo com a adição de dopante, o que faz com que o filme seja bastante homogêneo, como verificado na microscopia eletrônica de varredura. Normalmente filmes finos de níquel apresentam valores de rugosidade mais acentuados, Zayim e colaboradores (2008) prepararam um filme de NiO por *spin-coating* e obtiveram rugosidade de 45 nm, valores bem maiores que os encontrados neste trabalho.

Um material rugoso, permite a movimentação iônica com mais facilidade, influenciando os parâmetros eletrocromicos. Quanto mais sítios ativos expostos, maior o contraste e a eficiência eletrocromica. (VIDOTTI *et al.*, 2010) O aumento da rugosidade para os filmes dopados indica que a quantidade de vacâncias de Ni<sup>2+</sup> aumenta com aumento da concentração de dopante, e simultaneamente íons V<sup>5+</sup> vão substituindo estas vacâncias. (SEN *et al.*, 2016) No entanto, a superfície irregular do filme com 15% de dopante não favorece a deintercalação, assim a adição de 10% V se mostrou a mais apropriada, conforme havia sido confirmado pelas medidas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronocoulometria e cronoamperometria.

A adição do dopante promoveu mudanças favoráveis na morfologia dos filmes, resultando em aumento da rugosidade, no entanto, nem sempre a adição de outros

átomos promove mudanças positivas na matriz hospedeira, Manouchehri e colaboradores (2016) propõem a adição de Zn ao filme de NiO preparado por *sputtering* e observam a diminuição de rugosidade da superfície.

#### 5.4 Análises ópticas

A influência da adição de dopante nas propriedades ópticas dos filmes foram avaliados em um faixa de  $300 < \lambda < 800$  nm, a transmitância e a refletância espectral são mostradas nas Figuras 25 e 27 respectivamente.

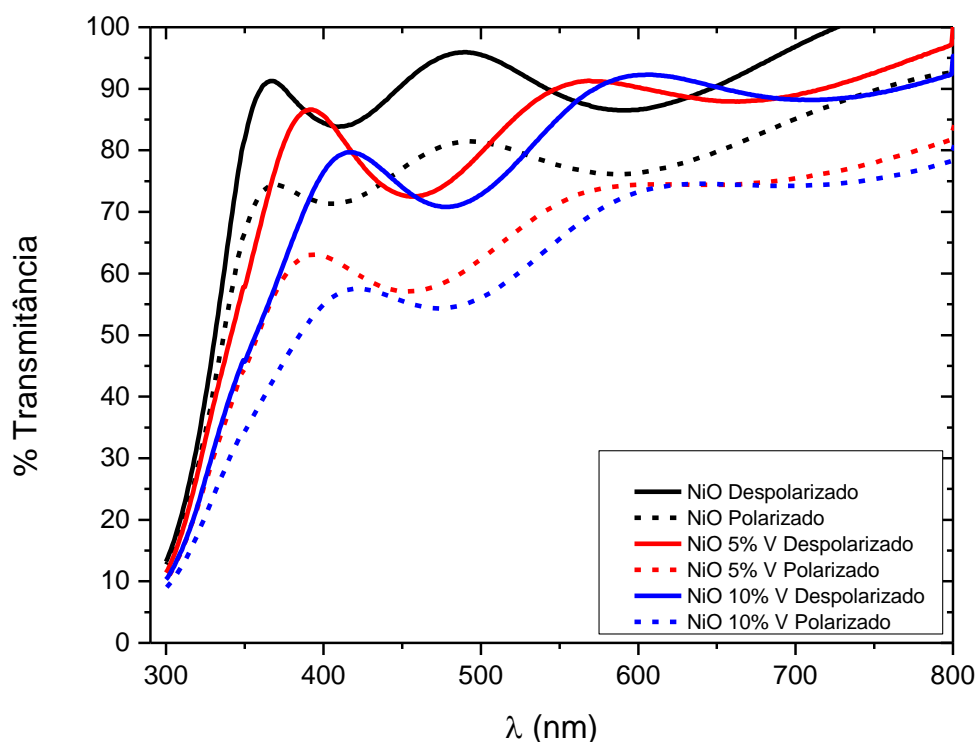


Figura 25 – Transmitância para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos estados colorido e descolorido.

Os filmes apresentam grande transmitância na região do visível. A transmitância no estado descolorido para o filme com 10% V é ligeiramente menor se comparada ao filme sem adição de dopante, no entanto, a variação de transmitância entre o estado descolorido e colorido é a maior. Os valores são mostrados na Tabela 8.



Tabela 8 – Variação de transmitância para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Filme (550 nm)	% Transmitância Descolorido	% Transmitância Colorido	$\Delta T$
NiO	88,98	77,54	11,44
NiO 5% V	90,21	71,43	18,78
NiO 10% V	85,42	65,61	19,81

A análise de transmitância mostra que os filmes retornam as condições iniciais de transmitância após a polarização. Na Figura 26 são mostrados os três momentos em que são realizadas as medidas para o filme de NiO: 10% V. Inicialmente o feixe de luz passa pelo filme sem aplicação de potencial, depois o filme é polarizado e a medida refeita, após, é aplicado um potencial de despolarização e faz-se a medida novamente. O resultado mostra a completa reversibilidade do processo.

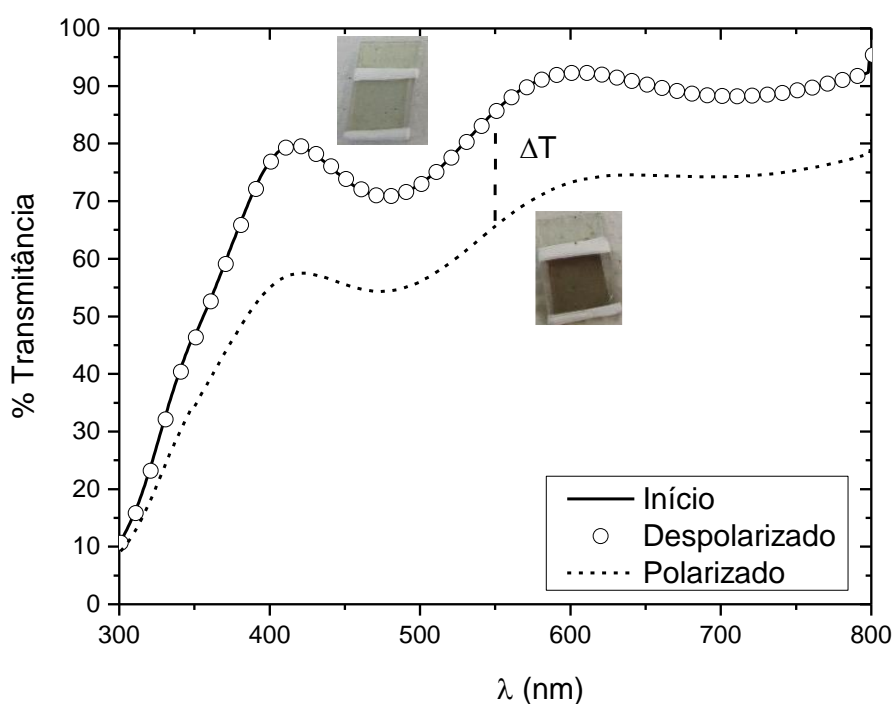


Figura 26 – Estados de transmitância para o filme de NiO:10% V.

A diminuição da transmitância pode ser atribuída ao aumento da rugosidade das amostras que contém agente dopante. (MANOUCHEHRI *et al.*, 2016; SHARMA *et al.*, 2016) os resultados são concordantes com as análises de AFM e DRX onde temos observado aumento da rugosidade e diminuição da cristalinidade. O aumento da rugosidade faz com que a dispersão óptica da radiação incidente seja maior, levando a diminuição da transparência dos filmes. (SHARMA *et al.*, 2016)

A presença de máximos e mínimos de interferência (franjas de interferência) na região do visível ( $\lambda > 350$  nm) confirma que os filmes tem uma superfície lisa e homogênea, (MONEMDJOU *et al.*, 2014; TAŞKÖPRÜ *et al.*, 2016) os resultados vão de encontro as análises de MEV e AFM.

Os filmes de NiO:Zn de Manoucheri e colaboradores (2016) apresentam quedas bruscas de transmitância mesmo para pequenos percentuais de dopante. Os filmes aqui apresentados têm apenas uma pequena variação de transmitância com a adição de vanádio indicando que são promissores para aplicação eletrocromica, já que a transparência é mantida.

Sta e colaboradores (2015) preparam um filme de NiO:Li e em sua melhor *performance* obtiveram um filme com 83,5% de transmitância na região do visível, o filme dopado com vanádio apresentou melhor resultado. Já os filmes de NiVO preparados por *sputtering* propostos por Lin e colaboradores (2010) apresentam melhor *performance*, quando avaliados *in situ*, apresentam variação de transmitância de 52%.

As medidas de refletância para os diferentes grupos de filmes são mostradas na Figura 27. O filme com 10% V apresenta a menor refletância das famílias, tanto para o estado polarizado quanto para o despolarizado, indicando sua melhor *performance*.

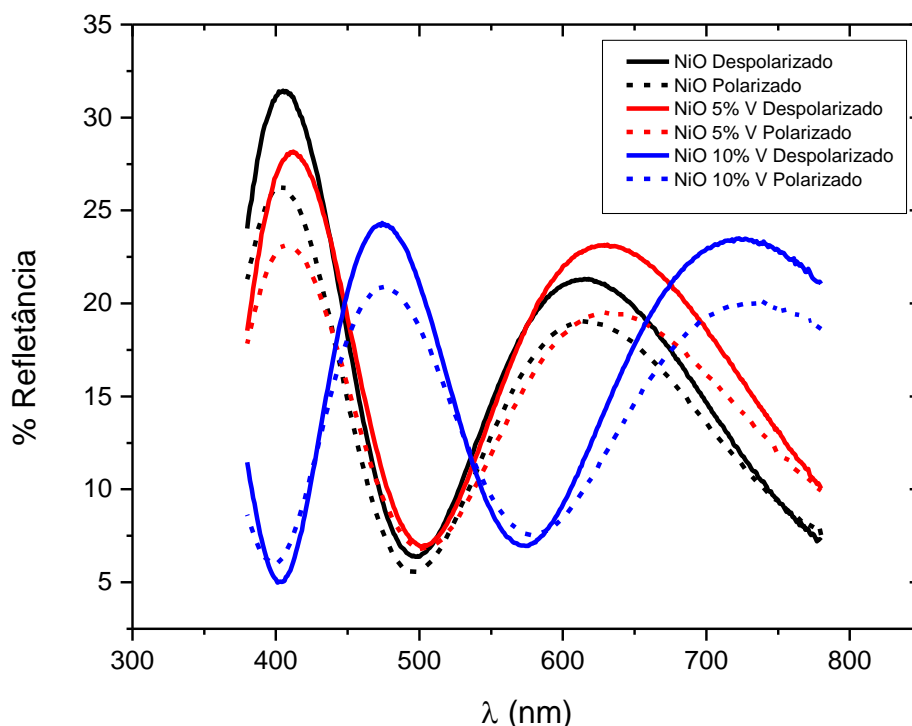


Figura 27 – Refletância para os filmes de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos estados colorido e descolorido.

## 5.5 Testes de estabilidade

Os resultados descritos até agora mostram que a adição de 10% V aos filmes de NiO provocam mudanças significativas nas propriedades eletroquímicas do filme, tornando-o mais adequado para aplicação eletrocromática. Sendo assim, a estabilidade cíclica do filme de NiO 10% V foi avaliada e comparada com a estabilidade do filme de NiO puro, os resultados são mostrados na Figura 28. Pode-se verificar que, para o filme dopado, há um aumento de área significativo do pico catódico, indicando que com o processo de carga/descarga a reversibilidade do filme melhora. Para o filme de NiO também se observa uma melhora na *performance*, mas o resultado é inferior ao do filme dopado.

O aumento da corrente anódica e catódica no voltamograma indica que a quantidade de prótons e elétrons que se difundem pela película aumenta com o tempo, implicando em um aumento da atividade da reação do filme fino de NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o aumento do processo cíclico. (XIA *et al.*, 2008)

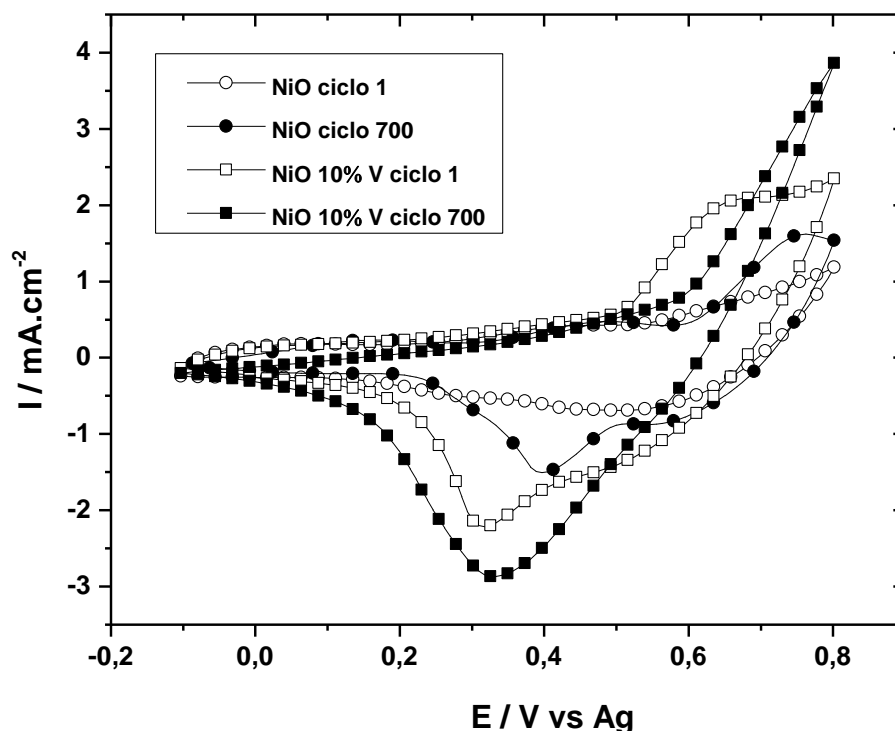


Figura 28 – Voltametria cíclica de longa duração para os filmes de NiO e NiO 10% V.

Os filmes apresentados têm estabilidade superior aos filmes propostos por Xia e colaboradores (2008) preparados pela técnica de deposição por banho químico, tais filmes apresentam redução drástica de corrente após o centésimo ciclo, e após 300 ciclos a película começa a quebrar. Os filmes aqui apresentados permaneceram íntegros após os 700 processos cíclicos a que foram submetidos.

### 5.6 Medidas para determinação do coeficiente de difusão

Na Figura 29, são mostrados os voltamogramas para os filmes de NiO e NiO 10% V com diferentes velocidades de varredura. Em ambos os casos, observa-se um comportamento pré-definido, no qual a densidade de corrente dos picos redox varia de acordo com a velocidade de varredura aplicada. Quanto maior a velocidade de varredura maior a magnitude da densidade de corrente medida e mais largo o pico (FALAHATI *et al.*, 2015).

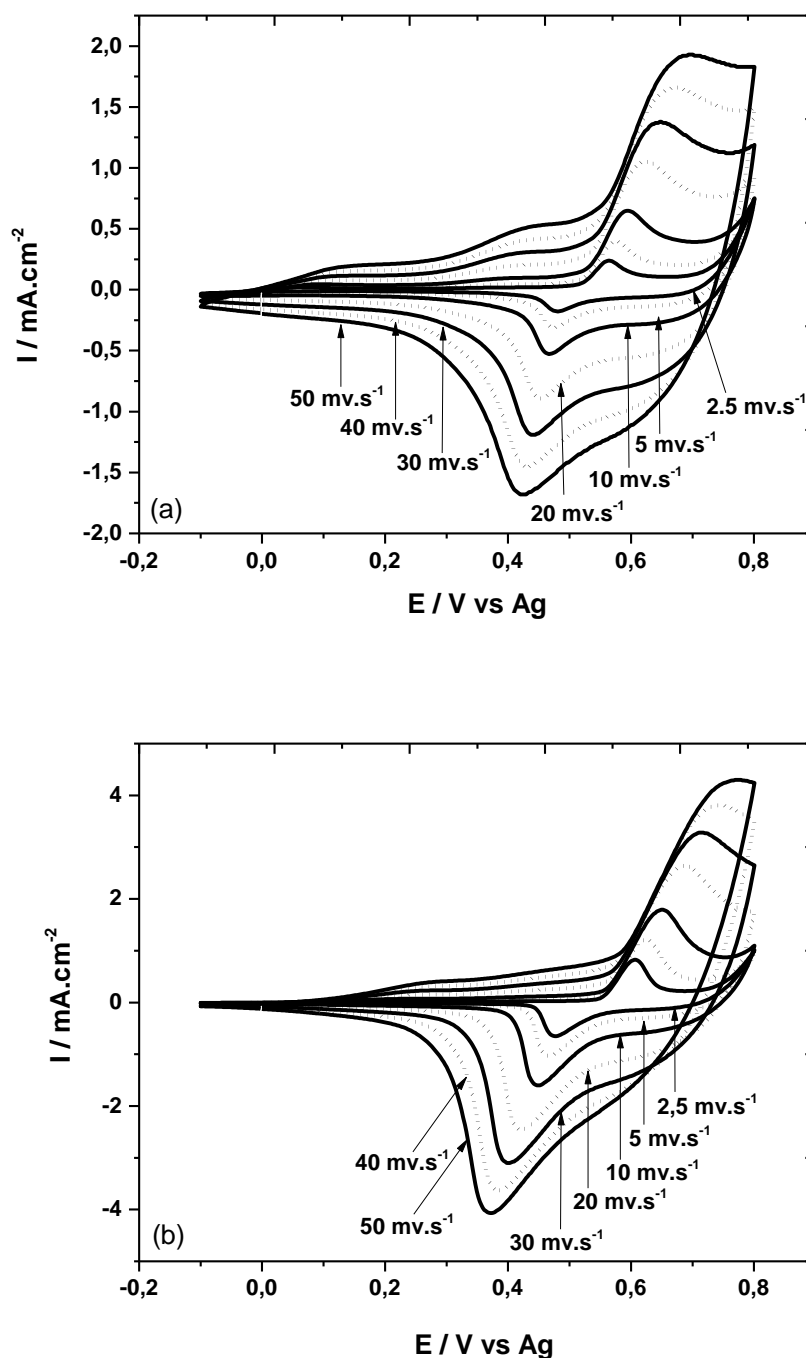


Figura 29 – Voltamogramas a diferentes velocidades de varredura: a) NiO e b) NiO 10% V.

Com o aumento da velocidade de varredura também é possível observar o deslocamento dos picos anódicos para potenciais mais positivos, enquanto os picos catódicos se deslocam para potenciais mais negativos devido à resistência interna do eletrodo. Os pares redox bem definidos mesmo em velocidades de varredura maiores indicam que o filme tem baixa resistência interna, rápida transferência de carga

(difusão de íons), (CAI *et al.*, 2015) e boa natureza capacitiva. Além disto os picos simétricos indicam boa reversibilidade do eletrodo de trabalho, (CAI *et al.*, 2015; DURAISAMY *et al.*, 2015.) essa simetria é evidenciada no filme com 10% V.

A partir destes dados pode-se obter informações sobre a difusão de prótons na reação, que é o processo que limita a velocidade de difusão. (YU *et al.*, 1987) Os dados destes voltamogramas foram utilizados para a construção do gráfico da Figura 30, que mostra a relação entre a corrente dos picos e a velocidade de varredura.

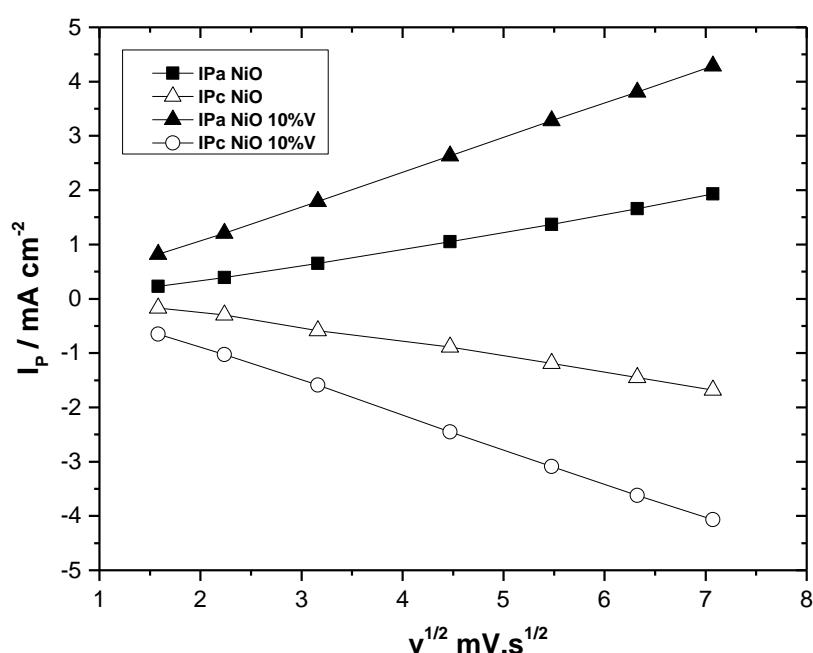


Figura 30 – Relação entre  $I_p$  e  $v^{1/2}$  para os filmes de NiO e NiO 10% V.

A dependência linear dos processos de oxidação e redução com a velocidade de varredura, mostrados na Figura 30, indicam que a reação é puramente controlada por difusão. (YU *et al.*, 1987) A maior inclinação na reta que representa a redução do filme dopado é uma confirmação da maior cinética do processo. Novamente, os resultados vão de encontro ao que vem sendo proposto até agora.

O coeficiente de difusão foi calculado a partir da corrente de pico para os diferentes grupos de filmes com 5 camadas. Para tanto, foi utilizada a equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = 2,72 \times 10^5 \times n^{2/3} \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2}$$

Equação 3 – Equação de Randles–Sevcik.

onde  $n$  é o número de elétrons, neste caso 1,  $C_0$  é a concentração do eletrólito,  $v$  representa a velocidade de varredura ( $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) e  $i_p$  é a corrente do pico anódico/catódico. (PURUSHOTHAMAM e MURALIDHARAN, 2009) Os valores calculados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Correntes de pico anódica e catódica e respectivos coeficiente de difusão.

Filmes 5C	$I_{Pa}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$I_{Pc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	Coeficiente de difusão anódico (10 <sup>-11</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Coeficiente de difusão catódico (10 <sup>-11</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
NiO	1,85	1,26	0,37	0,17
NiO 5% V	3,63	3,10	1,42	1,03
NiO 10% V	4,38	3,86	2,07	1,61
NiO 15% V	4,64	3,98	2,32	1,71

Observa-se que o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da concentração de dopante, resultando em cinética mais rápida como proposto pela cronoamperometria. A variação de valores do filme com 10% V para o filme com 15% V é pequena, tornando-se pouco significativa em virtude das discussões apresentadas até agora.

O trabalho proposto por Purushothamam e Muralidharan (2009) apresenta coeficientes de difusão com uma ordem de grandeza da ordem de  $10^{-12}$  e tamanho de cristalito variando de 7-26 nm. A ordem de grandeza maior do presente trabalho pode ser atribuída a um menor tamanho de cristalito. (PURUSHOTHAMAM e MURALIDHARAN, 2009).

## 6. Conclusões

A utilização do processo sol-gel associado a deposição por *spin-coating* representa uma rota simples e de baixo custo que possibilita a obtenção de filmes finos de NiO e NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com características apropriadas para aplicação eletrocromica.

A partir da caracterização eletroquímica dos diferentes grupos de filmes verificou-se que filmes com 5 camadas apresentam melhores densidades de carga que é significativamente melhorada pela adição de até 10% de dopante à matriz de níquel. Com esta proporção de dopante os filmes também apresentam maior cinética, em concentrações superiores a este valor um nível de saturação é atingido.

A estrutura dos xerogéis avaliada por DRX não identificou picos que indiquem a presença de vanádio na estrutura, no entanto a presença do dopante foi confirmada por EDS. A substituição de íons níquel por vanádio produz algumas distorções na estrutura cristalina que é conservada.

A morfologia das superfícies estudada por AFM mostra que o dopante aumenta a rugosidade das amostras. No entanto, em percentuais maiores que 10% a irregularidade da película não é apreciável para processos de intercalação. A homogeneidade da superfície mostrada pelo MEV segue a mesma linha do AFM, a amostra com 15% V começa a apresentar trincas.

As análises ópticas mostram que os filmes mantêm as características originais após a polarização, indicando boa reversibilidade e que a adição de vanádio promove maior variação de transmitância entre os estados colorido e descolorido.

A avaliação da estabilidade cíclica mostra que o filme com 10%V tem maior reversibilidade com o passar do processo de ciclagem.

Os resultados mostraram que a adição de 10% V aos filmes de NiO resultam na formação de um material híbrido com propriedades eletroquímicas, estruturais e morfológicas melhoradas. A aplicação destes materiais em dispositivos eletrocromicos contribui com o desenvolvimento de novas tecnologias de controle de fluxo de energia solar, permitindo ao usuário final economia de energia e conforto térmico através da



modulação de suas propriedades. Auxiliando, desta forma na construção de um futuro sustentável com utilização racional de energia.

## Referências

ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835 – 841, 2002.

ARTUSO, F.; BONITO, F.; DECKER, F.; LOURENCO, A.; MASETTI, E. Study of lithium diffusion in RF sputtered Nickel – Vanadium mixed oxides thin films. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 13, p. 2231 – 2238, 2002.

AVENDAÑO, A.; AZENS, A.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C.G.; Properties of electrochromic nickel-vanadium oxide films sputter-deposited from non-magnetic alloy target, **Solar and Switching Materials**, v. 4458, p. 154 – 163, 2001.

AVENDAÑO, A.; AZENS, A.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C.G.; Sputter deposited electrochromic films and devices based on these: Progress on nickel-oxide-based films. **Materials Science and Engineering B**, v. 138, n. 2, p. 112 – 117, 2007.

BEN, Balanço energético nacional. Relatório síntese, ano base 2015. Empresa de Pesquisa energética. Rio de Janeiro, 2016.

BEKE, S. A review of the growth of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films from 1885 to 2010. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 6, p. 1761 – 1771, 2011.

BRINKER, C.J.; SMITH, D.M.; DESHPANDE, R.; DAVIS, P.M.; HIETALA, S.; FRYE, G.C.; ASHLEY, S.; ASSINK, R.A. Sol-gel processing of controlled pore oxides. **Catalysis Today**, v.14, p. 155 – 163, 1992.

CAI, G.; WANG, X.; CUI, M.; DARMAWAN, P.; WANG, J.; LEE-SIE EH, A.; LEE, P.S. Electrochromo-supercapacitor based on direct growth of NiO nanoparticles. **Nano Energy**, v.12, p. 258 – 267, 2015.

CAO, F.; PAN, G.X.; XIA, X.H.; TANG, P.S.; CHEN, H.F. Hydrothermal-synthesized mesoporous nickel oxide nanowall arrays with enhanced electrochromic application. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 86– 91, 2013.

Chemmat Technology, A Total Sol-Gel Solution. Disponível em: <http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx>. Acesso em: 28 nov. 2016.

de OLIVEIRA, S.C.; TORRESE, R.M.; de TORRESI, S.I.C. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v.23, n. 1, p. 79 – 87, 2000.

de OLIVEIRA, R.S.; SEMAAN, F.S.; PONZIO, E.A. Janelas Eletrocromicas: Uma Nova Era em Eficiência Energética. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 336 – 356, 2015.

de SOUZA, J.; PAES Jr, H.R. Filmes Finos de CeO<sub>2</sub> Depositados por Spray Pirólise. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, pp. 39 – 43, 2007.

DUBAL, D.P.; FULARI, V. J.; LOKHANDE, C.D. Effect of morphology on supercapacitive properties of chemically grown  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> thin films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 511 – 516, 2012.

DURASAMY, N.; NUMAN, A.; RAMESH, K.; CHOI, K-H.; RAMESH, S.; RAMESH, S. Investigation on structural and electrochemical properties of binder free nanostructured nickel oxide thin film. **Materials Letters**, v. 161 p. 694 – 697, 2015.

FALAHATI, H.; KIM, E.; BARZ, D.P.J. Fabrication and characterization of thin film nickel hydroxide electrodes for micropower applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 12797 – 12808, 2015.

FASAKI, I.; KOUTOULAKI, A.; KOMPITSAS, M.; CHARITIDIS, C. Structural, electrical and mechanical properties of NiO thin films grown by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 429 – 433, 2010.

FERREIRA, Fabio Furlan, **Estrutura e intercalação de íons em filmes finos de óxidos metálicos**. 1998. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

GRANQVIST, C.G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 1 – 38, 2014.

GRANQVIST, C.G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2002.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171 – 180, 1994.

LI, J.; ZHAO, W.; HUANG, F.; MANIVANNAN, A.; WU, N. Single-crystalline Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO nanoplatelet arrays as supercapacitor electrodes. **Nanoscale**, v. p. 5103 – 5109, 2011.

LI, Y.; YAO, J.; ZHU, Y.; ZOU, Z.; WANG, H. Synthesis and electrochemical performance of mixed phase  $\alpha/\beta$  nickel hydroxide. **Journal of Power Sources**, v. 203, p. 177 – 183, 2012.

LIN, Y.-S.; CHEN, P.-W.; LIN, D.-J. Electrochromic performance of NiV<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films deposited onto flexible PET/ITO substrates by reactive plasma sputtering for flexible electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 7416 – 7420, 2010.

LIU, Y.; JIA, C.; WAN, Z.; WENG, X.; XIE, J.; DENG, L. Electrochemical and electrochromic properties of novel nanoporous NiO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hybrid film. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 132, p. 467 – 475, 2015.

LIVAGE, J.; GANGULI, D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 68, p. 365 – 381, 2001.

LOUKIL, A.; BOUKHACHEM, A.; AMOR, M.B.; GHAMNIA, M.; RAOUADI, K. Effects of potassium incorporation on the structural, optical, vibrational and electrical properties of NiO sprayed thin films for p-type optical windows. **Ceramics International**, v. 42, p. 8274 – 8289, 2016.

LUO, F.-C.; CHEN, Qi-YUAN; YIN, Z.-L. Electrochemical performance of multiphase nickel hydroxide. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 17, p. 654 – 658, 2007.

MANE, A.A.; GANBAVLE, V.V.; GAIKWAD, M.A.; NIKAM, S.S.; RAJPURE, K.Y.; MOHOLKAR, A.V. Physicochemical properties of sprayed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films: Effect of substrate temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 115, p. 57 – 65, 2015.

MANOUCHEHRI, I.; MEHRPARVAR, D.; MORADIAN, R.; GHOLAMI, K.; OSATI, T. Investigation of structural and optical properties of copper doped NiO thin films deposited by RF magnetron reactive sputtering. **Optik**, v. 127, p. 8124 – 8129, 2016.

MARANHÃO, S.L. de A.; TORRESI, R.M. Filmes finos anódicos de nióbio: efeito electrocrômico e cinética da reação de eletro-intercalação. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 284 – 288, 1998.

MATHYYAN, J.; SIVALINGAM, D.; GOPALAKRISHNAN, J.B.; RAYAPPAN, J.B.B. Spray coated nanostructured nickel oxide thin films for ethanol sensing. **Journal of Applied Sciences**, v. 12, n. 16, p. 1686 – 1690, 2012.

MOCHIZUKI, S.; SAITO, T. Intrinsic and defect-related luminescence of NiO. **Physica B**, v. 404, p. 4850 – 4853, 2009.

MONEMDJOU, A.; GHODSI, F.E.; MAZLOOM, J. The effects of surface morphology on optical and electrical properties of nanostructured AZO thin films: Fractal and phase imaging analysis. **Superlattices and Microstructures**, v. 74, p. 19 – 33, 2014.

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K.J.; GONÇALVES, R.R; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Quim. Nova**, v. 26, n. 5, p. 674 – 677, 2003.

NICLASSON, G.A.; GRANQVIST, C.G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 127 – 156, 2007.

PATIL, R.A.; DEVAN, R.S.; LIN, J.-H., MA Y.-R.; PATIL, P.S.; LIOU, Y. Efficient electrochromic properties of high-density and large-area arrays of one-dimensional NiO nanorods. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 112, p. 91–96, 2013.

PURUSHOTHAMAN, K.K.; MURALIDHARAN, G. Enhanced electrochromic performance of nanoporous NiO films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 14, p. 78 – 83, 2011.

PURUSHOTHAMAN, K.K.; MURALIDHARAN, G. The effect of annealing temperature on the electrochromic properties of Nanostructured NiO films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p.1195 – 1201, 2009.

PURUSHOTHAMAN, K.K.; ANTONY, S.J.; MURALIDHARAN, G. Optical, structural and electrochromic properties of nickel oxide films produced by sol–gel technique. **Solar Energy**, v. 85, p. 978 – 984, 2011.

QUINTANILHA, R.C.; ROCHA, I.; VICHESSI, R.B.; LUCHT, E.; NAIDEK, K.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. Eletrocromismo: Fundamentos e aplicações de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 677 – 688, 2014.

ROMERO, R.; DALCHIELE, E.A.; MARTÍN, F.; LEINEN, D.; RAMOS-BARRADO, J.R. Electrochromic behaviour of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films with diferente morphologies obtained by spray pyrolysis. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 222 – 229, 2009.

SAJILAL, K.; RAJ, A.M. E. Effect of thickness on structural and magnetic properties of NiO thin films prepared by chemical spray pyrolysis (CSP) technique. **Materials Letters**, v. 164, p. 547 – 550, 2016.

SBAR, N.L.; PODBELSKI, L.; YANG, H.M.; PEASE, B. Electrochromic dynamic windows for office buildings. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 1, p. 125 – 139, 2012.

SEN, T.; THANGAVEL, R.; NAIR, U.G. Study of morphological and electrical properties of zinc doped nickel oxide thin film prepared by facile sol-gel method. XXX International Conference on Surface Modification Technologies, Milan, Italy, 2016.

SHARMA, R.; ACHARYA, A.D.; SHRIVASTANA, S.B.; PATIDAR, M.M.; GANGRADE, M.; SHRIPATHI, T.; GANESAN, V. Studies on the structure optical and electrical properties of Zn-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis. **Optik**, v. 127, p. 4661 – 4668, 2016.

SIMÊNCIO, E.C.A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Zr**. 2009. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SK, Md M.; YUE, C.Y.; GHOSH, K.; JENA, R.K. Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 308, p. 121 – 140, 2016.

STA, I. Jlassi, M.; KANDYLA, M.; HAJJI, M.; KORALLI, P.; ALLAGUI, R.; KOMPITSAS, M.; EZZAOUIA, H. Hydrogen sensing by sol–gel grown NiO and NiO:Li thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 626, p. 87 – 92, 2015.

ŠURCA, A.; OREL, B.; PIHLAR, B.; BUKOVEC, P. Optical, spectroelectrochemical and structural properties of sol-gel derived Ni-oxide electrochromic film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 408, p. 83 – 100, 1996.

TAŞKÖPRÜ, T.; TURAN, E.; ZOR, M. Characterization of NiO films deposited by homemade spin coater. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, p. 6965 – 6971, 2016.

UPLADE, M.M.; MUJAWAR, S.H.; INAMDAR, A.I.; SHINDE, P.S.; SONAVANE, A.C.; PATIL, P.S. Structural, optical and electrochromic properties of nickel oxide thin films grown from electrodeposited nickel sulphide. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 9365 – 9371, 2007.

VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; de TORRESI, S.I.C. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias#. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2176 – 2186, 2010.

WANG, Y.-X.; HU, Z.-AI; WU, H.-Y. Preparation and electrochemical performance of alpha-nickel hydroxide nanowire. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, p. 580 – 583, 2011.

WEN, R.-T.; ARVIZU, M.A.; NIKLASSON, G.A.; GRANQVIST, C.G. Electrochromics for energy efficient buildings: Towards long-term durability and materials rejuvenation. **Surface & Coatings Technology**, v. 278, p. 121 – 125, 2015.

WENG, K.-W.; CHEN, Y.-C.; LIN, T.-N.; LI, Y.-D.; CHEN, T.-L. Characterization of Ni<sub>0.92</sub>V<sub>0.08</sub>O<sub>x</sub> thin films deposited by the pulse sputter method. **Vacuum**, v. 87, p. 169 – 173, 2013.

XIA, X.H.; TU, J.P.; ZHANG, J.; WANG, X.L.; ZHANG, W.K.; HUANG, H. Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 628 – 633, 2008.

XIA, X.H.; TU, J.P.; ZHANG, J.; WANG, X.L.; ZHANG, W.K.; HUANG, H. Morphology effect on the electrochromic and electrochemical performances of NiO thin films. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5721 – 5724, 2008.

YAO, J.; LI, Y.; LI, Y.; ZHU, Y.; WANG, H. Enhanced cycling performance of Al-substituted  $\alpha$ -nickel hydroxide by coating with  $\beta$ -nickel hydroxide. **Journal of Power Sources**, v. 224, p. 236 – 240, 2013.

YU, P.C.; NAZRI, G.; LAMPERT, C.M. Spectroscopic and electrochemical studies of electrochromic hydrated nickel oxide films. **Solar Energy Materials**, v. 16, p. 1 – 17, 1987.

YUAN, Y.F.; XIA, X.H.; WU, J.B.; CHEN, Y.B.; YANG, J.L.; GUO, S.Y. Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1208 – 1212, 2011.

ZAYIM, E.O.; TURHAN, I.; TEPEHAN, F.Z.; OZER, N. Sol–gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p. 164 – 169, 2008.

ZHOU, J.; LUO, G.; WEI, Y. ZHENG, J.; XU, C. Enhanced electrochromic performances and cycle stability of NiO-based thin films via Li–Ti co-doping prepared by sol–gel method. **Electrochimica Acta**, v. 186, p. 182 – 191, 2015.