

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**Influência da dopagem com molibdênio nas propriedades eletrocrônicas
dos filmes finos de Nb₂O₅: Li⁺ preparados pelo processo sol-gel e a
técnica de *spin-coating***

Rafaela Moreira Javier Lemos

Pelotas, 2015



Influência da dopagem com molibdênio nas propriedades eletrocrômicas dos filmes finos de Nb_2O_5 : Li^+ preparados pelo processo sol-gel e a técnica de *spin-coating*
Rafaela Moreira Javier Lemos
Dissertação, 2015.

Rafaela Moreira Javier Lemos

**Influência da dopagem com molibdênio nas propriedades eletrocrônicas
dos filmes finos de Nb₂O₅: Li⁺ preparados pelo processo sol-gel e a
técnica de *spin-coating***

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

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2015

Catalogação na fonte
Gabriela Machado Lopes CRB: 10/184

L539i Lemos, Rafaela Moreira Javier

Influência da dopagem com molibdênio nas propriedades eletrônicas dos filmes finos de Nb₂O₅:Li⁺ preparados pelo processo sol-gel e a técnica de spin-coating / Rafaela Moreira Javier Lemos; César Oropessa Avellaneda, orientador. Pelotas, 2015.

80 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

1. Eletrocromismo 2. Nb₂O₅. 3. Sol-gel 4. Spin-coating I. Avellaneda, César Oropessa, orient II. Título.

CDD : 547

Banca Examinadora:



Prof. Dr. César O. Avellaneda (orientador), UFPel – Engenharia de Materiais



Prof. Dr. Daniela Bianchini



Prof. Dr. Willian Edgardo Alayo Rodriguez

Suplente:

Prof. Dr. Neftalí Carreño

Agradecimentos

À

Patrícia Simões Moreira

Elias Abero Damé

Suely Simões Moreira

Marcelo Lemos

Maria Cecília Florisbal Damé

César Avellaneda

Resumo

LEMOS, Rafaela Moreira Javier. **Influência da dopagem com molibdênio nas propriedades eletrocrônicas dos filmes finos de Nb₂O₅: Li⁺ preparados pelo processo sol-gel e a técnica de *spin-coating*.** 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Físico-química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, 2015.

O presente trabalho consiste no estudo sobre a influência, nas propriedades estruturais, eletroquímicas e ópticas, da dopagem com molibdênio nos filmes finos de Nb₂O₅: Li⁺, bem como a relação entre estrutura e o desempenho eletrocrômico de filmes obtidos com diferentes tratamentos térmicos, para avaliação da aplicação destes em janelas eletrocrônicas. A dopagem com molibdênio tem por objetivo a melhora na performance eletrocrônica do Nb₂O₅, o qual apresenta baixa eficiência de coloração, lento tempo de resposta, pequena memória eletrocrônica, entre outros. As distintas temperaturas utilizadas no tratamento térmico levam provavelmente a diferentes estruturas e dessa maneira a diferentes propriedades ópticas e eletroquímicas. Os sóis foram produzidos pelo processo sol-gel a partir da mistura de pentacloreto de nióbio, n-butanol, ácido acético e sal de lítio submetida ao ultrassom por poucos minutos, e ainda adição do alcóxido de molibdênio sob agitação magnética. A técnica de *spin-coating* foi utilizada para a deposição do sol sobre o substrato de vidro recoberto com camada condutora (ITO - Asahi). Foram obtidos dois grupos, A e B, de amostras sendo grupo A submetido a tratamento térmico entre camadas de 350 °C e tratamento térmico final de 450 °C e grupo B tratamento térmico entre camadas de 450 °C e tratamento térmico final de 560 °C, todos em atmosfera de ar. A estrutura cristalina dos xerogéis foram estudadas por difração de raios X e a superfície dos filmes por análises microscópicas, MEV e AFM. O desempenho dos filmes foi estudado através de medidas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronocoulometria e impedância, bem como, medidas de transmissão óptica do ultravioleta ao visível realizadas *in-situ*. A temperatura utilizada no grupo B levou a estrutura cristalina, na fase TT e filmes com baixa rugosidade, ainda filmes com alta reversibilidade e boa estabilidade ao longo dos ciclos. A dopagem com molibdênio foi mais favorável para as menores temperaturas, no entanto levou a positiva contribuição, para os dois grupos, nos valores de transmitância.

Palavras-chave: eletrocromismo, Nb₂O₅, sol-gel, *spin-coating*

Abstract

LEMOS, Rafaela Moreira Javier. **Influence of doping with molybdenum in the electrochromic properties of thin films Nb₂O₅: Li⁺ prepared by the sol-gel process and spin-coating technique.** 2015. 80 f. Dissertation (Master in Físico-química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, 2015.

This work consists of the study of the influence on structural, electrochemical and optical properties of doped molybdenum in thin films of Nb₂O₅: Li⁺, and the relationship between structure and electrochromic performance of films obtained with different heat treatments for evaluation the application of these in electrochromic windows. The doping with molybdenum aims at improved electrochromic performance of Nb₂O₅, which has low staining efficiency, slow response time, small electrochromic memory, among others. The distinct temperatures used in heat treatment will probably lead to different structures and thus different electrochemical and optical properties. The sols were produced by the sol-gel process from a mixture of niobium pentachloride, n-butanol, acetic acid and lithium salt subjected to ultrasound for a few minutes, and further addition of the molybdenum alkoxide under magnetic stirring. The spin-coating technique was used for sun deposition on the glass substrate coated with conductive layer (ITO - Asahi). They obtained two groups, A and B, samples with group A undergoes heat treatment between layers 350 °C and final heat treatment of 450 °C and group B thermal treatment between layers 450 °C and final heat treatment of 560 °C, all in air atmosphere. The crystal structure of the xerogel were studied by X-ray diffraction and the film surface by microscopy, SEM and AFM. The performance of the films was studied by electrochemical cyclic voltammetry, chronocoulometry and impedance, as well as optical transmission from ultraviolet to visible measurements performed in-situ. The temperature used in Group B took crystalline structure, TT phase and films with low roughness, although films with high stability and good reversibility over the cycles. The doping with molybdenum was more favorable for lower temperatures, however led to positive contribution for the two groups, the transmittance values.

Keywords: electrochromism, Nb₂O₅, sol-gel, spin-coating

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura do dispositivo eletrocrômico.....	18
Figura 2: Esquema sobre mecanismo de coloração do dispositivo eletrocrômico	20
Figura 3: Esquema da evolução das fases cristalinas do composto de Nb_2O_5 em função da temperatura.....	23
Figura 4: Esquema sobre método sol-gel.....	28
Figura 5: Esquema sobre a formação das ligações químicas entre o substrato e o filme	31
Figura 6: Esquema do processo de deposição pela técnica de spin-coating.....	33
Figura 7: Preparação dos sóis de Nb_2O_5 : Li^+ e Nb_2O_5 : Li^+ : Mo	35
Figura 8: Preparação dos filmes finos de Nb_2O_5 : Li^+ e Nb_2O_5 : Li^+ : Mo	37
Figura 9: Ilustração de uma célula eletroquímica	38
Figura 10: Diagrama esquemático da difração de raios-X em um cristal.....	41
Figura 11: Difratogramas de raios X dos xerogéis de Nb_2O_5 : Li^+ e Nb_2O_5 : Li^+ : Mo dos grupos A e B	45
Figura 12: Difratogramas de raios X dos precipitados de Nb_2O_5 : Li e Nb_2O_5 : Li: Mo do grupo B	46
Figura 13: Voltamogramas cílicos dos filmes de Nb_2O_5 : Li^+ e Nb_2O_5 : Li^+ : Mo de 1 a 5 camadas (1C a 5C) dos grupos A e B.....	48
Figura 14: Gráficos de corrente catódica em função do número de camadas e dopagens de Mo dos filmes de Nb_2O_5 : Li^+ e Nb_2O_5 : Li^+ : Mo dos grupos (a) A e (b) B	50
Figura 15: Gráficos de corrente catódica e anódica em função do número de camadas e dopagens de Mo dos filmes de Nb_2O_5 : Li+ e Nb ₂ O ₅ : Li+: Mo dos grupos (a) A e (b) B	51
Figura 16: Cronocoulometria dos filmes de Nb_2O_5 : Li+ e Nb ₂ O ₅ : Li+: Mo dos grupos A e B	55
Figura 17: Carga catódica em função do número de camadas e diferentes dopagens de Mo dos filmes de Nb_2O_5 : Li+ e Nb ₂ O ₅ : Li+: Mo dos grupos A e B	57
Figura 18: Reversibilidade dos filmes de Nb_2O_5 : Li+ e Nb ₂ O ₅ : Li+: Mo dos grupos A e B	58
Figura 19: Cronocoulometria de 50 ciclos dos filmes de Nb_2O_5 : Li+ e Nb ₂ O ₅ : Li+: Mo dos grupos A e B	60
Figura 20: Carga catódica e reversibilidade dos filmes de Nb_2O_5 : Li+ e Nb ₂ O ₅ : Li+: Mo ao longo dos 50 ciclos	62
Figura 21: MEV dos filmes com 0 e 7,5% de molibdênio dos grupos A e B	63
Figura 22: AFM dos filmes dopado com 0 e 7,5% de Mo dos grupos A e B	65

Figura 23: Voltametria cíclica de 200 dos filmes de Nb ₂ O ₅ : Li ⁺ (10%) e Nb ₂ O ₅ : Li ⁺ (10%): Mo (7,5%) dos grupo A e B.....	66
Figura 24: Corrente catódica e anódica dos filmes de Nb ₂ O ₅ : Li ⁺ e Nb ₂ O ₅ : Li ⁺ : Mo (7,5 %) dos grupos A e B.....	67
Figura 25: Potencias de E(i=-0,05 mA/cm ²) e Epico anódico- ao longo de 200 ciclos	68
Figura 26: Cronocoulometria de 200 ciclos dos filmes Nb ₂ O ₅ :Li ⁺ e Nb ₂ O ₅ :Li ⁺ : Mo (7,5%) dos grupos A e B.....	69
Figura 27: Carga catódica dos filmes dopados com 0 e 7,5% dos grupos A e B.....	70
Figura 28: Reversibilidade dos filmes dopados com 0 e 7,5% dos grupos A e B	70
Figura 29: Transmitância dos filmes dopados com 0 e 7,5% de Mo dos grupos A e B	71
Figura 30: Transmitância de 10 ciclos dos filmes de Nb ₂ O ₅ :Li ⁺ e Nb ₂ O ₅ :Li ⁺ : Mo (7,5%) dos grupos A e B.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 1: Potencias de inserção e do pico anódico grupos A e B.....	52
Tabela 2: Valores de carga catódica e anódica dos filmes de Nb ₂ O ₅ : Li ⁺ e Nb ₂ O ₅ : Li ⁺ : Mo dos grupos A e B.....	56
Tabela 3: Rugosidade dos filmes de Nb ₂ O ₅ : Li ⁺ (10%) e Nb ₂ O ₅ : Li (10%): Mo (7,5%) dos grupos A e B	65
Tabela 4: Valores de transmitância	71

Lista de Abreviaturas e Siglas

CA	Cronoamperometria
CC	Cronocoulometria
CVD	Deposição Química de Vapores
DC	Pulverização com Corrente Contínua
DEC	Dispositivo eletrocrômico
DRX	Difração de raios-X
e ⁻	Elétron
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
H ⁺	Íon de hidrogênio ou próton
i	Corrente
IFSul	Instituto Federal Sul-Rio-grandense
IQSC	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
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio (V) ou pentóxido de nióbio
NbCl ₅	Pentacloreto de nióbio
PECVD	Deposição química a vapor assistida por plasma
Q _a	Carga anódica
Q _c	Carga catódica
t	Tempo
T-Nb ₂ O ₅	<i>Tief</i>
TT-Nb ₂ O ₅	<i>Tief-Tief</i>
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 ₂ O ₅	Óxido de vanádio (V) ou pentóxido de vanádio
VC	Voltametria cíclica
WO ₃	Trióxido de tungstênio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	15
2.1. Eletrocromismo	15
2.2. Dispositivo Eletrocrômico	17
2.2.1. Aplicações	17
2.2.2. Estrutura e Funcionamento	18
2.3. MATERIAIS ELETROCRÔMICOS	20
2.3.1. Óxidos de Metais de Transição	20
2.3.2. Tipos de coloração.....	22
2.4. PENTÓXIDO DE NIÓBIO.....	22
2.4.1. Aplicações	22
2.4.2. Estequiometria.....	23
2.4.3. Estrutura e Morfologia	23
2.4.4. Propriedades Físicas e Químicas.....	24
2.4.5. Comportamento eletroquímico.....	26
2.5. METODOLOGIA PARA SÍNTESE FILMES FINOS.....	27
2.5.1. Técnicas	27
2.5.2. Processo Sol-Gel.....	28
2.5.2.1. Descrição Química	29
2.5.2.2. Filmes Finos Obtidos por Sol-Gel	31
2.5.3. Método Sonoquímico.....	32
2.5.4. Técnica para obtenção de filmes finos: <i>Spin-coating</i>	32
3. OBJETIVOS.....	34
3.1. Objetivo Geral.....	34
3.2. Objetivos Específicos	34
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
4.1. Preparação dos sóis de Nb₂O₅:Li⁺ e Nb₂O₅:Li⁺:Mo pelo método sol-gel.....	35

4.2. Preparação dos filmes finos de Nb₂O₅: Li⁺ e Nb₂O₅: Li⁺: Mo pela técnica de <i>spin-coating</i>.....	36
4.3. Caracterização dos filmes finos de Nb₂O₅: Li⁺ e Nb₂O₅: Li⁺: Mo.....	37
4.3.1. Voltametria cíclica	38
4.3.2. Cronoamperometria e Cronocoulometria	39
4.3.4. Difração de raios X (DRX).....	40
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.3.6. Microscopia de força atômica (MFA)	42
4.3.7. Medidas óptico-eletroquímicas.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1. Grupos A e B	44
5.1.1. Propriedades Estruturais	44
5.1.1.1. Análise por difração de raios X (DRX)	44
5.1.2. Propriedades eletroquímicas	46
5.1.2.1. Voltametria cíclica	46
5.1.2.2. Cronocoulometria.....	53
5.2. Grupo A, Nb₂O₅: Li⁺ (10%) e Nb₂O₅: Li⁺ (10%): Mo (7,5%) e Grupo B, Nb₂O₅: Li⁺ (10%) e Nb₂O₅: Li⁺ (10%): Mo (7,5%)	62
5.2.1. Propriedades morfológicas	62
5.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura	62
5.2.1.2. Microscopia de força atômica	64
5.2.2. Propriedades Eletroquímicas	66
5.2.2.1. Voltametria cíclica de 200 ciclos	66
5.2.2.2. Cronocoulometria de 200 ciclos.....	69
5.2.3. Propriedades óptico-eletroquímicas	71
6. CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO

Através da história se pode observar o aumento da necessidade energética tanto na geração quanto no consumo. Nos primórdios da vida humana na Terra bastava para realização das atividades domésticas a energia vinda da lenha. Mas, o aumento do número de habitantes bem como do consumo de energia acarretou na utilização de outras fontes energéticas. Dessa maneira, durante a idade média se passou a utilizar a energia proveniente dos cursos d'água e do vento. Sendo estas ainda insuficientes, posterior à Revolução Industrial, as fontes gás, carvão e petróleo foram ainda mais usadas. (GOLDEMBERG, J.; LUCON, O., 2007)

Ao longo dos anos acresceram os tipos de fontes de energia, hoje o Brasil conta com hidráulica, eólica, biomassa, nuclear, carvão e seus derivados, derivados de petróleo e gás natural. Nas duas últimas décadas o consumo de energia elétrica foi crescente. Devido às condições hidrológicas desfavoráveis observadas recentemente houve redução da oferta de energia hidráulica, sendo 2,9% maior o consumo final de eletricidade no país em 2014 e suprido a partir da expansão da geração térmica, especialmente das usinas movidas a carvão mineral, gás natural e biomassa. Os setores residencial e comercial foram os que mais contribuíram para o crescimento da demanda de eletricidade. (BEN, 2015)

Quanto a estes setores o desperdício de energia elétrica está relacionado às edificações ineficientes que não apresentam proteção solar levando a aquecimento e resfriamento artificiais. O arrefecimento destes e outros fatores pode ser obtido visando a eficiência energética, ou seja, desenvolvimento de novas tecnologias e atividades que diminuam o consumo e desperdício de energia.

Assim, se busca a elaboração de “sistemas inteligentes” que se adaptem as condições atmosféricas como mudanças de temperatura e luminosidade. Com este intuito, diversas pesquisas vêm sendo direcionadas para a produção de dispositivos eletrocrônicos de grande interesse para projetos arquitetônicos como as janelas eletrocrônicas. (OLIVEIRA, S. C. et al., 2000) Essas janelas

proporcionam variações na transmissão da radiação solar, este mecanismo se dá pela mudança na coloração do dispositivo. Dessa maneira, permite a capacidade de interferência dos usuários e a redução no consumo de energia elétrica relacionado a utilização dos processos artificiais de climatização e iluminação das edificações. (CARAM, *et al.*, 2003)

Dessa maneira, foram preparados e caracterizados os filmes finos de Nb_2O_5 : Li^+ dopados e não dopados com molibdênio, com intuito de aplicá-los como eletrodos de trabalho em dispositivos eletrocrônicos. Usando da dopagem para estudar as influências deste processo no desempenho eletrocrônico das amostras.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Eletrocromismo

Materiais que são capazes de alterar as suas propriedades ópticas como resposta a um estímulo externo são referidos como cromógenos. Esta mudança pode ocorrer, nas alternativas mais comuns, por meio de irradiação pela luz (materiais fotocrônicos), variação de temperatura (materiais termocrônicos), aplicação de tensão elétrica (materiais eletrocrônicos) e exposição a gases reduzidos/oxidados (materiais gasocrônicos). (AVENDANO, E. *et al.*, 2006; GRANQVIST, C.G. *et al.*, 2009; ROMERO, R. *et al.*, 2009; GRANQVIST, C.G., 2012)

O fenômeno do eletrocromismo ocorre a partir da aplicação da tensão elétrica seguida de reação eletroquímica de transferência de elétrons por cátions inseridos, como prótons (H^+) ou lítio (Li^+), dentro da estrutura do material (BUENO, P.R. *et al.*, 2003; ROMERO, R. *et al.*, 2009), resultando em uma nova banda de absorção e, assim, na mudança óptica persistente e reversível (MUJAWAR, S. H. *et al.*, 2006; AVELLANEDA, C.O., *et al.*, 2007; DHANASANKAR, M.; PURUSHOTHAMAN, K. K., 2011) cujo efeito macroscópico observável é a mudança de coloração do material. (ÖZER, N. *et al.* 1996; MUJAWAR, S. H. *et al.*, 2006)

A história do eletrocromismo teve início com a descoberta, por Diesbach em 1704, do azul da Prússia, material com propriedades eletrocrônicas. Em 1815 Berzelius descobriu as propriedades eletrocrônicas do WO_3 , o qual foi estudado nos anos seguintes por outros pesquisadores. O desenvolvimento de dispositivos eletrocrônicos iniciou com Talmey em 1942. Kraus apresentou uma descrição específica do eletrocromismo em filmes de óxido de tungstênio em 1953. Em 1969 foram publicadas pela primeira vez as investigações sobre os filmes de óxido de tungstênio realizadas por Deb durante os anos da década de 1960 e em 1973 sobre as propriedades básicas desses filmes. Também ocorreram estudos e desenvolvimentos na União Soviética em 1974 com filmes eletrocrônicos de óxido de nióbio. (GRANQVIST, C.G., 2012)

Tais publicações motivaram os trabalhos tanto nos EUA quanto na União Soviética. No entanto, esses esforços diminuíram durante a década de 1970 quando os *displays* de cristal líquido começaram a dominar o mercado. No início da década de 1980 *displays* com óxidos eletrocrônicos foram relatados e, ainda, surgiu o interesse do uso destes materiais em outras aplicações. O emprego dos óxidos eletrocrônicos em edifícios com fachadas de vidro energeticamente eficientes aconteceram em 1984. (GRANQVIST, C.G., 2012)

A conexão entre edifícios energeticamente eficientes e a tecnologia eletrocrônica tem crescido ao longo dos anos e o eletrocromismo agora é considerado uma das principais “tecnologias verdes” para sustentabilidade e energia em ambientes construídos. (GRANQVIST, C.G., 2012)

2.2. Dispositivo Eletrocrômico

2.2.1. Aplicações

Há renovado interesse na área de dispositivos eletrocrônicos objetivando aplicações tecnológicas, na arquitetura e na indústria automobilística, de formas distintas como janelas, *displays*, tetos solares, viseiras, espelhos retrovisores para automóveis, clarabóias, filtros de luz, entre outros. (ÖZER, N. et al. 1995; AVELLANEDA, C.O. et al., 1998; AVELLANEDA, C.O. et al., 2007; VERMA, A.; SINGH, P. K., 2013)

Comercialmente é possível encontrar duas destas aplicações que são os espelhos retrovisores produzidos pela Corporação Gentex (SEEBOTH, A. et al., 2000) e as janelas inteligentes atualmente desenvolvidas em todo mundo. (AVELLANEDA, C.O. et al., 2007) No entanto, o custo de fabricação é uma das grandes barreiras para o desenvolvimento das janelas de grande área. (ÖZER, N.; LAMPERT, C. M., 1998)

Contudo, muitas pesquisas vêm sendo direcionadas às janelas eletrocrônicas, que além do visual contribuem para a diminuição do desperdício de energia com o aquecimento e resfriamento das edificações. E, além disso, quando comparadas às janelas ou visores de cristais líquidos apresentam-se

mais vantajosas, por terem alto contraste óptico com contínua variação de transmitância, memória óptica, operação em ampla faixa de temperatura, independência em relação ao ângulo de visão, estabilidade aos raios ultravioleta. (HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995; AEGERTER, M. A. *et al.*, 1997)

2.2.2. Estrutura e Funcionamento

Um dispositivo eletrocrômico consiste numa célula eletroquímica que pode ser construída de diversas formas, as quais variam de uma estrutura básica como na Fig. 1, o esquema ilustra as diversas camadas que constituem o dispositivo: o filme eletrocrômico, o eletrólito e o contra-eletrodo apoiados entre substratos que são placas de vidro revestidas por filme condutor eletrônico. (SEEBOTH, A. *et al.*, 2000)

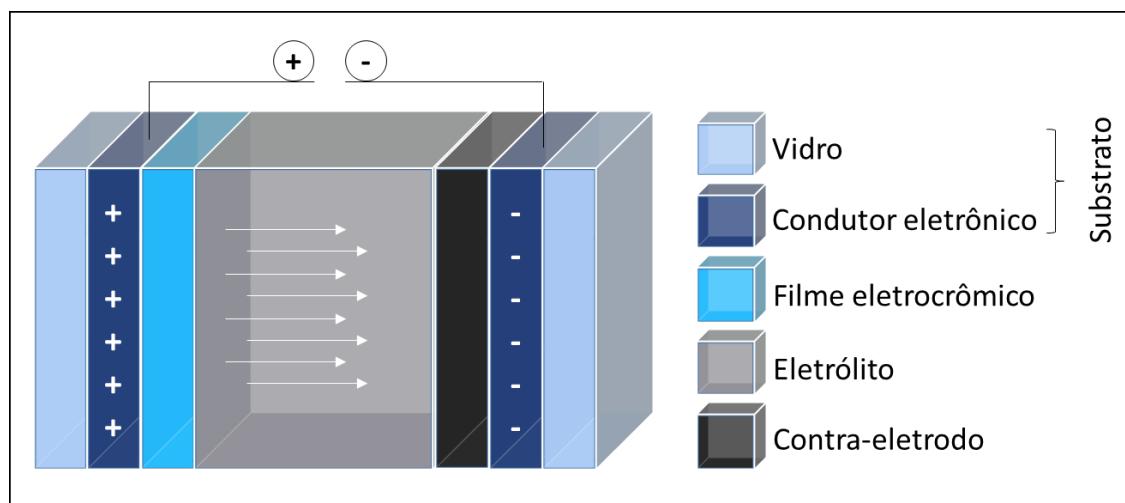


Figura 1: Estrutura do dispositivo eletrocrômico

Os materiais mais comumente utilizados como condutor eletrônico transparente são óxido de índio dopado com estanho, Sn_2O_3 : In (ITO), (SEEBOTH, A. *et al.*, 2000) o óxido de estanho dopado com antimônio, SnO_2 : Sb (ATO) ou óxido de estanho dopado com flúor, SnO_2 : F (FTO). Estes filmes podem, também, ser depositados em substratos plásticos. (HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995)

A camada eletrocrômica é constituída por materiais eletrocrônicos transparentes com baixa transmissão no estado colorido na forma de um filme fino depositado em um filme condutor eletrônico, como por exemplo Nb_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 , WO_3 , V_2O_5 , entre outros. (GRANQVIST, C. G., 1992; HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995; SEEBOTH, A. *et al.*, 2000)

O contra-eletrodo é o reservatório de íons, geralmente Li^+ ou H^+ . Pode ser opticamente passivo ou um material eletrocrômico secundário, mas neste caso o mecanismo de coloração deve ser contrário à camada eletrocrônica (um catódico e o outro anódico), para que ambos fiquem coloridos no mesmo momento. Este, assim como o filme eletrocrômico também é um filme fino sobre condutor eletrônico. (HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995)

O eletrólito é um condutor iônico com baixíssima condutividade eletrônica, deve apresentar alto coeficiente de difusão e rápida cinética, permitindo a passagem de pequenos íons, como prótons, H^+ ou lítio, Li^+ . (GRANQVIST, C. G., 1992; AVELLANEDA, C.O. *et al.*, 2007)

O mecanismo de coloração do dispositivo eletrocrômico (Fig. 2) ocorre quando o potencial elétrico, geralmente entre 1 e 2 volts, é aplicado ao filme condutor eletrônico, principiando a difusão de íons, através do eletrólito, e elétrons, provenientes do circuito externo seguido da inserção destes no filme eletrocrômico. (SEEBOTH, A. *et al.*, 2000) O estado colorido permanece mesmo quando a voltagem é cessada devido à memória eletrocrônica, sendo necessária a inversão de polaridade do potencial para o regresso ao estado descolorido. A memória eletrocrônica diminui o consumo de energia do dispositivo e, dessa maneira, tornam-se candidatos promissores em relação a tecnologias associadas à conservação de energia.

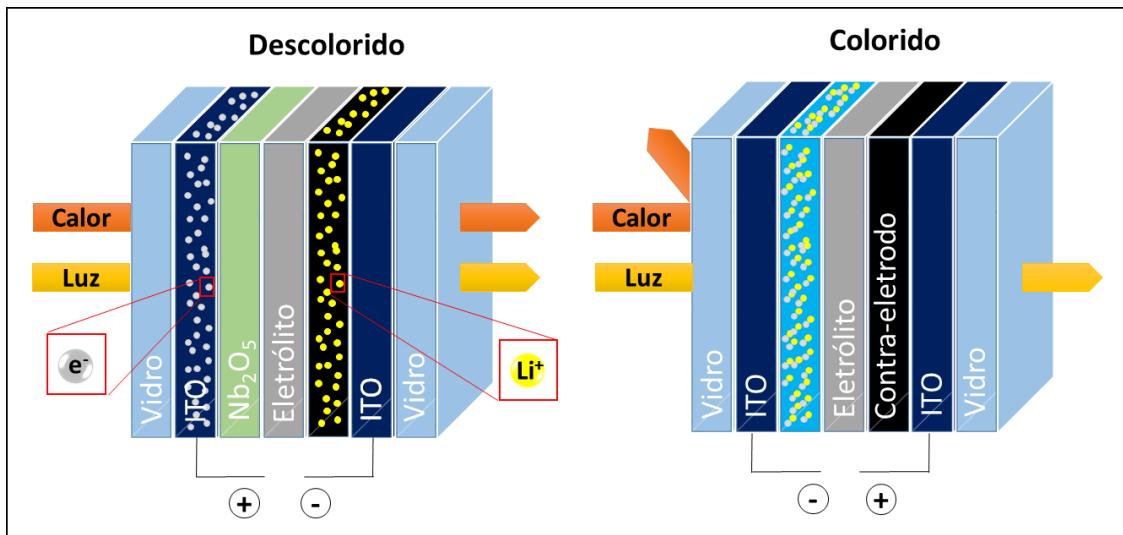


Figura 2: Esquema sobre mecanismo de coloração do dispositivo eletrocrômico

No estado colorido, o dispositivo diminui a transmissão de calor podendo assim reduzir o uso de condicionadores de ar, já no estado descolorido pode diminuir o uso de iluminação artificial. Dessa maneira, é viável tanto para regiões onde o frio é intenso, quanto em regiões onde as temperaturas mais altas prevalecem.

A performance do dispositivo depende de alguns parâmetros, como eficiência eletrocrômica, que compreende contraste de transmitância entre os estados colorido e descolorido relativo a carga inserida; memória ótica, que se refere 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, bem como estabilidade e durabilidade. (ÖZER, N., RUBIN, M.D. et al., 1996; VERMA, A.; SINGH, P. K., 2013)

2.3. MATERIAIS ELETROCRÔMICOS

2.3.1. Óxidos de Metais de Transição

Os materiais eletrocrômicos podem ser materiais inorgânicos, materiais orgânicos e materiais dopados. (OLIVEIRA, S. C. et al., 2000) Os mais utilizados

incluem os óxidos de metais de transição, como WO_3 , MoO_3 , TiO_2 , IrO_2 , V_2O_5 , NiO ; compostos inorgânicos, como azul da Prússia (ferrocianeto de ferro (III)); e polímeros orgânicos, como polianilina, polipirrol e politiofeno. (HSU, C. S., *et al.*, 2008)

Óxidos de metais de transição possuem propriedades ópticas e elétricas e, ainda, muitos destes exibem propriedades eletrocrônicas. (MUJAWAR, S. H. *et al.*, 2006) Assim, estes materiais com suas diversas estruturas, propriedades e fenômenos cromogênicos têm sido foco de atenção nos últimos anos, tendo em vista as suas aplicações científicas e tecnológicas. (MAHAJAN, S. S., *et al.*, 2008)

As características básicas da microestrutura destes materiais têm decisiva importância nas suas propriedades eletrocrônicas, (GRANQVIST, C.G., 2012) pois muitas vezes, mostram consideráveis variações na estequiometria, o que pode gerar defeitos de estruturas como vacâncias que frequentemente estão relacionadas com as intensas colorações apresentadas por estes materiais. (DEB, S. K., 1992)

Dentre os óxidos de metais de transição que possuem propriedades eletrocrônicas o trióxido de tungstênio (WO_3) exibe as melhores características, rápido tempo de resposta, eficiência de coloração, longo tempo de vida, entre outros e, por isso, suas propriedades químicas, ópticas e estruturais, têm sido minunciosamente estudadas. (ÖZER, N. *et al.* 1995; HEUSING, S., *et al.*, 2006; HSU, C. S., *et al.*, 2008)

Atualmente, existem várias alternativas de materiais destinados a aplicações eletro-ópticas e uma delas é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) que mostra resultados promissores em trabalhos reportados na literatura. (ROMERO, R.; RAMOS-BARRADO, J. R., 2004; ROMERO, R. *et al.*, 2009; VERMA, A.; SINGH, P. K., 2013; YAO, D. D., *et al.*, 2014).

2.3.2. Tipos de coloração

Os óxidos de metais de transição são divididos em dois grupos, catódicos e anódicos, conforme o mecanismo de coloração. Os catódicos colorem pelo processo de redução com a inserção de íons na rede do material, enquanto os anódicos colorem pela oxidação e a extração de íons do material. São exemplos de óxidos catódicos aqueles formados por W, Mo, V, Nb e Ti, e anódicos os formados por Ir, Rh, Ni e Co. (OLIVEIRA, S. C. *et al.*, 2000; ROMERO, R. *et al.*, 2009; DHANASANKAR, M.; PURUSHOTHAMAN, K. K., 2011) Alguns destes óxidos são ainda mais versáteis, pelo fato de colorirem por ambos mecanismos como o V_2O_5 e o Rh_2O_3 . (OLIVEIRA, S. C. *et al.*, 2000)

2.4. PENTÓXIDO DE NIÓBIO

2.4.1. Aplicações

Pentóxido de nióbio é tradicionalmente utilizado na metalurgia, como aditivo, na produção de materiais duros ou ópticos para prevenção da desvitrificação e no controle do índice de refração. Em eletrônica é utilizado para a preparação de componentes eletroacústicos ou eletro-ópticos como $LiNbO_3$ e $KNbO_3$ ou cerâmicas ferroelétricas como $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. (AEGERTER, M. A., *et al.*, 2002)

Entretanto, nos últimos anos, as interessantes propriedades semicondutoras do Nb_2O_5 e o advento de métodos de preparo mais sofisticados permitiu sua obtenção de forma controlada de sistemas inovadores como materiais altamente porosos, pós muito finos e revestimentos. (AEGERTER, M. A., *et al.*, 2002) Estes novos materiais têm importantes aplicações no campo do eletrocromismo, baterias, células solares, catálise, (AEGERTER, M. A., *et al.*, 2002; LUO, H., *et al.*, 2010; VERMA, A.; SINGH, P. K., 2013) revestimentos ópticos, sensores de gás, filtros UV. (COŞKUN, Ö.; DEMIRELA, S., 2013)

2.4.2. Estequiometria

Óxidos de nióbio estequiométricos existem principalmente nas formas NbO, Nb₂O₃, NbO₂ e α, β Nb₂O₅. Os dois primeiros compostos têm sido obtidos pela fusão de óxido de nióbio mais rico, Nb₂O₅, com Nb a alta temperatura. No entanto, pentóxido de nióbio, também conhecido por nióbia ou ácido nióbico anidro, é a forma mais estudada. (AEGERTER, M. A., 2001; AEGERTER, M. A., *et al.*, 2002)

2.4.3. Estrutura e Morfologia

O pentóxido de nióbio possui uma morfologia cristalina bastante complexa com no mínimo 12 fases polimórficas identificadas. As fases mais frequentemente encontradas são rotuladas como T, TT, B, M e H e sua existência depende do método de preparação do composto e condições cinética e termodinâmica. (AEGERTER, M. A., *et al.*, 2002, ROMERO, R. *et al.*, 2009) A Fig. 3 apresenta um exemplo da obtenção das fases em função da temperatura partindo do óxido de nióbio amorfado. (AEGERTER, M. A., 2001)

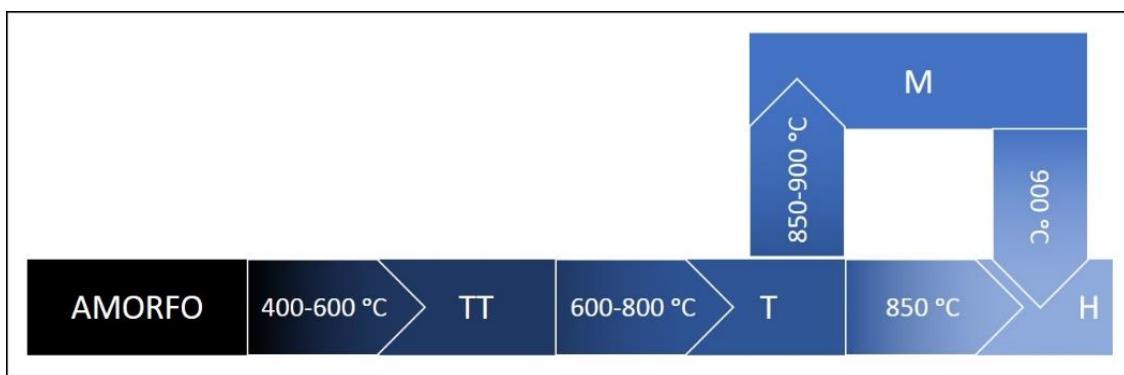


Figura 3: Esquema da evolução das fases cristalinas do composto de Nb₂O₅ em função da temperatura

As fases T e TT são essencialmente observadas a baixo de 800 °C, estáveis entre 650 – 800 °C e 300 – 550 °C, respectivamente. A fase TT é indexada como pseudohexagonal, e acredita-se ser uma modificação da fase T, ortorrômbica, uma vez que apresenta menor cristalinidade e provavelmente é estabilizada por impurezas tais como OH⁻, Cl⁻ ou vacâncias. (AEGERTER, M. A., et al., 2002; ROMERO, R. et al., 2009) A fase H é obtida a temperaturas acima de 850 °C e é termodinamicamente estável. (ROMERO, R. et al., 2009)

Durante o tratamento térmico dos filmes finos além da mudança na estrutura cristalina, podem ocorrer transições entre diferentes fases cristalinas, bem como variação na espessura e no índice de refração. (VENKATARAJ, S., et al., 2002; MUJAWAR, S. H. et al., 2007) Ainda, no caso de estruturas cristalinas é possível o crescimento do grão, que consequentemente leva a um aumento na rugosidade. (VENKATARAJ, S., et al., 2002; MOHAMED, S. H.; VENKATARAJ, S., 2007) Dessa maneira, a performance eletro-óptica dos filmes depende fortemente de sua estrutura morfológica. (BUENO, P. R., et al., 2001; AVELLANEDA, C. O., et al., 2002)

Pentóxido de nióbio exibe ampla variedade de propriedades dependendo das modificações cristalinas. A fase H apresenta alta constante dielétrica (≈ 100), a fase T tem alta estabilidade eletroquímica e excelente comportamento cíclico e a fase TT é particularmente interessante para dispositivos eletrocrônicos. (ROMERO, R. et al., 2009) Filmes de Nb₂O₅ policristalino apresentam melhor faixa de modulação óptica e melhor estabilidade que os amorfos. (YOSHIMURA, K., et al., 1996)

2.4.4. Propriedades Físicas e Químicas

Pentóxido de nióbio é um semicondutor com alto *band gap* (3,3 eV) (COŞKUN, Ö.; DEMIRELA, S., 2013), constante dielétrica relativa entre 10 e 100 e índice de refração entre 2,2 e 2,6. (ROMERO, R.; RAMOS-BARRADO, J. R., 2004) Ainda, apresenta excelente estabilidade química e resistência à corrosão tanto em meio ácido quanto básico. (VERMA, A.; SINGH, P. K., 2013) Contudo,

o Nb₂O₅ recebe considerável atenção tanto no preparo quanto na investigação de sua estrutura e propriedades eletrocrônicas. (VENKATARAJ, S., *et al.*, 2002)

Pentóxido de nióbio tem recebido significativa atenção como um óxido de metal de transição com excelente potencial como material eletrocrômico (HEUSING, S., *et al.*, 2006; YAO, D. D., *et al.*, 2014) puro ou dopado. (AVELLANEDA, C. O., *et al.*, 2002) Uma característica fundamental deste óxido é o rápido e reversível mecanismo de coloração pela inserção dos íons. (ÖZER, N., RUBIN, M.D. *et al.*, 1996; PAWLICKA, A., *et al.*, 1997; AVELLANEDA, C. O., *et al.*, 1998; SCHMITT, M.; AEGERTER, M. A., 2001; VERMA, A.; SINGH, P. K., 2013)

Este óxido pode exibir diferentes colorações que variam entre marrom para camadas amorfas, cinza para camadas cristalinas com pequenos tamanhos de cristalitos (< 25 nm) e azul para maiores tamanhos de cristalitos (> 30 nm). (HEUSING, S., *et al.*, 2006)

Ainda, para ajustar as propriedades ópticas e eletrônicas deste material tem sido realizada a dopagem do óxido com cátions de metal e outros reagentes, com objetivo de criar uma rede cristalina com uma mistura de condutividade de íons e elétrons. Esta tem sido uma alternativa para superar desvantagens do Nb₂O₅, como baixa eficiência de coloração e rápida degradação sob ciclagem, (HEUSING, S., *et al.*, 2006) bem como operação em altos potenciais devido ao *bad gap* relativamente alto. (YAO, D. D., *et al.*, 2014) Este procedimento modifica também o tamanho do cristalito e consequentemente leva a variações na coloração do Nb₂O₅. (ROMERO, R. *et al.*, 2009)

A proposta de dispositivos binários realizados com óxidos de metais de transição complementares na composição ou em forma de camadas tem apresentado grandes melhorias. Trióxido de molibdênio, MoO₃ é um óxido potencialmente interessante para tal aplicação devido suas excelentes características eletrônicas. (YAO, D. D., *et al.*, 2014)

Filmes finos de trióxido de molibdênio apresentam eletrocromismo pronunciado, forte resposta eletrocrônica, absorção uniforme da luz no estado colorido, excelente memória em circuito-aberto e alta estabilidade retendo a coloração em longa duração. (GUAY, D., *et al.*, 1992; ZHANG, Y., *et al.*, 2000;

IVANOVA, T., *et al.*, 2005; HSU, C. S., *et al.*, 2008) A melhor intercalação de íons positivos apresentada por este óxido é resultado da sua morfologia em camadas do cristal na fase ortorrômbica (α). Tem sido demostrado para MoO_3 *band gap* entre 3,0 – 3,1 eV e eficiência eletrocrômica máxima de $54 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (YAO, D. D., *et al.*, 2014).

Também são realizadas dopagens com cátions metálicos como íons lítio. A cinética do processo de extração de cargas aumenta com a adição de sal de lítio, que consequentemente incrementa a velocidade do processo de descoloração dos filmes. (OREL, B., *et al.*, 1999)

2.4.5. Comportamento eletroquímico

No processo de coloração quando íons lítio (Li^+) são incorporados por substituição intersticial na estrutura do óxido, ocorre ao mesmo tempo a inserção de elétrons do circuito externo, a chamada dupla inserção. Sendo assim, íons de Nb^{5+} são reduzidos a íons de Nb^{4+} , formando um composto ternário do tipo $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$. Neste tipo de composto os átomos de nióbio reduzidos continuam ligados aos átomos de oxigênio ($\text{Nb}^{4+}=\text{O}....\text{Li}^+$). Isto produz uma desordem no arranjo estrutural dos átomos de nióbio e oxigênio. Um rearranjo é obtido através do processo reverso, ou seja, quando potenciais anódicos (positivos) são aplicados e consequentemente ocorre a descoloração do material. (OREL, B., *et al.*, 1999)

A inserção de elétrons na estrutura do Nb_2O_5 provoca aumento no caráter da ligação dupla existente em $\text{Nb}=\text{O}$ à qual é menos pronunciada para filmes amorfos em comparação aos cristalinos. Este fato indica que filmes cristalinos de Nb_2O_5 apresentam maior capacidade em manter as ligações duplas entre os átomos, na forma ($\text{Nb}^{4+}=\text{O}....\text{Li}^+$), apresentando melhores propriedades eletrocrômicas do que filmes amorfos. (OREL, B., *et al.*, 1999)

2.5. METODOLOGIA PARA SÍNTESE FILMES FINOS

2.5.1. Técnicas

Filmes finos de óxidos de metais de transição podem ser preparados por diversas técnicas incluindo sol-gel (depositado por *spray pyrolysis*, *dip-coating* e *spin-coating*), métodos de deposição (deposição de vapor químico (CVD) e eletrodeposição), *sputtering* no vácuo (usando DC magnetron, feixe de elétrons e radiação de radiofrequência), deposição térmica no vácuo, deposição por feixe de íons, deposição por laser intermitente. (ÖZER, N., RUBIN, M.D. *et al.*, 1996; AVELLANEDA, C.O. *et al.*, 1998; MAČEK, M.; OREL, B., 1998; SCHMITT, M.; AEGERTER, M. A., 2001; ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C., 2002; ROMERO, R.; RAMOS-BARRADO, J. R., 2004)

Muitos destes métodos apresentam custos elevados, necessitam de equipamentos específicos e dispõem de processos complexos, além de alguns requererem altas temperaturas. (ÖZER, N., RUBIN, M.D. *et al.*, 1996; PEHLIVAN, E., *et al.*, 2005) Contudo, o processo sol-gel pode superar algumas das desvantagens citadas (ÖZER, N., RUBIN, M.D. *et al.*, 1996), pois demanda instalações de baixo custo e proporciona grande facilidade no controle da morfologia a partir de emprego de diferentes precursores (PAWLICKA, A., *et al.*, 1997; AVELLANEDA, C.O. *et al.*, 1998; SCHMITT, M., *et al.*, 1998).

Entretanto, o desempenho do filme eletrocrômico está basicamente relacionado com a técnica utilizada, pois a estrutura, a morfologia, as propriedades ópticas e eletroquímicas e até mesmo a composição destes filmes, são dependentes da técnica e dos parâmetros de deposição usados para o crescimento dos filmes finos, (ÖZER, N. *et al.* 1996; ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C., 2002; SIVAKUMAR, R., *et al.*, 2007) sendo possível observar diferenças nas propriedades dos filmes de óxidos preparados pela mesma metodologia, mas com diferentes condições de preparo. (ÖZER, N. *et al.* 1996; ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C., 2002; MORTIMER, R. J., 2011)

Independente da aplicação dos filmes produzidos é de fundamental importância a otimização das condições de crescimento para produção de uma fase pura com estrutura, morfologia e propriedades controladas. (MAHAJAN, S. S., *et al.*, 2008; DEKI, S., *et al.*, 2009)

2.5.2. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um processo de obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos orgânicos-inorgânicos na qual ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e na sequência a rede tridimensional (gel). É um processo cada vez mais utilizado na preparação de novos materiais (Fig. 4). (DISLICH, H., 1986; HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995)

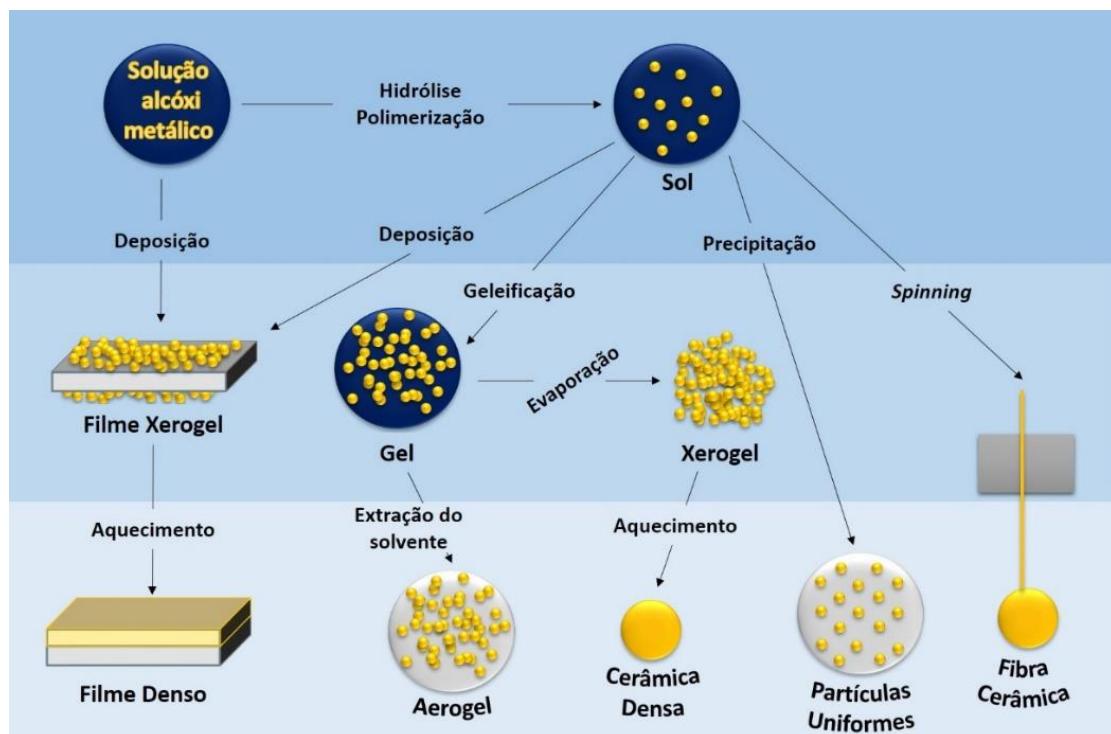


Figura 4: Esquema sobre método sol-gel

Este processo é simples, apresenta boa estabilidade química, alta porosidade, não necessita de equipamentos caros, é adequado para preparação de filmes com grandes áreas, pois permite o preparo de camadas homogêneas a partir de uma variedade de precursores, bem como permite o fácil controle da microestrutura e estequiometria. (ÖZER, N., RUBIN, M.D. *et al.*, 1996; HSU, C. S., *et al.*, 2008)

O termo sol é empregado para definir uma dispersão coloidal de partículas, com dimensão entre 1 e 100 nm, em um fluido. 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, R. S. *et al.*, 1995) Géis coloidais são o resultado da agregação de partículas primárias, enquanto géis poliméricos são promovidos por reação de polimerização que resulta da interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. Sendo os géis poliméricos o processo mais empregado, o qual utiliza como precursores alcóxidos metálicos ou soluções aquosas de sais inorgânicos. (CRANDALL, R. S.; FAUGHNAN, B. W., 1976; BRINKER, C. J., *et al.*, 1992; HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995)

Dessa maneira, a transição sol-gel é o fenômeno no qual a suspensão coloidal ou solução passa a gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares levando a formação de uma rede sólida tridimensional. Ressalta-se que este processo difere da solidificação clássica de um líquido, pois após a transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida. (HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995)

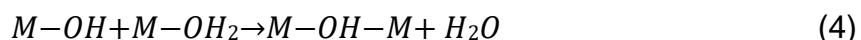
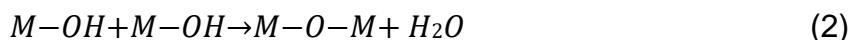
Os óxidos de metais de transição preparados por esse método se destinam ao uso em dispositivos elétricos, ópticos, térmicos e eletrocrônicos. (ZOPPI, R.; MORTEAN, N., 2000; ZAYAT, M., *et al.*, 2011)

2.5.2.1. Descrição Química

As reações de polimerização inorgânica são a base da química do processo sol-gel. Esta reação envolve, basicamente, duas etapas que são a

reação de hidrólise seguida da reação de condensação. (BRINKER, C. J., *et al.*, 1992; HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995)

Em relação aos alcóxidos metálicos do tipo $M(OR)_z$ (onde $M = Si, Ti, Zr, Al, Mo, W, V$, etc., $OR = OC_nH_{2n+1}$, grupo alcóxi) na reação de hidrólise ocorre uma substituição nucleofílica, a hidroxilação do alcóxido metálico se dá pela adição de uma molécula de água ao átomo metálico seguida da transferência de um átomo de hidrogênio, proveniente da H_2O , para o ligante alcóxi (-OR), eliminando uma molécula de álcool (ROH), conforme a Equação 1. Por conseguinte, devido à alta reatividade dos grupos hidroxila a reação de condensação ocorre pela formação de pontes de oxigênio via oxolação (Equações 2 e 3) ou pontes hidroxo via olação (Equações 4 e 5). (HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995)



As reações de hidrólise e condensação se processam de tal maneira que ao alcançar dimensões macroscópicas e se estender através da solução, há a formação do gel. (BRINKER, C. J., *et al.*, 1992; HIRATSUKA, R. S. *et al.*, 1995)

Entretanto, a alta reatividade dos alcóxidos com água pode comprometer a estabilidade da solução. Para melhor controle da estabilidade compostos orgânicos, como ácido acético, glicol e β -cetonas, são adicionados ao sol. Estes compostos comportam-se como quelatos ao coordenarem-se no centro metálico do alcóxido, dessa maneira são capazes de controlar a taxa de hidrólise, dificultando o processo de gelatinização e, consequentemente, aumentando a estabilidade da solução por alguns meses. No caso do ácido acético a reação

ocorre através de uma reação de substituição com a adição do átomo de oxigênio do grupo carboxílico (COOH) do ácido acético, ao centro metálico do alcóxido (MOR), com a posterior eliminação de uma molécula de álcool (ROH) e a formação do quelato com o centro metálico através do grupo acetato formado ($-\text{OOCCH}_3$). (HIRATSUKA, R. S. et al., 1995; ÖZER, N. et al. 1996)

Segundo Özer, Chen et al., na presença de ácido acético para $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ o tempo de gelatinização aumentou de 96 para 1248 horas, este efeito foi também observado durante o processamento do sol-gel do titânio. (ÖZER, N. et al. 1996; ÖZER, N., RUBIN, M.D. et al., 1996)

2.5.2.2. Filmes Finos Obtidos por Sol-Gel

O sol-gel combinado com técnicas de deposição como molhamento (*dip-coating*), rotação (*spin coating*), *spray pyrolysis* permite obter revestimentos e filmes com ótimas propriedades e resultados para o estudo do eletrocromismo. (ÖZER, N.; LAMPERT, C. M., 1998)

Com a exposição do sol ao ar, com umidade controlada, inicia-se a transição sol-gel. Ainda, com tratamento térmico à temperatura apropriada os solventes orgânicos e moléculas de água são eliminados gradualmente por evaporação, levando à formação do óxido. A aderência do filme ao substrato se dá pelas ligações do tipo $\text{M}'\text{-O-M}$, sendo M' o metal presente no substrato e M o metal presente no gel conforme a Fig. 5.

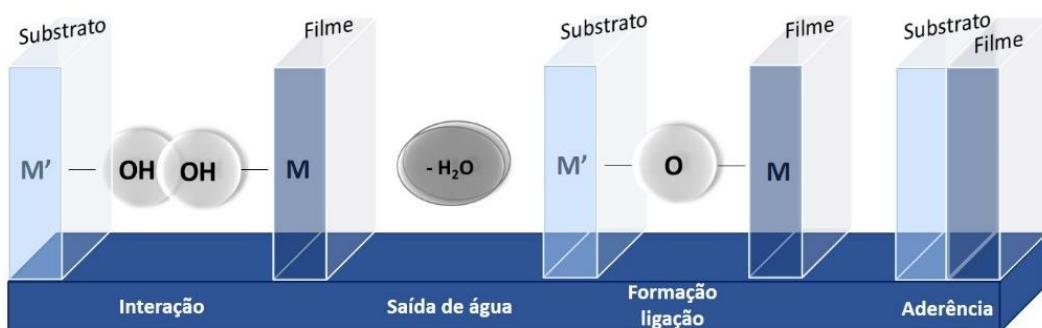


Figura 5: Esquema sobre a formação das ligações químicas entre o substrato e o filme

2.5.3. Método Sonoquímico

As características físico-químicas de uma dispersão coloidal (sol) influenciam na estruturação do gel. As reações químicas da transição sol-gel são importantes para obtenção de distintas microestruturas dos géis. Para tanto, muitos métodos têm sido utilizados, dentre eles o método sonoquímico. (MORITA, K. et al., 1994)

No processo sol-gel, o efeito do ultrassom nas reações químicas é devido, principalmente, à cavitação acústica, a qual inclui três estágios: (i) nucleação, formação de cavitações no líquido tais como fendas cheias de gás proveniente do próprio líquido ou disperso na solução; (ii) crescimento de cavidades, e por conseguinte, o colapso implosivo em condições apropriadas, (SUSLICK, K. S., et al., 1990) que consiste no colapso cavitacional, ou seja, desmoronamento das bolhas através de rápida compressão do gás, conduzindo ao aquecimento adiabático e (iii) formação de áreas de calor no líquido, as quais provocam quebra ou rearranjo de ligações. (MORITA, K. et al., 1994; SUSLICK, K. S., et al., 1990)

2.5.4. Técnica para obtenção de filmes finos: *Spin-coating*

A técnica *spin-coating* é simples em relação ao manuseio, de baixo custo e necessita pequena quantidade de solução para preparação das amostras. Proporciona, ainda, aceitável reproduzibilidade e controle do processo com a definição dos parâmetros rotação, tempo de rotação e número de etapas, bem como boas propriedades eletroquímicas e estruturais, bem como características finais dos filmes. (ÖZER, N. et al. 1995; ÖZER, N. et al. 1996; ÖZER, N., RUBIN, M.D. et al., 1996; ÖZER, N.; LAMPERT, C. M., 1998)

O princípio da técnica baseia-se no espalhamento da solução no substrato devido à força centrífuga resultante de uma velocidade angular. A Fig. 6 apresenta esquematicamente o funcionamento de um *spin coater*.

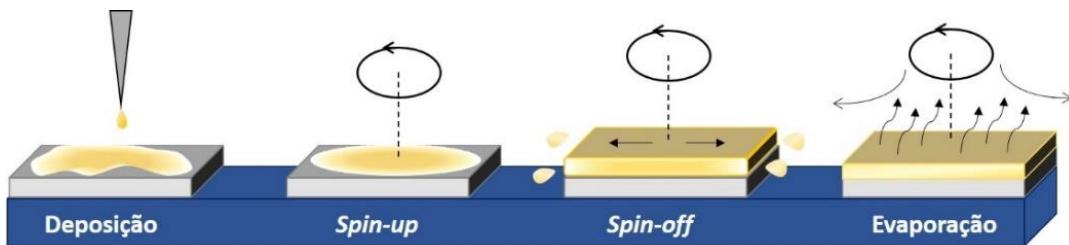


Figura 6: Esquema do processo de deposição pela técnica de *spin-coating*

Conforme a figura a solução é depositada no substrato, o qual é posicionado horizontalmente no porta-substrato do equipamento. O sistema é submetido a uma velocidade angular ocorrendo o espalhamento do líquido radialmente para as bordas do substrato, no estágio denominado *spin-up*. Logo, o excesso de solução é lançado do substrato na forma de gotas, estágio *spin-off*. Mutuamente a estas etapas ocorre a evaporação do solvente que prossegue após o estágio *spin-off* e diminui, ainda mais, a espessura do filme. (BRINKER, C. J., et al., 1992)

Portanto, a espessura é influenciada por parâmetros de rotação, tempo de rotação, número de etapas e também por fatores como temperatura, viscosidade, taxa de evaporação do solvente, concentração do fluido, natureza do precursor da solução. A combinação de todos estes fatores é determinante nas propriedades como morfologia, flexibilidade e rugosidade dos filmes. (ÖZER, N. et al. 1996)

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Preparar e caracterizar filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ para avaliação das propriedades eletrocrônicas desses óxidos.

3.2. Objetivos Específicos

- Preparar os sóis de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ pelo método sol-gel;
- Preparar os grupos
 - A, filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ pela técnica de *spin coating* com tratamento térmico de 350-450 °C;
 - B, filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ pela técnica de *spin coating* com tratamento térmico de 450-560 °C;
- Caracterizar estruturalmente:
 - a) Difração de raios-X;
- Caracterizar morfologicamente:
 - a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - b) Microscopia de força atômica (AFM).
- Caracterizar eletroquimicamente:
 - a) Medidas de voltametria cíclica;
 - b) Medidas de cronocoulometria;
 - c) Medidas óptico-eletroquímicas.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Preparação dos sóis de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ pelo método sol-gel

O sol de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ foi preparado pela mistura de 14 mL (0,005 mol) do solvente n-Butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) (Vetec), 3 mL (0,05 mol) de ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) (Vetec), 1,3 g (0,005 mol) do precursor pentacloreto de nióbio (NbCl_5) (CBMM) e 0,079 g (0,0005 mol) de sal de lítio (LiCF_3SO_3) (Alfa Aeser) equivalente a 10 % em mol. A mistura de coloração amarela foi submetida a radiação ultrassônica durante 5 minutos obtendo-se uma solução esbranquiçada. Para produzir o sol de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$, adicionou-se a solução de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ 30, 49, 98, 150 e 196 μL de isopropóxido de molibdênio V ($\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{MoO}_5$) (Alfa Aesar) equivalentes a 1,5; 2,5; 5; 7,5 e 10 % em mol e manteve-se em agitação magnética por 30 minutos. A Fig. 7 apresenta o esquema de preparação dos sóis e os sóis preparados em função das diferentes dopagens.

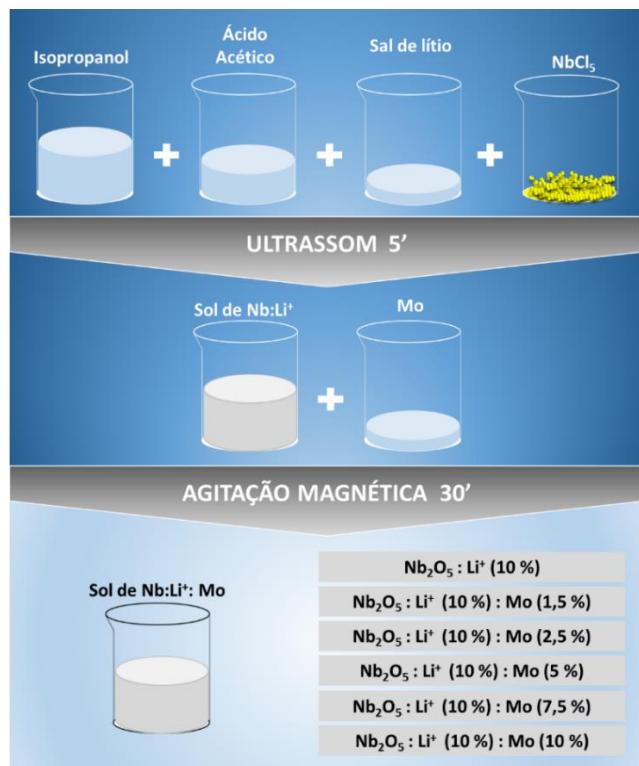


Figura 7: Preparação dos sóis de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$

Para obtenção dos xerogéis as soluções após serem preparadas foram expostas ao ar em temperatura ambiente. Após 1 mês passaram de um líquido a um gel e por fim ao pó, que foi tratado termicamente como os filmes e utilizado nas análises de difração de raio X.

4.2. Preparação dos filmes finos de Nb₂O₅: Li⁺ e Nb₂O₅: Li⁺: Mo pela técnica de *spin-coating*

Após a obtenção do sol foram preparados os grupos A e B de filmes de Nb₂O₅:Li⁺ e Nb₂O₅:Li⁺:Mo de 1 até 5 camadas. Os filmes foram depositados à temperatura ambiente sobre vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica de ITO (*Delta Technology*). Primeiramente, os substratos foram limpos com detergente, enxaguados com água destilada e etanol e secos à temperatura ambiente. Após a secagem, a solução foi depositada sobre o substrato pela técnica de *spin-coating* (*Chemat Technology Spin-Coater KW-4A*), com rotação de 900 rpm por 3 s e 3000 rpm durante 30 s. As camadas obtidas foram submetidas ao tratamento térmico: (Forno 3000 EDG10P-S) o grupo A à temperatura entre camadas de 350 °C e final de 450 °C e o grupo B à temperatura entre camadas de 450 °C e final de 560 °C. Todos os tratamentos térmicos foram realizados durante 10 minutos. Para obtenção de filmes com maiores números de camadas (de 2 a 5), após o resfriamento das amostras, o procedimento de deposição do sol e a calcinação foram repetidos (Fig. 8).

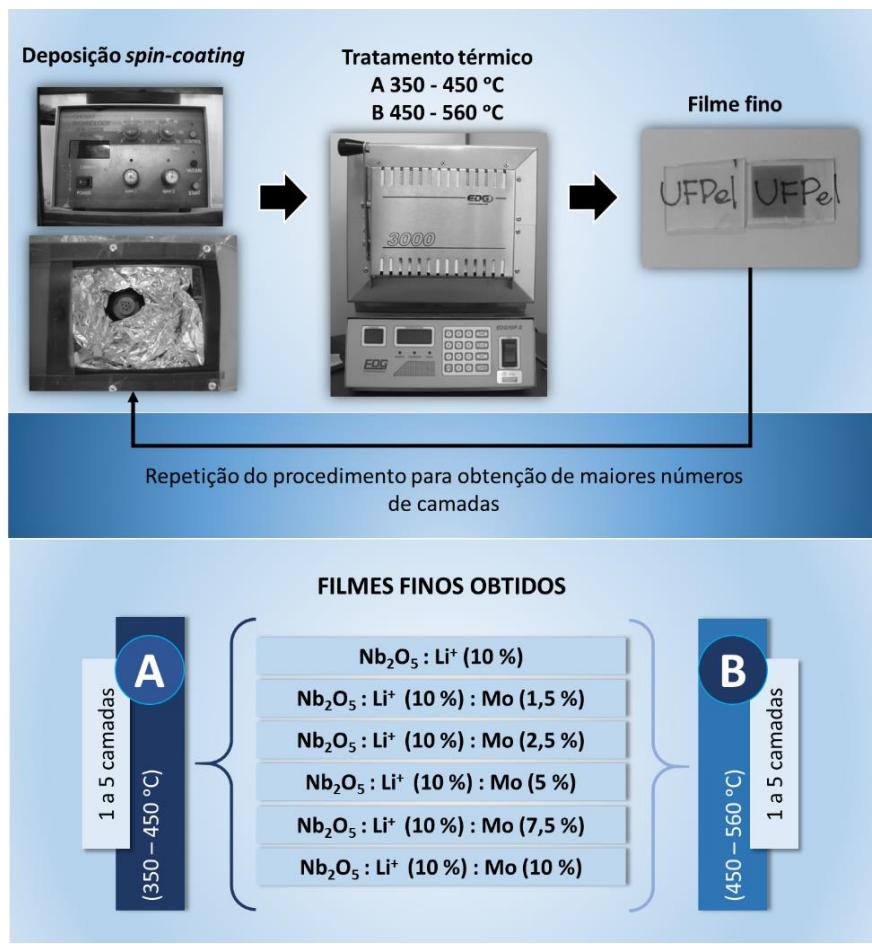


Figura 8: Preparação dos filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Li}^+ : \text{Mo}$

Os parâmetros utilizados no *spin-coating* foram determinados por testes, em que se alterou o tempo ou rotação. Em rotações muito baixas a aparência dos filmes não se apresentou homogênea, enquanto nas rotações mais altas perdeu-se na espessura, o que não leva a resultados eletrocrônicos satisfatórios.

4.3. Caracterização dos filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Li}^+ : \text{Mo}$

As caracterizações eletroquímicas utilizadas nos filmes foram voltametria cíclica, cronoamperometria e impedância. As medidas de transmitância, feitas através de espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta-visível, foram realizadas apenas para os filmes de 3 camadas das famílias $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+ (10\%)$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+ (10\%):\text{Mo} (7,5\%)$ dos grupos A e B. Também foram realizados estudos de

morfologia usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) para os mesmos citados anteriormente. A caracterização estrutural foi realizada através de difração de raios-X para todos os xerogéis obtidos.

Esses estudos foram realizados 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

A técnica de voltametria cíclica, assim como outras medidas eletroquímicas, são realizadas por um potenciómetro em uma célula eletroquímica com 3 eletrodos (Fig. 9), eletrodo de referência, de trabalho e contra-eletrodo, imersos em um eletrólito. A voltametria cíclica é utilizada para a obtenção de dados quantitativos e qualitativos sobre as reações eletroquímicas ocorrentes nos eletrodos, assim possibilitando a determinação dos potenciais de oxidação e redução das espécies eletroativas. Consiste na variação linear do 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.

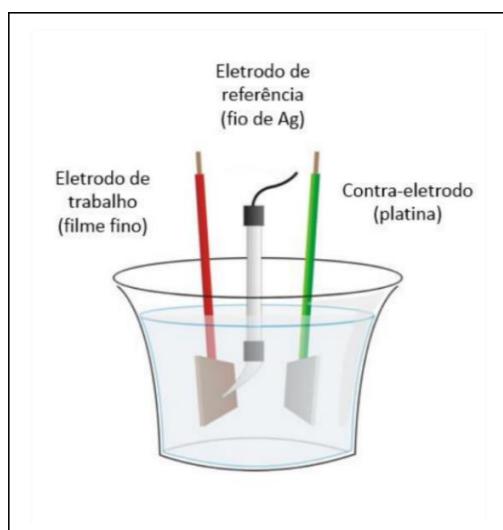


Figura 9: Ilustração de uma célula eletroquímica

Durante o ciclo de variação do potencial, o potencistato mede a corrente que flui no eletrodo de trabalho, obtendo como resposta o voltamograma cíclico, gráfico de corrente *versus* potencial elétrico ($i \times E$). O resultado do voltamograma depende de parâmetros como concentração do eletrólito e velocidade de varredura. A varredura de potencial ocorre na direção de potenciais negativos para que seja possível identificar a faixa de potencial em que ocorrerá redução de íons metálicos no eletrodo. (NECKEL, 2009).

Essas medidas foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPel), em potencistato/galvanostato AUTLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833. As voltametrias cíclicas foram realizadas sob os potenciais de -1,8 V (catódico) e +1,8 V (anódico), a uma velocidade de varredura de 50mV/s, no eletrólito LiClO₄/PC 0,1 M, com fio de prata como eletrodo de pseudo-referência e placa de platina (1 cm²) como contra-eletrodo.

4.3.2. Cronoamperometria e Cronocoulometria

A cronoamperometria consiste no registro da corrente gerada, pela oxidação ou redução de espécies, devido a um potencial externo aplicado, de oxidação ou redução, em função do tempo t , sendo este potencial aplicado em saltos no eletrodo de trabalho resultando no cronoamperograma. Através da integração da corrente nos cronoamperogramas, obtém-se a carga em função do tempo ($q \times t$), essa técnica é chamada de cronocoulometria (BRETT, 2000).

Tais medidas foram realizadas nas mesmas instalações, o mesmo equipamento e configuração utilizados na voltametria cíclica. Os potenciais aplicados foram de -1,8 (catódico) e +1,8 V (anódico) com tempos de polarização de 15, 30 e 60 segundos.

4.3.4. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas experimentais permitem a identificação de fases cristalinas, bem como a determinação dos parâmetros de rede, tamanho de grãos, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais (FERREIRA, 2003). O fenômeno da difração ocorre quando uma onda em movimento encontra um conjunto de objetos espalhadores regularmente espaçados e quando o comprimento de onda é da mesma ordem de magnitude das distâncias repetidas entre os centros espalhadores (CULLITY, 1978).

Num cristal, os centros espalhadores são formados por átomos contidos nos planos virtuais, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller, hkl , separados por uma distância d_{hkl} . Por meio de relações geométricas entre o feixe incidente e o feixe difratado pelos planos, W.L. Bragg formulou uma equação através da qual é possível obter o espaçamento entre os planos sabendo-se o ângulo de incidência e o comprimento de onda do feixe incidente. A lei de Bragg (CULLITY, 1978), como é conhecida esta equação, é dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (6)$$

Onde:

n = número inteiro (ordem de difração, normalmente, considera-se $n=1$);

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância entre os centros espalhadores;

θ = ângulo de incidência dos raios-X.

Se a Lei de Bragg não for satisfeita, a difração não ocorre, ou seja, a interferência será de natureza não-construtiva, de modo que irá produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa. A intensidade do feixe difratado

depende de vários fatores tais como: densidade atômica do plano em questão, natureza dos átomos que o compõe, número de planos, ângulo de incidência e temperatura (CALLISTER, 2001).

A Fig. 10 ilustra a interação dos raios que incidem nos planos cristalográficos e que são difratados. Uma distinção que deve ser feita com relação à óptica geral é que o ângulo entre o feixe incidente e o difratado é sempre 2θ .

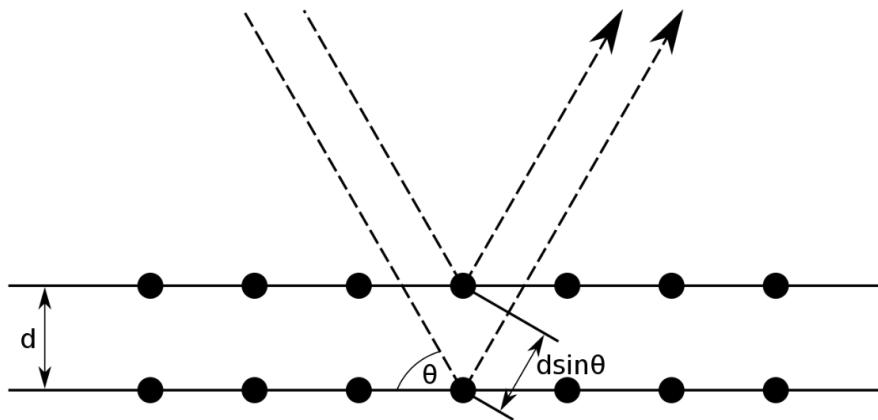


Figura 10: Diagrama esquemático da difração de raios-X em um cristal.

A análise de difração de raios-X foi realizada nas instalações do curso de Engenharia de Materiais (UFPel), em um difratômetro universal SHIMADZU - XRD 6000.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), a superfície da amostra é rastreada com um feixe de elétrons, e este é refletido (ou retroespelhado), coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade; um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não-condutores (CALLISTER, 2001).

O exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo e na caracterização de materiais, pois 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 realizadas nas instalações do curso de Odontologia (UFPel), através de microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU - SSX-55, com aumentos de 7, 10, 20 e 50 vezes.

4.3.6. Microscopia de força atômica (MFA)

Essa técnica tornou-se uma ferramenta útil na caracterização de superfícies em escala atômica. Um AFM (do inglês, *Atomic Force Microscope*) é composto basicamente por uma ponta que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície. Através de recursos computacionais, os resultados são transformados em imagens da superfície da amostra.

As medidas de AFM foram realizadas com o auxílio do Prof. André Gündel nas instalações da UNIPAMPA - Campus Bagé, utilizando-se um microscópio de força atômica Agilent Techonologies 5500, no modo TIP sendo que a área estudada foi de $1 \times 1\mu\text{m}$.

4.3.7. Medidas óptico-eletroquímicas

A espectroscopia no UV-Vis (ultravioleta visível) permite detectar 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.

O espectro resultante é um gráfico onde são relacionados a absorção em unidades de absorbância (A) *versus* comprimento de onda (nm) (VAN VLACK, 2000). A técnica de espectroscopia de UV-Vis opera no ultravioleta de 190 a 400nm, no visível de 400 a 800nm e no infravermelho próximo de 800 a 2000nm.

As medidas de espectroscopia foram realizadas nas instalações no Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP), as quais foram obtidas a partir de espectrômetro Agilent Instruments, utilizado para as medidas ópticas com comprimentos de onda de 300 até 1100nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Grupos A e B

5.1.1. Propriedades Estruturais

5.1.1.1. Análise por difração de raios X (DRX)

A fim de elucidar a estrutura dos filmes finos estudados neste trabalho foram realizadas análises da cristalinidade dos xerogéis de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ (10 % em mol) com as dopagens de 0; 1,5; 2,5; 5; 7,5 e 10 % em mol de molibdênio através das medidas de difração de raios X. Os xerogéis foram submetidos aos tratamentos térmicos, 450 (grupo A) e 560 °C (grupo B), durante 10 minutos em atmosfera de ar, semelhante aos filmes. Os resultados dessas análises são apresentados na Fig. 11.

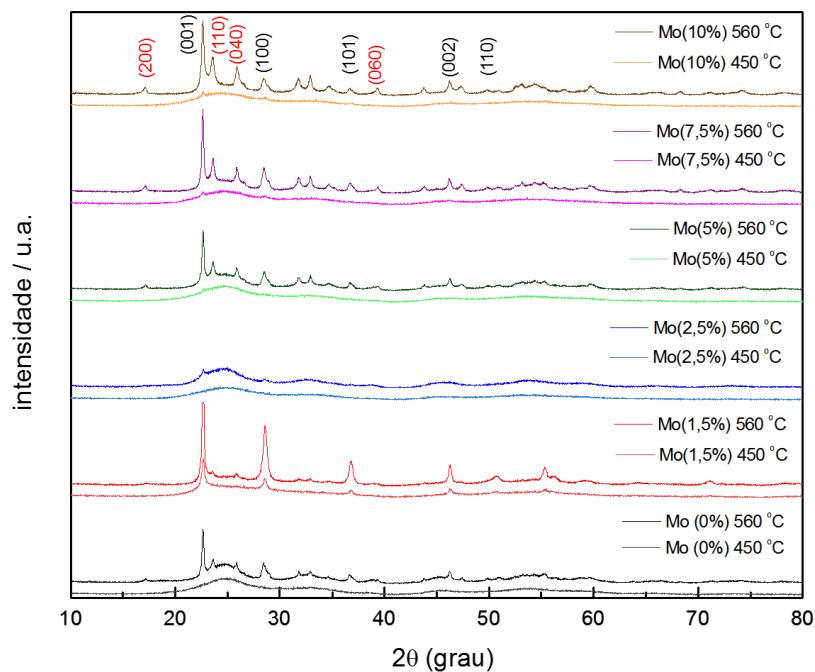


Figura 11: Difratogramas de raios X dos xerogéis de Nb_2O_5 : Li^+ e Nb_2O_5 : Li^+ : Mo dos grupos A e B

Devido a pequena espessura das amostras é possível realizar a comparação dos resultados sobre a cristalinidade dos xerogéis com os dos filmes finos. A partir dos difratogramas observa-se que os xerogéis tratados a 450 °C apresentam princípio de cristalização em que os picos correspondentes a estrutura cristalina do Nb_2O_5 iniciam sua formação. (ÖZER, N. et al. 1996) A intensidade destes picos aumenta com a temperatura de 560 °C, quando são mais definidos demonstrando maior cristalização e, consequentemente, melhor ordenamento da rede cristalina. Além disso, os picos em aproximadamente 22,6°, 28,5° são referentes aos planos (001) e (100) correspondentes a fase cristalina pseudohexagonal do Nb_2O_5 como determinada por Verma e Singh (VERMA, A.; SINGH, P. K., 2013), ainda, os picos de menor intensidade 36,6°, 46,1°, 50,3° referem-se aos planos (101), (002) e (110) (AEGERTER, M. A., et al., 2002; ROMERO, R. et al., 2009) conforme JCPDS 28-317 confirmando a estrutura TT (SCHMITT, M.; AEGERTER, M. A., 2001).

Com relação a dopagem com molibdênio alguns picos como 17°, 23,6°, 25,9° e 39°, de acordo com M. Dhanasankar et al. (DHANASANKAR, M., et al., 2011), podem corresponder aos planos de reflexão (200), (110), (040) e (060) e serem atribuídos a fase α-ortorrômbica de MoO_3 . No entanto, o pico em torno de 12° (020), característico dessa fase, (DHANASANKAR, M., et al., 2011; YAO, D., et al., 2014) não aparece em nenhum dos difratogramas apresentados.

Entretanto, é possível perceber variações nas intensidades dos picos com relação as diferentes dopagens, conforme Fig. 12. Em relação ao pico mais pronunciado (001), se observa, exceto para dopagem de 2,5 % em mol de Mo, que todos são mais intensos que aquele não dopado com molibdênio. Assim, se acredita que as amostras dopadas com molibdênio apresentam maior ordenamento da rede cristalina.

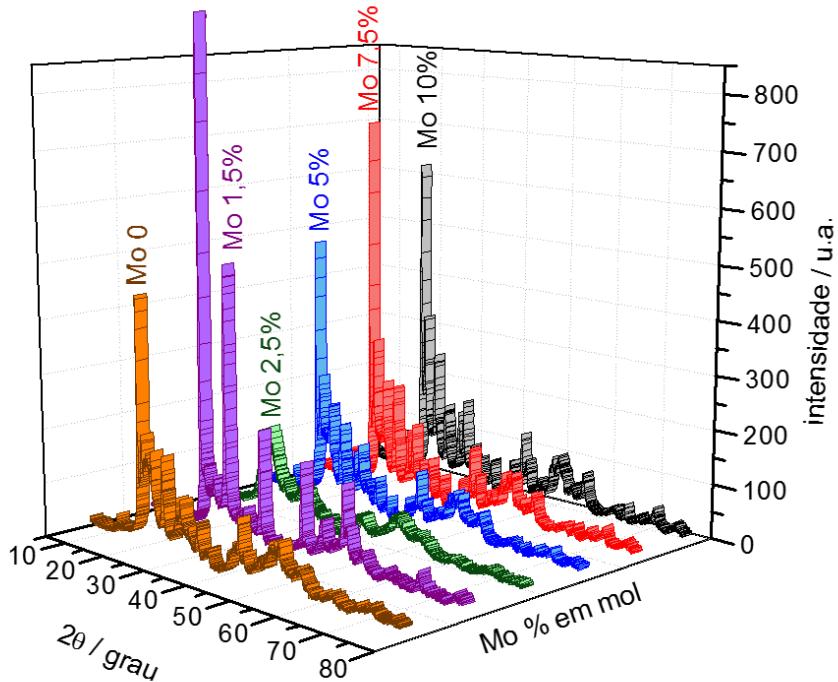


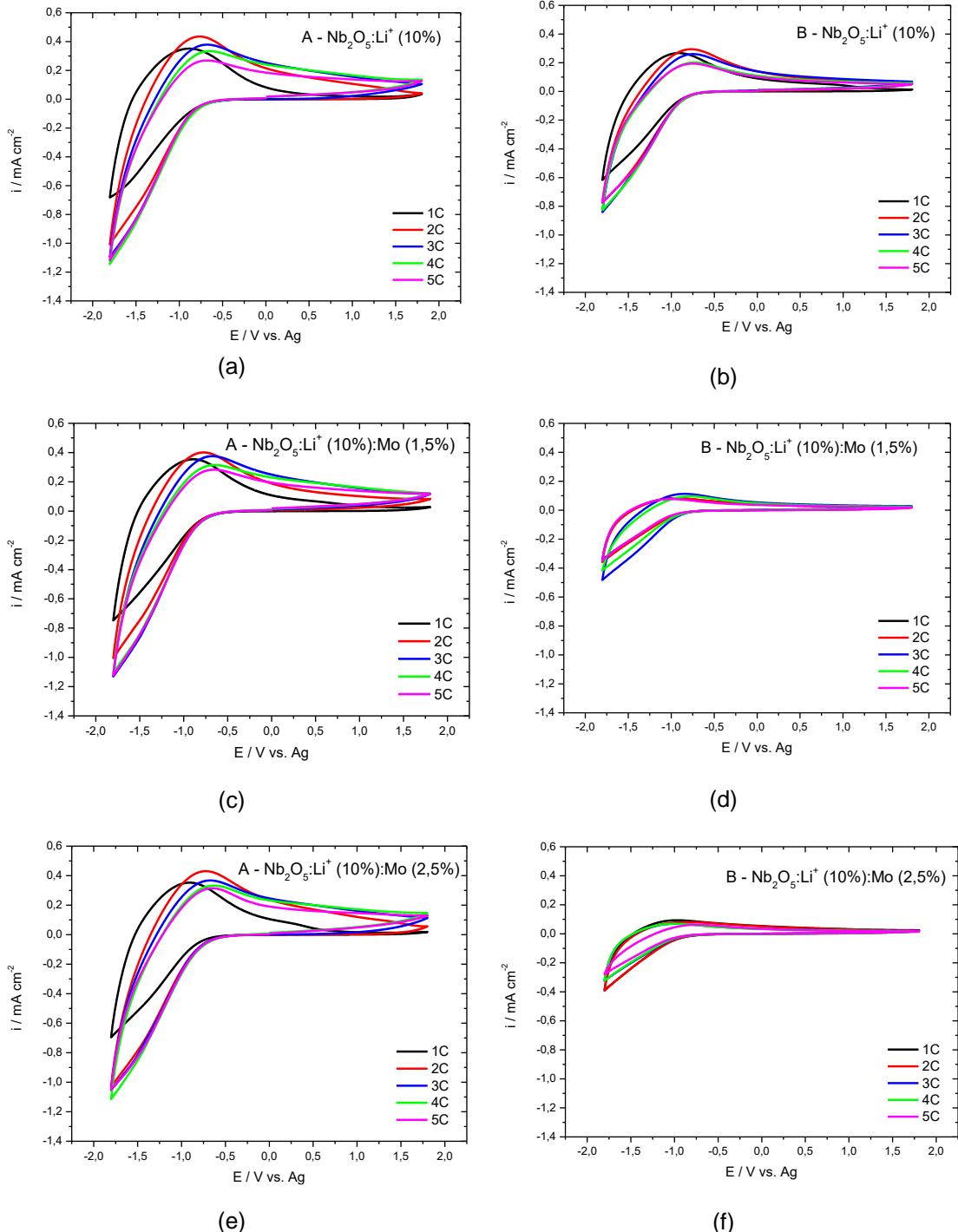
Figura 12: Difratogramas de raios X dos precipitados de Nb₂O₅: Li e Nb₂O₅: Li: Mo do grupo B

É necessário ressaltar que o filme dopado com 1,5 % em mol de molibdênio apresenta cristalização maior que todas as amostras, inclusive aquelas tratadas a 450 °C, difratograma Fig. 11. Ao contrário da dopagem de 2,5 %, que mesmo no tratamento a 560 °C, não exibe picos definidos e intensos.

5.1.2. Propriedades eletroquímicas

5.1.2.1. Voltametria cíclica

As Figs. 13 a-l apresentam os voltamogramas dos filmes de óxido de nióbio dopados com lítio e molibdênio dos grupos A e B. De acordo com a literatura (Heusing, Sun et al. 2006) os filmes tratados a 450 °C apresentaram coloração marrom e os tratados a 560 °C, coloração cinza quando o potencial de -1,8 V foi aplicado em relação ao eletrodo pseudo-referência fio de prata. Após a aplicação do potencial reverso, os filmes voltaram a transparência.



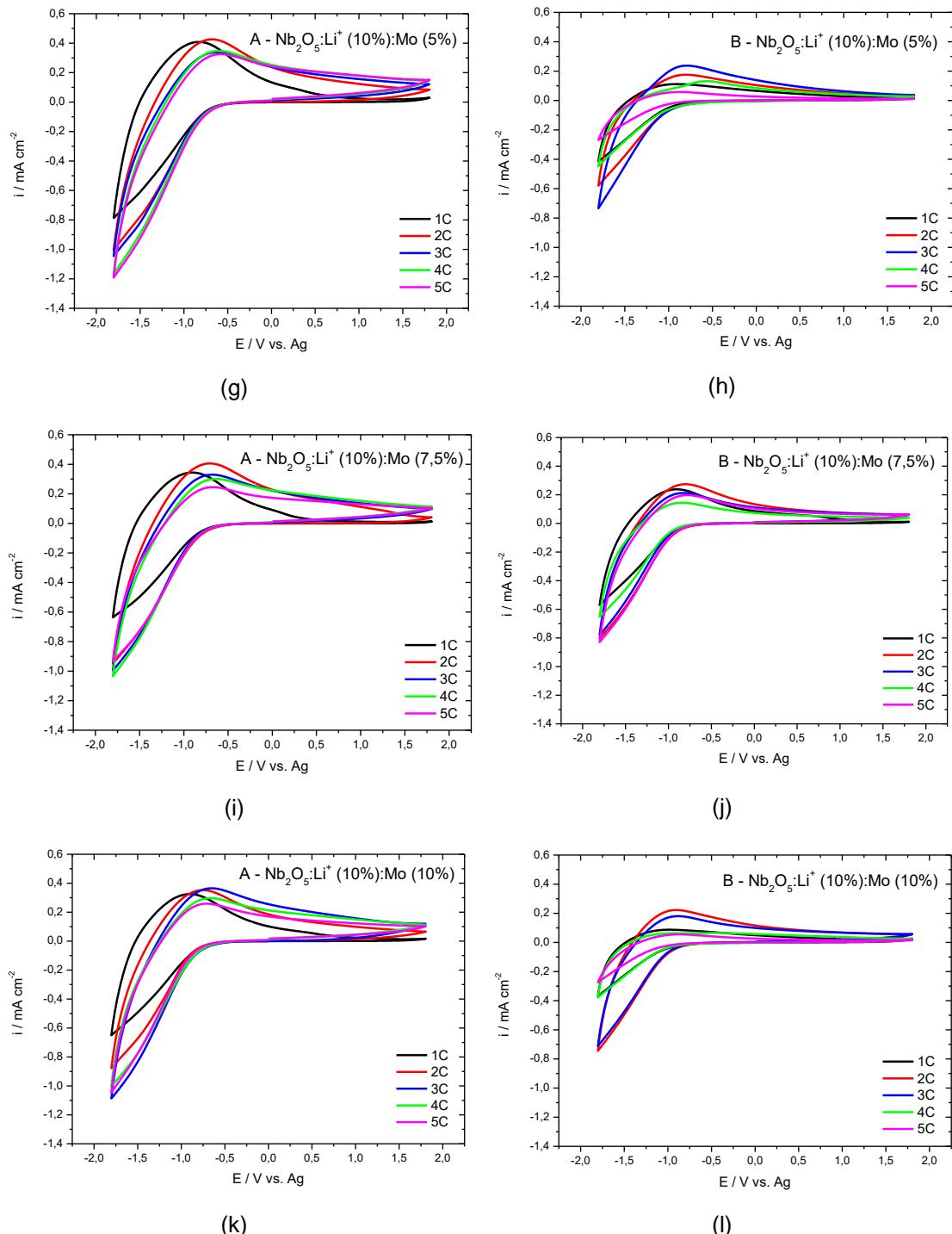


Figura 13: Voltamogramas cíclicos dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ de 1 a 5 camadas (1C a 5C) dos grupos A e B

Durante o processo de redução há aumento na corrente catódica referente aos íons lítio e elétrons nos sítios ativos e redução de Nb^{5+} a Nb^{4+} . Os íons Li^+ são provenientes do eletrólito e os elétrons do circuito externo. (AVELLANEDA, C. O., et al., 2002) Assim, no potencial máximo aplicado (-1,8 V) os filmes apresentam a coloração máxima. Enquanto nos potenciais

anódicos, ocorre a extração dos íons e elétrons, bem como a oxidação do nióbio e, consequentemente, a descoloração do filme.

Comparando-se os voltamogramas quanto aos diferentes tratamentos térmicos observa-se que os filmes tratados a 450°C apresentam maiores correntes catódicas e anódicas. Dessa maneira, confirma-se a influência da temperatura nas propriedades eletroquímicas, pois tal parâmetro leva a diferentes estruturas e morfologias. (ROMERO, R. et al., 2009) O tempo do tratamento térmico também influencia na performance do filme. No entanto, segundo a literatura, 10 minutos é o tempo ótimo para estas condições, por isso este parâmetro não foi estudado separadamente. (PAWLICKA, A., et al., 1997; SCHMITT, M., et al., 1998)

A espessura dos filmes eletrocrônicos pode ter implicações diretas em suas performances eletroquímicas. (ROMERO, R. et al., 2009) Nas Figs. 14 a-b e 15 a-b são apresentadas as correntes catódica e anódica, respectivamente, para os números de camadas de 1 a 5 das amostras dos grupos A e B. Em 75 % dos casos o filme de 1 camada exibe a menor corrente catódica, sendo o filme de 5 camadas o segundo a apresentar menor corrente catódica. Enquanto, os filmes de 3 e 4 camadas apresentaram as maiores correntes catódicas. Em relação a dopagem com molibdênio no grupo A o desempenho entre as diferentes dopagens é semelhante, sendo superior para os filmes não dopados com Mo. No grupo B o comportamento difere para as diversas concentrações de Mo sendo a melhor performance também dos filmes 0% Mo em mol e as piores de 1,5 e 2,5% Mo em mol. É importante ressaltar que para estes dois últimos, os difratogramas foram diferentes do esperado o que pode estar influenciando no desempenho eletroquímico.

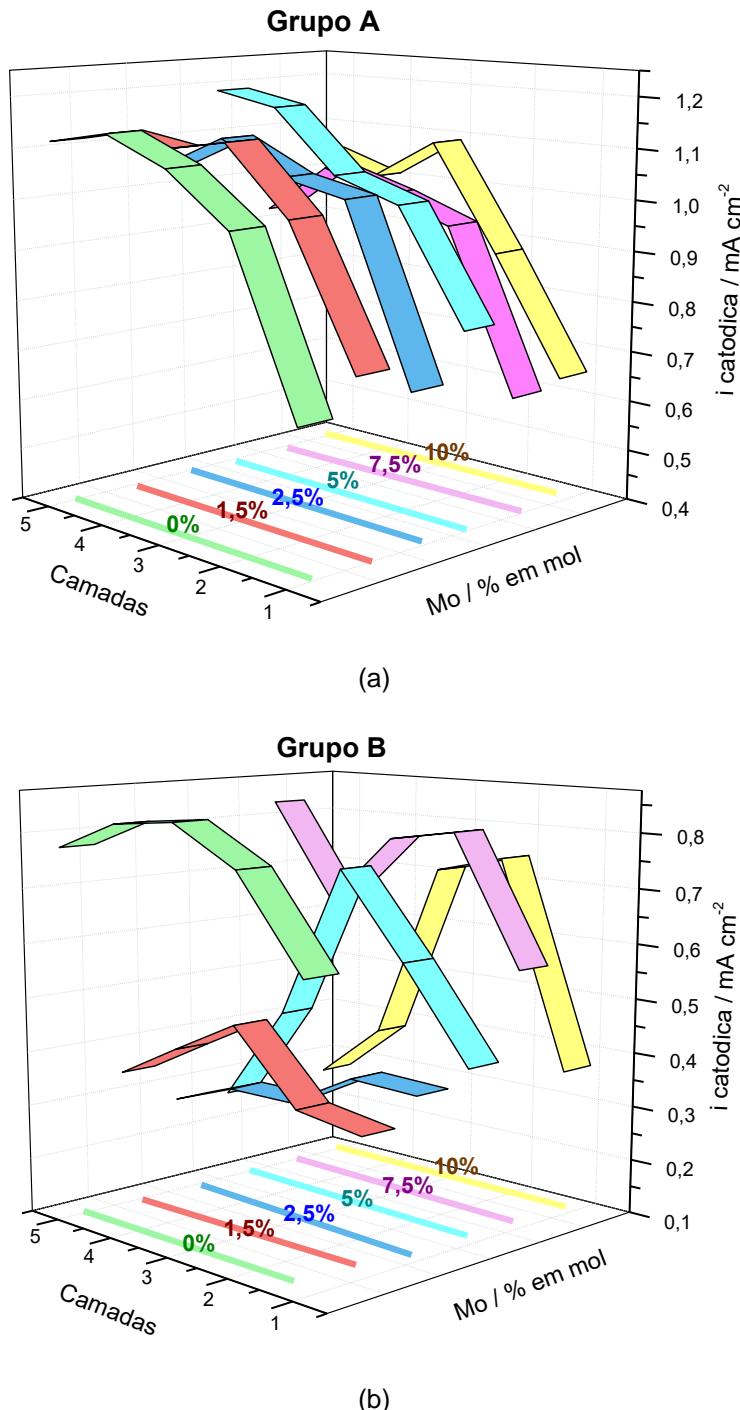
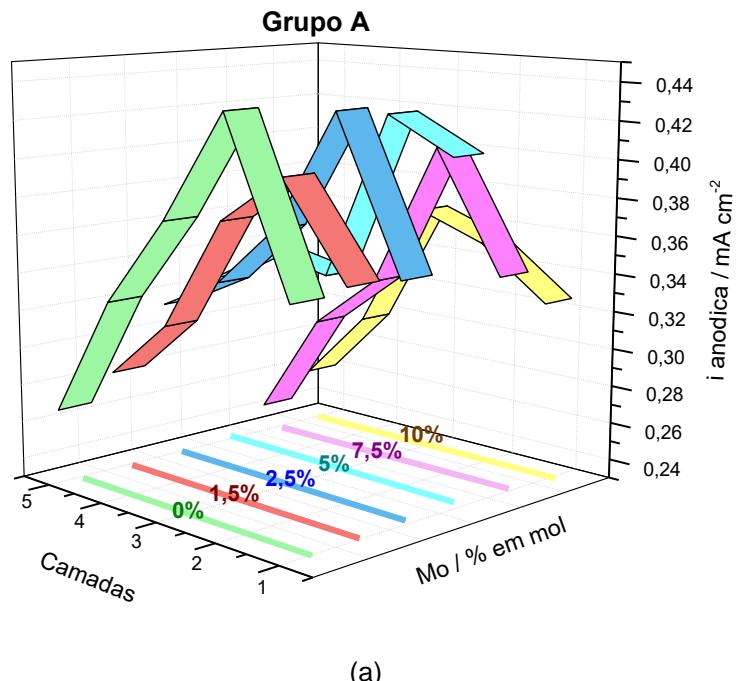


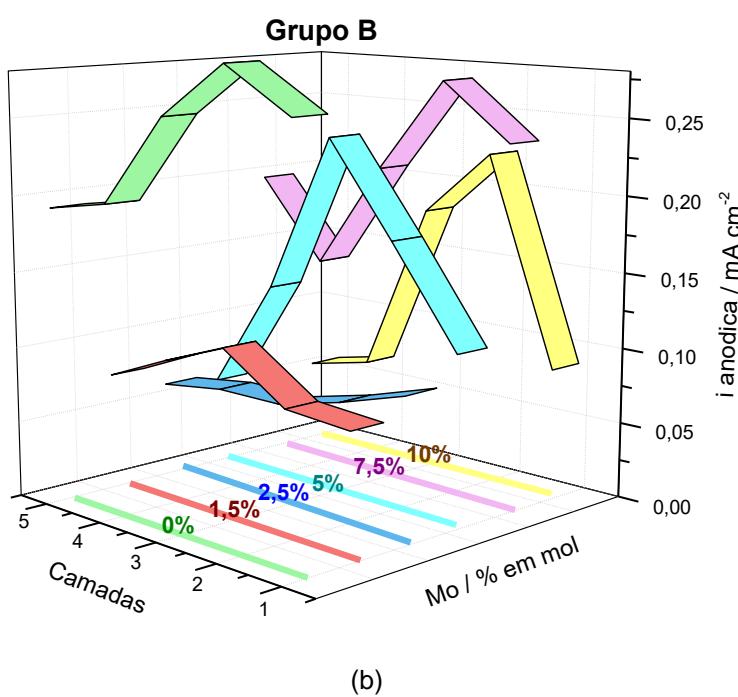
Figura 14: Gráficos de corrente catódica em função do número de camadas e dopagens de Mo dos filmes de Nb_2O_5 : Li^+ e Nb_2O_5 : Li^+ : Mo dos grupos (a) A e (b) B

Nas Figs. 15 a e 15 b analisa-se o comportamento da corrente anódica, assim como para $i_{\text{catódica}}$ no Grupo A há uma semelhança entre as curvas, diferentemente do Grupo B. O menor valor foi encontrado, em 91,7 % das amostras, para o filme de 5 camadas. Já em 58,3 % dos casos, o filme de 2 camadas apresentou a melhor extração de íons. O segundo melhor desempenho

foi do filme de 3 camadas. Segundo estudos anteriores, em relação a espessura de filmes de Nb₂O₅ preparados pelo processo sol-gel, aqueles obtidos com três camadas apresentaram as melhores propriedades eletrocrônicas. (SCHMITT, M., *et al.*, 1998; BUENO, P. R., *et al.*, 2001)



(a)



(b)

Figura 15: Gráficos de corrente catódica e anódica em função do número de camadas e dopagens de Mo dos filmes de Nb₂O₅: Li+ e Nb₂O₅: Li+: Mo dos grupos (a) A e (b) B

Na Tabela abaixo são apresentados os potenciais quando $i_{catódica} = \sim 0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ e no pico anódico, sendo possível analisar o comportamento das amostras quanto à janela de potencial em que ocorrem a inserção e a extração dos íons.

Tabela 1: Potencias de inserção e do pico anódico grupos A e B

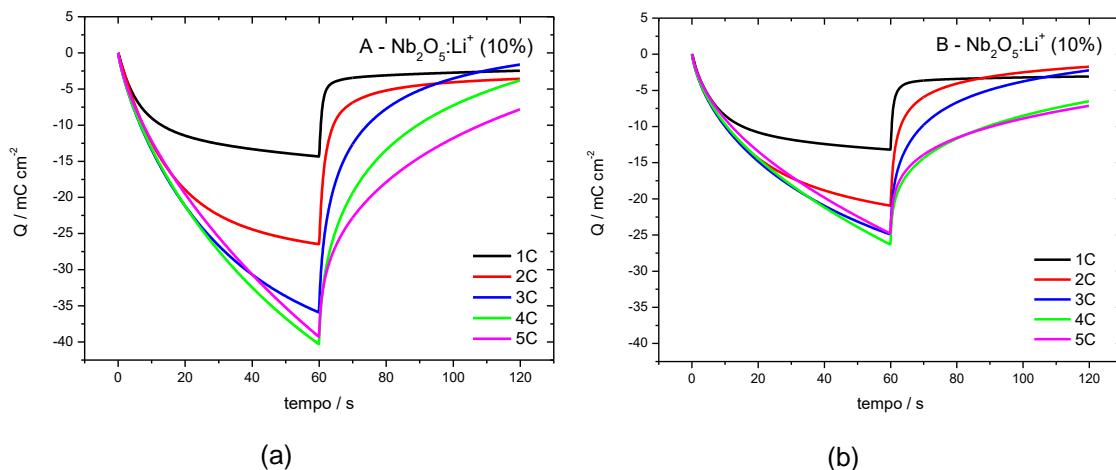
Camadas	$E (i = -0,05 \text{ mA cm}^{-2}) / V$					
	$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$					
	0%	1,50%	2,50%	5%	7,50%	10%
1	-0,77	-0,77	-0,79	-0,7	-0,79	-0,79
2	-0,75	-0,77	-0,71	-0,72	-0,74	-0,81
3	-0,75	-0,74	-0,71	-0,71	-0,77	-0,73
4	-0,73	-0,75	-0,69	-0,69	-0,76	-0,74
5	-0,77	-0,75	-0,7	-0,67	-0,76	-0,79
1	-0,87	-1,03	-1,03	-1	-0,91	-1,05
2	-0,84	-1,02	-1,03	-0,94	-0,88	-0,94
3	-0,84	-0,95	-1,06	-0,93	-0,93	-0,95
4	-0,84	-0,98	-1,08	-0,95	-0,95	-1,07
5	-0,86	-1,06	-1,11	-1,15	-0,89	-1,18
E pico anódico / V						
1	-0,85	-0,89	-0,91	-0,83	-0,91	-0,9
2	-0,77	-0,78	-0,73	-0,68	-0,71	-0,75
3	-0,67	-0,67	-0,65	-0,63	-0,68	-0,65
4	-0,65	-0,64	-0,63	-0,6	-0,64	-0,67
5	-0,67	-0,65	-0,65	-0,57	-0,66	-0,71
1	-0,91	-0,95	-0,98	-0,92	-0,9	-0,99
2	-0,77	-0,94	-0,88	-0,81	-0,8	-0,91
3	-0,75	-0,84	-0,99	-0,79	-0,83	-0,89
4	-0,74	-0,78	-1	-0,57	-0,84	-0,47
5	-0,75	-1,02	-0,73	-0,88	-0,78	-0,88

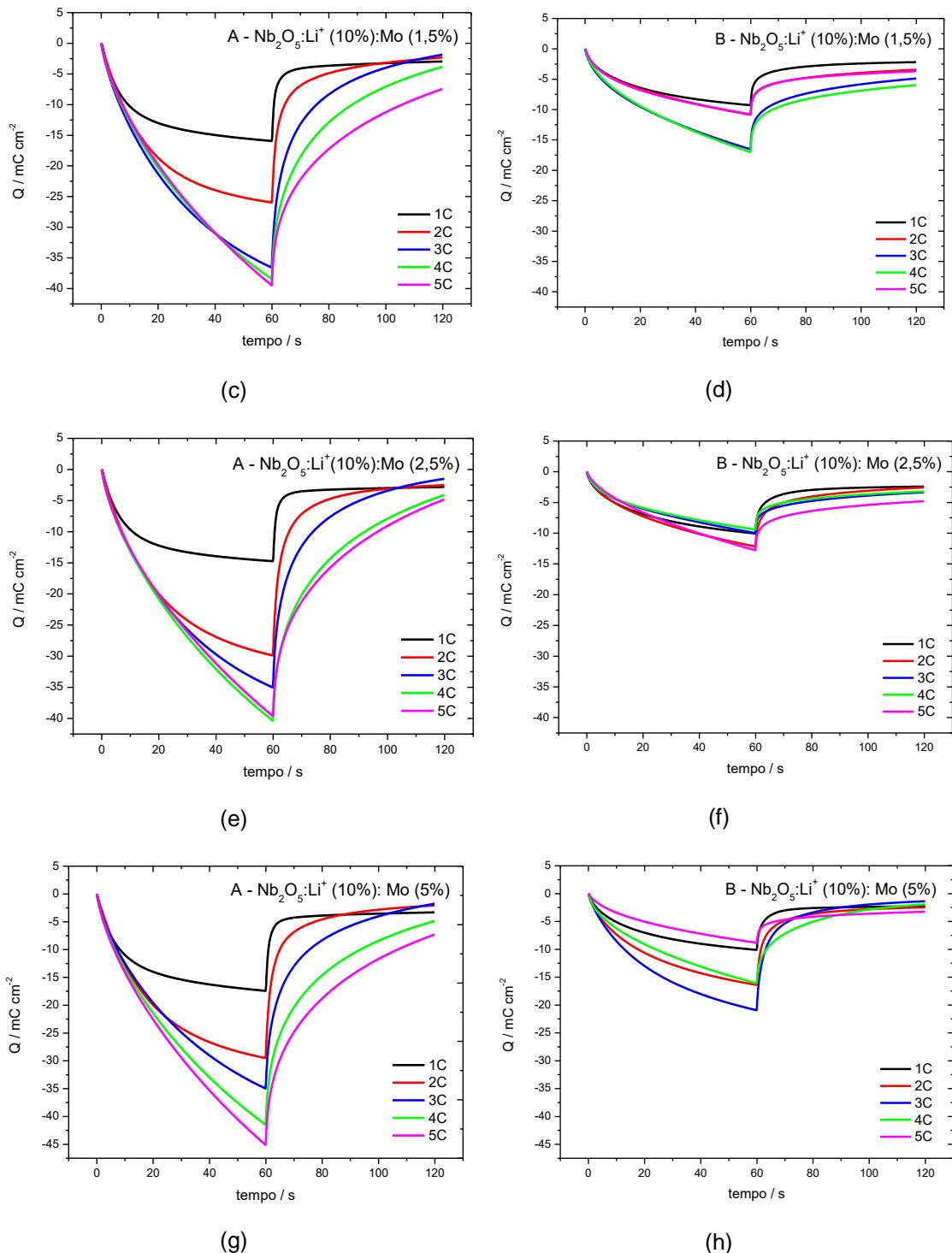
O tratamento térmico a 450 °C leva à inserção e extração de íons em potenciais mais anódicos, em torno de -0,74 e -0,71 V, respectivamente. Por

outro lado, filmes tratados a 560 °C apresentam inserção e extração em potenciais mais catódicos, em torno de -0,98 e -0,84V. A dopagem com molibdênio não contribuiu para diminuição da janela de potencial dos processos de inserção e extração, em poucos casos a adição do Mo levou a potenciais mais próximos de zero. No entanto, levou a variações dos potenciais e segundo Yao D. et al., o deslocamento no pico anódico pode estar relacionado a variação do *band gap*. (YAO, D. D., et al., 2014)

5.1.2.2. Cronocoulometria

Os resultados obtidos na voltametria cíclica têm suporte nas medidas de cronocoulometria. As Figs. 16 a-l apresentam as curvas de cronocoulometria dos filmes de óxido de nióbio dopados com lítio e molibdênio para os dois tratamentos térmicos, com potenciais de -1,8 e +1,8 V e tempo de polarização de 60 segundos.





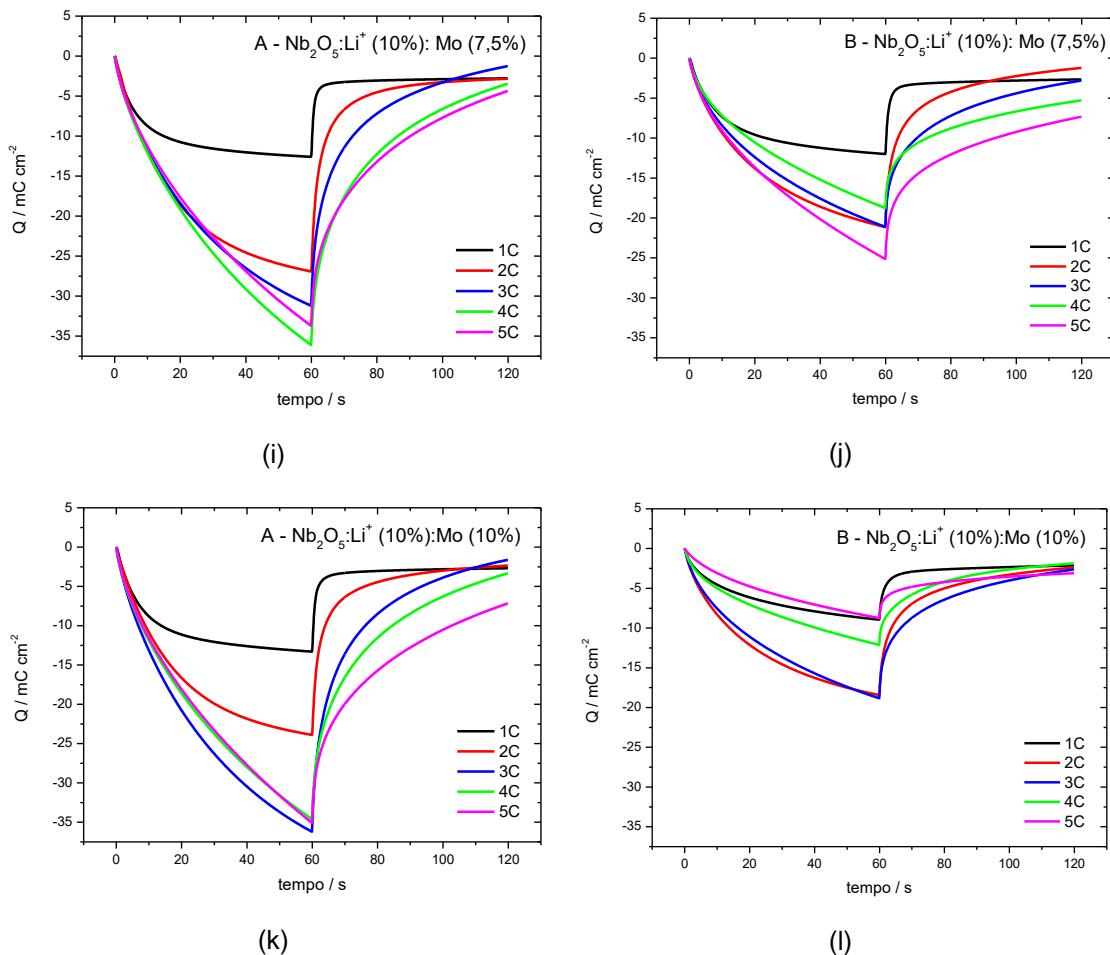


Figura 16: Cronocoulometria dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ dos grupos A e B

Com aplicação do potencial catódico, -1,8 V, durante 60 segundos ocorre a inserção de cargas, com a aplicação do potencial anódico, +1,8 V, se dá a extração das cargas, processo que ocorre em menor tempo em comparação a coloração, em todos os casos. Ainda, as figuras acima mostram que não ocorre extração total das cargas inseridas ao final de 60 segundos. Quanto aos diferentes tratamentos térmicos observa-se que os filmes tratados a 450°C apresentam maiores densidades de carga.

A Tabela 2 exibe os valores de carga catódica e anódica dos grupos A e B. Na literatura, a maioria dos resultados referem-se ao tratamento térmico de 560 °C e comparando-os com os valores da Tabela 2, em alguns estes são inferiores (MELO, AVELLANEDA *et al* 2002), semelhantes (MAČEK, M.; OREL, B., 1998; SCHMITT, M., et al., 1998) ou superiores. (BUENO, P. R., *et al.*, 2001; MUJAWAR, S. H. *et al.*, 2006; MUJAWAR, S. H. *et al.*, 2007)

Tabela 2: Valores de carga catódica e anódica dos filmes de Nb₂O₅: Li⁺ e Nb₂O₅: Li⁺: Mo dos grupos A e B

Cronocoulometria												
Grupo A: Nb ₂ O ₅ :Li ⁺ :Mo												
Camadas	0%		1,50%		2,50%		5%		7,50%		10%	
	Qc	Qa										
1	14,34	11,87	15,93	12,97	14,74	11,93	17,42	14,11	12,57	9,81	13,3	10,61
2	26,47	22,88	25,96	23,63	29,88	27,36	29,5	27,43	26,91	24,07	23,89	21,54
3	35,9	34,27	36,58	34,71	35,02	33,51	34,97	33,21	31,19	29,93	36,21	34,58
4	40,31	36,49	38,43	34,58	40,36	36,24	41,49	36,62	36,1	32,64	34,59	31,25
5	39,28	31,44	39,49	32,03	39,64	34,82	45,11	37,8	33,7	29,33	35,07	27,89
Grupo B: Nb ₂ O ₅ :Li ⁺ :Mo												
Camadas	0%		1,50%		2,50%		5%		7,50%		10%	
	Qc	Qa										
1	13,19	10,12	9,27	7,08	10,04	7,64	10,1	7,84	12	9,35	8,95	6,82
2	20,94	19,21	10,86	7,42	12,16	9,6	16,39	10,64	21,14	19,92	18,43	16,05
3	24,91	22,68	16,54	11,65	9,97	6,63	20,94	19,57	21,11	18,31	18,84	16,21
4	26,31	19,8	17	11,03	9,42	6,21	16,1	14,18	18,76	13,48	12,12	10,24
5	24,79	17,65	10,76	7,06	12,77	7,98	8,54	3,26	25,13	17,8	8,74	5,64

As curvas de cronocoulometria anteriores são referentes aos números de camadas de 1 a 5. Nas Figs. 17 a e 17 b é possível observar que com o aumento do número de camadas, em geral, há aumento na carga inserida. Devido a maior espessura pode existir um maior número de sítios ativos. (SCHMITT, M.; AEGERTER, M. A., 1999) Em 41,7 % dos casos (Grupos A e B) o filme de 4 camadas exibe a maior densidade de carga inserida, seguido dos filmes de 5 (33,3 %) e 3 camadas (25 %). No grupo A os resultados são semelhantes quanto às diversas dopagens de molibdênio, ao contrário do grupo B, no qual o melhor desempenho é apresentado pelo grupo não dopado com Mo, seguido pela dopagem de 7,5 %, assim como na voltametria cíclica.

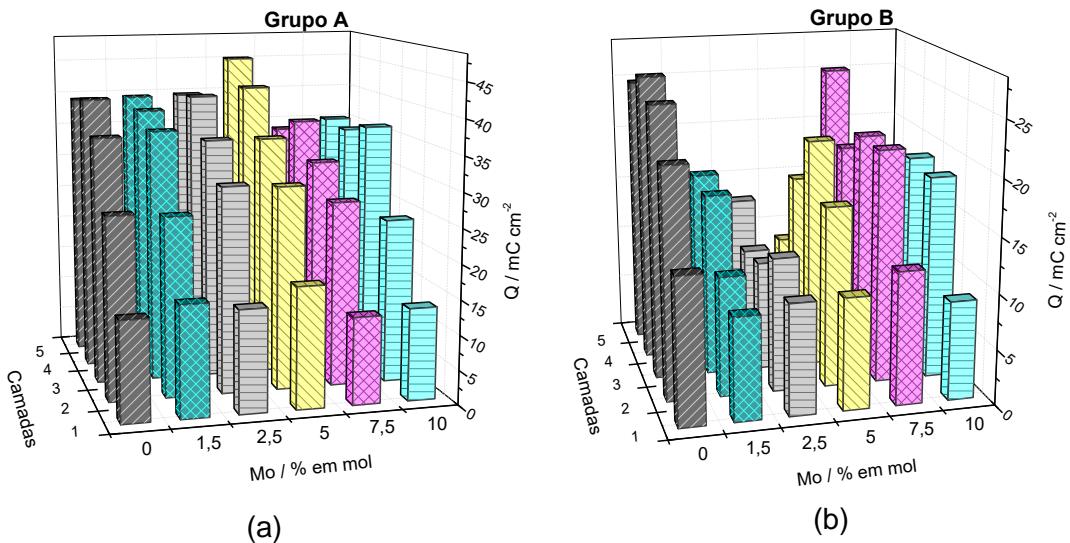


Figura 17: Carga catódica em função do número de camadas e diferentes dopagens de Mo dos filmes de Nb₂O₅: Li+ e Nb₂O₅: Li+: Mo dos grupos A e B

A reversibilidade dos filmes, $Q_{\text{anódica}}/Q_{\text{catódica}}$, é apresentada nas Figs. 18 a e 18 b. As amostras mais reversíveis são as de 3 camadas para o grupo A. Entretanto, no grupo B, em geral o filme de 2 camadas exibe maior reversibilidade. No caso das dopagens para o grupo A não houve diferenças relevantes, quanto ao grupo B as dopagens de 5,0 e 7,5 % Mo em mol levaram as maiores reversibilidades.

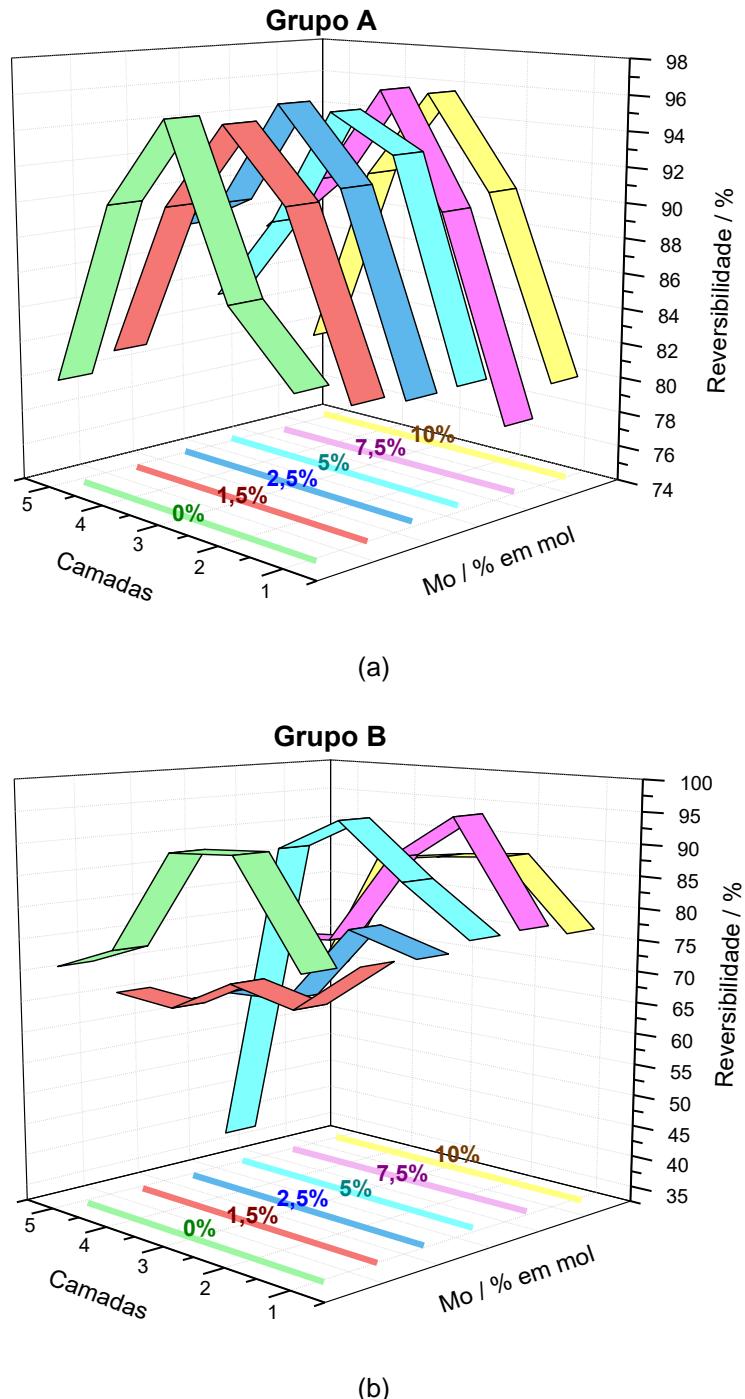
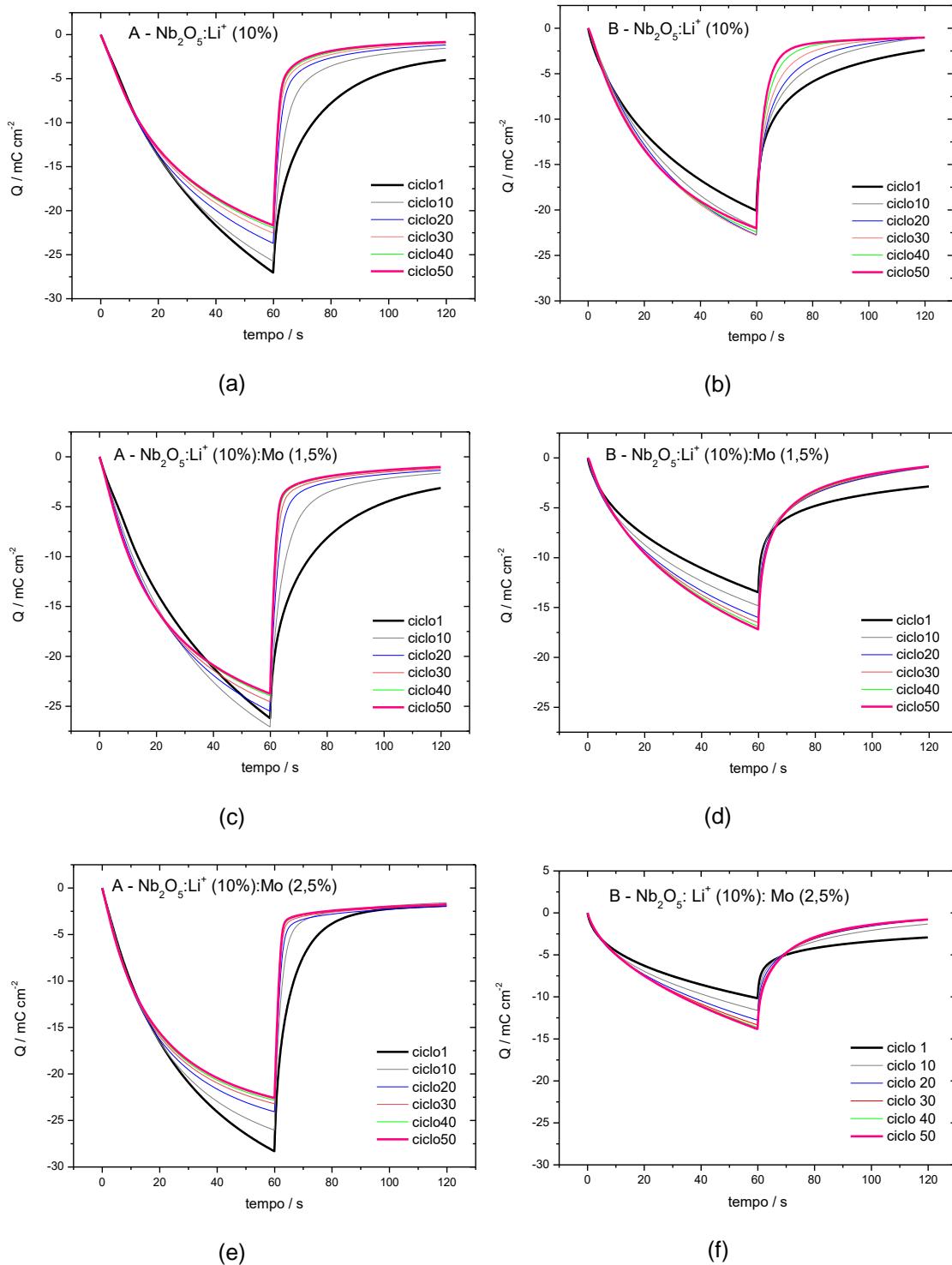


Figura 18: Reversibilidade dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ dos grupos A e B

5.1.2.3. Cronocoulometria de 50 ciclos

Foram realizadas medidas de cronocoulometria de 50 ciclos (Figs. 19 a-l) dos filmes de 3 camadas dos grupos A e B, com intuito de analisar o desempenho dos filmes em relação a dopagem de molibdênio.



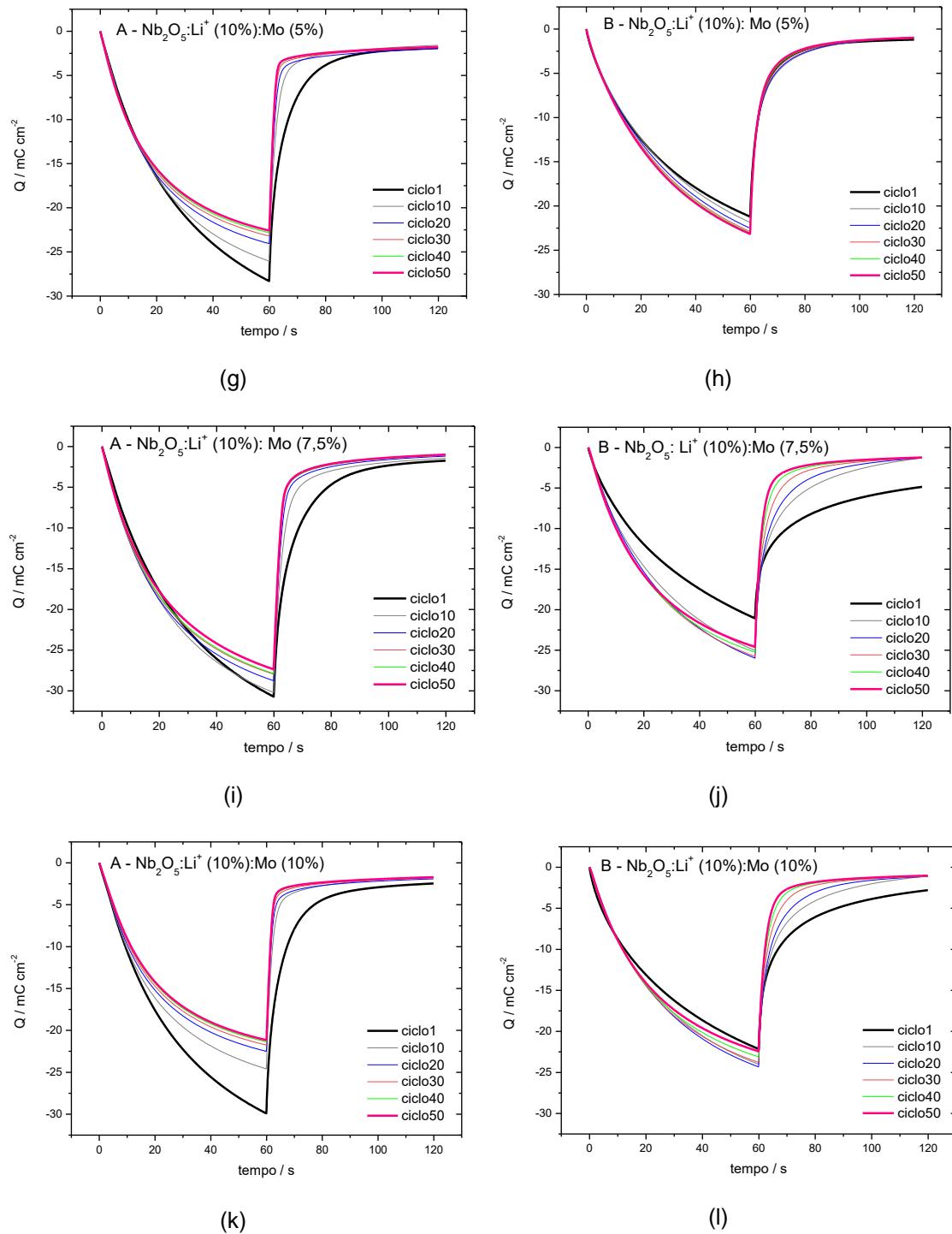
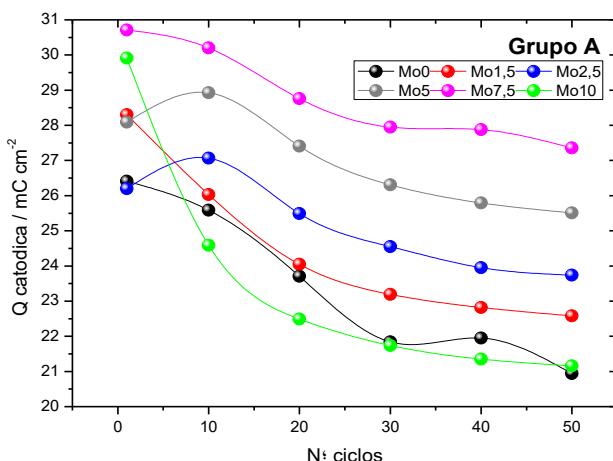


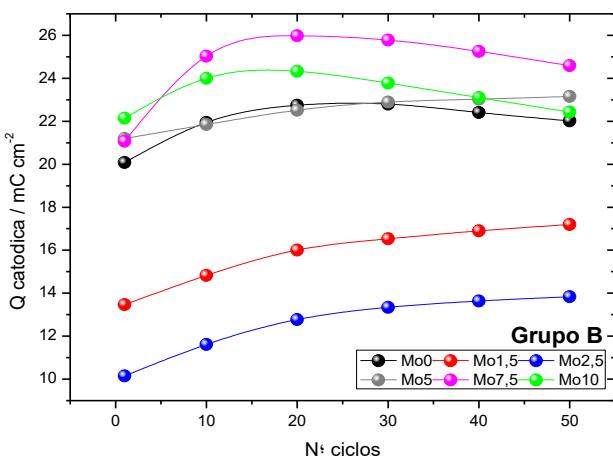
Figura 19: Cronocoulometria de 50 ciclos dos filmes de Nb_2O_5 : Li^+ e Nb_2O_5 : Li^+ : Mo dos grupos A e B

A partir dos gráficos se percebe que os filmes tratados a 450 °C inserem maior densidade de carga. No entanto, ao longo dos ciclos, estes diminuem a carga catódica, diferentemente daqueles tratados a 560 °C. Para todos os filmes o tempo de descoloração diminui a cada ciclo, sendo mais evidente no grupo B.

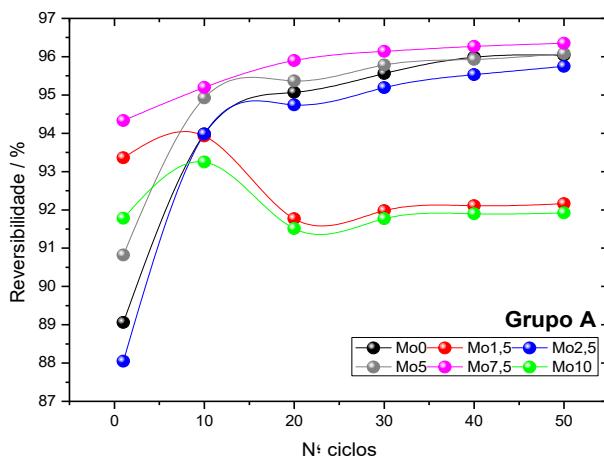
O comportamento dos filmes ao longo dos ciclos com base na carga catódica (Figs. 20 a e 20 b) e na reversibilidade (Figs 20 c e 20 d) para cada dopagem de molibdênio mostra que tanto para o grupo A quanto para o grupo B, 7,5% Mo em mol apresenta os maiores valores de carga catódica. No entanto, para todos, exceto 1,5; 2,5 e 5 % Mo do grupo B, há diminuição da carga catódica após determinado número de ciclos. Quanto a reversibilidade no grupo A, 7,5 % é o filme mais reversível e esta aumenta a cada ciclo, assim como para as dopagens de 0; 2,5 e 5 %. Já no grupo B há aumento da reversibilidade apenas até o ciclo 20, depois seguindo com certa linearidade, sendo a dopagem de 5 % a mais reversível.



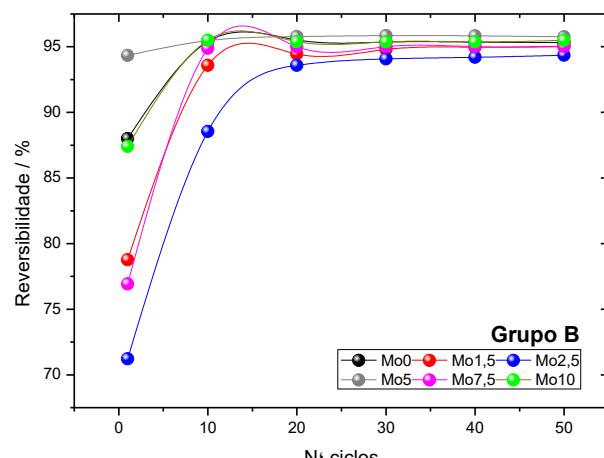
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 20: Carga catódica e reversibilidade dos filmes de Nb₂O₅: Li⁺ e Nb₂O₅: Li⁺: Mo ao longo dos 50 ciclos

5.2. Grupo A, Nb₂O₅: Li⁺ (10%) e Nb₂O₅: Li⁺ (10%): Mo (7,5%) e Grupo B, Nb₂O₅: Li⁺ (10%) e Nb₂O₅: Li⁺ (10%): Mo (7,5%)

5.2.1. Propriedades morfológicas

5.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

As Figs. a baixo apresentam a estrutura morfológica dos filmes de Nb₂O₅: Li⁺ (10%) e Nb₂O₅: Li⁺ (10%): Mo (7,5%) com 3 camadas depositadas sobre ITO e tratados a 450 e 560 °C por 10 minutos.

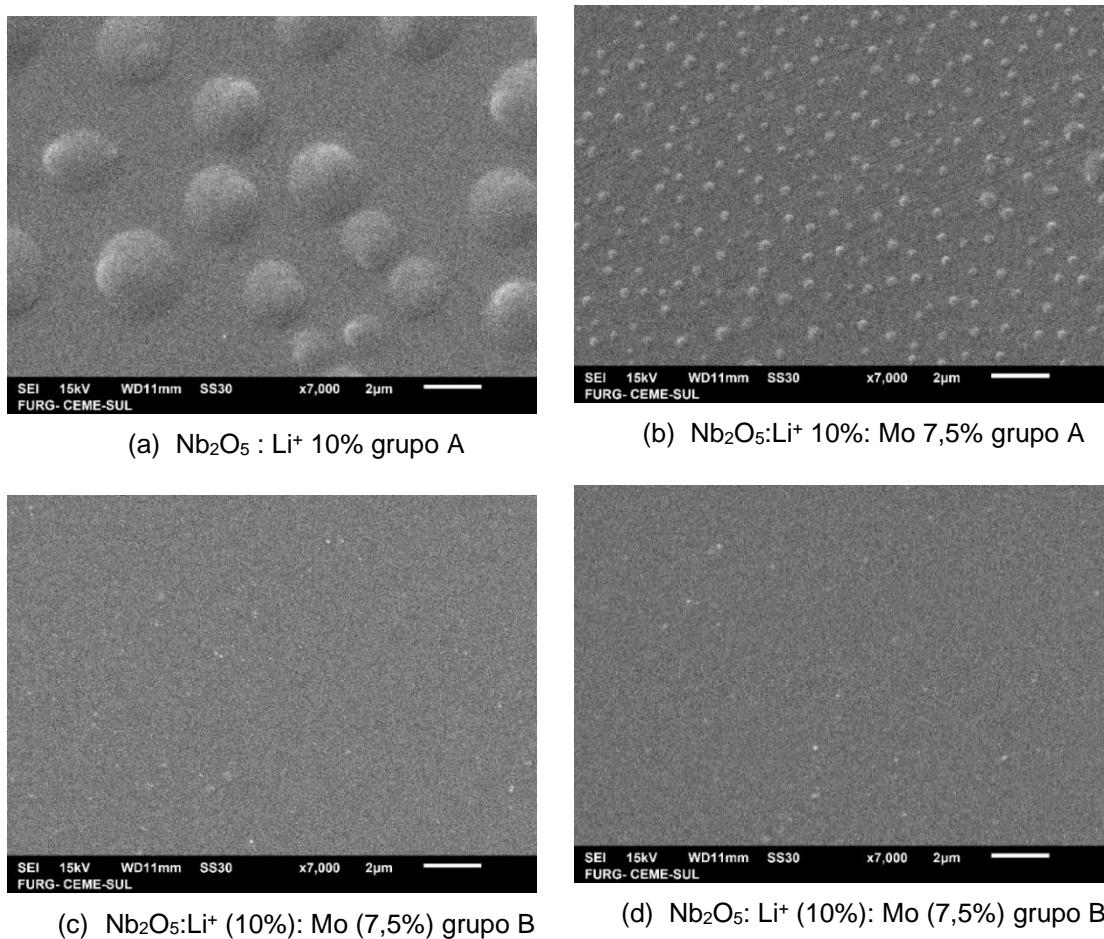


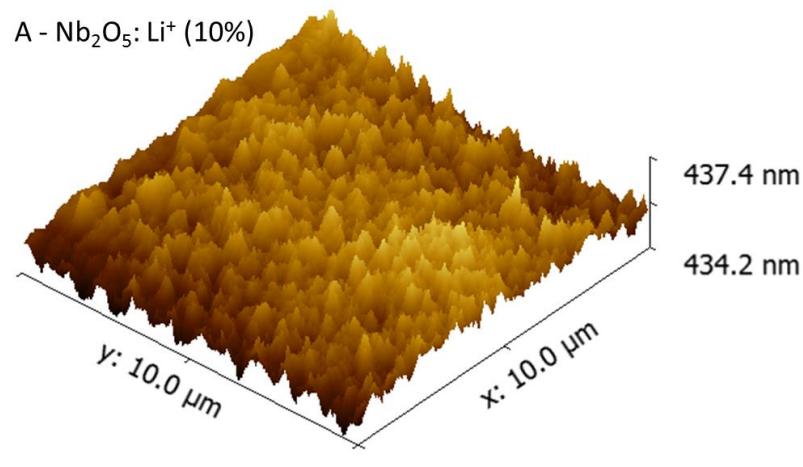
Figura 21: MEV dos filmes com 0 e 7,5% de molibdênio dos grupos A e B

As regiões das imagens c e d (Fig. 21) apresentam-se bem uniformes sem rachaduras, indicando que os parâmetros utilizados, tanto para deposição quanto para tratamento térmico levaram a produção de filmes homogêneos. Entretanto, as Figs. 21 a e 21 b apresentam bolhas que podem ser relacionadas a temperatura mais baixa, pois as condições de deposição foram as mesmas. Com respeito a dopagem, a quantidade de molibdênio adicionada não levou a grandes alterações na morfologia dos filmes, mas comparando-se as figuras a e b as bolhas são menores nos filmes dopados com molibdênio.

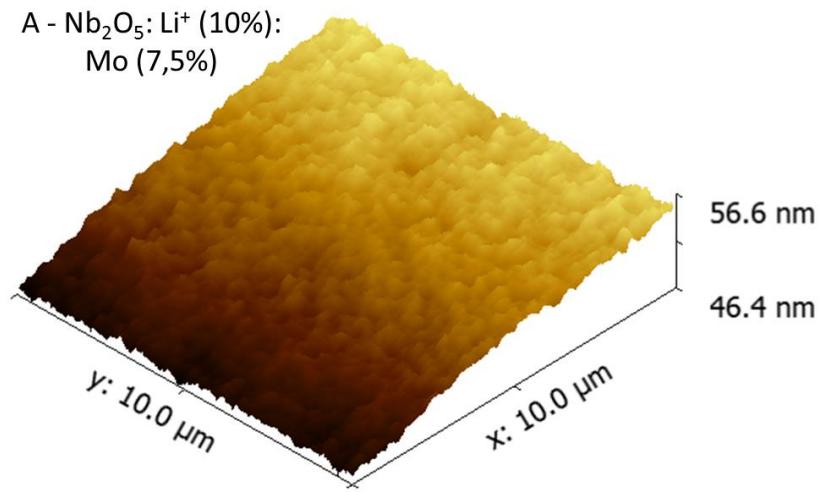
Dessa maneira, estes resultados concordam com estudos anteriores realizados com filmes de Nb_2O_5 de 3 camadas obtidos pelo método sol-gel, sonoquímico e tratamento térmico a 560 °C. (PAWLICKA, A., et al., 1995; PAWLICKA, A., et al., 1997; SCHMITT, M.; AEGERTER, M. A., 2001)

5.2.1.2. Microscopia de força atômica

É possível observar nas Figs. 22 a-d homogeneidade da superfície e a diferença na cristalinidade das amostras.



(a)



(b)

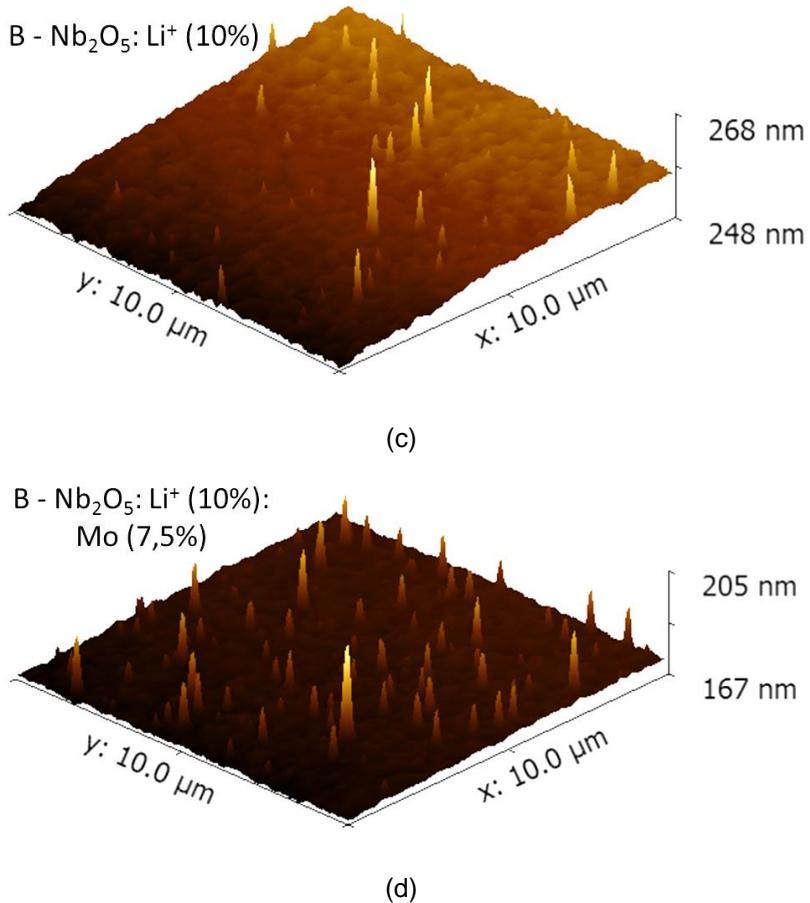


Figura 22: AFM dos filmes dopado com 0 e 7,5% de Mo dos grupos A e B

A rugosidade dos filmes é apresentada na Tabela 3. Com base nestes valores percebe-se que a rugosidade é baixa quando comparada a Nb_2O_5 depositado por RF *magnetron sputtering*, em média 2,17 nm. (COŞKUN, Ö.; DEMIRELA, S., 2013) Ainda, para ambos tratamentos térmicos, os filmes dopados com 7,5 % em mol de molibdênio são mais rugosos. Os filmes tratados com maior temperatura são mais rugosos que aqueles tratados a 450 °C.

Tabela 3: Rugosidade dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5: \text{Li}^+(10\%)$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5: \text{Li}^+(10\%): \text{Mo} (7,5\%)$ dos grupos A e B

Tratamento Térmico	Filme	Rugosidade (nm)
450 °C	$\text{Nb}_2\text{O}_5: \text{Li}^+(10\%)$	0,29
10 minutos	$\text{Nb}_2\text{O}_5: \text{Li}^+(10\%): \text{Mo} (7,5\%)$	0,34
560 °C	$\text{Nb}_2\text{O}_5: \text{Li}^+(10\%)$	0,49
10 minutos	$\text{Nb}_2\text{O}_5: \text{Li}^+(10\%): \text{Mo} (7,5\%)$	1,15

5.2.2. Propriedades Eletroquímicas

5.2.2.1. Voltametria cíclica de 200 ciclos

A estabilidade dos filmes de 3 camadas dopados (7,5%) e não dopados com molibdênio foi testada através de voltametria cíclica de 200 ciclos (Figs. 23 a-d). Observa-se que os filmes tratados a 450 °C apresentam maiores valores de carga catódica e anódica, bem como a diferença no formato do pico anódico.

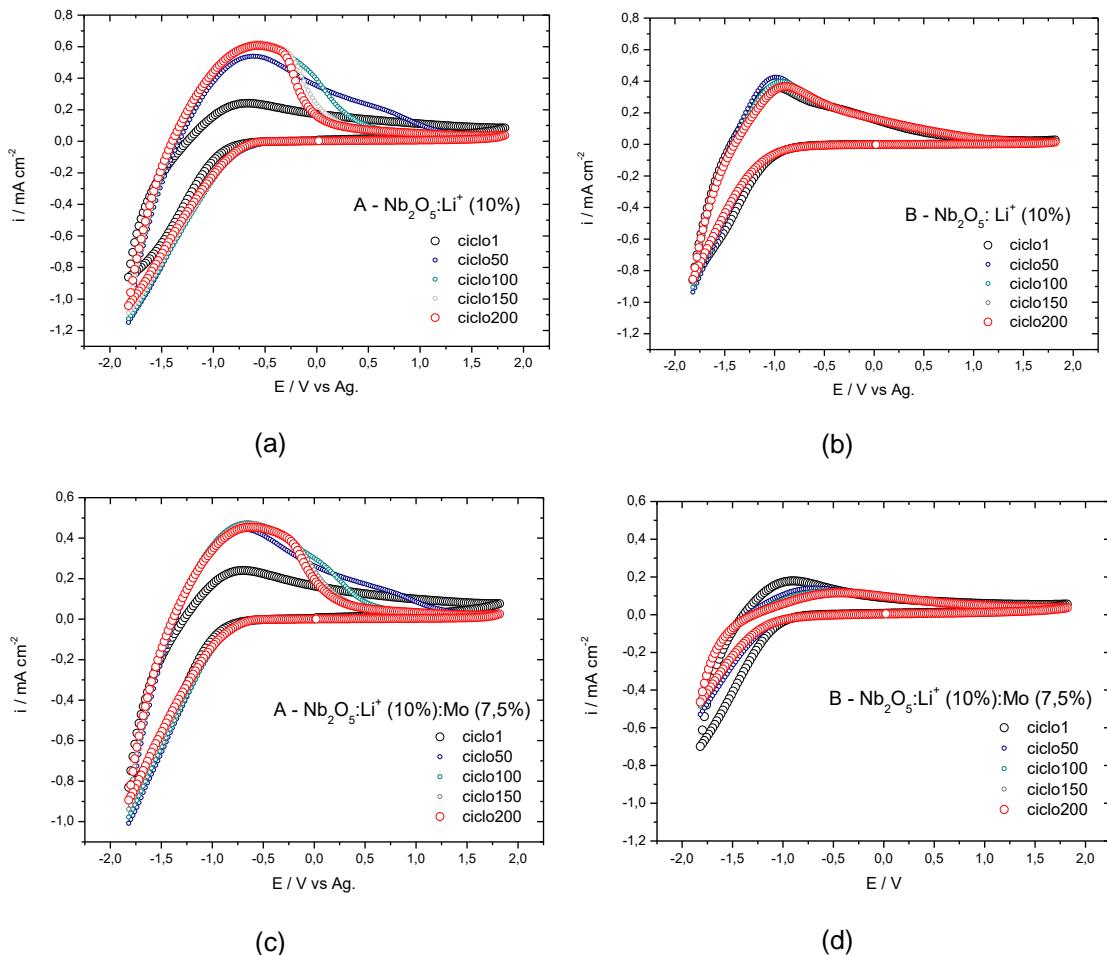
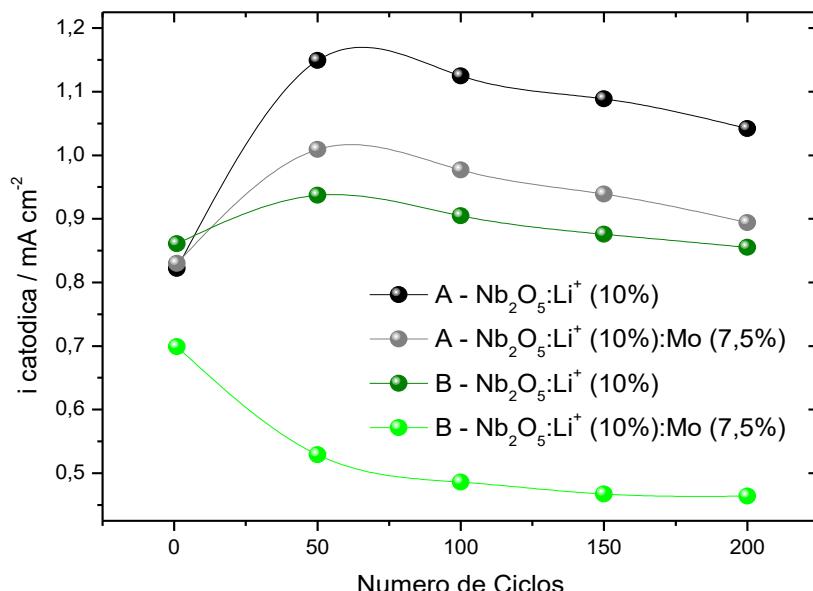


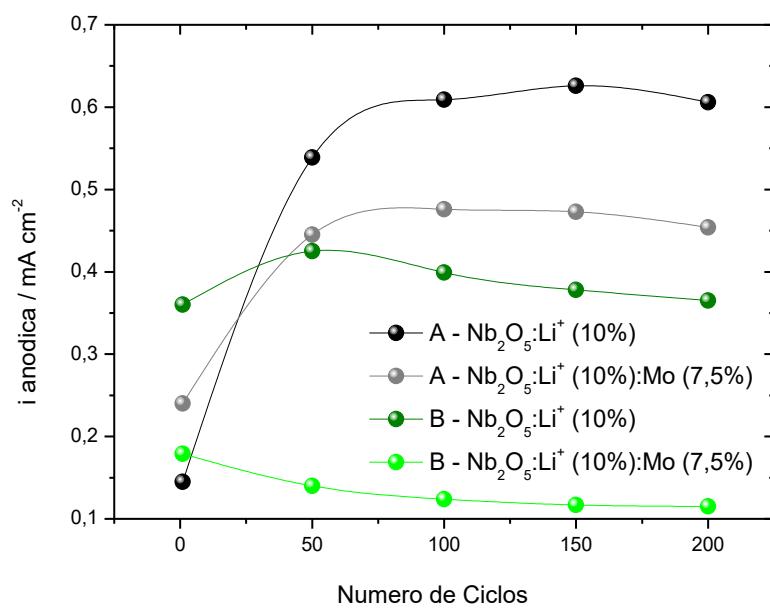
Figura 23: Voltametria cíclica de 200 dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ (10%) e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ (10%):Mo (7,5%) dos grupo A e B

Nas figuras abaixo é possível analisar o comportamento das amostras ao longo dos ciclos. Com relação as correntes catódica e anódica, houve diminuição após 50 ciclos, sendo que, para os filmes cristalinos dopados com molibdênio,

os valores são mais lineares. Para ambos tratamentos térmicos a dopagem com molibdênio levou a valores inferiores.



(a)



(b)

Figura 24: Corrente catódica e anódica dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ (7,5 %) dos grupos A e B

Quanto aos potenciais de inserção, em $\sim i = -0,05 \text{ mA cm}^{-2}$, e do pico anódico (Fig. 25 a e 25 b), percebe-se que o grupo tratado a 450 °C e não dopado

com molibdênio apresentou os potenciais de inserção menos catódicos e a partir do ciclo 100 os valores foram mais estáveis. Já para os potenciais de extração dos íons ($E_{\text{pico anódico}}$), o melhor desempenho foi do filme cristalino dopado com molibdênio, e ao longo dos ciclos o valor foi se aproximando de zero.

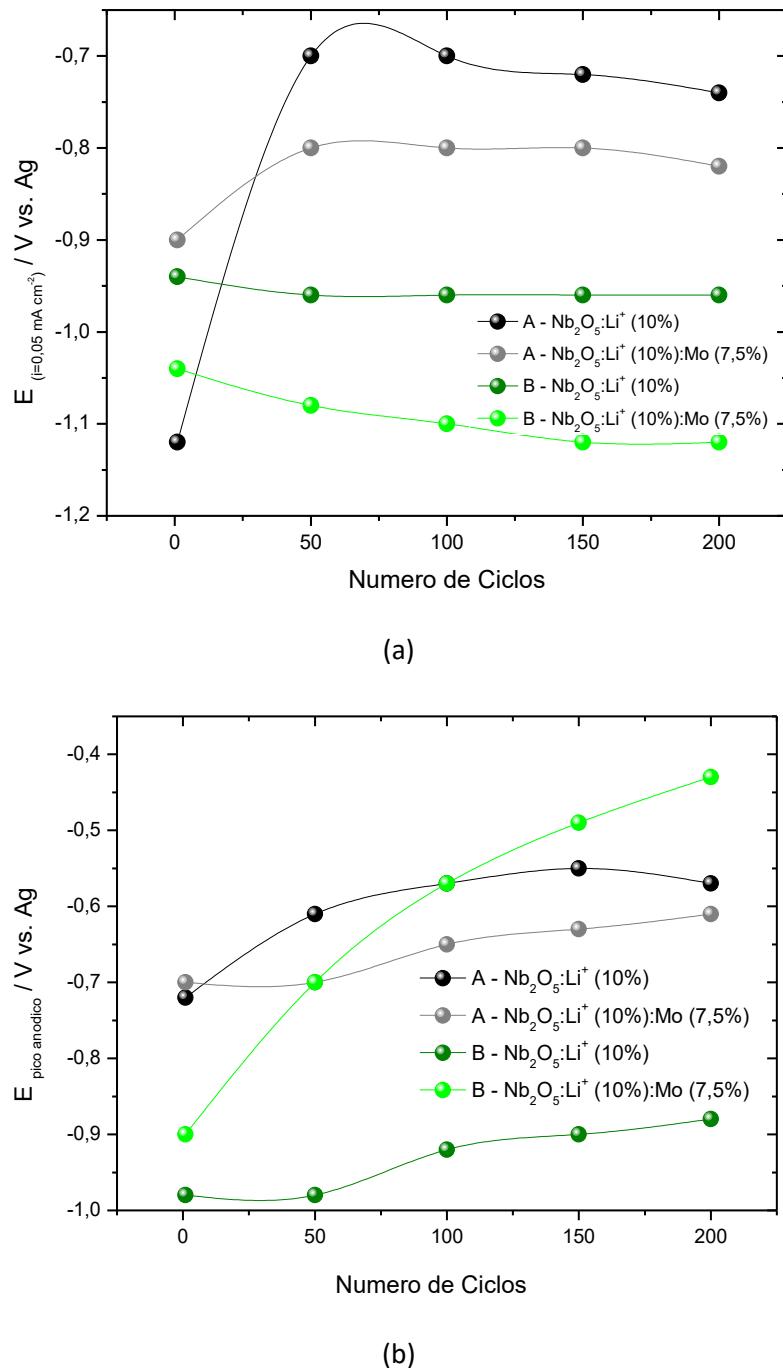


Figura 25: Potencias de $E(i=0,05 \text{ mA/cm}^2)$ e $E_{\text{pico anódico}}$ ao longo de 200 ciclos

5.2.2.2. Cronocoulometria de 200 ciclos

A densidade de carga inserida e extraída foi estudada através das medidas de cronocoulometria de 200 ciclos (Figuras 26 a - d). O tratamento térmico mais baixo levou a densidades de carga mais altas. No entanto, ao longo dos ciclos ocorreu diminuição nos valores, assim como para o grupo B.

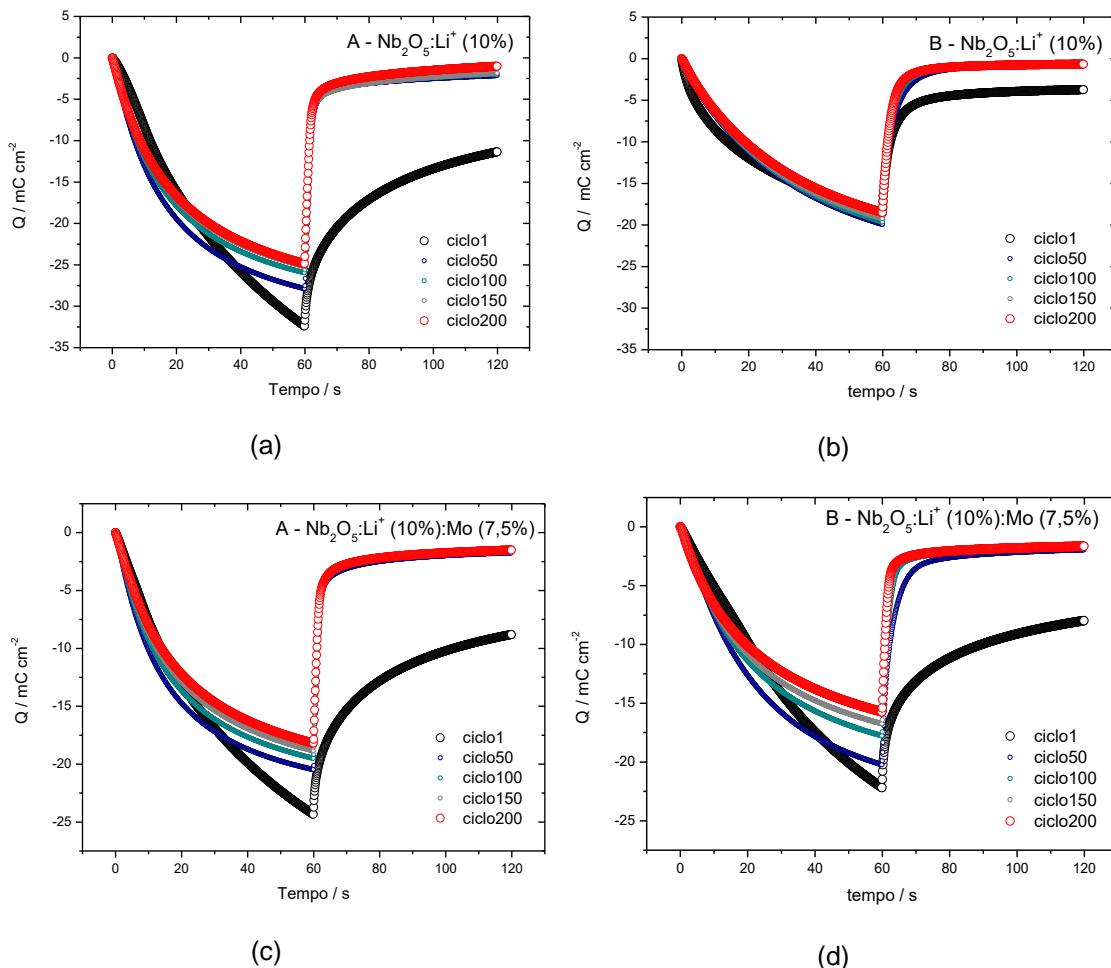


Figura 26: Cronocoulometria de 200 ciclos dos filmes $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ (7,5%) dos grupos A e B

Conforme a Fig. 27 observa-se que os maiores valores de carga catódica foram apresentados pelo filme não dopado com molibdênio do grupo A. Entretanto, a diminuição de carga ao longo dos ciclos foi bastante pronunciada para este, diferentemente do filme de mesma composição do grupo B que até o ciclo 50 exibiu aumento de carga e posterior diminuição variando pouco em

relação as outras amostras, sendo assim a mais estável. Quanto a dopagem com molibdênio, para ambos grupos houve diminuição nos resultados sendo maior para o tratamento térmico de 560 °C.

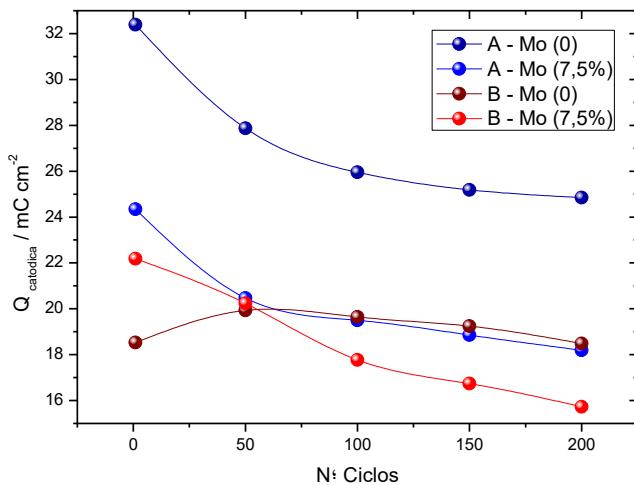


Figura 27: Carga catódica dos filmes dopados com 0 e 7,5% dos grupos A e B

O filme de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ (10%) do grupo B apresentou a reversibilidade (Fig. 28) mais alta, apesar da diminuição entre os ciclos 50 e 100, seguida por linearidade até o último ciclo. Os outros filmes apresentaram valores bastante semelhantes, sendo que os dopados com molibdênio apresentaram as menores reversibilidades, grupo A seguido pelo grupo B. Ainda, vale ressaltar que o filme tratado a 450°C a partir do ciclo 150 apresentou aumento na reversibilidade.

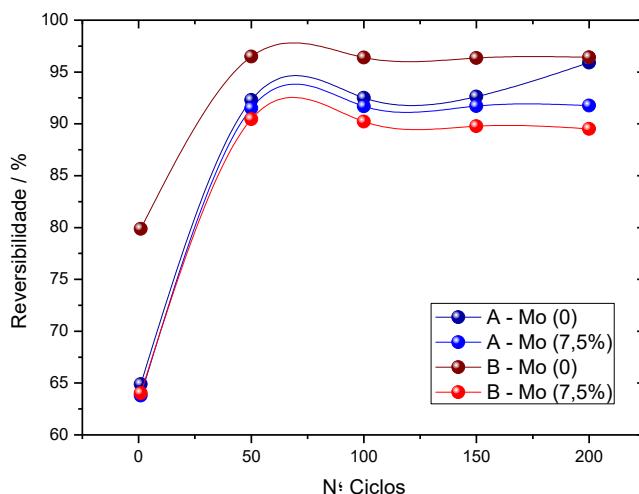


Figura 28: Reversibilidade dos filmes dopados com 0 e 7,5% dos grupos A e B

5.2.3. Propriedades ótico-eletroquímicas

A Fig. 29 exibe os espectros obtidos *in situ* para a transmissão ótica na região do ultravioleta ao visível. Os valores de transmitância nos estados colorido e descolorido, bem como as variações de transmitância para comprimento de onda de 550 nm são apresentados na Tabela 4.

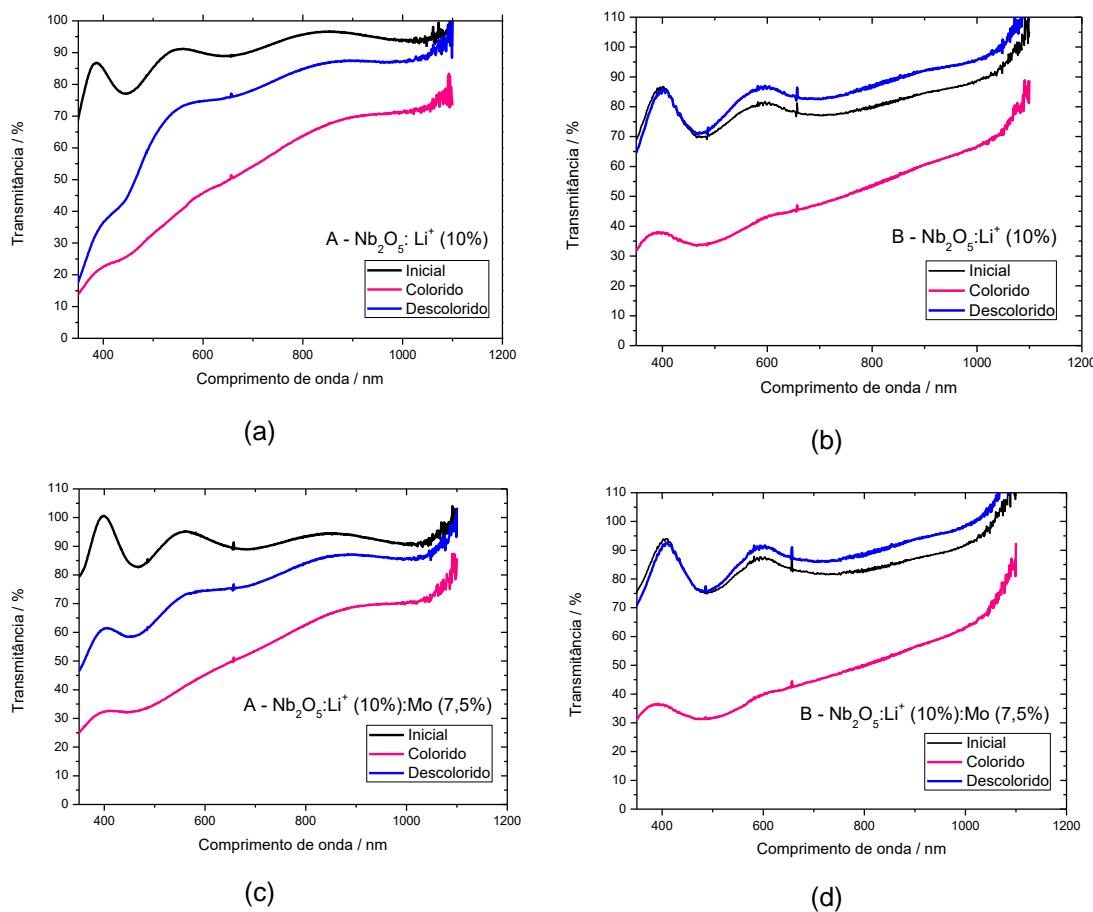


Figura 29: Transmitância dos filmes dopados com 0 e 7,5% de Mo dos grupos A e B

Tabela 4: Valores de transmitância

λ	Estado	$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ 10%		$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ 10%: Mo 7,5%	
		A	B	A	B
550	inicial	91,0	78,2	94,8	82,0
	colorido	39,6	40,1	40,1	34,9
	descolorido	72,3	82,7	69,1	84,7
	variação	32,7	42,6	29,0	49,8

Observa-se que os filmes dopados com molibdênio apresentaram as menores transmitâncias no estado colorido e são os mais transparentes antes do processo de coloração, valores inferiores em comparação aos de (MELO, L., et al., 2002), mas superiores em relação à filmes de MoO₃ (MAHAJAN, S. S., et al., 2008) e filmes de Nb₂O₅: MoO₃, ambos preparados por técnicas diferentes. Quanto ao tratamento térmico, se percebe que os filmes tratados a temperaturas mais altas apresentam melhor desempenho, sendo a amostra ótima cristalina dopada com molibdênio. Provavelmente, este resultado está relacionado com a cristalinidade dos filmes e a variação do *band gap*. (YAO, D. D., et al., 2014)

Dessa maneira, os filmes foram testados frente 10 ciclos subsequentes de coloração e descoloração, a melhor performance observada foi para os filmes tratados a 560 °C sendo superior aquele dopado com molibdênio. No entanto, para os filmes tratados a temperatura mais baixa a dopagem com molibdênio levou a uma melhora significativa no comportamento da amostra.

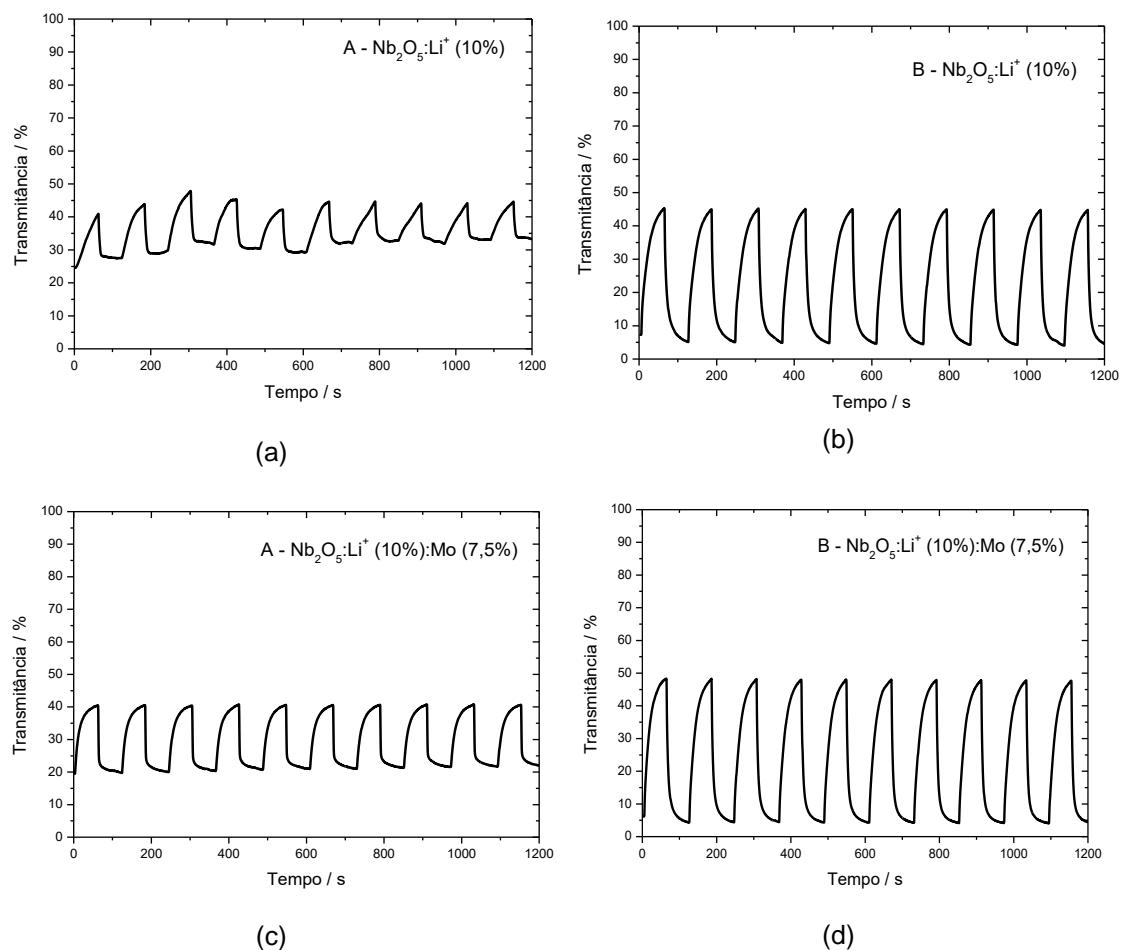


Figura 30: Transmitância de 10 ciclos dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}^+:\text{Mo}$ (7,5%) dos grupos A e B

6. CONCLUSÃO

O processo sol-gel utilizado para obtenção dos filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Li}^+$ (10 %) : Mo (0; 1,5; 2,5; 5; 7,5 e 0 %) mostrou-se eficaz levando a resultados satisfatórios com relação as propriedades eletroquímicas e eletrocrônicas das amostras. Ainda, o método sonoquímico permitiu a produção de sóis estáveis e homogêneos.

As análises de difração de raios X dos xerogéis tratados a 560 °C mostraram a estrutura cristalina correspondente à fase TT, no entanto não foi possível identificar a espécie dopante, mas há diferença nas intensidades dos picos para as diversas dopagens. As imagens de MEV apresentaram boa homogeneidade para os filmes cristalinos e uma superfície texturizada para os filmes amorfos e ambos sem rachaduras.

Os diferentes tratamentos térmicos resultaram em distintos desempenhos eletrocrônicos e superfícies, sendo os filmes tratados à 450 °C amorfos e com valores de correntes e densidades de carga superiores em comparação aqueles tratados à 560 °C, identificados como cristalinos e mais resistentes a ciclagem.

A dopagem com molibdênio influenciou no desempenho eletroquímico dos filmes. Na voltametria cíclica houve a variação dos potencias de inserção e extração dos íons, o que provavelmente esteja relacionado com a variação do *band gap*. No entanto, a dopagem não levou a densidades de carga catódica superiores mas, tornou os filmes do grupo B mais estáveis sob ciclagem. Ainda, o molibdênio aumentou a variação de transmitância entre os estados descolorido e colorido, bem como elevou a estabilidade dos filmes ao longo dos processos de coloração e descoloração.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: a promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar energy materials and solar cells*, v. 68, p. 401-422 , 2001.
- AEGERTER, M. A.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; Atik, M. Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997.
- AEGERTER, M. A.; SCHMITT, M.; GUO, Y. Sol-gel niobium pentoxide coatings: Applications to photovoltaic energy conversion and electrochromism. *International Journal of Photoenergy*, v.4, p.1-10, 2002.
- AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocrônicas. *Química Nova*, v.21, p.365-367, 1998.
- AVELLANEDA, C. O.; CARAM, R.; SICHERI, E.; PAWLICKA, A. Electrochromic properties of sol-gel coating of Nb₂O₅ and Nb₂O₅: Li⁺. *Materials*, 2002.
- AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. Two methods of obtaining sol-gel Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. *Journal of materials science*. 1998.
- AVELLANEDA, C. O.; VIEIRA, D. F.; AL-KAHLOUT, A.; LEITE, E. R. Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅: Mo thin film and gelatin-based electrolyte. *Electrochimica*2007.
- AVENDANO, E.; BERGGREN, L.; NIKLASSON, G. A.; GRANQVIST, C. G. Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films. *Thin Solid Films*, v. 496, p.30-36, 2006.
- BEN. Balanço Energético Nacional, 2015. Disponível em: <ben.epe.gov.br>. Acesso em: 24 Agosto 2015.
- BRINKER, C. J.; SMITH, D. M.; DESHPANDE, R.; DAVIS, P. M. Sol-gel processing of controlled pore oxides. *Catalysis today*, v.14, p. 155-163, 1992.
- BUENO, P. R.; AVELLANEDA, C. O.; FARIA, R. C.; BULHÕES, L. O. S. Electrochromic properties of undoped and lithium doped Nb₂O₅ films prepared by the sol-gel method. *Electrochimica acta*, v. 46, p. 2113-2118, 2001.
- BUENO, P. R.; FARIA, R. C.; BULHÕES, L. O. S. EQCM study during lithium insertion/deinsertion processes in Nb₂O₅ films prepared by polymeric precursor method. *Solid state ionics*, v. 176, p. 1175-1180, 2005.
- CARAM, R.; SICHERI, E.; PAWLICKA, A. Vidros eletrocrônicos: vidros que mudam de cor. **FINESTRA**, n. 35, 2003.

COŞKUN, Ö.; DEMIRELA, S. The optical and structural properties of amorphous Nb₂O₅ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, v. 277, p. 35-39, 2013.

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

DEB, S. K. Opportunities and challenges of electrochromic phenomena in transition metal oxides. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 25 p. 327-338, 1992.

DEKI, S.; A. B. BÉLÉKÉ, Y.; KOTANI; MIZUHATA M. Liquid phase deposition synthesis of hexagonal molybdenum trioxide thin films. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 2362-2367, 2009.

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

DISLICH, H. Sol-gel: science, processes and products. *Journal of non-crystalline solids*, v. 80, p. 115-121, 1986.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. *Estudos Avançados*, v. 21, p. 7-20, 2007.

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

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

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

GUAY, D.; TOURILLON, G.; LAPERRIERE, G. Influence of the electrolytic medium composition on the structural evolution of thin electrochromic molybdenum trioxide films probed by x-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, p. 7718-7724, 1992.

HEUSING, S.; SUN, D. L.; OTERO-ANAYA, J.; AEGERTER, M. A. Grey, brown and blue coloring sol-gel electrochromic devices. *Thin solid films*, v. 502, p. 240-245, 2006.

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

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

IVANOVA, T.; GESHEVA, K. A.; POPKIROV, G.; GANCHEV, M. Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO₃ and MoO₃-WO₃ films and their application in electrochromic devices. *Materials Science and Engineering B*, v. 119, p. 232-239, 2005.

LUO, H.; WEI, M.; WEI, K. Synthesis of Nb₂O₅ nanosheets and its electrochemical measurements. *Materials Chemistry and Physics*, v. 120, p. 6-9, 2010.

MAČEK, M.; OREL, B. Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. *Solar energy materials and solar cells*, v. 54, p. 121-130, 1998.

MAHAJAN, S. S.; MUJAWAR, S. H.; SHINDE, P. S. Concentration dependent structural, optical and electrochromic properties of MoO₃ thin films. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 3, p. 953-960, 2008.

MELO, L.; AVELLANEDA, C. O.; CARAM, R.; SICHERI, E.; PAWLICKA, A. Electrochromic properties of sol-gel coating of Nb₂O₅ and Nb₂O₅: Li⁺. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 374, p. 101-106, 2002.

MOHAMED, S. H.; VENKATARAJ, S. Thermal stability of amorphous molybdenum trioxide films prepared at different oxygen partial pressures by reactive DC magnetron sputtering. *Vacuum*, v. 81, p. 636-643, 2007.

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

MORITA, K.; HU, YI; MACKENZIE, J. D. The effects of ultrasonic irradiation on the preparation and properties of ormosils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.3, p.109-116, 1994.

MUJAWAR, S. H.; INAMDAR, A. I.; BETTY, C. A.; GANESAN, V. Effect of post annealing treatment on electrochromic properties of spray deposited niobium oxide thin films. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 4899-4906, 2007.

MUJAWAR, S. H.; INAMDAR, A. I.; PATIL, S. B.; PATIL, P. S. Electrochromic properties of spray-deposited niobium oxide thin films. *Solid State Ionics*, v. 52, p. 4899-4906, 2006.

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

OREL, B.; KRAŠOVEC, U. O.; MAČEK, M.; ŠVEGL, F. Comparative studies of "all sol-gel" electrochromic devices with optically passive counter-electrode films,

ormolyte Li⁺ ion-conductor and WO₃ or Nb₂O₅ electrochromic films. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 56, p. 343-373, 1999.

ÖZER, N.; BARRETO, T.; BÜYÜKLIMANLI, T.; LAMPERT, C. M. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 39, p. 367-375, 1995.

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

ÖZER, N.; LAMPERT, C. M. Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings. Solar energy materials and solar cells, v. 54, p. 147-156, 1998.

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

PAWLICKA, A.; ATIKA, M.; AEGERTER, M. A. Synthesis of Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. Journal of materials science letters, v. (1995).

PAWLICKA, A.; ATIKA, M.; AEGERTER, M. A. Synthesis of multicolor Nb₂O₅ coatings for electrochromic devices. Thin Solid Films, v. 301, p. 236-241, 1997.

PEHLIVAN, E.; TEPEHAN, F. Z.; TEPEHAN, G. G. Effect of TiO₂ mixtures on the optical, structural and electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 87, p. 317-322, 2005.

ROMERO, R.; DALCHIELE, E. A.; MARTÍN, F.; LEINEN, D. Electrochromic behaviour of Nb₂O₅ thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 93, p. 222-229, 2009.

ROMERO, R.; RAMOS-BARRADO, J. R. Nb₂O₅ thin films obtained by chemical spray pyrolysis. Surface and Interface Analysis, v.36, p. 888-891, 2004.

ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. Optimisation of the electrochromic properties of Nb₂O₅ thin films produced by sol-gel route using factorial design. Solar energy materials and solar cells, v. 71, p. 41-50, 2002.

SCHMITT, M.; AEGERTER, M. A. Properties of electrochromic devices made with Nb₂O₅ and Nb₂O₅: X (X= Li, Ti, or Mo) as coloring electrode. SPIE's ... (1999).

SCHMITT, M.; AEGERTER, M. A. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. Electrochimica acta, v. 46, p. 2105-2111, 2001.

SCHMITT, M.; HEUSING, S.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 54, p. 9-17, 1998.

- SEEBOTH, A.; SCHNEIDER, J.; PATZAK, A. Materials for intelligent sun protecting glazing. *Solar energy materials and solar cells*, v. 60, p. 263-277, 2000.
- SIVAKUMAR, R.; GOPALAKRISHNAN, R.; JAYACHANDRAN, M. Characterization on electron beam evaporated α -MoO₃ thin films by the influence of substrate temperature. *Current Applied Physics*, v. 7, p. 51–59, 2007.
- SUSLICK, K. S.; DOKTYCZ, S. J.; FLINT, E. B. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics*, v.28, p. 280-290, 1990.
- VENKATARAJ, S.; DRESE, R.; LIESCH, C. Temperature stability of sputtered niobium–oxide films. *Journal of Applied Physics*, v. 91, p. 4863-4871, 2002.
- VERMA, A.; SINGH, P. K. Sol-gel derived nanostructured niobium pentoxide thin films for electrochromic applications. *Indian Journal of Chemistry*, v. 52A, p. 593-598, 2013.
- YAO, D. D.; RANI, R. A.; O'MULLANE, A. P. Enhanced coloration efficiency for electrochromic devices based on anodized Nb₂O₅/Electrodeposited MoO₃ binary systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 10867–10873, 2014.
- YOSHIMURA, K.; MIKI, T.; IWAMA S.; TANEMURA, S. Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 281-282, p. 235-238, 1996.
- ZAYAT, M.; PARDO, R.; CASTELLÓN, E.; TORRES, L. Optical and Electro-optical Materials Prepared by the Sol-Gel Method. *Advanced Materials*, v. 23, p. 5318-5323, 2011.
- ZHANG, Y.; KUAI, S.; WANG, Z.; HU, X. Preparation and electrochromic properties of Li-doped MoO₃ films fabricated by the peroxy sol–gel process. *Applied surface science*, v. 165, p. 56-59, 2000.
- ZOPPI, R.; MORTEAN, N. Sol-gel titanium dioxide: properties and electrochromic behavior. *Química Nova*, v. 23, p. 727-732, 2000.