UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTec

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação

FILMES FINOS DE V_2O_5 DOPADOS COM Nb_2O_5

Talita Marth Westphal

Pelotas, 2015

Talita Marth Westphal

FILMES FINOS DE V_2O_5 DOPADOS COM Nb_2O_5

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Materiais Nanoestruturados).

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2015

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César O. Avellaneda (orientador), UFPel – Engenharia de Materiais
Prof. Dr. Douglas Langie da Silva, UFPel – IFM, Física
Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño, UFPel – Engenharia de Materiais

Suplente:
Prof. Dr. Willian A. Rodriguez, UFPel – IFM, Física

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus que me guiou e protegeu durante toda essa caminhada.

Ao meu orientador, professor César O. Avellaneda, pela imensa dedicação, confiança, paciência e entusiasmo durante todo o período de mais esse degrau acadêmico.

À minha irmã Tuane, amiga, companheira, inexplicavelmente essencial e fundamental em mais essa etapa da minha vida.

Aos meus pais, que sempre me incentivaram e são meu maior exemplo.

Aos colegas e amigos de laboratório: Daiane Mendes Landarin, que me deu desde o primeiro até o último apoio; Rafaela Moreira Javier Lemos, pela incrível paciência, insuperável dedicação e imensurável contribuição; Monique Loi, por me ajudar a dar os primeiros “passos” no laboratório da Engenharia de Materiais; Camila Cholant, pela ajuda fundamental no trabalho; Jean Salazar, pelas dicas valiosas.

Às secretárias do PPGCEM: Sandra e Ana.

Ao professor André Gündel da UNIPAMPA-Bagé pelas medidas de AFM.

Ao CEME-Sul FURG pelas medidas de MEV.

Às professoras Dra. Agnieszka Pawlicka e a Dra. Juliana R. Andrade do IQSC USP-São Carlos pelo suporte nas medidas ópticas.

À CAPES pela concessão parcial da bolsa de mestrado.

À UFPel e ao PPGCEM pela concretização de mais esta etapa e também pela receptividade incrível.

A todos os professores do PPGCEM, pela indescritível dedicação e comprometimento durante todo o curso.

Aos amigos e colegas pelo incentivo e apoio constantes.

“O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus próprios pensamentos. A maneira como você encara a vida é que faz toda diferença.”

(Luis Fernando Veríssimo)

Resumo

WESTPHAL, Talita Marth. **Filmes finos de V_2O_5 dopados com Nb_2O_5.** 2015, 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, UFPEL, Pelotas, 2015.

A presente dissertação propõe estudar filmes finos de pentóxido de vanádio (V_2O_5) dopados com pentóxido de nióbio (V_2O_5:Nb_2O_5), preparados pelo processo sol-gel. Os sóis foram obtidos utilizando etóxido de nióbio ($Nb(OCH_2CH_3)_5$) e alcóxido de vanádio ($OV(OCH(CH_3)_2)_3$ – oxitriisopropóxido de vanádio) como precursores, isopropanol como solvente e ácido acético glacial como catalisador. Os filmes finos foram depositados pela técnica de *dip coating* sobre um substrato condutor eletrônico (FTO). A partir disso, foi feito um estudo sistemático para a obtenção de filmes finos com as propriedades eletroquímicas desejadas. Os filmes finos depositados foram submetidos ao tratamento térmico de 350˚C durante 30 minutos em atmosfera de ar. Os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 foram estudados através de diferentes técnicas eletroquímicas, tais como voltametria cíclica (VC), cronoamperometria (CA), cronocoulometria (CC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e espectroscopia no UV-Vis. Para estudar a morfologia dos filmes, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). O objetivo da dissertação foi preparar e caracterizar filmes finos com propriedades eletrocrômicas e a sua possibilidade de utilizar esses filmes como contra-eletrodo num dispositivo eletrocrômico.

Palavras-chave: sol-gel; eletrocromismo; filmes finos; V_2O_5:Nb_2O_5

Abstract

WESTPHAL, Talita Marth. **Thin films of V_2O_5 doped with Nb_2O_5.** 2015, 91f. Dissertation (Master Degree in Material Science and Engineering) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, UFPEL, Pelotas, 2015.

This work pretend to study thin films of vanadium pentoxide (V_2O_5) doped with niobium pentoxide (V_2O_5:Nb_2O_5) prepared by the sol-gel process. The sols were obtained by using niobium ethoxide ($Nb(OCH_2CH_3)_5$) and vanadium alkoxide ($OV(OCH(CH_3)_2)_3$ – vanadium oxytriisopropoxide) as precursors, isopropanol as solvent and glacial acetic acid as catalyst. The thin films were deposited by dip coating technique on a substrate (FTO). There will be a systematic study to obtain thin films with the desired electrochemical properties. The thin films deposited was submitted to a heat treatment of 350°C for 30 minutes in air atmosphere. In order thin films of V_2O_5 and V_2O_5:Nb_2O_5 were studied by different electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), chronocoulometry (CC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and UV-Vis spectroscopy. To study the morphology of the films were realized measurements of scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The objective of this work is to prepare and characterize thin films with electrochromic properties and the possibility of using these films as counter electrode in electrochromic device.

Keywords: sol-gel; electrochromism; thin films; V_2O_5:Nb_2O_5

Lista de figuras

Figura 1 – Consumo médio de eletricidade no Brasil para o ano de 2013 17
Figura 2 – Consumo médio de energia elétrica residencial.....17
Figura 3 – Tabela periódica adaptada para evidenciar os óxidos eletrocrômicos 24
Figura 4 – Vista em perspectiva das camadas de V_2O_5 26
Figura 5 – Dispositivo eletrocrômico (DEC).....30
Figura 6 – Estrutura e funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico.....32
Figura 7 – Princípio de funcionamento de dispositivos eletrocrômicos 33
Figura 8 – Fluxograma do método sol-gel 38
Figura 9 – Fluxograma do método sol-gel e deposição pela técnica de *dip coating* .44
Figura 10 – Preparação dos sóis de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens .46
Figura 11 – Preparação dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados.....47
Figura 12 – Célula eletroquímica utilizada nas caracterizações dos filmes finos 50
Figura 13 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5 em função do número de camadas e velocidade de *dip coating* 55
Figura 14 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 2mol% em função do número de camadas e velocidade de *dip coating* 56
Figura 15 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% em função do número de camadas e velocidade de *dip coating* 57
Figura 16 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 10mol% em função do número de camadas e velocidade de *dip coating* 57
Figura 17 – Cronoamperometria dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 2mol% em função do número de camadas e da velocidade de *dip coating*.....60
Figura 18 – Cronoamperometria dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e V_2O_5:Nb_2O_5 10mol% em função do número de camadas e da velocidade de *dip coating*.....61
Figura 19 – Densidade de carga catódica/anódica dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados.....63
Figura 20 – Cronocoulometria dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 2mol% em função do número de camadas e da velocidade de *dip coating*.....65
Figura 21 – Cronocoulometria dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e V_2O_5:Nb_2O_5 10mol% em função do número de camadas e da velocidade de *dip coating*.....66
Figura 22 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% 68

Figura 23 – Voltametria cíclica de 140 ciclos do filme fino de V_2O_5 69
Figura 24 – Voltametria cíclica de 140 ciclos do filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%....69
Figura 25 – Comparação da estabilidade cíclica para os filmes finos de V_2O_5 e de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%.....70
Figura 26 – Cronoamperometria dos filmes finos de V_2O_5 e de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% .71
Figura 27 – Cronocoulometria dos filmes finos de V_2O_5 e de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%.....72
Figura 28 – Transmitância óptica do filme fino de V_2O_5 para os estados colorido e descolorido.....73
Figura 29 – Transmitância óptica do filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% para os estados colorido e descolorido 74
Figura 30 – Espectroscopia de impedância eletroquímica do filme fino de V_2O_5 76
Figura 31 – Espectroscopia de impedância eletroquímica do filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%.....76
Figura 32 – Espectroscopia de impedância eletroquímica para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% com potencial de -0,85V 77
Figura 33 – Micrografias de MEV para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados (7x) 78
Figura 34 – Micrografias de MEV para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados (10x) 79
Figura 35 – Micrografias de MEV para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados (20x) 79
Figura 36 – Micrografias de MEV para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados (50x) 80
Figura 37 – Perfil do filme fino de V_2O_5 no MEV (a) e (b).....80
Figura 38 – Micrografias de MFA para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% para diferentes magnificações.....81

Lista de tabelas

Tabela 1 – Coloração em função da polarização dos materiais eletrocrômicos.....22
Tabela 2 – Coloração em função da voltagem aplicada para o filme fino de V_2O_5....27
Tabela 3 – Técnica de deposição, respectivas áreas de aplicação e respectivo *band gap* óptico.....42
Tabela 4 – Densidades de carga dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens.....64

Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

A	Absorbância
CA	Cronoamperometria
CC	Cronocoulometria
CP	Carbonato de propileno
CRT	Tubos de raios catódicos
DEC	Dispositivo eletrocrômico
DO	Densidade óptica
e^-	Elétron
Eg	Energia de *band gap*
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E_o	Potencial inicial
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
H^+	Íon de hidrogênio ou próton
I	Corrente
I^+	Íon
IFSul	Instituto Federal Sul-Rio-grandense
IQSC-USP	Instituto de Química de São Carlos
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
LCD	Cristal líquido
Li^+	Íon lítio
$LiClO_4$	Perclorato de lítio
Me	Metal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
Mo	Molibdênio
MoO_3	Óxido de molibdênio (VI)
Na_xWO_3	Tungstato de sódio
Nb	Nióbio
Nb_2O_5	Óxido de nióbio (V) ou pentóxido de nióbio

$NbCl_5$	Pentacloreto de nióbio
$Nb(OCH_2CH_3)_5$	Pentóxido de nióbio
$OV(OCH(CH_3)_2)_3$	Oxitriisopropóxido de vanádio
O	Oxigênio
PLD	Deposição por laser pulsado
PECVD	Deposição química a vapor assistida por plasma
Q_a	Carga anódica
Q_c	Carga catódica
SnO_2	Dióxido de estanho
T	Temperatura
t	Tempo
T_g	Transição vítrea
Ti	Titânio
TiO_2	Dióxido de titânio
UFPel	Universidade Federal de Pelotas
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível
V	Vanádio (ou tensão)
V_2O_5	Óxido de vanádio (V) ou pentóxido de vanádio
VC	Voltametria cíclica
W	Tungstênio
WO_3	Óxido de tungstênio (VI)

Sumário

1. Introdução 14
2. Revisão bibliográfica 16
2.1. Eficiência energética 16
2.2. Eletrocromismo 20
2.3. Materiais eletrocrômicos 21
2.3.1. Óxidos de metais de transição 23
2.3.2. Pentóxido de vanádio (V_2O_5) 25
2.3.3. Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) 28
2.4. Dispositivos eletrocrômicos 30
2.5. Janelas inteligentes 35
2.6. Método sol-gel 37
2.7. Filmes finos 41
2.8. *Dip coating* 43
3. Objetivos 45
3.1. Objetivo geral 45
3.2. Objetivos específicos 45
4. Materiais e métodos 46
4.1. Preparação dos sóis de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 pelo método sol-gel 46
4.2. Preparação dos filmes finos pela técnica de *dip coating* 47
4.3. Caracterização dos filmes finos 49
4.3.1. Voltametria cíclica (VC) 49
4.3.2. Cronoamperometria (CA) 50
4.3.3. Cronocoulometria (CC) 51
4.3.4. Espectroscopia no UV-Vis 51
4.3.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) 52

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 52

4.3.7. Microscopia de força atômica (MFA) 53

5. Resultados e discussões 54

5.1. Caracterizações eletrocrômicas preliminares 54

5.1.1. Medidas de voltametria cíclica 54

5.1.2. Medidas de cronoamperometria 59

5.1.3. Medidas de cronocoulometria 62

5.2. Caracterizações eletrocrômicas: estudo comparativo 68

5.2.1. Medidas de voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5 versus V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% 68

5.2.2. Medidas de cronoamperometria dos filmes finos de V_2O_5 versus V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% 71

5.2.3. Medidas de cronocoulometria dos filmes finos de V_2O_5 versus V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% 72

5.2.4. Medidas de espetroscopia no UV-Vis.....73

5.2.5. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica 75

5.3. Caracterizações morfológicas 78

5.3.1. Medidas de microscopia eletrônica de varredura 78

5.3.2. Medidas de microscopia de força atômica 81

6. Conclusão.....82

7. Referências bibliográficas.....83

1. Introdução

Atualmente, a maioria das pessoas passa cerca de 80 a 90% do seu tempo dentro de edifícios e veículos, o que torna de grande importância a qualidade desses ambientes. Cada vez mais, a energia é usada para manter esses ambientes em um nível confortável e saudável (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Diante disso, indiscutivelmente, há a necessidade de aprimorar o aproveitamento dos recursos energéticos, fato que está incentivado pesquisas nas mais diversas áreas. Desde a década de 70, em razão da possível escassez de petróleo, a eficiência energética já vem sendo alvo de preocupação no mundo. Na mesma época, no Brasil, deu-se início a uma busca incessante de diversificar a matriz energética visando suprir a demanda (BRASIL, 2015).

Uma das prováveis soluções para contribuir com a eficiência energética é a utilização de recursos renováveis através de geração de energias: solar, eólica, hidráulica, maremotriz ou geotérmica. Incontestavelmente, o uso da energia solar tem vantagens referentes aos custos ambientais de extração, geração, transmissão e distribuição quando comparadas às fontes fósseis de energia (BRASIL, 2015).

Além disso, quanto à arquitetura e construção civil, as janelas representam a principal fonte de ganho de calor no verão e, significativa perda de calor, no inverno. Entretanto, o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias está alterando o desempenho energético destas de uma maneira bastante expressiva, mudando a forma de selecioná-las e utilizá-las. Atualmente, já foram propostas soluções técnicas alternativas, tais como: vidros coloridos, termorrefletores, filmes de controle solar, micropersianas e vidros eletrocrômicos (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Porém, o uso indiscriminado de grandes áreas transparentes em fachadas, sem elementos de proteção solar deve ser questionado, devido aos problemas gerados pelo excessivo ganho de calor que ocorre através dessas superfícies.

Diante disso, pode-se ressaltar o uso de janelas eletrocrômicas inteligentes, as quais podem ser consideradas umas das mais promissoras formas de economia de energia existentes atualmente. Esses dispositivos são capazes de alterar sua coloração através de um estímulo elétrico externo e, a partir daí a intensidade de radiação solar que é transmitida através dessas janelas é controlada, resultando em ambientes com maior conforto térmico, em razão do controle da luminosidade e da temperatura.

Cabe salientar que uma ampla classe de materiais opticamente ativos vem despertando interesse em termo de aplicações. São os chamados materiais cromogênicos, os quais mudam de cor em função de um estímulo externo (eletrocrômicos, fotocrômicos, termocrômicos) e são conhecidos pelo seu baixo consumo de energia, alta eficiência de coloração, efeito de memória estável sob condições de circuito aberto, ampla coloração, modulação óptica elevada e estabilidade cíclica a longo prazo (CAI *et al.*, 2014). Importante destacar que o mercado de materiais inteligentes cromogênicos envolve aplicações automotivas, arquitetônicas, em aviões e em displays informativos (LAMPERT, 2004).

Com relação aos dispositivos eletrocrômicos (DEC), que são utilizados nas janelas inteligentes, os mesmos possuem a estrutura de “sanduíche”. O dispositivo é composto por filmes finos que mudam sua coloração conforme a aplicação de potencial elétrico nos condutores eletrônicos. Durante a aplicação desse potencial, ocorre a dupla inserção de íons e elétrons que muda o estado de oxidação do eletrodo de trabalho e, consequentemente, sua coloração. E quando um potencial contrário é aplicado, resulta na extração dos íons e elétrons inseridos no eletrodo de trabalho e provoca a descoloração da janela.

Portanto, é imprescindível que sejam feitas pesquisas para, cada vez mais, aprimorar esses dispositivos eletrocrômicos. Sendo que uma das partes que compõem esse dispositivo é a camada do contra-eletrodo, objeto de estudo da presente dissertação, a qual pode ser uma camada de armazenamento de íons sem mudança de cor durante o processo de extração e inserção de íons; ou ainda, uma camada eletrocrômica anódica complementar (secundária) ao filme eletrocrômico (eletrodo de trabalho), que muda sua coloração no estado de oxidação. Dessa forma, a cor pode ser intensificada na operação do dispositivo eletrocrômico, complementando ou alterando a coloração do filme eletrocrômico.

Sendo assim, o presente trabalho apresenta a preparação e caracterização de filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 e seu potencial uso num dispositivo eletrocrômico.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Eficiência energética

De acordo com (LAMBERTS *et al.*, 2004), eficiência energética é a obtenção de um serviço com baixo consumo de energia. Ou ainda, eficiência energética pode ser definida como a relação entre a quantidade de energia empregada em uma atividade e aquela disponibilizada para sua realização. Com base nesses conceitos, é imprescindível a otimização dos processos de produção e do uso de energia tanto no Brasil quanto no mundo (BRASIL, 2015). Por exemplo, quando um edifício proporciona as mesmas condições ambientais de outro, mas com menor consumo de energia, este é considerado mais eficiente energeticamente. Em outras palavras, a eficiência energética consiste na utilização da energia de uma forma mais econômica, sem que o nível de conforto ou da qualidade de vida sejam prejudicados. Ou seja, deve-se essencialmente evitar o desperdício de energia, através da alteração de alguns comportamentos e da utilização de equipamentos que consumam menos energia.

Os recentes problemas energéticos relacionados a questões climáticas que influenciam na diminuição das reservas hídricas, as quais são a principal a fonte de energia elétrica no Brasil, levam não somente a procura de novas fontes de energia elétrica, mas também a otimização de seu consumo. A energia elétrica em escala industrial é produzida principalmente em usinas hidrelétricas (água), termoelétricas (gás, carvão, petróleo etc.), nucleares e fontes alternativas como energia eólica e energia solar (OLIVEIRA *et al.*, 2013), que devem ser complementares à energia gerada através de hidrelétricas.

Salienta-se que do total de energia elétrica consumida no Brasil, 48% é utilizada por edificações residenciais, comerciais e públicas. No setor residencial, o consumo de energia chega a 24% do total nacional e, nos setores comercial e público, chega a 16 e 8% respectivamente, como pode ser visualizado na Figura 1.

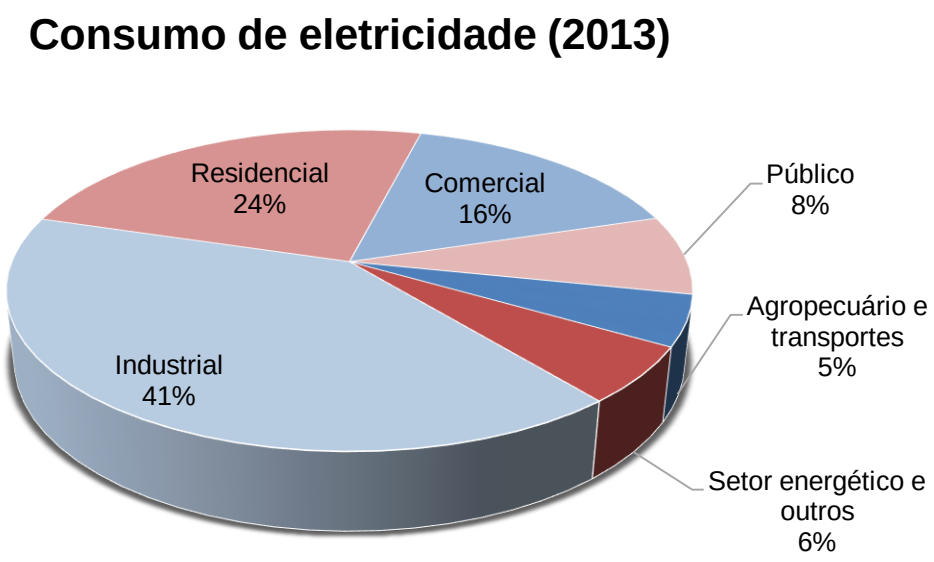


Figura 1 – Consumo médio de eletricidade no Brasil para o ano de 2013
Fonte: BEN, 2014

Já na Figura 2, pode-se observar que a maior parte da energia consumida em residências (65%) é utilizada em geladeiras e chuveiros. Ao ar condicionado, 22% do total é destinado e o restante da energia, que corresponde a 12%, é destinado à televisão, máquina de lavar roupas e lâmpadas.

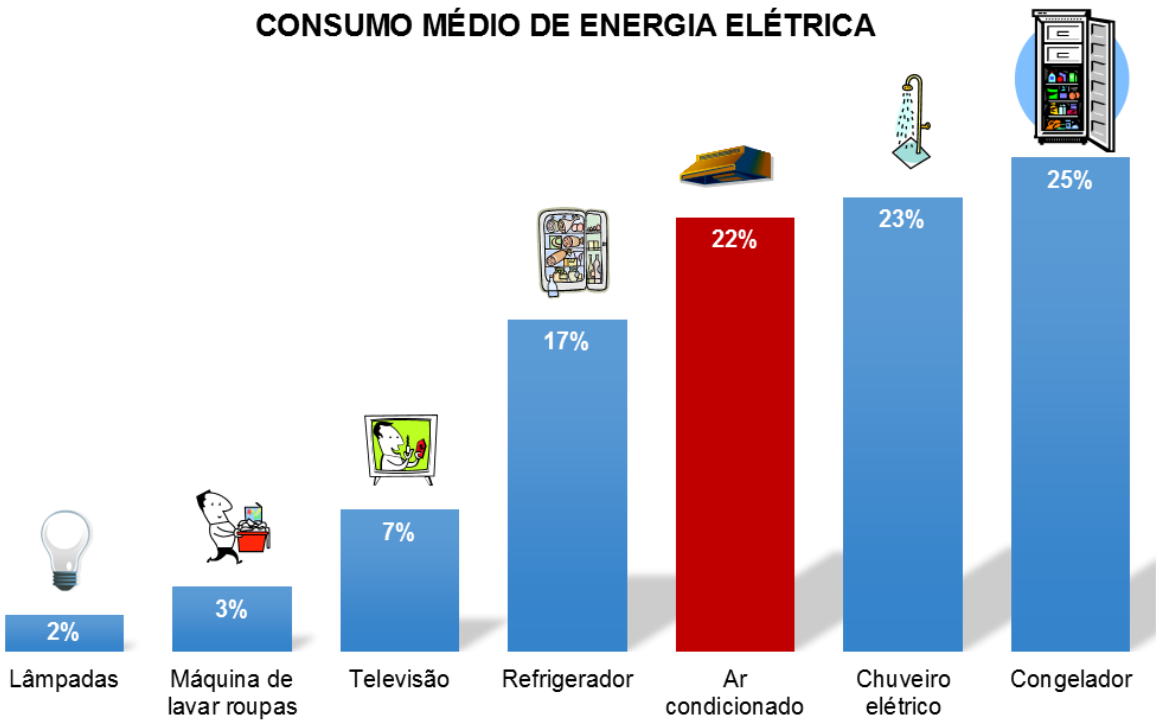


Figura 2 – Consumo médio de energia elétrica residencial
Fonte: BEN, 2014

Com base nisso, como os sistemas de iluminação e climatização estão sendo utilizados em larga escala, torna-se cada vez mais necessário aumentar a eficiência no uso de energia e em outros componentes de uma edificação. Dessa maneira, é possível minimizar os custos do setor público, podendo transferir esses recursos aos fabricantes de equipamento para que estes consigam obter produtos mais eficientes em relação ao consumo de energia e com preços acessíveis aos consumidores de forma geral.

No Brasil, em 2001, após a crise energética local, intensificou-se uma preocupação com as questões ambientais, relacionadas principalmente ao consumo excessivo de energia elétrica, o que levou à criação da Lei n° 10.295, que dispõe sobre a Política Nacional de Conservação de Energia (BRASIL, 2001).

Em 2003 foi criado o Programa Procel Edifica, Plano de Ação para Eficiência Energética em Edificações. No final de 2005, o Grupo Técnico para Eficientização de Energia nas Edificações no País" (GT Edificações) criou a Secretaria Técnica de Edificações (ST Edificações) com competência para discutir as questões técnicas envolvendo os indicadores de eficiência energética. Em 2006, o Inmetro foi incluído no processo através da criação da Comissão Técnica (CT Edificações), onde é discutido e definido o processo de obtenção da Etiqueta Nacional de Conservação de Energia (ENCE). A metodologia para a classificação do nível de eficiência energética dos edifícios comerciais, de serviços e públicos foi publicada em 2009 e em 2010, foi publicada a metodologia para classificação dos edifícios residenciais, juntamente com as regulamentações e manuais (PBEE, 2013).

Sendo assim, além do Brasil, outros países também estão buscando intensamente melhorias em relação à eficiência energética. O Departamento de Energia, da Universidade de Berkeley, tem realizado estudos em grande escala que comparam sistemas de janelas eletrocrômicas e fotocrômicas com os de janelas convencionais, incluindo o sistema de iluminação. Sendo que a pesquisa foi desenvolvida para explorar e avaliar vários aspectos práticos do desempenho das duas tecnologias. O objetivo foi compreender detalhadamente a tecnologia e seus impactos e, principalmente, verificar a redução do uso de energia para o aquecimento, ventilação e ar condicionado (AVAC). Além do mais, o intuito foi compreender como as janelas inteligentes afetam o conforto dos ocupantes, a sua aceitação e a viabilidade econômica desta tecnologia. Os resultados obtidos mostram que quando as janelas eletrocrômicas são utilizadas, tem-se uma redução de 22% na utilização

anual de AVAC, comparado às janelas convencionais. Especificamente, o consumo de refrigeração e gás diminuem 45 e 19%, respectivamente. Porém, infelizmente, o principal empecilho para a adoção dessas janelas é o custo, pois o estudo mostra que o retorno financeiro seria em torno de 21,5 anos com base na poupança energética (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Dessa forma, os dispositivos eletrocrômicos, na forma de janelas eletrocrômicas inteligentes, consistem numa nova e moderna opção para arquitetura. A modernidade desses dispositivos se deve à conexão entre sistemas de controle dos edifícios, permitindo a interatividade por meio do usuário ou por parâmetros ambientais relacionados ao interior da edificação (níveis de iluminação e temperatura interna) (CARAM *et al.*, 2003). Ou seja, pode-se preestabelecer que, ao se atingir determinada temperatura ou nível de iluminação, o dispositivo eletrocrômico seja automaticamente ativado, permitindo, com isso, a racionalidade e a possibilidade de redução no consumo de energia.

2.2. Eletrocromismo

A origem dos estudos sobre eletrocromismo, é geralmente atribuída ao trabalho pioneiro de Deb, cujas pesquisas foram feitas no instituto American Cyanamid Corporation nos EUA durante os anos 1960 e foram publicadas pela primeira vez usando filmes de óxido de tungstênio em 1969. Já em propriedades básicas desses filmes, as publicações surgiram em 1973. No entanto, houve desenvolvimentos paralelos na União Soviética, que parecem ser pouco conhecidas ou pelo menos raramente citadas. Sendo uma publicação de 1974, bem como patentes relacionadas com filmes de óxido de nióbio por volta de 1963, foram encontradas (GRANQVIST, 2012).

O eletrocromismo pode ser definido como uma mudança de cor, persistente, mas reversível, que ocorre em certos materiais quando estes são submetidos a uma mudança eletroquímica. Uma grande quantidade de materiais tem a propriedade de alterar sua cor quando submetidos a um potencial elétrico. Essa mudança de coloração deverá ser reversível quando o potencial elétrico é removido ou quando a polaridade da tensão ou corrente é invertida (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A utilização do fenômeno do eletrocromismo é muito ampla, sendo que este pode ser empregado, principalmente, na construção civil e arquitetura (janelas inteligentes) e na indústria automotiva (vidros, espelhos retrovisores e tetos solares). Entretanto, inicialmente foi desenvolvido para substituir visores de dispositivos de tubos de raios catódicos (CRT), cristal líquido (LCD) e diodos emissores de luz (LED), já que apresentam vantagens sobre estes, tais como: cores de forma combinada, potenciais de trabalho com valores baixos e relativa simplicidade na montagem dos dispositivos (ALBERT *et al.*, 2009; KUBO *et al.*, 2003).

O fenômeno de eletrocromismo é encontrado em vários óxidos de metais de transição. Sendo que os íons de metais de transição possuem vários estados de oxidação e propriedades ópticas específicas, as quais ocorrem em função de saltos ativados de elétrons desemparelhados com baixo nível de valência para níveis mais altos. A energia de ativação sendo da ordem de 1eV resulta na presença de uma larga banda de absorção no intervalo de luz visível do espectro óptico. Dessa forma, esses materiais exibem uma coloração típica azulada (ARGUN *et al.*, 2004).

2.3. Materiais eletrocrômicos

Os materiais eletrocrômicos são classificados como materiais cromogênicos e são de grande interesse por serem frequentemente amorfos e cristalinos. Porém, salienta-se que também já existem pesquisas com materiais cristalinos. Uma característica comum desse tipo de material, diferentemente dos cristais-líquidos usados em visores, é que uma vez que esses materiais se tornam coloridos, o potencial elétrico aplicado pode ser desligado e a cor conservada, tornando o dispositivo eletrocrômico mais eficiente em energia (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A mudança de coloração de um material eletrocrômico é controlada pela variação de carga envolvida nas reações eletroquímicas. Os materiais eletrocrômicos são classificados com base no mecanismo de coloração, como sendo materiais que mudam a coloração via inserção rápida e reversível de íons e elétrons na sua estrutura. Outra classe é representada por sistemas de eletrodeposição reversível, cuja mudança de coloração se deve à deposição e dissolução de filmes sobre um substrato, ou seja, uma reação redox (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Uma classificação diferente é proposta por (LAMPERT, 2004), em que os materiais eletrocrômicos podem ser agrupados em três categorias: os óxidos de metais de transição; os materiais orgânicos ou polímeros condutores; e os materiais de inserção iônica. Nesses materiais, reações provocadas por técnicas eletroquímicas alteram características ópticas e elétricas e, então, a absorbância (A) ou a densidade óptica (DO) pode ser modulada, controlando-se a inserção dos elétrons e íons para o interior do material.

No caso dos materiais de inserção iônica, ou tipo inserção de íons, os eletrodos exibem coloração quando os sítios eletroativos são reduzidos e/ou oxidados. Esses processos de oxirredução ocorrem simultaneamente com a entrada/saída de íons dentro da matriz hospedeira para compensar o elétron injetado/removido na banda de condução. Quando há coloração por inserção de íons (cátions), esta é chamada de coloração catódica, neste caso o material que apresenta a propriedade eletrocrômica é denominado de espécie eletrocrômica catódica. Por outro lado, quando a coloração ocorre após a inserção de ânions, esta é chamada coloração anódica e a espécie é eletrocrômica anódica (GRANQVIST, 2012).

Materiais eletrocrômicos de inserção iônica compreendem os óxidos de metais de transição, os quais podem ser classificados da seguinte forma (OLIVEIRA *et al.*, 2013):

- Materiais eletrocrômicos catódicos: a coloração ocorre devido à inserção de cátions (estado reduzido);
- Materiais eletrocrômicos anódicos: a coloração ocorre devido à inserção de ânions (estado oxidado);
- Materiais eletrocrômicos anódicos e catódicos: a coloração ocorre devido à inserção de cátions ou ânions.

Tabela 1 – Coloração em função da polarização dos materiais eletrocrômicos

Polarização	Material eletrocrômico	Cor de transição	
		Oxidado	Reduzido
Catódica	WO_3	Transparente	Azul escuro
	MoO_3		
	TiO_2	Transparente	Azul claro
	Nb_2O_5		
Anódica	IrO_2	Transparente	Preto
	NiO		Marrom escuro
Catódica/anódica	V_2O_5	Amarelo	Azul
	Rh_2O_3		Verde

Fonte: SOMANI, 2002

Quando dois materiais são combinados, um de coloração anódica e um de coloração catódica (quando um deles se oxida, o outro se reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem), pode-se dizer que esses materiais são materiais eletrocrômicos complementares. O processo de coloração e descoloração no eletrocromismo está associado com o processo de inserção e extração de íons que pode ser representado pela reação seguinte (GRANQVIST, 2012):

$$MeO_n(transparente) + xI^+ + xe^- \leftrightarrow IxMeO_n\ (colorido) \quad (1)$$

Onde:

Me = metal

I^+ = íon (H^+ ou Li^+)

e^- = elétron

n = depende do tipo do óxido

Para avaliar a eficiência de um material eletrocrômico é necessário que alguns parâmetros sejam considerados:

- Eficiência eletrocrômica, a qual relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida; sendo que, quanto maior a relação entre variação óptica e variação de carga, melhor a eficiência eletrocrômica do sistema;
- Memória óptica, que diz respeito à persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico;
- Tempo de resposta, definido como o tempo que o material leva para alterar sua coloração em resposta ao estímulo elétrico;
- Estabilidade e durabilidade.

É difícil obter valores satisfatórios para todos os parâmetros ao mesmo tempo. Mas continuamente, são realizados estudos de novos métodos de preparação de filmes eletrocrômicos, novos materiais e componentes para os dispositivos, buscando a otimização dos materiais (ARGUN *et al.*, 2004).

2.3.1. Óxidos de metais de transição

Os óxidos de metais de transição têm atraído a atenção de um grande número de pesquisadores devido às suas propriedades eletrocrômicas (LIN *et al.*, 2011), que são consideradas relevantes para o desenvolvimento de novos materiais funcionais avançados (ZHENG *et al.*, 2011), utilizados em: microeletrônica, optoeletrônica (GHODSI, 2011), óptica, sensores, camadas de proteção, dispositivos eletrocrômicos (ZHENG *et al.*, 2011), sendo que a maior parte é em janelas inteligentes, cujo coeficiente de transmissão de energia solar e de luz visível pode ser alterado, a fim de proporcionar maior eficiência energética (ARVIZU *et al.*, 2014). A tecnologia de nanoestruturação é uma das mais eficientes ferramentas para impulsionar as pesquisas dos óxidos de metais em toda a sua potencialidade.

A união dos óxidos de metais de transição tem um papel fundamental, por suas expressivas melhorias 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 otimizar as propriedades eletrocrômicas dos mesmos (TURHAN, 2005).

Foi demostrado que os óxidos metálicos possuem propriedades físico-químicas distintas, incluindo o comportamento de semicondutor de tipo-n, eletrocrômico e armazenamento reversível de íons, além de ter potencial em aplicações de catálise. Estruturalmente, mostram numerosas camadas, canais e túneis; funcionalmente, exibem 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 na influência para o transporte de íons e elétrons (HAHN, 2010). As propriedades estrutural e óptica destes podem ser, reversivelmente, moduladas com um potencial externo. Também tem sido utilizada como hospedeira de inserção eletroquímica para armazenamento de carga (GESHEVA, 2006; ZHENG *et al.*, 2011).

Fenomenologicamente, como já foi mencionado anteriormente, existem dois tipos de óxidos de metais de transição: os catódicos (inserção de íons) e os anódicos (extração de íons), mostrando que os metais são capazes de formar óxidos dessas duas variedades de óxidos baseados em vanádio, conforme a Figura 3.

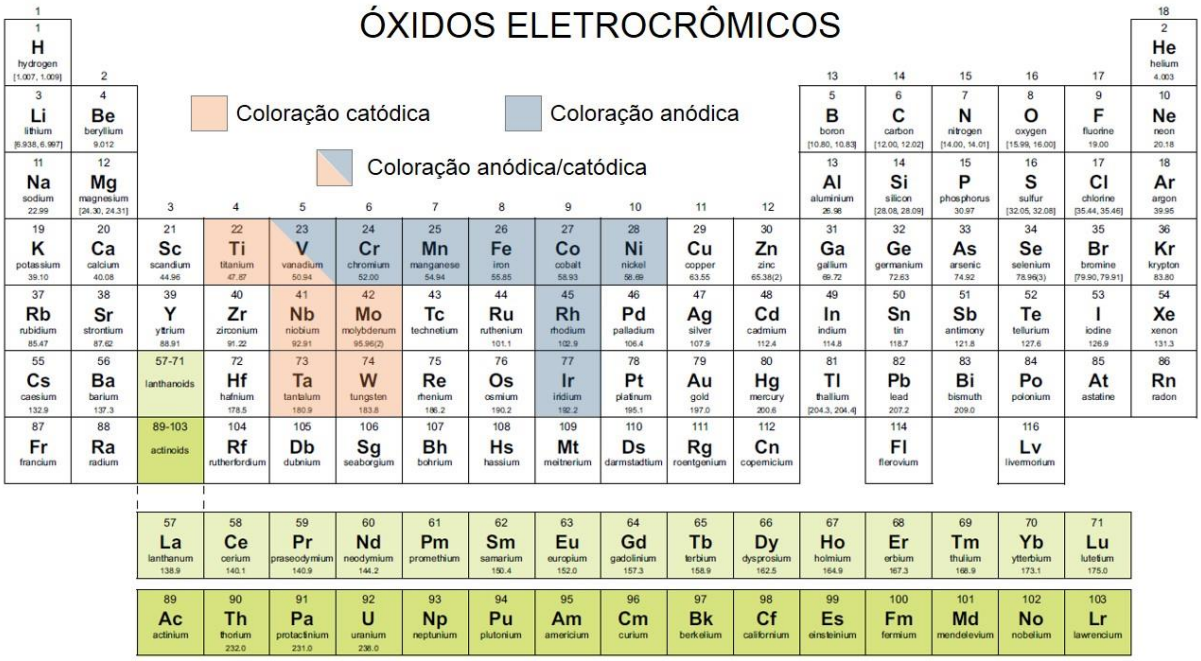


Figura 3 – Tabela periódica adaptada para evidenciar os óxidos eletrocrômicos
Fonte: GRANQVIST, 2012 (Adaptado)

Esforços recentes têm sido feitos para ajustar as propriedades ópticas e eletrônicas de óxidos de metais de transição pela dopagem em 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, 2010).

2.3.2. Pentóxido de vanádio (V_2O_5)

Conforme (BEKE, 2011), as propriedades fascinantes e as diversas aplicações dos filmes finos de pentóxido de vanádio (V_2O_5) têm se destacado ao longo das últimas décadas. O *band gap* óptico, a estrutura em camadas, a boa estabilidade química e as excelentes propriedades térmicas e eletrocrômicas, tornaram o V_2O_5 um material promissor para aplicações industriais, tais como: fotocatalisador, sensor de gás, cátodo em microbaterias recarregáveis de lítio, células solares, interruptores eletrônicos e ópticos, contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos (BAHGAT *et al.*, 2005, SURESH *et al.*, 2014).

O V_2O_5 é o mais estável dos óxidos de vanádio e tem propriedades altamente anisotrópicas elétricas e ópticas, devido à sua estrutura atômica. Em razão de suas propriedades térmicas, V_2O_5 nanoestruturado, como nanofios, nanobastões e nanocristais possuem excelentes propriedades química e eletrônica (KANG *et al.,* 2013). Por exemplo, pode ser aplicado como cátodo em baterias de lítio, em função de sua capacidade específica e habilidade de inserir íons lítio de forma reversível em uma faixa de potencial atrativa, sendo que o desempenho desse material depende do método de síntese.

Já no fim do século XIX, o V_2O_5 foi sintetizado pela primeira vez na forma de gel. O interesse começou a crescer a partir da década de 80, em razão da descoberta de suas propriedades semicondutoras e a sua utilização em revestimentos anti-estáticos na indústria fotográfica. O rápido desenvolvimento do processo sol-gel trouxe novo interesse em géis de V_2O_5, conforme (BEKE, 2011).

O V_2O_5 é um óxido saturado (mais elevado estado de oxidação) e, portanto, mais estável no sistema V-O. Cristaliza-se com uma estrutura de célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede: a=11,510Å, b=3,563Å e c=4,369Å, cuja estrutura é lamelar (BEKE, 2011). As bordas para formar as partes dos poliedros são duplas cadeias em ziguezague ao longo da direção (001) e são de ligação transversal ao longo da direção (100), como mostrado na Figura 4.

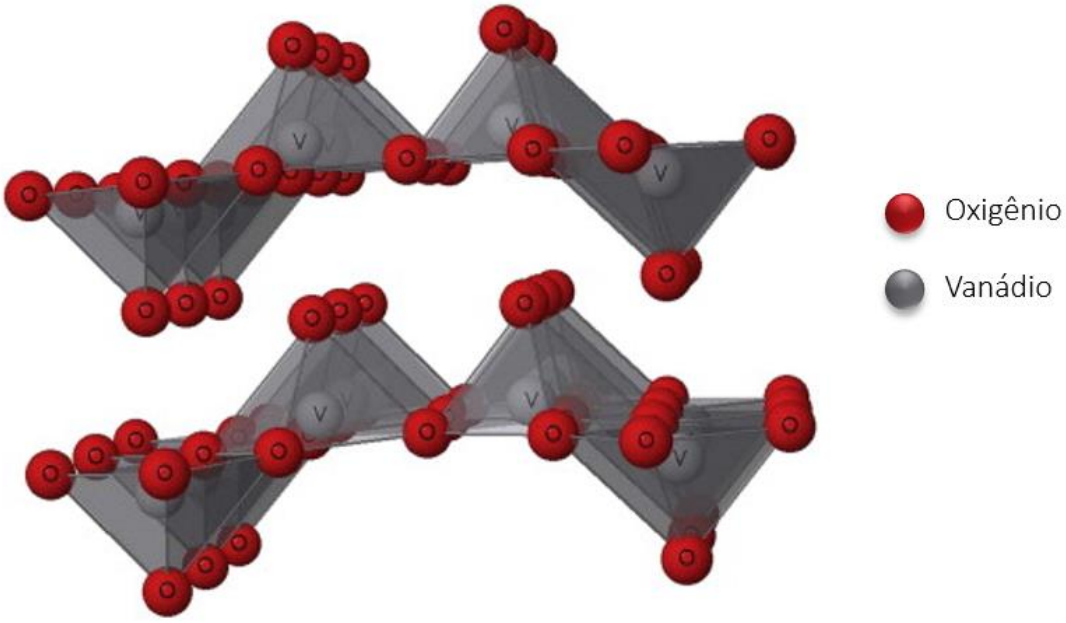


Figura 4 – Vista em perspectiva das camadas de V_2O_5
Fonte: BEKE, 2011

Do ponto de vista químico, V_2O_5 é um excelente catalisador, devido à variedade de estados de oxidação (2^+ até 5^+) do vanádio e à variabilidade das geometrias de coordenação do oxigênio. Essa riqueza estrutural é a fonte para a existência de íons de oxigênio de diferentes formas, que proporcionam um ingrediente importante para o controle de propriedades físicas e químicas de superfície (BEKE, 2011).

O V_2O_5 (com V^{5+}) é um caso especial que apresenta eletrocromismo catódico e anódico em diferentes faixas de comprimento de onda, a qual é atribuída aos processos de redução/oxidação quimicamente reversíveis e acompanha a inserção/extração de cátions (GRANQVIST, 2012). A reação eletrocrômica típica de V_2O_5 em perclorato de lítio ($LiClO_4$) pode ser escrita da seguinte forma:

$$V_2O_5 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xV_2O_5 \quad (2)$$

Devido à alta capacidade de armazenamento (30-40mC/cm^2), assim como as propriedades ópticas peculiares do filme, o V_2O_5 é um dos materiais mais estudados para dispositivos eletrocrômicos. Sendo que a maior vantagem é que o eletrocromismo pode ser observado nos estados reduzido e oxidado. Além disso, apresenta boa densidade de carga como contra-eletrodo (GRANQVIST, 2012; MASETTI *et al.*, 2001).

Os filmes de V_2O_5 exibem uma coloração amarelo-ouro durante o processo de extração de íons (estado oxidado) e coloração azul durante a inserção de íons (estado

reduzido) (LIU *et al.*, 2015). Essa coloração é devido à banda de absorção entre 0,6 e 1,6μm, a qual limita a transmitância no espectro visível. Com o intuito de resolver esse problema, pesquisadores têm tentado minimizar a coloração no infravermelho próximo do estado reduzido (eletrodo de trabalho) dopando o filme de V_2O_5 com nióbio, cromo ou titânio (MASETTI *et al.*, 2001).

Tabela 2 – Coloração em função da voltagem aplicada para o filme fino de V_2O_5

Tensão (V)	Luminância	Matiz (cor)	Saturação	Coloração
+1,5	62,12	+14,61	49,98	Laranja-amarelo
+0,6	58,40	-6,06	40,21	Verde-amarelo
-0,9	45,72	+6,2	4,26	Azul-cinza

Fonte: LIU *et al.*, 2015

Como material eletrocrômico, os filmes de V_2O_5 mostram mudanças de coloração que são dependentes da metodologia empregada na obtenção do filme, bem como de sua espessura, grau de inserção de íons, microestrutura e composição. A natureza do precursor empregado na preparação do óxido também é decisiva nas suas características finais. Filmes finos de V_2O_5 obtidos a partir de alcóxidos de vanádio, por exemplo, mostraram um comportamento eletrocrômico totalmente distinto daqueles sintetizados a partir do ácido vanádico, devido a diferenças estruturais dos óxidos formados (SAHANA *et al.*, 2007).

Por mais que o V_2O_5 venha sendo estudado extensivamente, as pesquisas sobre suas propriedades intrínsecas eletrocrômicas são muito limitadas em comparação aos outros óxidos metálicos. Isso se deve, principalmente, a algumas desvantagens provenientes de sua baixa condutividade elétrica, limitada modulação óptica, reduzida reversibilidade de ciclos e baixa estabilidade cíclica (LU *et al.*, 2013).

Como já foi mencionado, o comportamento eletroquímico do V_2O_5 mostra uma baixa condutividade eletrônica. Com a finalidade de melhorar essa e outras propriedades, o V_2O_5 pode ser dopado com manganês (XIAOYING *et al.*, 2009), tântalo (AVELLANEDA, 2006), prata (SAKUNTHALA *et al.*, 2011; XIONG *et al.*, 2008), cério, cromo, titânio (MASETTI *et al.*, 2001), zircônio (TURHAN, 2005), estanho (LI *et al.*, 2013), níquel (JEYALAKSHMIA, 2013), nióbio (CHEN, 2003; SAKUNTHALA *et al.*, 2011), entre outros.

Uma solução de V_2O_5 com o Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) foi preparada por (CHEN, 2003), com objetivo de saber qual a melhoria que o Nb_2O_5 poderia trazer

quando inserido juntamente com o V_2O_5. Eles concluíram que os filmes de $V_{1,6}Nb_{0,4}O_5$ e $V_{0,3}Nb_{1,7}O_5$ mostram uma acentuada otimização na capacidade de recarga e reversibilidade do ciclo de íons lítio (Li^+) no processo de inserção/extração em comparação com os filmes de V_2O_5. Em particular os filmes de $V_{0,3}Nb_{1,7}O_5$ apresentaram melhores estabilidade e reversibilidade cíclica do que filmes de V_2O_5.

2.3.3. Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

O Brasil detém as maiores reservas mundiais (cerca de 98%) de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália. As reservas medidas de nióbio aprovadas pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) e contabilizadas totalizaram 842.460.000t, com teor médio de 0,73% de Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) e estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (75,08%), em Araxá e Tapira; Amazonas (21,34%), em São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo e em Goiás (3,58%), em Catalão e Ouvidor (RODRIGUES, 2009).

A primeira descoberta de eletrocromismo no Nb_2O_5 foi relatada por Reichmann em 1980, e desde então vem sendo estudado extensivamente como um material eletrocrômico. Uma das preparações de filmes finos de Nb_2O_5 para propósitos eletrocrômicos foi relatada em 1991, utilizando um sol preparado a partir de uma mistura de $NbCl_5$ (pentacloreto de nióbio) dissolvido em etanol. Mais adiante, (AVELLANEDA *et al.*, 1998), utilizando um sol preparado com $NbCl_5$ via processo de sódio metálico, foram obtidos filmes homogêneos sem rachaduras com boas propriedades eletrocrômicas. Filmes finos de Nb_2O_5 também foram preparados pelo método sonocatalítico, por Pawlicka et al., Ohtani et al. e Özer et al. que utilizaram um sol preparado a partir do etóxido de nióbio para as deposições de filmes finos (SIMÊNCIO, 2009).

Nos últimos anos, o Nb_2O_5 tem emergido como um material polivalente e atrai grande interesse científico. É um dos óxidos semicondutores transparentes mais populares (LAZAROVA *et al.*, 2014). Os filmes finos de Nb_2O_5 têm aplicações em diversas tecnologias em razão das suas propriedades químicas e físicas únicas, tais como: alto índice de refração, excelente estabilidade química, resistência à corrosão, baixa absorção óptica nas regiões visível e infravermelho próximo e *band gap* óptico (USHA *et al.*, 2015). O aumento da espessura do filme altera a sua estrutura e morfologia, modificando suas propriedades, como, por exemplo, o acréscimo na

rugosidade superficial aumenta a dispersão óptica (LAI *et al.*, 2006). Além disso, possui vantagens que incluem capacidade multicolor e estabilidade cíclica a longo prazo.

De todos os diferentes óxidos de nióbio, o Nb_2O_5 é a forma termodinamicamente mais estável. Outra característica fundamental desse filme é a sua coloração rápida e reversível, quando íons lítio (Li^+) ou hidrogênio (H^+) são inseridos na sua estrutura. Além disso, os filmes finos de Nb_2O_5 têm aplicações em revestimentos antirreflexo para células solares, sensores de gás, porta dielétrica em dispositivos complementares metal-óxido-semicondutor (CMOS), polimerização e processos de desidratação (USHA *et al.*, 2015).

O Nb_2O_5 é um material eletrocrômico catódico e apresenta coloração através de cargas inseridas em sua estrutura quando potenciais catódicos (negativos) são aplicados, semelhante ao WO_3. Curiosamente, os filmes finos de Nb_2O_5 exibe diferentes cores como o marrom, azul ou cinza (MUJAWAR *et al.*, 2002). A reação que descreve o eletrocromismo no Nb_2O_5 é dada por:

$$Nb_2O_5 + xI^+ + xe^-(transparente) \rightarrow I_xNb_2O_5(azul) \quad (3)$$

Onde:

I^+ = H^+ ou Li^+

e^- = elétron

Dentre as várias técnicas de síntese e deposição utilizadas para a obtenção de filmes finos de Nb_2O_5, o método sol-gel combinado com a técnica de *dip coating*, atrai considerável atenção científica devido ao seu processamento versátil, baixo custo e baixa temperatura. Além disso, permite o controle da microestrutura e produz filmes com alta durabilidade e quimicamente estáveis. A essência método sol-gel é a transformação de precursores moleculares através de reações de hidrólise e condensação. Dois tipos de precursores são utilizados: alcóxidos de metal, etóxido de nióbio ou de sal de metal, pentacloreto de nióbio (LAZAROVA *et al.*, 2014).

2.4. Dispositivos eletrocrômicos

Segundo (GRANQVIST *et al.*, 2010), os materiais cromogênicos, especialmente os óxidos que mudam sua coloração de acordo com o estado de oxidação, são muito importantes para a construção dos dispositivos eletrocrômicos (DEC), cujas propriedades ópticas, como absorção de luz e reflexão podem ser controladas por um potencial externo.

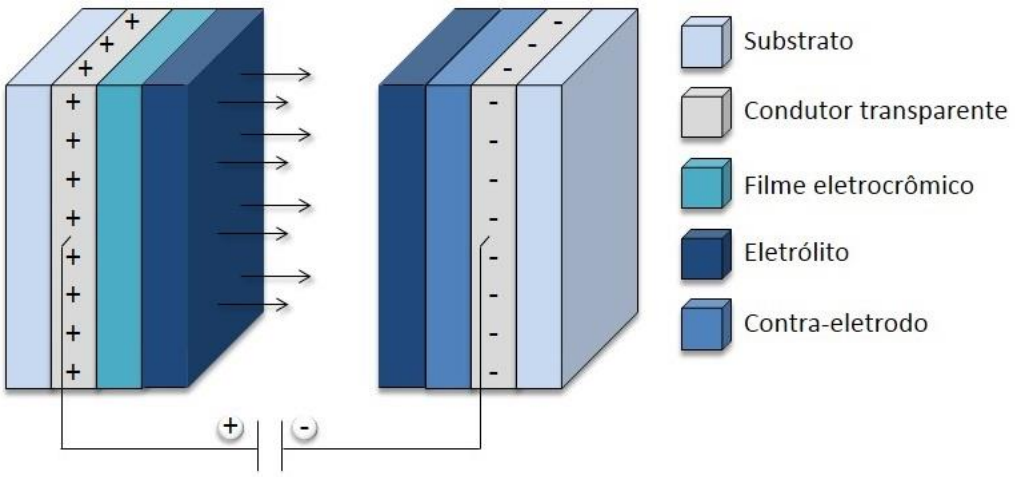


Figura 5 – Dispositivo eletrocrômico (DEC)
Fonte: GRANQVIST, 2012 (Adaptado)

Conforme a Figura 5, um dispositivo eletrocrômico é constituído por dois condutores iônicos transparentes; um filme fino eletrocrômico; o eletrólito, que é um condutor iônico; e um contra-eletrodo. O fenômeno de mudança de coloração está ligado à inserção de íons lítio (Li^+) ou hidrogênio (H^+) que vão do eletrólito para a camada de filme eletrocrômico. Essa inserção faz com que haja mudanças nas propriedades ópticas do material tais como: transmissão, absorção e reflexão. Esse efeito pode ocorrer em materiais sólidos e em filmes de compostos orgânicos ou inorgânicos, uma vez que o tipo de resposta ao campo elétrico aplicado depende diretamente das características do material (GRANQVIST, 2012).

Em outras palavras, os dispositivos eletrocrômicos são compostos por cinco camadas funcionais, as quais se encontram localizadas entre dois substratos, que pode ser vidro ou plástico. Cada substrato é revestido por uma fina camada de eletrodo condutor transparente, sendo que um deles é coberto por um filme eletrocrômico (eletrodo de trabalho) e o outro por uma camada de contra-eletrodo. Ambos os sistemas são separados por um eletrólito.

O eletrodo condutor transparente geralmente é composto de óxido de estanho dopado com índio (ITO – Sn_2O_3:In) ou flúor (FTO – SnO_2:F), podendo ser também óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al), gálio (ZnO:Ga), índio (ZnO:In) ou óxidos ternários. Os contatos eletrônicos estão ligados ao revestimento dos condutores transparentes (GRANQVIST, 2012).

Já o filme eletrocrômico, ou eletrodo de trabalho – geralmente formado por óxidos de tungstênio, nióbio ou vanádio –, contém camadas eletrocrômicas que mudam de cor com a inserção de espécies iônicas, como íons lítio (Li^+) ou hidrogênio (H^+), os quais são recomendados por serem pequenos, ou seja, por possuírem menor raio iônico, de acordo com (GESHEVA, 2012).

A camada de contra-eletrodo pode ser tanto uma camada armazenadora (reservatório) de íons, a qual não muda de cor durante o processo de inserção e extração, como uma camada eletrocrômica anódica complementar, que muda de cor no estado de oxidação, de forma que a coloração possa se intensificar na operação do dispositivo eletrocrômico (GESHEVA, 2012).

Também chamado de eletrodo secundário, as funções do contra-eletrodo são: aumentar o contraste óptico entre os estados transparente e colorido ou fornecer mais de um estado colorido ao dispositivo. Sua capacidade de armazenamento de íons, seu coeficiente de difusão e estabilidade eletroquímica devem ser comparáveis àquela do filme eletrocrômico para compensar as reações de inserção/extração de íons que ocorrem na camada eletrocrômica.

Ambos os sistemas de camadas, filme eletrocrômico e contra-eletrodo, são separados por um eletrólito, que deve ser um condutor iônico com baixa condutividade eletrônica. Além do mais, deve apresentar alto coeficiente de difusão e rápida cinética (GESHEVA, 2012). O eletrólito pode ser líquido, sólido, gel, polímero ou filme fino. Dispositivos eletrocrômicos com eletrólitos líquidos não são úteis para a produção de grandes áreas devido à deformação do vidro, risco de vazamento e dificuldade de selagem do dispositivo (WU *et al.*, 2013). Em contrapartida, geralmente, os dispositivos montados com eletrólito líquido têm melhores propriedades que os montados com eletrólito sólido, em razão da maior mobilidade iônica na fase líquida.

O modo de operação de um dispositivo eletrocrômico consiste em uma aplicação de potencial, sendo que nesse momento, ocorre uma reação eletroquímica envolvendo dupla inserção de íons do eletrólito e de elétrons do circuito externo da

célula. A partir disso, mudam o estado de oxidação do eletrodo de trabalho e, consequentemente, sua coloração (GRANQVIST, 2012).

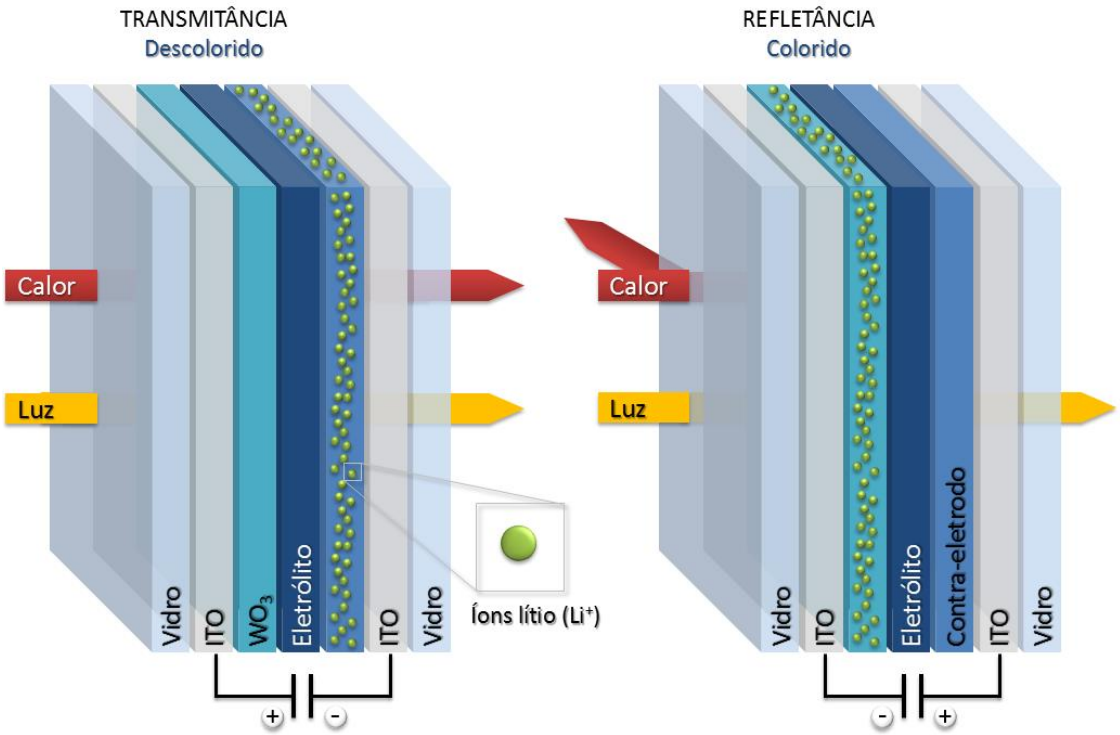


Figura 6 – Estrutura e funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico
Fonte: GRANQVIST, 2012 (Adaptado)

Na Figura 6, tem-se um exemplo de dispositivo eletrocrômico, onde o sistema é composto por: substrato (vidro); em seguida, o eletrodo condutor transparente (ITO); depois, o filme eletrocrômico (filme fino de WO_3); a camada intermediária corresponde ao eletrólito; em seguida, o contra-eletrodo (filme fino de CeO_2:TiO_2 ou V_2O_5:Nb_2O_5); posteriormente, o eletrodo condutor transparente (ITO) e o substrato (vidro).

Inicialmente, o sistema é transparente (descolorido); sendo que tanto a luz quanto o calor sofrem o processo de transmitância no dispositivo eletrocrômico. Após a aplicação de uma tensão com polaridade negativa no lado em que se encontra o WO_3, este se reduzirá e simultaneamente os íons (H^+ ou Li^+) serão difundidos através do eletrólito, a partir do contra-eletrodo para a camada de WO_3 (filme eletrocrômico), formando um composto intercalado de coloração azul (I_xWO_3), conforme a reação reversível seguinte:

$$I^+ + WO_3 + xe^- \leftrightarrow I_xWO_3 \quad (4)$$

Nesse caso em que ocorreram redução e formação de cor, o material é chamado de catódico. Sendo que quando o dispositivo fica colorido, há a refletância do calor e a transmitância da luz. Com a reversão da polaridade, I_xWO_3 é oxidado e, simultaneamente, os íons difundem-se de volta para o contra-eletrodo, fazendo com que o sistema volte a ser transparente.

Existem outras configurações das estruturas para um dispositivo eletrocrômico, tais como estruturas em fase de solução ou estruturas híbridas, que têm outro modo de operação (BAMFIELD, 2010). Essas configurações, para as diferentes aplicações, podem ser divididas em três categorias principais: janelas inteligentes, espelhos e *displays*, conforme a Figura 7.

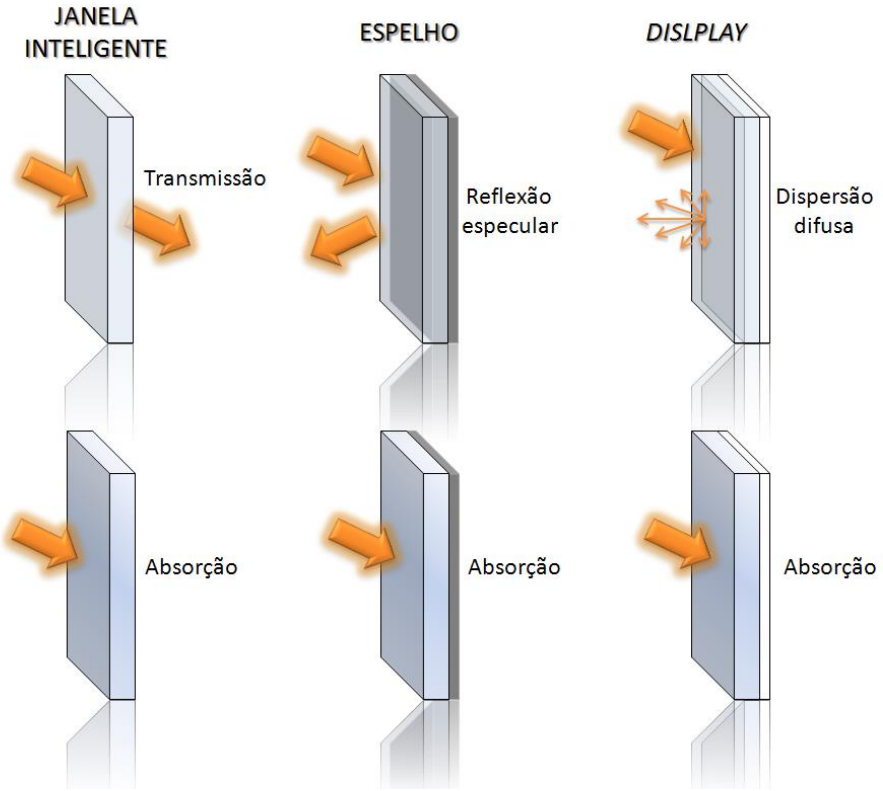


Figura 7 – Princípio de funcionamento de dispositivos eletrocrômicos
Fonte: GRANQVIST, 2005 (Adaptado)

Sob uma perspectiva funcional, as janelas inteligentes têm como função principal reduzir a intensidade de transmissão luminosa visível ou infravermelha em ambientes fechados, diminuindo, dessa forma, o consumo de energia elétrica utilizado com lâmpadas e climatizadores. Já o espelho eletrocrômico, funciona de modo a atenuar a intensidade luminosa por ele refletida e que, no caso da aplicação automotiva, oferece maior segurança aos motoristas para dirigir, evitando

ofuscamento da visão. No caso do *display*, o princípio de funcionamento é semelhante ao espelho, sendo que, nesse caso, a radiação incidida se reflete de modo difuso e o material eletrocrômico tem como função variar a cor nele observada, de modo que este seja empregado, por exemplo, em painéis eletrônicos indicativos.

É possível listar um número de características interessantes dos dispositivos eletrocrômicos, utilizados como janelas inteligentes, que os tornam de grande interesse para a tecnologia de construção "verde" (GRANQVIST, 2012):

- Os dispositivos têm memória de circuito aberto (baterias) e pode manter as suas propriedades ópticas e de carregamento por longos períodos, dependendo da qualidade do isolamento elétrico do eletrólito.
- As propriedades ópticas podem ser definidas em qualquer nível de absorção entre os estados com a absorção mínima e máxima.
- Combinando dois filmes diferentes, é possível ajustar a transmitância óptica e criar uma melhor neutralidade de cor do que com um único filme.

De maneira geral, os dispositivos eletrocrômicos apresentam diversas aplicações na tecnologia contemporânea de economia de energia, principalmente no aumento do conforto térmico com o uso de janelas inteligentes em fachadas de vidro em edifícios. Além disso, exibe informações de alto desempenho e "anti-brilho" em espelhos retrovisores para carros (WEN, 2014).

2.5. Janelas inteligentes

Janelas inteligentes, também conhecidas como janelas eletrocrômicas, representam uma aplicação importante, pois podem economizar energia através do controle do ganho/perda de calor solar e proporcionar conforto térmico pelas mudanças de cor reversíveis. Janelas inteligentes, construídas a partir de vidros eletrocrômicos, tornaram-se cada vez mais significativas, pois o aquecimento global e a crise energética exigem uma economia de energia para combater o consumo da energia convencional (WANG *et al.*, 2010). Dessa maneira, pode-se minimizar o consumo de energia de uma edificação, com a racionalização do uso de climatizadores e de iluminação artificial, considerando que, ao longo do dia, o usuário vai definir quando permitirá ou não a passagem da radiação solar.

Através das janelas inteligentes o vidro é capaz de trazer maiores benefícios ao usuário, pois além de suas utilidades comuns, como proporcionar a vista para o exterior, dar estilo ao ambiente, também possibilita o controle da passagem de radiação solar, trazendo maior conforto térmico, redução de climatizadores e tornando o uso de cortinas e persianas desnecessário.

Janelas inteligentes, normalmente, operam sob radiação solar e vale a pena considerar o seu efeito sobre a funcionalidade. De fato, a radiação pode ter bons, assim como maus efeitos, e o dispositivo pode ser fotocrômico (luz) além de ser eletrocrômico. Assim, a radiação pode levar ao aumento de transferência de carga e, portanto, mais intensa; do lado negativo, radiação solar excessiva pode levar à degradação especialmente de componentes poliméricos (GRANQVIST, 2014).

Uma janela inteligente ideal, universalmente aplicável, em diversos tipos de prédios e zonas climáticas, iria controlar de forma independente a transmitância da luz solar visível e calor solar em um edifício. Esses dois parâmetros afetam diretamente o consumo de energia de um edifício e influenciam o conforto dos ocupantes. Por esta razão, o controle sobre as regiões visíveis e do infravermelho próximo do espectro solar é extremamente importante em dispositivos eletrocrômicos, e contribui para a máxima eficiência energética em sistemas de aquecimento, refrigeração e iluminação artificial de um edifício. A luz infravermelha, em particular, é responsável por cerca de metade da energia solar que é incidente sobre uma janela, mas não contribui para a iluminação natural dentro de um edifício (RUNNESTROM *et al.*, 2014).

Além disso, algumas das exigências que devem ser satisfeitas pelas janelas inteligentes são:

- Minimização da radiação solar, com a finalidade de reduzir o consumo de energia utilizada em climatizadores;
- Melhoria do conforto visual, proporcionando uma vista para o exterior;
- Manutenção do conforto térmico por minimização de perdas de calor.

O tempo de vida útil dos materiais do dispositivo, bem como de todo o sistema (incluindo controle automático) é outro requisito importante. É necessário ter mais de 20 anos para que a janela inteligente possa ser considerada eficaz em termos de custos (GESHEVA, 2012).

O objeto de uma janela inteligente é que ela seja capaz de controlar a luminosidade de ambientes. Com o controle de intensidade de luz, a janela influencia na temperatura do local em que está instalada, o que resultará em menor uso de ventiladores e climatizadores para refrigeração durante o verão ou de aquecedores no inverno (NASCIMENTO, 2001).

No que diz respeito à energia, as janelas influenciam no gasto de energia, o qual não pode ser eliminado por um bom isolamento térmico. Na verdade, janelas são necessárias para fornecer o contato do interior da residência ao ar livre, bem como para a iluminação. Já a iluminação natural é importante para o bem-estar humano e desempenho de tarefas e, portanto, as áreas das janelas devem ser mantidas grandes (GRANQVIST, 2012).

Resumindo, as janelas inteligentes são capazes de controlar a taxa de transferência de luz visível e radiação solar através das construções e podem proporcionar maior eficiência energética, bem como conforto térmico para diferentes níveis de transmitância dependendo das necessidades dinâmicas. Essas janelas estão sendo utilizadas em um crescente número de construções, sendo que o eletrocromismo pertence às nanotecnologias “verdes”, as quais estão em evidência atualmente (GRANQVIST, 2014).

2.6. Método sol-gel

Já se tem relatos da existência da tecnologia sol-gel em meados de 1800, mas só a partir de 1939, foi utilizado por Patrick, Geffcken e Berger, da Schott Glaswerke, na Alemanha, quando desenvolveram o método sol-gel para preparar filmes a partir de óxidos, cuja produção em larga escala para revestimentos de espelhos retrovisores começou em 1959. Já em 1969, Dislich e Hinz, da mesma empresa, desenvolveram a metodologia para qualquer tipo de óxido de multicomponentes (substâncias amorfas e cristalinas) que poderia ser sintetizado via sol-gel a partir de alcóxidos de diferentes elementos. Os materiais cerâmicos resultantes foram denominados “xerogéis”, quando a secagem é realizada a pressão ambiente (processo não supercrítico), ou “aerogéis”, quando a secagem é obtida sob condições supercríticas de temperatura e pressão (CIRIMINNA *et al.*, 2013).

As pesquisas sobre o processo sol-gel aumentaram expressivamente nas últimas décadas em razão da diversidade de novos materiais. Além disso, essa técnica envolve uma grande interdisciplinaridade entre a química e as ciências dos materiais. Do mesmo modo, o processo facilita o controle estequiométrico, a porosidade, a estrutura cristalina, o tamanho e a forma das partículas. Além disso, o método sol-gel é considerado importante e prático para a síntese de filmes finos, em grande parte devido ao seu baixo custo, fácil revestimento de superfícies em grande escala, fácil controle da cinética de reação e menor temperatura de sinterização (WANG *et al.*, 2013).

Geralmente, a simplicidade e eficácia dos métodos químicos é vantajosa. De acordo com (EBRAHIMIFARD, 2014), o método sol-gel é muito simples e de baixo custo. Sendo que com essa técnica é possível controlar a microestrutura do filme, e essa vantagem é bastante significativa, pois a microestrutura exerce grande influência sobre a cinética de durabilidade e eficiência de coloração, resultando em um material com alta pureza e homogeneidade. E ainda, é um processo interessante e promissor por possibilitar o processamento a baixas temperaturas, permitir um melhor controle de cada etapa e possuir curto tempo de processamento (MONDELAERS *et al.*, 2002).

O método sol-gel (Figura 8) pode ser desenvolvido de duas maneiras: géis poliméricos ou géis coloidais. Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Já os géis poliméricos, são preparados a partir de soluções

que promovem as reações de polimerização ou, simplesmente, devido ao entrosamento das cadeias poliméricas. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (SIMÊNCIO, 2009).

Portanto, a transição sol-gel é um fenômeno em que uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter de líquido. Na realidade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida (HIRATSUKA, 1994).

De acordo com a Figura 8, a rota do método sol-gel que geralmente é utilizada para a obtenção de filmes finos, se dá a partir de um precursor que corresponde a uma solução de alcóxi metálico. Parte-se da reação de hidrólise e polimerização e obtém-se o sol; em seguida, tem-se a etapa de deposição sobre a superfície do substrato, originando o filme de xerogel; após o tratamento térmico (aquecimento) tem-se a formação do filme denso, ou seja, do filme fino de óxido.

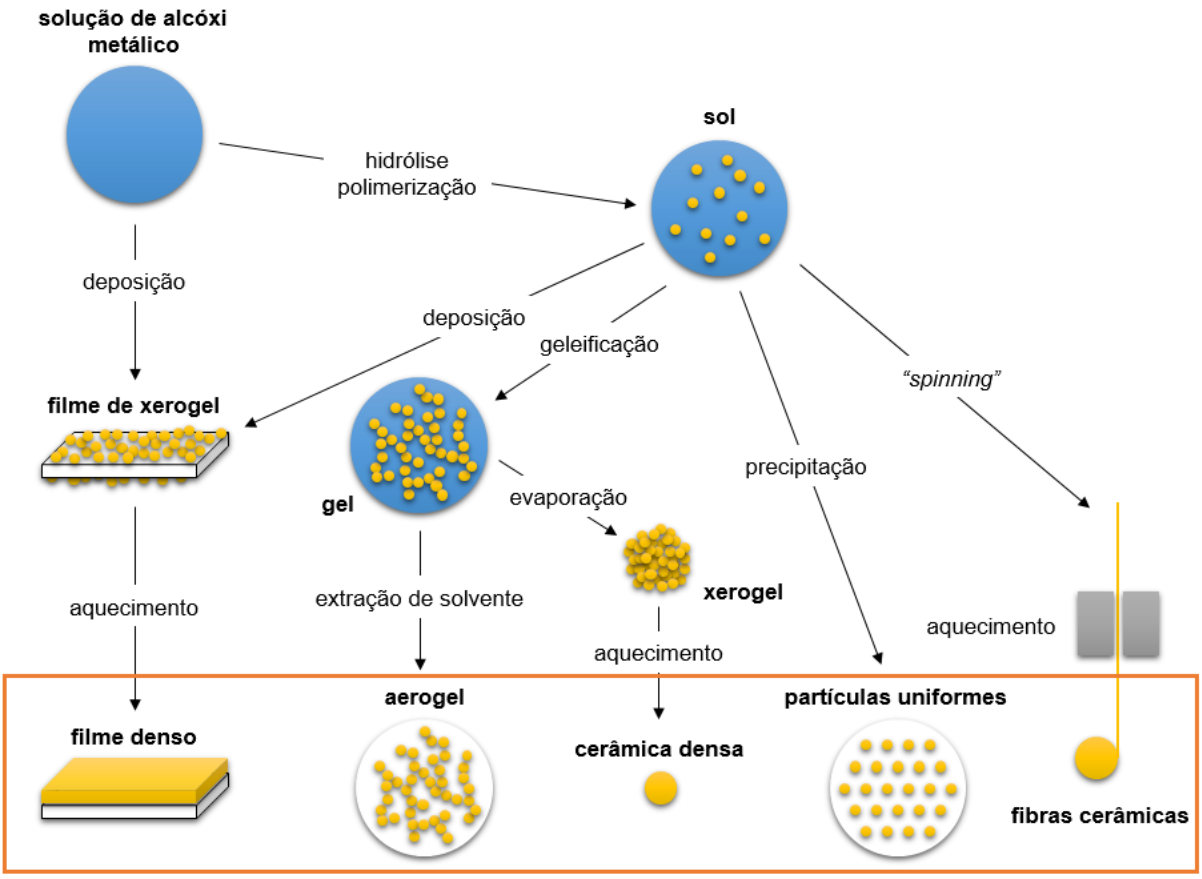


Figura 8 – Fluxograma do método sol-gel
Fonte: BRINKER, 1990 (Adaptado)

O termo sol é definido como uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 100nm) estável em um fluido. Já o termo gel, é definido como 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, 1994). A química do método sol-gel fundamenta-se nas reações de polimerização inorgânica. Utilizam-se como precursores: soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos (BRINKER, 1990). Para obtenção do produto final, sol-gel, inicia-se com a hidrólise dos reagentes (precursores – $M(OR)_n$):

$$M-(OR)_n + H_2O \rightarrow HO-M-(OR)_{n-1} + ROH \quad (5)$$

Onde:

M = Metal (Ti, V, Nb ou W)

OR = grupo alcóxi do tipo OC_nH_{2n+1}

Ocorre a reação entre os grupos hidroxo (OH^-) reativos formados, através da policondensação, que acontece em duas etapas: olação ou oxolação.

- Olação: A condensação via olação tem como produto a formação de pontes de hidroxo entre centros metálicos, conforme as reações seguintes:

$$M-OH + M-OH_2 \rightarrow M-OH-M + H_2O \quad (6)$$

$$M-OH + M-OH-R \rightarrow M-OH-M + ROH \quad (7)$$

- Oxolação: A condensação via oxolação tem como produto a formação de pontes de oxigênio entre centros metálicos, de acordo com as seguintes reações:

$$M-OH + M-OH \rightarrow M-O-M + H_2O \quad (8)$$

$$M-OH + M-OR \rightarrow M-O-M + ROH \quad (9)$$

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

Sendo assim, para a preparação de filmes finos pelo método sol-gel, após a deposição do sol sobre o substrato, o sistema é exposto ao ar com umidade controlada. Inicia-se então, o fenômeno de transição sol-gel. 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 e, consequentemente, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico (BRINKER, 1990).

Já na etapa de sinterização (densificação) à temperatura apropriada, os solventes orgânicos e moléculas de água são eliminados, permitindo a formação do óxido (SIMÊNCIO, 2009). Então, o filme é submetido a um tratamento térmico final, com a finalidade de que se tenha um controle da estrutura, amorfa ou cristalina, desejada.

2.7. Filmes finos

Tomando-se como base a produção de novos materiais para a aplicação tecnológica, os filmes finos surgem como uma das principais e mais promissoras alternativas, principalmente no estudo dos efeitos superficiais sobre as propriedades físicas e químicas. A definição usual de filme fino é: líquido ou sólido, sendo que uma das dimensões é muito menor do que as outras duas, ou seja, possui, praticamente duas dimensões e a espessura varia de cerca de 100nm até 1μm (WAGENDRISTEL, 1994).

Normalmente, os filmes finos são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos é influenciado pelas condições de deposição e tratamentos térmicos posteriores. Por exemplo, grãos maiores, em geral, estão associados a elevadas temperaturas de processamento. Já a rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos. Deposições a altas temperaturas tendem a produzir filmes menos rugosos. A densidade de um filme pode dar informações sobre sua estrutura física; densidades menores que a da substância bruta, indicam porosidade (MOI *et al.*, 2013).

Os filmes finos podem ter diversas aplicações nas mais diversas áreas da mecânica, óptica, química, magnética e eletrônica. Alguns exemplos dessas aplicações são: dispositivos eletrocrômicos, células solares, filtros ópticos, sistemas antirreflexo, sistemas altamente refletores, filtros interferométricos, sistemas absorvedores de calor, barreiras de alta constante dielétrica, transistores (DOBROWOLSKI, 2010), entre outras.

As propriedades físicas dos filmes finos dependem de certos parâmetros, tais como o nível e a proporção de dopantes, temperatura, condições de deposição e do tratamento térmico, material do substrato e o próprio método de preparação (IRANI, 2013). Os filmes finos podem mudar sua coloração ou permanecer transparentes, dependendo da aplicação final, durante os processos eletroquímicos de inserção e extração dos íons (AVELLANEDA, 1998; SENTANIN, 2008).

Filmes finos e revestimentos nanoestruturados são essenciais para a maioria das tecnologias limpas, os quais podem ser metálicos, semicondutores ou dielétricos; os substratos em que serão depositados podem ser rígidos de metal, de plástico ou de vidro, ou em folhas flexíveis de metal ou de plástico (GRANQVIST, 2012).

Na Tabela 3 são apresentadas algumas técnicas de deposição com a respectiva área de aplicação e *band gap* óptico. As aplicações do V_2O_5 dependem do processo de fabricação dos filmes finos e o desempenho está relacionado com a cristalinidade e morfologia dos mesmos (JULIEN *et al.*, 1995). Filmes finos de V_2O_5 têm sido amplamente sintetizados por vários métodos, como por exemplo: evaporação a vácuo (FUJITA, 1985), processo sol-gel (ÖZER, 1997), pulverização catódica (CAZZANELLI *et al.*, 1999), deposição a vapor químico (BARRECA *et al.*, 2000), deposição por laser pulsado – PLD – (LIDA, 2009), *spin coating* (LE ROUX, 1992), *dip coating* (BRINKER *et al.*, 1991). Já para a preparação de filmes finos de Nb_2O_5, podem ser utilizadas técnicas de deposição tais como: pulverização catódica (CABANEL *et al.*, 1990), deposição a vapor químico (GRANQVIST, 1998), deposição por laser pulsado (FU *et al.*, 1999), oxidação térmica (GOMES *et al.*, 1990), *spray* pirólise (MUJAWAR *et al.*, 2002) e processo de sol-gel (SCHMITT *et al.*, 1998).

Tabela 3 – Técnica de deposição, respectivas áreas de aplicação e respectivo *band gap* óptico

Técnica de deposição	Áreas de aplicação	*Band gap* óptico (eV)
Magnetron sputtering	Cátodo de Li recarregável ou filmes finos para baterias e aplicações tribológicas	2,16 - 2,59
Deposição por laser pulsado (PLD)	Dispositivos eletrocrômicos, microbateriais de lítio, dispositivos ópticos, filmes finos	2,5
Deposição a vapor químico (PECVD, ALD)	Microbaterias de lítio	2,15 - 2,20
Spray pirólise	Dispositivos eletrocrômicos	2,44
Técnica sol-gel	Dispositivos microiônicos	2,42
	Termistores e resistores (na forma de filmes finos)	2,49
Spin/dip coating	Dispositivos eletrocrômicos, filmes finos para baterias	2,2 - 2,4

Fonte: BEKE, 2011

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para a deposição de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é o *dip coating,* também conhecido como “molhamento”. Esse tipo de formação de filmes finos representa a mais antiga aplicação comercial para a tecnologia do método sol-gel. A primeira patente baseada nesse processo pertence a Jenaer Glaswerk & Gen de 1939 para produção de filmes de sílica (BRINKER et al., 1991).

2.8. *Dip coating*

A técnica de *dip coating* apresenta uma série de vantagens, tais como: obtenção de depósitos sobre substratos com dimensões e formas variadas, controle da espessura, custo operacional baixo, reprodutibilidade dos filmes obtidos, quantidades reduzidas de reagentes e controle da estequiometria (NIYAMA *et al.*, 2004).

O processo de *dip coating* se dá através do revestimento do substrato, que é imerso verticalmente em um sistema líquido e retirado, ou puxado, com uma velocidade constante bem definida; posteriormente, ocorre a remoção do excesso de solvente por evaporação e/ou escoamento. Essa técnica pode ser contínua ou em batelada, dependendo da geometria das peças e do objetivo do recobrimento. Equipamentos livres de vibrações e movimentos suaves do substrato são essenciais para o sucesso da técnica, ou seja, para obtenção de um revestimento com espessura específica e uniforme (SANCHEZ, 2009).

O procedimento de *dip coating* consiste, primeiramente, na etapa de prender o substrato na garra do aparelho. Depois é feita a imersão deste em uma solução química contendo o material a ser depositado. Em seguida, o substrato é retirado da solução (emersão), sendo que essas duas etapas ocorrem sequencialmente com velocidade constante (velocidade de *dip coating*), temperatura ambiente e umidade controlada. À medida que o substrato é retirado da solução, simultaneamente, ocorre a terceira e quarta etapa, ou seja, a deposição e drenagem, respectivamente. No encerramento do processo, tem-se a evaporação do solvente, que corresponde à quinta e última etapa. A partir disso, há a formação de uma fina camada na superfície do substrato.

Vários parâmetros devem ser analisados, incluindo o controle de qualidade na preparação dos filmes, pois os mesmos serão decisivos tanto na espessura das camadas que constituem o filme quanto em suas propriedades finais. Alguns dos parâmetros que devem observados são: velocidade de imersão/emersão do substrato (velocidade de *dip coating*), ângulo de inclinação do substrato com relação à superfície do líquido, concentração e viscosidade da solução (AVELLANEDA, 1998). O processo de deposição de filmes finos por *dip coating* geralmente é precedido pelo método sol-gel, conforme a Figura 9.

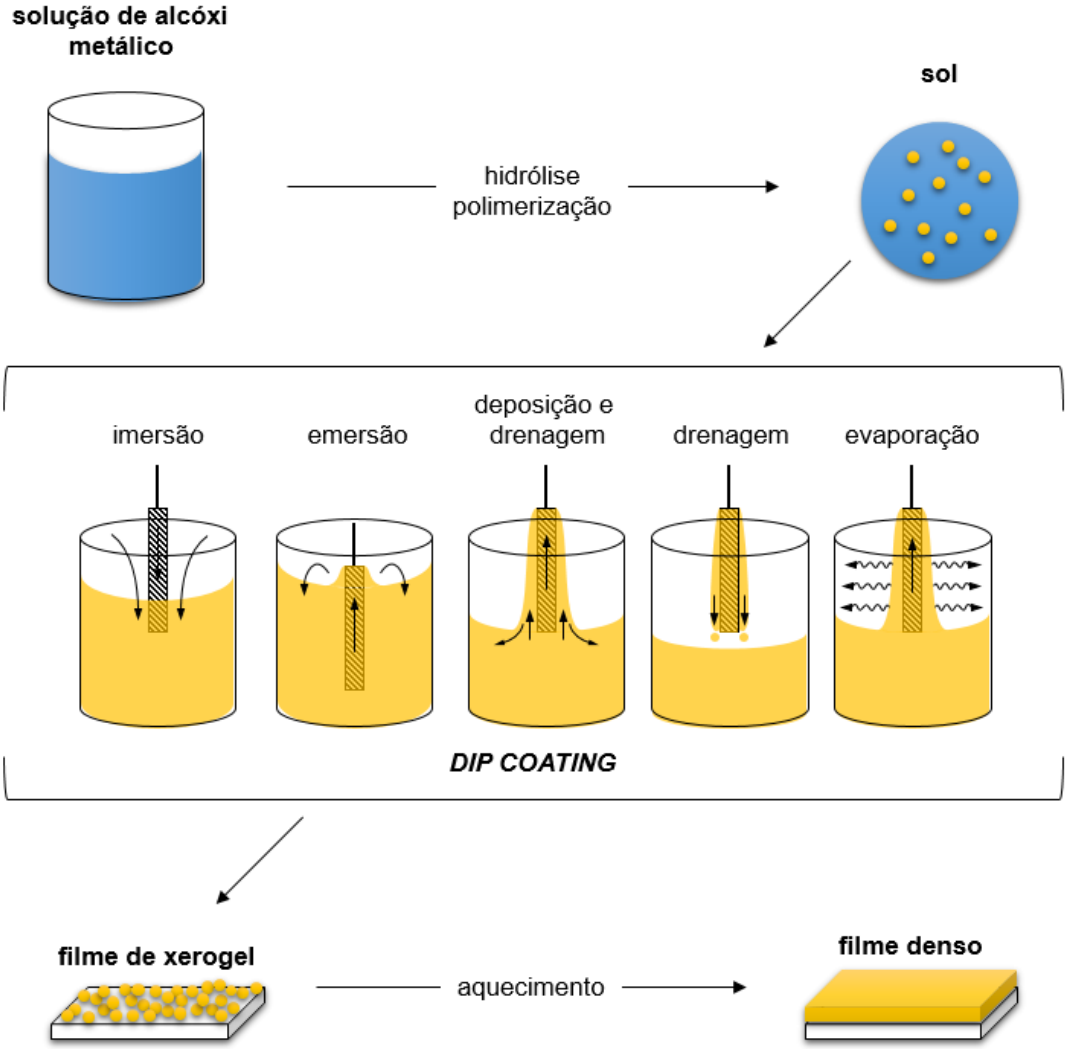


Figura 9 – Fluxograma do método sol-gel e deposição pela técnica de *dip coating*

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Preparar e caracterizar filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados para avaliar as propriedades eletrocrômicas desses óxidos.

3.2. Objetivos específicos

- Preparar os sóis de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados método sol-gel;

- Preparar os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados pela técnica de *dip coating*;

- Caracterizar eletroquimicamente:
  a) Medidas de voltametria cíclica;
  b) Medidas de cronoamperometria;
  c) Medidas de cronocoulometria;
  d) Medidas de espectroscopia no UV-Vis;
  e) Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica;

- Caracterizar morfologicamente:
  a) Medidas de microscopia eletrônica de varredura;
  b) Medidas de microscopia de força atômica.

4. Materiais e métodos

4.1. Preparação dos sóis de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 pelo método sol-gel

Inicialmente, foi preparado o sol de V_2O_5 a partir do precursor alcóxido de vanádio (oxitriisopropóxido de vanádio – $OV(OCH(CH_3)_2)_3$), solvente isopropanol e catalisador ácido acético glacial. Os reagentes foram submetidos a agitação magnética por dez minutos, resultando na solução de V_2O_5 de coloração amarela transparente. Posteriormente, para produzir os sóis de V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens, foram adicionados quantidades equivalentes de etóxido de nióbio – $Nb(OCH_2CH_3)_5$ – à solução de V_2O_5, permanecendo a agitação magnética por mais dez minutos.

Para a preparação do sol de V_2O_5:Nb_2O_5 2mol%, foi obtido o sol de V_2O_5 e foram adicionados 2mol% de etóxido de nióbio. Para a preparação dos sóis de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e 10mol%, foram adicionados 5mol% e 10mol% de etóxido de nióbio, respectivamente. A Figura 10 demonstra o esquema da preparação dos sóis de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens.

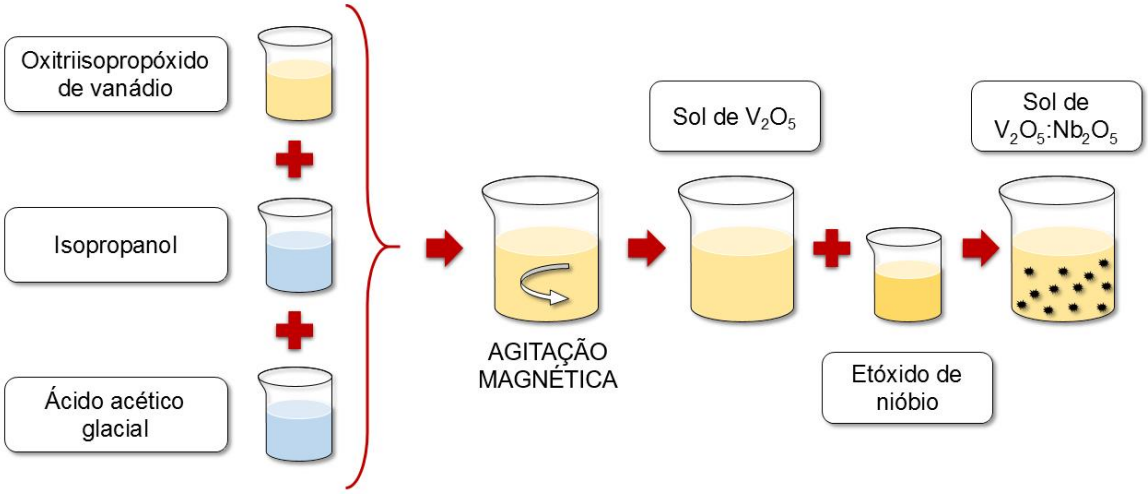


Figura 10 – Preparação dos sóis de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens

4.2. Preparação dos filmes finos pela técnica de *dip coating*

Os filmes finos de V_2O_5, V_2O_5:Nb_2O_5 2mol%, V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e V_2O_5:Nb_2O_5 10mol% foram obtidos a partir das soluções de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopadas, os quais foram depositados à temperatura ambiente sobre vidro (1,25x2,5cm) coberto com uma camada condutora de FTO, que também é chamado de substrato. Sendo que esses substratos contendo as camadas de FTO, antes de serem usados, foram cuidadosamente limpos com detergente, enxugados com água bidestilada e isopropanol; e, finalmente, secos a temperatura de 50°C. Após o processo de secagem dos substratos, as camadas de filmes finos foram depositadas pela técnica de *dip coating* com diferentes velocidades (10, 15 e 20cm/min) e tempo de imersão fixado em 10s. Todos os conjuntos de filmes finos obtidos foram tratados termicamente a 350°C durante 30 minutos, conforme ilustra a Figura 11.

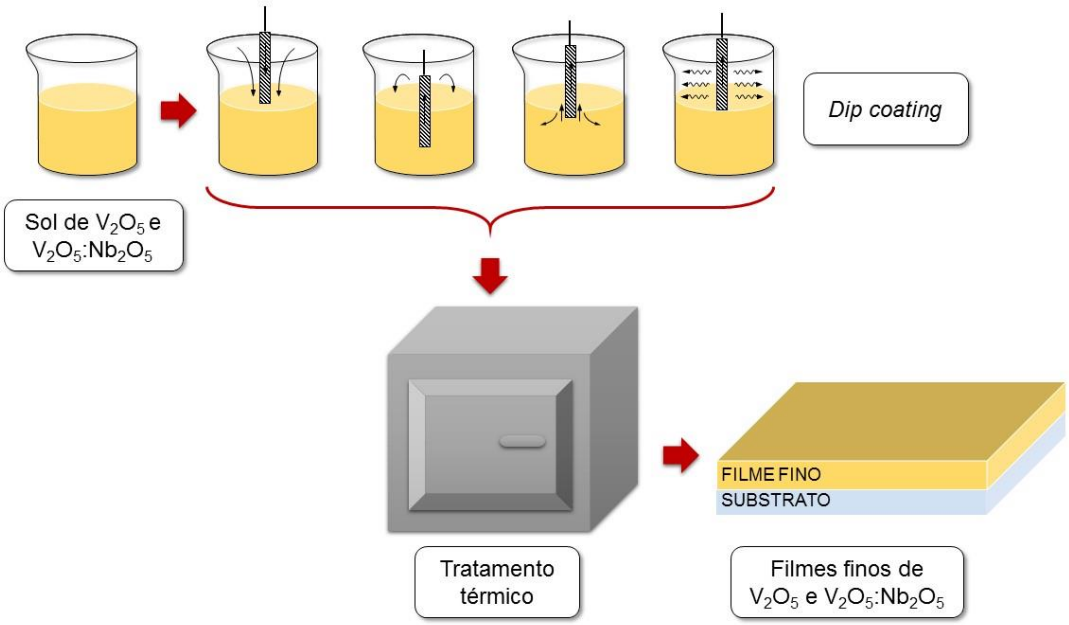


Figura 11 – Preparação dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados

Importante salientar que para a obtenção de filmes finos com espessuras variadas, o processo de deposição foi feito com diferentes números de camadas (1 camada – 1C, 2 camadas – 2C e 3 camadas – 3C). Sendo que a primeira camada corresponde à deposição do filme fino e tratamento térmico iniciais; a segunda camada, a uma nova deposição de filme fino e um segundo tratamento térmico; a

terceira, e última camada, o filme fino é depositado novamente e o substrato é tratado termicamente pela última vez.

Diante disso, foram obtidas nove famílias de filmes finos de V_2O_5 para um estudo preliminar e, posteriormente, mais 36 famílias de filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 (dopagem de 2, 5 e 10mol%) para o aprofundamento na análise de resultados.

4.3. Caracterização dos filmes finos

Os filmes finos eletrocrômicos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados foram caracterizados por técnicas eletroquímicas e morfológicas para entender melhor a sua capacidade de armazenamento. Essas caracterizações foram feitas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas e também através de parcerias estabelecidas pelo grupo de trabalho.

4.3.1. Voltametria cíclica (VC)

A técnica de voltametria cíclica é utilizada para a obtenção de informações, tanto quantitativas quanto qualitativas, das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos, ou seja, a partir dela é possível determinar os potenciais de oxidação e redução das espécies eletroativas. Também chamada de ciclovoltametria, consiste em variar linearmente o potencial aplicado a um eletrodo estacionário imerso em um eletrólito estático. Tal variação ocorre sempre em relação ao eletrodo de referência e pode ser repetida continuamente gerando vários ciclos. Durante o ciclo de variação do potencial, o potenciostato mede a corrente que flui no eletrodo de interesse, obtendo como resposta um gráfico chamado de voltamograma cíclico (I×V). Esse gráfico depende de parâmetros químicos e físicos, como por exemplo: concentração do eletrólito e velocidade de varredura.

A varredura de potencial ocorre na direção de potenciais negativos para que se possa identificar a faixa de potencial em que ocorrerá redução de íons metálicos no eletrodo. Essa redução ocorre somente a partir de um potencial inicial (E_0). Se a varredura inicia em um potencial menos negativo que E_0, não há redução ocorrendo no eletrodo e não há corrente fluindo na célula (NECKEL, 2009).

As medidas de voltametria cíclica foram feitas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPel), em potenciostato/galvanostato AUTLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833. Foram realizadas sob os potenciais de -0,85 (catódico) e +0,85V (anódico), a uma velocidade de varredura de 20mV/s. Para isso, foi utilizada uma célula eletroquímica com eletrólito $LiClO_4$/CP 0,1M, composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho, que corresponde ao filme fino (V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados); fio de prata como eletrodo de referência; e uma placa de platina utilizada como contra-eletrodo, conforme a Figura 12.

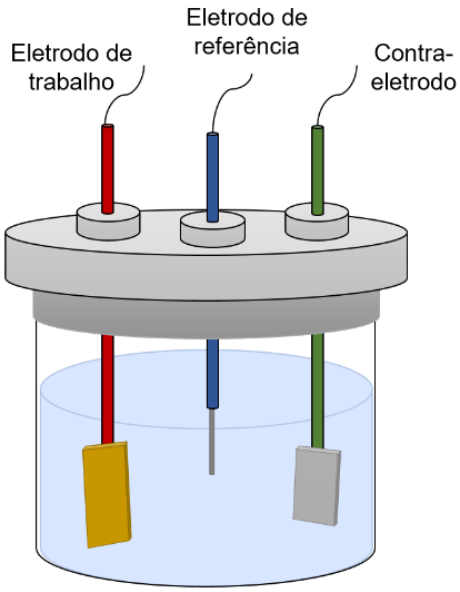


Figura 12 – Célula eletroquímica utilizada nas caracterizações dos filmes finos

4.3.2. Cronoamperometria (CA)

A cronoamperometria é o estudo da variação da resposta da corrente com o tempo sob controle potenciostático. É uma das técnicas eletroquímicas tradicionais e consiste no registro da corrente gerada (I), pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado (EO, de oxidação ou ER, de redução), em função do tempo (t), sendo que o potencial é aplicado em saltos no eletrodo de trabalho, resultando num gráfico chamado de cronoamperograma (BRETT, 2000).

As medidas de cronoamperometria também foram feitas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPel) em potenciostato/galvanostato AUTLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833. Os potenciais aplicados foram de -0,85 (catódico) e +0,85V (anódico), para tempos de polarização de 15, 30 e 60s, uma vez que as medidas foram realizadas com o auxílio da mesma célula eletroquímica utilizada na voltametria cíclica (Figura 12).

4.3.3. Cronocoulometria (CC)

Já a cronocoulometria, em vez de estudar a variação de corrente com tempo, integra-se a corrente nos cronoamperogramas e obtém-se a variação de carga (Q) em função do tempo (t). Sendo que apresenta vantagens como: o sinal aumenta usualmente com o tempo, facilitando as medidas para o fim do transiente, quando a corrente é quase zero; a integração é efetiva na redução do ruído do sinal; e é relativamente fácil separar a carga capacitiva (Q_c) da carga faradaica (Q_f) (BRETT, 2000).

As medidas de cronocoulometria também foram feitas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPel), em potenciostato/galvanostato AUTLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833. Foram aplicados potenciais de -0,85 (catódico) e +0,85V (anódico), para tempos de polarização de 15, 30 e 60s, com a utilização da mesma célula eletroquímica (Figura 12) que foi usada na voltametria cíclica e na cronoamperometria.

4.3.4. Espectroscopia no UV-Vis

A espectroscopia no UV-Vis (ultravioleta visível) permite descrever a estrutura da molécula, detectando qualitativa e quantitativamente os elementos presentes no composto. Isso ocorre através de feixes de onda eletromagnética que incidem na amostra, esta absorve energia em determinados comprimentos de onda, os quais são detectados e transmitidos ao computador em forma de gráfico. Sendo que nesse gráfico, são relacionados a transmitância em unidades de transmitância (T) versus comprimento de onda (λ) (VAN VLACK, 2000). A técnica de espectroscopia de UV-Vis opera em duas faixas de luz, no ultravioleta de 190 a 400nm, no visível de 400 a 800nm e no infravermelho próximo de 800 a 2000nm.

As medidas de espectroscopia também foram feitas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPel), sendo obtidas a partir de espectrômetro Agilent Instruments, utilizando comprimentos de onda de 300 até 1100nm.

4.3.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um método de análise muito empregado para caracterização de sistemas eletroquímicos, o qual realiza medidas relativamente rápidas e em diferentes materiais, e acima de tudo, sem causar danos ao material estudado. Essa técnica é comumente utilizada em estudos de propriedades de transporte, permitindo o cálculo de parâmetros como condutividade iônica e coeficiente de difusão, bem como o estudo da cinética dos processos eletroquímicos. Por último, tem-se recorrido a essa técnica, para estudos da superfície de eletrodos através de sua dimensão fractal (PAJKOSSY, 1986).

Os diagramas de impedância foram obtidos nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPel), através de um potenciostato/galvanostato AUTLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833. O intervalo de frequência utilizado foi de 0,1 a 10^6Hz, com voltagens aplicadas em amplitude de 5mV. Para isso, as medidas foram feitas com o auxílio da mesma célula eletroquímica utilizada na voltametria cíclica, na cronoamperometria e na cronocoulometria.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), a superfície de uma amostra que será examinada é rastreada com um feixe de elétrons, este é refletido (ou retroespalhado), depois é coletado e, então, mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem obtida representa as características da superfície da amostra. A superfície deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade (CALLISTER, 2001).

O exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo e na caracterização de materiais. Sendo que o MEV é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, elas possuem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de amostra.

As medidas de MEV foram feitas nas instalações do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul do Estado (CEME) da FURG, através de microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU - SSX-55, com ampliações de 7, 10, 20 e 50 vezes.

4.3.7. Microscopia de força atômica (MFA)

Essa técnica tornou-se uma ferramenta útil na caracterização de superfícies em escala atômica. A técnica de AFM (do inglês, *Atomic Force Microscope*) permite a análise de diversas propriedades da superfície de um material, como a rugosidade superficial da amostra e o tamanho médio dos grãos em uma determinada área do material. O microscópio de força atômica é constituído basicamente de uma sonda (ponta e *cantilever*) extremamente fina (≈100Å de diâmetro) na extremidade da sonda.

O método de MFA baseia-se na interação entre os átomos da superfície da amostra e os átomos da sonda, sendo que os dados sobre topografia são obtidos diretamente da deflexão da sonda. A sonda é fixada sobre a extremidade livre do *cantilever*, cujo comprimento varia entre 100 e 200μm. A parte superior do *cantilever* é espelhada, permitindo assim a reflexão do laser. No momento em que os átomos da amostra e da sonda ficam muito próximos, surgem forças de interação sonda-amostra que fazem o *cantilever* defletir, à medida que a sonda varre a superfície e um fotodetector monitora essa deflexão através de feixe de laser refletido pelo *cantilever*. Medindo-se essas forças de interação e utilizando-se recursos eletrônicos e computacionais, os resultados são transformados em imagens da superfície da amostra. Diversos fatores como temperatura, umidade, os materiais que compõem a amostra e a sonda, a distância entre elas, e vibrações externas podem causar distorções na imagem (SILVA, 2010).

As medidas de MFA foram realizadas com o auxílio do Prof. André Gündel nas instalações da UNIPAMPA - Campus Bagé, utilizando-se um microscópio de força atômica Agilent Techonogies 5500, no modo TIP, com área estudada de 1 x 1μm.

5. Resultados e discussões

5.1. Caracterizações eletrocrômicas preliminares

5.1.1. Medidas de voltametria cíclica

Foram realizadas as medidas de voltametria cíclica (VC) dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 (2, 5 e 10mol%), variando o número de camadas (1, 2 e 3 camadas) e a velocidade de *dip coating* (10, 15 e 20cm/min), com o intuito de estudar os potenciais de oxidação e redução. Estas caracterizações foram submetidas a potenciais de -0,85V (processo de inserção – colorido) e +0,85V (processo de extração – descolorido), com velocidade de varredura de 20mV/s, no eletrólito $LiClO_4$/CP 0,1M. As medidas dos filmes finos V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens apresentaram propriedades semelhantes com aquelas encontradas no V_2O_5, exibindo dois picos catódicos e dois picos anódicos bem evidentes (AVELLANEDA, 2006; YO *et al.*, 2011; SEL *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2015). Importante destacar que em ambos os casos, ocorre uma mudança de coloração de amarelo transparente (T= 80%) para azul (T= 40%), quando os íons lítio são inseridos nos sítios ativos do material.

A Figura 13 demonstra as medidas de voltametrias cíclicas dos filmes finos de V_2O_5 com diferente número de camadas em função da velocidade de *dip coating*, na qual pode ser observado que o aumento de número de camadas provoca um incremento nas densidades de corrente, consequentemente, uma variação nas densidades de carga catódica (processo de inserção de íons lítio) e carga anódica (processo de extração de íons). Além do mais, o aumento da velocidade de *dip coating*, resulta em uma maior espessura do filme e, consequentemente, também há um acréscimo na densidade de carga e os picos são deslocados para potenciais mais catódicos.

Primeiramente, analisando apenas os filmes finos de V_2O_5 com 1 camada, quando a velocidade de *dip coating* utilizada é de 10cm/min, os dois picos catódicos estão localizados em +0,07 e +0,30V e os picos anódicos, em +0,38 e +0,57V; já com velocidade de *dip coating* de 15cm/min, os picos catódicos são: -0,02 e +0,22V, os picos anódicos são: +0,42 e +0,62V; e para velocidade de *dip coating* de 20cm/min, os picos catódicos e anódicos são: +0,14 e +0,24V, +0,38 e +0,56V, respectivamente. O mesmo comportamento, ou seja, deslocamento de picos para potenciais mais catódicos é observado para os filmes finos de V_2O_5 com 2 e 3 camadas.

Por outro lado, avaliando os resultados de todos os conjuntos de filmes finos, é possível observar que em relação às densidades de carga, os filmes finos de V_2O_5 com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min, apresentam uma ótima densidade de carga de 72mC/cm^2, inclusive são filmes homogêneos e sem rachaduras. A partir daí, serão esses filmes que serão estudados de maneira mais detalhada.

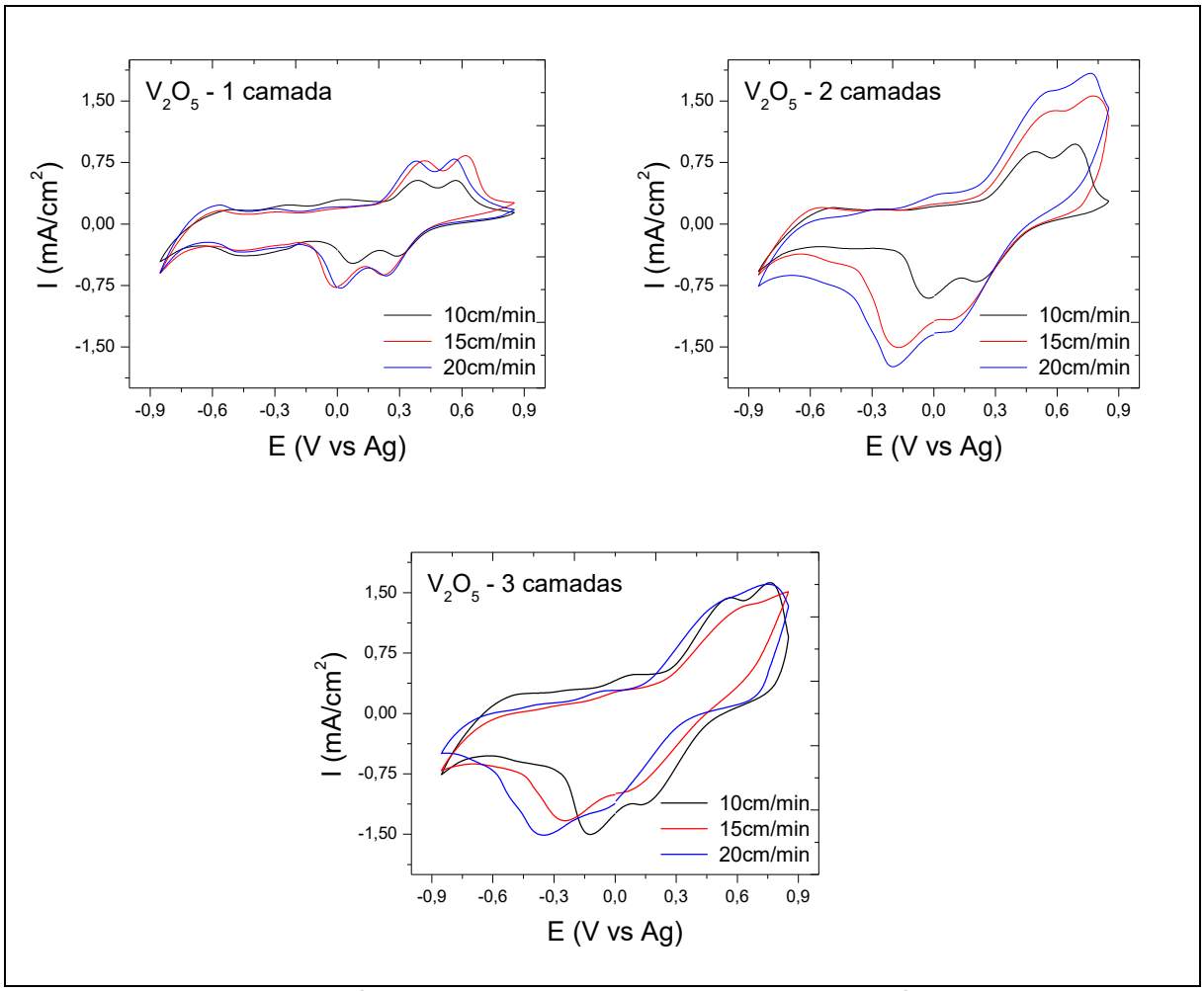


Figura 13 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5 em função do número de camadas e velocidade de *dip coating*

Nas Figura 14, Figura 15 e Figura 16 são mostradas as voltametrias cíclicas dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 dopados com 2, 5 e 10mol%, respectivamente, em função do número de camadas (1, 2 e 3 camadas) para velocidades de *dip coating* de 10, 15 e 20cm/min. Portanto, assim como nos filmes finos de V_2O_5 (sem dopagem), o aumento do número de camadas implica num incremento das densidades de corrente, consequentemente, há variação das densidades de carga catódica (processo de inserção de íons lítio) e carga anódica (processo de extração de íons lítio).

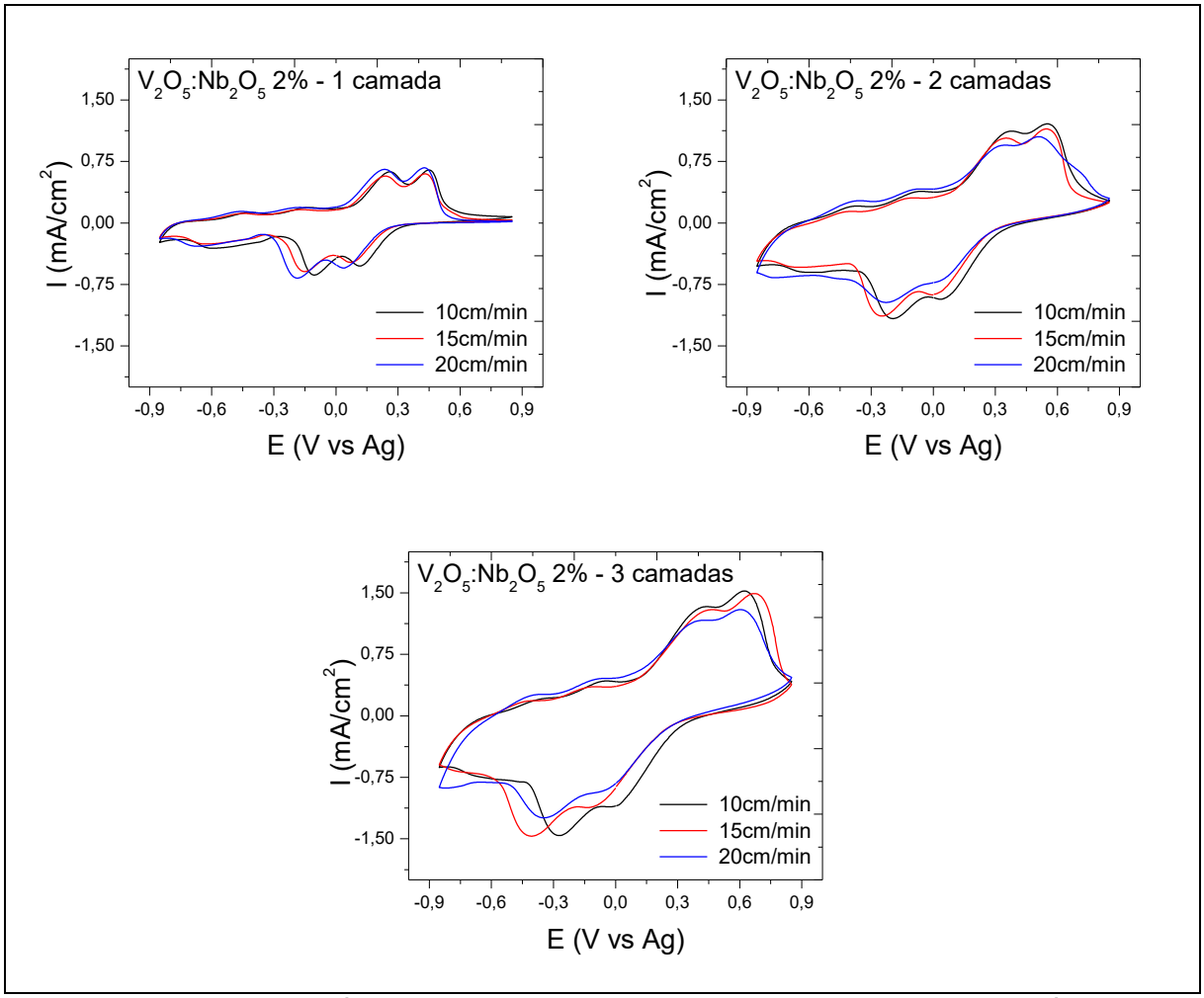
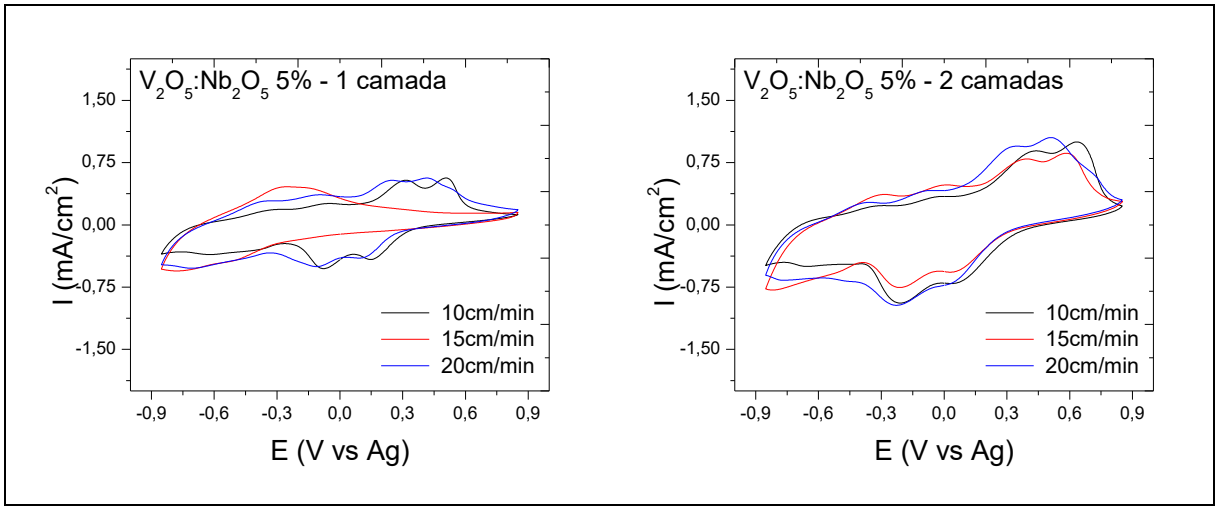


Figura 14 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 2mol% em função do número de camadas e velocidade de *dip coating*



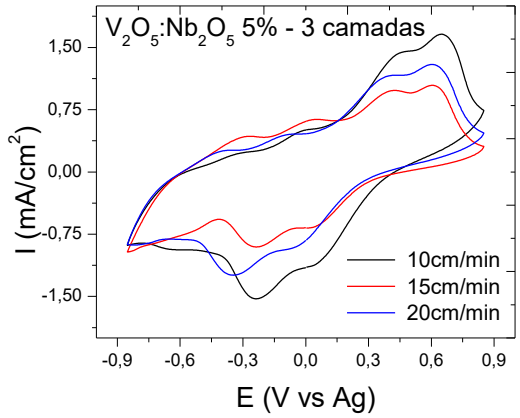


Figura 15 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% em função do número de camadas e velocidade de *dip coating*

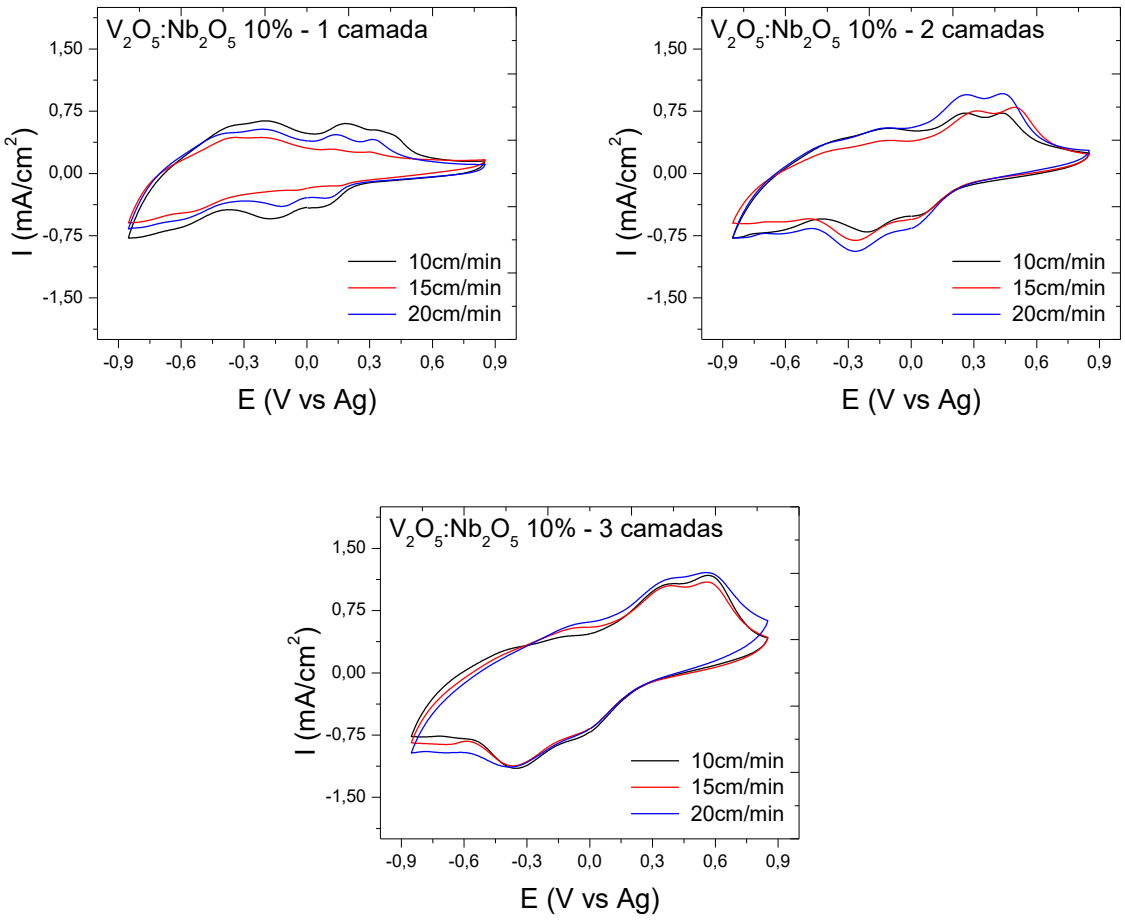


Figura 16 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 10mol% em função do número de camadas e velocidade de *dip coating*

Além disso, é possível visualizar que em todos os casos, tanto para os filmes finos de V_2O_5 quanto para os filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 dopados, existem dois picos

catódicos e dois picos anódicos bem evidentes, e que o aumento do número de camadas e o incremento na velocidade de *dip coating*, implicam no deslocamento desses picos para os potenciais mais catódicos. Além do mais, quanto maior a quantidade de dopante nos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5, menos evidente são os picos catódicos e anódicos.

Importante destacar que a espessura dos filmes finos aumenta linearmente com a velocidade de *dip coating* e pode influenciar no desempenho dos mesmos. Se, por exemplo, a espessura do filme for muito pequena, pode ocorrer inserção de cargas na camada do filme condutor (FTO, presente no substrato) quando o potencial externo for aplicado não estiver dentro da faixa admitida de -0,85 a +0,85V. Sendo assim, o desempenho eletrocrômico do filme é comprometido devido à existência de tempos maiores para inserção dos íons na estrutura do óxido. Consequentemente, ocorrerá um maior tempo de resposta para a coloração, ou seja, haverá um comprometimento na mudança perceptível da absorbância do material. Como os íons lítio podem ficar presos na estrutura do filme condutor (FTO), o desempenho eletroquímico torna-se também prejudicado, em razão da pequena quantidade de cargas inseridas estrutura do filme eletrocrômico, o que leva a pequenos valores de corrente catódica e anódica (AVELLANEDA, 2006).

5.1.2. Medidas de cronoamperometria

Foram realizadas as medidas de cronoamperometria (CA) dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens, variando o número de camadas (1, 2 e 3 camadas) e diferentes velocidades de *dip coating* (10, 15 e 20 cm/min), com o intuito de estudar a cinética da reação de oxidação e redução eletroquímica dos mesmos. A velocidade com que dispositivos eletrocrômicos podem ser ligados, ou seja, que vai de um estado para outro, é de grande importância para a determinação da sua capacidade de aplicação. Diante disso, as medidas dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados foram feitas com aplicação de potencial de +0,85 (processo de extração – amarelo) até -0,85V (processo de inserção – azul) para tempo de polarização de 15, 30 e 60s. A partir da análise dos gráficos gerados, foi possível concluir que no tempo de polarização de 60s, a densidade de corrente demonstra um resultado mais significativo com relação aos tempos 15 e 30s. Portanto, serão consideradas apenas as medidas de cronoamperometria com tempo de polarização de 60s.

Quanto à Figura 17 e à Figura 18, pode-se observar que para filmes finos de V_2O_5 de 1, 2 e 3 camadas e diferentes velocidades de *dip coating*, não há mudança significativa no perfil de inserção de íons. Por outro lado, para os processos de extração de íons lítio, a cinética de descoloramento apresenta diferentes comportamentos; por exemplo, tomando como referência a velocidade de *dip coating* de 10cm/min, para o filme fino de 1 camada, o processo de extração tem um tempo médio de 10s, porém, com o aumento do número de camadas e, consequentemente, maior espessura do filme, esse processo vai aumentando, sendo que para o filme fino de 3 camadas, a cinética de descoloramento é de aproximadamente 20s. Importante salientar que em todos os casos, as densidade de carga obtidas são processos reversíveis, o que será discutido no item 5.1.3. Além disso, o mesmo comportamento foi observado para os filmes finos dopados com 2, 5 e 10mol% de Nb_2O_5, pois tomando-se como referência os filmes finos dopados para 10cm/min e 3 camadas, é observado que para a dopagem de 2 e 5mol% de Nb_2O_5, o tempo médio de descoloramento é de 20s, e para a dopagem de 10mol%, esse tempo é de 24s. Diante disso, com base nessas informações, para que se obtenha uma densidade de carga de 70mC/cm^2, é necessário o tempo de 60s, e para extrair os íons de lítio, o tempo

necessário é apenas em torno de 20s, sendo esta uma resposta muito importante, especialmente, para a aplicação em dispositivos eletrocrômicos.

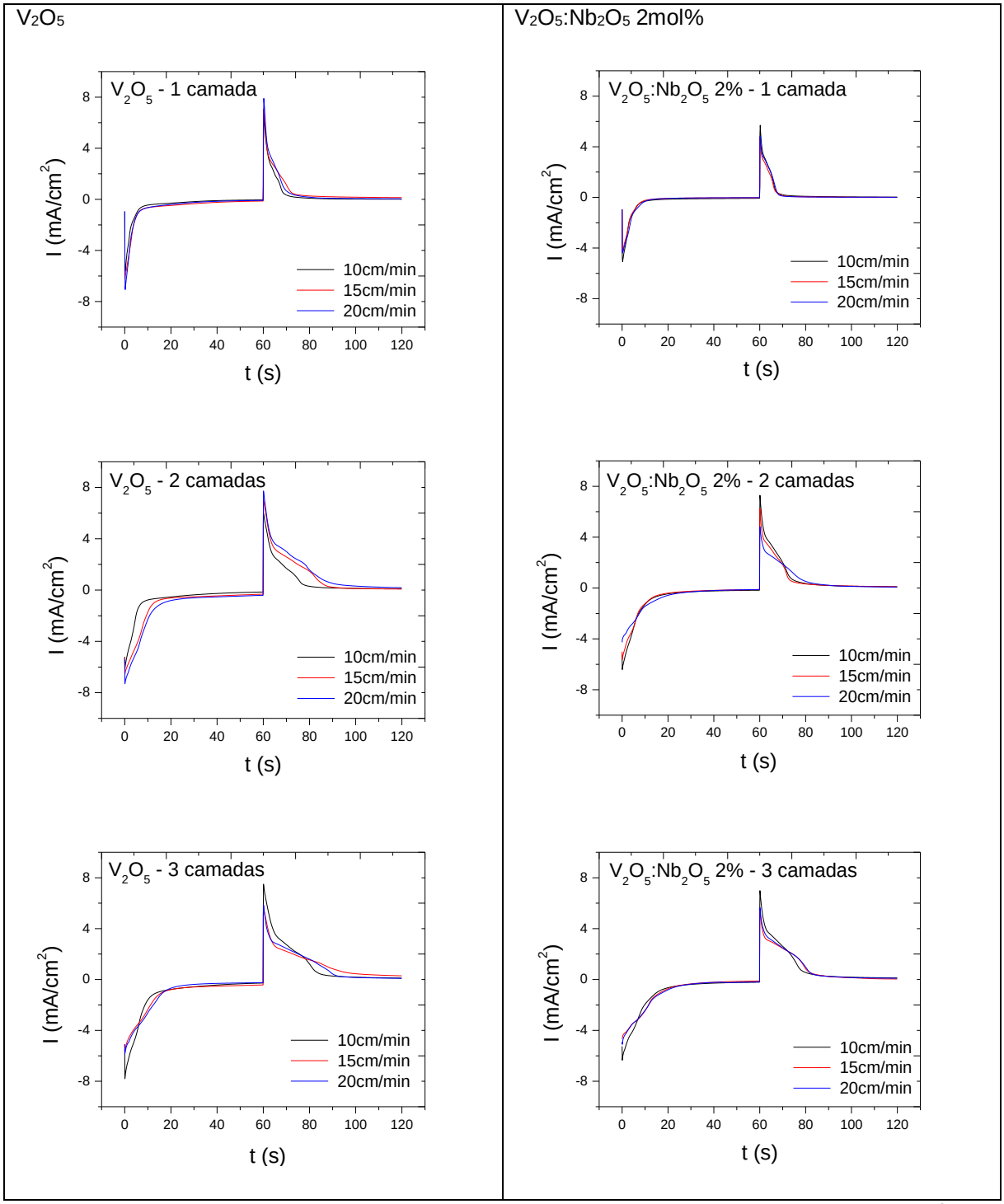


Figura 17 – Cronoamperometria dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 2mol% em função do número de camadas e da velocidade de *dip coating*

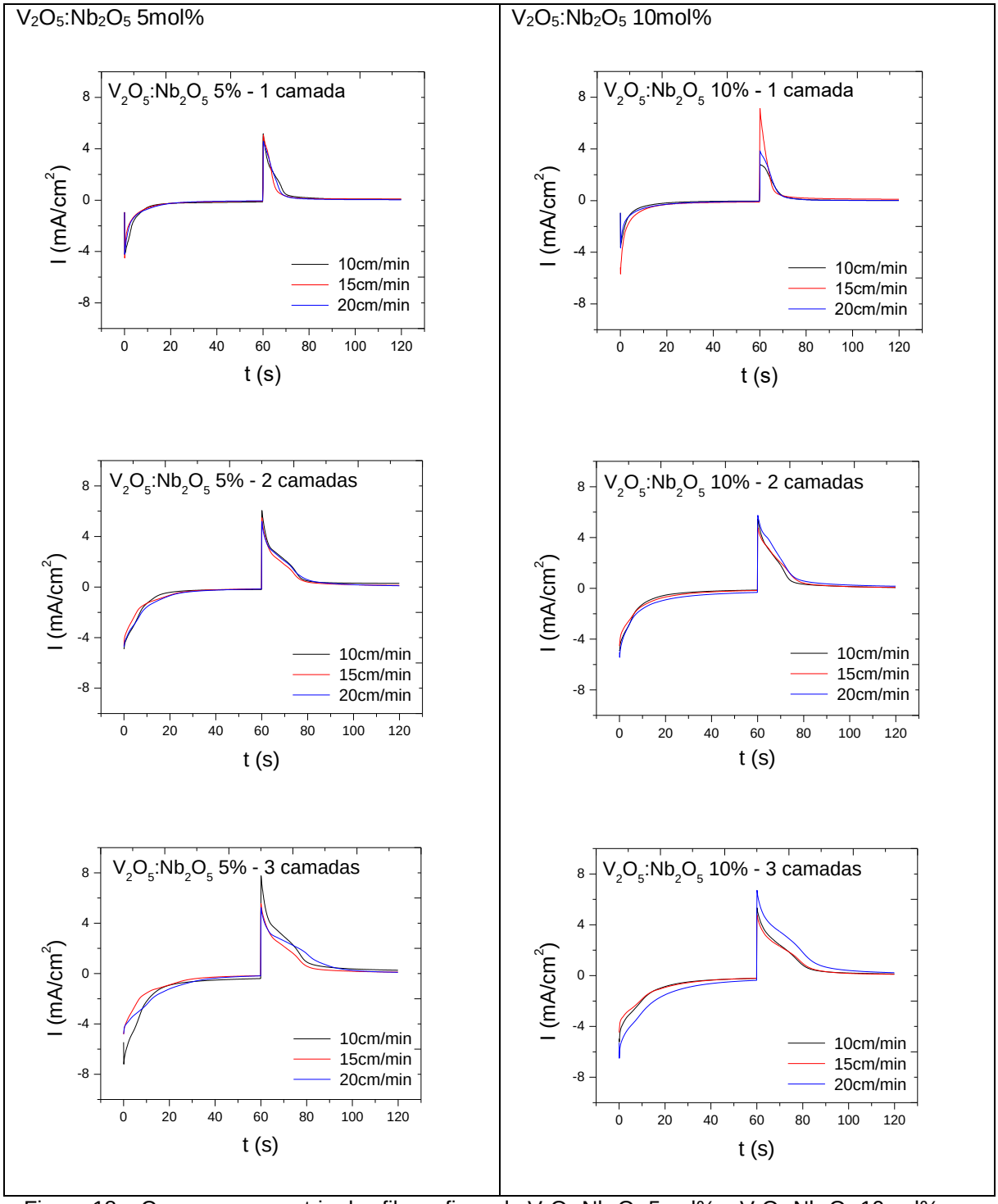


Figura 18 – Cronoamperometria dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e V_2O_5:Nb_2O_5 10mol% em função do número de camadas e da velocidade de *dip coating*

5.1.3. Medidas de cronocoulometria

A partir dos resultados anteriormente analisados, com o intuito de realizar um estudo comparativo, também foram feitas medidas de cronocoulometria (CC) para as 36 famílias de filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 (dopados com 2, 5 e 10mol%), as quais variam o número de camadas (1, 2 e 3 camadas) e a velocidade de *dip coating* (10, 15 e 20cm/min). A cronocoulometria é uma técnica usada em análise eletroquímica ou para a determinação da cinética e mecanismo de reações no eletrodo do trabalho. Uma forte modificação de potencial é imposta ao eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica e a corrente que flui é medida em função do tempo. Diante disso, as medidas dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados foram realizadas com aplicação de um pulso quadrado de +0,85 (processo de extração – amarelo) até -0,85V (processo de inserção – azul) para tempo de polarização de 15, 30 e 60s. A partir da análise dos gráficos gerados, foi possível concluir que no tempo de polarização de 60s, a densidade de carga apresenta um significativo acréscimo em relação à 15 e 30s. Portanto, assim como na cronoamperometria, serão consideradas apenas as medidas de cronocoulometria com tempo de polarização de 60s.

Com base na Tabela 4 e na Figura 19, as quais exibem as densidades de carga (catódica e anódica) para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens, é possível visualizar quanto aos filmes finos de V_2O_5, que a família de 2 camadas e velocidade de *dip coating* de 20cm/min, possui a melhor densidade de carga, em torno de 80mC/cm^2, porém estes não são visualmente homogêneos; já os filmes finos de V_2O_5 com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min, os quais são visualmente homogêneos, também apresentam uma densidade de carga excelente, em torno de 70mC/cm^2. Quanto aos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 2mol%, a família que exibiu a maior densidade de carga, em torno de 60mC/cm^2, também é aquela com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min. Já em relação ao gráfico dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, aqueles com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min também foi obtida uma excelente densidade de carga, sendo em torno de 80mC/cm^2. Por último, os filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 10mol%, que têm uma significativa melhora na densidade de carga, foi alcançado o valor de aproximadamente 90mC/cm^2 para os filmes com 3 camadas e velocidade de *dip*

coating de 20cm/min, porém estes também não são visualmente homogêneos, em razão da velocidade de *dip coating* ser elevada.

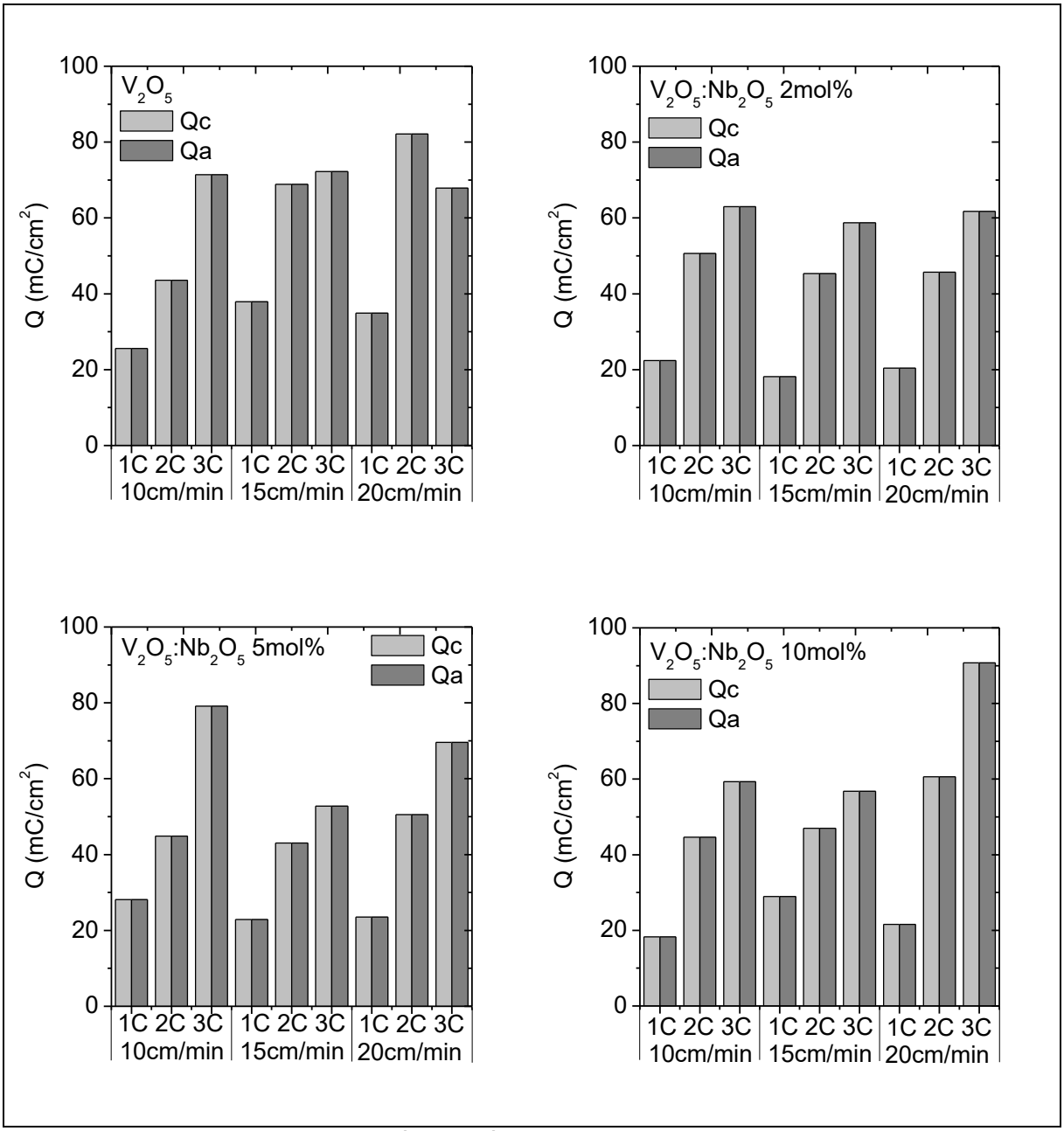


Figura 19 – Densidade de carga catódica/anódica dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados

Tabela 4 – Densidades de carga dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 com diferentes dopagens

Filme fino	Velocidade de *dip coating* (cm/min)	Nº de camadas	Q_c (mC/cm^2)	Q_a (mC/cm^2)
V_2O_5	10	1C	25,61	25,34
		2C	43,55	44,78
		3C	71,41	72,34
	15	1C	37,92	39,94
		2C	68,89	68,23
		3C	72,22	74,99
	20	1C	34,88	34,87
		2C	82,15	83,23
		3C	67,86	67,47
V_2O_5:Nb_2O_5 2mol%	10	1C	22,42	21,9
		2C	50,66	52,04
		3C	62,96	61,58
	15	1C	18,16	17,47
		2C	45,35	44,89
		3C	58,74	57,1
	20	1C	20,39	19,39
		2C	45,72	44,8
		3C	61,72	59,96
V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%	10	1C	28,12	27,96
		2C	44,87	57,39
		3C	79,12	79,19
	15	1C	22,89	24,21
		2C	43,03	46,09
		3C	52,8	54,47
	20	1C	23,51	23,64
		2C	50,54	51,11
		3C	69,57	71,38
V_2O_5:Nb_2O_5 10mol%	10	1C	18,29	18,54
		2C	44,66	45,2
		3C	59,33	60,88
	15	1C	28,95	30,31
		2C	47,00	48,29
		3C	56,81	58,29
	20	1C	21,6	21,15
		2C	60,59	61,05
		3C	90,77	93,94

De acordo com a Figura 20 e a Figura 21, com base em uma análise preliminar quanto à cinética de reação e densidade de carga entre os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados, é possível observar que há um acréscimo na densidade de carga em função do aumento do número de camadas tanto nos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 dopados quanto nos filmes finos de V_2O_5. Além disso, na maioria dos filmes há uma excelente reversibilidade ($Q_c/Q_a = 1$).

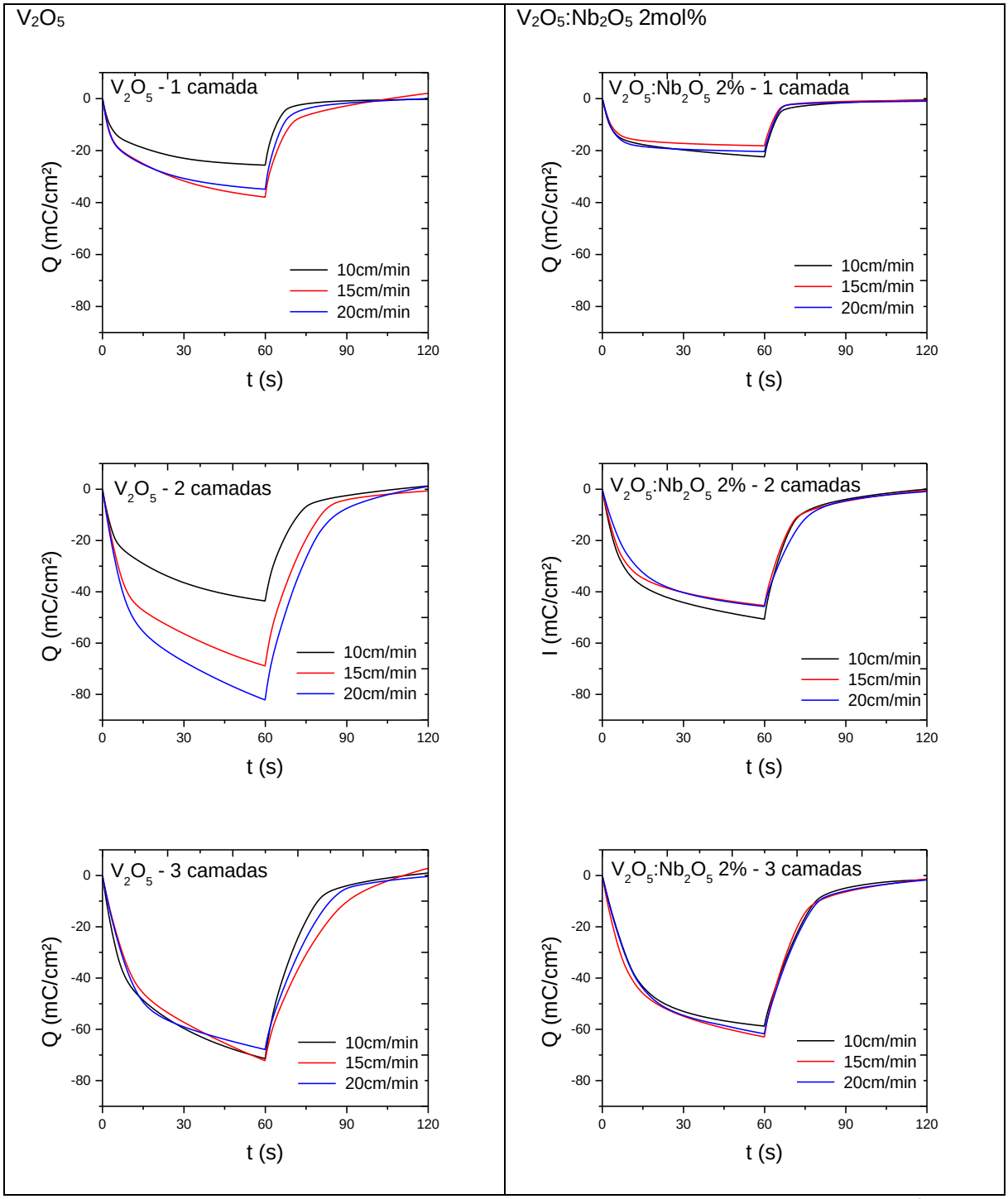


Figura 20 – Cronocoulometria dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 2mol% em função do número de camadas e da velocidade de *dip coating*

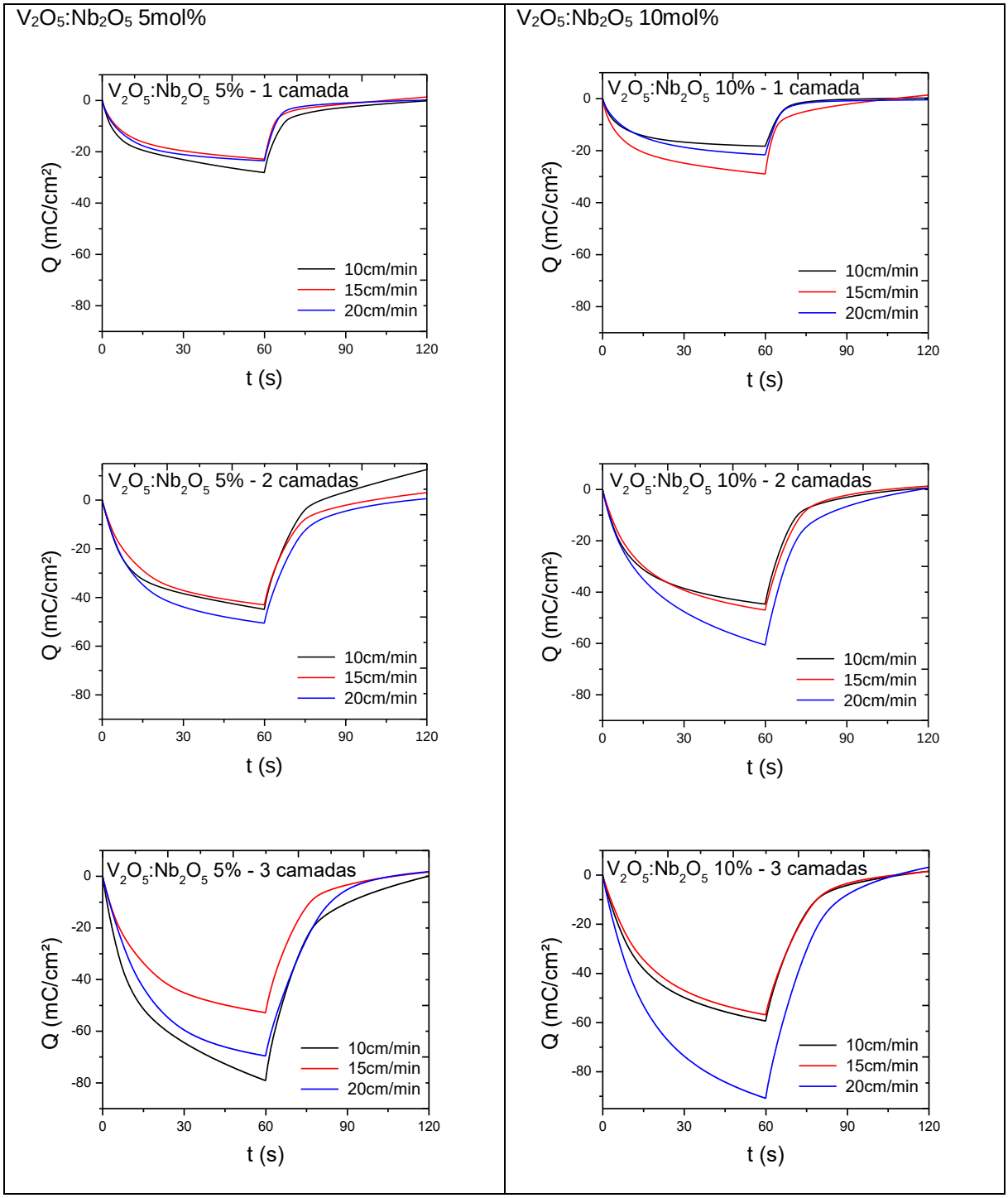


Figura 21 – Cronocoulometria dos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e V_2O_5:Nb_2O_5 10mol% em função do número de camadas e da velocidade de *dip coating*

Diante do estudo de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria das famílias de filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 (2, 5 e 10mol%), concluiu-se que os filmes finos de V_2O_5 e os filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, ambos com 3 camadas a uma velocidade *dip coating* de 10cm/min, apresentaram a melhor densidade de carga (72 e 79mC/cm^2, respectivamente), boa cinética de reação e reversibilidade cíclica. Importante destacar que, embora, a maioria das famílias de filmes finos com

velocidade de *dip coating* de 20cm/min exibiram uma excelente densidade de carga, estes não são visualmente homogêneos e não possuem boa reversibilidade cíclica, descartando a possibilidade da utilização destes como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos.

Cabe salientar que os resultados obtidos de, aproximadamente, 80mC/cm^2, são excelentes quando comparados com os trabalhos que analisam as propriedades eletroquímicas dos filmes finos de V_2O_5 depositados por *spin coating*, que apresenta densidade de carga de aproximadamente 50mC/cm^2 (SAHANA *et al.*, 2007); filmes finos de V_2O_5 preparados pela técnica de pulverização ultra-sônica, com densidade de carga de aproximadamente 12mC/cm^2 (WEI *et al.*, 2013); filmes finos de V_2O_5:Ta, depositados por *dip coating*, também com densidade de carga de 50mC/cm^2 (AVELLANEDA, 2006); filmes finos de V_2O_5:Ti depositados por *spin coating*, com densidade de carga de aproximadamente 12mC/cm^2 (WEI *et al.*, 2015); filmes finos de V_2O_5:Mo depositados por síntese hidrotérmica, com densidade de carga de aproximadamente 12mC/cm^2 (JIN *et al.*, 2009).

Portanto, a partir de então, as caracterizações e estudos serão com ênfase nas famílias de filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, ambos com 3 camadas a uma velocidade *dip coating* de 10cm/min, as quais exibiram melhor homogeneidade na estrutura do filme e melhores resultados das caracterizações eletroquímicas, confirmando a possibilidade de serem utilizados como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos, sendo que nesse caso serão usados para completar a coloração do filme de WO_3, que é um filme catodicamente eletrocrômico.

5.2. Caracterizações eletrocrômicas: estudo comparativo

5.2.1. Medidas de voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5 versus V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

Na Figura 22, tem-se as voltametrias cíclicas (VC) dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, sendo que estas foram realizadas sob os potenciais de -0,85 e +0,85V, a uma velocidade de varredura de 20mV/s no eletrólito $LiClO_4$/CP 0,1M. Podem ser observados para o filme fino de V_2O_5, dois picos catódicos localizados em -0,15 e +0,15V e dois picos anódicos localizados em +0,55 e +0,75V muito bem definidos, os quais correspondem aos processos de redução e oxidação de V_2O_5, respectivamente. Há o deslocamento dos picos catódicos e anódicos do filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, o qual apresenta dois picos catódicos localizados em -0,25 e +0,05V e dois picos anódicos localizados em +0,45 e +0,65V.

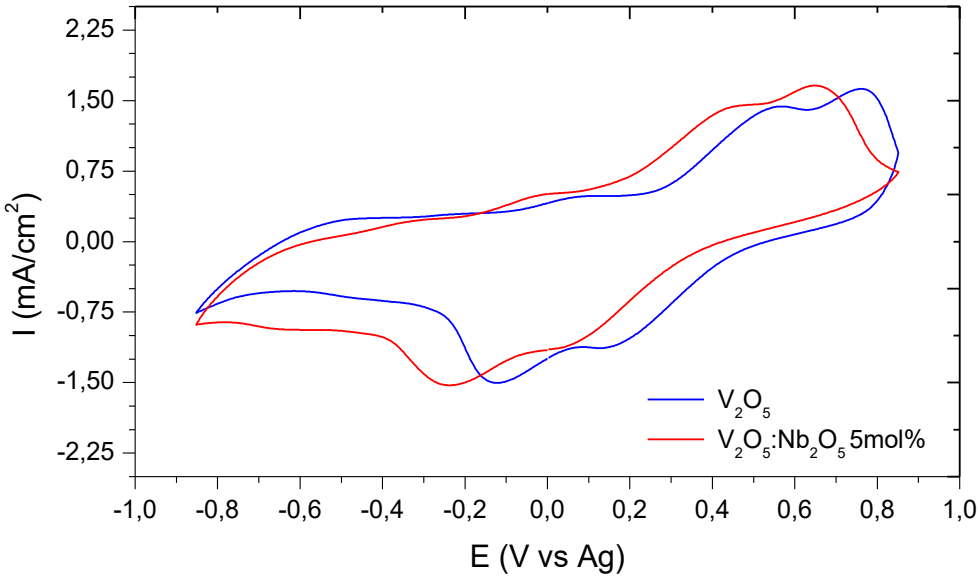


Figura 22 – Voltametria cíclica dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

A estabilidade cíclica de um filme fino é um dos parâmetros mais importantes em razão de suas aplicações. Assim, a estabilidade cíclica da amostra é testada repetindo coloração (inserção) e descoloração (extração) para um determinado número de ciclos nas mesmas condições em que as primeiras medidas de voltametria cíclica foram feitas. Para avaliar a estabilidade cíclica, os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% foram submetidos a 140 ciclos com uma velocidade de varredura

de 20mV/s. Sendo assim, de acordo com a Figura 23 e a Figura 24, é possível concluir que tanto o filme fino de V_2O_5 quanto o filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% apresentam boa estabilidade cíclica e podem ser usados como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos. Salientando que há uma significativa melhora na estabilidade cíclica do filme fino filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% em relação ao V_2O_5. Conforme (PATIL *et al.*, 2014), o desempenho reduzido depois de 140 ciclos pode resultar da dissolução eletroquímica de materiais ativos, uma vez que é um problema intrínseco desses óxidos.

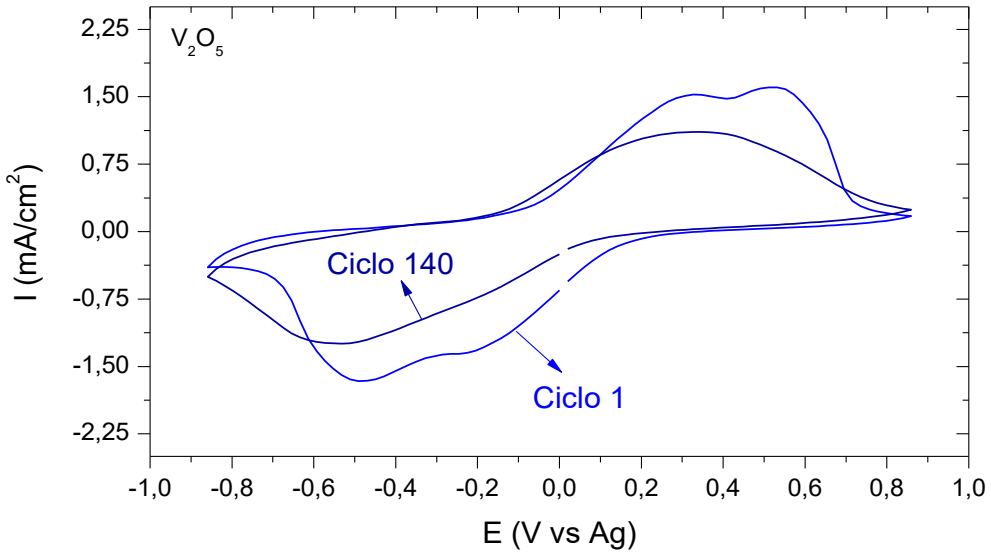


Figura 23 – Voltametria cíclica de 140 ciclos do filme fino de V_2O_5

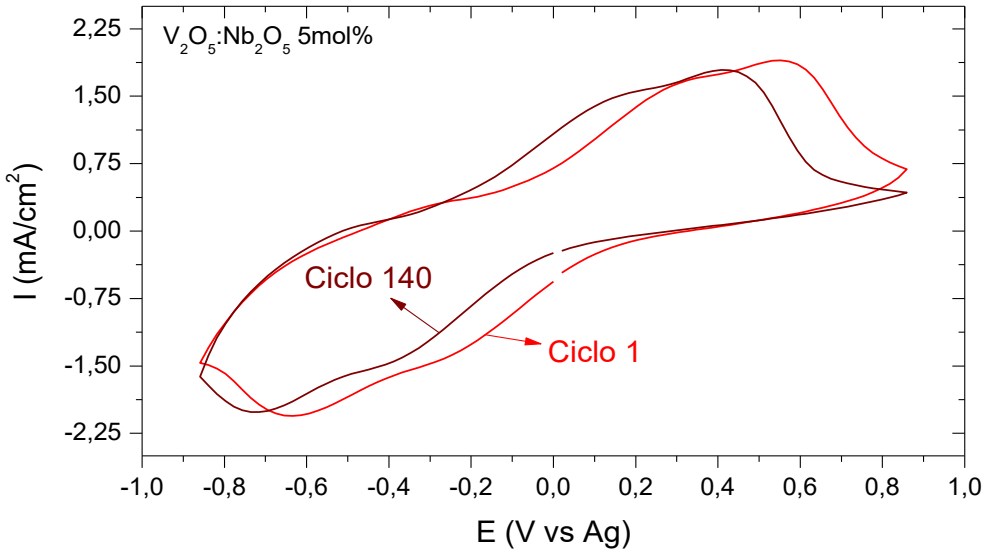


Figura 24 – Voltametria cíclica de 140 ciclos do filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

Na Figura 25, tem-se a comparação entre as estabilidades cíclicas, para o ciclo 1 até o ciclo 140, dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, ambos com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min, sendo considerável a melhoria na estabilidade cíclica para o filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% em relação ao filme fino de V_2O_5.

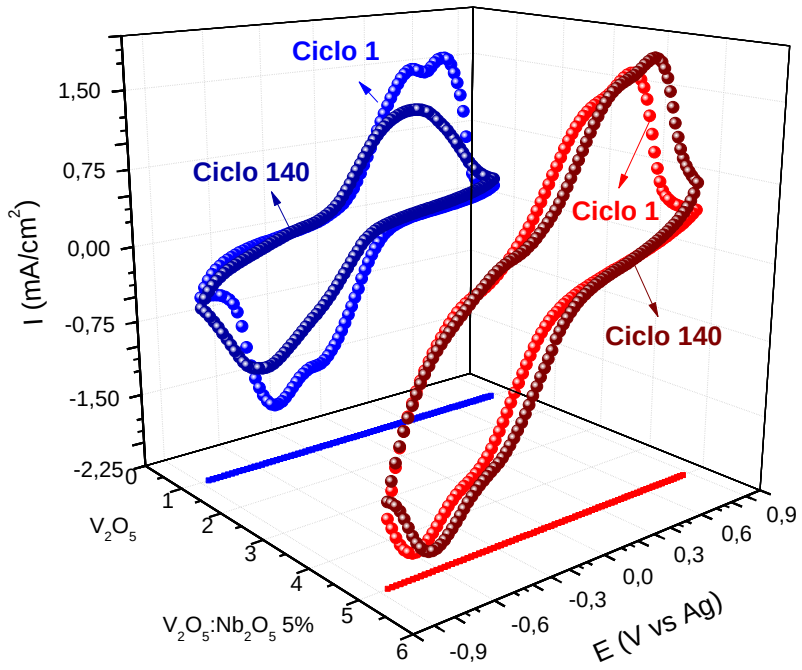


Figura 25 – Comparação da estabilidade cíclica para os filmes finos de V_2O_5 e de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

5.2.2. Medidas de cronoamperometria dos filmes finos de V_2O_5 versus V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

Como já foi mencionado, a velocidade com que dispositivos eletrocrômicos podem ser ligados, ou seja, que vai de um estado para outro, é de grande importância para a determinação da sua capacidade de aplicação. Diante disso, na Figura 26, são apresentadas apenas as respostas resultantes da cronoamperometria (CA) para os filmes finos V_2O_5 e de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, para os filmes finos de 3 camadas com velocidade de *dip coating* de 10cm/min, com potenciais aplicados de -0,85 e +0,85V durante a medida, para tempo de 60s de polarização no eletrólito $LiClO_4$/CP 0,1M. Observa-se em que para ambos os filmes, o processo de inserção de íons lítio tem um comportamento similar e a cinética de descoloramento é ligeiramente mais rápida para o filme de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%.

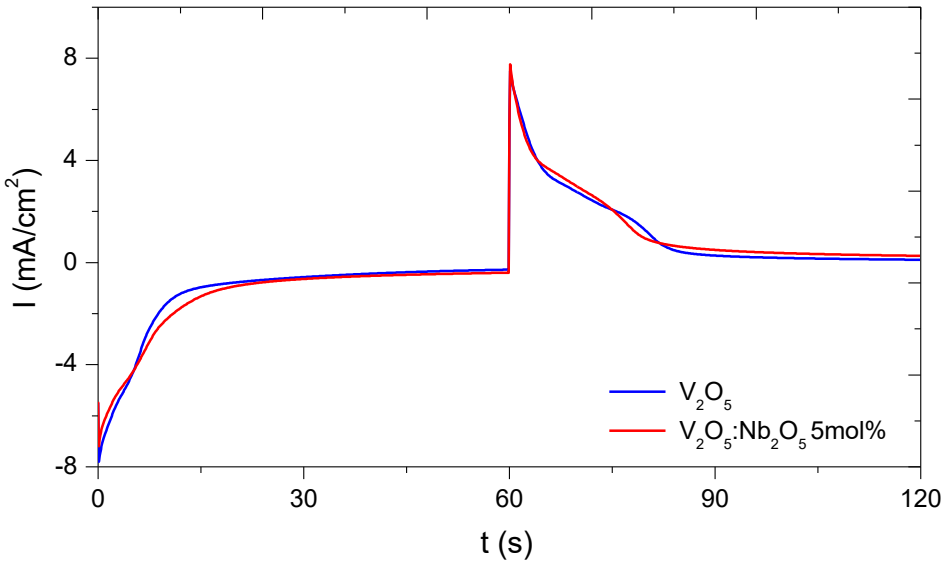


Figura 26 – Cronoamperometria dos filmes finos de V_2O_5 e de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

A partir da densidade de corrente versus tempo, é claramente observado que tanto a corrente de coloração, quanto a corrente de descoloração é suave e diminuiu continuamente com o tempo. Os tempos de coloração e descoloração são definidos como "o tempo que o filme leva para colorir e descolorir ", respectivamente (PATIL *et al.*, 2014).

5.2.3. Medidas de cronocoulometria dos filmes finos de V_2O_5 versus V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

Com base nas medidas de cronocoulometria (CC), tem-se o gráfico da Figura 27 para os filmes finos de V_2O_5 e de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min. É possível visualizar a densidade de carga de aproximadamente 72mC/cm^2 para o filme fino de V_2O_5 e 79mC/cm^2, para o filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, os quais são valores bem significativos, quando comparados a outros métodos de preparação e deposição do filme fino de V_2O_5 e outros dopantes, como já foi abordado anteriormente.

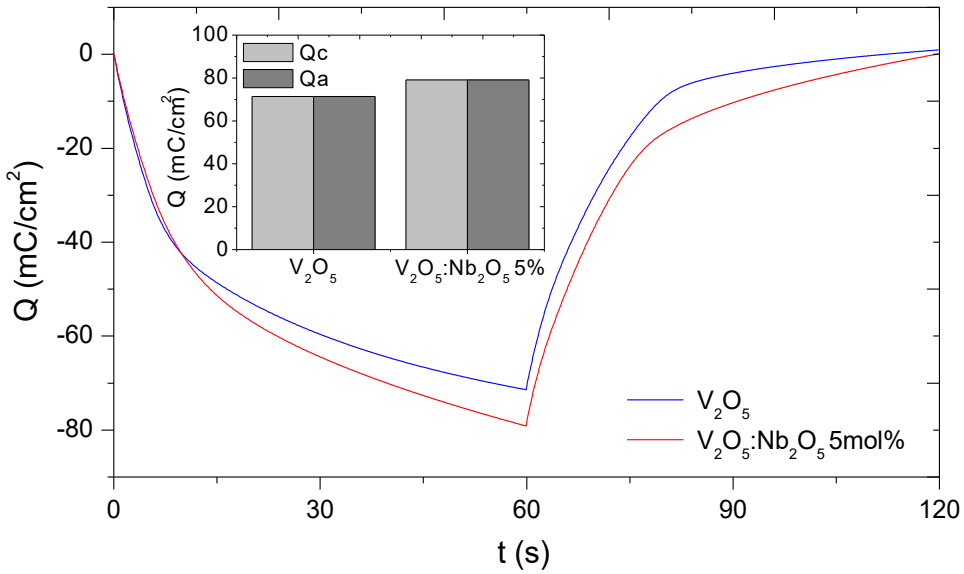


Figura 27 – Cronocoulometria dos filmes finos de V_2O_5 e de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

A cronocoulometria representa as cargas de inserção/extração pelo tempo de polarização de 60s. Na primeira parte da varredura, as cargas são inseridas no filme pelo processo de difusão, resultando na coloração azul, devido à redução do estado V^{5+} para o estado V^{4+}. Na varredura inversa, a carga inserida é removida do filme, resultando na descoloração (amarelo) em razão da oxidação do estado V^{4+} para V^{5+} (PATIL *et al.*, 2014). A reversibilidade cíclica dos filmes finos é facilmente demonstrada, pois a relação de carga catódica (Q_c) e carga anódica (Q_a) é 1, ou seja, ($Q_c/Q_a = 1$).

5.2.4. Medidas de espetroscopia no UV-Vis

As medidas das propriedades ópticas-eletroquímicas dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% com 3 camadas e velocidade de 10cm/min foram realizadas com comprimento de onda (λ) de 320nm até 1100nm. A Figura 28 e a Figura 29 mostram as medidas de transmissão óptica dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, respectivamente. Os espectros UV-Vis foram registrados nos estados reduzido e oxidado, para potenciais fixos de +0,85V (estado descolorido) e -0,85V (estado colorido) com tempo de polarização de 60s. Observa-se que para o filme fino de V_2O_5, a transmitância no estado colorido foi de 45% e para o estado descolorido, 85% para λ= 633nm, sendo assim a variação na transmitância foi de 41%. Por outro lado, para o filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% para o estado colorido, a transmitância foi de 38% e para o estado descolorido, 85% para λ= 633nm, a variação na transmitância para esse filme foi de 47%. Os resultados obtidos para o filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% são bem significativos quando comparados aos filmes finos de V_2O_5:Ti (WEI *et al.*, 2015), filmes finos de V_2O_5:Mo (JIN *et al.*, 2009), filmes finos de V_2O_5:NiO (LIU *et al.*, 2015), entre outros.

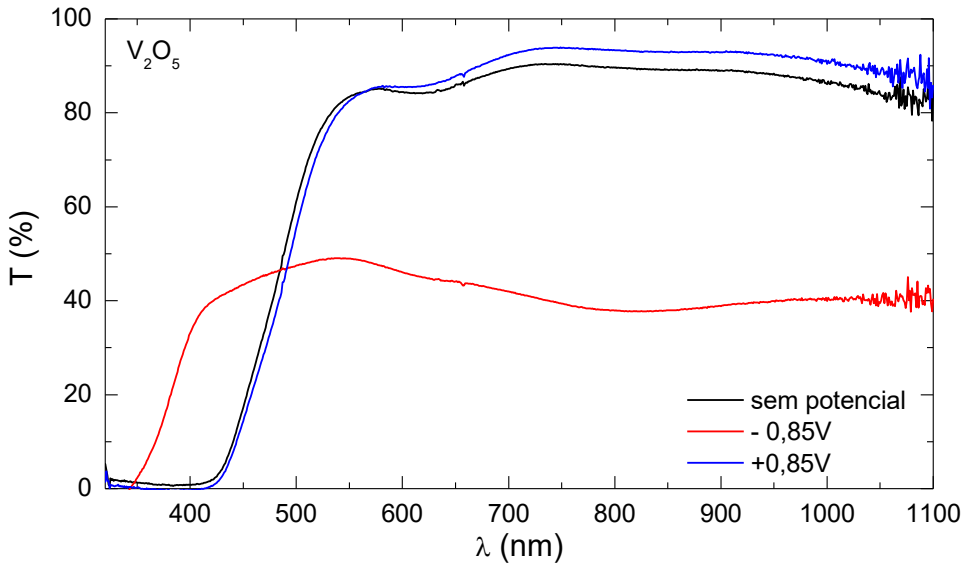


Figura 28 – Transmitância óptica do filme fino de V_2O_5 para os estados colorido e descolorido

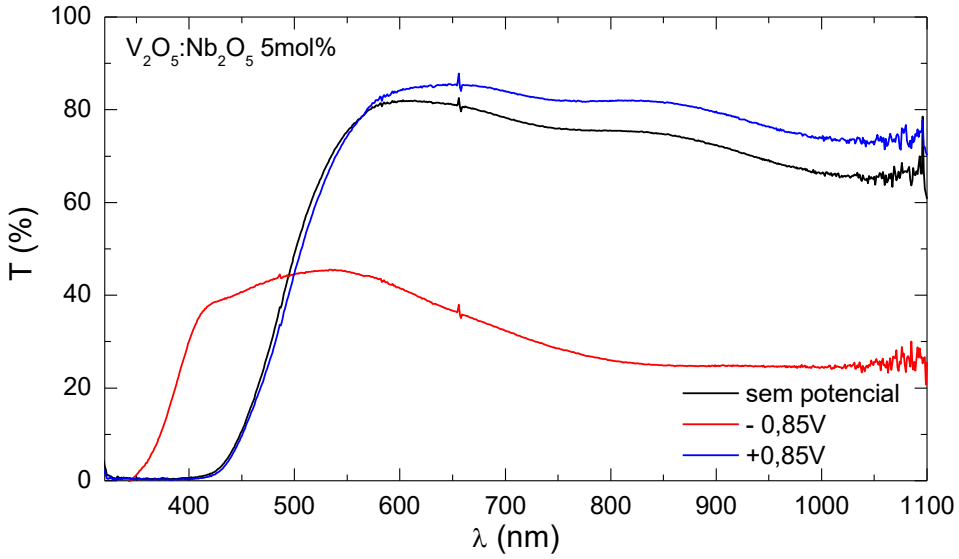


Figura 29 – Transmitância óptica do filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% para os estados colorido e descolorido

5.2.5. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Uma maneira comum de ilustrar o espectro de impedância eletroquímica (EIE) de um sistema é plotar um gráfico do plano real versus imaginário em um sistema complexo. O gráfico Nyquist é representado pela parte real (Z') que é plotada no eixo X e a parte imaginária (-Z''), a qual é traçada no eixo Y de um gráfico.

A linha Warburg indica sistemas de controle de transferência de massa, ou seja, a forma do gráfico é devido a uma combinação de cinética e os processos de difusão. Na região de altas frequências (menor resistência da parte real), observam-se os processos controlados pela cinética das reações, enquanto que, para baixas frequências, são observados os processos de transporte de massa (difusão de íons). Esta região pode, às vezes, apresentar duas outras sub-regiões: uma de difusão semi-infinita (primeira reta do gráfico) e outra onde a difusão é limitada pelo acúmulo de cargas (reta vertical) e o comportamento é o de um capacitor puro (RANDLES, 1947). Em outras palavras, em altas frequências a impedância de Warburg é pequena desde que as partículas se difundindo não se movam a grandes distâncias; já em baixas frequências, a difusão de íons é bem mais profunda, aumentando a impedância de Warburg. Esta impedância é facilmente identificada por uma linha com um ângulo de 45° na região de baixa frequência, que corresponde ao processo difusional.

Combinando os resultados anteriores obtidos, o processo de cinética eletrocrômica pode ser estudado com a finalidade de obter informações da dinâmica dos íons lítio e relacionar estas informações com as características eletroquímicas dos filmes finos. Diante disso, foram feitas as caracterizações de espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme a Figura 30 e a Figura 31, as quais apresentam a resposta de impedância dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, respectivamente, para diferentes potenciais aplicados: -0,10, -0,20, -0,35, -0,50, -0,70 e -0,85V.

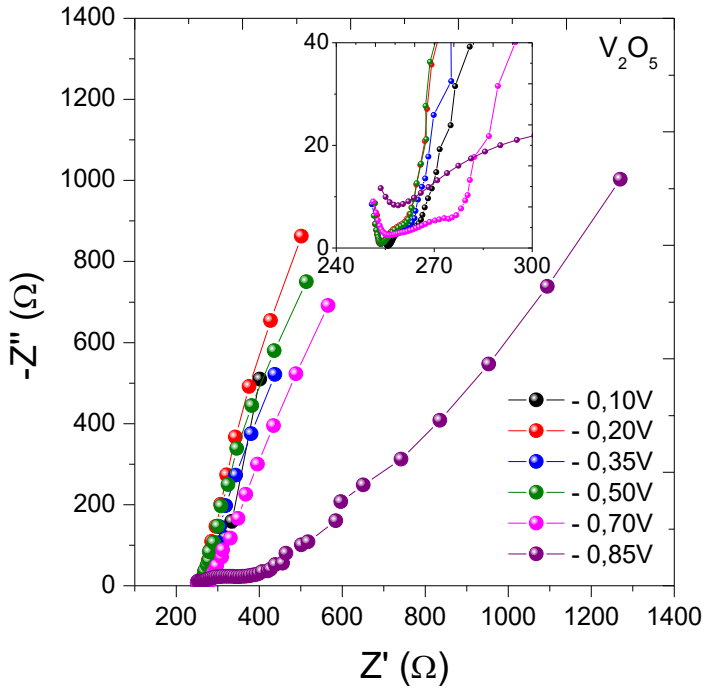


Figura 30 – Espectroscopia de impedância eletroquímica do filme fino de V_2O_5

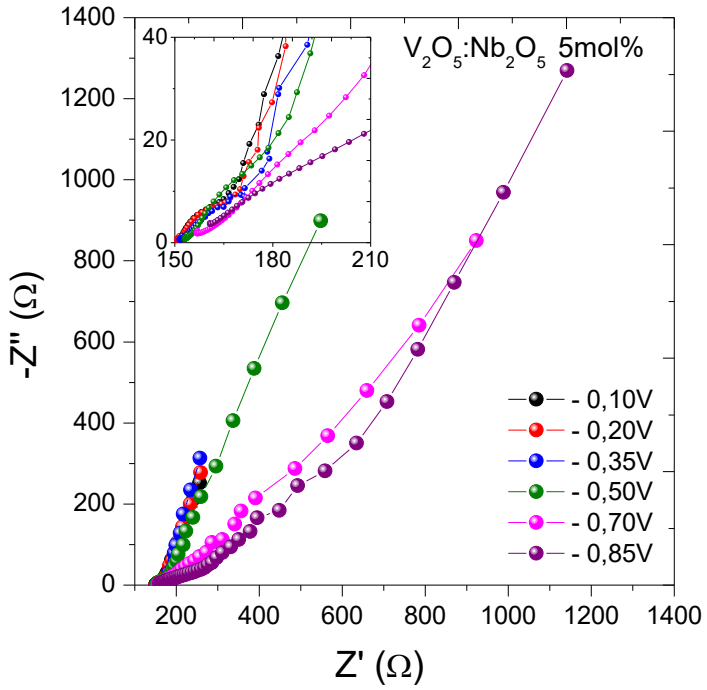


Figura 31 – Espectroscopia de impedância eletroquímica do filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%

Já a Figura 32 apresenta a comparação entre as respostas de da espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min, com potencial de -0,85V.

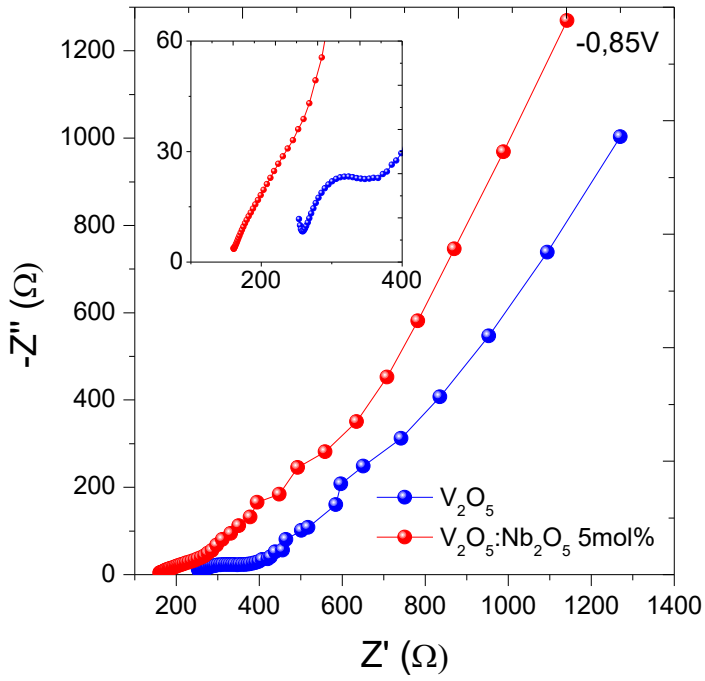


Figura 32 – Espectroscopia de impedância eletroquímica para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% com potencial de -0,85V

5.3. Caracterizações morfológicas

5.3.1. Medidas de microscopia eletrônica de varredura

Foram feitas as medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os filmes finos de V_2O_5, V_2O_5:Nb_2O_5 2mol%, V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e V_2O_5:Nb_2O_5 10mol%, todos com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min. A Figura 33 e a Figura 34 apresentam as micrografias obtidas com 7 e 10x de ampliação, respectivamente, e pode ser visualizada a formação de um filme com a superfície lisa e homogênea, sem características de fragmentação e rachaduras para todos os filmes finos, contudo, podem ser observados pequenos grãos esféricos dispersos nos filmes finos de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e V_2O_5:Nb_2O_5 10mol%. Sendo que para esses filmes finos, os grãos esféricos se tornam mais evidentes em razão da maior amplificação na Figura 35 e na Figura 36, com 20 e 50x de ampliação, respectivamente.

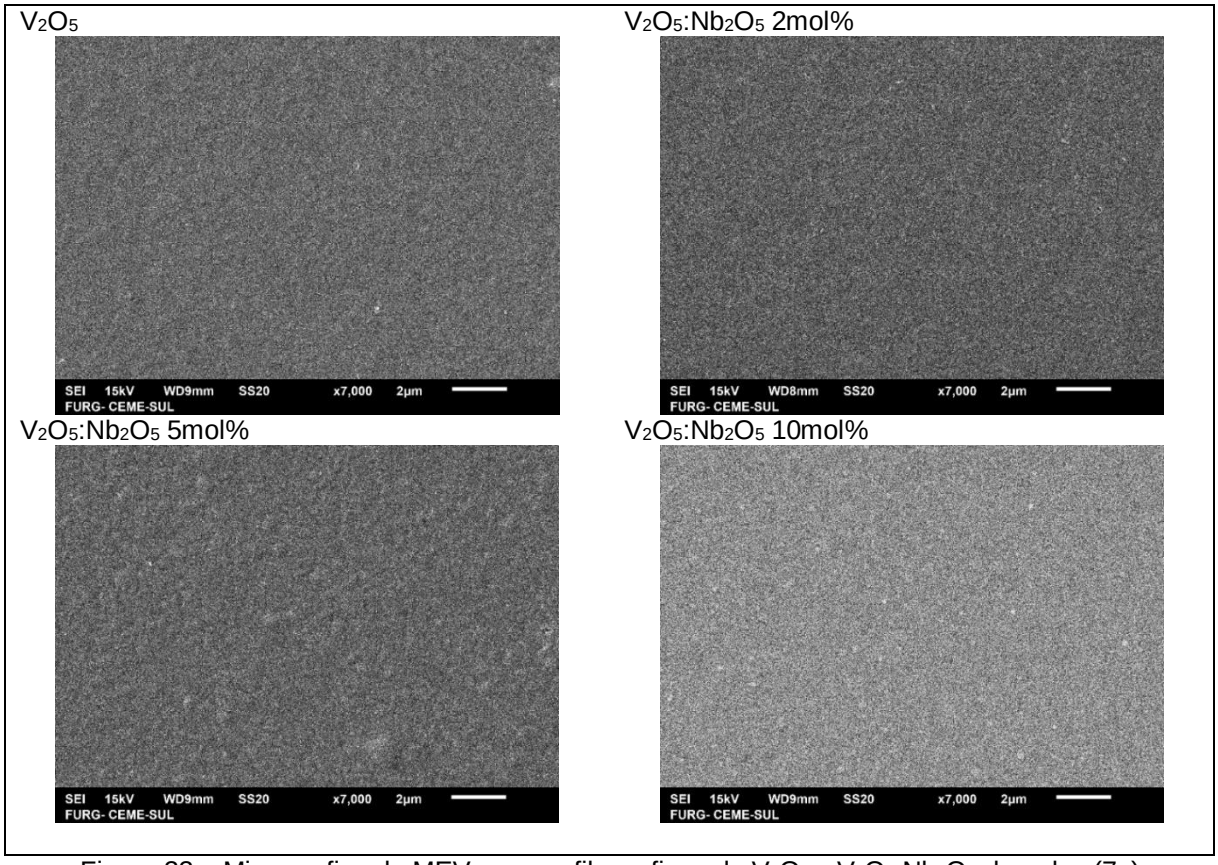


Figura 33 – Micrografias de MEV para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados (7x)

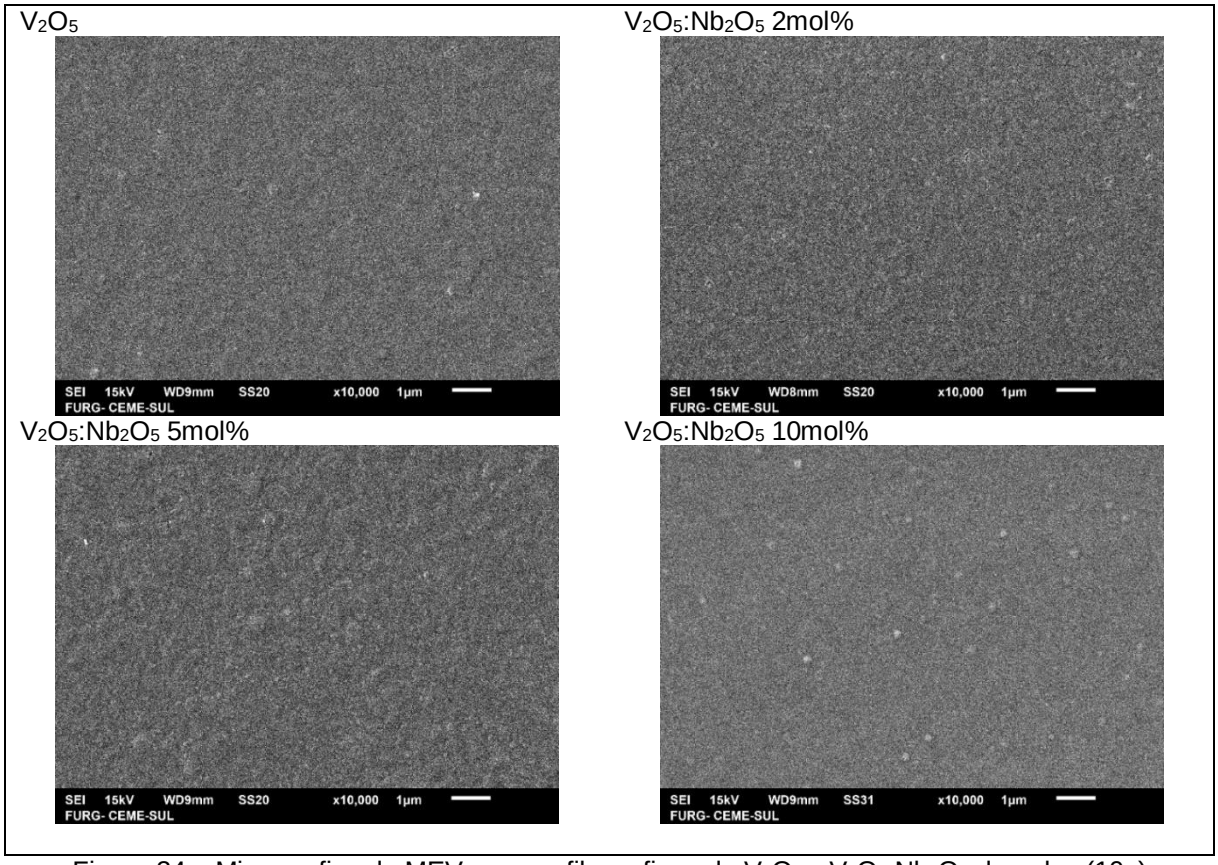


Figura 34 – Micrografias de MEV para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados (10x)

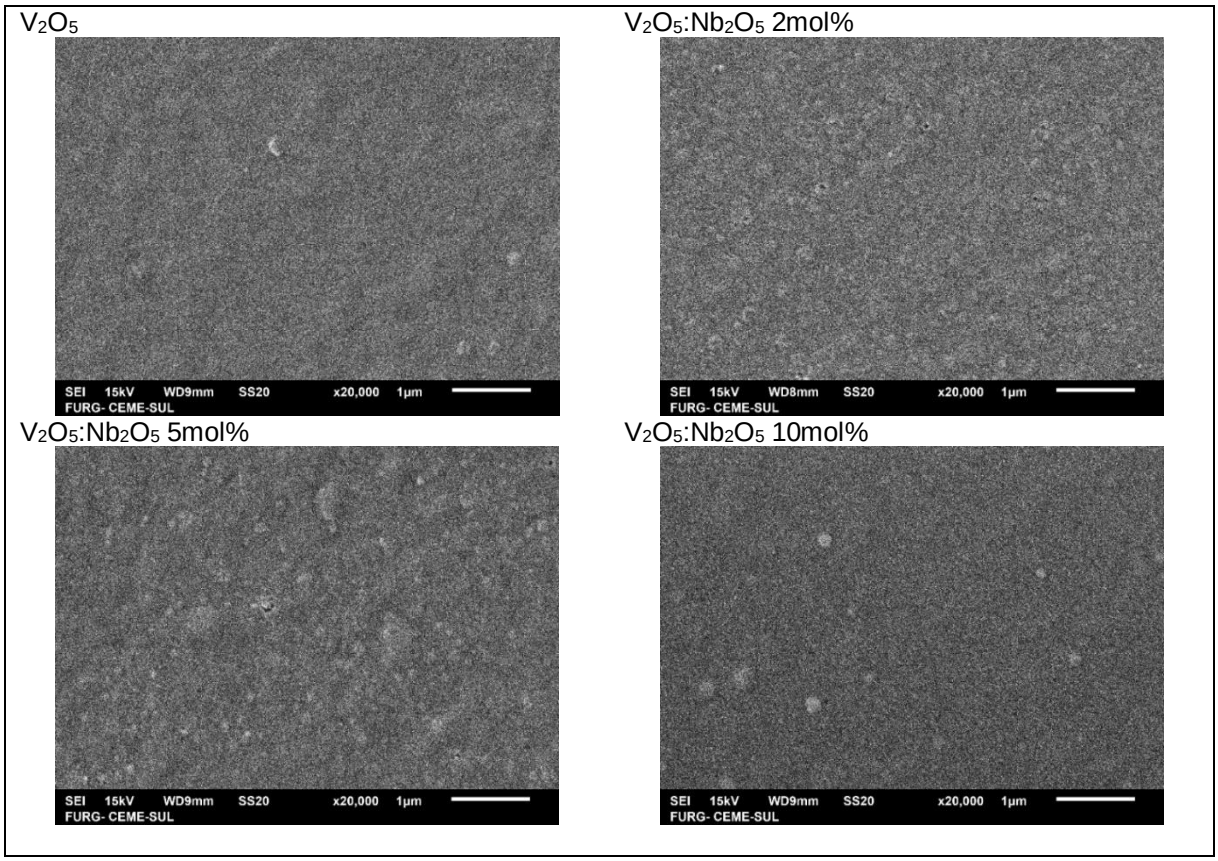


Figura 35 – Micrografias de MEV para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados (20x)

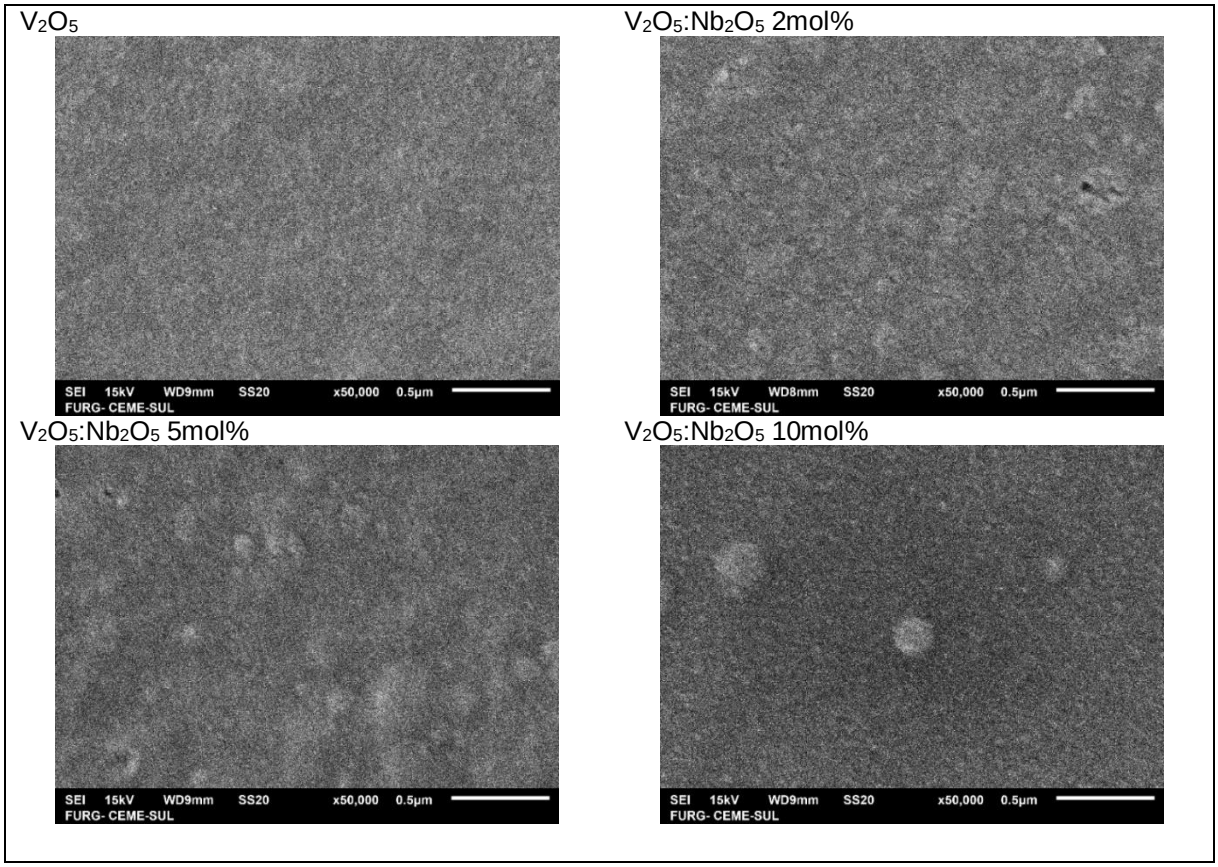


Figura 36 – Micrografias de MEV para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 dopados (50x)

A Figura 37 demonstra o perfil do filme fino de V_2O_5 depositado no substrato a partir da microscopia eletrônica de varredura. Importante destacar que o filme fino apresenta uma espessura em torno de 0,381-0,400µm (400nm).

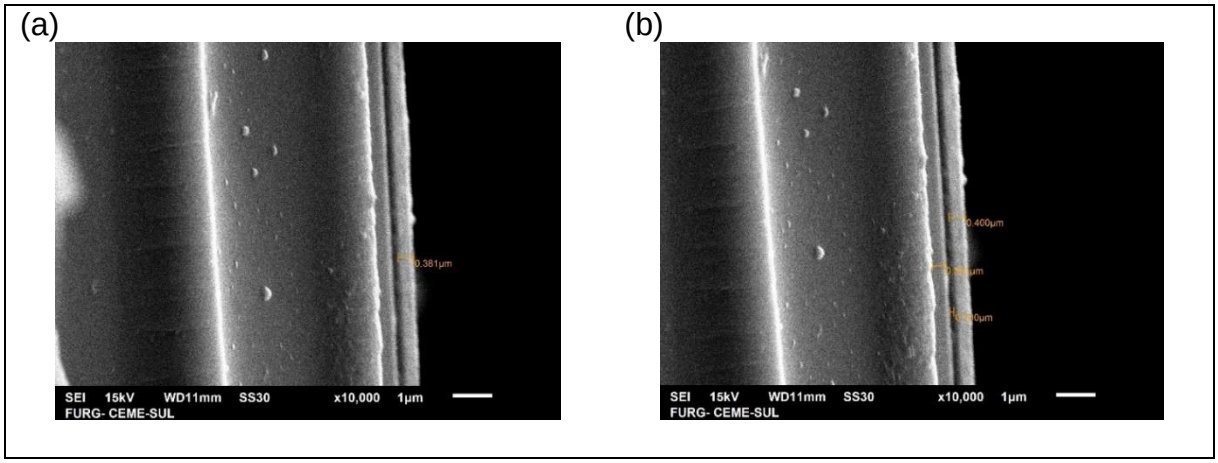


Figura 37 – Perfil do filme fino de V_2O_5 no MEV (a) e (b)

5.3.2. Medidas de microscopia de força atômica

Com o intuito de analisar a rugosidade dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min, foi feita a microscopia de força atômica (MFA). Sendo assim, a rugosidade média obtida para o filme fino de V_2O_5 foi de 3,45nm e para o filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% foi de 9,66nm, o que corresponde às imagens visualizadas em três dimensões, para diferentes magnificações, conforme a Figura 38.

Portanto, como esperado, a rugosidade é maior para o filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% do que para o filme fino de V_2O_5. Além disso, revelam que o filme fino é composto principalmente de formações lisas, elípticas e orientadas, com grãos nanoestruturados e bem distribuídos, o que indica boa interação entre o substrato e o filme fino. Sendo que ambos filmes finos apresentam boa homogeneidade e ausência de rachaduras.

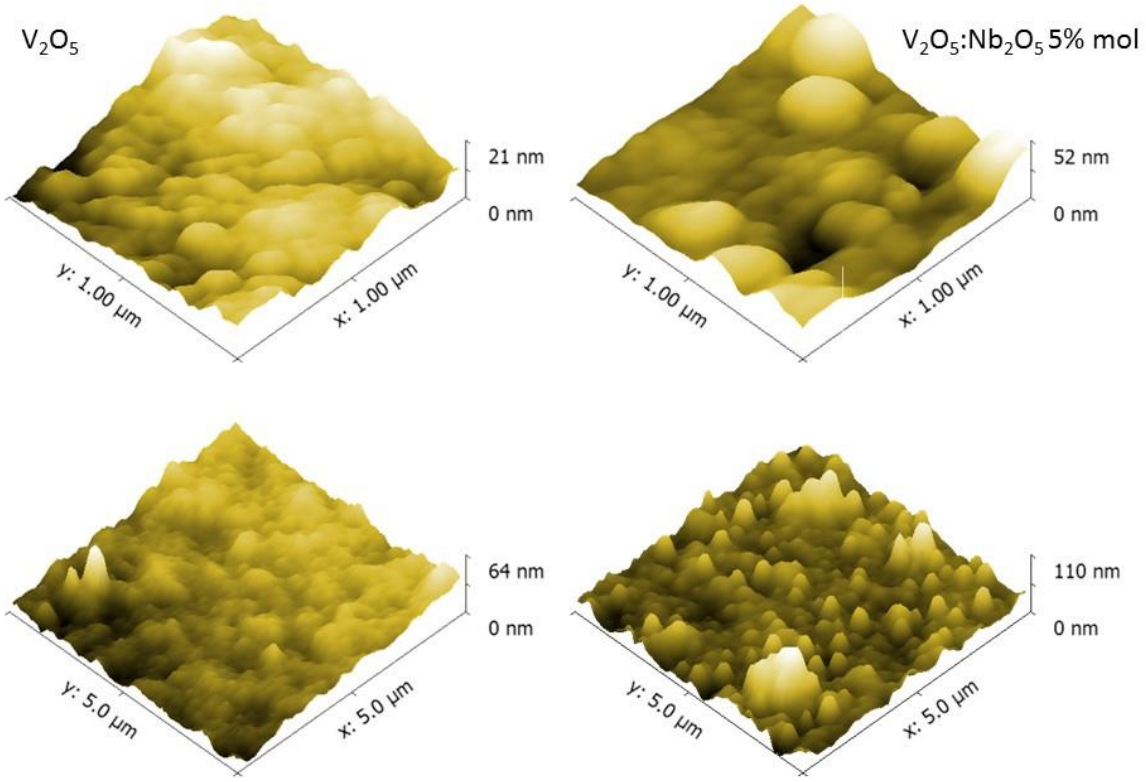


Figura 38 – Micrografias de MFA para os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% para diferentes magnificações

6. Conclusão

Foram preparadas as soluções de V_2O_5, V_2O_5:Nb_2O_5 2mol%, V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% e V_2O_5:Nb_2O_5 10mol% através do método sol-gel e, a partir dessas soluções, os respectivos filmes finos foram depositados com a utilização da técnica de *dip coating*, as quais são metodologias complementares e permitiram a obtenção de filmes finos homogêneos e de fácil preparação. Salienta-se que os filmes finos foram depositados com diferentes velocidades de *dip coating* (10, 15 e 20cm/min) e diferente número de camadas (1, 2 e 3 camadas), totalizando 36 famílias de filmes finos para uma avaliação das propriedades eletrocrômicas e morfológicas.

Por conseguinte, foi possível concluir que os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, ambos depositados a uma velocidade de *dip coating* de 10cm/min e com 3 camadas, de acordo com as caracterizações eletroquímicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria, apresentaram os melhores resultados de densidade de carga, boa estabilidade e reversibilidade cíclicas. Sendo obtidas densidades de carga de 72mC/cm^2 para o filme fino de V_2O_5 e 79mC/cm^2 para o filme fino de V_2O_5:Nb_2O_5 5mol%, reversibilidade cíclica (Q_c/Q_a = 1) e uma excelente estabilidade cíclica ao longo de 140 ciclos para ambos filmes finos.

Portanto, com base nesses resultados e nas demais caracterizações morfológicas, os filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:Nb_2O_5 5mol% com 3 camadas e velocidade de *dip coating* de 10cm/min, exibem boa homogeneidade e ausência de rachaduras, e é confirmada a possibilidade desses filmes finos serem utilizados como contra-eletrodo, complementando a coloração do filme fino catodicamente eletrocrômico de WO_3 em um dispositivo eletrocrômico. Além disso, também são promissores e excelentes candidatos em aplicações eletroquímicas.

7. Referências bibliográficas

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. The advancements in sol–gel method of doped-TiO2 photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, p. 1-11, 2010.

ALBERT, A.; BALAJI, S. A.; DJAOUED, Y. Micro-Raman spectroscopic characterization of a tunable electrochromic device for appliation in smart windows. **Journal Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 92-100, 2009.

ARGUN, A. A.; AUBERT, P. H.; THOMPSON, B. C. Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices. **Chemical Materials**, v. 16, n. 23, p. 4401-4412, 2004.

ARVIZU, M. A. et al. Electrochromism in sputter-deposited W–Ti oxide films: Durability enhancement due to Ti. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 125, p. 184-189, 2014.

AVELLANEDA, C. O. et al. Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 8, p. 689-696, 1997.

AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb2O5 com propriedades eletrocrômicas. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 365-67, 1998.

AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S. Optical and electrochemical properties of V2O5:Ta Sol–Gel thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 4, p. 444-451, 2006.

AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Preparation of transparent CeO2-TiO2 coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 335, n. 1-2, p. 245-248, 1998.

AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. Two Methods of Obtaining Sol–Gel Nb2O5 Thin Films for Electrochromic Devices. **J. Mater. Sci.** , v. 33, p. 2181–2185, 1998.

BAHGAT, A. A.; IBRAHIM, F. A.; EL-DESOKY, M. M. Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide [J]. **Thin Sol Films**, v. 489, p. 68-73, 2005.

BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. G. Chromic Phenomena Involving the Manipulation of Light. In: BAMFIELD, P. **Chromic Phenomena:** The Technological Applications of Colour Chemistry. 2ª. ed. Penarth: RSC Publishing, 2010. p. 471-547.

BARRECA, D.; ARMELAO, L.; CACCAVALE, V. D. Highly Oriented V2O5 Nanocrystalline Thin Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 1, p. 98-103, 2000.

BEKE, S. A review of the growth of V2O5 films from 1885 to 2010. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 6, p. 1761-1771, 2011.

BEN. **Balanço Energético Nacional**, 2014. Disponivel em: <ben.epe.gov.br>. Acesso em: 18 Abril 2015.

BHOSALE, A. K. et al. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, p. 781, 2010.

BRASIL. **Decreto 4.059 de 19.dez.01. Regulamenta a Lei nº 10.295, de 17 de outubro de 2001a, que dispõe sobre a Política Nacional de Conservação e Uso Racional de Energia, e dá outras providências**. D.O.U. Brasília. 2001.

BRASIL. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Brasília, p. 236. 2008.

BRASIL. Eficiência Energética e Conservação de Energia. **Ministério do Meio Ambiente**. Disponivel em: <www.mma.gov.br>. Acesso em: 20 abril 2015.

BRINKER, C. J. et al. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, n. 1, p. 97-108, 1991.

CAI, G. F. et al. Dual electrochromic film based on WO3/polyaniline core/shell nanowire array. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 122, p. 51-58, 2014.

CARAM, R.; SICHIERI, E.; PAWLICKA, A. Vidros eletrocrômicos: vidros que mudam de cor. **FINESTRA**, n. 35, 2003.

CARMODY, J. et al. **Window Systems for High-Performance Buildings**. 1ª. ed. New York: W. W. Norton & Company, 2004. 400 p.

CHEN, W.; KANEKO, Y.; KINOMURA, N. Preparation and electrochromic properties of V–Nb mixed-oxide films by evaporation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 6, p. 515–518, 2003.

CIRIMINNA, R.. et al. The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 6592-6620, 2013.

DOBROWOLSKI, J. A. Cap. 42. Optical properties of films e coatings. In: BASS, M. **Handbook of Optics, Third Edition Volume I:** Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments. New York: McGraw-Hill, 2010.

EBRAHIMIFARD, R.; GOLOBOSTANFARD, M. R.; ABDIZADEH, H. Sol-gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: An optoelectronic study. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 252-259, 2014.

GAZOTTI, W. A. et al. Optical devices based on conductive polymers. In: NALWA, H. S. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. 1ª. ed. New York: Academic Press, v. 10, 2001. p. 53-98.

GESHEVA, K. A. . I. T. M. . B. G. Transition metal oxide films: Technology and "Smart Windows" electrochromic device performance. **Progress in Organic Coatings**, v.74, 2011. 635–639.

GESHEVA, K. A.; IVANOVA, T. M.; BODUROV, G. Transition metal oxide films: Technology and "Smart Windows" electrochromic device performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 4, p. 635-639, 2012.

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.

GHODSI, F. E.; TEPEHAN, F. Z.; TEPEHAN, G. G. erivation of the optical constants of spin coated CeO2TiO2ZrO2 thin films prepared by solgel route. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 6, p. 761-767, 2011.

GOMES, M. A. B. et al. The electrochromic process at Nb2O5 electrodes prepared by thermal oxidation ofniobium. **Journal of Electrochemical Society**, v. 137, n. 10, p. 3067-3070, 1990.

GRANQVIST, C. G. Electrochromism and smart window design. **Solid State Ionics**, v. 53–56, p. 479–489, 1992.

GRANQVIST, C. G. Tungsten oxide films: ultraviolet absorption and semiconductor bandgap. In: GRANQVIST, C. G. **Handbook of Inorganic Electrocromic Materials**. 1ª. ed. Amsterdam: Elsevier, 1995. p. 139-146.

GRANQVIST, C. G. Electrochromic devices. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, 2005.

GRANQVIST, C. G. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 99, p. 1-13, 2012.

GRANQVIST, C. G. Preparation of thin films and nanostructured coatings for clean tech applications: A primer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 99, 166-175 2012.

GRANQVIST, C. G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. **Thin Solid Films**, 2014.

GRANQVIST, C. G. et al. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v. 63, n. 4, p. 199-216, 1998.

GRANQVIST, C. G. et al. Advances in chromogenic materials and devices. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 3046-3053, 2010.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2ª. ed. Oxford: Butterworth, 1997. 1600 p.

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.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

IRANI, R.; ROZATI, S. M.; BEKE, S. Structural and optical properties of nanostructural V2O5 thin films deposited by spray pyrolysis technique: Effect of the substrate temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, p. 489-493, 2013.

JEYALAKSHMIA, K.; VIJAYAKUMAR, S.; PURUSHOTHAMAN, K. K. Nanostructured nickel doped β-V2O5 thin films for supercapacitor applications. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 7, p. 2578-2582, 2013.

KANG, M. et al. Optical and electrical properties of V2O5 nanorod films grown using an electron beam. **Thin Solid Films**, v. 547, p. 198-201, 2013.

KUBO, T. et al. Performance and durability of electrochromic windows with carbon-based counter electrode and their application in the architectural and automotive fields. **Solid State Ionics**, v. 165, n. 1-4, p. 97-104, 2003.

LAI, F. et al. Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb2O5 films. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1801-1805, 2006.

LAMBERTS, R.; DUTRA, L.; PEREIRA, F. **Eficiência Energética na Arquitetura**. São Paulo: PW, 2004. 188 p.

LAMPERT, C. M. Chromogenic smart materials. **Materials Today**, v. 7, n. 3, p. 28-35, 2004.

LAZAROVA, K. et al. Optical characterization of sol–gel derived Nb2O5 thin films. **Optics & Laser Technology**, v. 58, p. 114-118, 2014.

LE ROUX, J. D.; PAUL, D. R. Preparation of composite membranes by a spin coating process. **Journal of Membrane Science**, v. 74, n. 3, p. 233-252, 1992.

LI, Y. et al. Sn-Doped V2O5 Film with Enhanced Lithium-Ion Storage Performance. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 117, p. 23507-23514, 2013.

LIDA, Y.; KANNO, Y. Doping effect of M (M=Nb, Ce, Nd, Dy, Sm, Ag, and/or Na) on the growth of pulsed-laser deposited V2O5 thin films. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 5, p. 2421-2427, 2009.

LIN, Y. S. et al. Effects of oxygen addition on electrochromic properties in low temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition-synthesized MoOxC y thin films for flexible electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 3875-3882, 2011.

LIU, Y. et al. Electrochemical and electrochromic properties of novel nanoporous NiO/V2O5 hybrid film. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 132, p. 467-475, 2015.

LU, X. et al. High switching speed and coloration efficiency of titanium-doped vanadium oxide thin film electrochromic devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 1, p. 7380-7386, 2013.

MASETTI, E. et al. Sputter deposited cerium–vanadium oxide: optical characterization and electrochromic behavior. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 13-14, p. 2085-2090, 2001.

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

MOGGI, P. et al. The effect of sol-gel promoters on the characteristics of mixed V-Nb oxides and their catalytic properties in propane oxidative dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p. 11-20, 2005.

MOI, A.; MOREIRA, R.; RASIA, L. A. Modelagem matemática de sensores piezoresistivos baseados em filmes finos semicondutores. **SBAI**, 2013.

MUJAWAR, S. H. et al. Electrochromic properties of spray-deposited niobium oxide thin films. **Solid State Ionics**, v. 177, p. 3333-3337, 2002.

NASCIMENTO, P. C. **A janela "inteligente"**. Unicamp. Campinas. 2001.

NIYAMA, E. et al. Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por européio ou térbio. **Química Nova**, v. 27, p. 183-187, 2004.

OLIVEIRA, R. S. et al. Materiais Eletrocrômicos Orgânicos: Uma breve revisão de Violágenos, Ftalocianinas e alguns complexos de metais de transição. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 596-629, 2013.

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

ÖZER, N. et al. 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.

PATIL, C. E. et al. Electrochromic performance of the mixed V2O5–WO3 thin films synthesized by pulsed spray pyrolysis technique. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 3, p. 389-395, 2014.

PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M. A. Synthesis of Nb2O5 thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 22, p. 1568-1570, 1995.

PBEE. **Introdução ao Programa Brasileiro de Etiquetagem de Edificações**. Eletrobras/ Procel Edifica, Inmetro e CB3E/UFSC. Rio de Janeiro. 2013.

RODRIGUES, A. F. S. **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: DNPM, 2009.

RUNNESTROM, E. L. et al. Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrysltals. **hem. Commun.**, v. 50, p. 1550-1568, 2014.

SAHANA, M. B. et al. Electrochemical properties of V2O5 thin films deposited by spin coating. **Materials Science and Engineering**, v. 143, p. 42-50, 2007.

SAKUNTHALA, A. et al. Energy storage studies of bare and doped vanadium pentoxide for lithium ion batteries. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, n. 5, p. 1712-1725, 2011.

SANCHEZ, F. A. L. **Produção por dip coating e caracterização de revestimentos compósitos de poliuretano/alumina sobre fibras de poliamida 6**. 72f. (Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) UFRGS. Porto Alegre. 2009.

SCHMITT, M. et al. Electrochromic properties of Nb2O5 sol–gel coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 54, p. 9-17, 1998.

SEL, S. et al. Synthesis and characterization of nano-V2O5 by flame spray pyrolysis, and its cathodic performance in Li-ion rechargeable batteries. **Applied Surface Science**, v. 318, p. 150-156, 2014.

SENTANIN, F. C. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO2:Sb pelo processo Sol-Gel.** 87 f. Dissertação (Metrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Instituto de Química, Instituto de Física, USP. São Carlos. 2008.

SHOUJI, E.; BUTTRY, D. A. EQCM measurements of solvent transport during Li+ intercalation in V2O5 xerogel films. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 22-23, p. 3757-3764, 2000.

SILVA, L. J. V. **Produção e caracterização de filmes finos de ZnO**. 58 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria - UFSM. Santa Maria. 2010.

SIMÊNCIO, E. C. A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb2O5:Zr**. 66f. (Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais), USP. São Carlos. 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª. ed. Madrid: Bookman, 2002. 836 p.

SOMANI, P. R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77 , p. 117–133, 2002.

SURESH, R. et al. Characterization and dopamine sensing property of V2O5@polyailine nanohybrid. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 151-157, 2014.

TURHAN, I.; TEPEHAN, F. Z.; TEPEHAN, G. G. Effect of V2O5 content on the optical, structural and electrochromic properties of TiO2 and ZrO2 thin films. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 6, p. 1359-1362, 2005.

USHA, N.; SIVAKUMAR, R.; SANJEEVIRAJA, C. Electrochromic properties of radio frequency magnetron sputter deposited mixed Nb2O5:MoO3 (95:5) thin films cycled in H+ and Li+ ions. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 31-40, 2015.

WAGENDRISTEL, A.; WANG, Y. **An Introduction to Physics and Technology of Thin Films**. 1ª. ed. London: World Scientific Pub Co Inc, 1994. 147 p.

WANG, J. M.; SUN, X. W.; JIAO, Z. Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress. **Materials**, v. 3, n. 12, p. 5029-5053, 2010.

WANG, N. et al. Simple sol–gel process and one-step annealing of vanadium dioxide thin films: Synthesis and thermochromic properties. **Thin Solid Films**, v. 534, p. 594-598, 2013.

WEI, Y. et al. Structural characterization and electrical and optical properties of V2O5 films prepared via ultrasonic spraying. **Thin Solid Films**, v. 534, p. 446-451, 2013.

WEI, Y. et al. Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V2O5 film. **Electrochimica Acta**, v. 166, p. 277-284, 2015.

WEN, R.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Electrochromic iridium oxide films: Compatibility with propionic acid, potassium hydroxide, and lithium perchlorate in propylene carbonat. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, p. 151-156, 2014.

WU, TZI-YI et al. Study of Poly(Methyl Methacrylate)-Based Gel Electrolyte for Electrochromic Device. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 2606-2624, 2013.

XIAOYING, X. et al. Structural and electrochemical behavior of Mn–V oxide synthesized by a novel precipitation method. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 9, p. 1585-1594, 2009.

XIONG, C. et al. Fabrication of silver vanadium oxide and V2O5 nanowires for electrochromics. **ACS Nano**, v. 2, p. 293-301, 2008.

YU, D. et al. Mesoporous vanadium pentoxide nanofibers with significantly enhanced Li-ion storage properties by electrospinning. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, n. 3, p. 858-861, 2011.

ZHENG, H. et al. Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 12, p. 2175-2196, 2011.