

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais



Dissertação de Mestrado

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS DE
 MoO_3 PELO PROCESSO SOL-GEL”**

José Carlos Bernedo Alcázar

Pelotas, 2013

JOSÉ CARLOS BERNEDO ALCÁZAR

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS
DE MoO₃ PELO PROCESSO SOL-GEL”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais, Área de Concentração Materiais Nanoestruturados.

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Flávio Fernando Demarco

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño

Prof. Dr. César O. Avellaneda

Profa. Dra. Silvanna Da Dalt (Suplente)

“O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem,
mas o homem sábio é um criador de valores
que não existem e que ele faz existir”

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a Mabel e minha família que me acompanharam no caminho traçado até aqui.

AGRADECIMENTOS

Meus pais, não tenho palavras para agradecer a dedicação de uma vida inteira com exemplos, orientações, valores, incentivo e amor que sempre tiveram comigo.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. César O. Avellaneda** pela orientação acadêmica no desenvolvimento do trabalho de mestrado.

Ao Programa de **Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais**, representada pelos professores, colegas e técnicos pela convivência e aprendizado que me permitiram abrir novos horizontes profissionais.

Ao CAPES, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de mestrado, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Às universidades e rede de parcerias as quais permitiram fazer as caracterizações das amostras do meu trabalho de mestrado, assim também permitiram o aprendizado e aperfeiçoamento no manejo do equipamento Autolab: Instituto de Química de São Carlos (UPS) e **Prof. Agnieszka Maule**, Universidade Federal do Pampa e **Prof. Alexandre F. Galio** e Instituto Federal Sul-rio-grandense.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela vaga outorgada para a sétima escola de eletroquímica realizada dos 02 aos 08 de dezembro 2012.

À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho, muito obrigado.

A família Lamas pela amizade e bons momentos, MUITO OBRIGADO.

Ao Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño e família pela amizade.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Agradeço em primeiro lugar a **Deus**, por estar sempre ao meu lado todos os dias de minha vida.

Ao Prof. Flávio Demarco e família pela amizade e carinho sincero. *O verdadeiro amigo não é aquele que diz "Vai em frente". O verdadeiro amigo é aquele que diz "Vou contigo".*

NOTAS PRELIMINARES

A presente dissertação foi redigida segundo o Manual de Normas para Dissertações, Teses e Trabalhos Científicos da Universidade Federal de Pelotas de 2006, adotando o Nível de Descrição 4 – estruturas em Artigos, que consta do Apêndice D do referido manual. Disponível no endereço eletrônico: (http://www.ufpel.tche.br/prg/sisbi/documentos/Manual_normas_UFPel_2006.pdf).

LISTA DE FIGURAS

Figure 1 - Comportamento eletroquímico do óxido de molibdênio (SAJI; LEE, 2012).	12
Figura 2 - Estruturas do óxido de Molibdênio (a) Ortorrômbico - (b) Hexagonal (YANG et al., 2011)	13
Figura 3 - Técnicas de deposição de filmes finos eletrocromicos (ELSHABINI-RIAD; BARLOW III, 1997; GESHEVA; IVANOVA; BODUROV, 2011).....	22
Figura 4 - Sistema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais. (HIRATSUKA, 1995)	24
Figura 5 - Sistema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas poliméricos. (HIRATSUKA, 1995)	25
Figura 6 - Fluxograma da formação dos filmes finos pelo processo sol-gel.....	29
Figura 7 - Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme. (BRINKER, 1990) ..	29
Figura 8 - Esquema da técnica de posição spin-coating por etapas. Adaptado de (BRINKER, 1990)	31
Figura 9 - Estrutura e Funcionalidade do Dispositivo Eletrocromico. Adaptado de (GRANQVIST, 2002)	34
Figura 10 - Princípio de Funcionamento desses Três Tipos de Dispositivos Eletrocromicos. Adaptado de (GRANQVIST, 2002).....	35
Figura 11 - Fluxograma da preparação dos sois e dos filmes de MoO ₃	42
Figure 12 - Fluxograma das caracterizações dos filmes finos e xerogel de MoO ₃	43
Figure 13 - Montagem experimental mostrando que a célula eletroquímica foi posicionada no feixe óptico do espectrofotômetro.....	47
Figura 14 - Padrões de Raio-X do xerogel de MoO ₃	49
Figura 15 - Espectro no infravermelho do xerogel de MoO ₃	50
Figure 16 - Micrografia obtida por MEV do filme de MoO ₃ com 9 camadas, submetido ao tratamento térmico de 350°C, com diferentes ampliações (a) 100µm (b) 20µm (c) 2µm (d) 1µm.	51
Figure 17 - Imagens de AFM 3D com ampliações de (a) 10 x 10 µm, 5 x 5 µm (b), (c) 2x2 µm, (d) 0.80 x 0.80 µm.	52
Figura 18 - Densidades de carga catódica/anódica dos filmes de MoO ₃ em função do números de camadas	53
Figura 19 - Voltametria cíclica dos filmes de MoO ₃ em função do número de camada, velocidade de varredura de 50 mV/s.....	54
Figura 20 - Cronocoulometria dos filmes de MoO ₃ em função do número de camada, para potencial catódico de -1,5V e potencial anódico de +1,5V durante 15s	55
Figura 21 - Transmitância do filme de MoO ₃ de 9 camadas, para potencial catódico de -1,5V e potencial anódico de +1,5V durante 15 s.	56
Figura 22 - Diagrama de Nyquist do filme de MoO ₃ de 9 camadas, para diferentes potenciais (-0.7 V), (-0.9V), (-1.1V), (-1.3V) e (-1.5V).....	57
Figure 23 - Voltametria cíclica do filme de MoO ₃ de 9 camadas dopado com Li ⁺ (3 mol %). ..	63
Figure 24 - Cronocoulometria do filme de MoO ₃ de 9 camadas dopado com Li ⁺ (3 mol %). ..	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de cromismo utilizados em aplicações.....5

Tabela 2 - Exemplos dos óxidos de metais eletrocromicos, as suas propriedades e as técnicas de deposição típicas.....10

LISTA DE ACRÓNIMOS E SÍMBOLOS

Abreviações

AFM	: Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica).
XDR	: Difração de raio – X.
CCS	: Captura e armazenagem de carbono.
CoO _x	: Óxido de Cobalto.
Ce	: Cério
CE	: Camadas eletrocrômicas.
CF ₃ SO ₃ Li	: Trifluormetilsulfonato de lítio.
DSC	: Calorimetria Diferencial de Varredura.
DO	: Densidade ótica.
DE	: Dispositivo eletrocrômico.
EUA	: Estados Unidos da América.
EC	: eficiência eletrocrômica.
SWOT	: Fortaleças (Strengths), Oportunidades (Weaknesses), Risco (Opportunities), Limitações (Threats).
IR	: Espectroscopia de infravermelho.
FTO	: Óxido de estanho dopado com flúor.
H ⁺	: Prótons.
IQSC-USP	: Instituto de Química São Carlos - Universidade de São Paulo.
IrO ₂	: Oxido de irídio.
ITO	: Óxido de estanho dopado com índio.
MEV	: Microscopia Eletrônica de Varredura.
MoO ₃	: Trióxido de Molibdênio.
NiO	: Oxido de Níquel.
PEDOT	: Poli 3,4-etilenodióxiofeno.

PEO	: Poli óxido de etileno.
PET	: Poli tereftalato de etileno.
PC	: Propriedades fotossensíveis.
Li ⁺	: Lítio.
REDOX	: Redução-oxidação.
RPM	: Revoluções por minuto.
TCE	: Transparent Conductive Electrode.
TGA	: Analises termogravimétrico.
TiO _x	: Óxido de Titânio.
T _c	: Transmitância no estado colorido.
T _d	: Transmitância no estado descolorido.
OCLI	: The Optical Coating Laboratory Inc.
UV	: Ultravioleta.
UV-Vis	: Ultravioleta e visível.
WO ₃	: Trióxido de tungstênio.
ZrO ₂	: Óxido de Zircônio.
ΔDO	: Variação de densidade ótica
USSR	: União das Repúblicas Socialistas Soviéticas.
SrTiO ₃	: Titanato de Estrôncio.
E	: Potencial em volts.
λ	: Comprimento de onda.
Q	: Carga
ΔDO	: Variação de densidade óptica

RESUMO

ALCÁZAR, José Carlos Bernedo. **“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS DE MoO_3 PELO PROCESSO SOL-GEL”** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O objetivo do presente trabalho foi a preparação e a caracterização de filmes de molibdênio (V), obtidos via processo sol-gel. Os sóis destinados à deposição dos filmes foram preparados a partir da mistura de isopropóxido de molibdênio (V), álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) e ácido acético glacial como catalizador e sua submissão à agitação magnética. A obtenção das camadas finas de MoO_3 , com diferentes espessuras (9 camadas), sobre um substrato de vidro recoberto com camada condutora eletrônica (ITO – óxido de estanho dopado com índio), foi realizada pelo processo sol-gel e a técnica de spin coating. Os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a 350°C , em atmosfera de ar, por 30 minutos. As propriedades estruturais do xerogel de MoO_3 foram caracterizadas por Raio-X (XRD) e espectroscopia no infravermelho (IR). As propriedades morfológicas do filme de MoO_3 foram caracterizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas de transmitância ótica foram realizadas in-situ na região entre 350 e 800nm. O estudo efetuado revelou que estes filmes finos de MoO_3 , foram influenciados pelo número de camadas nas propriedades eletroquímicas. As medidas de voltametria cíclica demonstraram que o processo de inserção/extração é reversível. As medidas de Cronocoulometria, demonstraram que o processo de intercalação atinge o seu valor máximo (26 mC/cm^2) em 15s a -1,5V. As medidas de impedância demonstraram o comportamento difusional do filme para baixas frequências. Todos estes resultados mostraram que os filmes de MoO_3 são promissores na implementação de janelas eletrocrômicas.

Descritores: Eletrocromismo, sol-gel, spin coating, Filmes Finos, MoO_3

ABSTRACT

ALCÁZAR, José Carlos Bernedo. **“ELECTROCHROMIC, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MOLYBDENUM OXIDE THIN FILMS DERIVED BY A SOL – GEL PROCESS”** Master Degree of Material Science and Engineering – Post graduation Program of Science and Material Engineering. Federal University of Pelotas.

The aim of this work is the preparation and characterization of molybdenum (V) oxide films, obtained by sol-gel process. The sols used for films deposition were prepared from the mixture of molybdenum (V) isopropoxide, isopropyl alcohol (C_3H_8O) and glacial acetic acid as a catalyst, by magnetic stirring. The obtaining of the thin layers of MoO_3 , with different thickness (9 layers), on a glass substrate recovered with an electronic conductor layer (ITO – tin-doped indium oxide) was carried out by sol - gel process and spin coating technique. The films were subjected to a thermal treatment at $350^\circ C$ for 30 minute in air atmosphere.

The structural properties of the MoO_3 xerogel were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR). Morphological properties of the thin film of MoO_3 were characterized by scanning electron microscopy (MEV) and Atomic force microscopy (AFM). Optical transmittance measurements were performed in-situ in the UV-VIS range (350 and 800nm). The study performed showed that these thin films of MoO_3 were influenced by the number of layers regarding the electrochemical properties. Measurements of cyclic voltammetry showed that the process of insertion and extraction is reversible. Chronocoulometry measurements showed that the intercalation process has maximum values ($26mC/cm^2$) in 15s at -1,5V. Impedance measurements showed the diffusion behavior of the film in low frequencies. The kinetics was studied. Results showed that the films of MoO_3 are promising for electrochromic windows.

Keywords: electrochromism, sol-gel, spin-coating, MoO_3 , thin film.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	III
DEDICATÓRIA	V
AGRADECIMENTOS	VI
AGRADECIMENTO ESPECIAL	VII
NOTAS PRELIMINARES	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
SUMÁRIO.....	XV
1 DISSERTAÇÃO.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 REVISÃO LITERÁRIA.....	3
1.2.1 Metodologia de busca	3
1.2.2 Eletrocromismo.....	4
1.2.3 Materiais eletrocromicos	6
1.2.4 Óxidos de metais de transição	7
1.2.5 Óxido de molibdênio.....	11
1.2.6 Óxido de zircônio	14
1.2.7 Lítio	18
1.2.8 Métodos para a síntese de filmes finos.....	21
1.2.9 Dispositivo eletrocromico	31
1.3 JUSTIFICATIVA.	36
1.4 OBJETIVOS	40
1.4.1 Objetivo geral.....	40
1.4.2 Objetivos específicos.....	40
1.5 HIPÓTESE	40
1.6 MATERIAL E MÉTODOS	41
1.6.1 Preparação do sol de MoO ₃	41
1.6.2 Preparação do filme de MoO ₃	41
1.6.3 Preparação dos sois e dos filmes finos de MoO ₃	42
1.6.4 Caracterizações dos filmes finos de MoO ₃ e do xerogel de MoO ₃	43
1.6.5 Caracterização dos materiais eletrocromicos.....	44
1.6.6 Resultados	49
1.6.7 Análises de SWOT	58
1.7 CRONOGRAMA.....	59
1.8 ORÇAMENTO	61
2 RELATÓRIO DO TRABALHO	62
2.1 CONDIÇÕES GERAIS.....	62
2.2 ROTINA LABORATORIAL	62
2.3 ARTIGO 1.....	64
3 CONCLUSÕES GERAIS.....	94
4 REFERÊNCIAS	95

APÊNDICES	115
ANEXOS	117

1 Dissertação

1.1 Introdução

A ameaça da mudança climática ocupa o centro das atenções das perspectivas sobre economia de energia, ao longo dos últimos anos. Entretanto, outra preocupação volta a emergir: a crise financeira que alguns analistas relacionam com os preços voláteis do petróleo reforçou a ideia de que os altos preços praticados na energia podem prejudicar o crescimento econômico. (NOBUO TANAKA, 2010) Nesta medida, o incremento do fornecimento do conceito da revolução energética, baseada no desenvolvimento generalizado da tecnologia para a emissão de baixo teor de carbono, torna-a necessária para enfrentar o desafio da mudança climática (B. RICHTER, 2008; GRANQVIST, 2012; NOBUO TANAKA, 2010) e os impactos adversos na saúde (SMITH et al., 2013). É evidente que o índice de emissão de baixo teor de carbono é uma ferramenta poderosa para melhorar a segurança energética e o desenvolvimento econômico. (NOBUO TANAKA, 2010)

A atual necessidade da busca de carteiras de soluções de energia alternativa, que incluía a eficiência energética em todos os sectores finais de utilização é fundamental. Entre elas surgem: a energia renovável, energia nuclear, opções de transporte de emissão de baixo teor de carbono, captura e armazenamento de carbono (CCS), biomassa, geotérmicas, usinas a gás, parque eólico, como também estratégias industriais de emissão de teor de baixo carbono. Dentro destas tecnologias disponíveis, as redes inteligentes e de armazenamento de energia a grande escala são essenciais. Pesquisas de longo prazo em tecnologias de ponta, como a biotecnologia, nanotecnologia e materiais avançados, têm que prosseguir para fornecer o benefício transversal gerado a fim de ajudar a muitas outras a atingir as metas de custo e eficiência. (GEOFFREY B. SMITH, 2010; NOBUO TANAKA, 2010).

O estudo do eletrocromismo, assim como a nanotecnologia para o desenvolvimento de materiais eletrocromicos tem sido proposto desde o século passado. No entanto, só alguns anos atrás se tornaram de real importância (MORTIMER, 2011). Sendo as principais classes de materiais eletrocromicos como

óxidos de metais de transição, viologênicos “*viologens*”, polímeros condutores conjugados, polímeros complexos de coordenação metálica e azul da Prússia os fornecedores para este rápido desenvolvimento e relevância. (GRANQVIST, 2012; GRANQVIST, 2008; MORTIMER, 2011) Pesquisas relacionadas têm permitido o desenvolvimento contínuo de novos materiais, estrutura de dispositivos e a proposta de novas aplicações, (MORTIMER, 2011) com consideráveis possibilidades em aplicações para tecnologias emergentes. (AVENDAÑO et al., 2006; GRANQVIST, 2012; GRANQVIST et al., 2008). Algumas aplicações comerciais nas corporações incluem a produção de espelhos eletrocromicos, que automaticamente elimina o brilho das janelas de milhões de automóveis, janelas eletrocromicas de escurecimento ajustável que reduzem o brilho da cabine do novo Boeing 787, (GRANQVIST, 2012; KIM; KIM; HONG, 2010; MORTIMER, 2011; YANG et al., 1998), Os sistemas visuais de display, que são universalmente utilizados em LCDs (Display de Cristal Líquido), que apresentam formidável eficiência. Em grande escala, essas telas oferecem uma possibilidade atraente, onde a tecnologia de cristal pode gerar um esforço adicional. (MORTIMER, 2011). Muitas pesquisas relacionadas com o eletrocromismo apresentam como um dos principais objetivos finais o fornecimento de janelas eletrocromicas em larga escala para a atenuação da luz elétrica e o aproveitamento da energia. Esta tecnologia permite economizar extensamente os custos de energia de ar-condicionado maximizando a eficiência em seus processos de aproveitamento, contribuindo na redução dos impactos ambientais como efeito estufa e radiação ultravioleta (U. V.). (GRANQVIST, 2008; OLIVEIRA; TORRESI; TORRESI, 2000). Estas tecnologias emergentes estão gerando movimentação financeira transversalmente nos mercados de pesquisas em energia sustentável, eletrônica, militar e automotriz (AVENDAÑO et al., 2006).

1.2 Revisão Literária

1.2.1 Metodologia de busca.

As pesquisas disponíveis nas bases de dados Sciencedirect, Scopus e Web of knowledge, serviram de base, para identificar os estudos existentes sobre a preparação e caracterização de filmes finos eletrocromicos sol-gel spin coating de MoO_3 . Para tanto, foram utilizadas diversas estratégias de seleção como a leitura dos títulos e resumos; identificação de artigos que preenchessem os critérios de inclusão e aquisição dos textos na íntegra. De acordo com a relevância e adequação ao estudo, os artigos foram utilizados na presente revisão de literatura.

Para localizar as pesquisas relacionadas com filmes finos eletrocromicos sol-gel spin coating de MoO_3 foram usados os termos na seguinte sequência de busca:

[("Molybdenum trioxide" OR MoO_3)] AND [("Electrochromism" OR "Electrochromic" OR "spin coating" OR "sol gel" OR "molybdenum oxide" OR MoO_3)]

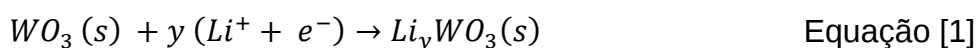
Não foram usados limites. A busca resultou em 349 títulos, sendo que foram excluídos:

- a. Artigos repetidos em cada base de dados;
- b. Artigos em idiomas diferentes ao Inglês, Espanhol, Francês, Português.

Finalmente foram utilizados os 256 artigos na presente revisão.

1.2.2 Eletrocromismo

A história do eletrocromismo iniciou em 1704, com a descoberta da azul da Prússia por Diesbach, um excelente corante que tinha também propriedades eletrocromicas. Em 1815, o eletrocromismo do WO_3 foi descoberto, por Berzelius (MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007). Mais tarde, em 1824 Wohler provocou uma redução química semelhante à do Berzelius com o sódio metálico. Em 1830, Kobosew e Nekrassow demonstrou que o pó do WO_3 poderia adquirir a cor azul pela redução eletroquímica em uma solução ácida, como é representado na equação [1].



Os primeiros passos no desenvolvimento dos dispositivos eletrocromicos foram apresentados em 1942 por Talmey, com o estudo sobre a coloração associada com a redução eletrolítica das partículas artificiais produzidas do molibdênio e as camadas do óxido de tungstênio. Em 1953, Kraus apresentou uma descrição específica do eletrocromismo em filmes de óxido de tungstênio (GRANQVIST, 2002; MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007). Em 1969, Deb com suas publicações do estudo da eletro-fotografia usando filmes de oxido de tungstênio e dispositivos eletrocromicos acrescentou o interesse do estudo do eletrocromismo (ARGUN et al., 2004; AVENDAÑO et al., 2006; OLIVEIRA; TORRESI; TORRESI, 2000). Apesar da inovação no primeiro dispositivo eletrocromico por Deb, ele não foi capaz de acompanhar o rápido desenvolvimento dos dispositivos de cristais líquidos (ARGUN et al., 2004; GRANQVIST, 2012). Em 1971, Blanc e Staebler apresentaram o $SrTiO_3$ com um efeito eletrocromico superior comparada à maioria das anteriores publicações. Em 1972, Beegle, desenvolveu um display com idênticas características (contra eléctrodo e eléctrodo de trabalho) à do Blanc e Staebler, mas baseada em WO_3 (GRANQVIST, 2002; MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007). Assim também, em 1974 e 1963 autores da “USSR” como Malyuk et. al. com as publicações de patentes e trabalhos baseados em filmes de oxido de nióbio (GRANQVIST, 2012).

No entanto, somente no último trimestre do século XX tornou-se de relevante importância como tecnológica sustentável (GRANQVIST, 2012; MORTIMER, 2011).

O eletrocromismo é um dos vários tipos de cromismo. O cromismo é um processo que induz uma mudança reversível nas propriedades óticas dos compostos causadas por estímulos externos que poderiam alterar a densidade de elétrons das substâncias (GRANQVIST et al., 2009; ŞAHMETLİOĞLU, 2009). Alguns tipos de cromismo para aplicações práticas são listados na **tabela 1**.

Tipo de cromismo	Estímulos externos
Eletrocromismo	Mudança de cor do material através de um estímulo elétrico.
Termocromismo	Variação de cor do material devido à mudança de temperatura do meio.
Fotocromismo	Alteração de cor do material por exposição à luz visível ou ultravioleta.
Halocromismo	Alterar o pH da solução.
Piezocromismo	Mudança de cor causada por trituração mecânica.
Solvatocromismo	Mudança da polaridade do solvente.

Tabela 1- Tipos de cromismo utilizadas em aplicações (GRANQVIST et al., 2009).

As propostas teóricas indicam que os espectros de absorção e emissão de determinados corantes podem ser deslocados por centenas de angstroms como consequência de um forte campo elétrico. Esse efeito é denominado eletrocromismo, em analogia ao termocromismo e fotocromismo que descrevem as mudanças de cor produzidas pelo calor e pela luz. No entanto, essa definição não se enquadra no sentido moderno do mundo. Eletrocromismo é a mudança reversível e visível na transmissão e/ou reflexão e está associada com uma reação eletroquimicamente induzida de oxidação-redução, que é o resultado da geração de diferentes bandas de absorção eletrônica da região visível e a mudança entre os estados redox. Essa mudança de cor acontece comumente entre um estado

transparente e um estado colorido, ou entre dois estados coloridos. (GRANQVIST, 2002; IVANOVA et al., 2007; IVANOVA et al., 2009; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003)

1.2.3 Materiais eletrocromicos

Os materiais eletrocromicos estão atraindo notavelmente o interesse da indústria por seu potencial nas aplicações comerciais (GRANQVIST et al., 2009; OLIVEIRA; TORRESI; TORRESI, 2000; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003). As possíveis aplicações de materiais eletrocromicos incluem, entre outras, telas eletrocromicas, tubos de raios catódicos, indicadores de exposição térmica para alimentos congelados, espelhos e janelas eletrocromicas em automóveis e aeronaves, e janelas eletrocromicas em ambientes construídos (MORTIMER, 2011; SK., 2008).

Tradicionalmente, segundo a proposta Platt, J.R., em 1969, os materiais eletrocromicos têm sido considerados como aqueles que mudam de cor de forma persistente, mas reversível quando são submetidos a uma reação eletroquímica devido a uma voltagem externa (ARGUN et al., 2004; GRANQVIST, 2002; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003). No entanto, no ano de 2012 Roger J. Mortimer em 2011 cita que os materiais eletrocromicos são aqueles que apresentam a propriedade de mudança, evocação, ou descoloramento da cor como um efeito tanto do processo de transferência de elétrons (redox) ou como pelo potencial eletroquímico suficiente. (MORTIMER, 2011)

No referente à classificação, existe na literatura definições para a classificação dos materiais eletrocromicos. Uma das propostas definida por Ziegler e Howard determina que a base dos materiais eletrocromicos se classifique pelo mecanismo de coloração, o qual muda com a inserção instantânea e reversível de íons e elétrons na sua estrutura. Outra classificação é determinada pelo sistema de eletrodeposição reversível, cuja mudança de coloração se deve à disposição e dissolução de filmes sobre um substrato, a qual é denominada reação redox. (TETSU, 1986; ZIEGLER; HOWARD, 1995). No caso de mais de dois estados redox são eletroquimicamente disponíveis, o material eletrocromico pode apresentar várias cores e pode ser denominado como polieletrocromico ou pode-se dizer que possuem multicolor-eletrocromismo. (SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003).

Existem basicamente três tipos de materiais eletrocromicos que podem ser potencialmente utilizados nas aplicações: **Tipo I** - os materiais intercalados solúveis nos estados de redução e oxidação. Um bom exemplo é o metilviologênio aquosa (1,1'-dimetil-4, 4'-bipiridínio-II), **Tipo II** - os materiais orgânicos ou polímeros condutores solúveis em um estado redox, mas na sequência de transferência de elétrons, forma uma película sólida sobre uma das superfícies do eletrodo. Exemplos orgânicos deste tipo de materiais eletrocromicos são os sistemas viologênicos aquosos, tais como heptilo ou benzilo, e um exemplo inorgânico seria o bismuto e **Tipo III** - Neste tipo de materiais são os dois estados de oxidação dos sólidos. Geralmente inorgânicos tais como os óxidos de metais de transição (MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007; MORTIMER, 2011; MORTIMER; DYER; REYNOLDS, 2006).

Nestes materiais, reações induzidas por técnicas eletroquímicas modificam as características óticas e elétricas. Como consequência, a absorvência ou densidade ótica (DO) podem ser moduladas, controlando-se a inserção dos elétrons e contra-íons para o interior da estrutura do material (LAMPERT, 1984; MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007).

1.2.4 Óxidos de metais de transição

Os óxidos de metais de transição têm atraído a atenção de um grande número de pesquisadores e grupos de pesquisa devido às suas potenciais propriedades como materiais funcionais avançados (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2010; LIN et al., 2011). Os óxidos de metais de transição são compostos iônicos que estão formados de íons positivos metálicos e íons negativos de oxigênio. As interações eletrostáticas entre os íons positivos metálicos e os íons negativos de oxigênio resultam em ligações iônicas sólidas e firmes. Na sua configuração de elétrons os óxidos de metais de transição têm os “s-shells” completamente preenchidos, de modo que a maior parte dos óxidos metálicos tem uma excelente estabilidade térmica e química (BOLINK et al., 2009; LEE et al., 2008). No entanto, os “d-shells” podem não ser completamente preenchidos, dando-lhes assim uma variedade de propriedades únicas que as tornam potencialmente de grande uso em dispositivos eletrônicos. Estas

propriedades únicas incluem ampla bandgaps (EMELINE et al., 2005; KRÖGER et al., 2009), altas constantes dielétricas (GUTOWSKI et al., 2002; ROBERTSON, 2006), transições eletrônicas reativas (CHEN; BELL; IGLESIA, 2002; SYSOEV et al., 2006), elétricas (LEE et al., 2009; MAVROU et al., 2008), óticas (DEV et al., 2011; SU; ZHANG; ZHU, 2006), características eletrocromáticas (CG., 2008; DR; RJ, 2001), e também a supercondutividade (REN et al., 2008; TAKADA et al., 2003).

Os óxidos de metais à escala manométrica são denominados como nanomateriais. Em geral, os nanomateriais podem ser categorizados por ter três morfologias ou nanoestruturas diferentes: nanoestruturas 0D, 1D, e 2D. Estas se apresentam quando o tamanho e dimensionalidade são reduzidos, as estruturas electrónicas dos nanomateriais são diferentes daqueles materiais não processados (ALIVISATOS, 1996; WISE, 2000). Estas diferenças nas estruturas electrónicas podem causar uma variedade de alterações, nas propriedades químicas (HARUTA; DATÉ, 2001) e físicas (WU; HEIDELBERG; BOLAND, 2005). Assim, os nanomateriais com pelo menos uma dimensão entre 1 até 100 nm, são tratados como novos materiais. Entre todos os nanomateriais, os 1D nanoestruturados são mais aplicáveis na nanoeletrônica e nanodispositivos, devido a que todos eles têm uma morfologia 1D. Nomeadamente, a largura e espessura das nanoestruturas 1D se limitam ao rango entre as nano escalas de 1até 100 nm, mas o comprimento pode ser alguns milímetros maior. A escala maior do comprimento milimétrico permite que as nanoestruturas 1D tenham contato com o mundo macroscópico e muitas medições físicas.

Enormes esforços têm sido feitos até agora para sintetizar e caracterizar nanoestruturas 1D de óxidos de metais de transição nas mais diversas formas: varas (DEVAN et al., 2008; KUMARI et al., 2007), fios (HEO et al., 2004; WANG; SONG, 2006), agulhas (PARK et al., 2007; RAO; ZHENG, 2009), tubos (LIU et al., 2002; PRAKASAM et al., 2007), cintos (KOLMAKOV et al., 2005; WANG et al., 2006), ganchos (KUMARI; LIN; MA, 2007), cabos (cabos coaxiais) (KAZAKOVA; DALY; HOLMES, 2006; WANG; YANG; YANG, 2006), fitas (LAW et al., 2005), fibras (KIM et al., 2006), pontas (YANG et al., 2009), hélices (ou espirais) (TSOI et al., 2006) e ziguezagues (TSOI et al., 2006). Estas propriedades únicas das formas 1D são consideradas relevantes para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas (ZHENG et al., 2011): como em microeletrônica, optoeletrônica (GHODSI;

TEPEHAN; TEPEHAN, 2011), biosensores (ANISH KUMAR; JUNG; JI, 2011; ZHENG et al., 2008), sensores para a detecção de gás (THONG; LOAN; VAN HIEU, 2010; WANG et al., 2008), dispositivos e janelas eletrocromicas (DEVAN et al., 2011; WANG et al., 2008), células solares (GREENE et al., 2006; ROH et al., 2011; YANG et al., 2008), supercapacitores (CHEN et al., 2009; HE et al., 2011) fotodetectores (KIM et al., 2010; PRADES et al., 2008), diodos emissores de luz e (LING et al., 2010), emissões de campo (ZENG et al., 2009), transistores de efeito de campo (KIM et al., 2006; NGUYEN et al., 2004; PARK et al., 2005), sensores ópticos, e de camadas de proteção (GHODSI; TEPEHAN; TEPEHAN, 2011). A tecnologia de nanoestruturação é uma das melhores ferramentas para impulsionar as pesquisas dos óxidos de metais em todo seu potencial.

Dentre esses, o óxidos de tungstênio é o único material que foi rigorosamente estudado por seu cromismo, fotocatalise, e capacidade de detecção. No entanto, os óxidos de metais de transição apresentam propriedades ainda mais importantes e funcionalidades, porém receberam relativamente pouca atenção no passado. (ZHENG et al., 2011)

A união destes óxidos de metais de transição tem um papel relevante, por suas potenciais melhoras em durabilidade, neutralidade de cor e também por sua rápida cinética de reação. Como consequência, nos últimos anos, uma variedade de óxidos de metais tem sido dopada com outros óxidos com o objetivo de melhorar as propriedades eletrocromicas dos mesmos. (TÜRHAN et al., 2004).

Foi demonstrado que os óxidos de metais exibem propriedades físico-químicas distintivas, incluindo o comportamento de semicondutor de tipo-n, eletrocromico, armazenamento reversível de íons, além de ter potencial em aplicações de catálise. Estruturalmente mostram numerosas camadas, canais e tuneis. Funcionalmente, apresentam propriedades de capacidade, eficiência de coloração e longo prazo de estabilidade eletroquímica. No entanto, pesquisas indicam que as associações diretas entre as propriedades e o controle de uma variedade de fatores de composição e estrutura têm relação com o transporte de íons e elétrons. (HAHN; STEVENSON, 2010) A propriedade estrutural e ótica destes podem ser reversivelmente moduladas com um potencial externo. Tem sido usada como hospedeira de intercalação eletroquímica para armazenamento de carga. (GESHEVA; IVANOVA; HAMELMANN, 2006; ZHENG et al., 2011)

Fenomenologicamente, existem dois tipos de óxidos de metais de transição: os denominados catódicos (coloração com inserção de íons) e anódico (coloração com extração de íons) (GILLASPIE; TENENT; DILLON, 2010), mostrando que os metais são capazes de formar óxidos de estas duas variedades e óxidos baseados em vanádio, que podem ser visto como um híbrido (anódico e catódico) (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2011; GRANQVIST, 2002; GRANQVIST, 2012).

A **tabela 2** apresenta exemplos dos óxidos de metais mais pesquisados (óxidos de metais de transição), suas propriedades de coloração e as técnicas mais comuns de deposição (GRANQVIST, 2002; MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007).

Óxidos	Mecanismo de coloração	Cor	Transparência Completa	Métodos de deposição
WO ₃	Catódica	Azul intenso	Sim	Evaporação Térmica / RF Sputtering / sol-gel
TiO ₂	Catódica	Azul	Sim	Evaporação Térmica / RF Sputtering
IrO ₂	Anódico	Azul / cinza	Sim	RF Sputtering/Deposição anódica
Nb ₂ O ₅	Catódica	Azul	Sim	Sol-gel/RF Sputtering
MnO ₂	Anódico	Marrom	Não	Eletrodeposição
V ₂ O ₅	Catódica / anódica	Marrom/A marelo	Não	RF Sputtering
MoO ₃	Catódica	Azul intenso	Sim	Evaporação Térmica

Tabela 2 - Exemplos de óxidos de metais eletrocromicos, as suas propriedades e as técnicas de deposição típicas.

Esforços recentes têm sido feitos para ajustar as propriedades óticas e eletrônicas de um óxido de metais de transição pela dopagem com cátions de metal e outros reagentes com objetivo de criar uma rede cristalina avançada que tenha uma mistura de condutividade de íons e elétrons. (HAHN; STEVENSON, 2010).

1.2.5 Óxido de molibdênio

O óxido de molibdênio está organizado de MoO_6 octaedros ou MoO_4 tetraedros (SPEVACK; MCINTYRE, 1993) e átomos de oxigênio. Eles não estão compostos exclusivamente de MoO_3 e MoO_2 estequiométricos (KUMARI et al., 2007; MAI et al., 2007; ZHOU et al., 2003), mas também de MoO_x ($2 < x < 3$), não estequiométricos os que incluem Mo_4O_{11} (DIETERLE; MESTL, 2002; SMITH; ROHRER, 1996), Mo_8O_{23} (SMITH; ROHRER, 1996), e $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ (SMITH; ROHRER, 1996).

O molibdênio tem um especial interesse de estudo pela variedade de espécies de óxidos que apresenta e suas propriedades, exibindo uma estrutura cristalina em camadas, (EL-SHARKAWY; KHDER; AHMED, 2007; YANG et al., 2011), e a flexibilidade para formar estruturas moleculares diferentes (“*Kihlborg*”) (CAMACHO-LÓPEZ et al., 2011; EL-SHARKAWY; KHDER; AHMED, 2007; IVANOVA et al., 2005), já que suas moléculas têm a habilidade de assumir vários estados de oxidação. Na atualidade, tem se reportado diferentes morfologias dos óxidos de molibdênio, preparados por diferentes técnicas de sintetização as que incluem nanofios (ZACH; NG; PENNER, 2000; ZHOU et al., 2003), nanovaras (MA et al., 2006), nanotubos (HU; WANG, 2008; KUMARI et al., 2007; LI; BANDO, 2002), nanofitas ou fibras (MAI et al., 2007; XIA et al., 2006), nanoesferas ocas de MoO_3 e tiróides mesa-estruturados de MoO_3 (SHEN et al., 2011; SONG et al., 2007; TAURINO et al., 2006). Entre os óxidos metálicos, os óxidos de molibdênio se apresentam em uma variedade de fases cristalinas, em particular, polimorfos cristalinos: cúbico, ortorrômbico MoO_3 ($\alpha\text{-MoO}_3$), monoclínica MoO_3 ($\beta\text{-MoO}_3$), triclínica MoO_3 , e hexagonal MoO_3 (h- MoO_3).

O óxido de molibdênio, tem atraído um interesse particular pela estrutura cristalina ortorrômbica $\alpha\text{-MoO}_3$, a qual exhibe uma fase termodinamicamente estável, estrutura laminar bidimensionais e fase metaestável, além de mostrar um ângulo

distribuído de cadeias de MoO_6 octaedros, as quais compartilham arestas com duas cadeias semelhantes para formar as cadeias de ziguezague e estrutura laminar única (Figura 1). (CAMACHO-LÓPEZ et al., 2011; DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2010; HU et al., 2002; YANG et al., 2011; YEBKA; JULIEN, 1997). O desempenho da variedade de fases cristalinas dos óxidos de molibdênio está diretamente relacionado com sua morfologia e dimensão. Essa morfologia pode ser controlada pelos diferentes tipos de indutores, adulterantes inorgânicos, orgânicos e pelas metodologias, condições e técnicas de sínteses de processamento. Podem, assim, desenvolver diferentes classes morfológicas de cristais de trióxido de molibdênio. (AGNIHOTRY, 1999; IVANOVA et al., 2005; SAMANTARAY et al., 2011; SHEN et al., 2011; SONG et al., 2007; TAURINO et al., 2006; YEBKA; JULIEN, 1997). A **figura 2** apresenta o comportamento eletroquímico do óxido de molibdênio e molibdênio (SAJI; LEE, 2012).

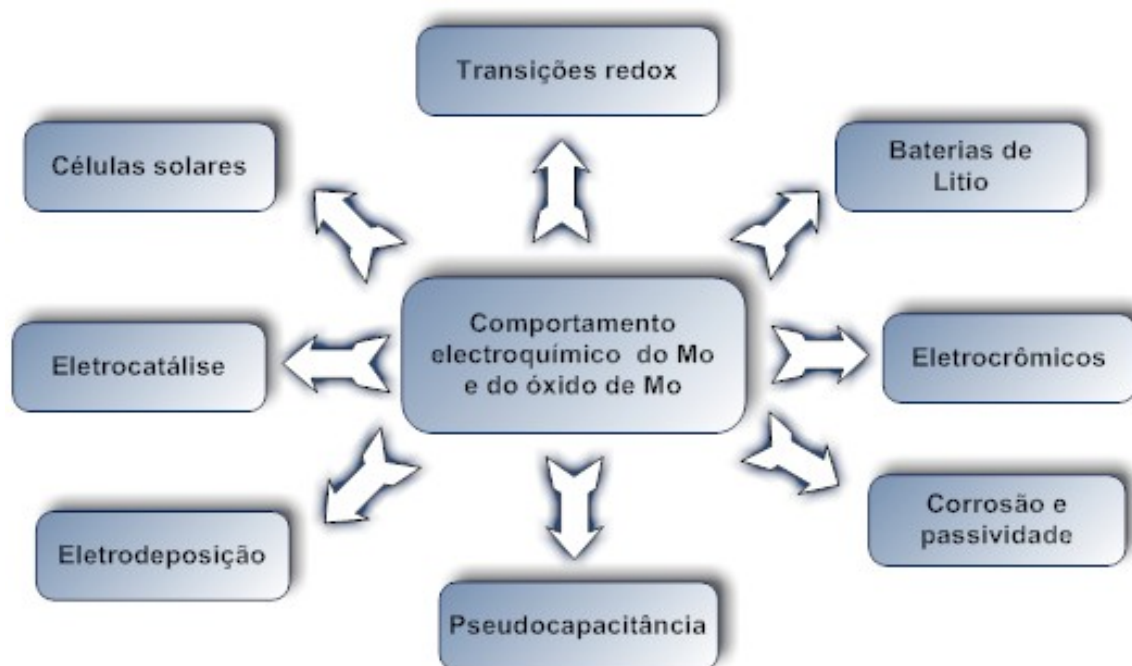


Figure 1 - Comportamento eletroquímico do óxido de molibdênio (SAJI; LEE, 2012).

No entanto, essas técnicas e condições de processamento permitem, ainda, esclarecer amplamente muitas das propriedades dos derivados compostos de molibdênio (SAMANTARAY et al., 2011).

O MoO_6 é também metaestável, mas sua rede está construída a partir das mesmas cadeias em ziguezague de MoO_6 octaedros como os encontrados em α -

MoO₃, porém ligados através da cis-posição entre cadeias, dando uma estrutura cristalina hexagonal com um túnel dimensional. (Figura 1).

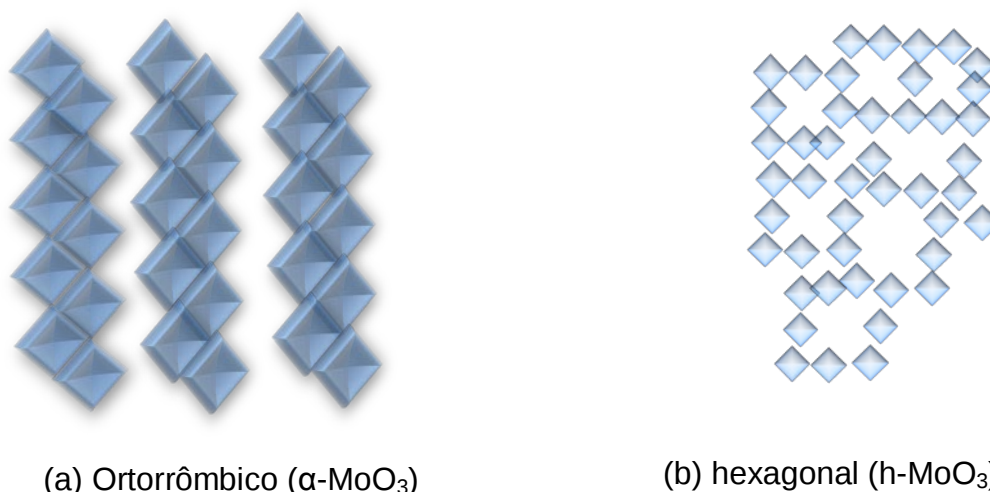
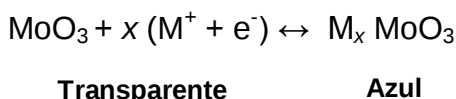


Figura 2 - Estruturas do óxido de Molibdênio (a) Ortorrômbico - (b) Hexagonal (YANG et al., 2011)

As propriedades físicas e químicas peculiares e distintivas do trióxido de molibdênio são o termocromismo, o eletrocromismo, o fotocromismo e uma notável absorção ótica, (CAMACHO-LÓPEZ et al., 2011; HAHN; STEVENSON, 2010; JIEBING et al., 2003; ZHANG et al., 2011). Essas propriedades fazem dele um material promissor. É usado, na atualidade, em muitas aplicações avançadas tais como catálise heterogênea, fotocalisador, sensores para a detecção de gás, sensores químicos, materiais de ânodo em células solares, armazenamento reversível de íons, dispositivos eletrocromáticos, dispositivos fotocromáticos, eletrodos de baterias, supercapacitores de modulação ótica e potenciais aplicações em baterias do Li⁺ (HAHN; STEVENSON, 2010; HSU et al., 2008; MOHAN; BIN; CHEN, 2010; SAJI; LEE, 2012; SIVAKUMAR et al., 2009; YANG et al., 2011; ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2000). Também têm uma ampla faixa de semicondutores de tipo-n, como o dispositivo de tela plana. (SHEN et al., 2011; SONG et al., 2007; TAURINO et al., 2006).

No que se refere às características eletrocromáticas é notavelmente reconhecido que a resposta eletrocromática do ortorrômbico do MoO₃ tem grau superior (HSU et al., 2008; SIVAKUMAR et al., 2009) comparado a outros materiais eletrocromáticos como IrO₂, TiO_x, CoO_x e NiO_x. Isso se deve ao fato de que mostrar

capacidade na eficiência de coloração, longa estabilidade eletroquímica, e uma forte e uniforme absorção de luz em seu estado colorido (HAHN; STEVENSON, 2010; HSU et al., 2008). Destaca-se que exibe uma maior eficiência aparente de coloração de brilho metálico do molibdênio, mais parecido com a sensibilidade do olho humano ao brilho metálico do tungstênio (ZHANG et al., 2000). Essa característica eletrocromica apresentada nos filmes de trióxido de molibdênio exibida na forma oxidação (descoloramento-transparente) até a forma de redução de cor (azul), está descrita pela formula: (PRASAD; GOUMA, 2003; YANG et al., 1998; ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2000).



Existe uma variedade de pesquisas na literatura referentes aos compósitos baseados em óxidos MoO_3 com diferentes focos, tais como: $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ com objetivos no estudo catalítico (EL-SHARKAWY; KHDER; AHMED, 2007; KEMDEO; SAPKAL; CHAUDHARI, 2010), diferentes variedades de compostos de $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ pelo método de combustão- solução usando diferentes combustíveis com o objetivo de comparar suas propriedades físico-químicas (SAMANTARAY et al., 2011). $\text{MoO}_3\text{-Ce}$ (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2010). $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ (EL-SHARKAWY; KHDER; AHMED, 2007; KEMDEO; SAPKAL; CHAUDHARI, 2010), $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ (KEMDEO; SAPKAL; CHAUDHARI, 2010) $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ (IVANOVA et al., 2005), $\text{MoO}_3\text{-W}$ (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2010), MoO_3 dopado com níquel e cobalto (PEREIRA et al., 2008) e $h\text{-MoO}_3$ nanovarais (RAMANA et al., 2010).

1.2.6 Óxido de zircônio

Os filmes de zircônio e óxido de zircônio são utilizados em aplicações de importantes campos de interesse como o óptico, em materiais de proteção para revestimentos contra a corrosão, microelectrónica, optoeletrónico, dispositivos

eletrocromicos, dispositivos de memoria de cor, dispositivos eletronicos de displays para informaco e, industrialmente, em aplicaces cataliticas, tais como hidroprocessamento, oxidaco de alcois, síntese de alcois. Apresentada, como característica relevante, a utilizaco deste como suporte para catalisador, em alta estabilidade térmica, extrema dureza, estabilidade em condicões de reduco e em funções ácidas e de base (EL-SHARKAWY; KHDER; AHMED, 2007; KESSMAN et al., 2009; TÜRHAN et al., 2004). Sob a perspectiva do eletrocromismo, o óxido de zircônio por si só não e capaz da intercalaco com o ion de lítio Li^+ , já que este processo está relacionado com a oxidaco-reduco entre os óxidos de metais de transição, (GHODSI; TEPEHAN; TEPEHAN, 2008) além, da capacidade de carga que o óxido de zircônio possui, ou seja, zero, devido  ausência dos estados para a acomodaco de elétrons (AZENS; KULLMAN, 1999).

Existem precedentes literários que citam o estudo do comportamento do zircônio e do óxido de zircônio misturado com outros óxidos de metais de transição para efeitos eletrocromicos. Nesses estudos, foi analisada a influência do conteúdo do óxido de zircônio nas propriedades estruturais, óticas e eletrocromicas. Entre os autores estudados, destacam-se:

(VESZELEI et al., 1997) demonstraram que a mistura de óxidos de CeO_2 - ZrO_2 tinha uma alta capacidade de carga durante as primeiras varreduras de voltametria e que foram totalmente transparentes sobre toda a faixa visível, na inserção e extração do ions lítio Li^+ e elétrons. Portanto,  possível seu uso como contra-elétrodo em janelas eletrocromicas. Conjetura-se que as favoráveis propriedades óticas e eletrocromicas se devem  estrutura eletrônica peculiar de CeO_2 que se mantiveram após da mistura e o tratamento térmico.

(MACRELLI; POLI, 1999) apresentaram filmes finos ópticamente passivos das dopagens de cério-titânio e crio-zircônio preparados pela técnica de evaporação por feixe de elétrons reativo. Medidas ticas e eletroquímicas indicam que as dopagens dos óxidos têm influencia no comportamento da reversibilidade dos filmes finos quando são utilizados como contra-elétrodo em um dispositivo eletrocromico, atribuída  influência do zircônio para o caso especifico de cério-zircônio, no referente às caracterizaces eletroquímicas.

Para o caso especifico do zircônio, (AZENS; KULLMAN, 1999) apresentaram o estudo do ZrO_2 - CeO_2 onde foi concluído que os estudos de

coloração apresentados sobre a inserção-extração de carga das medidas eletroquímica, apresentaram estrutura cristalina. Adicionalmente, se discute o rol de 4f elétrons.

(SCHMITT; AEGERTER, 1999) apresentaram o caso exclusivo de nióbio e nióbio dopado com zircônio a 5%, preparados pelo processo sol-gel, e deposição por dip-coating, com as amostras com tratamento térmico no ar entre 450 °C e 600°C. Foram feitas as medidas das propriedades estruturais, morfológicas, eletroquímicas e óticas. Esses filmes não apresentam câmbios na estrutura ou tamanho cristalino. Para esses dois casos foram observados uma estrutura cristalina hexagonal com tamanho de 35nm. Subsequentemente se observou a mudança da densidade ótica, a qual decresce com o aumento da dopagem do zircônio e, conseqüentemente, não apresentou uma melhora com a dopagem do zircônio.

(VARSANO et al., 1999) mostraram que a dopagem do óxido de Cério com Zircônio pelo processo sol-gel e sputtering exibe favoráveis propriedades óticas na utilização como contra-elétrodo num dispositivo eletrocromico; isso acontece na alta transparência no espectro visível no estado de oxidado e reduzido. Estes resultados foram obtidos devido a que a intercalação do lítio foi lograda eletroquimicamente com o uso de eletrólito líquido, orientação cristalográfica resultante em filmes finos depositados por sputtering. No que se refere, o calculo de coeficiente de difusão de lítio para a medida feita pelo sputtering é menor em comparação com a deposição o sol-gel.

(RICHARDSON; RUBIN, 2001) apresentaram o estudo eletrocromico dos filmes finos dos óxidos de titânio, zircônio e níquel pela técnica de eletrodeposição. Estes estudos se desenvolveram para os filmes de TiO_2 , a dopagem do $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ e NiO_x os quais exibiram transparência estruturais, conformadas pela espessura uniforme e aparência; além, estes se aderirem fortemente ao condutor eletrônico (ITO). Concluindo que estes têm estabilidade eletrocromica e eficiência elevada de coloração.

(AVELLANEDA; BULHÕES, 2003) concluíram que para os filmes de $\text{WO}_3\text{:Zr}$ com três camadas e tratamento térmico a 120°C demonstraram melhoras das respostas fotocromicas, tomando em conta que todos os efeitos fotocromáticas se observaram em filmes amorfos. Conseqüentemente, a morfologia tem uma implicância nas melhoras fotocromicas.

(TÜRHAN et al., 2004) demonstraram que os filmes finos dos óxidos de vanádio–zircônio pelo processo sol-gel e spin-coating, exibem um leve aumento em sua capacidade de carga para os filmes dopados comparadas com os óxidos puros. Consequentemente, essa pode ser usada como camada eletrocromica ativa devido à otimização das suas propriedades óticas e estruturais.

(ZAYIM et al., 2004) apresentaram o estudo do comportamento das propriedades ótica, estruturais e eletrocromicas dos filmes finos das misturas do óxido de zircônio e tungstênio com o foco na temperatura do tratamento térmico. Essa conclusão foi baseada nos estudos pelos métodos de análise, eletroquímicos e físicos, donde se indica que a morfologia dos filmes exhibe uma superfície lisa e aderente de caráter menos granulada, a qual é governada pelo aumento da temperatura. Os resultados também revelam que o tratamento térmico tem ingerência no aumento da constante ótica. Assim mesmo, foi observado que o aumento do índice de refração é causado pelo tratamento térmico da mistura dos óxidos de filmes de zircônio e tungstênio (10% Zr), tendo origem na estrutura compacta menos granulada e que se torna da forma cristalina. Também é evidente que o incremento do conteúdo do zircônio retarda a cristalização.

(PEHLIVAN; TEPEHAN; TEPEHAN, 2004) apresentaram o estudo das propriedades eletrocromicas do óxido de nióbio (Nb_2O_5) puro e dopado com 5% e 10% de óxido de zircônio, encontrando, no que se refere à transmitância, similares valores para os filmes dopados com ZrO_2 e nos dopados. Os filmes dopados ZrO_2 com tratamento térmico mostraram pequena diferença do espectro de transmitância. Igualmente encontrou-se uma deteriorização na densidade de injeção total de carga nos filmes não dopados e nos filmes dopados a 5% ZrO_2 . Concluiu-se, também, que o tratamento térmico decresce o passo da corrente através dos filmes dopados com ZrO_2 .

(AVELLANEDA; BULHÕES; PAWLICKA, 2005) apresentaram a preparação de uma camada de contra-eletrodo da composição de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ com 23 mol% de Ce, 45 mol% de Ti, 32 mol% de Zr. Em filmes finos pelo processo sol-gel obtiveram-se propriedades óticas e eletrocromicas nos filmes. Igualmente se observou que os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado com Li^+ , também pelo processo sol-gel, mostraram melhoras da reversibilidade durante o processo de intercalação/deintercalação (inserção e extração).

(TURHAN; TEPEHAN; TEPEHAN, 2005) apresentaram filmes finos V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 que foram comparados como os filmes puros de TiO_2 e V_2O_5 todos sinterizados pela técnica de sol-gel, concluindo-se que as misturas V_2O_5 com os dois óxidos reduz a transmitância dos comprimentos de onda mais elevados, enquanto que o índice de refração do V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 aumenta, comparado com os filmes puros de TiO_2 e ZrO_2 .

(BHOSALE et al., 2010) concluíram que a morfologia CeO_2 se vê afetada pelo a incorporação do óxido de zircônio nos filmes finos de Ce - ZrO_2 devido ao fato de que o óxido de zircônio tem um radio iônico menor responsável pela melhora na inserção cinética. Essas mudanças são características da morfológica, além, da porosidade dos filmes que são encontrados, os quais claramente afetaram a capacidade de armazenamento de íons, estabilidade eletroquímica e estabilidade eletrocromica.

(SAMANTARAY et al., 2011) preparou o composto de óxidos de MoO_3 - ZrO_2 pelo método de combustão usando diferentes combustíveis e comparando as suas características físico-químicas.

(GHODSI; TEPEHAN; TEPEHAN, 2011), concluíram que é possível pelo processo sol-gel e tratamento térmico preparar sois do CeO_2 - TiO_2 - ZrO_2 , o que permite a formação de filmes finos de CeO_2 - TiO_2 - ZrO_2 pela técnica de spin-coating. Esses também foram caraterizados estruturalmente e morfologicamente, obtendo nos resultados ter uma constante ótica, índice de refração e espessura de 350-1000 nm entre 1000 e 4000 rpm, os quais se veem influenciados pela alteração do spin para 3000 rpm, além de precisar que o processo de sol-gel é adequado para produzir filmes finos de CeO_2 - TiO_2 - ZrO_2 , ótimos candidatos a aplicações de janelas inteligentes.

1.2.7 Lítio

Os dois critérios importantes dos materiais eletrocromicos são descritos pela cinética de reação da intercalação de íons, o qual é limitado tanto pelo coeficiente de difusão quanto pelo comprimento do caminho de difusão. Enquanto o primeiro depende da estrutura química e estrutura cristalina do óxido de metal, o último é determinado pela microestrutura do material. O vínculo entre esses

critérios é o modo de operação com que o revestimento depende da reversibilidade eletroquímica exposta pela mudança de cor, de transparente ou ligeiramente amarelada para um profundo azul, quando os prótons (H^+) ou íons de lítio (Li^+) são intercalados e o brilho metálico do óxido é formado. O brilho metálico também pode formar-se usualmente com sódio, potássio, prata, e cátions de íons, mas existe um incremento do tamanho dos íons, o grau de difusão decresce e, portanto o grau da modulação ótica decresce. (LEE et al., 2006; MICHEL A. AEGERTER 2004)

A difusão dos íons de lítio para a camada de óxido é muitas vezes lento, toma alguns segundos para ser completado. Embora, o coeficiente de difusão dos prótons (H^+) é de ordem de magnitude maior que os íons do lítio Li^+ , existem dispositivos eletrocromicos baseados em electrólito de prótones. Porem os mesmos prótons são amplamente utilizados somente em aplicações de visualização e outros dispositivos, ante as evidentes vantagens de eficiência e estabilidade exibidas pelos prótons. Em contrapartida, o uso, atualmente, desses em filmes resultam na geração de Hidrogênio, coloração e degradação rápida nos filmes eletrocromicos. Em consequência, há uma deterioração considerável do desempenho da intercalação. (AVENDAO et al., 2009; LEE et al., 2006; SCARMINIO; LOURENÇO; GORENSTEIN, 1997)

(MACHIDA; TATSUMISAGO; MINAMI, 1986) realizaram uma das primeiras pesquisas relacionadas com a dopagem do lítio no óxido de metal com a finalidade do estudo das propriedades eletrocromicas, determinando que o processo de descoloração é conduzido pela mobilidade dos íons Li^+ nos filmes. Os íons Li^+ , presentes nas estruturas de filmes dopados, atuam como um componente modificador da rede Nb-O-Nb do óxido, apresentado para o caso do Nióbio. Consequentemente, esses filmes expõem uma estrutura intersticial em relação aos filmes não dopados. Assim, quando ocorre o processo de extração de cargas, os íons Li^+ são transferidos mais facilmente, apresentando, dessa forma, uma melhor cinética de descoloração.

Posteriormente, (MAČEK; OREL; OPARA KRAŠOVEC, 1997) determinaram que, com a adição do sal de lítio se cria a relação direta com a otimização da cinética do processo do processo de extração de lítio e, consequentemente, um aumento na cinética de descoloração dos filmes. Os íons lítio presentes na estrutura dos filmes provocam um aumento da condutividade

iônica e elétrica dos mesmos, facilitando a saída das cargas quando um potencial anódico é aplicado.

No entanto, (SCHMITT; AEGERTER, 1999) encontraram diferentes estruturas dependendo da porcentagem da dopagem e da temperatura de sinterização para o nióbio - lítio. Os sinterizados com 10 % e 15 % de dopagem a 500 °C a mais exibiram uma forte estrutura cristalina e uma orientação hexagonal. Entretanto, os não dopados mostraram uma estrutura monolítica e com uma escassa cristalinidade, mas os sinterizados a 600 °C exibiram estrutura cristalina e hexagonal igual aos dopados, porém com uma perda considerável de massa de 70mg a 35mg. Foi atribuída ao Lítio a estabilidade estrutural sem perda de massa a mais de 500 °C para o caso do estudo do Nióbio.

(ZHANG et al., 2000) apresentaram a dopagem do óxido de Molibdênio com o lítio usando a peroxo-polymolybdate como precursor preparado pelo processo sol-gel. Os filmes de mais alta qualidade foram obtidos da solução precursora cujo conteúdo foi de 10% de lítio. Os resultados das caracterizações mostram que os filmes de MoO_3 dopado com lítio possuem excelente estabilidade eletroquímica, reversibilidade e uma mudança notável da variância de transmitância ($\Delta T=32.3\%$) na região visível após coloração, fator atribuído à cinética do processo de extração de cargas.

No entanto, (AVELLANEDA; BUENO; BULHÕES, 2001), determinaram que os filmes finos de óxido de tungstênio, dopado com lítio (LiCF_3SO_3) com 5% e 1% via processo sol-gel e depositado pela técnica de “*dip-coating*”, apresentaram o aumento da reversibilidade eletrocromica.(AVELLANEDA, 2007; AVELLANEDA; BULHOES; PAWLICKA, 2003) adjudicam que o aumento drástico no coeficiente de difusão para os filmes de $\text{WO}_3\text{:Li}^+$ é explicado pelo aumento da condutividade electrónica promovida pela intercalação de lítio se comparado com os filmes não dopados WO_3 . Igualmente, mencionam que a presença do Lítio no filme de WO_3 promove a criação de estrutura aberta, melhorando, assim, as respostas eletroquímicas demonstradas pela maior densidade de carga e variação de massa durante o processo de inserção /extração, além das características microcristalinas que o WO_3 apresenta.

1.2.8 Métodos para a síntese de filmes finos

Recentemente, a tecnologia de filmes finos tem crescido em todo o mundo. A importância dos revestimentos e síntese de novos materiais para a indústria resultou também no aumento considerável de processamentos inovadores para os filmes finos.

A moderna tecnologia de filmes finos está envolta com um conjunto sofisticado de técnicas as que são utilizadas na fabricação de diversas aplicações e produtos. As aplicações incluem circuitos integrados, encapsulamento eletrônico, sensores e dispositivos, filmes ópticos e dispositivos, dispositivos eletrocromicos, além de revestimentos decorativos e protetores (ELSHABINI-RIAD; BARLOW III, 1997; GOSWAMI, 1996).

No eletrocromismo, demonstrou-se que existe uma relação direta entre o grau da mistura, as propriedades superficiais dos óxidos mistos e a metodologia de síntese (MORTIMER, 2011; REDDY et al., 2009). Na atualidade, há uma variedade crescente de técnicas inovadoras as que são categorizadas em físicas e químicas. Essas são utilizadas para a deposição dos filmes finos de óxido de molibdênio e outros óxidos de transição. Entre esses métodos, tem-se a técnica de sol-gel (spray pyrolysis, dip e spin coating), os métodos de deposição (deposição de vapor químico (CVD) e eletrodeposição), sputtering no vácuo (usando DC magnetron, feixe de elétrons e radiação de radiofrequência), deposição térmica no vácuo, deposição por feixe de íons, deposição por laser intermitente, deposição Langmuir-Blodgett, evaporação térmica, evaporação rápida, co-precipitação, combustão, hidrotérmico, micro emulsão, a hidrólise em médio poliol e, finalmente decomposição dos precipitados pelo método não aquoso de precipitação. Essas são algumas das rotinas comuns de síntese. (GESHEVA; IVANOVA; BODUROV, 2011; LIN et al., 2010; PRASAD; GOUMA, 2003; REDDY et al., 2009; SAMANTARAY et al., 2011; SCARMINIO; LOURENÇO; GORENSTEIN, 1997; SHEN et al., 2011; SIVAKUMAR et al., 2007; ZHANG et al., 2011).

A Figura 3 apresenta uma breve revisão das técnicas de deposição dos filmes finos para aplicações eletrocromicas.

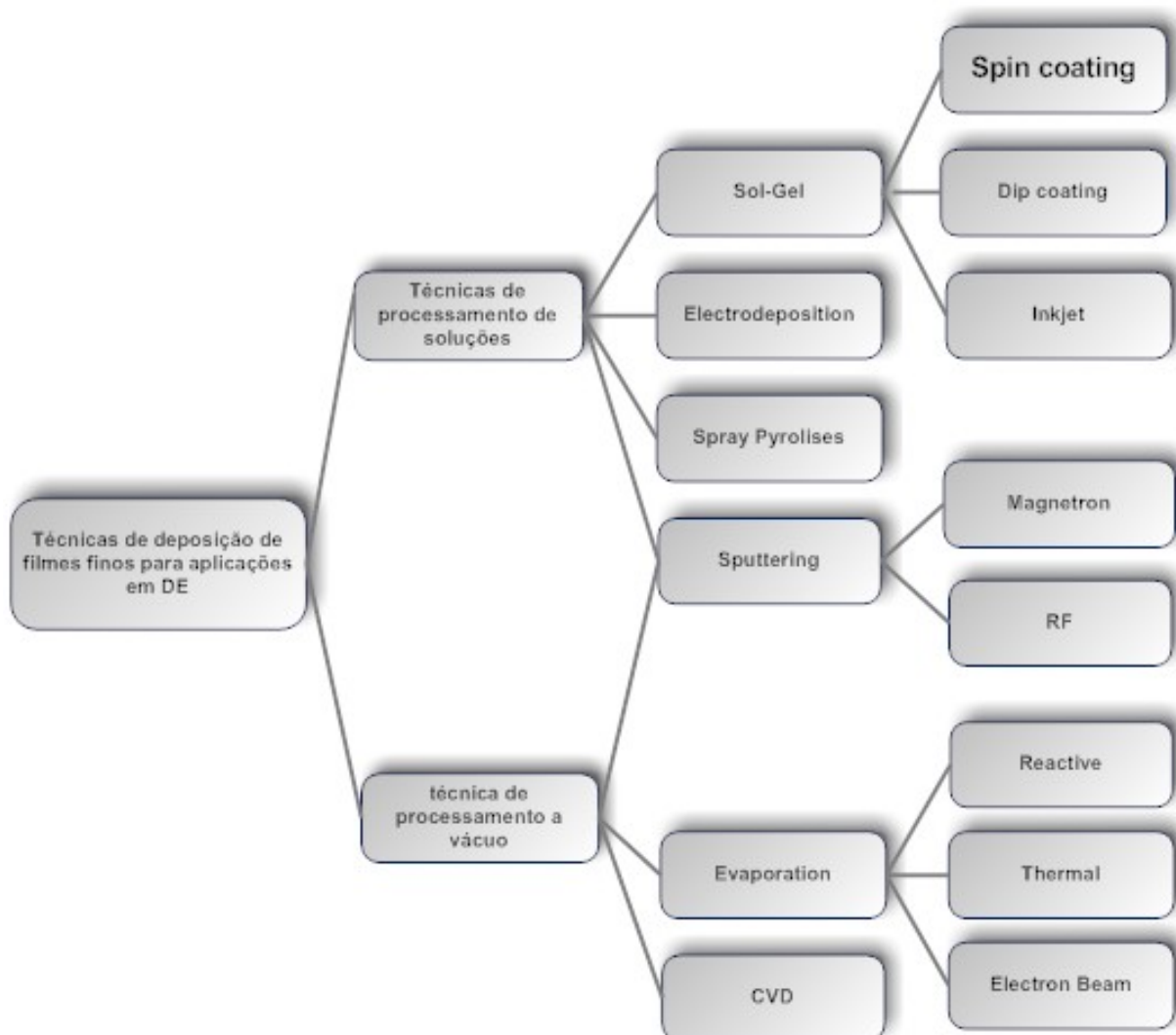


Figura 3 - Técnicas de deposição de filmes finos eletrocrômicos (ELSHABINI-RIAD; BARLOW III, 1997; GESHEVA; IVANOVA; BODUROV, 2011).

Muitos destes métodos de sínteses foram desenvolvidos para a produção de tecnologia de filmes finos os que são eficazes. Mas, em muitos casos, apresentam custos elevados, precisam de equipamentos específicos e processos complexos, além de alguns poderem necessitar de altas temperaturas para o processo de deposição (GHODSI; TEPEHAN; TEPEHAN, 2011).

1.2.8.1 *Processo Sol-Gel.*

O processo sol-gel apresenta a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel, permitindo viabilizar a utilização massiva desta metodologia através de todas as áreas da tecnologia. No que se refere a materiais eletrocromicos, por exemplo, são aplicadas em janelas para os automóveis. (PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2009; Y. DIMITRIEV, 2008). Esse processo permite a obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos na qual ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) na sequência da rede tridimensional (gel) (HELMUT, 1986; Y. DIMITRIEV, 2008). O processo sol-gel proporciona a formação de filmes porosos, com grande área superficial específica e bastante homogênea. Os óxidos de metais de transição, preparados por este método, se destinam ao uso em dispositivos elétricos, ópticos, térmicos e eletrocromicos (ZOPPI; MORTEAN, 2000).

O processo de sol-gel aplicado na tecnologia moderna é considerado como um método de síntese econômico, sustentável (GIORDANO; ANTONIETTI, 2011), de baixo custo, com a capacidade de preparar revestimentos e filmes finos de óxido de metais de alta qualidade e com a possibilidade de serem aplicados em áreas de superfícies mais extensas, otimizando o resultado e promovendo, assim, alta homogeneidade, com um controle preciso da composição, da morfologia em nano-escala, da porosidade, da espessura e de parâmetros que influenciam na cinética de intercalação e deintercalação dos filmes, além de durabilidade e eficiência de coloração do caso de dispositivos eletrocromicos. Permite, ainda, a geração de filmes finos de óxidos de metais com ótimas propriedades físicas-químicas adaptadas. (AVELLANEDA; BULHÕES; PAWLICKA, 2005; BISWAS, 2011; BRINKER et al., 1992; GHODSI; TEPEHAN; TEPEHAN, 2011; HENCH; WEST, 1990; IVANOVA et al., 2009; LIN et al., 2010; PANDEY; MISHRA, 2011).

Os óxidos de metais de transição preparados por esse método se destinam ao uso em dispositivos elétricos, ópticos, térmicos e eletrocromicos (NABAVI et al., 1989; ZAYAT et al., 2011; ZOPPI; MORTEAN, 2000). Assim também

é usado para o estudo de aplicações de óticas não lineares e termomagnetismo em *quantum dots* (BISWAS, 2011).

Atualmente, inumeráveis trabalhos de pesquisas, publicações científicas e livros mencionam o processo sol-gel pela importância tecnológica, além de ser a metodologia mais utilizada para as sínteses de novos materiais. (HENCH; WEST, 1990; UHLMANN et al., 1997; Y. DIMITRIEV, 2008)

1.2.8.2 Géis poliméricos e coloidais.

Abaixo, as seguintes premissas dos termos sol-gel:

a) O Sol:

O termo sol é definido por uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 100 nm) estável em um fluido.

b) O Gel:

O termo gel é definido como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), as quais imobilizam a fase líquida nos seus interstícios (HIRATSUKA, 1995).

Por conseguinte, os géis coloidais são o resultado da agregação de partículas primárias, as quais só ocorrem pela alteração apropriada das condições físico-química da suspensão. (Figura 4)

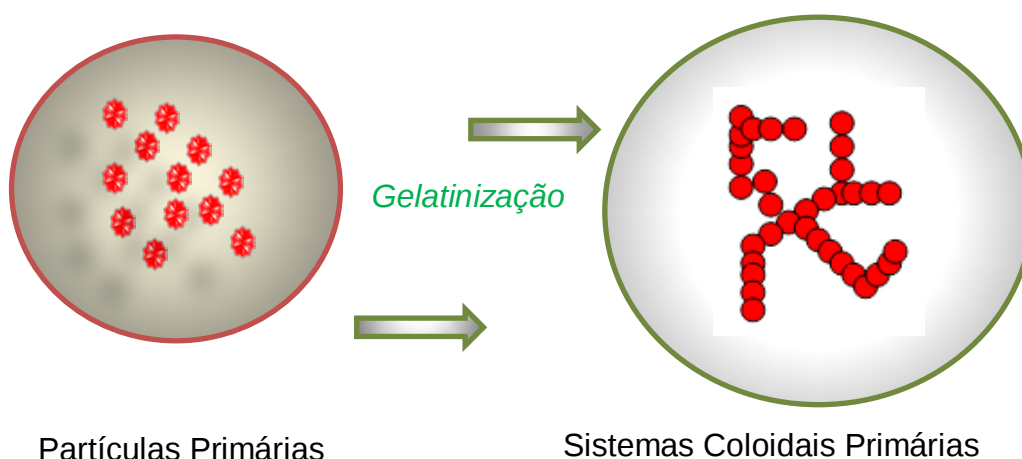


Figura 4 - Sistema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais. (HIRATSUKA, 1995)

Por outro lado, os géis poliméricos são preparados a partir de soluções nas quais se promove as reações de polimerização ou entrosamento das cadeias poliméricas. Neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. (Figura 5) (BRINKER, 1990; CRANDALL; FAUGHNAN, 1976)

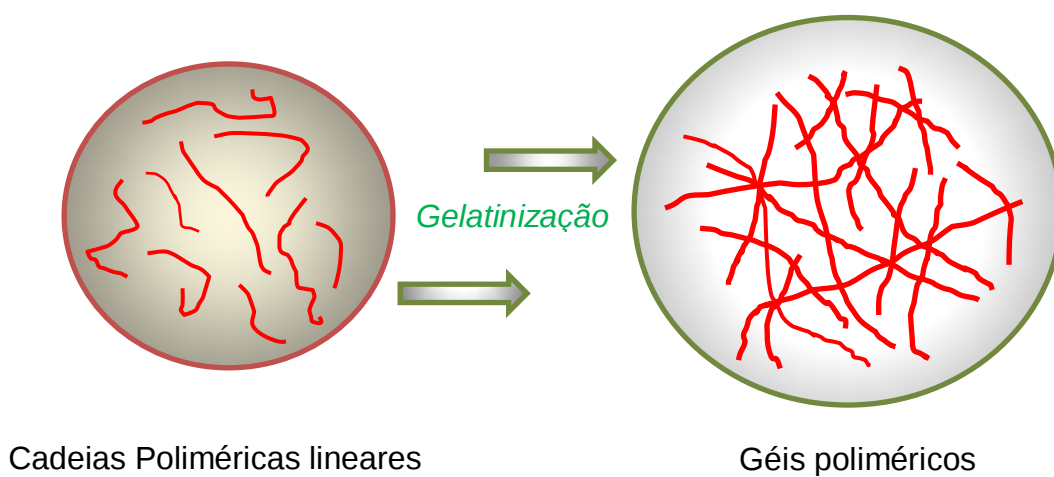


Figura 5 - Sistema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas poliméricos. (HIRATSUKA, 1995)

Consequentemente, a transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares. Como resultado, leva à formação de uma rede sólida tridimensional, tornando-se o sistema inicialmente viscoso em elástico (HIRATSUKA, 1995). Destaca-se que o processo de transição sol-gel é diferente do processo de salificação de um líquido, já que, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida (HIRATSUKA, 1995).

1.2.8.3 Descrição química do processo sol-gel.

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Geralmente, os precursores empregados são soluções aquosas de sais

inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. (BRINKER, 1990; HELMUT, 1984; HIRATSUKA, 1995).

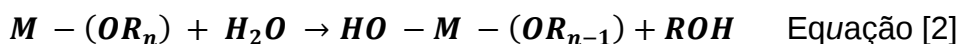
Após as reações de hidrólise e posterior condensação das espécies hidratadas, se apresentam as formações de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares.

As reações químicas envolvidas nesse processo estão assim definidas:

a. Hidrólise

A hidrólise de alcóxidos metálicos (precursores inorgânicos) do tipo $M(OR)_z$ onde ($M=Ti, V, Nb, W$, etc. e OR é um grupo alcóxi do tipo $OC_n H_{2n+1}$) é realizada pela presença de água, havendo a formação de ligações do tipo $M-OH$ (BRINKER, 1990).

Para centros metálicos com a esfera de coordenação saturada, a reação de hidrólise se baseia no mecanismo de substituição nucleofílica, onde primeiramente ocorre a adição nucleofílica de uma molécula de água, através do átomo de Oxigênio, ao centro metálico da molécula do alcóxido. (HIRATSUKA, 1995). Posteriormente, ocorre à transferência de um átomo de hidrogênio proveniente da molécula atacante (H_2O) para o ligante alcóxi ($-OR$). Desta forma segue a eliminação de uma molécula de álcool (ROH), conforme a equação da reação [2].

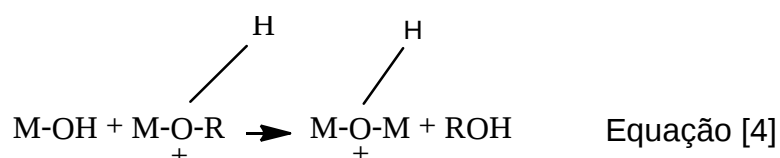
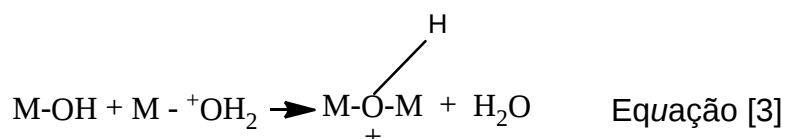


b. Condensação:

Devido à alta reatividade dos grupos hidroxila, começam às reações de condensação, que podem se processar por olação ou por oxolação.

a. Olação

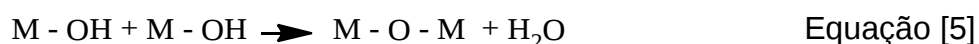
A condensação via olação tem como produto a formação de pontes hidroxo entre centros metálicos. O mecanismo envolvido na reação é o de um ataque nucleofílico pelo átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula, a qual contém os ligantes (-H₂O⁺ ou -RO⁺H) (BRINKER, 1990). Consequentemente, acontece a remoção desses ligantes da esfera de coordenação, resultando na formação de pontes hidroxo entre centros metálicos, como indicadas nas equações de reação [3] e [4].



c. Oxolação

A condensação via oxolação tem como produto a formação de pontes de Oxigênio entre centros metálicos. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode seguir por adição nucleofílica (HIRATSUKA, 1995). Nesse caso, os ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente.

Quando uma esfera de coordenação do metal está completamente saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica. Em uma primeira etapa, há a adição do átomo de Oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula (M-OH ou M-OR) com formação de pontes OH instáveis. Em seguida, se processa a eliminação do grupo de saída (H₂O ou ROH), formando pontes de Oxigênio entre os dois centros metálicos (HIRATSUKA, 1995), como pode ser observado pelas reações [5] e [6]:





Equação [6]

As reações de hidrólise e condensação se processam de tal maneira que, ao alcançar dimensões macroscópicas, se estendem através da solução e há a formação do gel (BRINKER, 1990; JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996).

1.2.8.4 *Filmes finos obtidos pelo processo sol-gel.*

Após a deposição do sol sobre o substrato, expõe-se o sistema ao ar com umidade controlada. Inicia-se, então, o fenômeno de transição sol-gel, no qual uma suspensão coloidal (sol) transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre partículas (gel coloidal) ou entre espécies moleculares (gel polimérico). Dando continuidade ao processo, após a exposição ao ar por alguns minutos, no caso de géis coloidais ocorre a formação de uma rede sólida tridimensional mediante sucessivas reações de hidrólise e condensação. Consequentemente, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico. (BRINKER, 1990; HIRATSUKA, 1995). Com a sinterização (densificação) a uma temperatura apropriada, os solventes orgânicos e moléculas de água são eliminados, permitindo a formação do óxido. Então, o filme é submetido a um tratamento térmico final, com o objetivo de que se tenha um controle da estrutura, amorfa ou cristalina, desejada. (BRINKER, 1990).

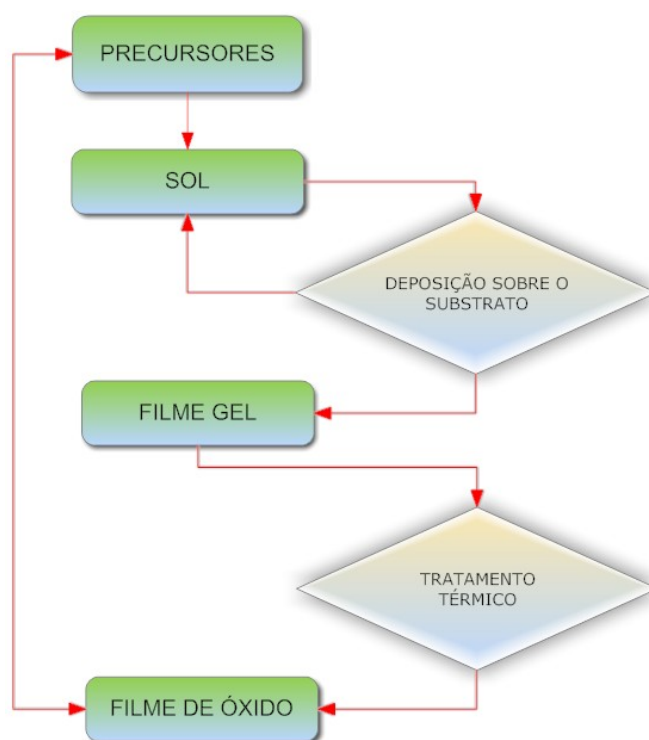


Figura 6 - Fluxograma da formação dos filmes finos pelo processo sol-gel.

A formação de filmes com boa aderência ao substrato dá-se por ligações do tipo $M'-O-M$; onde M' é o metal presente no substrato e M o metal presente no gel (BRINKER, 1990).

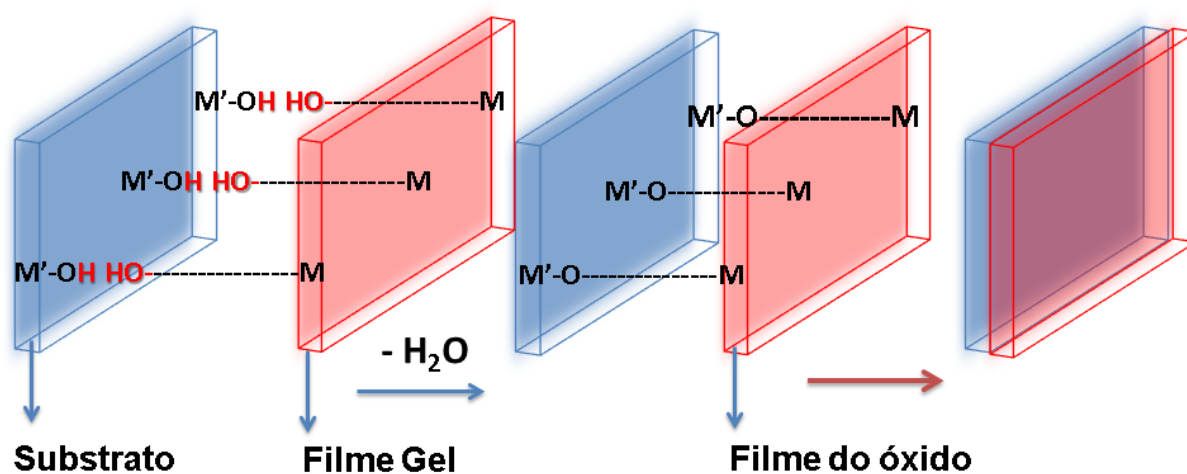


Figura 7 - Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme. (BRINKER, 1990)

1.2.8.4.1 Técnicas para a deposição dos filmes

O método de sol-gel combinado com as técnicas de deposição como molhamento (“dip-coating”), rotação (“spin coating”), “spray coating” permite obter revestimentos e filmes com ótimas propriedades e resultados para o estudo do eletrocromismo (HENCH; WEST, 1990; OZER; LAMPERT, 1998). Referente à técnica de rotação (“*spin coating*”), existem antecedentes que citam algumas das vantagens de custo, metodológicas e resultados nas propriedades e características finais dos filmes obtidos (ÖZER et al., 1995; ÖZER; CHEN; LAMPERT, 1996; OZER; LAMPERT, 1998; ÖZER; RUBIN; LAMPERT, 1996).

1.2.8.4.2 Técnica de Rotação spin-coating

A técnica “*spin-coating*” permite que a deposição do filme seja realizada por espalhamento centrífugo do sol sobre o substrato. O processo é dividido em quatro etapas: deposição, “*spin-up*”, “*spin-off*” e evaporação, embora esta ocorra simultaneamente às outras etapas.

A deposição é feita em toda a superfície do substrato. O substrato é rotacionado em alta velocidade angular, fazendo com que o excesso de líquido flua radialmente para fora, devido à força centrífuga, dando origem à etapa “*spin-up*”. Todo o excesso de líquido que flui para fora do substrato em forma de gotas denomina a etapa “*spin-off*”. Após esse estágio, a fina camada que restou sobre o substrato se reduz ainda mais com a evaporação do solvente. A evaporação é tida como mecanismo primário de diminuição da espessura do filme.

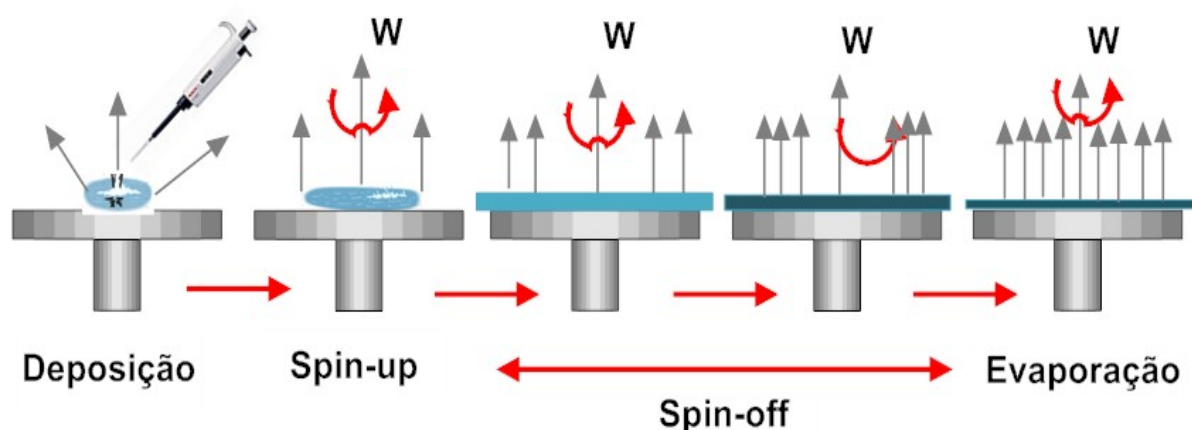


Figura 8 - Esquema da técnica de posição spin-coating por etapas. Adaptado de (BRINKER, 1990)

1.2.9 Dispositivo eletrocrômico

É evidente que durante as duas últimas décadas, observa-se um renovado interesse na área de dispositivos eletrocrômicos, focalizada no campo das aplicações tecnológicas e o crescimento desta, a grande escala (GRANQVIST, 2012). Com efeito, é evidente o considerável avance em matéria de processamento (AGNIHOTRY, 1999) baseada na extensa literatura das bases de dados de patentes (DR; RJ, 2001). Essas tendências positivas e indicadores permitiram a condução de este crescente interesse não só como ciência fundamental, mas sim não tem sido conduzida como a força motora para o desenvolvimento da tecnologia para dispositivos eletrocrômicos desde a descoberta do fenômeno. (GRANQVIST, 2012; GRANQVIST, 2008).

Dentro da classificação de aplicações eletrocrômica, as que têm um papel importante por serem a mais visadas, por exemplo, na área da arquitetura, são janelas inteligentes, em suas diferentes variedades de apresentações, como controlar a luminosidade e troca de calor com o ambiente externo, como clarabóias decorativas, vidros privativos ou de divisórias. No entanto, os dispositivos eletrocrômicos também encontram aplicações nas diferentes indústrias, como a automotiva, nos espelhos retrovisores, e em outros setores, como na construção de mostradores ópticos do tipo displays e óculos eletrocrômicos. (AVELLANEDA;

BULHÕES; PAWLICKA, 2005; DE PAOLI; GAZOTTI, 2002; GRANQVIST, 2002; HUTCHINGS, 2010).

1.2.9.1 *Estrutura de um dispositivo eletrocrômico.*

A típica configuração de uma bateria como a estrutura de um dispositivo eletrocrômico (DE) é a que está definida como um sistema de cinco camadas funcionais, localizadas entre dois vidros ou em substrato de plástico. Cada placa é coberta com um fino revestimento condutor transparente (*Transparent Conductive Electrode - TCE*) (MICHEL A. AEGERTER 2004), frequentemente dopado com uma variedade de óxido de estanho, tais como óxido de estanho dopado com flúor (FTO: $\text{SnO}_2\text{:F}$), óxido de índio dopado com estanho (ITO: $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$), entre outros ZnO:Al (AZO), ZnO:Ga (GZO), ZnO:In (IZO) e “*polyethylene terephthalate*” PET, além dos óxidos ternários, que podem ser utilizados também como revestimento condutor (HOEL et al., 2010). As melhores propriedades para esse revestimento foram obtidas em filmes feitos pela técnica de laser pulsado deposição. (GRANQVIST, 2007). A alternativa recentemente descoberto é $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ (TNO), a qual necessita altas temperaturas para o tratamento térmico. (CHEN et al., 2011; FURUBAYASHI et al., 2005; PARK et al., 2010). A alternativa que atualmente tem um importante interesse é o grafeno em camadas finas de carbono sp^2 hibridizado, organizados em “honeycomb lattice” (GEIM; NOVOSELOV, 2007; RAO et al., 2009). Uma das TCE está revestida como uma camada eletrocrômica denominada *elétrodo de trabalho* (*Electrochromic Coated EC- Layer*); a outra com uma de *contra-elétrodo* (*CE-Layer*). Ambos os sistemas de camadas são separadas por um eletrólito condutor iônico com muito baixa condutividade eletrônica, com a finalidade de ter um alto coeficiente de difusão e rápida cinética; assim, os íons devem ser pequenos. Consequentemente, prótons (H^+) ou lítio (Li^+) são recomendados. Os contatos elétricos estão ligados ao revestimento dos eletrodos condutores transparentes (GESHEVA; IVANOVA; BODUROV, 2011; MICHEL A. AEGERTER 2004; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003).

1.2.9.2 *Modo de operação de um dispositivo eletrocrômico.*

O modo de operação é explicado com a configuração de uma janela eletrocrômica que tem a seguinte configuração laminar [vidro-eléctrodo transparente condutor-óxido de molibdênio MoO_3] [electrólito] [$\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ eléctrodo transparente condutor-vidro]. Inicialmente o sistema é transparente. Após da aplicação de uma tensão com polaridade negativa no lado do MoO_3 , o MoO_3 é reduzido e, simultaneamente, os M^+ íons (M^+ : H^+ , Li^+) são armazenados na camada difusa de íons através do electrólito dentro a camada de MoO_3 para formar um composto de intercalação de cor azul denso MoO_3 . Consequentemente, a coloração reversível e reações de branqueamento acontecem por $\text{MoO}_3 + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{M}_x \text{MoO}_3$ (GESHEVA; IVANOVA; BODUROV, 2011; GRANQVIST, 2002; MICHEL A. AEGERTER 2004).

Para o caso da cor de WO_3 no estado de redução é chamado material eletrocrômico catódico, após a reversão da polaridade, $\text{M}_x \text{MoO}_3$ é oxidada e simultaneamente os M^+ íons difundem de volta para o contra-eléctrodo. O contra-eléctrodo, que foi oxidado durante o passo de oxidação, terá reduzida seu dispositivo eletrocrômico e descoloramento. A camada de contra-eléctrodo pode ser tanto uma camada de armazenamento de íons (IS-layer), a qual não muda de cor durante o processo de intercalação e deintercalação do M^+ íons (como óxido de cério e óxido de titânio), ou uma complementar camada eletrocrômica anódica, que muda de cor no estado de oxidação. Dessa forma, a coloração pode ser intensificada na operação do dispositivo eletrocrômico (GESHEVA; IVANOVA; BODUROV, 2011; MICHEL A. AEGERTER 2004).

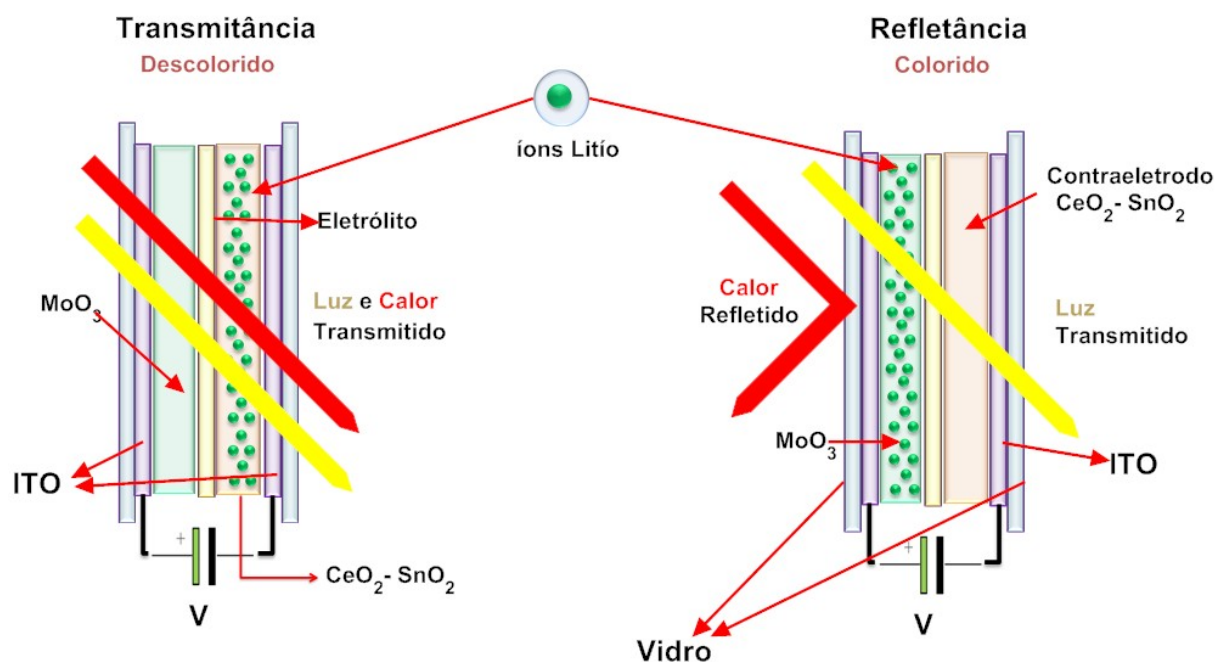


Figura 9 - Estrutura e Funcionalidade do Dispositivo Eletocrômico. Adaptado de (GRANQVIST, 2002)

O electrólito pode ser líquido, um polímero, gel ou um filme fino de electrólito. Os eletrólitos conformados por polímeros e gel são condutores iônicos por intermédio das estruturas laminares disposta na forma sanduiche, por meio do filme fino de electrólito. São usados como condutores para todos os filmes finos dos dispositivos eletocrômicos. Para esse caso, o dispositivo eletocrômico com só um substrato de vidro ou plástico é possível de ser fabricado. (O'BRIEN et al., 1999) Dispositivos eletocrômicos com eletrólitos líquidos não são úteis para a produção de grandes áreas devida á deformação do vidro e o risco de vazamento. (MICHEL A. AEGERTER 2004).

1.2.9.3 Funcionalidade de um dispositivo eletocrômico

Existem outras configurações das estruturas para um dispositivo eletocrômico, tais como estruturas em fase de solução ou estruturas híbridas, que têm outro modo de operação (MICHEL A. AEGERTER 2004). Contudo, essas configurações para as diferentes aplicações essas podem ser divididas em três categorias principais: janelas, espelhos e displays (GRANQVIST, 2002; HUTCHINGS, 2010).

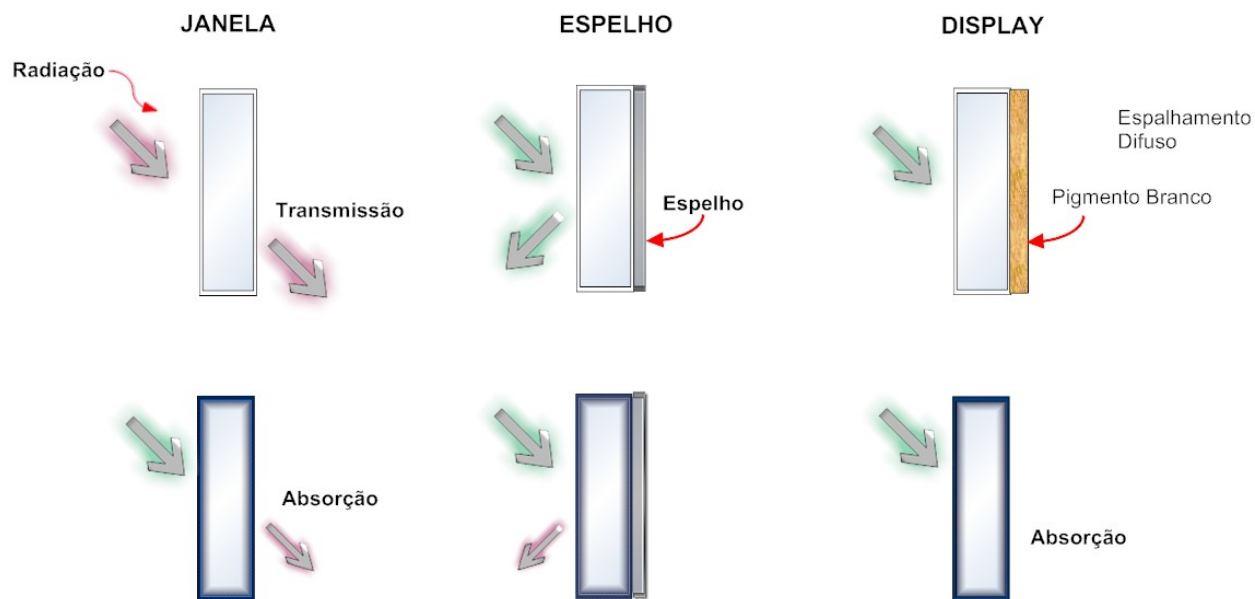


Figura 10 - Princípio de Funcionamento desses Três Tipos de Dispositivos Eletocrômicos. Adaptado de (GRANQVIST, 2002)

Sob uma perspectiva funcional, as janelas eletocrômicas têm como função principal modular ou diminuir a intensidade de transmissão luminosa visível ou infravermelha em ambientes fechados, diminuindo, dessa forma, o consumo de energia elétrica gasta com lâmpadas e ar condicionado. O espelho eletocrômico funciona de modo a atenuar a intensidade luminosa por ele refletida e que, no caso da aplicação automotiva oferece maior segurança ao motorista para dirigir, evitando ofuscamento de sua visão. No caso do display, o princípio de funcionamento é semelhante ao espelho, sendo que, neste caso, a radiação incidida se reflete de modo difuso e o material eletocrômico tem como função variar a cor nele observada, de modo que este possa ser utilizado, por exemplo, em painéis eletrônicos indicativos.

Para a operação eficiente de um dispositivo eletocrômico, é necessário que alguns parâmetros sejam considerados: i) alta eficiência eletocrômica, a qual relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida, sendo que, quanto maior a relação entre variação ótica e variação de carga, melhor a eficiência eletocrômica do sistema; ii) memória ótica, que diz respeito à persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico; iii) tempo de resposta curto, definido como o tempo que o material leva para alterar sua

coloração em resposta ao estímulo elétrico; e iv) boa estabilidade e durabilidade (ARGUN et al., 2004).

1.3 Justificativa.

A linha base do cenário atribuído às diferentes opções de tecnologia para a solução da emissão de baixo teor de carbono, projetadas para alcançar uma redução 50% de energia em 2050, estão descritas pelas projeções nos períodos 2010-2030=185 *gigatoneladas* (Gt) CO₂ e 2030-2050=649 *gigatoneladas* (Gt) CO₂, sendo a eficiência energética dos edifícios um dos quesitos de considerável relevância, tornando-se esse, um portfólio de tecnologias, cuja contribuição para a redução será de 14% e 12% (B. RICHTER, 2008; NOBUO TANAKA, 2010).

Essa afiançada conexão entre a eficiência energética nos edifícios e a tecnologia eletrocromica é agora peça importante dentro das denominadas tecnologias verde, descrita como “*Green Nanaotechnology*” pelas distintivas nanocaracterísticas que apresentam, as quais contribuem com a sustentabilidade e poupança de energia nos ambientes construídos (GEOFFREY B. SMITH, 2010; GRANQVIST, 2012).

A energia produzida a partir de carvão, petróleo, gás natural e lenha são fatores responsáveis, em grande dimensão, pela emissão de dióxido de carbono na atmosfera, resultando no aquecimento global – e na relação deste com o aumento dos níveis do mar –, os efeitos ecológicos adversos e os problemas de saúde para os seres humanos (SMITH et al., 2013). Assim estão descritos alguns dos vários fatores que concorrem para o interesse pelas janelas eletrocromicas como contribuição para a tecnologia verde (B. METZ, 2007; PATZ et al., 2005).

A demanda de energia no mundo está aumentando como resultado do crescimento da população, projetada com um pico de 10 bilhões pessoas em 2100 (B. METZ, 2007; BUREAU, 2009; GRANQVIST, 2012; NOBUO TANAKA, 2010), dando, origem a um incremento e um desenvolvimento rápido das cidades e megacidades, contribuindo para o acréscimo do efeito “*urban heat island*” (D.N. ASIMAKOPOULOS, 2001; GRANQVIST, 2012; KOLOKOTRONI; ZHANG; WATKINS, 2007; NOBUO TANAKA, 2010; ROSENFELD et al., 1998). Em consequência a baixa qualidade do ar dentro das casas, escritórios, escolas,

creches, edifícios públicos, centros de saúde públicos e privados onde as pessoas passam grande parte de sua vida, sendo este um determinante essencial da vida saudável e do bem-estar das pessoas. A emissão das substâncias perigosas (o benzeno, o monóxido de carbono, o formaldeído, o naftaleno, o dióxido de nitrogênio, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) produzidas dentro dos edifícios, os materiais de construção, os equipamentos de interiores e as atividades humanas em ambientes fechados. Como exemplo tem a combustão dos combustíveis para gerar energia elétrica nos sistemas complexos de aquecimento, ventilação e ar condicionado, a qual está levando a uma ampla gama de problemas de saúde os que podem ser inclusive fatais (WHO, 2011).

Desse modo, considera-se que a fracção primaria de energia utilizada no mundo, no que se referente aos edifícios, eleva-se tanto quanto 30-40%, principalmente por aquecimento, esfriamento, ventilação e aparelhos.

Os Estados Unidos da América, com 39% podem ser considerado um exemplo claro dos países industrializados consumidores de energia em potencial. No entanto, a eletricidade utilizada nos edifícios é ainda maior, atingindo a média de 70% alguns outros países (B. RICHTER, 2008; GLICKSMAN, 2008; GRANQVIST, 2008; NOBUO TANAKA, 2010; UNEP, 2007)

Pesquisas pontuais referentes à estimação quantitativa da economia gerada pelas janelas eletrocromicas foram calculadas baseadas no desempenho exibido entre a variação de transmitância de 7% e 75% de economia da energia, onde esta pode ser tão elevada como 340 kWh/m² por ano, considerando que a energia solar irradiada nas janelas equivale a 1000kWh/m² por ano. (AZENS; GRANQVIST, 2003; AZENS; GRANQVIST, 2001; GRANQVIS, 2001; MICHEL A. AEGERTER 2004) Igualmente, *“the Lawrence Berkeley National Laboratory”*, dos EUA, fez uma referência da redução do consumo de eletricidade para refrigeração do ar condicionado, assim como a diminuição dos custos de iluminação por média de 50%, além da redução de baixo pico de demanda de potência de eletricidade em até 16% em edifícios comerciais. (GRANQVIST, 2012; GRANQVIST, 2008)

No referente à comercialização, poucas destas janelas, no mercado podem ser consideradas como protótipos-produtos prontos para aplicações práticas. Muitas delas são baseadas ainda em tungstênio (BAETENS; JELLE; GUSTAVSEN, 2010) e com desenhos e variedade de tecnologias não padrão, mas que deveriam

ser padronizadas (GRANQVIST, 2008; GRANQVIST et al., 2008). Adiciona-se a isso a discussão dos prós e contras dos desenhos de dispositivos em grande escala, com diferentes tecnologias, procedimentos e técnicas (GRANQVIST, 2012). Atualmente, são desenvolvidas por: “*Sage Electrochromics Inc. – USA*” (SBAR et al., 1999), “*Saint-Gobain Recherche*”, na França. (BETEILLE; BOIRE; GIRON, 1999), “*the Optical Coating Laboratory Inc. (OCLI)*” nos EUA. (MATHEW et al., 1997; O'BRIEN et al., 1999), “*Flabeg/EControl Glass GmbH*” em Alemanha (ZINZI, 2006) e “*Gesimat GmbH*” (HECKNER; KRAFT, 2002; KRAFT; ROTTMANN, 2009; KRAFT; ROTTMANN; HECKNER, 2006), na Alemanha, e “*ChromoGenics AB*” na Suécia (AZENS et al., 2003; NIKLASSON; GRANQVIST, 2007). Os custos do mercado para esses dispositivos, em grande escala, é aproximadamente 500 €/m², que são ainda altos, pois o desejável é que estes sejam de 150 US\$/m² (AGRAWAL; CRONIN; ZHANG, 1993) ou entre 100 e 250 US\$/m² (LAMPERT, 2003)

Granqvist (2012) destaca seis desafios baseados em ter janelas eletrocrômicas práticas e funcionais. Dentro dessas, propõe que o revestimento eletrocrômico e filmes contra-elétrodo precisam apresentar nano porosidade bem definidas em grandes áreas extensas, e isso exige tecnologias não convencionais de deposição (GRANQVIST, 2012).

Ante estes desafios, surge como proposta os óxidos de metais de transição com suas propriedades eletrocrômicas, os quais tem atraído atenção. (LIN et al., 2010), por suas amplias propriedades fotossensíveis (PC) e eletrocrômicas (CE). (KIM; KIM; HONG, 2010; YANG et al., 1998). Alguns deles são inorgânicos (NiO, IrO₂, Rh₂O₃ e CoO₂), podendo ser coloridos anodicamente, outros, (WO₃, MoO₃, TiO₂ e Nb₂O₅) catodicamente coloridos, existem aqueles materiais (V₂O₅) que podem ser coloridos catodicamente e anodicamente, os quais são denominados híbridos (CHENG; CHEN; KAI, 2006; LIN et al., 2010; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2009); outros ainda, por razões econômicas (Ni, Ir e W), têm um custo muito elevado para ser selecionado (Co) e (V) e são prejudiciais o meio ambiente. As propriedades eletrocrômicas do TiO₂ e Nb₂O₅ são pouco satisfatórias. (LAMPERT, 1984).

Dentro dessa variedade, o trióxido de Molibdênio (MoO₃) possui um desempenho eletrocrômico importante, porém com uma quantidade limitada de pesquisas relatadas (LIN et al., 2010). Apresentam respostas eletrocrômicas

superiores em comparação com os outros materiais, pois exibem uma intensa e uniforme absorção de luz em seu estado de cor, uma alta qualidade e melhor efeito de memória de circuito aberto, além principalmente, dos tempos de resposta rápidas, eficiência coloração e longa vida. (KIM; KIM; HONG, 2010; LIN et al., 2010; YANG et al., 1998). Entretanto, pesquisas citam a dopagem do lítio Li^+ com outros óxidos como sendo responsável por determinar a influência do lítio na otimização da cinética do processo de extração de cargas e aumento na velocidade de descoloração dos filmes (MAČEK; OREL; OPARA KRAŠOVEC, 1997). Igualmente, a dopagem do zircônio influencia as propriedades estruturais, óticas e eletrocrômicas nos óxidos de metais de transição (AZENS; KULLMAN, 1999).

O foco é melhorar a preparação do sol e filmes do MoO_3 pela obtenção de um revestimento eletrocrômico com desempenho superior aos existentes W e No e que cubra as expectativas de propriedades estruturais, eletroquímicas e óticas afinadas, com o objetivo de contribuir com a padronização dos dispositivos eletrocrômicos e com a relação custo-benefício associados. Portanto, que contribua a redução da emissão de baixo teor de carbono e a eficiência energética em ambientes construídos.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar filmes finos eletrocromicos de MoO_3 pelo processo sol-gel e técnica de spin-coating.

1.4.2 Objetivos específicos

1.4.2.1 *Preparar o sol de MoO_3 pelo processo sol-gel.*

1.4.2.2 *Preparar o filme de MoO_3 pela técnica de spin-coating.*

1.4.2.3 *Caracterizações Estruturais:*

- a. Difração de Raios X.
- b. Espectroscopia de infravermelho (FTR).

1.4.2.4 *Caracterizações Morfológicas:*

- a. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- b. Microscopia de força atômica (AFM).

1.4.2.5 *Caraterização eletroquímica:*

- a. Medidas de voltametria cíclica.
- b. Medidas de cronocoulometria.
- c. Medidas ótica-eletroquímica.
- d. Medidas de impedância eletroquímica.

1.5 Hipótese

A síntese e caracterização dos filmes finos de trióxido de molibdênio pelo processo sol-gel spin coating melhorará as suas propriedades, eletrocromicas, físicas e químicas e avaliar o uso como eléctrodo de trabalho em um dispositivo eletrocromico.

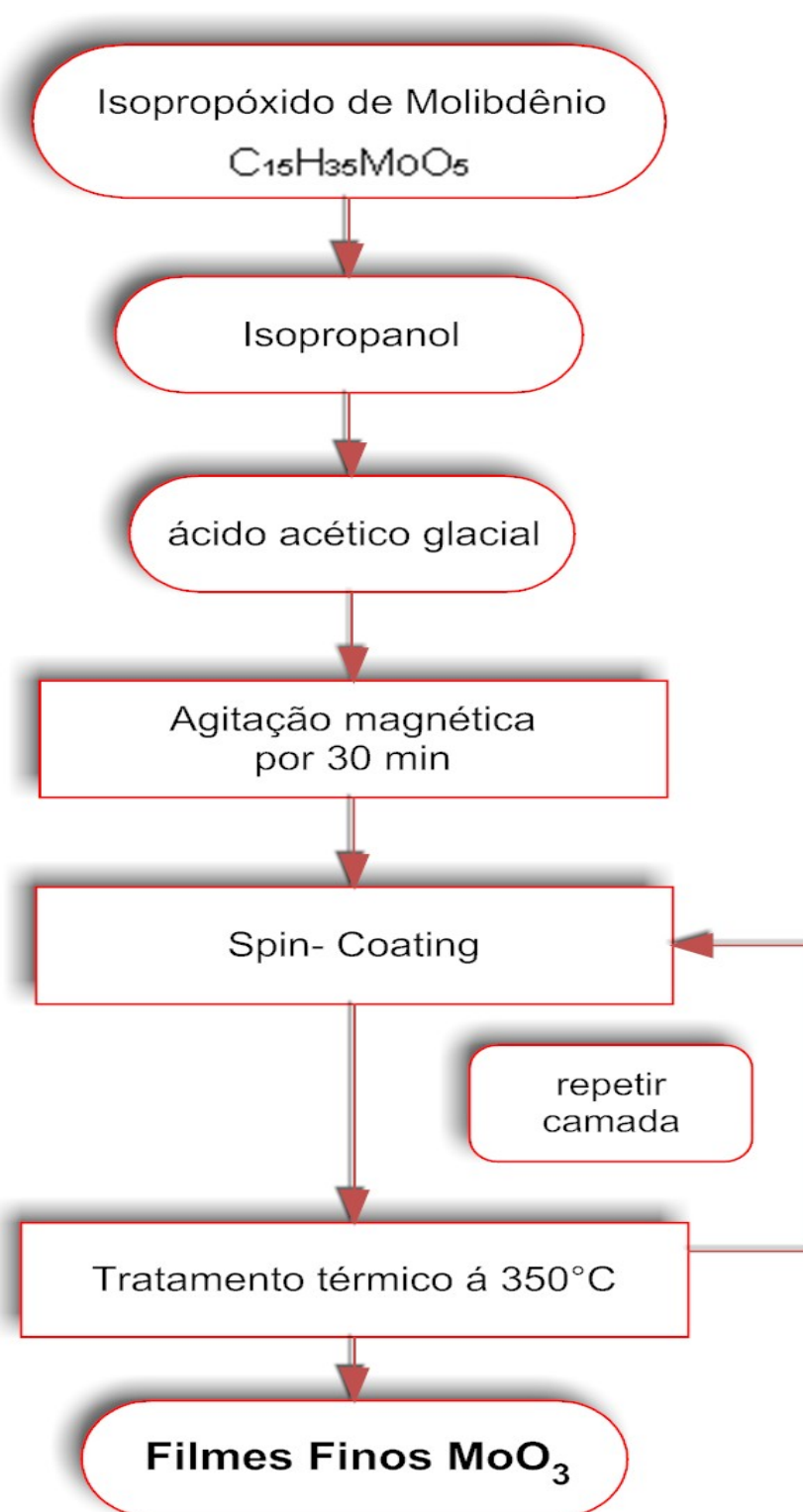
1.6 Material e métodos

1.6.1 Preparação do sol de MoO_3 .

O sol de MoO_3 foi preparado utilizando-se 1.9 mL de isopropóxido de molibdênio ($\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{MoO}_5$) (Alfa Aesar[®]) como precursor, 2.5 mL de isopropanol (Synth[®]) como solvente e 0.6 mL de ácido acético glacial (Synth[®]) como catalisador. Submetido à agitação magnética durante 30 min. Obtendo-se finalmente, o sol de molibdênio.

1.6.2 Preparação do filme de MoO_3 .

O filme foi depositado à temperatura ambiente sobre vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica de ITO (Delta Technology). As camadas de ITO, antes de serem usadas, foram cuidadosamente limpas com detergente, enxaguadas com água bidestilada e etanol e finalmente secas à temperatura de 50°C. Após o processo de secagem, as camadas foram depositadas pela técnica de spin-coating com rotação de 3000 rpm durante 20s. Os filmes obtidos foram hidrolisados no ar durante poucos minutos e posterior tratamento térmico a temperatura de 350°C durante 30min, em atmosfera de ar.

1.6.3 Preparação dos sois e dos filmes finos de MoO_3 .Figura 11 - Fluxograma da preparação dos sois e dos filmes de MoO_3 .

1.6.4 Caracterizações dos filmes finos de MoO_3 e do xerogel de MoO_3 .

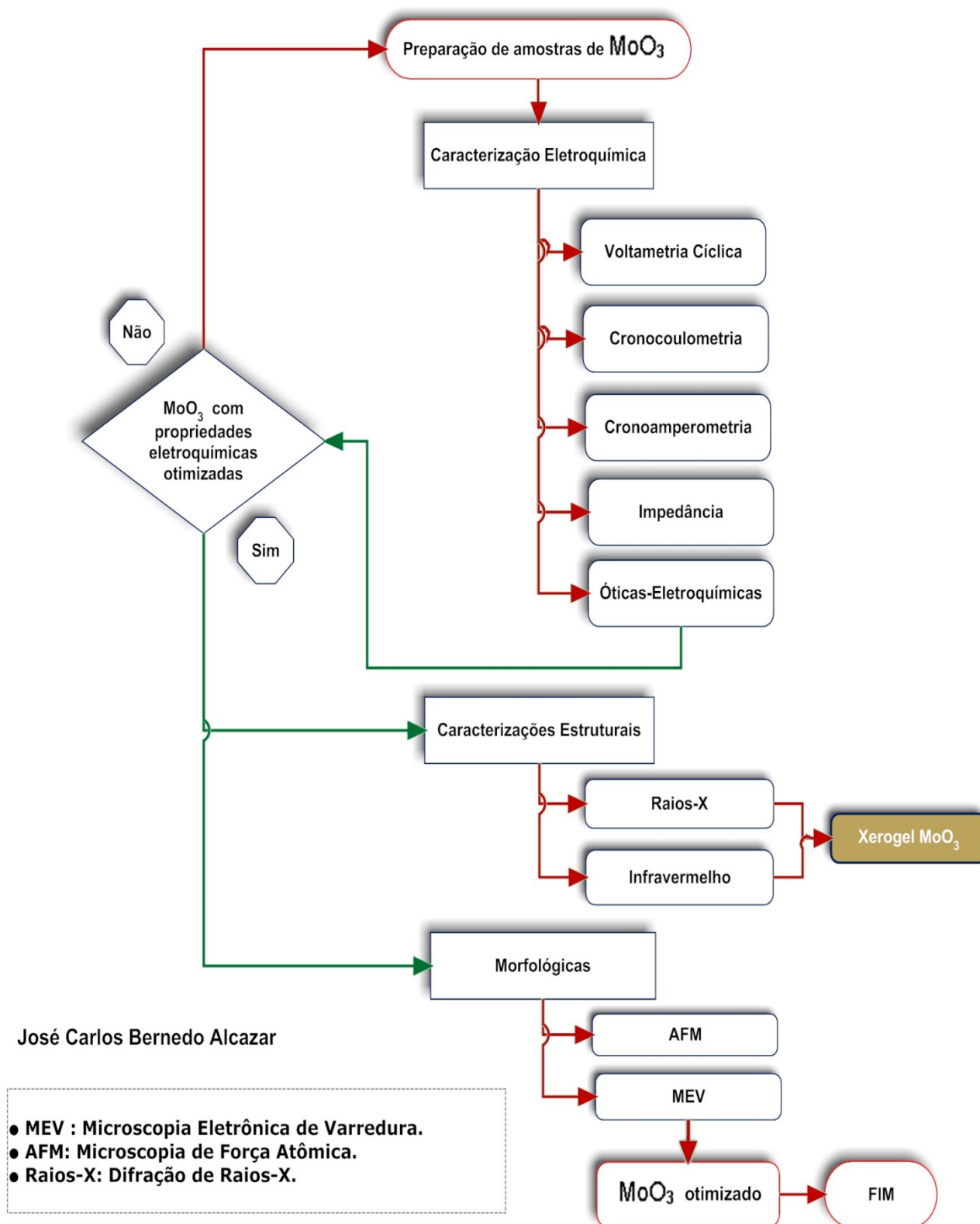


Figure 12 - Fluxograma das caracterizações dos filmes finos e xerogel de MoO_3 .

1.6.5 Caracterização dos materiais eletrocromicos

Os materiais eletrocromicos precisam de caracterizações de tipo eletroquímicas, estruturais, térmicas e morfológicas para sua validação como material eletrocromico. (GHODSI; TEPEHAN; TEPEHAN, 2011) Estas caracterizações serão realizadas no laboratório da faculdade de Engenharia de Matérias e através das parcerias estabelecidas. As caracterizações são as seguintes:

1.6.5.1 Espectroscopia no infravermelho

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das micro-ondas (SILVERSTEIN, 2007).

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula orgânica como um todos alguns grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características dos grupos, que permite a obtenção de informações estruturais úteis, e é neste fato que se baseia a identificação de estruturas (SILVERSTEIN, 2007). As bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 400 cm^{-1} , são as mais utilizadas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas e da geometria dos átomos, e das constantes de força das ligações (SILVERSTEIN, 2007).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: estiramento (ν) e as deformações angulares (δ). A vibração de estiramento é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente, de forma semelhante ao comportamento de um sistema massa-mola. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, ou deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo (SILVERSTEIN, 2007).

As vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho (SILVERSTEIN, 2007).

As medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas para os filmes de MoO_3 utilizando-se o equipamento SHIMADZU, modelo IR-Prestige 21 FTIR espectrômetro.

1.6.5.2 Difração de Raios-X (XDR)

O método de difração de raio-X é muito importante em análises microestruturais. Através deste, é possível obter informações a respeito de organizações/arranjos atômicos e moleculares em sólidos. Pela análise de um difratogramas é possível fazer uma análise qualitativa e quantitativa (mais difícil) das fases cristalinas presentes no material, determinar a orientação dos cristais, parâmetros da cela unitária, bem como detalhes a respeito da perfeição dos cristais. Raio X são radiações eletromagnéticas de alta energia e baixo comprimento de onda.

Os difratogramas foram obtidos com difratômetro SHIMADZU modelo 6000 com radiação ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 40mA, em um intervalo de ângulo (2θ) de 10° e 80° do xerogel de MoO_3 à temperatura ambiente (PRASAD; GOUMA, 2003; SHEN et al., 2011; SONG et al., 2007; YANG et al., 1998).

1.6.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Força Atômica AFM

A morfologia dos diferentes filmes preparados foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura digital. Os filmes foram colocados sobre uma fita adesiva de carbono no porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20nm. A corrente do feixe utilizada foi de 1 pA e a potência do feixe de 15 KV (Shimadzu/SSX-550). Para obtenção das imagens de AFM, foi usado o microscópio com emissão de campo Agilent Instrument (5500ILM, N9435S) para obter a rugosidade do filme.

1.6.5.4 Voltametria cíclica e Cronocoulometria

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste em aplicar um potencial (E) no eletrodo de trabalho (neste trabalho o filme MoO_3 depositado no substrato), onde a resposta da corrente é dada em função do potencial aplicado.

Geralmente é utilizada uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: o de trabalho, contra eletrodo ou auxiliar e o de referência. Como resposta eletroquímica, ocorre no eletrodo de trabalho uma reação de oxi-redução evidenciada através de picos ou aumentos nas correntes catódicas ou anódicas. É importante destacar que a altura do pico em um voltamograma cíclico depende de vários fatores, tais como velocidade de varredura, espessura do filme e coeficiente de difusão das espécies iônicas presentes no filme.

A técnica eletroquímica de cronocoulometria consiste em aplicar no eletrodo de trabalho potencial em saltos (onda quadrada), onde a resposta da corrente é dada em função do tempo.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronocoulometria foram realizadas utilizando como fonte elétrica a interface eletroquímica Autolab PGSTAT-302N e software de interface de (GPES/FRA) no IQSC-USP. Utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos. Como contra eletrodo utilizou-se uma lâmina de platina de 1cm^2 de superfície, e como eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata. Como solução eletroquímica foi utilizada uma solução 0.5 M LiClO_4 em carbonato de propileno (PC).

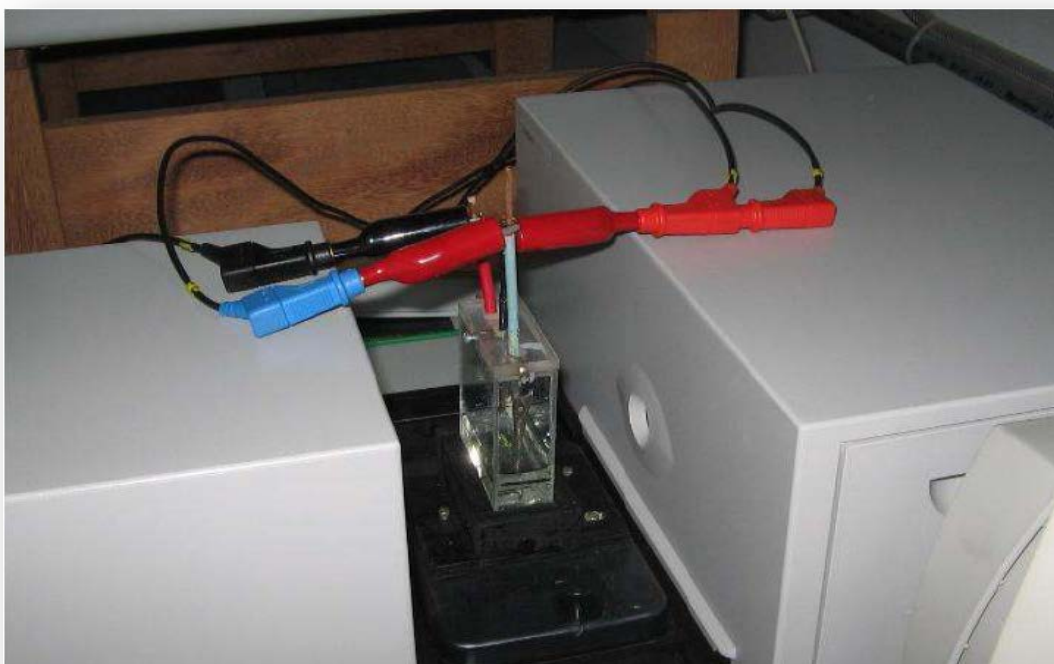


Figure 13 - Montagem experimental mostrando que a célula eletroquímica foi posicionada no feixe óptico do espectrofotômetro

1.6.5.5 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-vis)

A técnica de espectroscopia de UV/VIS opera em duas faixas de luz, no ultravioleta de 190 à 400 nm. A técnica eletroquímica de cronocoulometria consiste em aplicar no eletrodo de trabalho potenciais em saltos (onda quadrada), onde a resposta da corrente é dada em função do tempo. 400 a 800nm e no infravermelho próximo de 800 a 2000nm. Foram realizadas empregando-se o espectrômetro da marca Agilent Instruments no IQSC-USP (REDDY et al., 2009; SHEN et al., 2011; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003).

1.6.5.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O princípio da técnica consiste em aplicar, na célula eletroquímica, um potencial alternado de pequena magnitude e de frequência ω (na prática, para uma faixa de frequência). Os diagramas de impedância serão obtidos através do equipamento Autolab, em um intervalo de frequência de 0,1Hz a 10^6 Hz, com

perturbação de 5mV. As medidas serão realizadas numa célula eletroquímica no IQSC-USP (LIN et al., 2010). Determinando também:

1.6.6 Resultados

1.6.6.1 Propriedades estruturais

A **Figura 14** apresenta o difratograma de raio-X do xerogel do MoO_3 com tratamento térmico por 30 minutos à 350°C . Seus picos foram característicos de MoO_3 α -ortorrômbicas, baseado no banco de dados JCPDS número 05-0508, sem detecção de impurezas. O pico (0 2 0) em $12,8$ (2θ) foi claramente identificado, o qual indica a presença da fase α -ortorrômbicas em vez de monoclinico. O tamanho do cristalito foi calculado pela equação 2 Debye Scherrer, usando o pico (0 2 0):

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \Theta'} \quad \text{Equação 2}$$

Onde L é o tamanho do cristalito do pó de xerogel de MoO_3 , K é uma constante (0,94), λ é o comprimento de onda do raios-X ($\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), β é a verdadeira largura do pico meio, e Θ é a metade do ângulo de difração do centróide do pico em graus. O resultado é 45 nm.

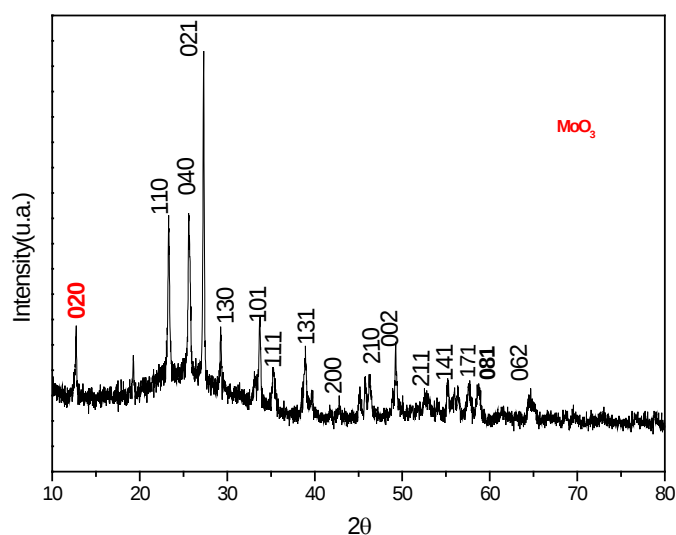


Figura 14 - Padrões de Raio-X do xerogel de MoO_3 .

Na avaliação dos parâmetros de rede foi utilizada a seguinte relação equação 3:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}} \quad \text{Equação 3}$$

Nesta relação (h k l) são os índices de Miller de a reflexão planar que aparecem nos espectros da difração e d_{hkl} distâncias inter-reticulares. A distância interplanar deste difratograma para o pico característico estava no 6,93 nm. O calculo dos parâmetros de rede (Å) usando a equação de espaçamento para a fase α -ortorrômbica. Os resultados foram a = 3,96, b= 13,86, e c= 3,70 em concordância com aqueles da base de dados JCPDS.

A (figura 15) apresenta os espectros no infravermelho do xerogel de MoO_3 . Localizadas nas entre as bandas de 500e 4000 cm^{-1} . O espectro de infravermelho apresentam picos característicos nos 624, 886 e 990 cm^{-1} . A banda localizada em 990 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento do Mo=O , que é um indicador da camada da fase ortorrômbica MoO_3 . A banda localizada em 886 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento dos átomos de oxigeno em unidades de Mo-O-Mo . Duas vibrações fracas também foram detectadas entre 1170 e 1613 cm^{-1} é atribuído com as vibrações do Mo-OH e o modo de flexão da água adsorvida, respectivamente.

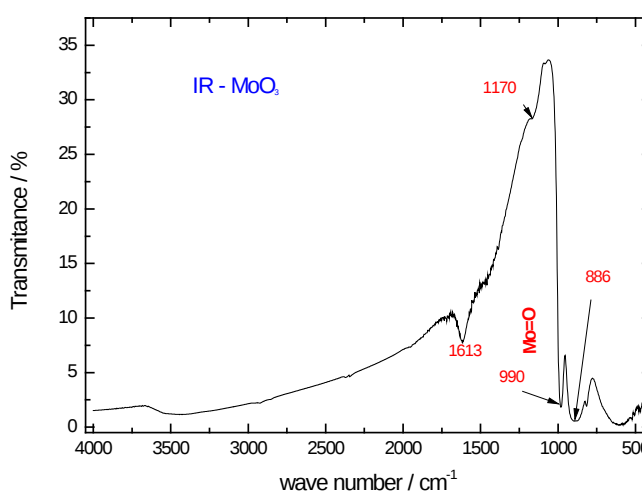


Figura 15 - Espectro no infravermelho do xerogel de MoO_3 .

1.6.6.2 Propriedades morfológicas

A **(Figura 16)** apresenta a morfologia do filme do MoO_3 , com 9 camadas depositadas sobre substrato de vidro recoberto com camada condutora eletrônica (ITO), tratados a temperatura de 350°C . As **figuras 16 (a) e (b)** apresentam uma superfície lisa e homogênea sem características de fragmentação, no entanto, se observa pequenos grãos esféricos dispersos. Por outro lado, a natureza α -ortorrômbica do filme de MoO_3 é claramente identificada pela rugosidade densa apresentada na morfologia **Figura 16 (c)**. Os agrupamentos de rombóides de 100 nm a algumas centenas de nm, assim também uma pequena fracção de formações geométricas, foram produzidos pelo processo de tratamento térmico para as 9 camadas **Figura 16 (d)**.

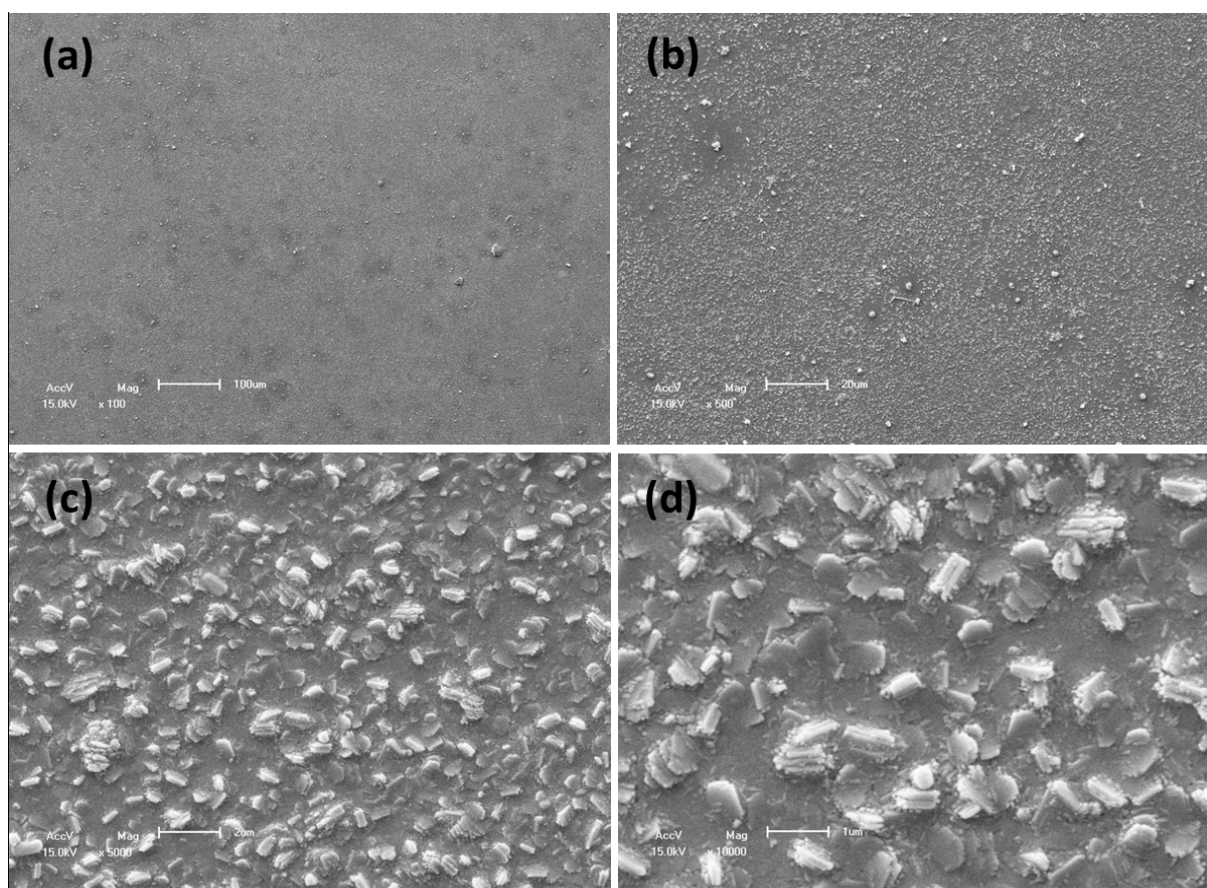


Figure 16 - Micrografia obtida por MEV do filme de MoO_3 com 9 camadas, submetido ao tratamento térmico de 350°C , com diferentes ampliações (a) $100\mu\text{m}$ (b) $20\mu\text{m}$ (c) $2\mu\text{m}$ (d) $1\mu\text{m}$.

A informação morfológica da superfície dos filmes, tais como a forma dos grãos e rugosidade da superfície foi analisada pela técnica de AFM. A (figura 17) apresenta as imagens 3D de AFM dos filmes MoO_3 com diferentes magnificações. As imagens dos filmes depositados (figuras 17 (a) e 17 (b)) revelam que o filme é composto principalmente de formações lisas, elíptica, direccionalmente orientados. Esta característica indica boa interação entre o substrato e o MoO_3 .

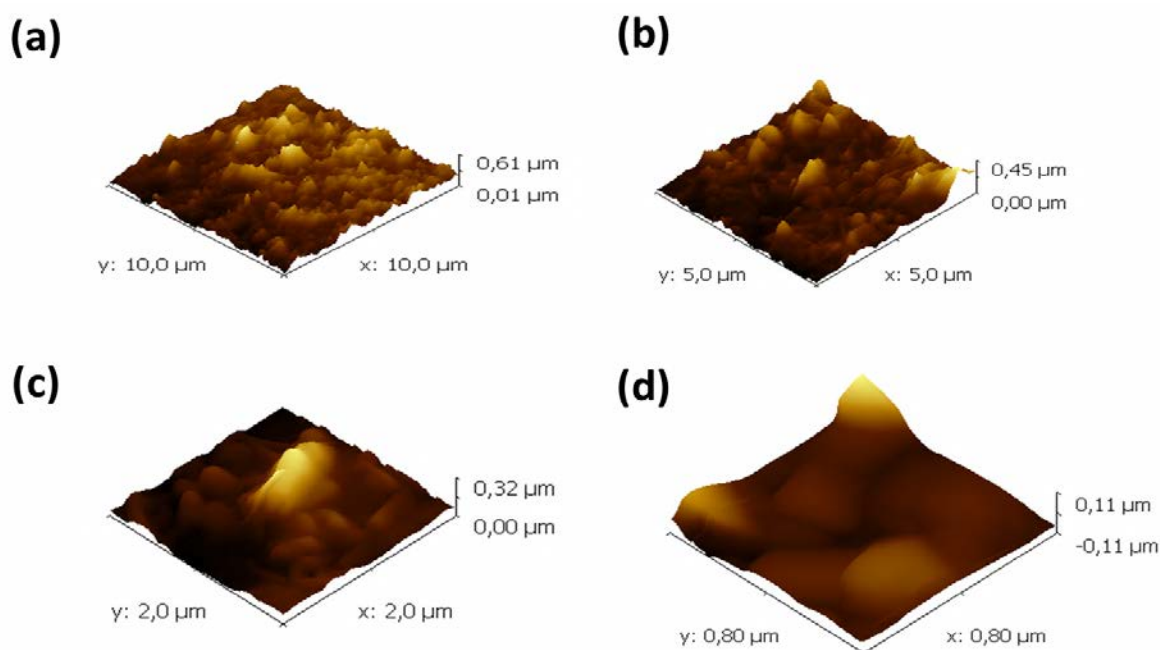


Figure 17 - Imagens de AFM 3D com amplificações de (a) 10 x 10 μm , 5 x 5 μm (b), (c) 2x2 μm , (d) 0.80 x 0.80 μm .

As figuras 16(c) e 5(d) de maiores magnificações mostram sua natureza amorfa. As resoluções 3D (10 x 10 μm) para uma área de (1x 1 cm^2) mostram que são mantidas as reprodutíveis padrões das matrizes. A rugosidade do MoO_3 obtida por AFM é de 54nm.

1.6.6.3 Propriedades Eletrocrômicas

1.6.6.3.1 Densidades de carga em função de números de camadas

A **Figura 18** apresenta as densidades de carga catódica/anódica dos filmes finos de MoO_3 preparados pelo processo sol-gel. As medidas de Cronocoulometria foram realizadas para potenciais catódicos de -1,5V e potenciais anódicos de +1,5 durante 15 segundos. Observou-se que, à medida que se aumenta o número de camadas, aumenta a densidade de carga, até atingir um valor máximo de 9C, sendo que para 10 camadas a densidade de carga apresenta uma diminuição. Também se observa que, o filme com 9 camadas, apresenta uma melhor reversibilidade entre a densidade de carga catódica/anódica, sendo a razão Q_c/Q_a próximo de 1.

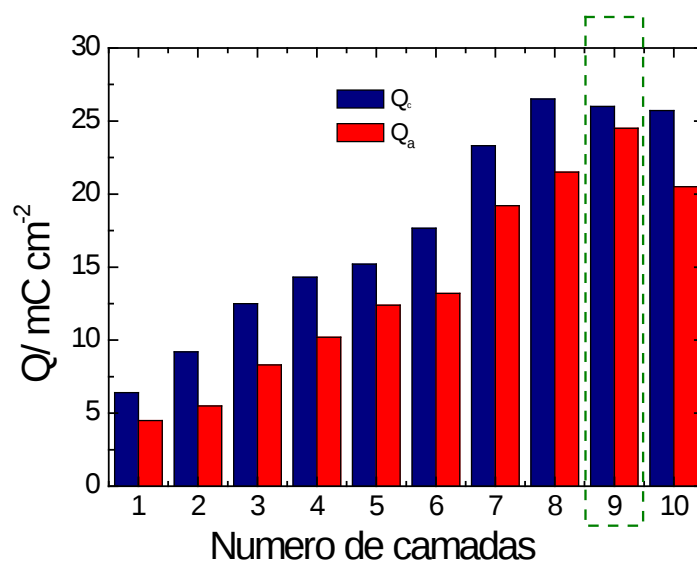


Figura 18 - Densidades de carga catódica/anódica dos filmes de MoO_3 em função do números de camadas

1.6.6.3.2 Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica para os filmes de MoO_3 em função de número de camadas estão apresentadas na **Figura 18**. As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 50 mV/s, para os potenciais de $-1,5\text{V}$ e $+1,5\text{V}$. O eletrocromismo do MoO_3 apresenta propriedades semelhantes aquelas encontradas no WO_3 (ZHENG et al., 2011). Ocorre uma mudança de cor de transparente ($T = 80\%$) para um azul ($T = 37\%$) quando os íons de lítio são inseridos nos sítios ativos do material. Este comportamento foi observado no experimento de voltametria cíclica e de transmissão óptico-eletróquímica.

As voltametrias apresentam picos anódicos bem definidos correspondendo à extração dos íons lítio. Podemos observar que, à medida que aumenta a espessura (número de camadas), o pico anódico vai se deslocando para potenciais mais positivos, sendo que para o filme de 9C, observamos um pico anódico à $-0,25\text{V}$.

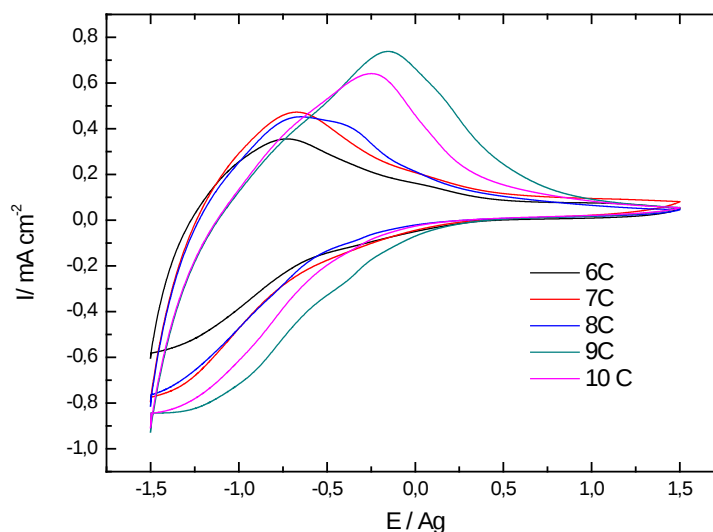


Figura 19 - Voltametria cíclica dos filmes de MoO_3 em função do número de camada, velocidade de varredura de 50 mV/s

1.6.6.3.3 Cronocoulometria

A Cronocoulometria é a técnica de medida eletroquímica usada em análise eletroquímica ou para a determinação da cinética e mecanismo de reações no eléctrodo do trabalho. Uma forte modificação de potencial é imposta ao eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica e a corrente que flui é medida como função do tempo. As medidas de densidades de carga (Figura 20) para filmes de MoO_3 em função do número de camadas, foram realizadas para potencias de -1,5V (catódico) e +1,5V (anódico) durante 15s, obtendo-se densidade de carga inserida de $26\text{mC}/\text{cm}^2$. Observa-se que o processo de descoloramento (extração de íons lítio) é muito mais rápido que o processo de coloração (inserção de lítio L^+). Esse resultado nos indica que este filme apresenta ótimas propriedades para ser utilizada em dispositivos eletrocrômicos e display.

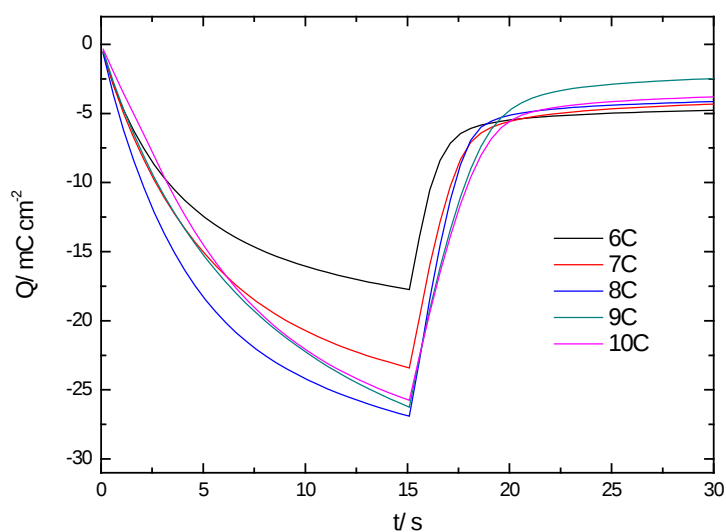


Figura 20 - Cronocoulometria dos filmes de MoO_3 em função do número de camada, para potencial catódico de -1,5V e potencial anódico de +1,5V durante 15s

1.6.6.3.4 Medidas de Transmittância

As mudanças das propriedades óticas-eletroquímicas do filme fino de 9 camadas de MoO_3 foram realizadas in situ de 350nm até 800nm (Figura 14). Os resultados mostram que os filmes apresentam diferentes espectros de modulação, apresentaram uma transmissão de 32% (estado colorido) e 80 % (estado descolorido) para um comprimento de onda de $\lambda = 550 \text{ nm}$.

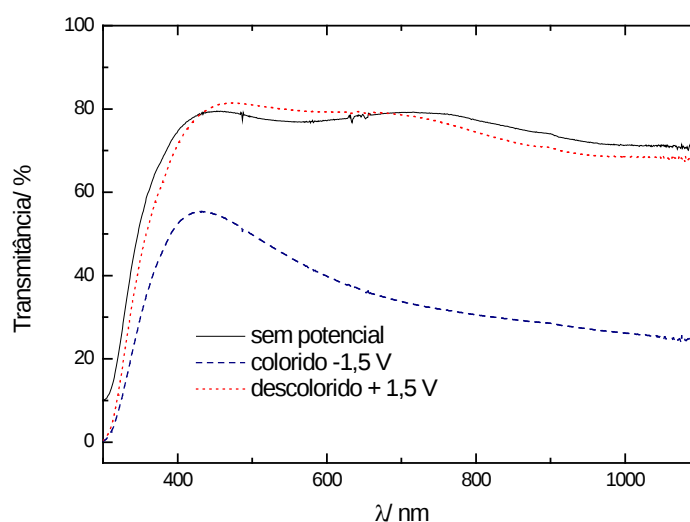


Figura 21 - Transmittância do filme de MoO_3 de 9 camadas, para potencial catódico de -1,5V e potencial anódico de +1,5V durante 15 s.

Um dos parâmetros da avaliação de um material eletrocromico é a chamada eficiência de coloração ou eficiência eletrocromica (EC). A EC é definida pela razão entre a variação da densidade ótica e a variação da densidade de carga através da equação: $EC = \Delta OD / \Delta Q$, onde ΔQ é a densidade de carga inserida correspondente a variação da densidade ótica, ou variação da absorbância ΔDO definida por:

$$\Delta DO = -\log\left(\frac{T_c}{T_d}\right), \text{ onde}$$

T_d = transmittância no estado descolorido

T_c = transmittância no estado colorido

Os valores para EC e ΔDO foram 12,7 e 0,33, respectivamente.

1.6.6.4 Impedância dos filmes de MoO_3 .

Com a finalidade de obter informações da dinâmica dos íons hospedeiros e relacionar estas informações com as características eletroquímicas do hospedeiro, espectroscopia de impedância eletroquímica foi usada. A **figura 21**, apresenta a resposta de impedância do filme fino de MoO_3 a diferentes dc potenciais -0,7V; -0,9V; -1,1V; regiões onde o filme apresenta uma baixa densidade de carga e -1,3V e -1,5V regiões onde o filme apresenta elevada densidade de carga. A **figura 21** mostra parte de um semicírculo em altas frequências do que alguns kHz. Em baixas frequências de uma linha reta é observado que seu comportamento difusional.

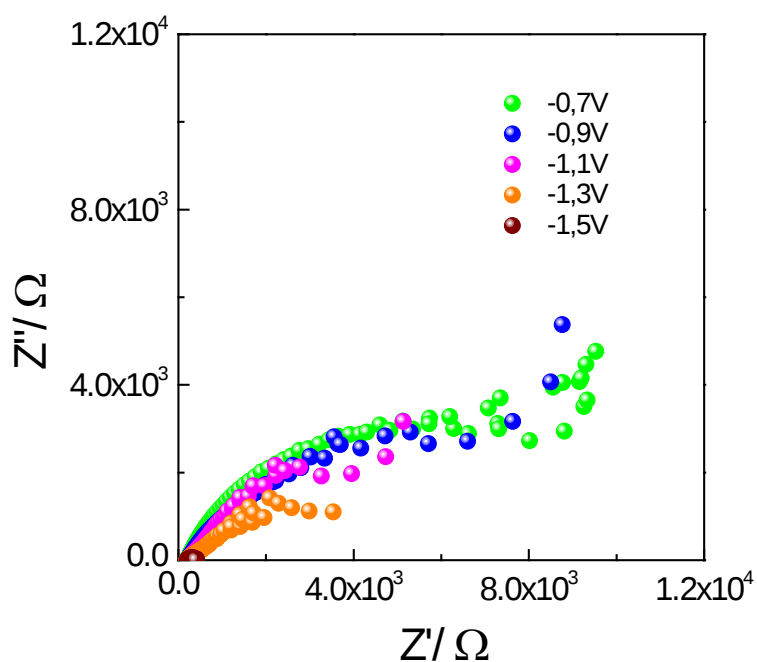


Figura 22 - Diagrama de Nyquist do filme de MoO_3 de 9 camadas, para diferentes potenciais (-0,7 V), (-0,9V), (-1,1V), (-1,3V) e (-1,5V)

1.6.7 Análises de SWOT

1.6.7.1 Fortaleças

- a. Desenvolver uma nova camada eletrocromica baseada em MoO_3 , ZrO_2 , L^+ , com o potencial de ser utilizada em dispositivos eletrocromicos de alta qualidade e a grande escala.
- b. Desenvolver pesquisa baseada em eficiência de energia com conotação na sustentabilidade.
- c. Gerar sentido de urgência e consciência ecológica de cambio em relação com o aquecimento global.

1.6.7.2 Oportunidades

- a. Gerar nova rede de parcerias universitária com a possibilidade de formar novas equipes de pesquisas para trabalhos futuras na região de Rio Grande do Sul.
- b. Difundir o estudo do eletrocromismo como tecnologia alternativa que contribua aos aspectos de custo e eficiência energética.
- c. Gerar sinergias das diferentes linhas e áreas de pesquisa entre universidades do Rio grande do Sul.
- d. Gerar oportunidades de desenvolver novas linhas de pesquisas em parcerias universitárias.
- e. Publicar artigos em revistas científica de alto impacto, contribuindo com o programa de pós graduação de Engenharia de Materiais e a universidade Federal de Pelotas, aportando no desenvolvimento do Rio Grande do Sul.
- f. Após a publicação dos artigos, se geraram redes indiretas com universidades e pesquisadores internacionais, para o fornecimento de novas parcerias para o estudo do eletrocromismo.

1.6.7.3 Riscos

- a. Tempo demorado de entrega de reagentes e equipamento.
- b. Processo administrativo demorado que geram atrasos na pesquisa.

1.6.7.4 Limitações

- a. Não ter disponibilidade de equipamento e infraestrutura para fazer as caracterizações nos laboratório da universidade UFPEL.
- b. Elevado nível de despesas em viagens, hotel e diárias.

1.7 Cronograma

Períodos	Tarefas	% Completo
Ago/11 até dez/11	I SEMESTRE	100%
	Revisão bibliográfica	100%
	Preparação de Sol-Gel e filmes MoO₃	100%
	Preparação do sol de MoO ₃ dopados e não dopados	100%
	Preparação dos filmes de MoO ₃ dopados e não dopados	100%
	Início das caracterizações eletroquímicas primeiras amostras	100%
	Estabelecimento de Parcerias Universidades - Prof. Dr. César O. Avellaneda	100%
	Profa. Dra. Agnieszka Pawlczka USP- IQSC	100%
	Caracterização Óptico-eletroquímica dos filmes finos	100%
	Profa. Dra. Luciana Rodrigues UNIPAMPA Bagé	100%
	Medidas de impedância, medidas eletroquímica.	100%
	Profa. Dr. Eduardo Ceretta UNIPAMPA Bagé	100%
	Medidas de Ramam dos filmes finos	100%
	Profa. Dra. Luciana Rodrigues UNIPAMPA Bagé	100%
	Medidas de AFM dos filmes finos	100%
	Dr. Fernando Fuzzinato - CTI Campinas	100%
	Software de modelamento.	100%
Jan/12 até Ago/12	II SEMESTRE	100%
	Revisão bibliográfica	100%
	Workshop Springer	100%
	Reunião Técnica no Centro de Tecnologia da Informação CTI- Software de Modelamento.	100%
	<i>Apresentação de trabalho em evento RMS 2012</i>	100%
	Caracterização dos filmes de MoO₃ dopados e não dopados - São Paulo	100%
	Caracterização Eletroquímica IQSC- Universidade de São Paulo	100%
	Voltametria	100%
	Cronoampemetria	100%
	Medidas óticas	100%
	Qualificação	100%
	Consolidação de bibliografia e artigos relacionados	100%
	Escrever qualificação	100%
	Reuniões com Orientador	100%
	Preparação de apresentação de qualificação	100%
	<i>Exame de qualificação</i>	100%
	Artigo Nº1 (MoO₃)	100%
	<i>Consolidação dos resultados MoO₃ e início de atividades para escrever primer artigo.</i>	100%
	<i>Escrever artigo e entrega dos primeiros borrados para revisão do orientador</i>	100%
	<i>Someter o primer artigo avaliado na Revista "Solar Energy Materials and Solar Cells fator"</i>	100%
Set/12 até Dez/12	III SEMESTRE	100%
	<i>Revisão bibliográfica</i>	100%
	Medidas e Caracterização Filmes de MoO₃ dopados e não dopados	100%
	Medidas de impedância, Óptico-eletroquímica, Cinética.	100%
	Caracterizações estruturais	100%
	Caracterizações morfológicas	100%
	<i>Envio de trabalho no evento de IME 10</i>	100%
	<i>Apresentação de trabalho em evento-SBPMat 2012</i>	100%
	<i>Submissão de artigos para Revista</i>	100%
Jan/13 até Jun/13	IV SEMESTRE	100%
	<i>Redação final da dissertação.</i>	100%
	<i>Apresentação de trabalho em eventos.</i>	100%

	<i>Redação do Artigo</i>	100%
	<i>Defensa Final.</i>	100%

1.8 Orçamento

FILMES FINOS MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Li}^+$ e $\text{MoO}_3\text{:Li}^+\text{:ZrO}_2$			
Alcance do Mestrado			
Estrutura do Custos	Quantidade	Valor Total R\$	Provedor
Equipamentos e Suprimentos			
Isopropóxido de molibdênio - ($\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{MoO}_5$) 25 ml	25 mL	600	sigma-aldrich
Sal de Lítio - ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) 10 gramas	10 gramas	230	sigma-aldrich
Ácido acético	500 mL	200	sigma-aldrich
Isopropanol	2Litros	320	sigma-aldrich
isopropóxido de zircônia $\text{Zr}(\text{OPr})_4$	100 mL	168	sigma-aldrich
Vidro do ITO (8-12 Ω/sq)(L $\times$ W $\times$ D)	2 pacotes	439	sigma-aldrich
Pipetas	3 pacotes	250	-
Luvas	12 caixas	100	-
Oculos de Segurança	1 unidade	10	-
Glasscutter	1 unidade	50	-
Fita adesiva	5 unidades	50	-
Roupa de proteção	2 unidades	140	-
Viajes y Alojamiento			
São Carlos - São Paulo - Brasil			
Passagens Terrestres	Ida e volta	940	Cometa
Passagens aéreas	Ida e volta	233	Gol
Hotel	7 dias	438	Ypê
Taxis	5 mobilizações	220	-
diarias (almoço - jantar)	7 dias	390	-
Bagé UNIPAMPA (Projetadas)			
Passagens Terrestres	20 ida e volta	1,000	-
diarias (almoço - jantar)	20 dias	800	-
Hotel	10 dias	700	-
Porto Alegre UFRGS (Projetadas)			
Passagens Terrestres	5 viagens	470	-
Hotel	5 dias	700	-
Diarias (almoço - jantar)	5 dias	200	-
Papeleria			
Cartucho para impressora	20 unidades	500	-
Tonner para impressora laser	4 unidades	150	-
Folhas A4	20 unidades	240	-
Congresos (SC SBPMat)			
Passagens Terrestres	ida e volta	350	-
Hotel	3 dias	800	-
Diarias (almoço - jantar)	3 dias	400	-
Otros Gastos	-	500	-
Costos de mobilização	-	500	-
Contingencia 2%	-	2,500	-
Total		14,588	

2 Relatório do trabalho

2.1 Condições gerais

O projeto inicialmente submetido à qualificação junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais consistiu no trabalho intitulado: “PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS SOL-GEL DE MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Li}^+$ e $\text{MoO}_3\text{:Li}^+\text{:ZrO}_2$ ”. Após resultados preliminares o título do estudo foi modificado.

2.2 Rotina Laboratorial

Foram preparados filmes finos eletrocrômicos de MoO_3 pelo processo sol-gel e a técnica de spin-coating. Camadas de filmes incorporadas repetidamente. O filme de 9 camadas apresentou os melhores resultados eletroquímicos. Como parte da proposta inicial do trabalho na segunda fase foi feita a preparação de sois do molibdênio dopado com lítio (Li^+) a 3 mol %. Os resultados de voltametria cíclica e Cronocoulometria **Figura 23 e 24** respectivamente demonstraram um comportamento químico deficiente quando comparados aos filmes de 9 camadas de MoO_3 sem a adição de sal de lítio. Optaram-se pela eliminação desses objetivos iniciais do projeto, tanto no caso de dopagem com lítio quanto com zircônio.

As caracterizações realizadas para MoO_3 sem dopagem foram estruturais do xerogel do MoO_3 Raios-X e Infravermelho, morfológicas AFM e MEV, eletroquímicas do filme de 9 camadas Voltametria Cíclica, Cronocoulometria, Impedância e Óticas-eletroquímicas.

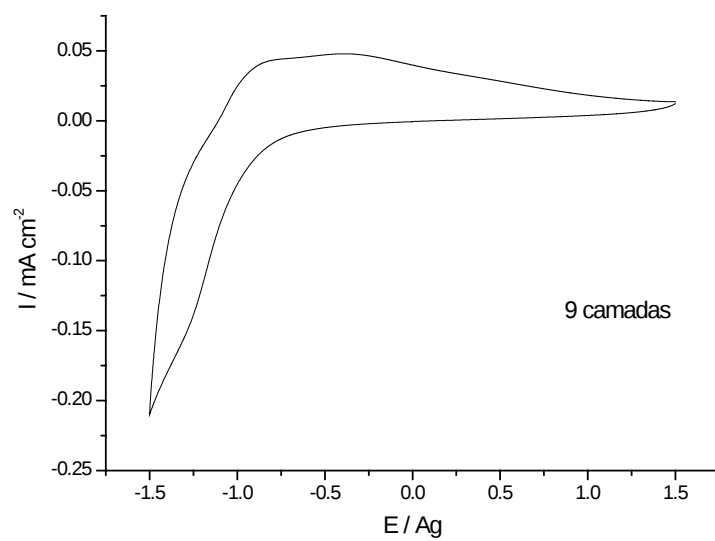


Figure 23 - Voltametria cíclica do filme de MoO_3 de 9 camadas dopado com Li^+ (3 mol %).

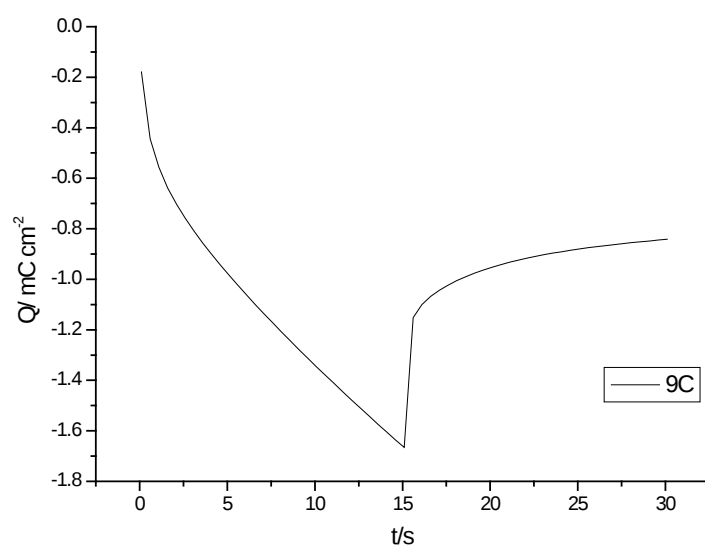


Figure 24 - Cronocoulometria do filme de MoO_3 de 9 camadas dopado com Li^+ (3 mol %).

2.3 Artigo 1

Electrochromic, structural and optical properties of molybdenum trioxide thin films derived by a sol – gel process

R.M.J. Lemos^a, J.C.B. Alcázar^a, J. Andrade^b, N.L.V. Carreño^a, A. Pawlicka^b,
A. Gundel^c, C.O. Avellaneda^{a*}

^aUniversidade Federal de Pelotas–CDTec, Felix da Cunha 806, centro, CEP 96010.00, Pelotas - RS, Brazil.

^bIQSC-Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador Saocarlene 400, CEP 13566-590, São Carlos- SP, Brazil.

^cUniversidade Federal de Pampa, Rua Travessa 45, nº 1650, CEP 96413-170, Bagé, RS, Brazil.

Corresponding Author:

Prof. Dr. César Avellaneda

Universidade Federal de Pelotas, CD Tec, Felix da Cunha 806, centro, CEP 96010-00, Pelotas-RS, Brazil

Phone number: +55 53 3228-3705

E-mail: cesar.avellaneda@ufpel.edu.br

ABSTRACT

The multilayered MoO₃ thin films were prepared by sol-gel spin coating method and annealed at 350°C for 30 min. The xerogels of MoO₃ were characterized by XRD analysis and FTIR spectroscopy confirming the compound formation. Moreover the X-ray diffractograms of the xerogel revealed the formation of α -orthorhombic phase of MoO₃ with index plane of 020 and crystallite size of 45 nm. The Scanning Electronic Microscopy (SEM) images showed the dense surface and the Atomic Force Microscopy (AFM) the roughness morphology of 54 nm. Charge density of about 26 mC cm⁻² was obtained for a MoO₃ thin film with nine layers. Electrochemical Li⁺ intercalation/deintercalation was performed by cyclic voltammetry and the results indicated that the MoO₃ film was electrochemically reversible and the variation of the transmittance was 43 % at $\lambda = 633$ nm. The solid-state diffusion of lithium ion into the MoO₃ thin films was investigated by electrochemical impedance spectroscopy.

Keywords: Electrochromism, molybdenum trioxide, spin coating, sol-gel, thin film.

1. Introduction

The environmental pollution, growing population, energy security and future energy supply will demand revolutionary advances in technology for energy efficiency in order to maintain general of living and economic prosperity (GRANQVIST, 2007; HSU et al., 2008; SOMANI; RADHAKRISHNAN, 2003). New technologies with regards to the efficient solar energy utilization and energy savings in the built environment are needed (GRANQVIST et al., 2011; MONK; CHESTER, 1993; MORTIMER, 2013; SVENSSON; GRANQVIST, 1984). Transition metal oxide in respect to electrochromism has attracted the interest of many scientists for potential applications of energy saving (GRANQVIST, 1995; GRANQVIST; AVENDAÑO; AZENS, 2003; MORTIMER, 2011). Indeed these transition metal oxides can find application as well in optical storage systems, display devices, high-density memory devices, smart windows (BUONO-CORE et al., 2010; HUSSAIN; RAO, 2003; MADHURI et al., 2001; SIVAKUMAR et al., 2007), rearview mirrors (GRANQVIST, 1995; MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 1995), variable-emission thermal radiators, light shutters (HUTCHINS et al., 2001; NIKLASSON; GRANQVIST, 2007), and gas sensors (BUONO-CORE et al., 2010). Among the metal-oxides, the molybdenum oxides are of the most attractive functional materials due to their unique physical and chemical properties. In quest of 1D morphology, molybdenum oxides are prepared by various synthesis techniques to form nanorods (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2010; KUMARI et al., 2007), nanowires (GAO et al., 2012; ZHOU et al., 2003), nanobelts (MOHAN; BIN; CHEN, 2010; QI et al., 2007), nanofibers (SONG et al., 2005), nanoribbons (CHENG et al., 2009; SILVEIRA et al., 2012), nanotubes (KIJIMA, 2010; LI; BANDO, 2002) and others. Newly, molybdenum oxide nanostructures have attracted a lot of scientific attention owing to their multifarious uses in electrochromic devices, catalysis, batteries, solar cells, sensors (DEVAN et al., 2012; HSU et al., 2008; MONK; ALI; PARTRIDGE, 1995; SAJI; LEE, 2012; ZHANG et al., 2000), field-emitter (WEI et al., 2009) semiconductor (RABALAIS;

COLTON; GUZMAN, 1974) and super-capacitors(RAJESWARI et al., 2009). It is known that MoO_3 films show pronounced electrochromism and have many, although not all, properties in common with WO_3 . In some regards, MoO_3 films are superior to WO_3 films. The electrochromic response, uniform absorption of light in colored state, coloration efficiency and open-circuit memory are some of outstanding features of MoO_3 (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2011; ELLEFSON et al., 2012; SIVAKUMAR et al., 2009). MoO_3 thin films have been prepared by different methods, such as electron beam evaporation (LIN et al., 2009; MADHURI; NAIDU; HUSSAIN, 2003; SIVAKUMAR et al., 2007), spray pyrolysis (BOUZIDI et al., 2003), r.f. magnetron sputtering(RAMANA et al., 2007), pulsed laser deposition (PLD) (LEKSHMI; GAYEN; HEGDE, 2005), chemical vapor deposition (CVD) (GESHEVA; SZEKERES; IVANOVA, 2003), photochemical metal–organic deposition (PMOD) (BUONO-CORE et al., 2010), metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) (GUERRERO et al., 2007), and sol-gel (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2011; DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2010; LIN et al., 2010; ZHANG et al., 2000).The sol-gel process has been applied for deposition of electrochromic films (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2011; DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2010; JIN et al., 2009; LAVRENČIČ ŠTANGAR; OPARA; OREL, 1997; ZHANG et al., 2000). Sol-gel spin coating method (ZHANG et al., 2000) has been used for MoO_3 thin films fabrication (BALAKUMAR et al., 2011; HINOKUMA; KISHIMOTO; KUDO, 1994; HSU et al., 2008; LI; KUDO, 1996; LI; KUDO, 1995; LIN et al., 2010; MOHAMMADI; ABDIZADE; GOLOBOSTANFARD, 2012). This method is advantageous due to its low cost, homogeneity control, suitable for large area films and easy handle procedures.

In this paper, the multilayer MoO₃ films were prepared using sol-gel spin coating method. The films have been annealed at 350°C. The effects of number of deposited coatings on the optical, structural, and electrochromic properties of the MoO₃ are reported and discussed.

2. Experimental details

2.1 Molybdenum trioxide precursor solution and film deposition

Sol-gel spin coating method has been used to prepare molybdenum trioxide films. Fig. 1 illustrates the flow diagram for the preparation of the MoO₃ precursor solutions and films. First, precursor solutions were prepared by dissolving 1.9 mL of molybdenum (V) isopropoxide (Alfa Aesar[®]) with a purity of 99% in 2.5 mL of isopropyl alcohol (C₃H₈O) (Synth[®]). 0.6 mL of glacial acetic acid (Synth[®]) was added to the solution as a catalyst. The solution was then submitted to continuous magnetic stirring for 30 min at room temperature. ITO (Delta Technologies) coated glass substrates with a dimensions of 1 × 3 cm² and having the sheet resistance of 15 Ω/□ were cleaned with detergent (Vetec, Ltda), alcohol (Synth[®]) and bidistilled water. The MoO₃ films were then coated on ITO/glass substrates at a spin rate of 3,000 rpm for 20 s, using commercial spinner (Chemat Technology) model KW-4A. After each coating the films were hydrolyzed in air for 2 min and exposed to a heat-treatment at 350°C for 30 min in EDG model 3000 oven, in order to remove residual organics and H₂O (MCEVOY et al., 2003; SIAN; REDDY, 2004).

2.2 Instruments and measurements

2.2.1 Structural characterization

The crystallinity of MoO₃ powder was analyzed using SHIMADZU, model XRD 6000 X-ray diffractometer, with CuK_α radiation ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) and an angle range (2θ) of 10° to 80°.

The FTIR spectroscopic analysis of MoO₃ powder has been carried out using SHIMADZU, model IR-Prestige 21FTIR spectrometer.

2.2.2 Morphological characterization

The surface microstructure of the MoO₃ films was investigated using SHIMADZU model SSX-550 scanning electron microscope (SEM).

Atomic force microscopy (AFM) investigations were performed using an Agilent Instrument 5500 ILM, N9435S model TIP.

2.2.3 Electrochemical and optical characterization.

All characterizations of the electrochromic properties were carried out in a standard three-electrode cell system where the sample served as the working electrode, Ag wire as the reference electrode, and platinum sheet with an area of 1 cm² as the counter electrode. 0.5 M LiClO₄ (Vetec, Ltda.) in propylene carbonate solution was used as the electrolyte. The electrochemical measurements were performed with the Autolab PGSTAT-302NGPES/FRA equipment. The cycling voltammetry was performed with a scan rate of 50 mVs⁻¹ and potential range of -1.5 to 1.5 V, at room temperature. The electrochemical impedance spectroscopy was done with an *ac* perturbation signal of 5 mV peak to peak (p/p), covering the 0.1 - 10⁶ Hz frequency range. The analyzed potentials were chosen from voltammetry behavior in the same solution.

Optical transmittance spectra were obtained *insitu* in the range from 300 to 1100 nm using an UV-Vis-NIR Agilent instruments spectrophotometer. The measurements were

conducted by placing an electrochemical cell with two quartz windows and equipped with three electrodes inside the spectrophotometer. The working electrode was a glass/ITO/MoO₃, the counter electrode was a platinum foil and counter electrode was an Ag wire; the electrolyte was 0.5 M LiClO₄ in propylene carbonate.

3. Results and discussion

3.1 Structural properties

In order to analyse the formation and structure of synthesized MoO₃, xerogel powder was prepared by spontaneous air hydrolysis procedure. After thermal treatment at 350°C for 30 min in air, the material was characterized by XRD and the results are shown in Fig.2. As can be seen in this figure predominant crystalline structure was observed with the characteristic peak at $2\theta = 12.8$. This peak was indexed as 020 and with other peaks indicated the presence of pure α -orthorhombic MoO₃ corroborating JCPDS database under number 05-0508 (KLINBUMRUNG; THONGTEM; THONGTEM, 2012; POWDER DIFFRACT, 2001). Aiming to evaluate the lattice parameters formula 1 was used.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}} \quad (1)$$

Where h , k and l are the Miller indices of the reflection planes appearing on the diffraction spectra and d_{hkl} their interplanar distance.

Considering $d_{hkl} = 6.93$ nm for the characteristic 020 peak the lattice parameters were calculated using the plane spacing equation for α -orthorhombic phase (SURYANARAYANA C. AND NORTON M. G., 1998). The obtained data were $a = 3.96$, $b = 13.86$, and $c = 3.70$ and were in concordance with the values listed in JCPDS database (POWDER DIFFRACT, 2001).

The diffractogram 020 peak was then used to determine the MoO₃ xerogel crystallite size of 45 nm by using the Debye Scherrer formula (CULLITY, 1978),

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

where L is the crystallite size of the MoO₃ xerogel powder, K is a constant with value of 0.94, λ is the wavelength of X-ray ($\text{CuK}_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), β is the true half-peak width, and θ is the half diffraction angle of the centroid of the peak in degree.

Fig.3 shows the FTIR spectrum of the 9-layers-MoO₃ film analyzed over the 500-4000 cm⁻¹ range. This spectrum exhibits characteristic peaks at 624, 886 and 990 cm⁻¹. The peak at 990 cm⁻¹ can be associated with the Mo=O stretching vibration, which is an indicator for the layered orthorhombic MoO₃ phase. The signal at 886 cm⁻¹ is assigned to the stretching vibration of the oxygen atoms in the Mo–O–Mo units. Two weak vibrations are also detected at 1170 and 1613 cm⁻¹ and associated with the vibration mode of the Mo–OH bond and the bending mode of adsorbed water, respectively (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2011; ZAKHAROVA et al., 2007).

3.2 Morphological properties

Fig. 4 shows the SEM micrographs of the surface morphology of the multilayered MoO₃ films. On this figure one can see the homogeneous and smooth surface without any fragmentation features, however, few dispersed and small spherical grains are observed (Fig. 4 a and b). On the other hand the α -orthorhombic nature of MoO₃ films have been clearly identified from the dense roughness morphology as also evidenced on the Fig. 4c. The amplification of the MoO₃ surface image up to 10,000x showed on Fig. 4 d, permit to

visualize better the orthorhomboid clusters that are long of about 100nm. This picture also show a presence of a small fraction of geometric formations, probably produced by thermal treatment process.

Morphological information of the surface of the films such as grain shape and surface roughness was then analyzed by AFM technique. Fig.5 shows AFM 3D images of MoO_3 thin film sintered at 350°C with different resolution. The images of as-deposited film shown on Fig.5a and reveal that the film is composed mainly of smooth, directionally oriented, elliptical-shaped grains with approximately 100 nm length. The images with higher resolution showed on Fig.5c and d confirm the SEM results and the length of the grains of 60 – 80 nm.

The roughness of the MoO_3 film surface, expressed by the rms is an important parameter for optical properties of materials and plays a fundamental role for the charge transfer capacity and the life cycle (AVELLANEDA; BERTON; BULHÕES, 2008). AFM was also used to obtain the roughness of the MoO_3 film surface for the total area of $1 \times 1 \text{ cm}^2$ and different resolutions revealing reproducible pattern arrays. The roughness of MoO_3 thin film obtained by AFM measurements was 54 nm.

3.3 Electrochromic properties

The cyclic voltammetry measurements made for the samples sintered at 350°C at a linear potential sweep between -1.5 and $+1.5 \text{ V}$ with scan rate of 50 mVs^{-1} are depicted in Fig.6. The reduction and oxidation processes correspond to coloration and bleaching of the film, respectively. These processes are also associated to intercalation/deintercalation of Li^+ ions from the electrolyte and electrons from the external circuit simultaneously in the film. In the present case the reduction process is evidenced by an increase in the cathodic current that starts at -0.5 V for 6-layered MoO_3 film and is similar to the WO_3 thin films reduction

(HEUSING; AEGERTER, 2012). Thus, the electrochemical mechanism of MoO₃ film coloration can be represented by the Formula 3(TANG et al., 2003),



Changing the potential sweep direction to positive potentials, the lithium deinsertion occurred and the oxidation process began, followed by a peak at E=-0.7 V for the 6-layered film. Moreover, as can be observed on Fig. 6 an increase of the MoO₃ thickness, i.e., number of coatings changed slightly the cyclic voltammograms and the cathodic current increase started at 0 V for the 9-layered film. Also the anodic peak changed the position to -0.2 V for the 9-layered film. For all the samples the deinsertion process was completed at E=1 V.

Fig. 7 shows the cathodic and anodic charge densities for the multilayered MoO₃ films obtained by chronoamperometry during a potential step at intervals of 15/15 s between -1.5 (insertion process) and +1.5 V (deinsertion process). From the Q versus t curves it can be seen that the rate of charge increase was slightly faster for a thinner films when compared to the thicker films, but the charge storage capability was larger for a thicker films than for thinner ones. The response time for the system was good, since about 90% of the total charge could be stored in a half of the intercalation process and the ratio of the coulombic efficiency of the MoO₃ films, i.e. anodic/cathodic charge ratio was in all cases, except for nine-layered film, less than 1.0, as also observed in the Fig.8. Moreover, the films prepared with eight coatings, evidenced the charge capacity of 26mC cm⁻² after the insertion process during 15 s upon -1.5 V applied.

Aiming to evaluate better the influence of the number of layers of MoO₃ films on the charge capacity the values were extracted from the chronoamperometric measurements showed in Fig. 7 and plotted in Fig. 8. From this data it was found that the inserted charge density of the MoO₃ film increased with the increase of the number of layers from 6 mC cm⁻²,

for one-layered-film to about 26 mC cm⁻² for eight-layered film. The cathodic charge density values of the films with nine and ten layers were practically the same as for eight-layered-film however at this point it should be stated that only nine-layered-film displayed almost the same values of the inserted and extracted charges, i.e., of 25.5 and 25 mC cm⁻² for cathodic and anodic processes, respectively. Thus, the best electrochemical performance and electrochemical process reversibility with the cathodic charge (Q_c) and anodic charge (Q_a) ratio of ~1 was observed for the nine-layered film. All other films including eight- and ten-layered ones evidenced lower charge density values when compared to the film with nine-layered film.

The electrochromic response of MoO₃ films was obtained by means of *in situ* visible spectroelectrochemical measurements. The visible spectra for MoO₃ film with nine layers were performed in the range from 350 to 1100 nm, and are shown in Fig. 9. Thus, the processes of cathodic coloration and anodic bleaching were represented by the transmittance changes of the MoO₃ film at applied potentials of -1.5 V for colored state and +1.5 V for bleached state during 15 s. The obtained results show that the films exhibited slightly different spectral transmission patterns and visible difference of transmittance between colored and bleached states of the film. At wavelength of 663 nm 37% of transmittance was observed for the colored state and 80% for the bleached state giving 43% of the difference. Using the formula 4 it was possible to calculate the ΔOD being 0.33.

$$\Delta OD = -\log\left(\frac{T_c}{T_b}\right) \quad (4)$$

Where, T_c and T_b are transmittances of colored and bleached states at λ = 633 nm, respectively.

As the charge density obtained for nine-layered film was 26 mC cm^{-2} thus the electrochromic efficiency(EC) calculated by the formula 5 was 12.7 C cm^{-2} .

$$EC = \frac{\Delta OD}{Q} \quad (5)$$

3.4 Electrochromic kinetics process of MoO₃ film

In order to obtain information on the dynamics of the guest ions and correlate this information with the general electrochemical features of the host, electrochemical impedance spectroscopy was used. An example is given in Fig.10, where the impedance response of a MoO₃ thin film at different *dc* potentials from -0.7 to -1.5 V, are displayed. The obtained data show part of depressed semicircles at frequencies higher than a few kHz. At low and intermediate frequencies a straight line were observed. As can be seen on this figure for applied potentials of -0.7 to -1.1 V the film presented larger semicircle when compared to the data obtained after applied -1.3 and -1.5 V. To analyze these impedance curves, an equivalent circuits' approach was used resulting in the diagram shown in Fig. 11. An often used equivalent circuit for thin films is the Randles circuit. For an ideal system, this can be represented in a Nyquist plot with one semicircle and two straight-line portions, respectively, at angles 45 and 0 °C to the Z''-axis. The corresponding equivalent circuit is shown in Fig. 11, where R in this circuit is the uncompensated resistance of the electrolyte and the electrode and has the value corresponding to the beginning of the first semicircle. The occurrence of this semicircle can be explained by the additional circuit element R1 and CPE1 and may be ascribed to the electron injection process at the ITO/MoO₃ interface. This explanation rests on the fact that in this system, which is non-ideal, some small capacitance exists at the interface and the contact is not perfect one. Similar interpretation was suggested by Yoshiike et al. [12],

Stromme et al. [13] and Sharma et al. [14]. The impedance corresponding to the second semicircle is the charge transfer impedance, with components R_1 and CPE_2 , which arises with increases of the applied potential, i.e., with increasing of the charge insertion.

The non-ideal behavior of MoO_3 studied was also reflected in straight-line portions at an angle different than 45° and 0° with Z'' -axis. Indeed, this part of the plot in particular, for applied potential higher than -1.3 V, depicted the diffusion controlled phenomena, Z_w , which was characteristic of finite thickness effect of the film. At such high applied potential, the interface was essentially at equilibrium and diffusion gradient limited the rate of the charge capacity of the film. The angle deviation showed a frequency-independent phase shift between the applied *ac* potential and the corresponding resultant current. This deviation can be correlated with the small surface in homogeneity or roughness of the film causing some extra dissipation of energy [13]. This reaffirmed from the surface morphology of the film as probed by AFM with roughness parameter of 54 nm.

5. Conclusions

The sol-gel spin coating process was used to obtain and deposit MoO_3 thin films. The optical, structural and electrochemical properties of the MoO_3 powder and multicoated films have been studied. The X-ray diffraction study revealed that the multilayered MoO_3 films are crystalline with α -orthorhombic structure and crystallite size of 45 nm. The SEM images showed the dense, homogenous surface with presence of uniformly distributed particles and the AFM pictures revealed the roughness morphology of 54 nm. The cyclic voltammetry for different thickness films showed anodic peak displacement to more positive potentials for more thick films. The inserted charge density was 26 mC cm^{-2} and the reversibility of the insertion/extraction process of was almost 1 for the nine-layered film. The transmittance

variation, measured at 633 nm between colored and bleached state was 43%. Moreover, impedance analysis revealed a presence of depressed semicircles, which decreased with increase of applied potential. Finally, the obtained results confirm MoO₃ thin film as good candidates for working electrode in electrochromic device.

Acknowledgments

The authors are pleased to acknowledge Universidade Federal de Pelotas, CNPq, CAPES and FAPESP, for the financial support given to this research.

3. Figure Captions

Fig.1 Flow diagram of synthesis of the electrochromic MoO₃ thin films.

Fig.2 XRD pattern of powder MoO₃ xerogel annealed at 350°C.

Fig.3 FTIR of MoO₃ powder.

Fig.4 Surface morphology of multilayer MoO₃ films on ITO coated glass substrates obtained with 1000x(a), 500x(b), 5,000x(c) and 10,000x (d) magnifications.

Fig. 5 AFM pictures of MoO₃ thin film with 10 × 10 μm (a), 5 × 5 μm (b), 2 × 2 μm (c) and 0.80 × 0.80 μm (d) resolutions and z-scale of 1,000 nm.

Fig.6 Cyclic voltammograms of multilayers MoO₃ thin films measured between +1.5 and -1.5 V in propylene carbonate solution containing 0.5 M LiClO₄ at a scan rate of 50 mVs⁻¹.

Fig.7 Chronocoulometry of multilayer MoO₃ films after applying +1.5/-1.5 V for 15/15 s.

Fig. 8 Charge density values as a function of number of layers of MoO₃ films after applying +1.5 V for 15 s in 0.5 M LiClO₄ in PC.

Fig. 9 UV-Vis-NIR transmittance spectra of nine-layered MoO₃ thin films on ITO substrate.

Fig. 10 Nyquist plots of nine-layer MoO₃ film after applying potentials from -0.7 to -1.5V in 0.5 M LiClO₄ in PC using an *ac* perturbation signal of 5 mV peak to peak and 0.1 Hz - 10 Hz frequency range.

Fig. 11 Equivalent circuit diagram for electrochemical impedance plots of MoO₃ thin films at 1.3 and 1.5 V potentials.

References

- [1] C.S. Hsu, C.C. Chan, H.T. Huang, C.H. Peng, W.C. Hsu, Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 4839-4844.
- [2] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, Electrochromic materials and devices: Present and future, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2003) 117-133.
- [3] C.G. Granqvist, Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 1529-1598.
- [4] C.G. Granqvist, I. Bayrak Pehlivan, S.V. Green, P.C. Lansåker, G.A. Niklasson, Oxide-based electrochromics: Advances in materials and devices, in, 2011, pp. 11-22.
- [5] J.S.E.M. Svensson, C.G. Granqvist, Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows, *Solar Energy Materials*, 11 (1984) 29-34.
- [6] P.M.S. Monk, S.L. Chester, Electro-deposition of films of electrochromic tungsten oxide containing additional metal oxides, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1521-1526.
- [7] R.J. Mortimer, Switching colors with electricity, *American Scientist*, 101 (2013) 38-45.
- [8] C.G. Granqvist, E. Avendaño, A. Azens, Electrochromic coatings and devices: Survey of some recent advances, *Thin Solid Films*, 442 (2003) 201-211.
- [9] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [10] R.J. Mortimer, Electrochromic materials, in, *Annual Review of Materials Research*, 2011, pp. 241-268.
- [11] G.E. Buono-Core, G. Cabello, A.H. Klahn, A. Lucero, M.V. Nuñez, B. Torrejón, C. Castillo, Growth and characterization of molybdenum oxide thin films prepared by photochemical metal-organic deposition (PMOD), *Polyhedron*, 29 (2010) 1551-1554.
- [12] R. Sivakumar, R. Gopalakrishnan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Characterization on electron beam evaporated α -MoO₃ thin films by the influence of substrate temperature, *Current Applied Physics*, 7 (2007) 51-59.
- [13] O.M. Hussain, K.S. Rao, Characterization of activated reactive evaporated MoO₃ thin films for gas sensor applications, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 638-646.
- [14] K.V. Madhuri, B.S. Naidu, O.M. Hussain, M. Eddrief, C. Julien, Physical investigations on electron beam evaporated V₂O₅-MoO₃ thin films, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 86 (2001) 165-171.
- [15] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 1995.
- [16] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these, *J Mater Chem*, 17 (2007) 127-156.
- [17] M.G. Hutchins, N.S. Butt, A.J. Topping, J. Gallego, P. Milne, D. Jeffrey, I. Brotherston, Infrared reflectance modulation in tungsten oxide based electrochromic devices, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1983-1988.
- [18] M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, Optical, structural and electrochromic studies of molybdenum oxide thin films with nanorod structure, *Solid State Sciences*, 12 (2010) 246-251.
- [19] L. Kumari, Y.R. Ma, C.C. Tsai, Y.W. Lin, S.Y. Wu, K.W. Cheng, Y. Liou, X-ray diffraction and Raman scattering studies on large-area array and nanobranched structure of 1D MoO₃ nanorods, *Nanotechnology*, 18 (2007).
- [20] Q. Gao, S. Wang, H. Fang, J. Weng, Y. Zhang, J. Mao, Y. Tang, One-dimensional growth of MoO₃-based organic-inorganic hybrid nanowires with tunable photochromic properties, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 4709-4715.

- [21] J. Zhou, N.S. Xu, S.Z. Deng, J. Chen, J.C. She, Z.L. Wang, Large-Area Nanowire Arrays of Molybdenum and Molybdenum Oxides: Synthesis and Field Emission Properties, *Advanced Materials*, 15 (2003) 1835-1840.
- [22] V.M. Mohan, H. Bin, W. Chen, Enhancement of electrochemical properties of MoO₃ nanobelts electrode using PEG as surfactant for lithium battery, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (2010) 1769-1775.
- [23] Y.Y. Qi, W. Chen, L.Q. Mai, B. Hu, Y. Dai, Growth mechanism of MoO₃ nanobelts under hydrothermal condition, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 23 (2007) 1895-1900.
- [24] R.Q. Song, A.W. Xu, B. Deng, Y.P. Fang, Novel multilamellar mesostructured molybdenum oxide nanofibers and nanobelts: Synthesis and characterization, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 22758-22766.
- [25] J.V. Silveira, L.L. Vieira, J.M. Filho, A.J.C. Sampaio, O.L. Alves, A.G. Souza Filho, Temperature-dependent Raman spectroscopy study in MoO₃ nanoribbons, *Journal of Raman Spectroscopy*, 43 (2012) 1407-1412.
- [26] L. Cheng, M. Shao, X. Wang, H. Hu, Single-crystalline molybdenum trioxide nanoribbons: photocatalytic, photoconductive, and electrochemical properties, *Chemistry - A European Journal*, 15 (2009) 2310-2316.
- [27] T. Kijima, *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials: Recent Technologies and Applications*, 2010 ed., Springer Verlag GmbH, Berlin, 2010.
- [28] Y. Li, Y. Bando, Quasi-aligned MoO₃ nanotubes grown on Ta substrate, *Chemical Physics Letters*, 364 (2002) 484-488.
- [29] Y. Zhang, S. Kuai, Z. Wang, X. Hu, Preparation and electrochromic properties of Li-doped MoO₃ films fabricated by the peroxo sol-gel process, *Applied Surface Science*, 165 (2000) 56-59.
- [30] P.M.S. Monk, T. Ali, R.D. Partridge, The effect of doping electrochromic molybdenum oxide with other metal oxides: Correlation of optical and kinetic properties, *Solid State Ionics*, 80 (1995) 75-85.
- [31] V.S. Saji, C.W. Lee, Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1146-1161.
- [32] R.S. Devan, R.A. Patil, J.H. Lin, Y.R. Ma, One-dimensional metal-oxide nanostructures: Recent developments in synthesis, characterization, and applications, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012) 3326-3370.
- [33] G. Wei, W. Qin, D. Zhang, G. Wang, R. Kim, K. Zheng, L. Wang, Synthesis and field emission of MoO₃ nanoflowers by a microwave hydrothermal route, *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (2009) 417-421.
- [34] J.W. Rabalais, R.J. Colton, A.M. Guzman, Trapped electrons in substoichiometric MoO₃ observed by X-ray electron spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 29 (1974) 131-133.
- [35] J. Rajeswari, P.S. Kishore, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, One-dimensional MoO₂ nanorods for supercapacitor applications, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 572-575.
- [36] R. Sivakumar, K. Shanthakumari, A. Thayumanavan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Molybdenum oxide (MoO₃) thin film based electrochromic cell characterisation in 0.1M LiClO₄.PC electrolyte, *Surface Engineering*, 25 (2009) 548-554.
- [37] C. Ellefson, O. Marin-Flores, S. Ha, M.G. Norton, Synthesis and applications of molybdenum (IV) oxide, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 2057-2071.
- [38] M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, Effect of temperature of annealing on optical, structural and electrochromic properties of sol-gel dip coated molybdenum oxide films, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2074-2079.

- [39] S.Y. Lin, Y.C. Chen, C.M. Wang, P.T. Hsieh, S.C. Shih, Post-annealing effect upon optical properties of electron beam evaporated molybdenum oxide thin films, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 3868-3874.
- [40] K.V. Madhuri, B.S. Naidu, O.M. Hussain, Optical absorption studies on $(\text{V}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x$ thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2003) 22-26.
- [41] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO_3 thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 97 (2003) 5-8.
- [42] C.V. Ramana, V.V. Atuchin, V.G. Kesler, V.A. Kochubey, L.D. Pokrovsky, V. Shutthanandan, U. Becker, R.C. Ewing, Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 5368-5374.
- [43] I.C. Lekshmi, A. Gayen, M.S. Hegde, The effect of strain on nonlinear temperature dependence of resistivity in SrMoO_3 and $\text{SrMoO}_3\text{-xNx}$ films, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 93-104.
- [44] K. Gesheva, A. Szekeres, T. Ivanova, Optical properties of chemical vapor deposited thin films of molybdenum and tungsten based metal oxides, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 76 (2003) 563-576.
- [45] R.M. Guerrero, J.R.V. Garcia, V. Santes, E. Gomez, Preparation of molybdenum oxide thin films by MOCVD, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435 (2007) 701-703.
- [46] S.Y. Lin, C.M. Wang, K.S. Kao, Y.C. Chen, C.C. Liu, Electrochromic properties of MoO_3 thin films derived by a sol-gel process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53 (2010) 51-58.
- [47] U. Lavrenčič Štangar, U. Opara, B. Orel, Structural and electrochemical properties of sol-gel derived $\text{Mo}:\text{CeO}_2$, $\text{Si}:\text{Mo}:\text{CeO}_2$ and $\text{Si}:\text{CeO}_2$ nanocrystalline films for electrochromic devices, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8 (1997) 751-758.
- [48] M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, Effect of tungsten on the electrochromic behaviour of sol-gel dip coated molybdenum oxide thin films, *Materials Research Bulletin*, 45 (2010) 542-545.
- [49] A. Jin, W. Chen, Q. Zhu, Y. Yang, V.L. Volkov, G.S. Zakharova, Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol-gel and hydrothermal synthesis, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2023-2028.
- [50] Y.M. Li, T. Kudo, Lithium intercalation dynamics of spin-coated amorphous $\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ thin film, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1295-1299.
- [51] Y.M. Li, T. Kudo, Properties of mixed-oxide $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ electrochromic films coated from peroxo-polymolybdovanadate solutions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 39 (1995) 179-190.
- [52] K. Hinokuma, A. Kishimoto, T. Kudo, Coloration dynamics of spin-coated $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ electrochromic films fabricated from peroxo-polymolybdate solution, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 876-879.
- [53] S. Mohammadi, H. Abdizade, M.R. Golobostanfard, Structural, optical and electrical characterization of Mo doped In_2O_3 thin films prepared via sol-gel spin coating technique, in, 2012, pp. 607-610.
- [54] S. Balakumar, R. Ajay Rakkesh, A.K. Prasad, S. Dash, A.K. Tyagi, Nanoplatelet structures of MoO_3 for H_2 gas sensors, in: *ICONSET 2011, Proceedings of the International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology*, 2011, pp. 514-517.
- [55] T.M. McEvoy, K.J. Stevenson, J.T. Hupp, X. Dang, Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: Effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties, *Langmuir*, 19 (2003) 4316-4326.

- [56] T.S. Sian, G.B. Reddy, Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82 (2004) 375-386.
- [57] Powder Diffract, File Powder Diffraction, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, P.A. 19073-3273, USA, 2001.
- [58] A. Klinbumrung, T. Thongtem, S. Thongtem, Characterization of orthorhombic α -MoO₃ microplates produced by a microwave plasma process, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012).
- [59] Suryanarayana C. and Norton M. G., *X-Ray Diffract*, Plenum Press, New York, USA,, 1998.
- [60] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
- [61] G.S. Zakharova, C. Täschner, V.L. Volkov, I. Hellmann, R. Klingeler, A. Leonhardt, B. Büchner, MoO₃- δ nanorods: Synthesis, characterization and magnetic properties, *Solid State Sciences*, 9 (2007) 1028-1032.
- [62] C.O. Avellaneda, M.A.C. Berton, L.O.S. Bulhões, Optical and electrochemical properties of CeO₂ thin film prepared by an alkoxide route, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 240-244.
- [63] S. Heusing, M.A. Aegerter, Sol-gel coatings for electrochromic devices, in: M. Aparicio, A. Jitianu, L.C. Klein (Eds.) *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, Springer US, Boston, MA, 2012, pp. 239-274.
- [64] J. Tang, Y. Lu, B. Liu, P. Yang, Y. Huang, J. Kong, Time-resolved electrochromic properties of MoO₃ thin films electrodeposited on a flexible substrate, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7 (2003) 244-248.

Figure 1

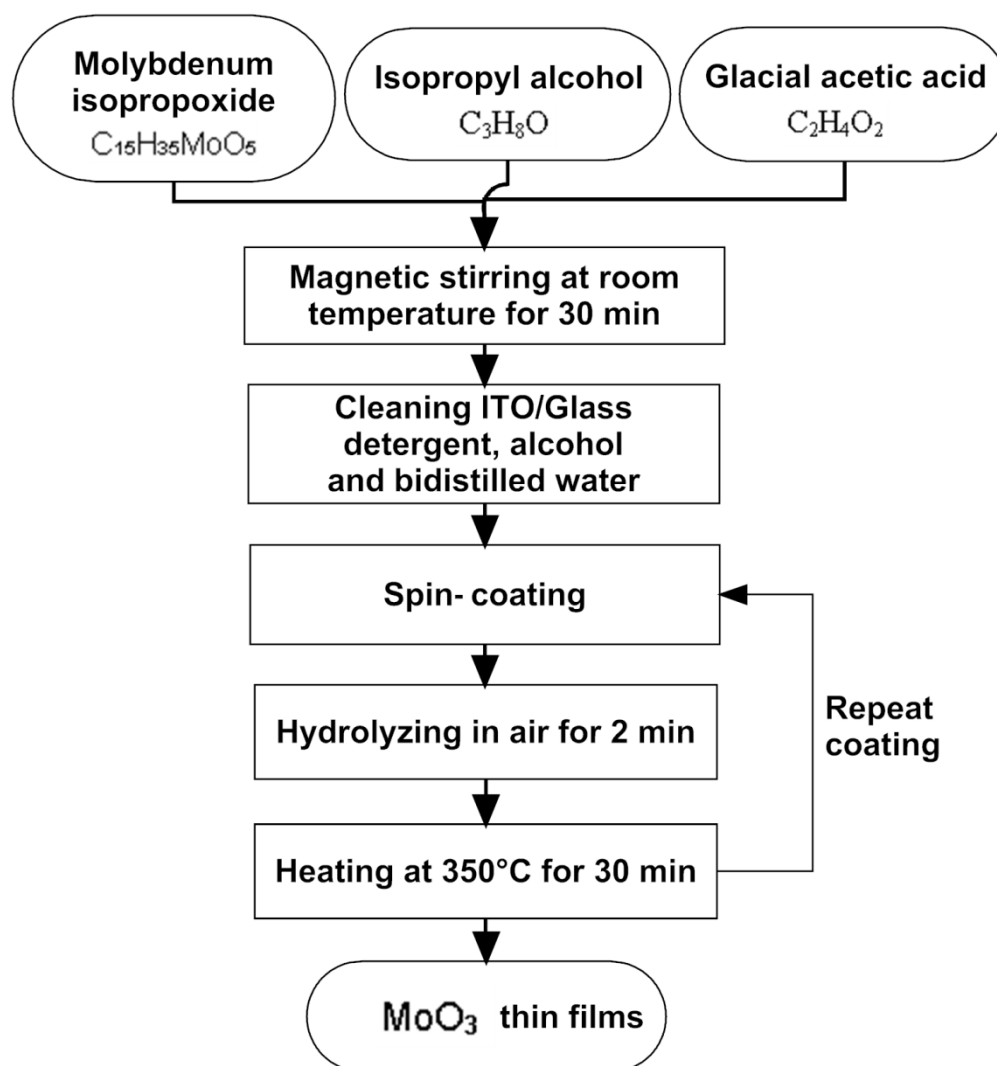


Figure 2

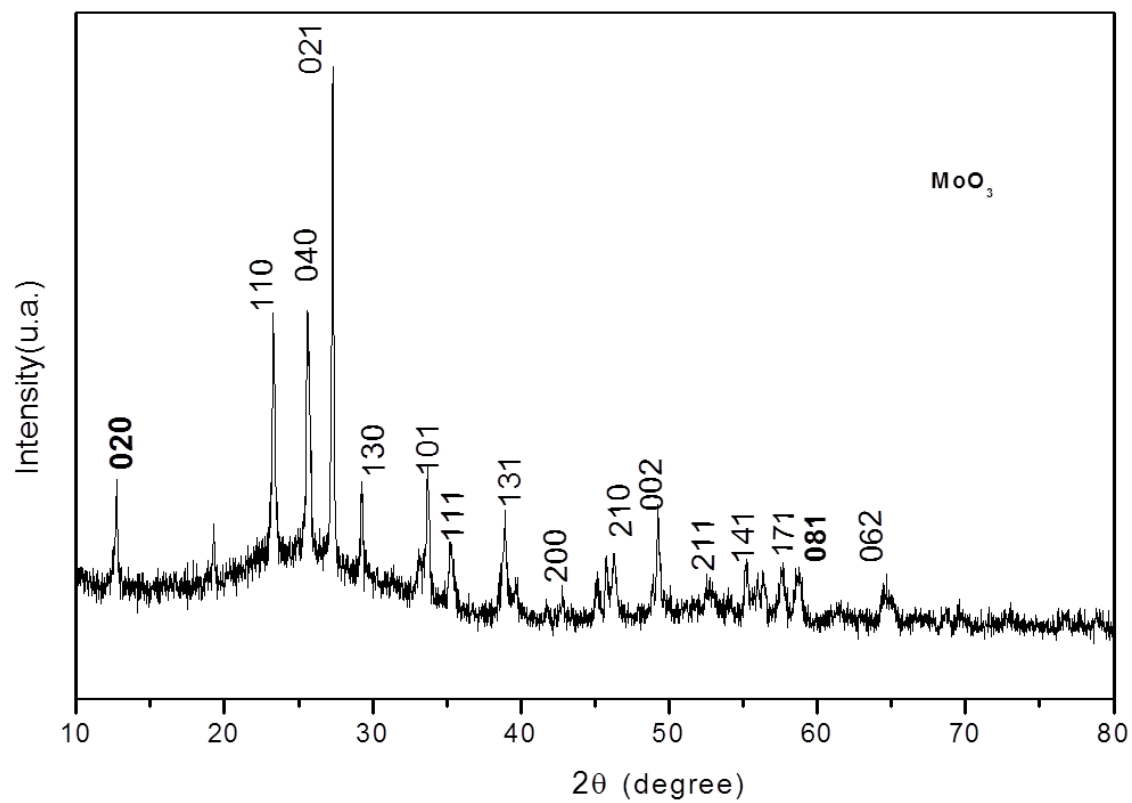


Figure 3

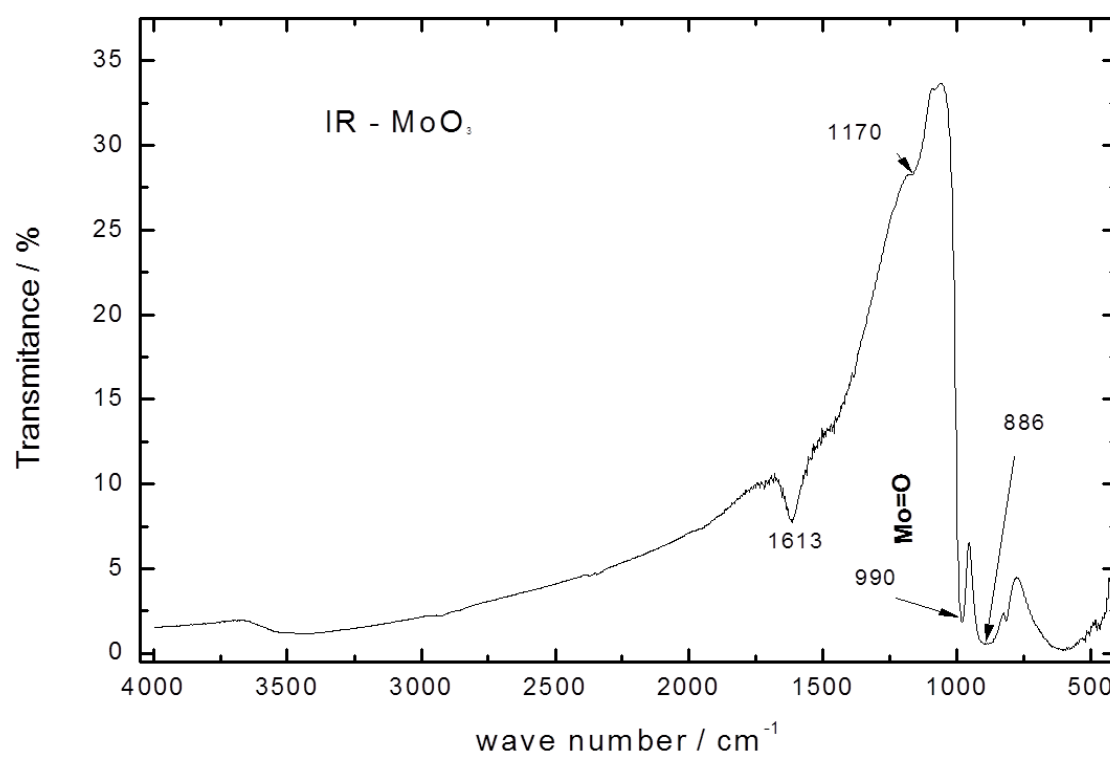


Figure 4

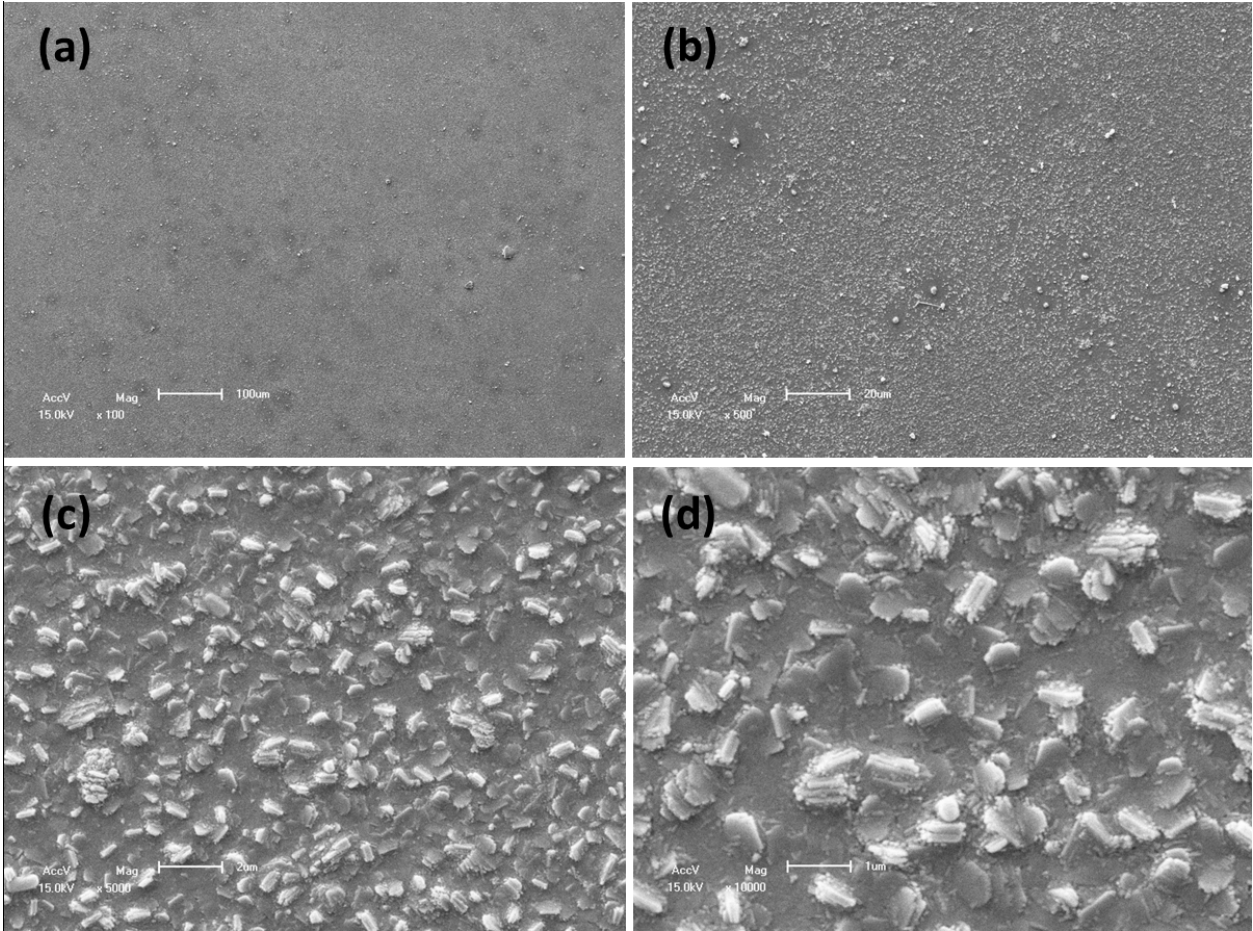


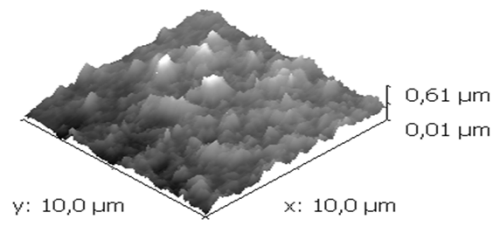
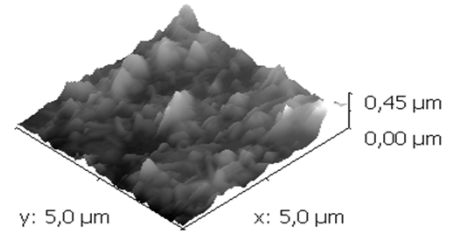
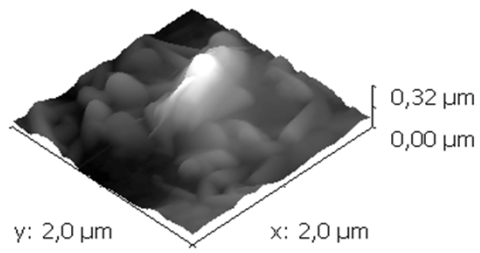
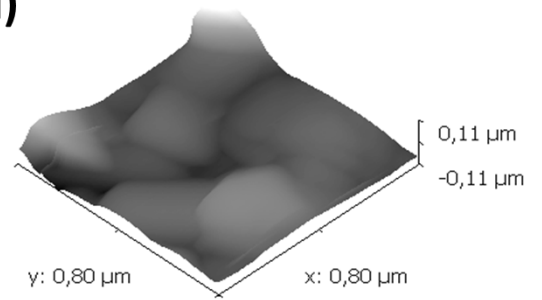
Figure 5**(a)****(b)****(c)****(d)**

Figure 6

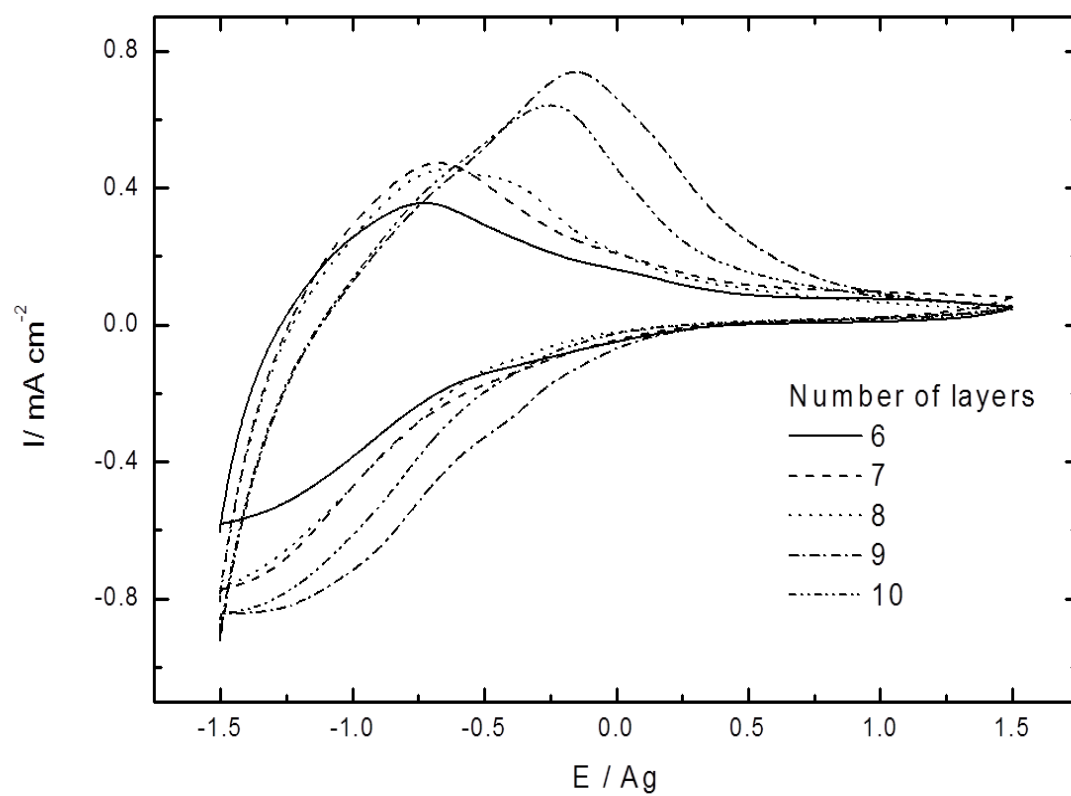


Figure 7

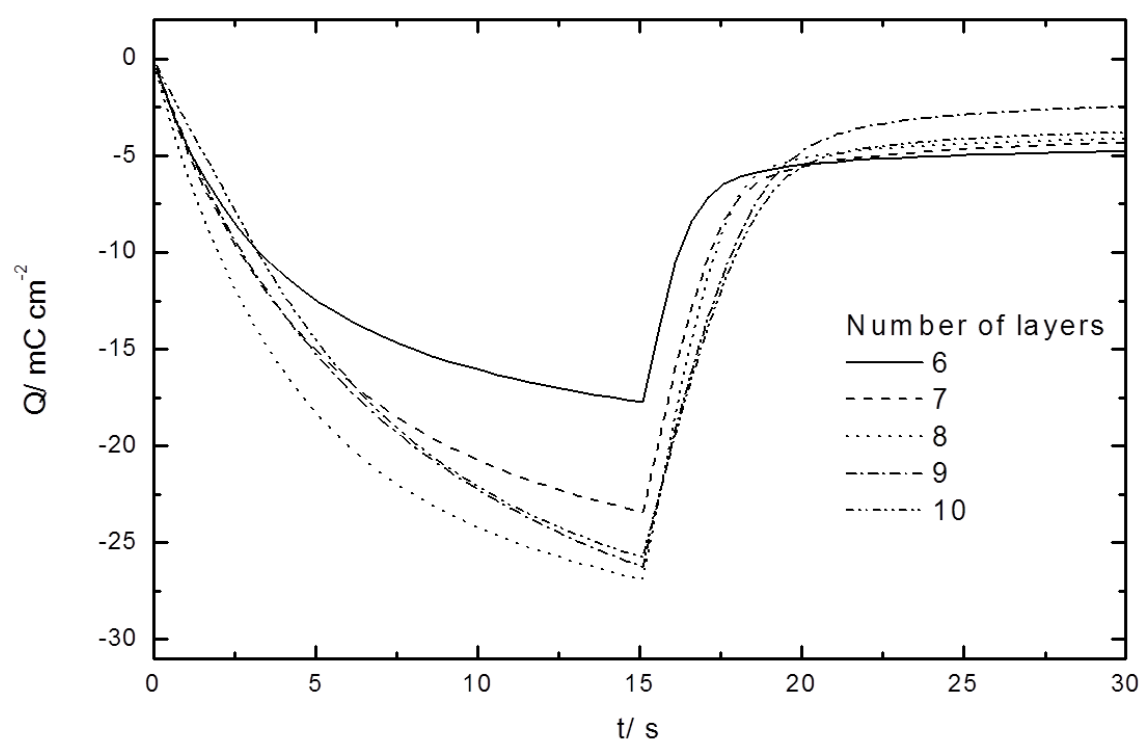


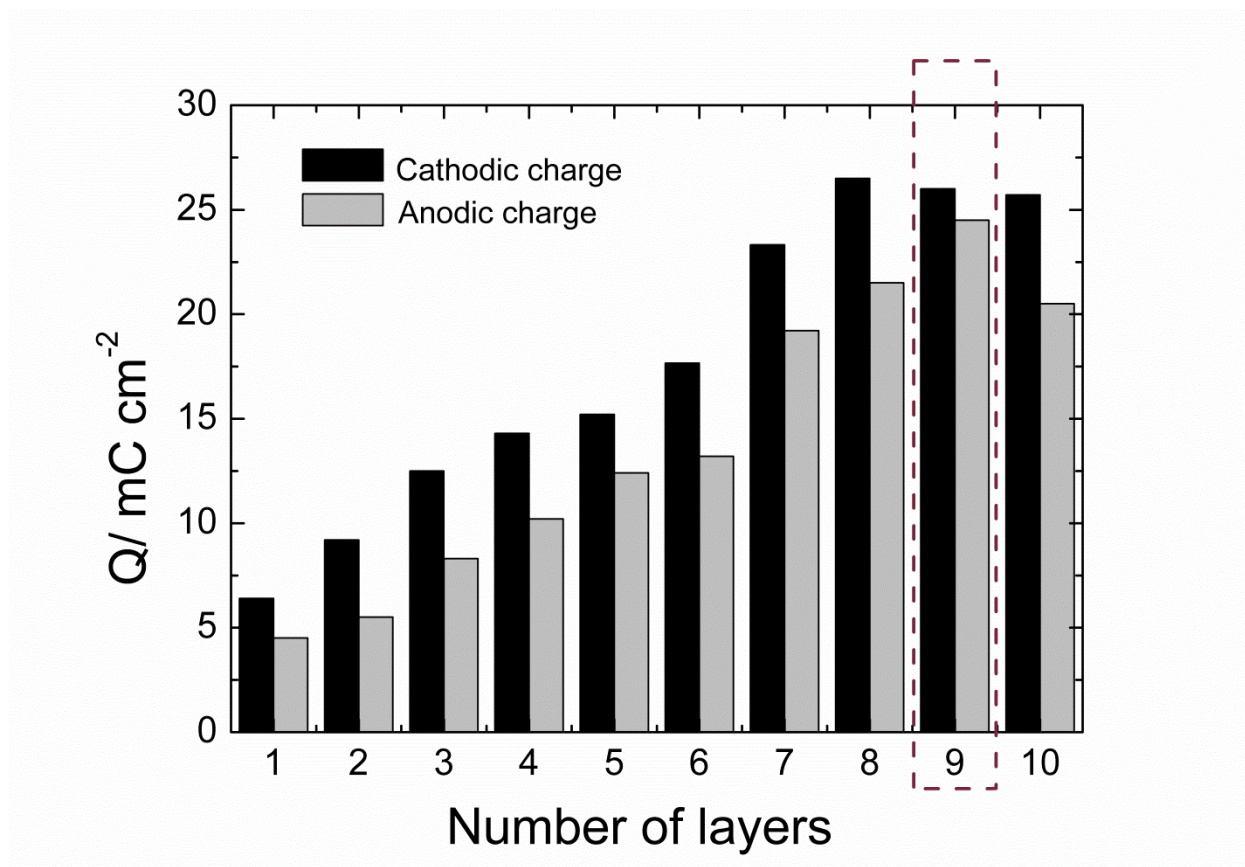
Figure 8

Figure 9

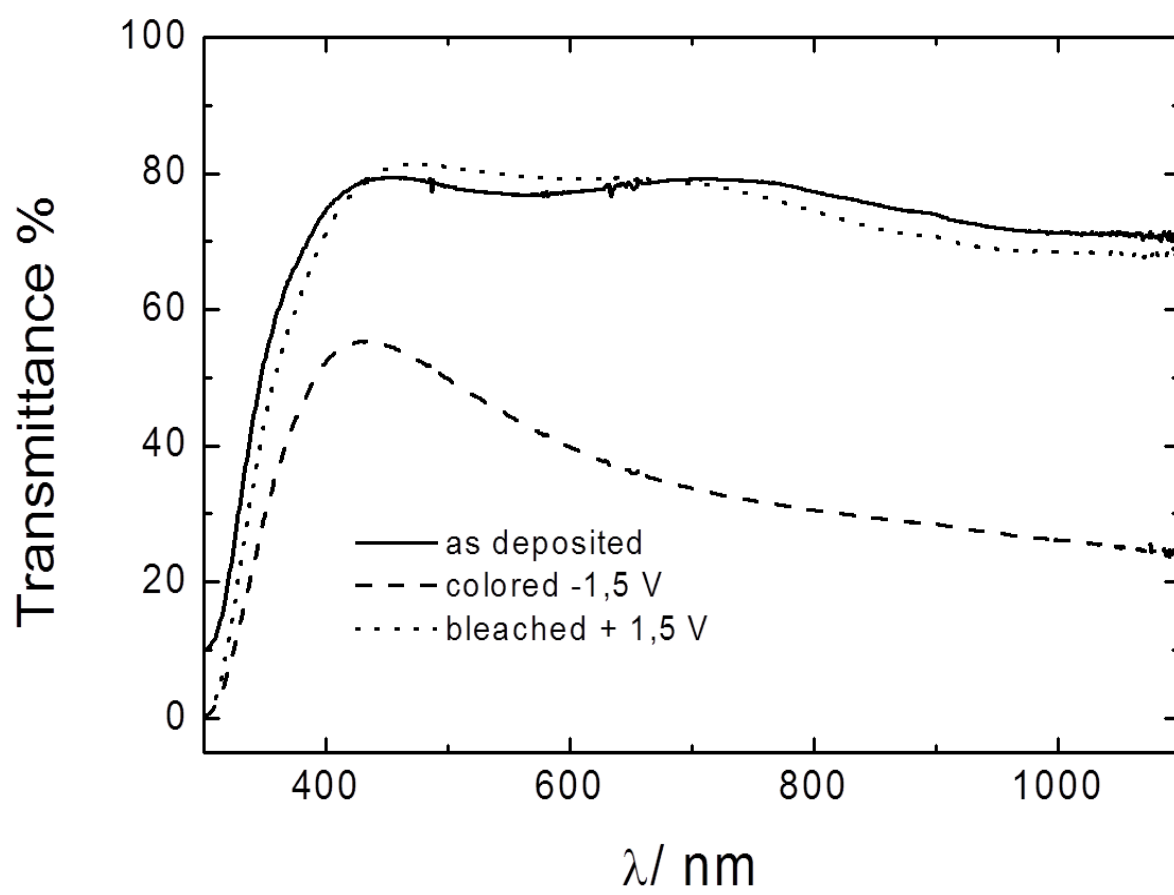


Figure 10

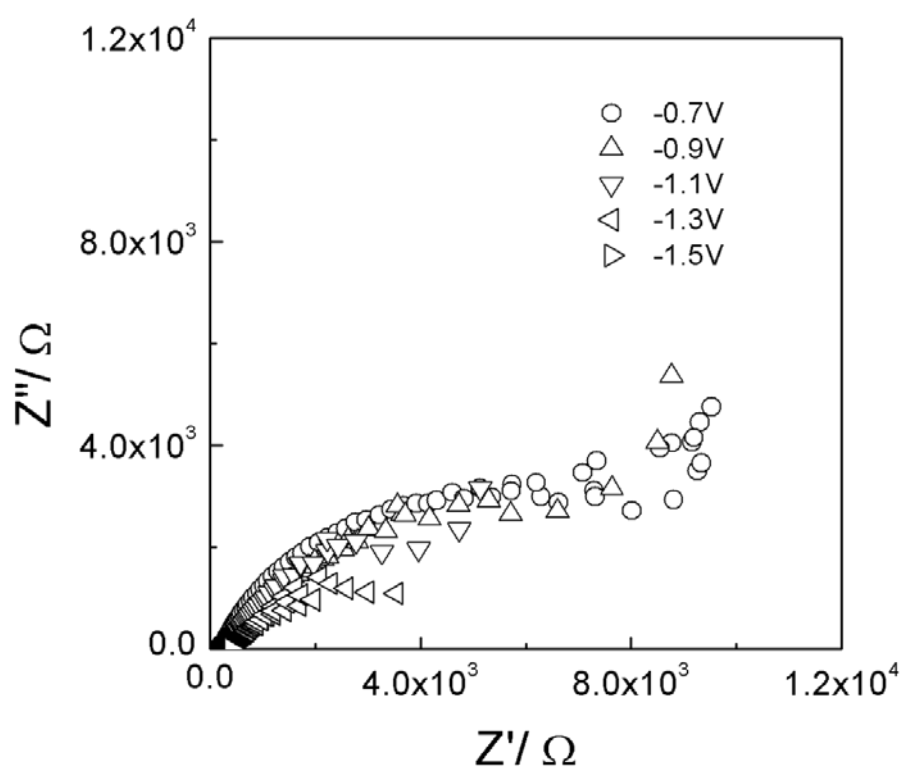
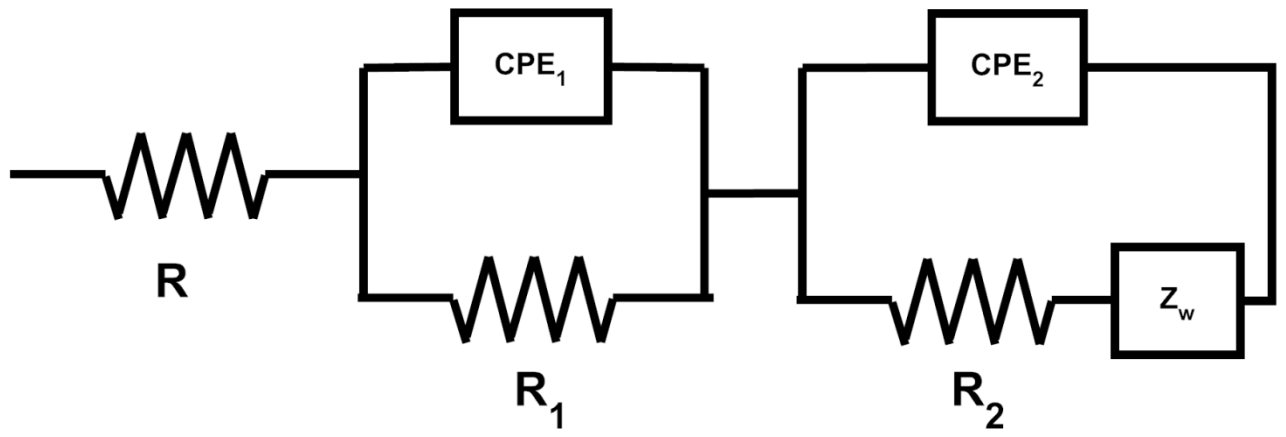


Figure 11



3 Conclusões Gerais

No presente trabalho demonstrou-se que o processo sol-gel e a técnica de spin coating destinados à obtenção de filmes finos de MoO_3 é eficaz e apresentou resultados satisfatórios em relação as propriedades oxi-redução destes filmes. Permitindo também a obter sóis de molibdênio estáveis, homogêneos e de fácil preparação.

A espectroscopia no infravermelho mostrou evidências da formação do oxido de molibdênio, uma vez que bandas bem definidas características dos grupos de moléculas presentes no filme fino de MoO_3 foram identificadas. A difração de raio X (DRX) permitiu à identificação da fase cristalina α -ortorrômbica do molibdênio, bem como as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a homogeneidade e textura para filmes tratados a temperatura de 350°C . No referente à informação morfológica da superfície dos filmes, como a forma dos grãos e a rugosidade da superfície, foram obtidos pela Microscopia de Força atômica (AFM), os resultados mostram a não presença de rachaduras ou trincas. Assim também revela que a superfície do filme esta composto de formações lisas, direccionalmente orientados e grãos elípticos.

As medidas de voltametria cíclica demonstraram que o processo de inserção/extração é reversível, enquanto as medidas de Cronocoulometria, demonstraram que o processo de intercalação atinge o seu valor máximo $26\text{mC}/\text{cm}^2$ em 30s a $-1,5\text{V}$, para os filmes com 9 camadas. Estas medidas sugerem uma relação direta entre a estrutura do óxido (amorfa ou cristalina) e os valores de densidade de carga.

As medidas de impedância demostraram o caráter difusional dos filmes finos de 9 camadas de MoO_3 para as baixas frequências.

Todos estes resultados das caracterizações eletroquímicas mostraram que os filmes de MoO_3 preparados pelo processo sol-gel spin-coating apresentam propriedades eletroquímicas e são promissores na implementação de janelas eletrocromicas.

4 Referências

- AGNIHOTRY, S. A. Sol-gel technology in electrochromic devices. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, v.37, n.4, p.313-317, 1999.
- AGRAWAL, A., CRONIN, J. P., ZHANG, R. Review of solid state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.31, n.1, p.9-21, 1993.
- ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, v.271, n.5251, p.933-937, 1996.
- ANISH KUMAR, M., JUNG, S., JI, T. Protein biosensors based on polymer nanowires, carbon nanotubes and zinc oxide nanorods. *Sensors*, v.11, n.5, p.5087-5111, 2011.
- ARGUN, A. A., AUBERT, P.-H., THOMPSON, B. C., SCHWENDEMAN, I., GAUPP, C. L., HWANG, J., PINTO, N. J., TANNER, D. B., MACDIARMID, A. G., REYNOLDS, J. R. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials*, v.16, n.23, p.4401-4412, 2004.
- AVELLANEDA, C. O. Thermodynamic study of WO_3 and $\text{WO}_3\text{:Li}^+$ thin films. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v.138, n.2, p.123-127, 2007.
- AVELLANEDA, C. O., BERTON, M. A. C., BULHÕES, L. O. S. Optical and electrochemical properties of CeO_2 thin film prepared by an alkoxide route. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.92, n.2, p.240-244, 2008.
- AVELLANEDA, C. O., BUENO, P. R., BULHÕES, L. O. S. Synthesis and electrochromic behavior of lithium-doped WO_3 films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.290, n.2-3, p.115-121, 2001.
- AVELLANEDA, C. O., BULHÕES, L. O. S. Photochromic properties of WO_3 and $\text{WO}_3\text{:X}$ ($\text{X}=\text{Ti}$, Nb , Ta and Zr) thin films. *Solid State Ionics*, v.165, n.1-4, p.117-121, 2003.
- AVELLANEDA, C. O., BULHÕES, L. O. S., PAWLICKA, A. The $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel film: A counter-electrode for electrochromic devices. *Thin Solid Films*, v.471, n.1-2, p.100-104, 2005.
- AVENDAÑO, E., BERGGREN, L., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G., AZENS, A. Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films. *Thin Solid Films*, v.496, n.1, p.30-36, 2006.
- AVENDAO, E., RENSMO, H., AZENS, A., SANDELL, A., AZEVEDO, G. D. M., SIEGBAHN, H., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G. Coloration mechanism in proton-intercalated electrochromic hydrated NiO_y and $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_y$ thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, v.156, n.8, p.P132-P138, 2009.

AZENS, A., GRANQVIST, C. G. Electrochromic smart windows: Energy efficiency and device aspects. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.7, n.2, p.64-68, 2003.

AZENS, A., GUSTAVSSON, G., KARMHAG, R., GRANQVIST, C. G. Electrochromic devices on polyester foil. *Solid State Ionics*, v.165, n.1-4, p.1-5, 2003.

AZENS, A., KULLMAN, L. Electrochromism in oxide films based on lanthanides. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.56, n.3-4, p.193-203, 1999.

B. METZ, O. R. D., P. BOSCH, R. DAVE, L. A. MEYER, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, CAMBRIDGE, UK & NEW YORK, NY, U.S.A. *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC*, 2007.

B. RICHTER, D. G., G. CRABTREE, L. GLICKSMAN, D. GOLDSTEIN, D. GREENE, D. KAMMEN, M. LEVINE, M. LUBELL, M. SAWITZ, D. SPERLING, F. SCHLACHTER, J. SCOFIELD, D. DAWSON,. How America can look within to achieve energy security and reduce global warming. *American Physical Society*, v.1, p.112, 2008.

BAETENS, R., JELLE, B. P., GUSTAVSEN, A. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.94, n.2, p.87-105, 2010.

BHOSALE, A. K., SHINDE, P. S., TARWAL, N. L., PAWAR, R. C., KADAM, P. M., PATIL, P. S. Synthesis and characterization of highly stable optically passive $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ counter electrode. *Electrochimica Acta*, v.55, n.6, p.1900-1906, 2010.

BISWAS, P. K. Sol-gel thin films for optics and photonics. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.59, n.3, p.456-474, 2011.

BOLINK, H. J., CORONADO, E., OROZCO, J., SESSOLO, M. Efficient Polymer Light-Emitting Diode Using Air-Stable Metal Oxides as Electrodes. *Advanced Materials*, v.21, n.1, p.79-82, 2009.

BOUZIDI, A., BENRAMDANE, N., TABET-DERRAZ, H., MATHIEU, C., KHELIFA, B., DESFEUX, R. Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO_3 thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v.97, n.1, p.5-8, 2003.

BRINKER, C. J., SMITH, D. M., DESHPANDE, R., DAVIS, P. M., HIETALA, S., FRYE, G. C., ASHLEY, C. S., ASSINK, R. A. Sol-gel processing of controlled pore oxides. *Catalysis Today*, v.14, n.2, p.155-163, 1992.

BUONO-CORE, G. E., CABELLO, G., KLAHN, A. H., LUCERO, A., NUÑEZ, M. V., TORREJÓN, B., CASTILLO, C. Growth and characterization of molybdenum oxide thin films prepared by photochemical metal-organic deposition (PMOD). *Polyhedron*, v.29, n.6, p.1551-1554, 2010.

BUREAU, U. S. C. Historical estimates of world population. 2009.

CAMACHO-LÓPEZ, M. A., ESCOBAR-ALARCÓN, L., PICQUART, M., ARROYO, R., CÓRDOBA, G., HARO-PONIATOWSKI, E. Micro-Raman study of the m-MoO₂ to α-MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation. *Optical Materials*, v.33, n.3, p.480-484, 2011.

CG., G. Oxide electrochromics: why, how, and whither. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v.92, p.203, 2008.

CHEN, D.-M., XU, G., MIAO, L., NAKAO, S., JIN, P. Sputter deposition and computational study of M-TiO₂ (M=Zr, Nb, Ta) transparent conducting oxide films. *Surface and Coatings Technology*, v.206, n.5, p.1020-1023, 2011.

CHEN, K., BELL, A. T., IGLESIA, E. The relationship between the electronic and redox properties of dispersed metal oxides and their turnover rates in oxidative dehydrogenation reactions. *Journal of Catalysis*, v.209, n.1, p.35-42, 2002.

CHEN, P. C., SHEN, G., SUKCHAROENCHOKE, S., ZHOU, C. Flexible and transparent supercapacitor based on In₂O₃ nanowire/carbon nanotube heterogeneous films. *Applied Physics Letters*, v.94, n.4, 2009.

CHENG, K.-C., CHEN, F.-R., KAI, J.-J. V₂O₅ nanowires as a functional material for electrochromic device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.90, n.7-8, p.1156-1165, 2006.

CHENG, L., SHAO, M., WANG, X., HU, H. Single-crystalline molybdenum trioxide nanoribbons: photocatalytic, photoconductive, and electrochemical properties. *Chemistry - A European Journal*, v.15, n.10, p.2310-2316, 2009.

CRANDALL, R. S., FAUGHNAN, B. W. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages. *Applied Physics Letters*, v.28, n.2, p.95-97, 1976.

D.N. ASIMAKOPOULOS, V. D. A., N. CHRISOMALLIDOU, N. KLITSIKAS, D. MANGOLD, P. MICHEL, M. SANTAMOURIS, A. TSANGRASSOULIS. *Energy and Climate in the Built Environment*. M. Santamouris, 2001.

DE PAOLI, M. A., GAZOTTI, W. A. Electrochemistry, polymers and optoelectronic devices: A combination with a future. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.13, n.4, p.410-424, 2002.

DEV, A., RICHTERS, J. P., SARTOR, J., KALT, H., GUTOWSKI, J., VOSS, T. Enhancement of the near-band-edge photoluminescence of ZnO nanowires: Important role of hydrogen incorporation versus plasmon resonances. *Applied Physics Letters*, v.98, n.13, 2011.

DEVAN, R. S., GAO, S. Y., HO, W. D., LIN, J. H., MA, Y. R., PATIL, P. S., LIOU, Y. Electrochromic properties of large-area and high-density arrays of transparent one-dimensional β -Ta₂O₅ nanorods on indium-tin-oxide thin-films. *Applied Physics Letters*, v.98, n.13, 2011.

DEVAN, R. S., HO, W. D., LIN, J. H., WU, S. Y., MA, Y. R., LEE, P. C., LIOU, Y. X-ray diffraction study of a large-scale and high-density array of one-dimensional crystalline tantalum pentoxide nanorods. *Crystal Growth and Design*, v.8, n.12, p.4465-4468, 2008.

DEVAN, R. S., PATIL, R. A., LIN, J. H., MA, Y. R. One-dimensional metal-oxide nanostructures: Recent developments in synthesis, characterization, and applications. *Advanced Functional Materials*, v.22, n.16, p.3326-3370, 2012.

DHANASANKAR, M., PURUSHOTHAMAN, K. K., MURALIDHARAN, G. Effect of temperature of annealing on optical, structural and electrochromic properties of sol-gel dip coated molybdenum oxide films. *Applied Surface Science*, v.257, n.6, p.2074-2079, 2011.

DHANASANKAR, M., PURUSHOTHAMAN, K. K., MURALIDHARAN, G. Effect of tungsten on the electrochromic behaviour of sol-gel dip coated molybdenum oxide thin films. *Materials Research Bulletin*, v.45, n.5, p.542-545, 2010.

DHANASANKAR, M., PURUSHOTHAMAN, K. K., MURALIDHARAN, G. Effect of tungsten on the electrochromic behaviour of sol-gel dip coated molybdenum oxide thin films. *Materials Research Bulletin*, v.45, n.5, p.542-545, 2010.

DHANASANKAR, M., PURUSHOTHAMAN, K. K., MURALIDHARAN, G. Enhanced electrochromism in cerium doped molybdenum oxide thin films. *Materials Research Bulletin*, v.45, n.12, p.1969-1972, 2010.

DHANASANKAR, M., PURUSHOTHAMAN, K. K., MURALIDHARAN, G. Optical, structural and electrochromic studies of molybdenum oxide thin films with nanorod structure. *Solid State Sciences*, v.12, n.2, p.246-251, 2010.

DIETERLE, M., MESTL, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides: Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.4, n.5, p.822-826, 2002.

DR, R., RJ, M. Electrochromic systems and the prospects for devices. *Adv. Mater.*, v.13, p.783, 2001.

EL-SHARKAWY, E. A., KHDER, A. S., AHMED, A. I. Structural characterization and catalytic activity of molybdenum oxide supported zirconia catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.102, n.1-3, p.128-137, 2007.

ELLEFSON, C., MARIN-FLORES, O., HA, S., NORTON, M. G. Synthesis and applications of molybdenum (IV) oxide. *Journal of Materials Science*, v.47, n.5, p.2057-2071, 2012.

EMELINE, A. V., KATAEVA, G. V., PANASUK, A. V., RYABCHUK, V. K., SHEREMETYEVA, N. V., SERPONE, N. Effect of surface photoreactions on the photocoloration of a wide band gap metal oxide: Probing whether surface reactions are photocatalytic. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n.11, p.5175-5185, 2005.

FURUBAYASHI, Y., HITOSUGI, T., YAMAMOTO, Y., INABA, K., KINODA, G., HIROSE, Y., SHIMADA, T., HASEGAWA, T. A transparent metal: Nb-doped anatase TiO_2 . *Applied Physics Letters*, v.86, n.25, p.252101, 2005.

GAO, Q., WANG, S., FANG, H., WENG, J., ZHANG, Y., MAO, J., TANG, Y. One-dimensional growth of MoO_x -based organic-inorganic hybrid nanowires with tunable photochromic properties. *Journal of Materials Chemistry*, v.22, n.11, p.4709-4715, 2012.

GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v.6, n.3, p.183-191, 2007.

GEOFFREY B. SMITH, C. G. G. *Green Nanotechnology: Solutions for Sustainability and Energy in the Built Environment*. CRC Press Taylor & Francis Group Boca Raton, USA 2010, 2010.

GESHEVA, K., SZEKERES, A., IVANOVA, T. Optical properties of chemical vapor deposited thin films of molybdenum and tungsten based metal oxides. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.76, n.4, p.563-576, 2003.

GESHEVA, K. A., IVANOVA, T., HAMELMANN, F. Electrically activated thin film optical coatings as functional layers in electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.90, n.15, p.2532-2541, 2006.

GESHEVA, K. A., IVANOVA, T. M., BODUROV, G. Transition metal oxide films: Technology and "Smart Windows" electrochromic device performance. *Progress in Organic Coatings*, 2011.

GHODSI, F. E., TEPEHAN, F. Z., TEPEHAN, G. G. Derivation of the optical constants of spin coated $\text{CeO}_2\text{TiO}_2\text{ZrO}_2$ thin films prepared by solgel route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.72, n.6, p.761-767, 2011.

GHODSI, F. E., TEPEHAN, F. Z., TEPEHAN, G. G. Electrochromic properties of heat-treated thin films of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ prepared by sol-gel route. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.92, n.2, p.234-239, 2008.

GILLASPIE, D. T., TENENT, R. C., DILLON, A. C. Metal-oxide films for electrochromic applications: Present technology and future directions. *Journal of Materials Chemistry*, v.20, n.43, p.9585-9592, 2010.

GIORDANO, C., ANTONIETTI, M. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry. *Nano Today*, v.6, n.4, p.366-380, 2011.

GLICKSMAN, L. R. Energy efficiency in the built environment. *Physic Today*, n.35-40, 2008.

GRANQVIS, C. G. Electrochromic Smart Windows: Toward an Energy Efficient Architecture. *Electrochemical Society Interface*, v.10, n.3, p.18-19, 2001.

GRANQVIST, C. G. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012.

GRANQVIST, C. G. Oxide electrochromics: Why, how, and whither. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.92, n.2, p.203-208, 2008.

GRANQVIST, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.91, n.17, p.1529-1598, 2007.

GRANQVIST, C. G., AVENDAÑO, E., AZENS, A. Electrochromic coatings and devices: Survey of some recent advances. *Thin Solid Films*, v.442, n.1-2, p.201-211, 2003.

GRANQVIST, C. G., GREEN, S., JONSON, E. K., MARSAL, R., NIKLASSON, G. A., ROOS, A., TOPALIAN, Z., AZENS, A., GEORÉN, P., GUSTAVSSON, G., KARMHAG, R., SMULKO, J., KISH, L. B. Electrochromic foil-based devices: Optical transmittance and modulation range, effect of ultraviolet irradiation, and quality assessment by 1/f current noise. *Thin Solid Films*, v.516, n.17, p.5921-5926, 2008.

GRANQVIST, C. G., LANSÅKER, P. C., MLYUKA, N. R., NIKLASSON, G. A., AVENDAÑO, E. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.93, n.12, p.2032-2039, 2009.

GREENE, L. E., YUHAS, B. D., LAW, M., ZITOUN, D., YANG, P. Solution-grown zinc oxide nanowires. *Inorganic Chemistry*, v.45, n.19, p.7535-7543, 2006.

GUERRERO, R. M., GARCIA, J. R. V., SANTES, V., GOMEZ, E. Preparation of molybdenum oxide thin films by MOCVD. *Journal of Alloys and Compounds*, v.434-435, n.SPEC. ISS., p.701-703, 2007.

GUTOWSKI, M., JAFFE, J. E., LIU, C. L., STOKER, M., HEGDE, R. I., RAI, R. S., TOBIN, P. J. Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO_2

and HfO₂ in contact with Si and SiO₂. *Applied Physics Letters*, v.80, n.11, p.1897-1899, 2002.

HAHN, B. P., STEVENSON, K. J. Electrochemical synthesis and characterization of mixed molybdenum-rhenium oxides. *Electrochimica Acta*, v.55, n.22, p.6917-6925, 2010.

HARUTA, M., DATÉ, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, v.222, n.1-2, p.427-437, 2001.

HE, Y. B., LI, G. R., WANG, Z. L., SU, C. Y., TONG, Y. X. Single-crystal ZnO nanorod/amorphous and nanoporous metal oxide shell composites: Controllable electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances. *Energy and Environmental Science*, v.4, n.4, p.1288-1292, 2011.

HECKNER, K. H., KRAFT, A. Similarities between electrochromic windows and thin film batteries. *Solid State Ionics*, v.152-153, p.899-905, 2002.

HELMUT, D. Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.63, n.1-2, p.237-241, 1984.

HELMUT, D. Sol-gel: Science, processes and products. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.80, n.1-3, p.115-121, 1986.

HENCH, L. L., WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v.90, n.1, p.33-72, 1990.

HEO, Y. W., NORTON, D. P., TIEN, L. C., KWON, Y., KANG, B. S., REN, F., PEARTON, S. J., LAROCHE, J. R. ZnO nanowire growth and devices. *Materials Science and Engineering R: Reports*, v.47, n.1-2, p.1-47, 2004.

HINOKUMA, K., KISHIMOTO, A., KUDO, T. Coloration dynamics of spin-coated MoO₃ · nH₂O electrochromic films fabricated from peroxo-polymolybdate solution. *Journal of the Electrochemical Society*, v.141, n.4, p.876-879, 1994.

HIRATSUKA, R. S. S., C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v.18, n.2, p.171-180, 1995.

HOEL, C. A., MASON, T. O., GAILLARD, J.-F. O., POEPELMEIER, K. R. Transparent Conducting Oxides in the ZnO-In₂O₃-SnO₂ System. *Chemistry of Materials*, v.22, n.12, p.3569-3579, 2010.

HSU, C. S., CHAN, C. C., HUANG, H. T., PENG, C. H., HSU, W. C. Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films. *Thin Solid Films*, v.516, n.15, p.4839-4844, 2008.

HSU, C. S., CHAN, C. C., HUANG, H. T., PENG, C. H., HSU, W. C. Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films. *Thin Solid Films*, v.516, n.15, p.4839-4844, 2008.

HU, S., WANG, X. Single-walled MoO₃ nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, v.130, n.26, p.8126-8127, 2008.

HU, Y. S., CHEN, W., XU, Q., YUAN, R. Z. Lithium insertion in poly (ethylene oxide)/MoO₃ xerogel nanocomposite films. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, v.17, n.4, p.29-31, 2002.

HUSSAIN, O. M., RAO, K. S. Characterization of activated reactive evaporated MoO₃ thin films for gas sensor applications. *Materials Chemistry and Physics*, v.80, n.3, p.638-646, 2003.

HUTCHINGS, P. B. A. M. G. *Chromic Phenomena Technological Applications of Colour Chemistry*. RSC Publishing, v.2nd Edition p.583, 2010.

HUTCHINS, M. G., BUTT, N. S., TOPPING, A. J., GALLEG0, J., MILNE, P., JEFFREY, D., BROTHERSTON, I. Infrared reflectance modulation in tungsten oxide based electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, v.46, n.13-14, p.1983-1988, 2001.

IVANOVA, T., GESHEVA, K. A., POPKIROV, G., GANCHEV, M., TZVETKOVA, E. Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO₃ and MoO₃-WO₃ films and their application in electrochromic devices. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v.119, n.3, p.232-239, 2005.

IVANOVA, T., GESHEVA, K. A., SHARLANDJIEV, P., KOSERKOVA-GEORGIEVA, A. Technology and optoelectronic properties of APCVD Cr₂O₃ and Mo-Cr mixed oxide thin films. *Surface and Coatings Technology*, v.201, n.22-23 SPEC. ISS., p.9313-9318, 2007.

IVANOVA, T., HARIZANOVA, A., KOUTZAROVA, T., KRINS, N., VERTRUYEN, B. Electrochromic TiO₂, ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂ thin films by dip-coating method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v.165, n.3, p.212-216, 2009.

JIEBING, S., RUI, X., SHIMIN, W., WUFENG, T., HUA, T., JING, S. Preparation and characterization of molybdenum oxide thin films by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.27, n.3, p.315-319, 2003.

JIN, A., CHEN, W., ZHU, Q., YANG, Y., VOLKOV, V. L., ZAKHAROVA, G. S. Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol-gel and hydrothermal synthesis. *Thin Solid Films*, v.517, n.6, p.2023-2028, 2009.

JUDEINSTEIN, P., SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry*, v.6, n.4, 1996.

KAZAKOVA, O., DALY, B., HOLMES, J. D. Tunable magnetic properties of metal/metal oxide nanoscale coaxial cables. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v.74, n.18, 2006.

KEMDEO, S. M., SAPKAL, V. S., CHAUDHARI, G. N. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxide supported MoO_3 catalyst: Physicochemical characterization and activities in nitration of phenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.323, n.1-2, p.70-77, 2010.

KESSMAN, A. J., RAMJI, K., MORRIS, N. J., CAIRNS, D. R. Zirconia sol-gel coatings on alumina-silica refractory material for improved corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, v.204, n.4, p.477-483, 2009.

KIM, H. J., LEE, C. H., KIM, D. W., YI, G. C. Fabrication and electrical characteristics of dual-gate ZnO nanorod metal-oxide semiconductor field-effect transistors. *Nanotechnology*, v.17, n.11, p.S327-S331, 2006.

KIM, I. D., ROTHCHILD, A., LEE, B. H., KIM, D. Y., JO, S. M., TULLER, H. L. Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO_2 nanofibers. *Nano Letters*, v.6, n.9, p.2009-2013, 2006.

KIM, J., YUN, J. H., KIM, C. H., PARK, Y. C., WOO, J. Y., PARK, J., LEE, J. H., YI, J., HAN, C. S. ZnO nanowire-embedded Schottky diode for effective UV detection by the barrier reduction effect. *Nanotechnology*, v.21, n.11, 2010.

KIM, W. S., KIM, H. C., HONG, S. H. Gas sensing properties of MoO_3 nanoparticles synthesized by solvothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*, v.12, n.5, p.1889-1896, 2010.

KLINBUMRUNG, A., THONGTEM, T., THONGTEM, S. Characterization of orthorhombic $\alpha\text{-MoO}_3$ microplates produced by a microwave plasma process. *Journal of Nanomaterials*, v.2012, 2012.

KOLMAKOV, A., KLENOV, D. O., LILACH, Y., STEMMER, S., MOSKOVITS, M. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO_2 Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. *Nano Letters*, v.5, n.4, p.667-673, 2005.

KOLOKOTRONI, M., ZHANG, Y., WATKINS, R. The London Heat Island and building cooling design. *Solar Energy*, v.81, n.1, p.102-110, 2007.

KRAFT, A., ROTTMANN, M. Properties, performance and current status of the laminated electrochromic glass of Gesimat. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.93, n.12, p.2088-2092, 2009.

KRAFT, A., ROTTMANN, M., HECKNER, K. H. Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.90, n.4, p.469-476, 2006.

KRÖGER, M., HAMWI, S., MEYER, J., RIEDL, T., KOWALSKY, W., KAHN, A. Role of the deep-lying electronic states of MoO_3 in the enhancement of hole-injection in organic thin films. *Applied Physics Letters*, v.95, n.12, 2009.

KUMARI, L., LIN, J. H., MA, Y. R. One-dimensional Bi₂O₃ nanohooks: Synthesis, characterization and optical properties. *Journal of Physics Condensed Matter*, v.19, n.40, 2007.

KUMARI, L., MA, Y. R., TSAI, C. C., LIN, Y. W., WU, S. Y., CHENG, K. W., LIOU, Y. X-ray diffraction and Raman scattering studies on large-area array and nanobranched structure of 1D MoO₂ nanorods. *Nanotechnology*, v.18, n.11, 2007.

KUMARI, L., MA, Y. R., TSAI, C. C., LIN, Y. W., WU, S. Y., CHENG, K. W., LIOU, Y. X-ray diffraction and Raman scattering studies on large-area array and nanobranched structure of 1D MoO₂ nanorods. *Nanotechnology*, v.18, n.11, 2007.

LAMPERT, C. M. Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, v.11, n.1-2, p.1-27, 1984.

LAMPERT, C. M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.76, n.4, p.489-499, 2003.

LAVRENČIČ ŠTANGAR, U., OPARA, U., OREL, B. Structural and electrochemical properties of sol-gel derived Mo:CeO₂, Si:Mo:CeO₂ and Si:CeO₂ nanocrystalline films for electrochromic devices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.8, n.1-3, p.751-758, 1997.

LAW, M., ZHANG, X. F., YU, R., KUYKENDALL, T., YANG, P. Thermally driven interfacial dynamics of metal/oxide bilayer nanoribbons. *Small*, v.1, n.8-9, p.858-865, 2005.

LEE, J., CHRISTOPHER ORILALL, M., WARREN, S. C., KAMPERMAN, M., DISALVO, F. J., WIESNER, U. Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores. *Nature Materials*, v.7, n.3, p.222-228, 2008.

LEE, M.-J., HAN, S., JEON, S. H., PARK, B. H., KANG, B. S., AHN, S.-E., KIM, K. H., LEE, C. B., KIM, C. J., YOO, I.-K., SEO, D. H., LI, X.-S., PARK, J.-B., LEE, J.-H., PARK, Y. Electrical Manipulation of Nanofilaments in Transition-Metal Oxides for Resistance-Based Memory. *Nano Letters*, v.9, n.4, p.1476-1481, 2009.

LEE, S. H., DESHPANDE, R., PARILLA, P. A., JONES, K. M., TO, B., MAHAN, A. H., DILLON, A. C. Crystalline WO₃ nanoparticles for highly improved electrochromic applications. *Advanced Materials*, v.18, n.6, p.763-766, 2006.

LEKSHMI, I. C., GAYEN, A., HEGDE, M. S. The effect of strain on nonlinear temperature dependence of resistivity in SrMoO₃ and SrMoO₃-xN_x films. *Materials Research Bulletin*, v.40, n.1, p.93-104, 2005.

LI, Y., BANDO, Y. Quasi-aligned MoO₃ nanotubes grown on Ta substrate. *Chemical Physics Letters*, v.364, n.5-6, p.484-488, 2002.

LI, Y. M., KUDO, T. Lithium intercalation dynamics of spin-coated amorphous Mo_{0.5}V_{0.5}O_{2.75} thin film. *Solid State Ionics*, v.86-88, n.PART 2, p.1295-1299, 1996.

LI, Y. M., KUDO, T. Properties of mixed-oxide MoO₃/V₂O₅ electrochromic films coated from peroxo-polymolybdovanadate solutions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.39, n.2-4, p.179-190, 1995.

LIN, S. Y., CHEN, Y. C., WANG, C. M., HSIEH, P. T., SHIH, S. C. Post-annealing effect upon optical properties of electron beam evaporated molybdenum oxide thin films. *Applied Surface Science*, v.255, n.6, p.3868-3874, 2009.

LIN, S. Y., WANG, C. M., KAO, K. S., CHEN, Y. C., LIU, C. C. Electrochromic properties of MoO₃ thin films derived by a sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.53, n.1, p.51-58, 2010.

LIN, Y. S., LAI, J. Y., TSAI, T. H., CHUANG, P. Y., CHEN, Y. C. Effects of oxygen addition on electrochromic properties in low temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition-synthesized MoO_xC_y thin films for flexible electrochromic devices. *Thin Solid Films*, v.519, n.11, p.3875-3882, 2011.

LING, B., SUN, X. W., ZHAO, J. L., KE, C., TAN, S. T., CHEN, R., SUN, H. D., DONG, Z. L. A SnO₂ nanoparticle/nanobelt and Si heterojunction light-emitting diode. *Journal of Physical Chemistry C*, v.114, n.43, p.18390-18395, 2010.

LIU, S. M., GAN, L. M., LIU, L. H., ZHANG, W. D., ZENG, H. C. Synthesis of single-crystalline TiO₂ nanotubes. *Chemistry of Materials*, v.14, n.3, p.1391-1397, 2002.

MA, Y. R., TSAI, C. C., LEE, S. F., CHENG, K. W., LIOU, Y., YAO, Y. D. Magnetic properties of large-area one-dimensional WO₂ and MoO₂ nanorods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.304, n.1, p.e13-e15, 2006.

MAČEK, M., OREL, B., OPARA KRAŠOVEC, U. The effect of lithiation on the electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*, v.144, n.9, p.3002-3010, 1997.

MACHIDA, N., TATSUMISAGO, M., MINAMI, T. ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF SPUTTERED AMORPHOUS FILMS IN THE SYSTEMS WO₃-Nb₂O₅ AND Li₂O-WO₃-Nb₂O₅. *Journal of the Electrochemical Society*, v.133, n.9, p.1963-1966, 1986.

MACRELLI, G., POLI, E. Mixed cerium/titanium and cerium/zirconium oxides as thin film counter electrodes for all solid state electrochromic transmissive devices. *Electrochimica Acta*, v.44, n.18, p.3137-3147, 1999.

MADHURI, K. V., NAIDU, B. S., HUSSAIN, O. M. Optical absorption studies on $(V_2O_5)_{1-x}(MoO_3)_x$ thin films. *Materials Chemistry and Physics*, v.77, n.1, p.22-26, 2003.

MADHURI, K. V., NAIDU, B. S., HUSSAIN, O. M., EDDRIEF, M., JULIEN, C. Physical investigations on electron beam evaporated V_2O_5 - MoO_3 thin films. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v.86, n.2, p.165-171, 2001.

MAI, L., HU, B., CHEN, W., QI, Y., LAO, C., YANG, R., DAI, Y., WANG, Z. L. Lithiated MoO_3 nanobelts with greatly improved performance for lithium batteries. *Advanced Materials*, v.19, n.21, p.3712-3716, 2007.

MATHEW, J. G. H., SAPERS, S. P., CUMBO, M. J., O'BRIEN, N. A., SARGENT, R. B., RAKSHA, V. P., LAHADERNE, R. B., HICHA, B. P. Large area electrochromics for architectural applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.218, p.342-346, 1997.

MAVROU, G., GALATA, S., TSIPAS, P., SOTIROPOULOS, A., PANAYIOTATOS, Y., DIMOULAS, A., EVANGELOU, E. K., SEO, J. W., DIEKER, C. Electrical properties of La_2O_3 and HfO_2/La_2O_3 gate dielectrics for germanium metal-oxide-semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*, v.103, n.1, 2008.

MCEVOY, T. M., STEVENSON, K. J., HUPP, J. T., DANG, X. Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: Effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties. *Langmuir*, v.19, n.10, p.4316-4326, 2003.

MOHAN, V. M., BIN, H., CHEN, W. Enhancement of electrochemical properties of MoO_3 nanobelts electrode using PEG as surfactant for lithium battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.14, n.10, p.1769-1775, 2010.

MOHAN, V. M., BIN, H., CHEN, W. Enhancement of electrochemical properties of MoO_3 nanobelts electrode using PEG as surfactant for lithium battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.14, n.10, p.1769-1775, 2010.

MONK, P. M. S., ALI, T., PARTRIDGE, R. D. The effect of doping electrochromic molybdenum oxide with other metal oxides: Correlation of optical and kinetic properties. *Solid State Ionics*, v.80, n.1-2, p.75-85, 1995.

MONK, P. M. S., CHESTER, S. L. Electro-deposition of films of electrochromic tungsten oxide containing additional metal oxides. *Electrochimica Acta*, v.38, n.11, p.1521-1526, 1993.

MORTIMER, R. J. Electrochromic Materials. *Annual Review of Materials Research*, v.41, n.1, p.241-268, 2011.

MORTIMER, R. J. Switching colors with electricity. *American Scientist*, v.101, n.1, p.38-45, 2013.

MORTIMER, R. J., DYER, A. L., REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, v.27, n.1, p.2-18, 2006.

NABAVI, M., DOEUFF, S., SANCHEZ, C., LIVAGE, J. Sol-gel synthesis of electrochromic films. *Materials Science and Engineering B*, v.3, n.1-2, p.203-207, 1989.

NGUYEN, P., NG, H. T., YAMADA, T., SMITH, M. K., LI, J., HAN, J., MEYYAPPAN, M. Direct integration of metal oxide nanowire in vertical field-effect transistor. *Nano Letters*, v.4, n.4, p.651-657, 2004.

NIKLASSON, 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, n.2, p.127-156, 2007.

O'BRIEN, N. A., GORDON, J., MATHEW, H., HICHWA, B. P. Electrochromic coatings-applications and manufacturing issues. *Thin Solid Films*, v.345, n.2, p.312-318, 1999.

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

ÖZER, N., BARRETO, T., BÜYÜKLİMANLI, T., LAMPERT, C. M. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.36, n.4, p.433-443, 1995.

ÖZER, N., CHEN, D. G., LAMPERT, C. M. Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications. *Thin Solid Films*, v.277, n.1-2, p.162-168, 1996.

OZER, N., LAMPERT, C. M. Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.54, n.1-4, p.147-156, 1998.

ÖZER, N., RUBIN, M. D., LAMPERT, C. M. Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering A comparison. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.40, n.4, p.285-296, 1996.

PANDEY, S., MISHRA, S. B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: Synthesis, characterizations and applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.59, n.1, p.73-94, 2011.

PARK, C. J., CHOI, D. K., YOO, J., YI, G. C., LEE, C. J. Enhanced field emission properties from well-aligned zinc oxide nanoneedles grown on the Au/Ti-Si substrate. *Applied Physics Letters*, v.90, n.8, 2007.

PARK, J. H., KIM, H. K., LEE, H., YOON, S., KIM, C. D. Highly transparent, low resistance, and cost-efficient Nb:TiO₂/Ag/Nb:TiO₂ multilayer electrode prepared at room temperature using black Nb:TiO₂ target. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.13, n.5, p.J53-J56, 2010.

PARK, W. I., KIM, J. S., YI, G. C., LEE, H. J. ZnO nanorod logic circuits. *Advanced Materials*, v.17, n.11, p.1393-1397, 2005.

PATZ, J. A., CAMPBELL-LENDRUM, D., HOLLOWAY, T., FOLEY, J. A. Impact of regional climate change on human health. *Nature*, v.438, n.7066, p.310-317, 2005.

PEREIRA, L. G., SOLEDAD, L. E. B., FERREIRA, J. M., LIMA, S. J. G., FERNANDES JR, V. J., ARAÚJO, A. S., PASKOCIMAS, C. A., LONGO, E., SANTOS, M. R. C., SOUZA, A. G., SANTOS, I. M. G. Influence of doping on the preferential growth of α -MoO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, v.459, n.1-2, p.377-385, 2008.

PRADES, J. D., JIMENEZ-DIAZ, R., HERNANDEZ-RAMIREZ, F., FERNANDEZ-ROMERO, L., ANDREU, T., CIRERA, A., ROMANO-RODRIGUEZ, A., CORNET, A., MORANTE, J. R., BARTH, S., MATHUR, S. Toward a systematic understanding of photodetectors based on individual metal oxide nanowires. *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, n.37, p.14639-14644, 2008.

PRAKASAM, H. E., SHANKAR, K., PAULOSE, M., VARGHESE, O. K., GRIMES, C. A. A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *Journal of Physical Chemistry C*, v.111, n.20, p.7235-7241, 2007.

PRASAD, A. K., GOUMA, P. I. MoO₃ and WO₃ based thin film conductimetric sensors for automotive applications. *Journal of Materials Science*, v.38, n.21, p.4347-4352, 2003.

PURUSHOTHAMAN, K. K., MURALIDHARAN, G. The effect of annealing temperature on the electrochromic properties of nanostructured NiO films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.93, n.8, p.1195-1201, 2009.

QI, Y. Y., CHEN, W., MAI, L. Q., HU, B., DAI, Y. Growth mechanism of MoO₃ nanobelts under hydrothermal condition. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, v.23, n.11, p.1895-1900, 2007.

RABALAIS, J. W., COLTON, R. J., GUZMAN, A. M. Trapped electrons in substoichiometric MoO₃ observed by X-ray electron spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v.29, n.1, p.131-133, 1974.

RAJESWARI, J., KISHORE, P. S., VISWANATHAN, B., VARADARAJAN, T. K. One-dimensional MoO₂ nanorods for supercapacitor applications. *Electrochemistry Communications*, v.11, n.3, p.572-575, 2009.

RAMANA, C. V., ATUCHIN, V. V., KESLER, V. G., KOCHUBEY, V. A., POKROVSKY, L. D., SHUTTHANANDAN, V., BECKER, U., EWING, R. C. Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films. *Applied Surface Science*, v.253, n.12, p.5368-5374, 2007.

RAMANA, C. V., TROITSKAIA, I. B., ATUCHIN, V. V., RAMOS, M., FERRER, D. Electron microscopy characterization of hexagonal molybdenum trioxide (MoO_3) nanorods. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, v.28, n.4, p.726-729, 2010.

RAO, C. N. R., BISWAS, K., SUBRAHMANYAM, K. S., GOVINDARAJ, A. Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*, v.19, n.17, p.2457-2469, 2009.

RAO, P. M., ZHENG, X. Rapid catalyst-free flame synthesis of dense, aligned α -Fe 2O_3 nanoflake and CuO nanoneedle arrays. *Nano Letters*, v.9, n.8, p.3001-3006, 2009.

REDDY, B. M., REDDY, G. K., RAO, K. N., GANESH, I., FERREIRA, J. M. F. Characterization and photocatalytic activity of TiO_2 -Mx Oy (Mx Oy = SiO_2 , Al_2O_3 , and ZrO_2) mixed oxides synthesized by microwave-induced solution combustion technique. *Journal of Materials Science*, v.44, n.18, p.4874-4882, 2009.

REN, Z. A., CHE, G. C., DONG, X. L., YANG, J., LU, W., YI, W., SHEN, X. L., LI, Z. C., SUN, L. L., ZHOU, F., ZHAO, Z. X. Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$ (Re = rare-earth metal) without fluorine doping. *EPL*, v.83, n.1, 2008.

RICHARDSON, T. J., RUBIN, M. D. Liquid phase deposition of electrochromic thin films. *Electrochimica Acta*, v.46, n.13-14, p.2119-2123, 2001.

ROBERTSON, J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, v.69, n.2, p.327-396, 2006.

ROH, D. K., PATEL, R., AHN, S. H., KIM, D. J., KIM, J. H. Preparation of TiO_2 nanowires/nanotubes using polycarbonate membranes and their uses in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, v.3, n.10, p.4162-4169, 2011.

ROSENFELD, A. H., AKBARI, H., ROMM, J. J., POMERANTZ, M. Cool communities: Strategies for heat island mitigation and smog reduction. *Energy and Buildings*, v.28, n.1, p.51-62, 1998.

SAJI, V. S., LEE, C. W. Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry. *ChemSusChem*, v.5, n.7, p.1146-1161, 2012.

SAMANTARAY, S., MISHRA, B. G., PRADHAN, D. K., HOTA, G. Solution combustion synthesis and physicochemical characterization of ZrO_2 - MoO_3 nanocomposite oxides prepared using different fuels. *Ceramics International*, v.37, n.8, p.3101-3108, 2011.

SBAR, N., BADDING, M., BUDZIAK, R., CORTEZ, K., LABY, L., MICHALSKI, L., NGO, T., SCHULZ, S., URBANIK, K. Progress toward durable, cost effective electrochromic window glazings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.56, n.3-4, p.321-341, 1999.

SCARMINIO, J., LOURENÇO, A., GORENSTEIN, A. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films. *Thin Solid Films*, v.302, n.1-2, p.66-70, 1997.

SHEN, Y., HUANG, R., LI, Y., YAO, S. Synthesis and photochromic properties of 1,3-diaminopropane-induced MoO_3 powder. *Applied Surface Science*, v.258, n.1, p.414-418, 2011.

SIAN, T. S., REDDY, G. B. Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.82, n.3, p.375-386, 2004.

SILVEIRA, J. V., VIEIRA, L. L., FILHO, J. M., SAMPAIO, A. J. C., ALVES, O. L., SOUZA FILHO, A. G. Temperature-dependent Raman spectroscopy study in MoO_3 nanoribbons. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.43, n.10, p.1407-1412, 2012.

SIVAKUMAR, R., GOPALAKRISHNAN, R., JAYACHANDRAN, M., SANJEEVIRAJA, C. Characterization on electron beam evaporated $\alpha\text{-MoO}_3$ thin films by the influence of substrate temperature. *Current Applied Physics*, v.7, n.1, p.51-59, 2007.

SIVAKUMAR, R., GOPALAKRISHNAN, R., JAYACHANDRAN, M., SANJEEVIRAJA, C. Characterization on electron beam evaporated $\alpha\text{-MoO}_3$ thin films by the influence of substrate temperature. *Current Applied Physics*, v.7, n.1, p.51-59, 2007.

SIVAKUMAR, R., SHANTHAKUMARI, K., THAYUMANAVAN, A., JAYACHANDRAN, M., SANJEEVIRAJA, C. Molybdenum oxide (MoO_3) thin film based electrochromic cell characterisation in 0.1M $\text{LiClO}_4\cdot\text{PC}$ electrolyte. *Surface Engineering*, v.25, n.7, p.548-554, 2009.

SK., D. Opportunities and challenges in science and technology of WO_3 for electrochromic and related applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v.92, p.245, 2008.

SMITH, K. R., FRUMKIN, H., BALAKRISHNAN, K., BUTLER, C. D., CHAFE, Z. A., FAIRLIE, I., KINNEY, P., KJELLSTROM, T., MAUZERALL, D. L., MCKONE, T. E., MCMICHAEL, A. J., SCHNEIDER, M. Energy and Human Health. *Annual Review of Public Health*, v.34, n.1, p.159-188, 2013.

SMITH, R. L., ROHRER, G. S. Scanning probe microscopy of cleaved molybdates: α -MoO₃(010), Mo₁₈O₅₂(100), Mo₈O₂₃(010), and η -Mo₄O₁₁(100). *Journal of Solid State Chemistry*, v.124, n.1, p.104-115, 1996.

SOMANI, P. R., RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: Present and future. *Materials Chemistry and Physics*, v.77, n.1, p.117-133, 2003.

SONG, J., NI, X., GAO, L., ZHENG, H. Synthesis of metastable h-MoO₃ by simple chemical precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, v.102, n.2-3, p.245-248, 2007.

SONG, R. Q., XU, A. W., DENG, B., FANG, Y. P. Novel multilamellar mesostructured molybdenum oxide nanofibers and nanobelts: Synthesis and characterization. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n.48, p.22758-22766, 2005.

SPEVACK, P. A., MCINTYRE, N. S. A Raman and XPS investigation of supported molybdenum oxide thin films. 1. Calcination and reduction studies. *Journal of Physical Chemistry*, v.97, n.42, p.11020-11030, 1993.

SU, X., ZHANG, Z., ZHU, M. Melting and optical properties of ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, v.88, n.6, 2006.

SVENSSON, J. S. E. M., GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, v.11, n.1-2, p.29-34, 1984.

SYSOEV, V. V., BUTTON, B. K., WEPSIEC, K., DMITRIEV, S., KOLMAKOV, A. Toward the Nanoscopic "Electronic Nose": Hydrogen vs Carbon Monoxide Discrimination with an Array of Individual Metal Oxide Nano- and Mesowire Sensors. *Nano Letters*, v.6, n.8, p.1584-1588, 2006.

TAKADA, K., SAKURAI, H., TAKAYAMA-MUROMACHI, E., IZUMI, F., DILANIAN, R. A., SASAKI, T. Superconductivity in two-dimensional CoO₂ layers. *Nature*, v.422, n.6927, p.53-55, 2003.

TANG, J., LU, Y., LIU, B., YANG, P., HUANG, Y., KONG, J. Time-resolved electrochromic properties of MoO₃ thin films electrodeposited on a flexible substrate. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.7, n.4, p.244-248, 2003.

TAURINO, A. M., FORLEO, A., FRANCIOSO, L., SICILIANO, P., STALDER, M., NESPER, R. Synthesis, electrical characterization, and gas sensing properties of molybdenum oxide nanorods. *Applied Physics Letters*, v.88, n.15, 2006.

TETSU, O. Electrochromic materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v.16, p.185, 1986.

THONG, L. V., LOAN, L. T. N., VAN HIEU, N. Comparative study of gas sensor performance of SnO₂ nanowires and their hierarchical nanostructures. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v.150, n.1, p.112-119, 2010.

TSOI, S., FOK, E., SIT, J. C., VEINOT, J. G. C. Surface functionalization of porous nanostructured metal oxide thin films fabricated by glancing angle deposition. *Chemistry of Materials*, v.18, n.22, p.5260-5266, 2006.

TURHAN, I., TEPEHAN, F. Z., TEPEHAN, G. G. Effect of V_2O_5 content on the optical, structural and electrochromic properties of TiO_2 and ZrO_2 thin films. *Journal of Materials Science*, v.40, n.6, p.1359-1362, 2005.

UHLMANN, D. R., SURATWALA, T., DAVIDSON, K., BOULTON, J. M., TEOWEE, G. Sol—gel derived coatings on glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.218, n.0, p.113-122, 1997.

UNEP. Buildings and Climate Change: Status, Challenges and Opportunities. United Nations Environment Programme , Paris, France, 2007.

VARSANO, F., DECKER, F., MASETTI, E., CARDELLINI, F., LICCIULLI, A. Optical and electrochemical properties of cerium-zirconium mixed oxide thin films deposited by sol-gel and r.f. sputtering. *Electrochimica Acta*, v.44, n.18, p.3149-3156, 1999.

VESZELEI, M., KULLMAN, L., AZENS, A., GRANQVIST, C. G., HJORVARSSON, B. Transparent ion intercalation films of Zr--Ce oxide. *Journal of Applied Physics*, v.81, n.4, p.2024-2026, 1997.

WANG, B., YANG, Y. H., YANG, G. W. Growth mechanisms of SnO_2/Sn nanocables. *Nanotechnology*, v.17, n.18, p.4682-4688, 2006.

WANG, G. X., PARK, J. S., PARK, M. S., GOU, X. L. Synthesis and high gas sensitivity of tin oxide nanotubes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v.131, n.1, p.313-317, 2008.

WANG, J., KHOO, E., LEE, P. S., MA, J. Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO_3 nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, n.37, p.14306-14312, 2008.

WANG, W., ZENG, B., YANG, J., POUDEL, B., HUANG, J., NAUGHTON, M. J., REN, Z. Aligned ultralong ZnO nanobelts and their enhanced field emission. *Advanced Materials*, v.18, n.24, p.3275-3278, 2006.

WANG, Z. L., SONG, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, v.312, n.5771, p.243-246, 2006.

WEI, G., QIN, W., ZHANG, D., WANG, G., KIM, R., ZHENG, K., WANG, L. Synthesis and field emission of MoO_3 nanoflowers by a microwave hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds*, v.481, n.1-2, p.417-421, 2009.

WISE, F. W. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement. *Accounts of Chemical Research*, v.33, n.11, p.773-780, 2000.

WU, B., HEIDELBERG, A., BOLAND, J. J. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires. *Nat Mater*, v.4, n.7, p.525-529, 2005.

XIA, T., LI, Q., LIU, X., MENG, J., CAO, X. Morphology-controllable synthesis and characterization of single-crystal molybdenum trioxide. *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.5, p.2006-2012, 2006.

Y. DIMITRIEV, Y. I., R. IORDANOVA. HISTORY OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY (REVIEW). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v.43, n.2, p.181-192, 2008.

YANG, D. J., PARK, H., CHO, S. J., KIM, H. G., CHOI, W. Y. TiO₂-nanotube-based dye-sensitized solar cells fabricated by an efficient anodic oxidation for high surface area. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.69, n.5-6, p.1272-1275, 2008.

YANG, X., TANG, H., ZHANG, R., SONG, H., CAO, K. NaCl-assisted hydrothermal synthesis of high-quality crystalline α -MoO₃ nanobelts. *Crystal Research and Technology*, v.46, n.4, p.409-412, 2011.

YANG, Y. A., CAO, Y. W., LOO, B. H., YAO, J. N. Microstructures of Electrochromic MoO₃ Thin Films Colored by Injection of Different Cations. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.102, n.47, p.9392-9396, 1998.

YANG, Z., XU, T., ITO, Y., WELP, U., KWOK, W. K. Enhanced electron transport in dye-sensitized solar cells using short ZnO nanotips on a rough metal anode. *Journal of Physical Chemistry C*, v.113, n.47, p.20521-20526, 2009.

YEBKA, B., JULIEN, C. Lithium intercalation in sputtered MoO₃ films. *Ionics*, v.3, n.1-2, p.83-88, 1997.

ZACH, M. P., NG, K. H., PENNER, R. M. Molybdenum nanowires by electrodeposition. *Science*, v.290, n.5499, p.2120-2123, 2000.

ZAKHAROVA, G. S., TÄSCHNER, C., VOLKOV, V. L., HELLMANN, I., KLINGELER, R., LEONHARDT, A., BÜCHNER, B. MoO_{3- δ} nanorods: Synthesis, characterization and magnetic properties. *Solid State Sciences*, v.9, n.11, p.1028-1032, 2007.

ZAYAT, M., PARDO, R., CASTELLÓN, E., TORRES, L., ALMENDRO, D., PAREJO, P. G., ÁLVAREZ, A., BELENGUER, T., GARCÍA-REVILLA, S., BALDA, R., FERNÁNDEZ, J., LEVY, D. Optical and Electro-optical Materials Prepared by the Sol-Gel Method. *Advanced Materials*, v.23, n.44, p.5318-5323, 2011.

ZENG, H., XU, X., BANDO, Y., GAUTAM, U. K., ZHAI, T., FANG, X., LIU, B., GOLBERG, D. Template deformation-tailored ZnO nanorod/nanowire arrays: Full growth control and optimization of field-emission. *Advanced Functional Materials*, v.19, n.19, p.3165-3172, 2009.

ZHANG, C. C., ZHENG, L., ZHANG, Z. M., DAI, R. C., WANG, Z. P., ZHANG, J. W., DING, Z. J. Raman studies of hexagonal MoO₃ at high pressure. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, v.248, n.5, p.1119-1122, 2011.

ZHANG, Y., KUAI, S., WANG, Z., HU, X. Preparation and electrochromic properties of Li-doped MoO₃ films fabricated by the peroxo sol-gel process. *Applied Surface Science*, v.165, n.1, p.56-59, 2000.

ZHENG, H., OU, J. Z., STRANO, M. S., KANER, R. B., MITCHELL, A., KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, v.21, n.12, p.2175-2196, 2011.

ZHENG, W., ZHENG, Y. F., JIN, K. W., WANG, N. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in TiO₂ nanotube films. *Talanta*, v.74, n.5, p.1414-1419, 2008.

ZHOU, J., XU, N. S., DENG, S. Z., CHEN, J., SHE, J. C., WANG, Z. L. Large-Area Nanowire Arrays of Molybdenum and Molybdenum Oxides: Synthesis and Field Emission Properties. *Advanced Materials*, v.15, n.21, p.1835-1840, 2003.

ZIEGLER, J. P., HOWARD, B. M. Applications of reversible electrodeposition electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.39, n.2-4, p.317-331, 1995.

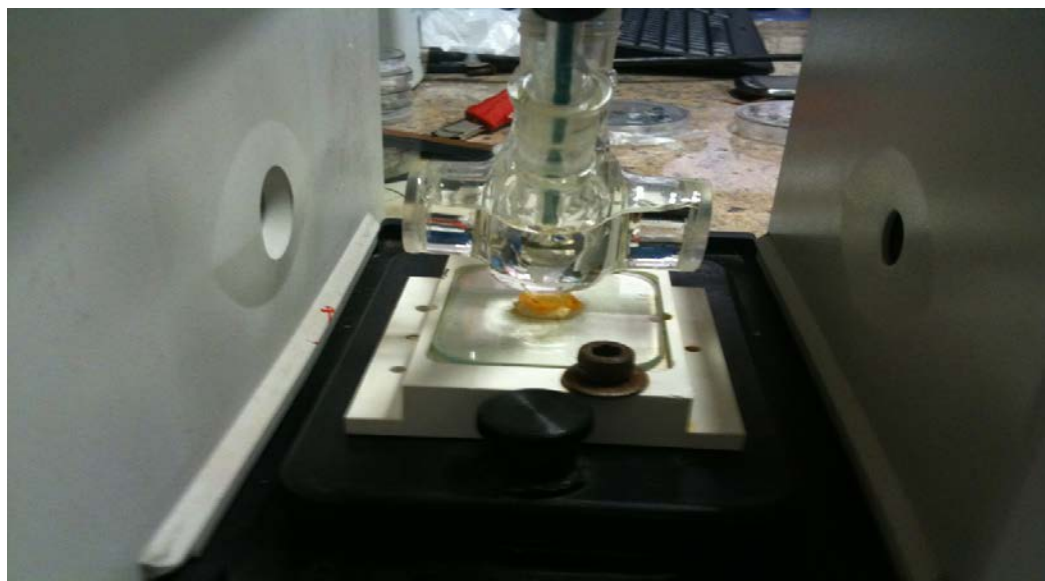
ZINZI, M. Office worker preferences of electrochromic windows: a pilot study. *Building and Environment*, v.41, n.9, p.1262-1273, 2006.

ZOPPI, R. A., MORTEAN, N. H. R. Sol-gel titanium dioxide: Properties and electrochromic behavior. *Dióxido de titânio sol-gel: Propriedades e comportamento eletrocrômico*, v.23, n.6, p.727-732, 2000.

APÊNDICES

APÊNDICE A. Guia de trabalho Laboratorial.

Universidade Federal de Pelotas			
Mestrado de Engenharia de Materiais			
Orientador:		Data	Versão
Procedimento Solução de Oxido de Estanho (SnO ₂)			
Materiais e Métodos			
EPP (Equipamento de Proteção Pessoal)			
1. . 2. .			
Reagentes			
1. . 2. .			
Equipamento			
1. . 2. .			
Procedimento			
PASO 1			
Sugestões antes do processo			
a) . b) . c) .			
PASO 2			
a) . b) . c) .			
PASO 3			
a) . b) . c) .			
PASO 4			
a) . b) . c) .			
Controles do Cambio (Detalhe de cambio)			
1. Documento inicial José Carlos Bernedo Alcázar.			
2. Modificado o 06-06-2013.			
3.			
4.			

APÊNDICE B. Técnica de Transmitância.

ANEXOS



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO - QUÍMICA

Av. Trabalhador São carlense, 400-C.P. 780
13560-970 - São Carlos - SP - BRAZIL

Fone (55-16) 3373.9919
Fax (55-16) 3373.9952

São Carlos, 16 Março 2012

Atestamos para os devidos fins, que o Sr.^a JOSE CARLOS BERNEDO ALCÁZAR, aluno de mestrado do Programa de Pós-graduação em Ciências de Engenharia de Materiais da UFPEL - Universidade Federal de Pelotas, cumpriu no período de 12/03/2012 a 16/03/2012 um total de 40 horas de Estágio, no Instituto de Química de São Carlos - IQSC da Universidade de São Paulo, situada na Av. Trab. São-carlense, n° 400, São Carlos, Telefones (16) 3373 9946 - Fax (16) 3373 9903, CP n° 780 n° CEP 13560-970.

Tendo sido mencionada a carga horária, distribuída entre os seguintes tópicos:

- Modo de operação do Equipamento Auto Lab.
- Modo de operação de Equipamento Agilent 8453; UV Visisble Chem Station.
- Modo de Operação de Potentiostat - Galvanostat - Micro Autolab. Nova 1.8
- Pelos Métodos:
 - Voltametria Cíclica.
 - Cronocoulometria.
 - Cronoamperometria.
 - Medidas de transmitância.
 - Medidas de Cinética.

Data: 16 de Março de 2012

Atenciosamente,

Prof. Dra. Agnieszka J. Pawlicka Maule

Prof. Dra. Agnieszka Pawlicka