UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTec

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação

INFLUÊNCIA DO ZrO_2 NAS PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DO FILME DE V_2O_5

Monique da Rocha Loi

Pelotas, 2016.

Monique da Rocha Loi

INFLUÊNCIA DO ZrO_2 NAS PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DO FILME DE V_2O_5

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

Orientador: Prof. Dr. César A. O. Avellaneda

Pelotas, 2016

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César A. O. Avellaneda (Orientador), UFPel – Engenharia de Materiais
Prof. Dr. Pedro Lovato, UFPel – IFM, Física
Prof. Dr. Amanda Oliveira, UFPel – Engenharia de Materiais

Suplente:
Prof. Dr. Willian Alayo, UFPel – IFM, Física

Agradecimentos

Gostaria de agradecer meu orientador, pela confiança e oportunidade de continuar a trabalhar com ele;

Minha família, pelo incentivo e compreensão, pelas vezes que tive que me ausentar;

Meu namorado, Everton, pelo incentivo, compreensão, apoio, companheirismo incondicional tão importantes nessa caminhada;

Companheiros, companheiras e colegas de laboratório, pelas conversas entre as longas esperas entre um filme e outro.

Instituições de fomento e principalmente à CAPES, pela bolsa concedida para que fosse possível o desenvolvimento dessa pesquisa.

Resumo

LOI, Monique da Rocha. "**INFLUÊNCIA DO ZrO_2 NAS PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DO FILME DE V_2O_5".** Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

Uma das motivações que levam de encontro à importância deste trabalho, é a atual busca de alternativas para a otimização do consumo energético e obter-se, como conseqüência direta, minimização dos impactos ambientais, e indiretamente a redução de gastos. Com isso, uma das soluções que tem sido estudada largamente é o uso de filmes finos com propriedades eletrocrômicas nas chamadas janelas inteligentes. Assim, foi feita uma preparação e caracterização dos filmes finos de pentóxido de vanádio e de pentóxido de vanádio dopados com dióxido de zircônio com o objetivo de empregá-los como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos. O método utilizado para a síntese foi a rota sol-gel e para a produção dos sóis foram necessários a utilização dos seguintes precursores: isopropóxido de zircônio (IV) - $[Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$ - e o oxitriisopropóxido de vanádio (V) - $[OV(OC_3H_7)_3]$ - como solvente foi usado o isopropanol e ácido acético glacial com a função de catalisador. A deposição dos filmes finos foi executada pela técnica de *dip coating* sobre um substrato com uma camada de um condutor eletrônico (FTO). Realizou-se um estudo sistemático de antemão, para que se identifiquem as condições ótimas para a produção de filmes com melhor comportamento eletrocrômico. Após a deposição do filme, o mesmo foi deixado em ar ambiente, por alguns momentos, para realização da hidrólise. Imediatamente, foi submetido ao tratamento térmico a 350°C por 30 minutos, sob atmosfera do ar. Dentre as caracterizações, as técnicas eletroquímicas realizadas foram: voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria. Informações morfológicas e estruturais, como a cristalinidade dos filmes foram analisados por microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios-X. As propriedades ópticas foram estudadas pela técnica de espectroscopia no UV-Vis. Finalmente o comportamento deste filme foi avaliado como bom candidato para a aplicação como contra eletrodo em um dispositivo eletrocrômico.

Palavras-chave: sol-gel,eletrocromismo, filmes finos, V_2O_5:ZrO_2

Abstract

LOI, Monique da Rocha.**"INFLUENCE OF ZrO_2 IN ELECTROCHROMICS PROPERTIES OF V_2O_5 FILMS".** Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

The motivation and importance of this project is the search of alternatives in order to optimize the energetic expenses and consequently minimize the ambient impact and reduced the cost. With this, one solution that was studied is the used of thin film with electrochromic properties and their applications in smart windows. This project propose a systematic study of vanadium oxide films and vanadium oxide films doped with zirconium oxide. Then, it was done preparation and characterized electrochemically in order to be use as counter electrode in an electrochromic devices. The method used was the Sol Gel process, using isopropoxide of zirconium $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4]$ and oxytripropoxide of vanadium $V[OV(OC_3H_7)_3]$ as precursors and isopropyl alcohol as solvent and acetic acid as catalyzer. The deposition of the films were realized by dip-coating technique on substrate FTO. After the deposition the films has been submitted a heat treatment at 350°C during 30 minutes in ar atmosphere. These film been characterized by different electrochemical technique, such as cyclic voltammetry and chronoamperometry. In order to study the morphology the films Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) was realized. Also was study the structure of the film by X-ray diffraction. The optical properties of the films UV-Vis spectroscopy was done. With all characterization the V_2O_5 and V_2O_5:Zr been studied is theses film can be used as counter electrode in an electrochromic device.

Keywords: sol-gel,electrochromism, thinfilms, V_2O_5:ZrO_2.

Lista de Figuras

Figura 1: Organização estrutural e funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico **18**

Figura 2: Representação esquemática do processo de deposição pela técnica de *dip coating* **27**

Figura 3: Esquema de preparação dos sóis de V_2O_5:ZrO_2..... **30**

Figura 4: Representação da preparação dos filmes finos de V_2O_5 pela técnica *dip coating* **31**

Figura 5: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 2,5 mol% com a) uma, b) duas e c) três camadas em função da velocidade de deposição **38**

Figura 6: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 5 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas e m função da velocidade de deposição**. 39**

Figura 7: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 7,5 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas e m função da velocidade de deposição**. 40**

Figura 8: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 10 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas em função da velocidade de deposição**.. 42**

Figura 9: Curvas de cronoamperometria referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 2,5 e 5 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas em função da velocidade de deposição **44**

Figura 10: Curvas de cronoamperometria referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 7,5 e 10 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas em função da velocidade de deposição **46**

Figura 11: Gráficos de barras comparativo de carga inserida e extraída em função da velocidade de *dip coating* (10, 15 e 20 $cm.min^{-1}$) e porcentagem de dopagem (0%; 2,5%; 5%; 7,5% e 10%) para a) uma, b) duas e c) três camadas depositadas **50**

Figura 12: Curvas de cronocoulometria carga inserida e extraída em função da velocidade de *dip coating* (10, 15 e 20 $cm.min^{-1}$) e porcentagem de dopagem (2,5% e 5% de Zr) para a) uma, b) duas e c) três camadas depositadas **51**

Figura 13: Gráficos de barras comparativo dos melhores resultados de carga inserida e extraída em função do n° de camadas depositadas..... **53**

Figura 14: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 e V_2O_5 : ZrO_2 5 mol% com 3 camadas depositadas com velocidade de 15cm.min^{-1}, a) no ciclo 1 e ciclo 140 e b) no ciclo 1 e ciclo 150. ..... **54**

Figura 15: Voltamogramas referentes as amostras de a) V_2O_5 e b) V_2O_5: ZrO_2 5 mol% em função da velocidade de varredura..... **56**

Figura 16: Picos de densidade de corrente anódica/catódica referentes as amostras de a) V_2O_5 e b) V_2O_5: ZrO_2 5 mol% em função da raiz quadrática das velocidades de varredura..... **59**

Figura 17: Difratogramas referentes a amostra de a) V_2O_5, b) V_2O_5 : ZrO_2 5 mol% e c) substrato FTO..... **60**

Figura 18: Aproximação dos picos relacionado ao plano cristalino (001) das amostras de V_2O_5 e V_2O_5 : ZrO_2 5 mol%. **64**

Figura 19: Imagens bidimensional e tridimensional de AFM da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr com as áreas de a) e b) 1μm X 1μm e c) e d) 5 μm X 5 μm..... **65**

Figura 20: Imagens de MEV da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr com as resoluções de a) 5.000X e b) 10.000X..... **66**

Figura 21: Imagens do EDS da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr **67**

Figura 22: Curvas de transmitância feitas *in situ* do filme V_2O_5 com 5% de Zr polarizado/despolarizado..... **69**

Figura 23: Curvas de transmitância feitas *in situ* do filme V_2O_5 polarizado/despolarizado..... **70**

Lista de Tabelas

Tabela 1- Densidade de corrente dos picos anódicos/catódicos da amostra de V_2O_5:ZrO_2 com 5 mol% com diferentes velocidades de varredura **58**

Tabela 2 - Distância interplanar calculada a partir do pico relacionado ao plano cristalino (001) **62**

Tabela 3 - Valores do tamanho do cristalino calculados a partir do pico relacionado ao plano cristalino (001) **63**

Tabela 4 - Relação percentual entre átomos de V/Zr e raio atômico da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr..... **67**

Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

AFM	*Atomic Force Microscopic*
CME - UFPR	Centro de Micoscopia Eletrônica – Universidade Federal do Paraná
DEC	Dispositivo eletrocrômico
DO	Densidade óptica
DRX	Difração de raios-X
e^-	Elétron
EDS	*Energy Dispersive Spectrocopy*
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
H^+	Íon de hidrogênio ou próton
I	Corrente
I^+	Íon
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
LCD	*Light Crystal Display*
LED	*Light Emission Diode*
Li^+	Íon lítio
$LiClO_4$	Perclorato de lítio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mo	Molibdênio
MoO_3	Óxido de molibdênio (VI)
Nb	Nióbio
$OV(OCH(CH_3)_2)_3$	Oxitriisopropóxido de vanádio
O	Oxigênio
PC	Perclorato de carbono
Q_a	Carga anódica
Q_c	Carga catódica
SnO_2	Dióxido de estanho
T	Temperatura
t	Tempo
Ti	Titânio
TiO_2	Dióxido de titânio
UFPel	Universidade Federal de Pelotas

UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível
V	Vanádio (ou tensão)
V_2O_5	Óxido de vanádio (V) ou pentóxido de vanádio
$V_2O_5 : ZrO_2$	Óxido de vanádio dopado com Zircônio
W	Tungstênio
WO_3	Óxido de tungstênio (VI)
ZrO_2	Dióxido de zircônio
$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	Isopropóxido de zircônio (IV)

Sumário

1. INTRODUÇÃO 14

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

2.1. Eletrocromismo 16

2.1.1. Dispositivos eletrocrômicos 16

2.1.2. Materiais eletrocrômicos 19

2.1.3. Pentóxido de vanádio 20

2.1.4. Dióxido de zircônio como dopante 23

2.2. Método sol-gel 25

2.3. Dip coating 27

3. OBJETIVOS 29

3.1. Objetivo geral 29

3.2. Objetivos específicos 29

4. MATERIAIS E MÉTODOS 30

4.1. Síntese do sol de V_2O_5 e V_2O_5:ZrO_2 pelo método sol-gel 30

4.2. Preparação dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:ZrO_2 pela técnica de *dip coating* 30

4.3. Caracterização dos filmes finos de V_2O_5:ZrO_2 31

4.3.1. Voltametria cíclica (VC) 32

4.3.2. Cronoamperometria e cronocoulometria 32

4.3.3. Difração de raios-X 33

4.3.4. Microscopia de força atômica (AFM) 33

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 34

4.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) 34

4.3.7. Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) 35

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 36

5.1. Estudos preliminares 36

5.1.1. Voltametria cíclica 36

5.1.2. Cronoamperometria 41

5.1.3. Cronocoulometria 47

5.2. Caracterização eletroquímica 53

5.2.1. Estabilidade cíclica 53

5.2.2. Estudo difusional com voltametria cíclica 55

5.3. Caracterização estrutural e morfológica 60

5.3.1. Difração de raios-X 60

5.3.2. Microscopia de força atômica (AFM) 64

5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 66

5.3.4. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) 66

5.4. Caracterização óptica 68

5.4.1. Espectroscopia UV-Vis (*Ex situ*) 68

6. CONCLUSÃO 73

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 74

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas, a preocupação com o aquecimento global se intensificou por parte de pesquisadores e ambientalistas, por causa de um notável aumento da temperatura, ocorrendo, consequentemente, o degelo das calotas polares e aumento dos níveis dos mares (OLIVEIRA, 2015).

A matriz energética de alguns países é a termoelétrica, na qual tem seu princípio de funcionamento na conversão da energia provinda da queima de combustíveis fósseis em energia elétrica, sendo uma fonte não-renovável. Segundo dados do ano de 2015, a matriz energética mundial é dependente das fontes fósseis em 81,1% enquanto no Brasil a proporção é de 57,5%. Em contraponto, a proporção da matriz energética mundial oriundas de fontes renováveis é de 14,3%, já a proporção da mesma no Brasil, é de 41,2%, podendo concluir que o Brasil possui uma matriz energética mais “limpa” (REB, 2016).

Detendo-se aos dados referentes a matriz elétrica mundial, estima-se que 73,3% são oriundos de combustíveis fósseis e no Brasil, a proporção cai para 22,1%. Com isso, é sabido que o aquecimento global é agravado pelo alto consumo de combustíveis fósseis, pois quando queimados são lançados gases como resíduos ao ambiente, principal deles é o CO_2, um dos intensificadores do efeito estufa. No ano de 2015, estimou-se que a emissão de CO_2 mundial foi de 2,35 toneladas, enquanto no Brasil foi de 1,55 toneladas, porém, somente 16,4% foi em detrimento da geração de energia elétrica (REB, 2016).

Contudo, através das estatíticas apresentadas de gasto de energia elétrica do ano de 2013, foi possível perceber que 26% do consumo total de energia elétrica é empregada no setor residencial do país. Desta forma, tecnologias alternativas que busquem a economia de energia elétrica em ambientes fechados, são de grande importância em termos financeiros, como também, indo de encontro com a preocupação ambiental atual (OLIVEIRA, 2015).

Assim, as janelas inteligentes vêm sendo uma tecnologia alternativa bastante promissora visando a economia energética. Esses dispositivos

apresentam a habilidade de mudar a característica óptica, visualizada como coloração, no espectro UV-Vis-NIR, por meio de estímulo elétrico externo, articulando a intensidade de transmissão luminosa, responsável pelo desconforto visual, ou infravermelha, causador do desconforto térmico. Possibilitando assim, que a intensidade da luz solar que é transmitida, seja controlada, influenciando na luminosidade e na temperatura do ambiente.

O material eletrocrômico presente nas janelas inteligentes é obtido na forma de filmes finos. Neste estudo, o método de deposição utilizado foi o *dip coating* sobre um substrato. Sabendo que a microestrutura dos filmes exerce influência considerável na cinética, durabilidade, eficiência na coloração e na capacidade de armazenamento destes filmes, utiliza-se o processo sol-gel, pois demanda baixo custo, alto controle da microestrutura e densidade do filme. Assim, a combinação do método sol-gel e a deposição pela técnica *dip coating* concedem importantes vantagens como boa homogeneidade, já que seus precursores são misturados em nível molecular.

O precursor utilizado, no método sol-gel, é o alcóxido metálico e, a partir da reação de polimerização inorgânica é, então, transformado em rede. Assim, as soluções são de fácil síntese, originando filmes que apresentam ótimas propriedades eletrocrômicas (VIANA, 2011).

No presente trabalho foram desenvolvidos filmes finos de V_2O_5:ZrO_2, possível candidato como contra-eletrodo de um dispositivo eletrocrômico. Para isto, foram realizadas caracterizações eletroquímicas tais como voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria, ópticas como espectroscopia no UV-visível, morfológicas como microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e microscopia de força atômica, estrutural com difração de raios X.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Eletrocromismo

Estudos estão sendo intensificados no âmbito de fenômenos que ocorrem com mudanças de coloração reversíveis quando certos materiais são induzidos por um estímulo externo, sucedendo uma variação de densidade eletrônica existente. Os estímulos podem ser: mudança de temperatura do meio (termocromismo); exposição a radiação luminosa – radiação visível ou ultravioleta – (fotocromismo); mudança de potencial elétrico (eletrocromismo); sendo, os citados, os exemplos mais comuns de serem constatados (JIN, 2010).

Assim, o eletrocromismo é o fenômeno que se caracteriza pela mudança das propriedades ópticas, sendo essas a absorção, transmissão e/ou reflexão, sob a ação da aplicação de um campo elétrico aplicado, potencial elétrico ou uma corrente elétrica (JIN, 2010). A inserção de íons e conseqüente, modificação da densidade eletrônica, causa o deslocamento, aparecimento ou desaparecimento de bandas ópticas de absorção das espécies envolvidas.

A mudança de coloração em espécies eletroativas, geralmente, ocorre pela apresentação de novas bandas ópticas de absorção na região do visível. Este comportamento é reversível, pois ao ser retirada a tensão imposta ou invertendo a corrente aplicada, o material volta a sua coloração inicial. Mas, é persistente, pois está exposta a uma transferência eletrônica induzida, sendo então, uma reação de oxidação-redução (BAMFIELD, 2010; MONK, 1995).

2.1.1. Dispositivos eletrocrômicos

Os dispositivos baseados no fenômeno de eletrocromismo decorreram como uma possibilidade às tecnologias existentes até momento, para o entretenimento visual como: as telas de LED (Light Emission Diode), LCD (Liquid Crystal Display) ou baseadas na emissão de radiação excitada por plasma (QUINTANILHA, 2014). Neste contexto, ainda se tem limitações a

serem superadas, como por exemplo, sua utilização em telas com grandes áreas e expositores, pois estes dispositivos demandam altas velocidades de resposta e grande variedade de cores.

Atualmente, têm sido relevante as pesquisas no desenvolvimento de janelas inteligentes ativas. A partir da regulação dinâmica, alteram suas propriedades ópticas de fluxo de entrada de luz solar e calor em resposta a condições meteorológicas externas (temperatura, intensidade da luz solar variável no tempo, luminosidade, etc.) ou de acordo com exigências de conforto visual dos ocupantes (PICCOLO, 2015), resultando na diminuição do uso de iluminação artificial e refrigeração do ambiente, como centrais de ar, por exemplo.

Ainda dentre as alternativas de aplicação de janelas inteligentes de alto contraste, temos como exemplos os vidros automotivos, espelhos, óculos de sol, tetos solares e veículos espaciais. Quando utilizado como janelas inteligentes em aplicações arquitetônicas, espera-se uma maior iluminação natural, além de uma economia de energia elétrica entre 6% a 25% para o sistema de iluminação artificial e, redução de 19% a 26% da necessidade de refrigeração (OLIVEIRA, 2015).

O dispositivo eletrocrômico apresenta cinco camadas sobrepostas podendo ser apoiado por um único substrato transparente ou colocadas entre dois substratos (podendo ser vidro ou plástico, como o PET).

No substrato é depositado uma camada de eletrodo condutor transparente, comumente utilizado FTO (Óxido de Estanho dopado com Flúor) ou ITO (Óxido de Estanho dopado com Índio), assim, os íons se movem através da aplicação de um campo elétrico. Um dos substratos é coberto pelo filme eletrocrômico, o eletrodo de trabalho (na Figura 1, sendo exemplificado pelo filme fino de WO_3); dando a funcionalidade óptica, e o outro é coberto por uma camada do contra-eletrodo. O filme eletrocrômico altera a sua absorção óptica quando íons são inseridos ou extraídos, através do eletrólito, que se encontra numa posição central (GRANQVIST, 2012).

O eletrólito é um condutor iônico, podendo ser inorgânico ou orgânico, nas formas de sólido, líquido, géis ou filmes, com isso, o interesse em eletrólitos poliméricos laminados tem se intensificado significativamente.

Portanto, o transporte é facilitado se os íons são pequenos, por isso na prática são utilizados prótons (H^+) ou íons de lítio (Li^+). Assim, observa-se uma representação de um dispositivo eletrocrômico, conforme a Figura 1:

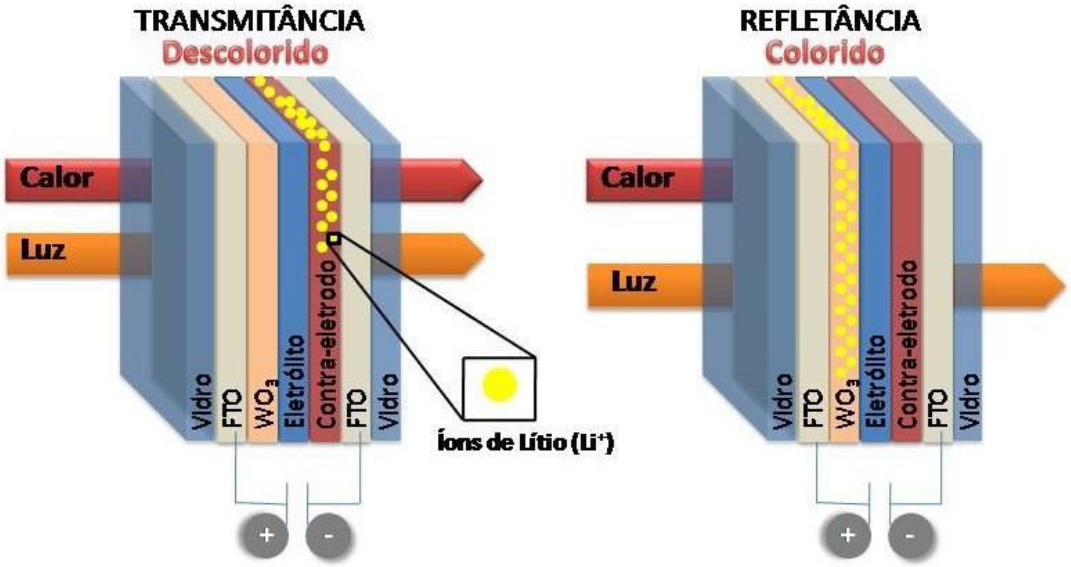

Figura 1: Organização estrutural e funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico
Fonte: GRANQVIST*et al.*, 1998 (Adaptado)

O contra-eletrodo, ou eletrodo secundário, pode ser transparente ou apresentar propriedades eletrocrômicas, se o último caso ocorrer, ambos devem operar num sistema de complementariedade. O contra-eletrodo tem diversas funções como, por exemplo, de armazenar íons e aumentar o contraste óptico entre os estados descoloridos-coloridos (AVELLANEDA, 2005). Portanto, é interessante que o coeficiente de difusão e estabilidade eletroquímica seja semelhante àquela do filme eletrocrômico para contrabalancear as reações de inserção/extração de íons que acontecem na película eletrocrômica.

O procedimento de um dispositivo eletrocrômico consiste na aplicação de uma diferença de potencial, assim acontecendo uma reação eletroquímica, compreendendo na adição e transporte de íons pelo eletrólito e de elétrons do circuito externo da célula. Com isso, modifica-se o estado de oxidação do eletrodo de trabalho e, por conseguinte, a coloração (GRANQVIST *et al.*, 1998).

No início do processo, o sistema no estado descolorido permite que tanto a luz quanto o calor supere o regime de transmitância do dispositivo eletrocrômico. Em seguida, utiliza-se uma tensão com polaridade negativa, induzindo o processo de redução deste e concomitantemente os íons H^+ou Li^+ serão disseminados pelo eletrólito, do contra-eletrodo para a camada de filme eletrocrômico - WO_3; formando um sistema intercalado com coloração azul, em um processo catódico.

O sistema, apresentando aspecto colorido, permite à transmitância da luz e refletância do calor. Assim, se revertida a polarização, ocorre o processo de oxidação e então, é difundido os íons em direção ao contra-eletrodo, com isso, o sistema retorna à condição de transparência.

2.1.2. Materiais eletrocrômicos

Materiais eletrocrômicos são materiais que sofrem modificação persistente na sua coloração, mas de maneira reversível, a partir de uma mudança de potencial externa, levando a ocorrência de reações eletroquímicas. Assim, as propriedades eletrocrômicas dependem da cristalinidade dos óxidos.

Os materiais eletrocrômicos, estando em um dispositivo eletrocrômico, têm uma peculiaridade de possuir memória de circuito aberto, como acontece em baterias, podendo assim, manter as suas propriedades ópticas e de carregamento iônico por longos períodos, sem qualquer tipo de alimentação energética. Este processo é dependente da qualidade do isolamento elétrico do eletrólito (GRAQVIST, 2012).

Fenomenologicamente, existem dois tipos de óxidos metálicos eletrocrômicos: com coloração catódica, onde ocorre a coloração devido a inserção de íons, havendo redução do óxido e, coloração anódica, em que ocorre a coloração oriunda da extração de íons, sucedendo a oxidação do óxido. Há casos de óxidos de metálicos que apresentam a coloração em ambos os casos, catódico e anódico, como o V_2O_5 (PATIL, 2014).

Em um dispositivo eletrocrômico pode haver a incorporação de dois filmes eletrocrômicos, sendo obviamente vantajoso combinar um filme fino oriundo de um óxido metálico que apresente a coloração catódica, como por

exemplo, óxidos baseado em W, Mo, ou Nb, com um segundo filme fino que seja de um óxido que apresente coloração anódica , como por exemplo, óxidos à base de Ni, V ou Ir. Sabendo-se que a reação de oxidação-redução ocorre simultaneamente, ou seja, enquanto uma das espécies envolvidas está sendo oxidada, perdendo elétrons, a outra espécie será reduzida, ganhando elétrons; então, os estados coloridos/descoloridos estarão coincidindo.

Sabendo-se que não é possível a excelência de todos os parâmetros, simultaneamente, para nenhum óxido metálico, há grande esforço e empenho em pesquisas, para que haja um estudo aprofundado destes materiais e então, uma possível otimização dos parâmetros com valores desejáveis. Novos métodos de preparação estão sendo desenvolvidos. Porém, uma forma de interferência e tentativa que está sendo muito utilizada é a dopagem desses materiais com outros óxidos de metais de transição para que otimizem algumas propriedades e assim, conseqüentemente, sejam ajustadas.

2.1.3. Pentóxido de vanádio

O pentóxido de vanádio tem uma estrutura lamelar e têm a habilidade de intercalar íons entre as lamelas adjacentes. Esse processo de intercalação está acompanhado por uma mudança de dimensão, expansão e contração da distância entre as camadas. Além desses aspectos, os vários estados de oxidação, possuir largo *band gap* óptico, estabilidade térmica e química, são algumas características que contribuem para ser um material promissor. Essas propriedades de interesse são intrinsecamente ligadas as vacâncias dos átomos de oxigênio, conduzindo uma mudança na configuração eletrônica e estrutura cristalina (RAG, 2012). Com isso, esse material pode ter larga aplicabilidade como: em sensores de gás, contra-eletrodo de dispositivos eletrocrômicos e cátodo em baterias recarregáveis de Li^+.

Portanto, apresenta uma boa capacidade de carga como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos, porém possui algumas características que necessitam de otimização como: desfavorável coloração anódica e catódica durante a intercalação de lítio, moderada condutividade elétrica (10^{-2} – 10^{-3} S/cm) e possuir baixo coeficiente difusional Li^+ (MALINI, 2013). Uma abordagem recente de interesse são métodos de modelagem de filmes de V_2O_5

pela rota sol-gel com a finalidade do aumento de porosidade. Outra possibilidade que se tem testado são estudos em cima do aumento da área de contato do eletrólito e da diminuição da distância de difusão dos íons de Li^+ (ALMOABADI, 2015).

Como já mencionado, os testes realizados para investigação da influência da porosidade, são feitos com o auxílio de materiais direcionadores de estrutura, e estes filmes apresentam melhores propriedades eletrocrômicas que filmes densos sintetizados nas mesmas condições. A eficiência de coloração e estabilidade estrutural no processo de inserção e retirada dos íons de Li^+ foram maiores para as amostras com materiais direcionadores de estrutura como microesferas de poliestireno e copolímeros, e ainda, o coeficiente de difusão de íons lítio, calculado através de medidas de voltametria cíclica, foi significativamente maior. Em comparação, nanobastões dos óxidos de vanádio preparados pela técnica *dip coating* sucedido de tratamento térmico, possuem eficiência na coloração reforçada, principalmente na região do infrevermelho próximo (ALMOABADI, 2015).

Contudo, outros parâmetros como: cristalinidade, constantes de rede, distorções, tamanho de grão, orientação são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição (RAG, 2012). Além desses, os diferentes métodos de preparação, como a temperatura do substrato e tipo de precursor utilizado influenciam nas várias possibilidades de formação dos filmes finos de V_2O_5 (KOVENDHAN, 2015).

O pentóxido de vanádio apresenta algumas características importantes como ser saturado e ser o óxido possuidor do estado de oxidação mais elevado e, com isso, indicando maior estabilidade, do que os outros óxidos, no sistema V-O. Ocorrendo a cristalização, esta apresenta célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede: a=11,510Å; b= 3,563Å e c= 4,369Å, assim, constituindo uma estrutura lamelar (IRANI, 2013).

Segundo Raj (2013) no estudo feito em filmes finos de V_2O_5 nanocristalinos produzidos por *dip coating*, as propriedades eletroquímicas foram analisadas. Os voltamogramas foram realizados com uma taxa de varredura de 0,1 mV/s em filmes tratados termicamente a 500ºC. No primeiro ciclo, dois picos de oxidação anódicos em 0,99 V e 0,65 V, são provenientes da extração de íons Li^+, sendo o pico catódico menos pronunciado em -0,26 V. Já

no sexto ciclo, há uma alteração na conformação do voltamograma e, assim, sendo comparado ao voltamograma do primeiro ciclo, há também uma mudança no posicionamento dos picos, havendo pronunciamento de picos catódicos em -0,16 V e -0,28 V, originados pela inserção dos íons Li^+. Já, no sexto ciclo, observou-se maior intercalação de íons Li^+ que os demais ciclos, além de que, do segundo ao sexto ciclo, os picos foram deslocados pela redução dos potenciais, indicando maior facilidade de inserção e extração de Li^+.

Já a pesquisa realizada por Najdoski (2014) com filmes de V_2O_5 intercalados com amônio, depositados pelo método de banho químico, foram submetidos a técnica de voltametria cíclica, a uma taxa de varredura de 10 mV/s. Desse modo, constatou-se que os filmes menos espessos, em que o tempo de deposição é menor (30 min em 50ºC e 10 min em 85ºC), apresentaram dois picos anódicos. Consequentemente, filmes com maior tempo de deposição, e assim mais espessos, apresentaram apenas um pico anódico. Já em filmes mais finos com temperatura de deposição de 85ºC com os tempos de deposição de 3 e 20 min, respectivamente, apresentaram dois picos catódicos em -0,15 e -0.46 V e dois picos anódicos em -0,24 e 0,02 V. Nos filmes mais espessos observou-se dois picos catódicos em -0,21 e -0,50 V e apenas um pico anódico a 0,12 V. Assim, acredita-se que este único pico esteja em uma posição intermediária dos dois picos anódicos análogos aos que se pronunciaram nos filmes mais finos, e por isso, foi possível supor que seja resultante da sobreposição desses dois picos anódicos, pois os mesmos encontraram algum impedimento cinético devido a maior espessura deste.

Sendo assim, para minimizar a coloração residual não desejada do V_2O_5 dopa-se este óxido com outros óxidos de metais de transição, como Molibdênio, Titânio, Cério, Estanho entre outros (MALINI, 2013). Logo abaixo, serão apresentados aspectos observados em outros trabalhos realizados, e dessa forma, é conveniente acreditar que a dopagem do pentóxido de vanádio com dióxido de zircônio neste trabalho tem relevância científica.

2.1.4. Dióxido de zircônio como dopante

O dióxido de zircônio - ZrO_2, também conhecida como zircônia, é um material cerâmico importante com aplicações em células combustíveis de óxido sólido, catalisadores, sensores de oxigênio, revestimentos ópticos resistente, como porta dielétrica e biomaterial. É um sermicondutor de banda larga, com *band gap* entre 5,1-7,8 eV (ASILTÜRK, 2011), dependendo da fase. Em temperatura ambiente, a fase favorecida é a monoclínica, evoluindo para tetragonal e cúbica com o aumento da temperatura, podendo ser encontrado também na fase ortorrômbica, dependendo do controle de certas condições. Em dimensões nanométricas, a zircônia tem propriedades óticas e elétricas específicas, bem como aplicações potenciais em dispositivos ópticos transparentes, eletrodos de capacitores eletroquímicos. Já nas aplicações de suas propriedades ópticas, inclui espelhos alta de refletividade, filtros de interferência de banda larga e baixa perda de guias de onda (ESPINOZA-GONZÁLEZ, 2011; AL-KUHAILI, 2011)

No trabalho de Du (2016) o TiO_2 preto poroso foi dopado com Zr com a finalidade de melhorar a atividade fotocatalítica, pois, verificou-se que o Zr como dopante tem a característica de estreitar *band gap* mais distantes e alta eficiência na separação de transportadores de carga fotoinduzidos. Nas amostras de TiO_2 preto poroso puro e TiO_2 preto poroso dopado com Zr nas quantidades de: 0,45 %, 0,9 %, 1,35 % e 1,8 % calcinado a 500°C durante 6 h, foram verificadas, nos espectros de refletância difusa no UV-Vis, que apesar de dificilmente o Zr provocar mudanças nos espectros de nanopartículas de TiO_2, há um ligeiro desvio para a banda de absorção correspondente a região da cor vermelha. Isto ocorre, pelo baixo *band gap* entre as bandas de condução e valência do TiO_2. Em contrapartida, este leve desvio pode ser atribuído às transições de transferência de carga entre os elétrons do dopante e a banda de condução da matriz. Entretanto, podendo ter origem também por meio de defeitos associados com vacâncias de oxigênio provocando então, centros coloridos. Ainda, foram constatados os valores do *band gap* para amostras de TiO_2 pristina poroso e para TiO_2 dopado com Zr poroso nas quantidades de: 0,45%, 0,9%, 1,35% e 1,8% e, respectivamente, foram estimados em: 3,05 , 2,98 , 2,87 , 2,87 e 2,87 eV.

No estudo realizado por Avellaneda (2003) das propriedades fotocrômicas de filmes de WO_3 e filmes de WO_3 dopados com Ti, Nb, Ta e o Zr com duas camadas depositadas, sob taxa de imersão de 20 cm/min, com temperatura de tratamento térmico entre as temperaturas de 100 – 450ºC por 1h. Após, foi mensurada a diferença de transmitância entre os estados colorido e descolorido nos comprimentos de onda entre 300 – 2100 nm, sendo provado que a melhor resposta fotocrômica foi o filme que apresentava a dopagem de Zr (435 nm), com ΔT=59,35% sob tratamento térmico a 100ºC. Então, percebeu-se que filmes finos tratados em uma temperatura abaixo de 150ºC apresentaram estruturas amorfas e portanto comportamento fotocrômico, já filmes tratados sob temperatura de 450ºC são cristalinos, porém, não possuem o mesmo comportamento.

Ainda no trabalho mencionado anteriormente, foi investigada a influência da espessura dos filmes no comportamento fotocrômico. Análises foram feitas sob comprimento de onda igual a 633 nm, com deposição de três camadas, mesma taxa de imersão já citada e tratamento térmico sob às temperaturas entre 100 – 150ºC. O melhor resultado obtido foi com os filmes de WO_3:Zr (550 nm), apresentando ΔT=73,49%, submetido a 120ºC no tratamento térmico. Ainda foi observado a densidade óptica para todos os filmes até então investigados a λ=633 nm. Assim, a variação de densidade óptica é maior para os filmes de WO_3 dopados com Zr a 120ºC, assinalando que a atividade óptica é superior aos demais, devido a influência do átomo de Zr na estrutura do WO_3 e também, que a mudança de densidade óptica foi mais pronunciada sob irradiação visível.

Conforme Kim (2015) em seu trabalho de dopagem do TiO_2 com Zr tendo como finalidade a síntese de fotoeletrodos para células solares, constatou que adição deste dopante aumenta a área de superfície, diminuindo o tamanho de partícula do TiO_2. Ainda, aumenta a tensão de circuito aberto, por melhorar a transferência de elétrons através da modificação de energia da banda de condução. Já o autor Li (2009) observou que houve uma melhora da densidade de corrente e do fator de preenchimento, assim, restringindo a recombinação de elétrons.

Segundo Varsano (1999) em seu estudo de dopagem de Zr na matriz do óxido de Cério, os parâmetros das células unitárias, de forma constante, diminuiram mediante a adição de ZrO_2. A razão desta diminuição pode ter relação com a redução da distância entre os locais de inserção dos íons Li^+ e assim, podendo ser esperado uma melhoria na cinética de inserção.

2.2. Método sol-gel

O método sol-gel é intensamente estudado pela praticidade, simplicidade e pela pouca demanda financeira e instrumental necessária para a produção de materiais. Além disso, controlando certas condições ambientes e métodos de deposição, composição, pode-se obter vasta variedade de propriedades interessantes para determinadas aplicações como: propriedades ópticas, de interesse neste trabalho, elétrica, eletrônica, mecânicas, magnéticas, catalíticas e biológicas no resultado final.

A transição sol-gel é quando um sistema coloidal ou uma solução, com certa viscosidade, modifica-se em gel, por meio de ligações, geralmente covalentes, entre partículas ou compostos orgânicos, de tal modo a compor uma rede estável e tridimensional, obtendo, em geral, uma natureza elástica. Em conseqüência disso, esta fase líquida fica confinada nos sítios existentes na rede produzida (OWENS, 2016).

Dessa maneira, este método viabiliza o alto controle da estequiometria da solução, alta homogeneidade em soluções oriundas da mistura de vários precursores, mistura em nível atômico, pouco tempo e baixas temperaturas de processamento. Além disso, há a formação de partículas pequenas, facilitando o processo de sinterização, e também permite a formação de estruturas porosas, pó densos, fibras, fios e filmes finos por técnicas de deposição como: *spin coating, dip coating*, fiação entre outras (CIRIMINNA, 2013).

Apesar das vantagens, existem limitações que ainda impedem a aplicação desta técnica em escala industrial. Como, por exemplo, possuírem ligações fracas, baixa resistência ao desgaste, alta permeabilidade e difícil controle da porosidade. Além do mais, se algum produto orgânico ficar preso em uma espessa camada, muitas vezes, pode resultar em fracasso durante o processo térmico.

Com isso, a técnica de sol-gel é muito dependente do substrato e da incompatibilidade de expansão térmica, entre o revestimento e substrato. Outro limitante é que se o produto final demande a propriedade indispensável de não conter fissuras, o limite máximo de espessura do revestimento é 0,5 μm, o que restringi a ampla aplicação da técnica sol-gel (BRINKER, 1990).

A química do método é baseada na polimerização inorgânica no qual se utiliza precursores, estes podendo ser sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Assim, neste trabalho, temos interesse na segunda rota, pois, os alcóxidos são compostos muito reativos e devem ser manuseados com muito cuidado, tendo a preocupação de ser em um ambiente seco e muitas vezes são estabilizados por meio de modificação química (CIRIMINNA, 2013).

Após isso, é depositado o filme em um substrato, sob condições de umidade controlada, assim, inicia-se a transição sol-gel. O processo de sinterização ou densificação é essencial para eliminar as espécies voláteis antes da oclusão do poro. Possui a vantagem de demandar baixas temperaturas e rápido tratamento térmico para que seja possível a completa densificação. A quantidade de água no gel tem uma grande importância no comportamento de sinterização. A viscosidade é fortemente influenciada pela concentração de água, que por sua vez determina a temperatura de início de densificação. Exemplo disso, é um gel preparado em condições ácidas ter uma área de superfície maior e começar a densificar em temperaturas mais baixas do que um gel preparado em condições básicas. Com isso, o filme é submetido a um tratamento térmico, em temperatura adequada, havendo a possibilidade de se conseguir a microstrutura desejada, amorfa ou cristalina (OWENS, 2016).

Uma preocupação recorrente é a aderência do filme no substrato. A aderência é influenciada pelos procedimentos utilizados para a limpeza e da rugosidade do substrato. Certa rugosidade pode aumentar a aderência por haver maior área de contato, porém, a rugosidade excessiva pode originar defeitos de cobertura, com isso, prejudicando a adesão do filme.

2.3. Dip coating

A técnica *dip coating,* ou também conhecida como “recobrimento por imersão”, possui vários benefícios no que diz respeito a controle de estequiometria, controle satisfatório da espessura dos filmes produzidos, demanda de equipamentos baratos, boa reprodutibilidade das condições para crescimento de filmes, deposição em substratos com dimensões e formas variadas, e ainda, quantidade de reagentes reduzidas. Por depender da condição da superfície dos substratos, demandam um pré-tratamento dos substratos ou limpeza, antes do processo de deposição.

O processo *dip coating* se dá pelo recobrimento do substrato, onde este é mergulhado, verticalmente, em uma solução e retirado com uma velocidade constante e definida, em temperatura ambiente e umidade controlada. Posteriormente, ocorre o deslocamento do excedente de solvente pelo processo de evaporação e/ou escoamento. Esta técnica pode acontecer de forma contínua ou em batelada, dependendo da finalidade e da geometria do substrato com o recobrimento. Para se ter um filme fino com espessura específica, uniforme e com boa qualidade, demanda-se de um equipamento localizado em uma estrutura longe de interferentes como: possíveis vibrações e movimentação do substrato na garra do equipamento.

Na Figura 2, há uma representação esquemática do processo *dip coating*.

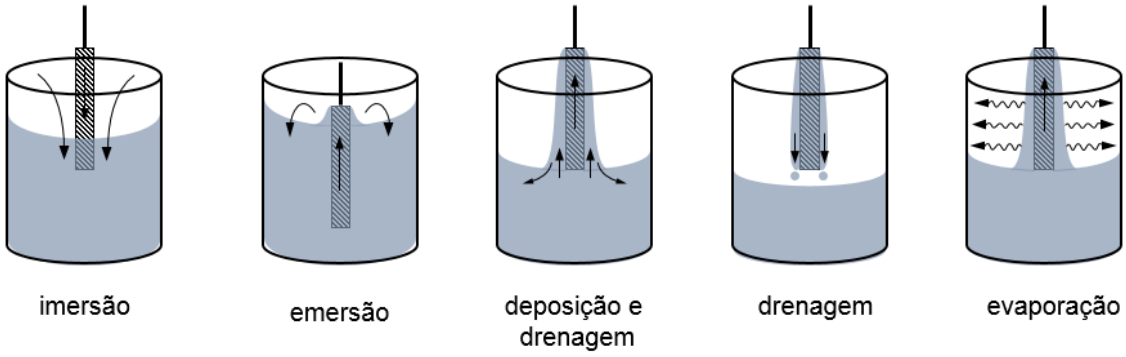

Figura 2: Representação esquemática do processo de deposição pela técnica de *dip coating*
Fonte: BRINKER, 1990 (Adaptado)

Alguns parâmetros interferem nas espessuras dos filmes produzidos, como: viscosidade da solução, quanto maior a viscosidade, mais espesso será o filme; velocidade em que o filme é retirado da solução (emersão), quanto maior a velocidade de retirada maior a espessura do filme; temperatura e tempo de tratamento térmico, sendo possível selecionar a estrutura em cristalina e não cristalina, e ainda, os filmes géis são sinterizados e porosos quando aquecidos, portanto, os filmes ficam mais finos quanto maior a temperatura e tempo de aquecimento.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Preparar e caracterizar os filmes de V_2O_5 e V_2O_5:ZrO_2 para analisar as propriedades eletrocrômicas desses óxidos.

3.2. Objetivos específicos

- Preparar o sol de V_2O_5 e V_2O_5:ZrO_2 pelo processo Sol-Gel.
- Preparar o filme de V_2O_5 e V_2O_5:ZrO_2 pela técnica de *dip coating*.
- Realizar a caracterização morfológica e estrutural dos filmes.
- Realizar a caracterização eletroquímica e óptica dos filmes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese do sol de V_2O_5 e V_2O_5:ZrO_2 pelo método sol-gel

O sol de V_2O_5 0,25 M foi preparado pela adição do oxitriisopropóxido de vanádio (V) [$OV(OC_3H_7)_3$] em isopropanol e ácido acético glacial, respectivamente, o solvente e o catalisador desta solução. Essa mistura foi submetida à radiação de ultrassom por 5 minutos, resultando em uma solução transparente amarelada. Para produzir os sóis de V_2O_5:ZrO_2 foram adicionados à solução final de V_2O_5, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%mol de isopropóxido de zircônio (IV) [$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$], obtendo-se como produto final uma solução amarela translúcida. Como pode ser observado na Figura 3:

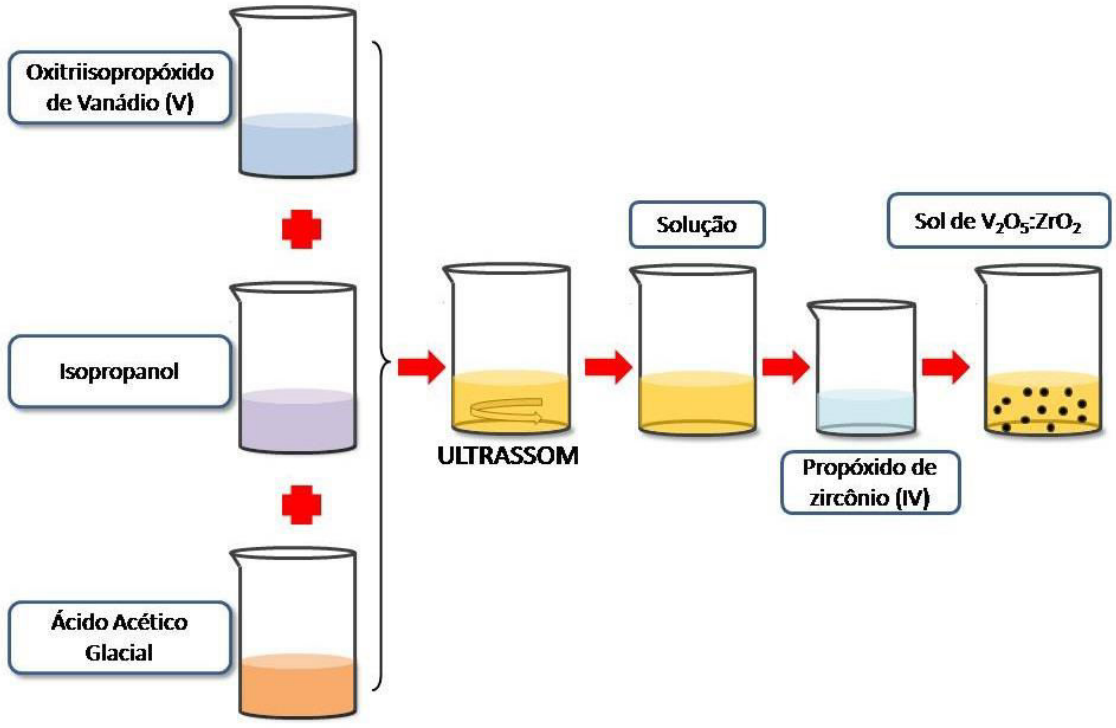

Figura 3: Esquema de preparação dos sóis de V_2O_5:ZrO_2

4.2. Preparação dos filmes finos de V_2O_5 e V_2O_5:ZrO_2 pela técnica *dip coating*

A deposição dos filmes finos foi feita pela técnica *dip coating* em temperatura ambiente e umidade controlada em torno de 40-45%, sobre um vidro condutor (FTO) nas velocidades de 10, 15 e 20 cm/min. Após a

deposição, foi necessário tratamento térmico, na temperatura de 350ºC por 30 minutos, com o objetivo de iniciar o processo de sinterização do filme, aderir o filme ao substrato e queima de matéria orgânica que possa ter. Dependendo da espessura dos filmes requerida, foi elementar a repetição do processo de deposição, com isso, as amostras produzidas foram com uma, duas e três camadas de deposição. Na Figura 4, é mostrado um esquema representativo do processo de síntese do filme fino.

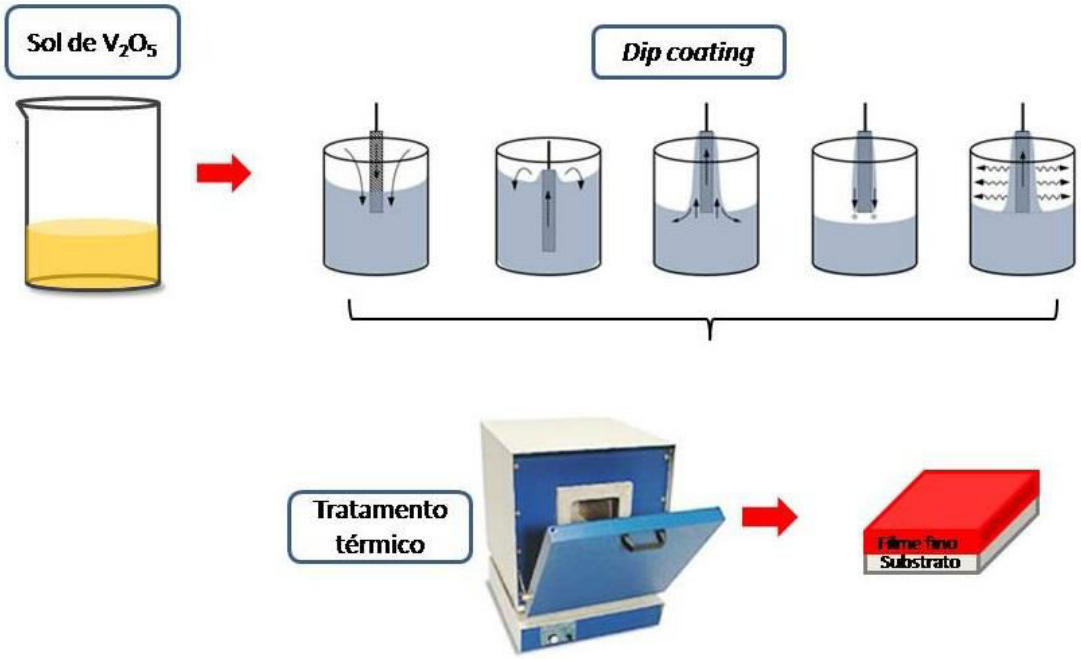

Figura 4: Representação da preparação dos filmes finos de V_2O_5 pela técnica *dip coating*

4.3. Caracterização dos filmes finos de V_2O_5:ZrO_2

Para um melhor entendimento do comportamento eletrocrômico dos filmes finos, os mesmos foram caracterizados por meio de técnicas eletroquímicas, estruturais, morfológicas e ópticas. Essas análises foram feitas nas instalações do curso de Engenharia de materiais da Universidade Federal de Pelotas e também, com parcerias estabelecidas pelo grupo de trabalho. Foram realizadas as seguintes caracterizações:

4.3.1. Voltametria cíclica (VC)

A medida eletroquímica chamada de voltametria cíclica tem como objetivo uma análise qualitativa no estudo das reações redox. Assim, em um experimento de VC, teremos um eletrodo como referência e a resposta de corrente de um pequeno eletrodo estacionário, imersos em uma solução, em que, é excitada gerando uma corrente que transcorrerá pelo eletrodo de interesse na análise.

Estas medidas são feitas em um equipamento chamado potenciostato, sendo o potencial ajustado e a corrente resultante então mensurada, assim formando um gráfico conhecido como voltamograma cíclico (PACHECO, 2013).

Estas avaliações foram feitas utilizando um equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833 nas instalações do laboratório pertencente ao Grupo de pesquisa em Filmes Finos e Novos Materiais do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas. As mesmas foram realizadas sob os potenciais de -0,85 (catódico) e +0,85V (anódico), a uma velocidade de varredura de 20mV/s, sendo necessário o auxílio de uma célula eletroquímica com três eletrodos: referência - fio de prata, contra-eletrodo – uma placa de platina com 1 cm^2 de área e eletrodo de trabalho – amostras, estes eletrodos mergulhados em eletrólito 0,1 M de $LiClO_4$/PC.

4.3.2. Cronoamperometria e cronocoulometria

São técnicas analíticas utilizadas com o objetivo de conseguir informações sobre a cinética e mecanismos de reações que acontecem nos eletrodos.

Conhecida como cronoamperometria, fundamenta-se em uma considerável modificação de potencial, condicionando o eletrodo de trabalho de uma célula eletroquímica a ter uma corrente resultante de resposta medida como função do tempo. Já na cronocoulometria, há uma modificação de corrente no eletrodo de trabalho e o potencial do eletrodo é medido como

função do tempo, ou ainda é possível, a partir da integração da corrente presente nos cronoamperogramas.

A medidas de cronoamperometria e cronocoulometria foram realizadas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833. Os potenciais aplicados serão -0,85V (catódico) e +0,85V (anódico), para ciclos com tempos de polarização de 15, 30 e 60 segundos, sendo necessário o auxílio da célula eletroquímica.

4.3.3. Difração de raios-X

Com a técnica de difração de raios – X é possível ter informações sobre tamanho e geometria das células unitárias, parâmetros de rede, orientação dos planos cristalográficos, tamanho de grãos, plano preferencial, grau de cristalinidade etc. A técnica se fundamenta na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico (TEIXEIRA, 2014).

A avaliação foi feita no equipamento difratômetro da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV com geometria Bragg-Brentano com radiação de CuKα (λ=1,5417 Å) no intervalo de 2θ = 10°- 50°, nas instalações da UNIPAMPA - Campus Bagé com o auxílio do Prof. Wladimir Flores.

4.3.4. Microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de Força Atômica - AFM (*Atomic Force Microscope*) – utiliza as deflexões entre a sonda e a superfície da amostra, com auxílio de software computacional, para a formação das imagens da topografia superficial. Há a interação entre as forças de atração e/ou repulsão, dependendo do modo de operação, podendo dar informações sobre a morfologia e estrutura da superfície.

Assim, quando a ponteira se aproxima da amostra, ocorre interações devido à várias forças atrativas, como as forças de van der Waals. Em determinado momento, o fenômeno em que ocorre é a repulsão, causada pelas forças eletrostáticas, enfraquecendo a força atrativa. Assim as forças anulam-

se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms. Essa diferença entre as forças atrativas e repulsivas são detectados e o *software* constrói uma imagem.

Para tal caracterização, foi utilizado o equipamento microscópio de força atômica Agilent Techonogies 5500, no modo TAPPING sendo que a área estudada será de 1 x 1μm, 5 x 5μm e 10 x 10μm, as imagens foram geradas pelo *software Gwyddion* 2.4, nas instalações da UNIPAMPA - Campus Bagé com o auxílio do Prof. André Gündel.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é um equipamento que fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Acoplado com outros acessórios e diferentes detectores é possível obter dados quantitativos e qualitativos da composição química na região de incidência do feixe de elétrons da amostra analisada.

As avaliações foram feitas nas instalações do CME – Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR através de microscópio eletrônico de varredura da marca FEI modelo QUANTA FEG 450, com aumentos de 5.000 vezes e 10.000 vezes.

4.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Esta técnica tem por objetivo identificar os elementos químicos presentes na amostra, de maneira que o feixe atinge o material, então os elétrons das camadas mais externas são excitados, trocando de nível energético. Esta técnica detecta a energia liberada no regresso dos elétrons ao seu estado fundamental. A energia liberada é específica para cada número atômico, permitindo identificar o elemento que está emitindo tal radiação. No nosso estudo o canhão de elétrons é o mesmo do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura, já que o EDS é um acessório acoplado.

As avaliações foram feitas nas instalações do CME – Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR através de microscópio eletrônico de varredura da marca FEI modelo QUANTA FEG 450.

4.3.7. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia no visível e ultravioleta pode dar informações qualitativas e/ou quantitativas, podendo ou não depender de acessórios acoplados. Sendo viável a construção de curvas de calibração da concentração de uma solução e medidas de transmitância e absorbância.

Estas avaliações foram feitas utilizando o equipamento Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR, para as medidas ópticas com comprimentos de onda de 300 até 1100nm, localizado nas instalações do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS, com o auxílio do professor Marcelo Barbalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudos preliminares

Foi feito um estudo sistemático sendo catalogada famílias nas seguintes concentrações de dopagem: 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em mol de Zr; nas velocidades de deposição de 10, 15 e 20 cm/min; com uma, duas e três camadas de deposição, referente às técnicas de voltametria cíclica, cronocoumetria e cronoamperometria com os filmes de V_2O_5 dopado com ZrO_2.Teve-se como objetivo, a partir dos resultados apresentados, nomear o melhor ajuste de parâmetros que apresentou melhores respostas eletroquímicas.

Para um melhor entendimento do comportamento dos filmes finos eletrocrômicos, investigou-se a estabilidade das reações de oxi-redução, quantidade de carga inserida e extraída, reversibilidade e cinética dos processos de coloração e descoloração.

5.1.1. Voltametria cíclica

Nas Figuras 5, 6, 7 e 8 é possível observar os voltamogramas dos filmes de V_2O_5 dopado com 2,5%; 5%, 7,5% e 10% em mol de Zr depositados com velocidade de imersão/emersão de 10 $cm.min^{-1}$, 15 $cm.min^{-1}$ e 20 $cm.min^{-1}$. As amostras testadas apresentaram dois picos catódicos e dois picos anódicos, os primeiros relacionados com o processo de inserção de íons Lítio (Li^+) na matriz do filme de V_2O_5 causando a reação de redução, incentivada pela aplicação do potencial de -0,85 V, havendo, portanto, a polarização do sistema e este apresentando o seu estado colorido com a coloração característica azulada. Já os segundos, relacionados com o processo de extração de íons Lítio (Li^+) oxidando as espécies envolvidas, reação incentivada pela aplicação do potencial de +0,85 V, consequentemente, despolarizando o sistema e então, apresentando o seu estado descolorido.

Pode-se perceber que com o acréscimo de número de camadas depositadas, os picos catódicos e anódicos ficam mais intensos porém mais indefinidos, já que o aumento da espessura do filme também aumenta a densidade de corrente, podendo ser confirmada pelo cálculo da área entre os picos catódicos e anódicos, e então a inferida densidade de carga, lembrando que este aumento da espessura é oriunda do aumento de velocidade de imersão/emersão da técnica de deposição *dip coating.* Esses mesmos fatores citados anteriormente também fundamentam o deslocamento mais acentuado de ambos os picos para os potenciais catódicos (positivos), já que quando a diferença dos picos decresce, indica que houve um aumento de cristalinidade da estrutura da matriz comparando com as outras amostras (BENMOUSSA, 2003). Wei (2015) em seu estudo com filmes de V_2O_5 dopado com TiO_2 depositado por *spin coating*, obteve valores para os picos anódicos e catódicos pela técnica de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 20mv.s^{-1}, de -0,035 V e 0.17 V (P_{a1} e P_{a2}) e -0,28 V e -0,52 V (P_{c1} e P_{c2}).

Na Figura 5 apresentamos voltamogramas dos filmes V_2O_5 com 2,5% em mol de Zr, constatando que os picos anódicos dos filmes depositados com velocidade de 20 cm.min^{-1} de uma camada são (P_{a1} e P_{a2}) – 0,3 V e 0,45V e nos potenciais (P_{c1} e P_{c2}) – 0,19 V e -0,1 V. Já nos filmes de duas camadas os picos anódicos (P_{a1} e P_{a2}) se apresentam, nesta ordem, em 0,25V e 0,41V e os picos catódicos (P_{c1} e P_{c2}) nos potenciais 0,097V e -0,25V. Ainda, os filmes com três camadas depositadas, P_{a1} e P_{a2} são notados nos potenciais +0,25V e +0,46V e consequentemente, P_{c1} e P_{c2}, +0,08V e -0,29V. Segundo Yin (2012) as amostras que apresentam picos bem definidos, indicam alta reversibilidade dos processos de oxidação/redução.

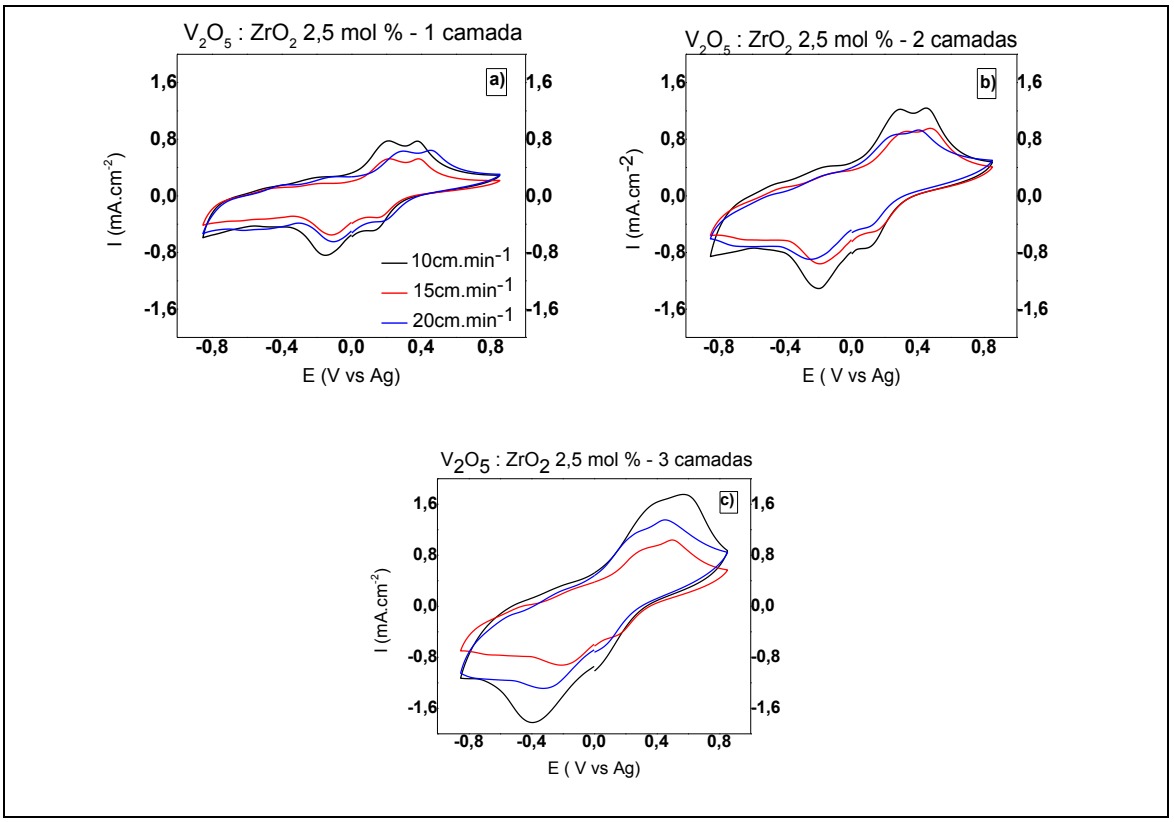

Figura 5: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 2,5 mol% com a) uma, b) duas e c) três camadas em função da velocidade de deposição

Os voltamogramas dos filmes de V_2O_5 com 5% em mol do dopante com três camadas depositadas, com velocidade de deposição de 20cm.min^{-1}, apresenta dois pares redox mais intensos, nítidos e pronunciados, nos potenciais 0,25 V-0,444V e 0,034V - -0,36V, porém visualmente era possível constatar sua superfície não homogênea, que não é interessante para a aplicabilidade do material. Assim, com velocidade de deposição de 15cm.min^{-1} (possuindo sua superfície homogênea), provavelmente, os picos anódicos são mais intensos pelo fato da espessura mais grossa. Neste caso, houve uma melhora do incremento de densidade de corrente e a reversibilidade, pois os picos anódicos e catódicos estão mais próximos, dando indícios de progresso no processo difusional, estando localizados em 0,29V – 0,73V e 0,2 - -0,17V. A amostra depositada com velocidade de 10cm.min^{-1}, apresenta apenas um par de picos: anódico e catódico, indefinidos nos potenciais, 0,57V - -0,5V, como é visto na Figura 6.

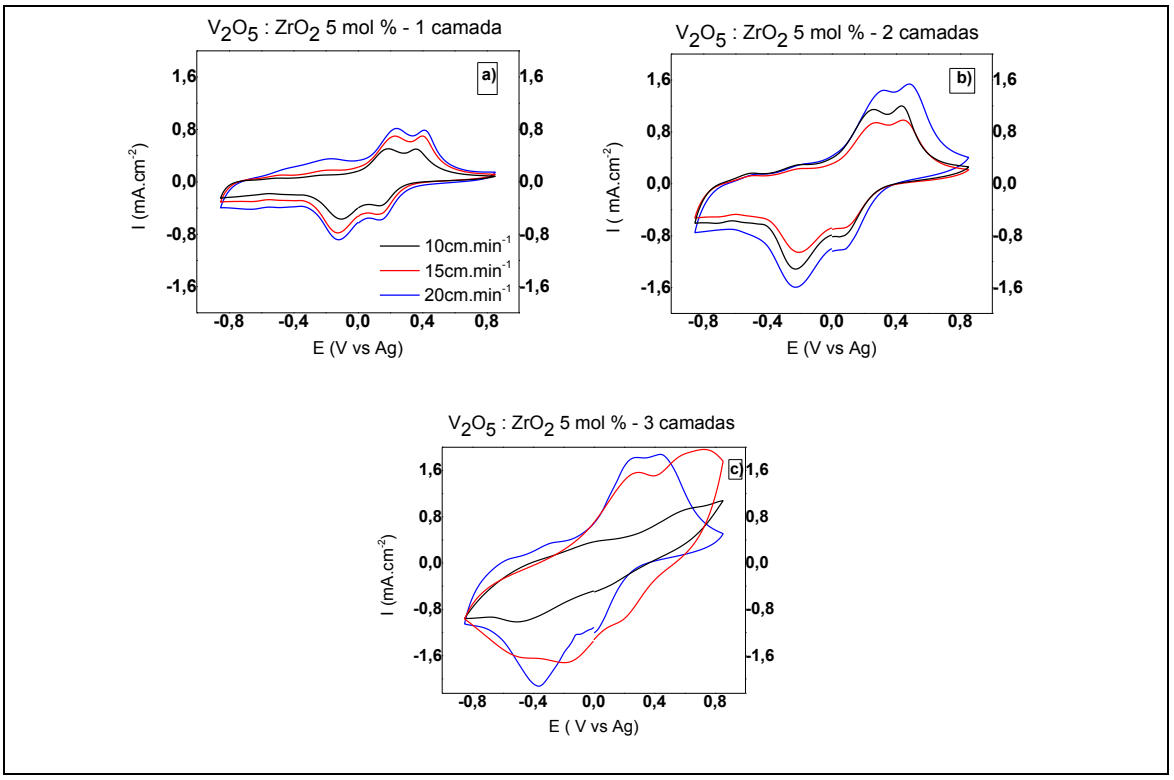

Figura 6: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 5 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas e m função da velocidade de deposição

Observa-se na Figura 7, os filmes de pentóxido de vanádio dopados com 7,5% de ZrO_2, que as amostras com uma camada depositada, possue apenas um pico anódico pronunciado, nos potenciais -0,24V, -0,27V e 0,11V, para 10, 15 e 20cm.min^{-1}, respectivamente, levando a conclusão que estes foram corresponde à oxidação a partir de vanádio (IV) para vanádio (V), isto é, o par redox V^{4+}/ V^{5+} (GHOSH, 2011). Assim, os filmes com duas e três camadas, não possuem picos anódicos e catódicos bem definidos, porém não apresentam a característica investigada anteriormente. Contudo, nota-se que os voltamogramas referentes as amostras com duas e três camadas estão na mesma faixa de densidade de corrente, em torno de 1 mA.cm^{-2}, com isso, o acréscimo de mais uma camada não há ganho de incremento de corrente. Mesmo assim, seguem a tendência de se deslocarem para potenciais mais positivos com o aumento da espessura do filme e um pico catódico.

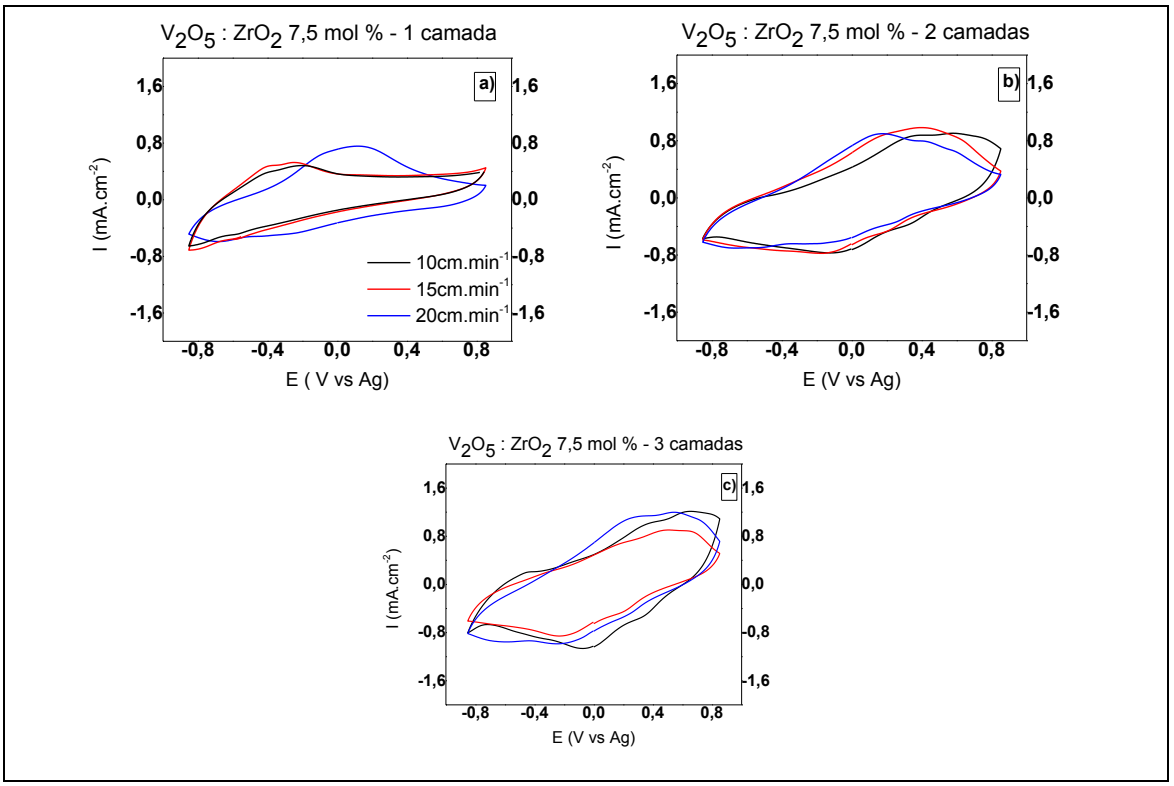

Figura 7: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 7,5 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas e m função da velocidade de deposição

Já com as amostras referentes a V_2O_5 com 10% de mol de Zr, a curva referente a amostra com uma camada depositada na velocidade de 10cm.min^{-1} na Figura 8, consequentemente, a amostra com espessura mais fina, apresenta três estados de transição, ou então, três picos anódicos, nos potenciais, P_{a1} = -0,19V, P_{a2} = 0,3V e P_{a3} = 0,49V, demonstrando que o número de transições de fase aumenta, ou seja, conversão de V^{+5} para diferentes estados de valência. Este fenômeno nos dá a indicação de reações farádicas superiores na superfície da amostra e é atribuída à múltiplas etapas de intercalação de íons Li^+ e interrupção (MU, 2015). Ainda, observou-se uma melhora significativa da reversibilidade do processo intercalação/de-intercalação e no processo difusional, já que os picos anódicos e catódicos estão mais próximos um dos outros.

Já os voltamogramas das amostras com velocidade de deposição de 15 cm.min^{-1} e 20 cm.min^{-1}, nos potenciais -0,085V e 0,039V, apresentados na Figura 8, por dispôr de maior espessura, apresenta o mesmo comportamento já comentado no parágrafo anterior, porém o ganho na densidade de carga esperado pelo aumento de espessura consequente do aumento da velocidade

de deposição não ocorre, provavelmente, pelo fato da espessura do filme deixar os íons Li^+ adentrarem os interstícios da matriz de V_2O_5, todavia quando ocorre a despolarização, os íons Li^+ não são retirados, assim ficando aprisionados na rede cristalina.

As amostras com duas camadas depositadas e com velocidades de imersão/emersão mais baixas (10 e 15 cm.min-1) apresentam o mesmo comportamento de possuir três estados de transição de fases e consequentemente três picos anódicos, havendo também uma melhora na reversibilidade e processo difusional, no entanto em ambas as situações, os picos são menos pronunciados que no caso anteriormente descrito. Já a amostra com velocidade de deposição de 20 $cm.min^{-1}$, apresenta apenas um pico anódico sem pronunciamento de picos catódicos. Além da espessura dos filmes, o acréscimo crescente da quantidade de dopante também interfere no aparecimento dos picos anódicos e catódicos nos voltamogramas, assim, deixando-os indefinidos (AVELLANEDA, 2006).

As amostras com três camadas depositadas em velocidades de imersão/emersão de 10 e 15 $cm.min^{-1}$, apresentam dois pares redox não tão nítidos, e a amostra com velocidade de imersão/emersão de 20 $cm.min^{-1}$, não apresenta picos anódicos distintos e apenas uma protuberância é vista na região de picos catódicos (vide Figura 8). Ocorre um decréscimo de densidade de corrente com a possível causa já mencionada anteriormente.

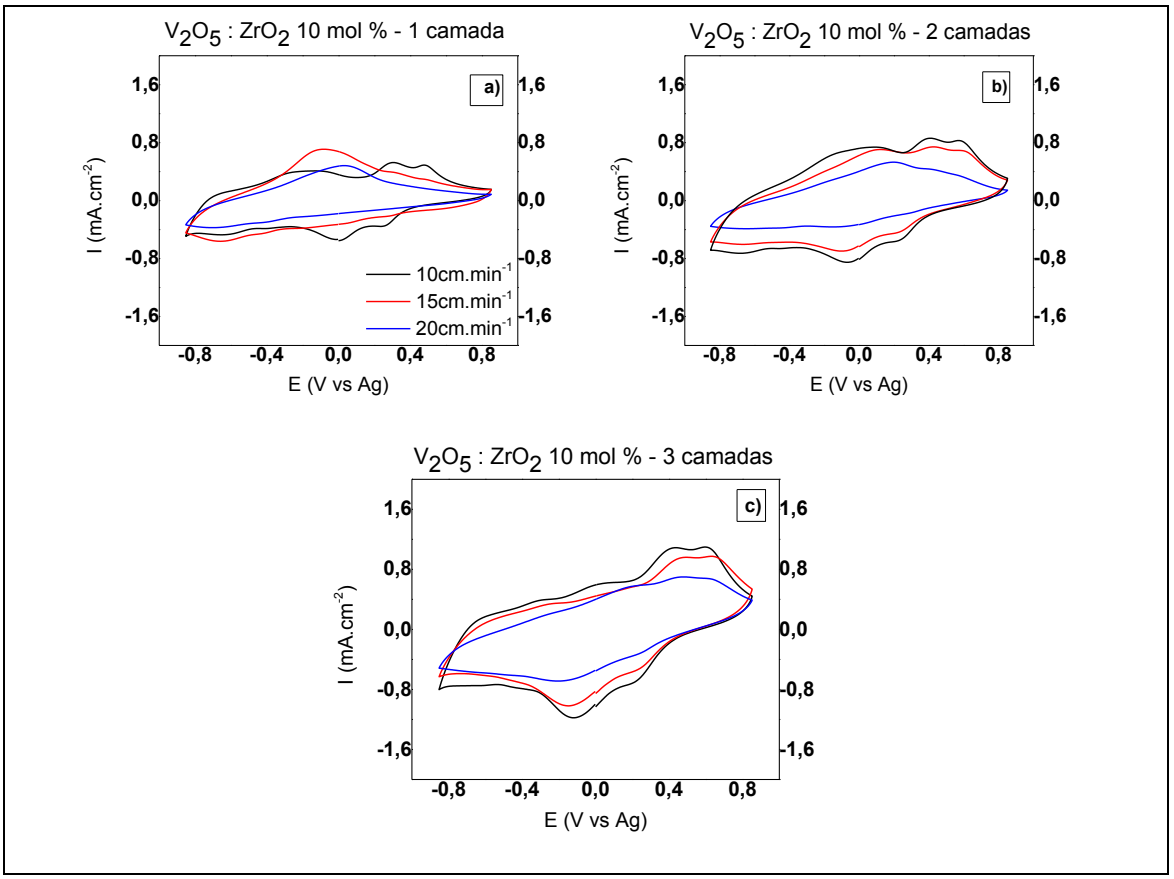

Figura 8: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 10 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas em função da velocidade de deposição

Os voltamogramas até agora apresentados e discutidos foram de suma importância para o entendimento e análise do comportamento eletroquímico e das reações de oxidação e redução. No desenvolvimento dessas análises, constatou-se que a amostra com 5% de mol de ZrO_2 com três camadas depositadas com velocidade de imersão/emersão de 15cm.min^{-1}, estabelecendo os parâmetros de densidade de corrente, estabilidade, reversibilidade e tendência difusional, apresentou as melhores propriedades eletroquímicas, com picos de densidade anódica (I_{a1} e I_{a2}) de 1,56 e 1,96 mA.cm^{-2} e picos de densidade catódica (I_{c1} e I_{c2}) de -1 e -1,72 mA.cm^{-2}, respectivamente.

5.1.2. Cronoamperometria

Com este método de análise, pode-se investigar a cinética da difusão iônica, dos filmes de V_2O_5 dopados com ZrO_2. Os parâmetros para o tempo de polarização/despolarização utilizados foram de 15s, 30s e 60s, porém somente

serão apresentados os resultados com 60s de polarização, pois em comparação aos resultados com tempo inferior, o primeiro apresenta densidade de corrente e, por conseguinte, densidade de carga mais significativos, já que possui mais tempo para que a atividade iônica seja estabilizada, ultrapasse a interface do eletrodo e ser inserido na matriz e posteriormente, reverter este processo. Durante o processo de polarização, ocorre a inserção dos íons de Li^+ na matriz do V_2O_5, sucedendo a redução e apresenta estado colorido, com coloração característica azulada. Havendo o processo de despolarização, ocorre a extração dos íons Li^+, sucedendo a reação de oxidação voltando ao estado descolorido inicial.

Na Figura 9, exibe-se as curvas de cronoamperometria dos filmes de V_2O_5:ZrO_2 com 2,5 e 5 mol%. Se comparado o número de camadas depositadas, nota-se que elas influenciam na cinética dos processos de inserção/extração de íons Li^+ da matriz de V_2O_5, ou seja, torna este processo mais lento e levando mais tempo para ocorrer. Investigando as curvas relativas as amostras 2,5 mol% com uma camada depositada, verifica-se que o processo de inserção iônica leva aproximadamente 25s, já o processo de extração iônica ocorre em 18s. Analisando os filmes com duas camadas, verifica-se que o processo de inserção de íons Li+ decorre em 30s e o processo de extração se sucede em 23s. Os processos de inserção e extração dos íons Li^+, e consequente coloração e descolaração dos filmes com três camadas depositadas ocorreram com 46s e 40s, respectivamente. (Situações previstas nas Figura 9 (a1), (b1) e (c1), respectivamente). Sendo assim, conclui-se que o processo de coloração é mais lento que o processo de descoloração.

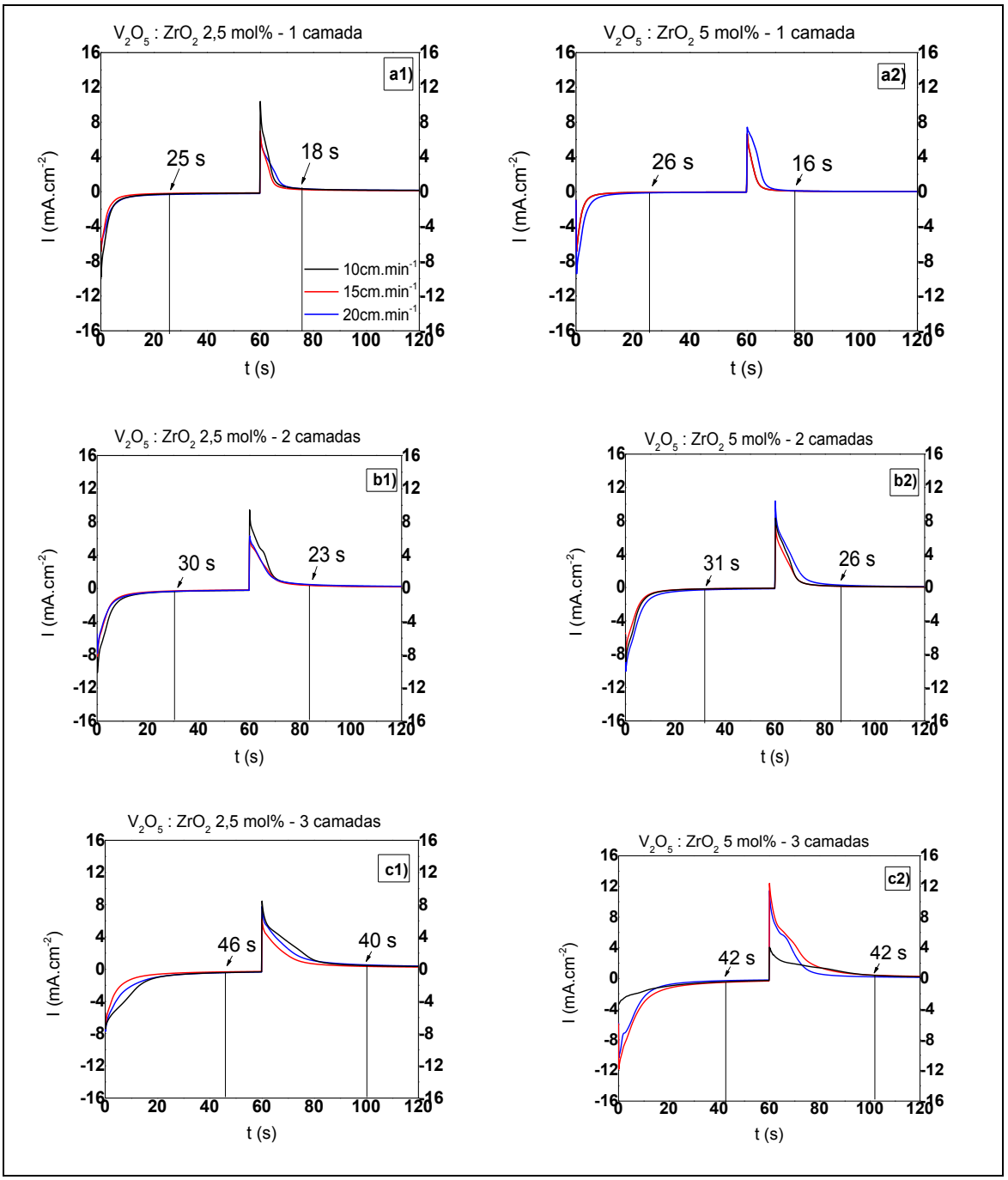

Figura 9: Curvas de cronoamperometria referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 2,5 e 5 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas em função da velocidade de deposição

Nas curvas de cronoamperometria dos filmes de V_2O_5:ZrO_2 com 5% de mol, apresentadas na Figura 9 (a2), (b2) e (c2), segue o comportamento anteriormente descrito para as amostras com 2,5% de ZrO_2. Portanto, confirmando os resultados apresentados, verifica-se que o processo de inserção iônica para as amostras com apenas uma camada, levam aproximadamente 26s, já o processo de extração iônica ocorre em 16s. Para

as amostras com duas e três camadas depositadas, ocorrem em intervalos de tempo maiores como: 31s e 26s e 42s e 42s, respectivamente, relacionados com os processos de inserção/extração de íons Li^+.

Na Figura 10 é apresentado as curvas correspondentes as amostras com 7,5% de ZrO_2 na matriz de V_2O_5, com uma camada depositada. É percebido que os resultados espelham o que os voltamogramas, dispostos na Figura 7 (a), das mesmas amostras demonstram: houve a oxidação do V^{4+}/V^{5+}, não permitindo que o processo de inserção de íons ocorra, com isso não havendo a mudança de coloração e não permitindo que tenha uma densidade de corrente significativa (Figura 10 (a1)). Este fenômeno não ocorre com a amostra com uma camada depositada numa velocidade de imersão/emersão de 20cm.min^{-1}, levando 44s e 35s para inserção/extração iônica. As amostras com duas e três camadas apresentam resultados bastante semelhantes: 40s-36s e 40s-38s, para coloração e descoloração dos filmes, (Figura 10 (b1) e (c1)).

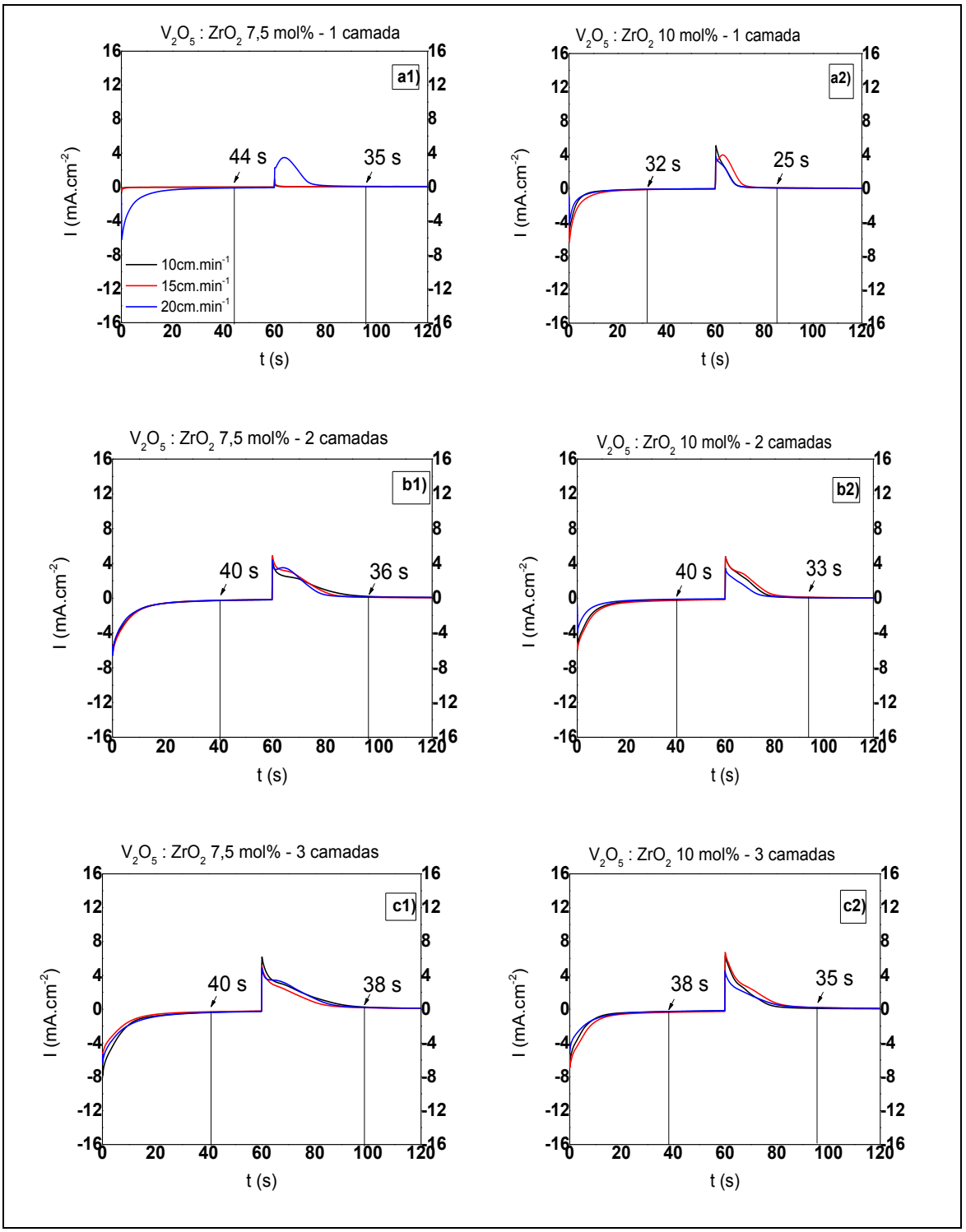

Figura 10: Curvas de cronoamperometria referentes as amostras de V_2O_5 : ZrO_2 7,5 e 10 mol% a) uma, b) duas e c) três camadas em função da velocidade de deposição

Os amperogramas da Figura 10 (a2), (b2) e (c2), consta para as amostras com 10% de dopante a mesma tendência apresentada anteriormente: aumento do número de camadas interfere na cinética, deixando o processo de

inserção/extração mais lento. Os resultados obtidos para uma, duas e três camadas foram: 32s e 25s, 40s e 33s, e ainda, 38s e 35s, nesta ordem, este último tendo um pequeno descréscimo de tempo no processo de coloração do filme.

Sabendo que o processo de inserção e extração iônica estão diretamente ligados ao efeito eletrocrômico: fenômeno em que ao inserir íons de Li^+ modula sua coloração e então, ao retirar estes íons por meio de um potencial, o filme volta a sua coloração inicial ou estado descolorido. Foi notório que o efeito de descoloração é mais rápido do que o de coloração, sendo um resultado favorável para a aplicação de contra-eletrodo de dispositivos eletrocrômicos.

Nota-se que a amostra com três camadas de V_2O_5 com 5% de Zr e velocidade de deposição de 15 $cm.min^{-1}$, apresentou o pico referente a densidade de corrente mais pronunciado do que as outras amostras, com 12, 18 $mA.cm^{-2}$, confirmando a teoria do mesmo possuir melhor capacidade de inserção de corrente e portanto, de carga, assim, fazendo a relação entre densidade de corrente e a cinética do processo difusional (tempo de inserção e extração), conclui-se que esta amostra apresenta resultados satisfatórios.

5.1.3. Cronocoulometria

As curvas oriundas da técnica analítica de cronocoulometria permitem investigar a capacidade de armazenamento de carga. Lembrando que foi utilizada uma janela de potencial entre -0,85V a +0,85V (ocorrendo a inseção de íons Li^+ e a amostra apresenta a coloração azul e extração de íons Li^+ a amostra apresentando a coloração amarela, respectivamente), com o tempo de polarização de 15s, 30s e 60s. Pelo mesmo motivo que foi citado anteriormente, serão apresentados apenas os resultados referentes ao tempo de polarização de 60s.

Na Figura 11 (a), (b) e (c), estão dispostos os gráficos de barras comparativo com as densidades de cargas (catódica e anódica – entrada e saída de carga, respectivamente) para as amostras de V_2O_5 e V_2O_5:ZrO_2 nas

dopagens de 2,5%; 5%; 7,5% e 10 mol de Zr% com (a) uma, (b) duas e (c) três camadas depositadas nas velocidades de 10, 15 e 20 $cm.min^{-1}$, a fim de proporcionar uma melhor visualização dos dados pertinente as curvas de cronocoulometria exibidas nas Figuras 12 e 13. Segundo Patil (2011), o valor de carga inserida e extraída da matriz do filme de V_2O_5 com uma camada depositada por spray pirólise a 400°C, é de 24-22 $mC.cm^{-2}$, já Almoabadi (2016) fazendo deposição de uma camada por *dip coating* e tratamento térmico em 300°C obteve 18-16 $mC.cm^{-2}$.

Analisando os filmes com uma camada depositada, o filme de V_2O_5 com velocidade de 15 $cm.min^{-1}$ e V_2O_5:ZrO_2 2,5 mol % com velocidade de 20 $cm.min^{-1}$ inserem quantidade de densidade de carga cátodica e anódica semelhante, em torno de 37-38 $mC.cm^{-2}$, segundo Westphal (2015), sendo assim, concluindo-se que para uma camada depositada, a dopagem de Zr com 2,5% não aumenta a densidade de carga inserida no processo de intercalação de íons Li+, porém é vantajoso a dopagem quando comparamos o fenômeno de cinética, pois a amostra dopada mencionada anteriormente, melhora o tempo de extração de íons, sem dopante em torno de 8-9s e com dopante 5s, estando em consonância com Patil (2011), em que deposita, por spray pirólise, V_2O_5 dopado com 5%, 10% e 15% de Mo, em diferentes concentrações e apresentam respostas em torno de 9s e 11s para o processo de inserção/extração de íons Li^+, respectivamente, já Tong (2014) demonstra que filmes densos apresentaram respostas em torno de 13,1s – 13,5s para o mesmo processo.

Investigando os filmes com duas camadas depositadas que podem ser observados na Figura 11 (b), o filme com melhor resposta em relação a densidade de carga é o de V_2O_5 com velocidade de 20 $cm.min^{-1}$, com carga inserida em torno de 81 $mC.cm^{-2}$, conforme resultados obtidos por Westphal (2015). As amostras com dopante, a que apresentou melhor resposta no mesmo fator de análise foi com 5 mol Zr% com velocidade de 20 $cm.min^{-1}$, inseriu em torno de 60 $mC.cm^{-2}$, não sendo satisfatório tal resultado se relacionado com os resultados dos filmes de V_2O_5.

Examinando os resultados das amostras com três camadas depositadas, o melhor resultado encontrado de densidade de carga adquirida

foi da amostra com V_2O_5:ZrO_2 5 mol % com velocidade de 15 cm.min^{-1}, inserindo em torno de 109 mC.cm^{-2}, enquanto as amostras de V_2O_5, independente das velocidades de deposição, inserem em torno de 70 mC.cm^{-2}. Sendo assim, conclui-se que a dopagem de 5% de ZrO_2 traz um ganho significativo de densidade de carga para a matriz de V_2O_5, além de vantajoso ganho na cinética, e então, rapidez de extração de íons de Li^+.

Analisando a tendência geral das amostras, a espessura dos filmes aumentada, seja pelo aumento da velocidade de deposição ou número de camadas depositadas, faz com que o filme consiga ganhar um incremento de densidade, já que precisam de certa largura para que os íons de Li^+ atinjam seu limite máximo de distância a percorrer do caminho de difusão, para que o processo seja reversível, ou seja, distância que seja possível serem inseridos e retirados. Porém, quando essa espessura é muito grossa, os íons inseridos pelo potencial aplicado, adentram a matriz do filme e ficam aprisionados, não conseguindo ser extraídos, tornando então o processo irreversível, isto pode ser analisado pela razão Q_c/Q_a = 1. Algumas amostras exibiram maior quantidade de carga extraída do que a inserida, ou seja, maior densidade de carga catódica do que densidade de carga anódica, isso se dá pelo fato de toda a carga inserida ser retirada antes do término do tempo de polarização e, então, pela ação do potencial aplicado, é extraído densidade eletrônica do substrato FTO.

Os filmes com uma camada depositada V_2O_5: ZrO_2 7,5 mol% com 10 e 15 cm.min^{-1}, confirmam o comportamento já indicado nas análises por cronoamperometria e voltametria cíclica, ou seja, houve a redução irreversível do íon V^{5+}/V^{4+}, não permitindo a inserção de íons Li^+ significativa na sua matriz.

Percebe-se que numa determinada quantidade de dopante de ZrO_2 há uma saturação da matriz de V_2O_5, ou seja, o dopante perde a função de otimização e melhora de propriedades. Mencionado por Patil (2011), o aumento de dopante faz com que diminua a reversibilidade do processo de coloração/descoloração causada pela inserção/extração de íons Li^+.

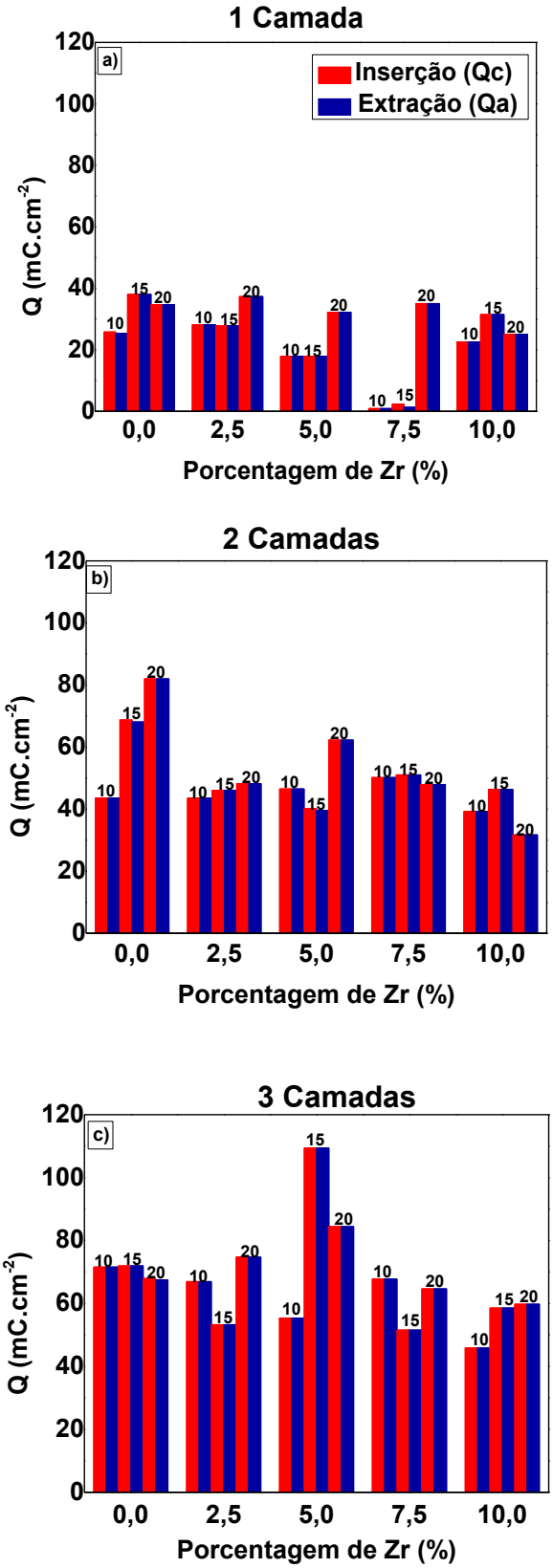

Figura 11: Gráficos de barras comparativo de carga inserida e extraída em função da velocidade de *dip coating* (10, 15 e 20 cm.min^{-1}) e porcentagem de dopagem (0%; 2,5%; 5%; 7,5% e 10%) para a) uma, b) duas e c) três camadas depositadas.
Fonte: WESTPHAL, 2015 (Adaptado)

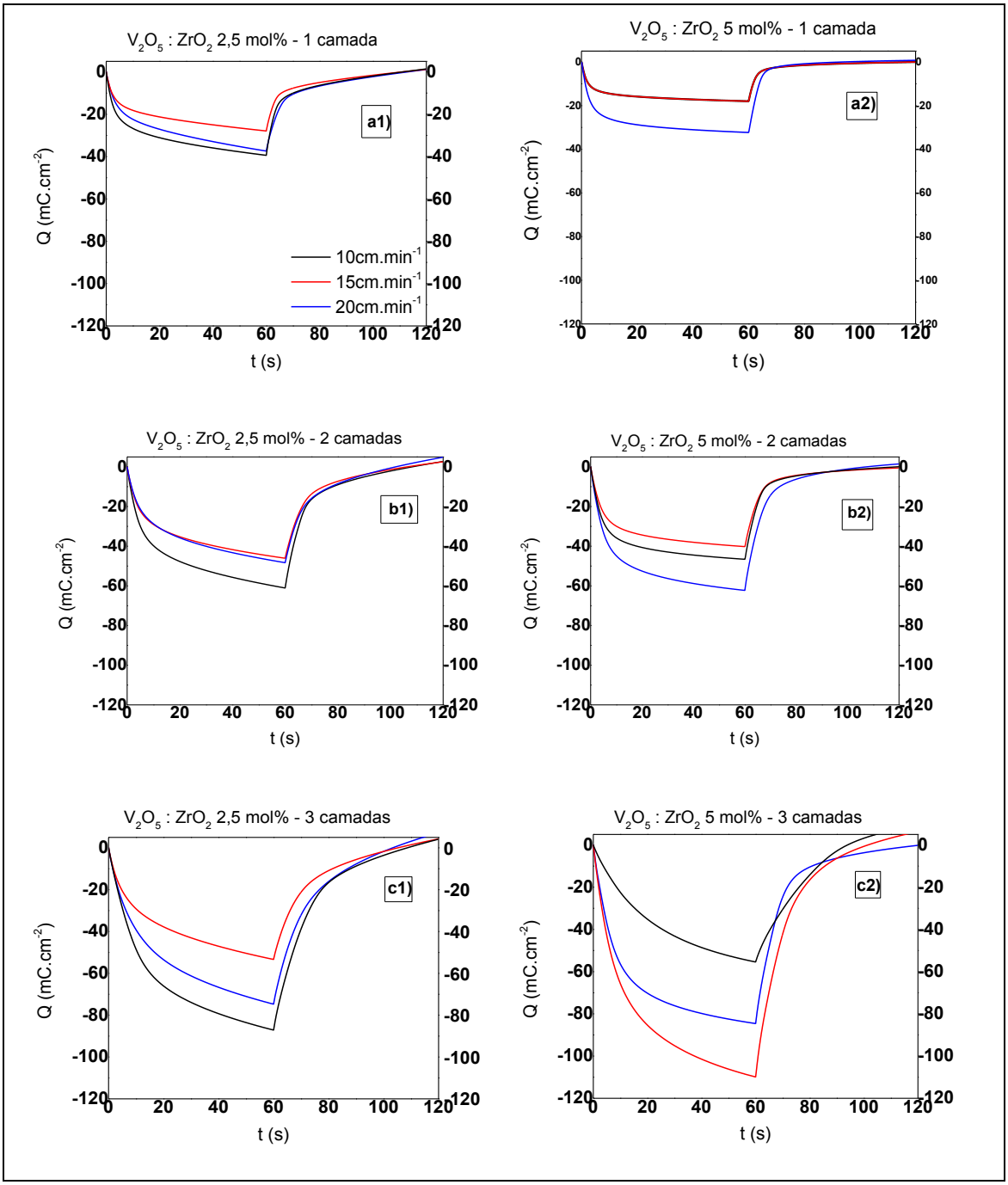

Figura 12: Curvas de cronocoulometria carga inserida e extraída em função da velocidade de *dip coating* (10, 15 e 20 $cm.min^{-1}$) e porcentagem de dopagem (2,5% e 5% de Zr) para a) uma, b) duas e c) três camadas depositadas

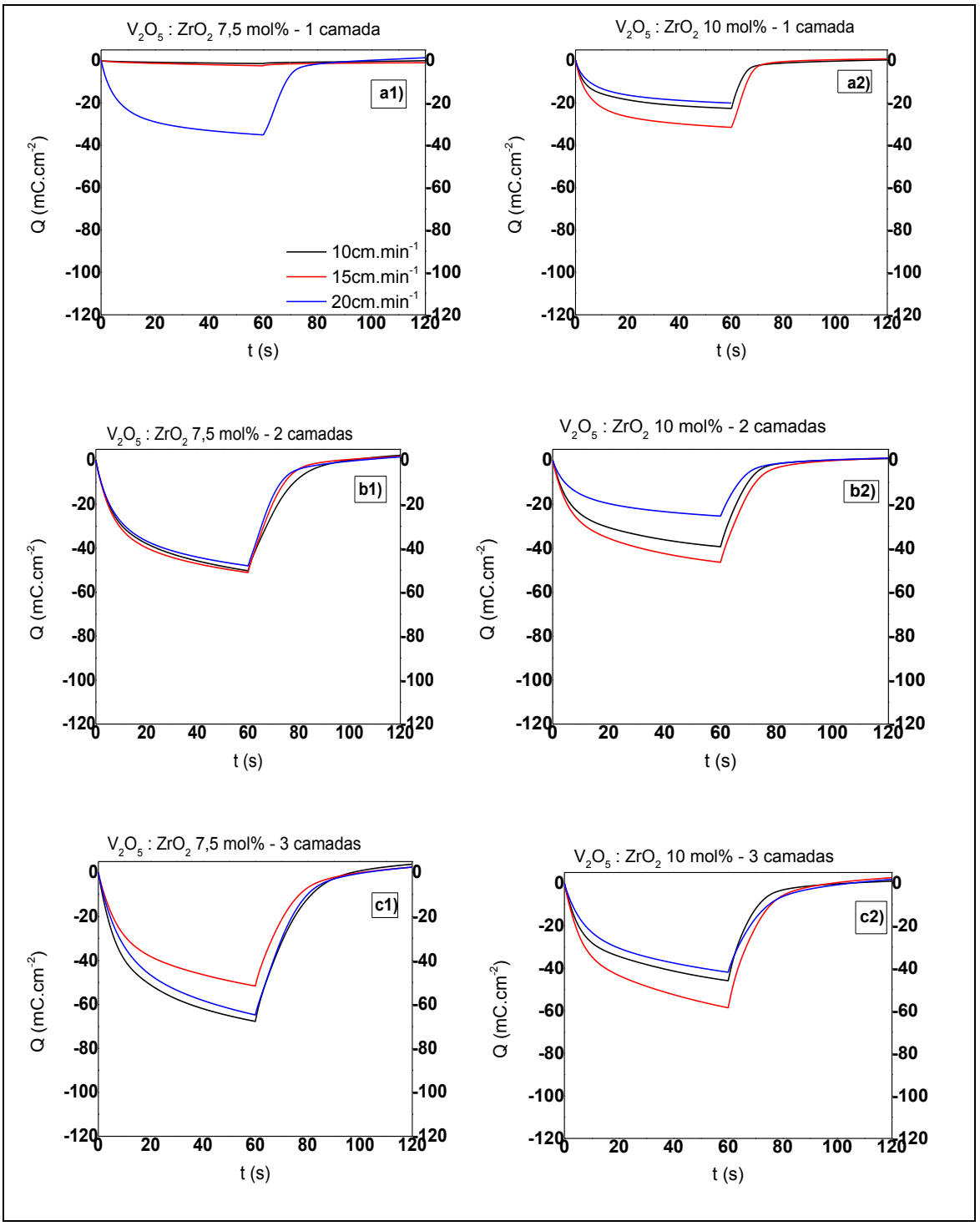

Figura 13: Curvas de cronocoulometria carga inserida e extraída em função da velocidade de *dip coating* (10, 15 e 20 cm.min^{-1}) e porcentagem de dopagem (7,5% e 10% de Zr) para a) uma, b) duas e c) três camadas depositadas

Na Figura 14 foi feita a seleção das amostras que possuíram os melhores resultados com uma, duas e três camadas depositadas. Reforçando então, que o melhor resultado de densidade de carga inserida/extraída e

reversibilidade é a amostra com três camadas de V_2O_5:ZrO_2 5 mol % com velocidade de 15 cm.min^{-1}.

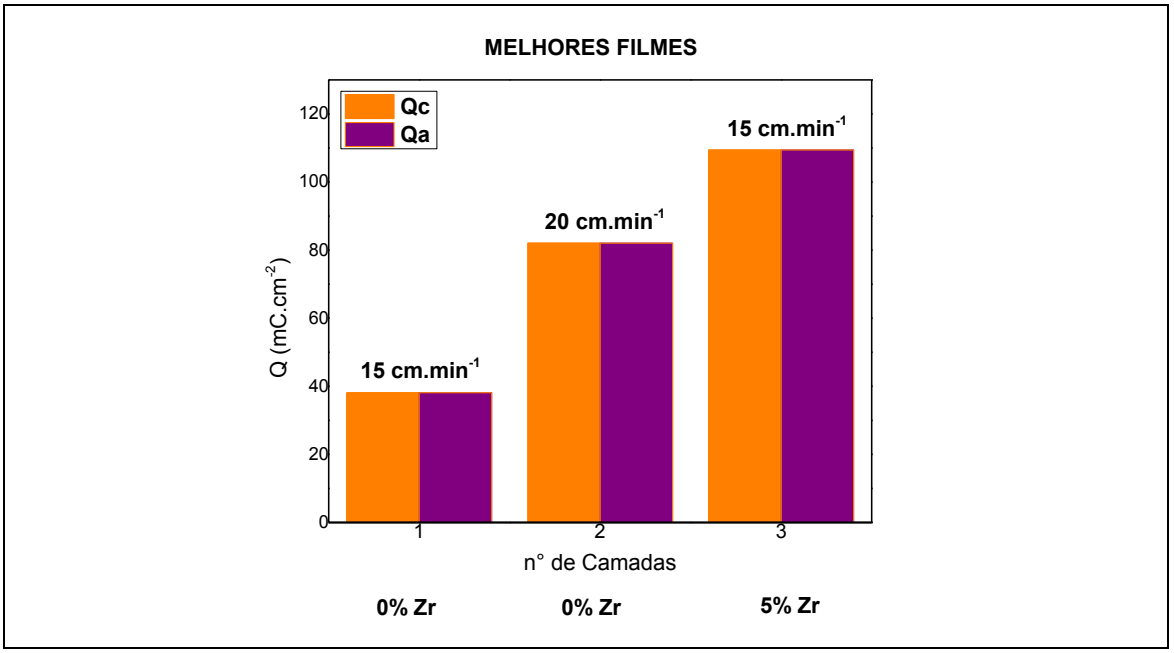

Figura 13: Gráficos de barras comparativo dos melhores resultados de carga inserida e extraída em função do n° de camadas depositadas
Fonte: WESTPHAL, 2015 (Adaptado)

Após a análise das técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria e cruzamento de dados referente a reversibilidade cíclica, boa cinética reacional e melhor densidade de carga inserida/extraída, conclui-se que a melhor amostra é a de três camadas de V_2O_5:ZrO_2 5 mol % com velocidade de 15 cm.min^{-1}.

5.2. Caracterização eletroquímica

5.2.1. Estabilidade cíclica

Após as considerações feitas para a escolha do conjunto de parâmetros que apresentam melhores resultados, foi feita uma investigação somente com o melhor resultado: filme com três camadas depositados numa

velocidade de imersão/emersão de 15cm.min^{-1} de V_2O_5 dopado com 5% de ZrO_2. Então, este foi apresentado para estudo de estabilidade cíclica com a técnica de voltametria cíclica, que consiste na amostra ser submetida a 150 ciclagens com uma taxa de varredura de 20 mV/s (considera-se um ciclo a aplicação do potencial e então, o processo de inserção de íons Li^+ na amostra ocorre, mudando a coloração para azul, após isso, ocorre a despolarização, e são extraídos os íons de Li^+, e então retorna para o estado descolorido). Esta técnica tem por objetivo submeter a amostra a um longo período de carga e descarga para que seja possível a verificação da eficiência da capacidade de inserção de carga, a cinética das reações difusionais e reversibilidade do processo.

Para efeito comparativo, na Figura 15, observa-se que (a) a amostra com 3 camadas depositadas com velocidade de 10cm.min^{-1} do óxido V_2O_5 sem dopante (WESTPHAL, 2015) e a (b) amostra com três camadas de V_2O_5 dopado com 5% de ZrO_2 com velocidade de deposição de 15cm.min^{-1}. A primeira amostra foi submetida a 140 ciclagens e a segunda a 150 ciclagens com o objetivo de extrapolar os valores conseguidos e tentar prever comportamento de possíveis medidas posteriores para além do estipulado até o momento neste estudo.

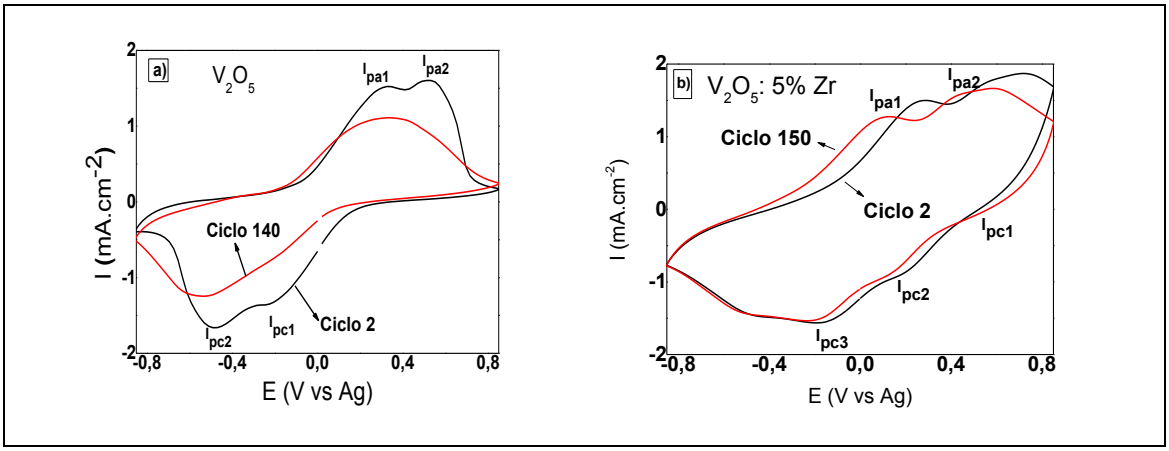

Figura 14: Voltamogramas referentes as amostras de V_2O_5 e V_2O_5 : ZrO_2 5 mol% com 3 camadas depositadas com velocidade de 15cm.min^{-1}, a) no ciclo 1 e ciclo 140 (WESTPHAL, 2015) e b) no ciclo 1 e ciclo 150.

Nota-se que na primeira amostra, possui um incremento significativo de densidade de corrente, nos picos I_{pa1} e I_{pa2} apresenta 1,52 e 1,6 mA.cm^{-2} e, nos picos I_{pc1} e I_{pc2} se observa -1,32 e -1,66 mA.cm^{-2}, já a segunda amostra possui

densidade de corrente, nos picos I_{pa1} e I_{pa2} apresenta 1,49 e 1,87 mA.cm^{-2} e, nos picos I_{pc1} e I_{pc2} se observa -0,85 e -1,53 mA.cm^{-2}. Porém, na primeira amostra, há um abaixamento significativo dos picos anódicos e catódicos, para 1,03 e 1,09 mA.cm^{-2} e, -0,78 e -1,25 mA.cm^{-2}, dando indícios que a perda de densidade de corrente e consequente perda de armazenamento de carga, possivelmente, é decorrente dos íons de Li^+ serem inseridos e então ficam aprisionados na rede cristalina da matriz do óxido de V_2O_5, fazendo com que a eficiência dos processos de inserção e extração dos íons de Li^+ seja decrescida. Porém, na segunda amostra, dopada com 5% de ZrO_2, visualiza-se que ambos os picos anódicos tem uma perda de corrente em torno de 0,22 mA.cm^{-2}, comportamento que não se repete com os picos catódicos. Porém os picos anódicos (P_{a1} e P_{a2}), após a amostra ser submetida a 150 ciclos, desloca-se 0,166V e 0,13V para potenciais mais catódicos, respectivamente, sendo assim, conclui-se que este último possui excelente estabilidade cíclica e reversibilidade (YIN, 2012). Conforme Wei (2015) diminuir o potencial anódico, ou então o deslocamento para potencial mais catódico, é favorável para que os íons Li^+ deixem a estrutura cristalina da matriz mais facilmente, melhorando a estabilidade cíclica.

5.2.2. Estudo difusional com voltametria cíclica

Pelo método de voltametria cíclica submetendo a melhor amostra a um estudo com diferentes velocidades de varredura, possibilita investigar o comportamento difusional do processo de inserção e extração de íons. Foi utilizado o mesmo equipamento já descrito anteriormente com as seguintes taxas de varredura para a amostra de V_2O_5: 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mV/s, respectivamente, já para a amostra de V_2O_5: ZrO_2 5 mol% foram: 2, 5, 10, 15 20, 30 e 50 mV/s, Os ciclos foram submetidos em ordem decrescente, indo das taxas de varredura mais altas para as mais baixas (Figura 16).

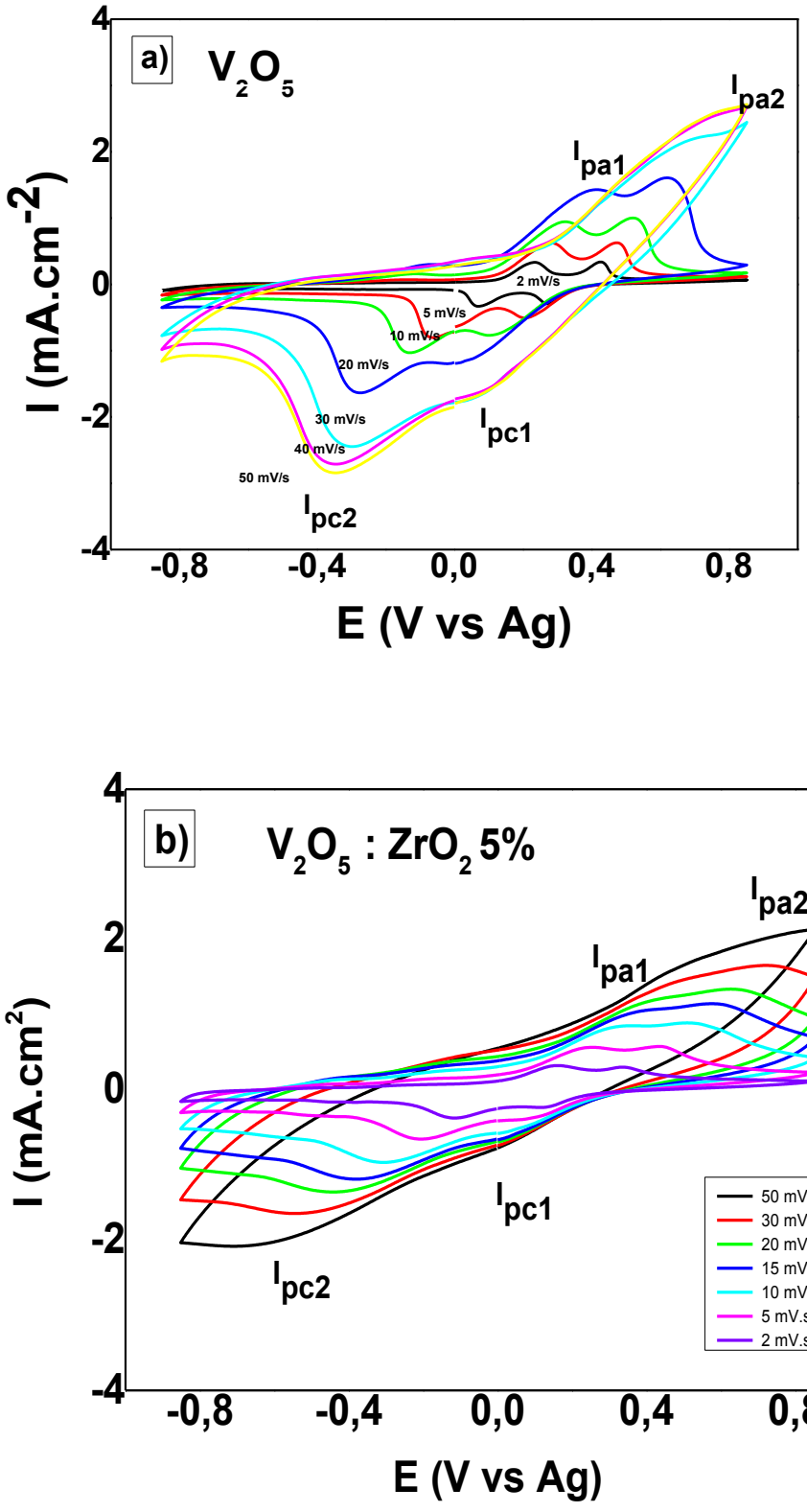

Figura 15: Voltamogramas referentes as amostras de a) V_2O_5 e b) V_2O_5: ZrO_2 5 mol% em função da velocidade de varredura

Os voltamogramas obtidos em velocidade alta, 50 $mV.s^{-1}$, apresentam apenas um par de picos redox, pico anódico com densidade de corrente positiva e pico catódico com densidade de corrente negativa, isto é atribuído principalmente pelas reações faradaícas de inserção e extração de íons de Lítio. Além disso, o aumento de densidade de corrente como resposta do aumento da taxa de varredura, demonstra a excelente cinética e reversibilidade do material. Assim como, a distância entre os picos anódicos e catódicos aumenta conforme a velocidade de varredura aumenta, devido ao excessivo aumento dos potenciais. Já a suave movimentação das posições dos picos pode ser atribuída à queda de tensão causada pela resistência elétrica da alta velocidade de varredura (MU,2015).

A observação de dois picos catódicos indicam que o processo de inserção de íons Lítio ocorre em múltiplas etapas. O primeiro pico de redução, que coincide com o primeiro pico catódico deve-se a redução de uma parte dos íons V^{5+} para íons V^{4+} e o restante dos íons V^{5+} são reduzidos a íons V^{4+} no segundo pico catódico, e para as mudanças de fase de α-V_2O_5 para ε-$Li_{0,5}V_2O_5$ e ε-$Li_{0,5}V_2O_5$ a δ-LiV_2O_5, respectivamente. As reações de que ocorrem no primeiro e segundo pico anódico correspondem as reações de oxidação do par redox, que correspondem à extração dos íons Lítio e às sucessivas Transformações de fase: δ-LiV_2O_5 para ε-$Li_{0,5}V_2O_5$, e de ε-$Li_{0,5}V_2O_5$ para α-V_2O_5, respectivamente (LIANG,2015; UMESHBABU, 2016).

Tabela 1- Densidade de corrente dos picos anódicos/catódicos da amostra de V_2O_5:ZrO_2 com 5 mol% com diferentes velocidades de varredura

Picos anódicos/catódicos de densidade de corrente ($mA.cm^{-2}$)				Velocidade de varredura ($mV.s^{-1}$)
I_{pa1}	I_{pa2}	I_{pc1}	I_{pc2}	
1,44	1,95	-0,78	-2,03	50
1,42	1,66	-0,7	-1,64	30
1,19	1,34	-0,66	-1,36	20
1,05	1,15	-0,63	-1,19	15
0,85	0,89	-0,56	-0,97	10
0,56	0,58	-0,38	-0,65	5
0,32	0,3	-0,23	-0,38	2

Se a corrente dos picos anódicos e catódicos aumentam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura demonstram, portanto, possuir comportamento difusional no processo redox e a inclinação da linha reta representa diretamente que o processo cíclico é controlado por difusão (MU, 2015; PATIL, 2011). Contudo, podemos analisar o comportamento difusional da amostra com três camadas de V_2O_5:ZrO_2 com 5 mol% na Figura 16.

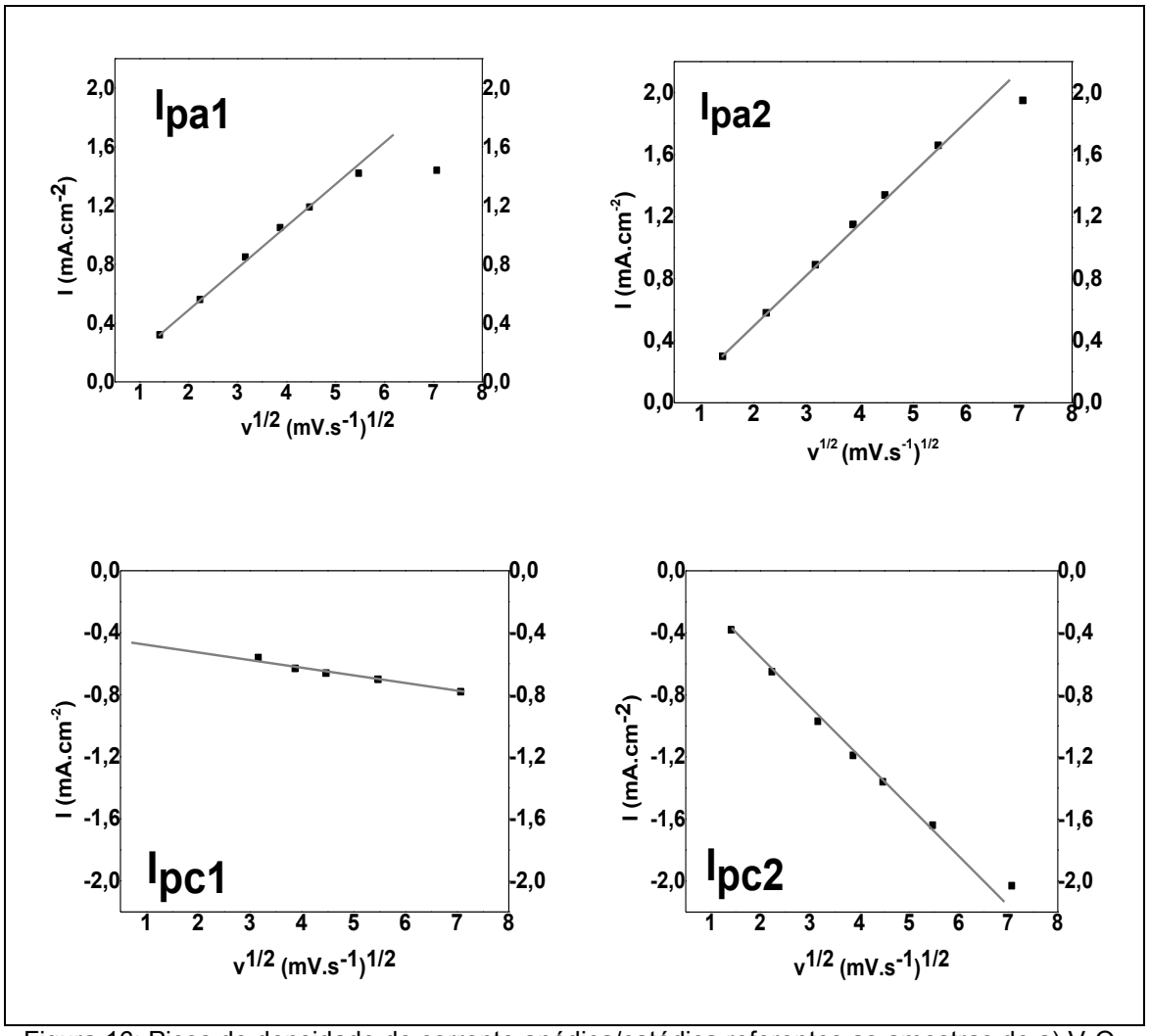

Figura 16: Picos de densidade de corrente anódica/catódica referentes as amostras de a) V_2O_5 e b) V_2O_5: ZrO_2 5 mol% em função da raiz quadrática das velocidades de varredura

Percebe-se que em todas as retas anteriormente citadas, os picos oriundos de taxas de velocidade de varredura mais altas não apresentam linearidade, isto pode ser explicado conforme Mu (2015), em que a razão pela qual algumas amostras obtêm menor desempenho cinético e difusional, é que os íons do eletrólito passam mais tempo no processo de inserção da matriz, por isso é difícil os íons do eletrólito chegarem à interface do eletrodo quando submetidas a altas taxas de varredura são aplicadas.

5.3. Caracterização estrutural e morfológica

5.3.1. Difração de raios-X

Os difratrogramas de raios X apresentados na Figura 17, correspondem ao (a) do filme fino de V_2O_5 dopado com ZrO_2 depositado sobre o substrato (FTO) com tratamento térmico à temperatura de 350°C por 30 minutos, (b) V_2O_5 nas mesmas condições de tratamento e (c) substrato utilizado, FTO. Foi adotado o padrão [PDF 41-1426] pra indexar os picos do difratograma obtido, condizente ao V_2O_5 policristalino, possuindo os parâmetros de rede teóricos ***a***= 11,516Å, ***b***= 3,565 Å e ***c***= 4,372 Å, concordando com a estrutura ortorrômbica.

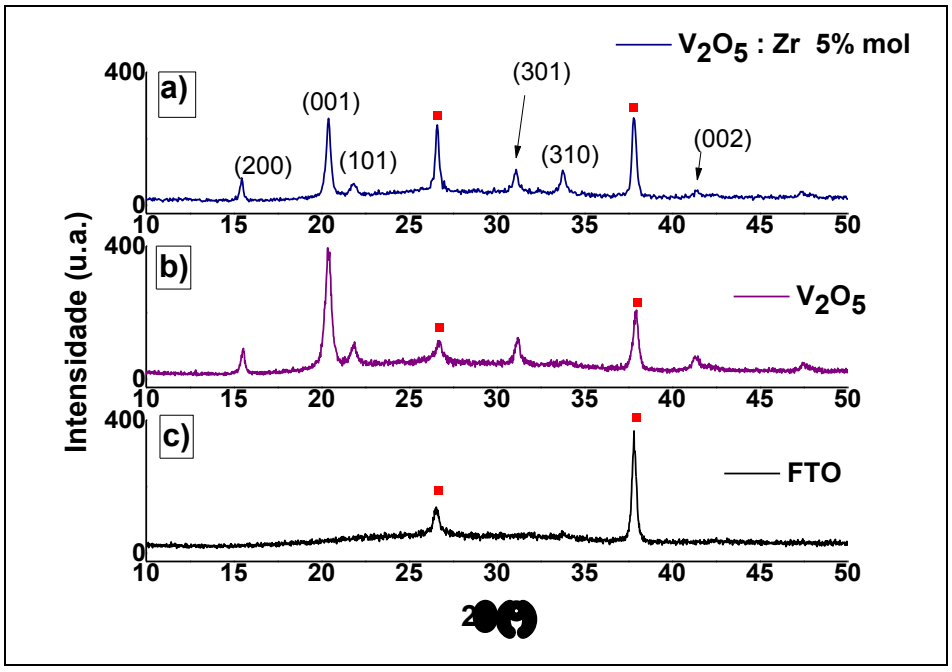

Figura 17: Difratogramas referentes a amostra de a) V_2O_5 : ZrO_2 5 mol%, b) V_2O_5 e c) substrato FTO.

Como o filme fino de V_2O_5 dopado com Zr é depositado sobre o substrato de FTO, a estrutura deste último também é detectada pelo difratômetro. Então, para discernimento dos picos do substrato, foi efetuado um difratograma somente do mesmo sem a deposição do filme. Então, o branco

analítico do FTO conta com dois picos de difração nos valores de 2θ= 26,54° e 37,82°, de acordo com a Figura 17 (c). Os picos de difração em concordância com os filmes finos de V_2O_5:ZrO_2 estão localizados em valores de 2θ = 15,45°; 20,40°; 21,80°; 31,10°; 33,75°; 41,35° conferindo os planos (200), (001), (101), (301), (310) e (002), respectivamente, na qual, os picos (001) e (002) estão em concordância com os autores Abbasi (2015) e Wang (2013).

Uma vez que o filme apresenta uma orientação preferida no plano (001), constatada pela comparação de intensidade deste e demais picos, prevê-se uma estrutura lamelar, sendo benéfico para a inserção e extração de íons de sua matriz (YONG, 2015). Além do plano cristalino (001), a subsequente existência de orientações características como (101) e (002) evidencia a existência, no plano, de uma organização do tipo cadeia V-O-V. A predominância da orientação (001) reflete o crescimento dos filmes ao longo do eixo ***c***, perpendicular à superfície do substrato (KODURU, 2013) ou ainda, as lamelas estão dispostas em planos paralelos ao substrato (BENMOUSSA, 2003).

Fazendo um comparativo dos difratogramas do V_2O_5 e V_2O_5 dopado com Zr, observa-se que a adição do dopante faz diminuir a intensidade do pico (001). Com isso, pode ser atribuído que quanto menor a intensidade dos picos de difração, menores são as dimensões dos cristalitos (LI, 2013), observando então, a tendência de que a área superficial seja maior, reforçando os valores de carga inseridos e também, uma possível atividade catalítica (GÖKDEMIR, 2014).

Tomando como referência o pico de maior intensidade, neste caso, o pico condizente com o plano cristalino (001), nota-se que a intensidade do pico difere com a adição do dopante e também, causa o deslocamento dos picos em comparação ao pico padrão escolhido. Dando um indicativo que possa haver um estreitamento ou alargamento das distâncias interplanares, assinalado na tabela abaixo.

Tabela 2 - Distância interplanar calculada a partir do pico relacionado ao plano cristalino (001)

Amostras	Distância interplanar - plano padrão (001) Å
V_2O_5 padrão (PDF 41-1426)	4,3790
V_2O_5	4,3540
V_2O_5:ZrO_2 – 5%	4,3498

A mudança entre as distâncias interplanares com o aumento do dopante é graças a perda de água intercalada e o aumento de interação atrativa entre íons carregados positivamente e V_2O_5 carregado negativamente. (NEGM, 2013; SILVA, 2015). No nosso caso, não há a adição de água na síntese do sol, porém, temos a peculiaridade de reproduzir esta metodologia na cidade de Pelotas possuindo umidade elevada, podendo ter sido, em algum momento, aprisionado moléculas de água do ambiente e serem perdidas no tratamento térmico.

Para estimar o tamanho dos cristalitos, foi utilizada a metodologia adotada por Abbasi (2015). Neste trabalho, foram calculados a partir da equação de Scherreer que se fundamenta no alargamento do pico de difração correspondente ao plano cristalino (001), podendo ser observada na Equação (1):

$$h = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

onde, k é o fator de forma do cristalito, esta constante é depende da forma das partículas de cada material, para este caso,por apresentar forma esférica k = 0,9, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, será usado o valor de λ = 1,54 Å pois a análise foi realizada com raios X de CuKα e β é fator de correção instrumental dado pela expressão matemática, dada pela Equação (2):

$$\beta = \sqrt{(\beta_f)^2 - (\beta_p)^2} \qquad (2)$$

sendo, β_p a largura da meia altura do pico de difração de maior intensidade do difratograma da amostra (FWHM), no nosso caso pico correspondente ao plano cristalino (001) e β_f é a largura da meia altura do pico de difração do pico de maior intensidade padrão, então, o plano cristalino (001) padrão. Os valores do cristalito calculados para o filme de V_2O_5 sem dopante e do filme de V_2O_5 com 5% mol de ZrO_2 são conferidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores do tamanho do cristalino calculados a partir do pico relacionado ao plano cristalino (001)

Amostras	Largura da meia altura do pico (001)	Valores calculados para o tamanho do cristalito
V_2O_5 padrão (PDF 41-1426)	0,11°	-
V_2O_5	0,44°	18,95 nm
V_2O_5:ZrO_2 – 5%	0,31°	27,856 nm

Confirma-se, então, que o valor calculado do cristalito da amostra dopada com Zr é significativamente mais alto que o valor do cristalito do V_2O_5 sem dopante. A Figura 18 mostra a diferença de intensidade entre o pico que foi escolhido como referência (pico 001) das amostras de V_2O_5 e V_2O_5:Zr 5%, sendo possível notar que há um abaixamento de pico da amostra com dopante. Na literatura, foi mencionado por Abbasi (2015), que a amostra de V_2O_5 depositada a 300°C teve o valor calculado de cristalito do pico padrão (001) em 22,2 nm, já o valor obtido para a amostra de V_2O_5 depositada a 400°C em 24,6 nm, sendo assim, concluiu-se que com o aumento de temperatura de deposição, aumenta a cristalinidade e são formados grãos maiores.

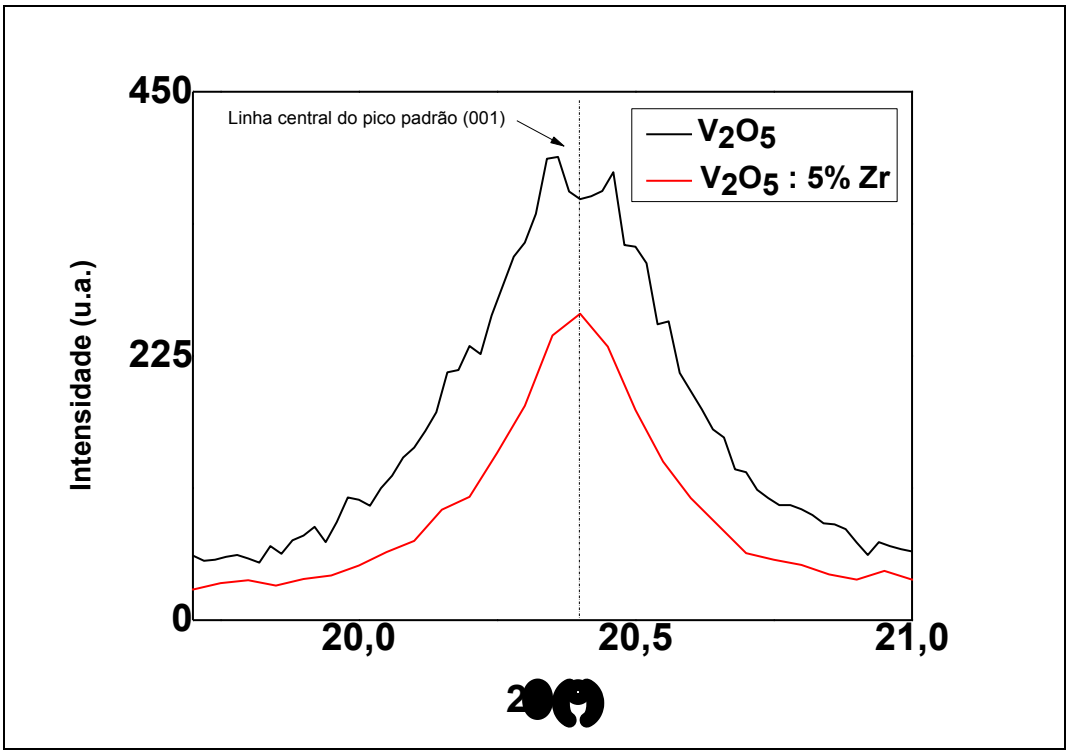

Figura 18: Aproximação dos picos relacionado ao plano cristalino (001) das amostras de V_2O_5 e V_2O_5 : ZrO_2 5 mol%.

5.3.2. Microscopia de força atômica (AFM)

Com o AFM é possível observar a morfologia da superfície dos filmes, rugosidade e dar uma representação esquemática bidimensional e tridimensional da sua formação.

Algumas considerações devem ser feitas, já que as amostras são depositadas sob um substrato, torna-se relevante mencionar que o FTO (substrato utilizado neste estudo) apresentou rugosidade RMS igual a 4,59 nm. Para fins comparativos, foi feita medidas com amostras de V_2O_5, então tivemos o resultado de rugosidade RMS igual a 7,40 nm.

Na Figura 19 são apresentadas as análises morfológicas e topográficas da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr com as áreas de 1μm X 1μm e 5 μm X 5 μm produzidas pelo software *Gwyddion* 2.4.

Segundo Wang (2013) na sua investigação com filmes de vanádio depositados por *dip coating* numa temperatura de 300°C, obtiveram as imagens de AFM em forma planar indicando, então, que a adição de íons metálicos não afetam a formação dos filmes. Logo, nas imagens de AFM da

amostra dopada com Zr que a superfície tem formato irregular e é visualizada uma estrutura densa e compacta na sua maior parte, apresentando uma rugosidade RMS igual a 7,06 nm, calculado com referência de área igual a 1 µm X 1 µm, comportamento em consonância com o relato de Abbasi (2015) que apresentou filmes de V_2O_5 depositados a 300°C e apresentou rugosidade RMS igual a 6,95 nm.

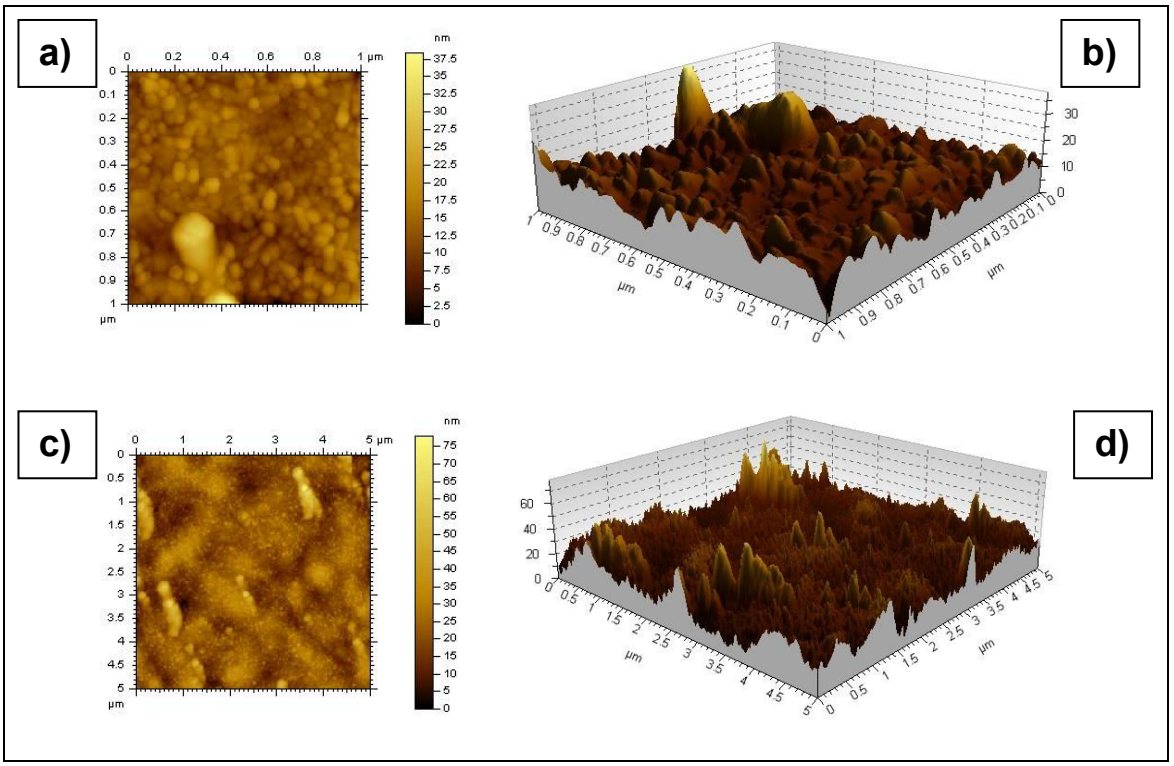

Figura 19: Imagens bidimensional e tridimensional de AFM da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr com as áreas de a) e b) 1µm X 1µm e c) e d) 5 µm X 5 µm

O autor ainda demonstra que a morfologia e rugosidade de filmes preparados em 500°C, são visualizados grãos muito maiores e nesta temperatura aumenta a homogeneidade da amostra, indicando que o aumento da temperatura faz o crescimento ser uniformizado, nas condições anteriormente mencionadas, os filmes apresentam uma rugosidade RMS igual a 7,61 nm, apresentando maior rugosidade devido a temperatura mais elevada.

5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens mostradas na Figura 20 estão dispostas em duas ampliações: 5.000X e 10.000X, e revelam uma superficíe na sua maior parte com alta homogeneidade e raros poros, sendo confirmada pela Figura 19 (a), estando em concordância com o que foi relatado por Irani (2013). Em seu estudo, filmes de V_2O_5 são depositados por spray pirólise numa temperatura de 300°C, preve esta tendência de ausência de formação de grãos e, de igual modo, a amostra depositada numa temperatura de 400°C nenhum grão foi observado, porém há a formação de fronteiras, indicando o início da evolução de alguns grãos. Com o aumento da temperatura de crescimento, o tamanho de grãos se apresentam maior, o que pode ser devido o aumento da movimentação de espécies por difusão superficial levando a formação de grãos menores. Estes grãos menores, em seguida, fundem-se e formam grãos maiores, se relacionando a um estágio de nucleação (RAJ, 2013).

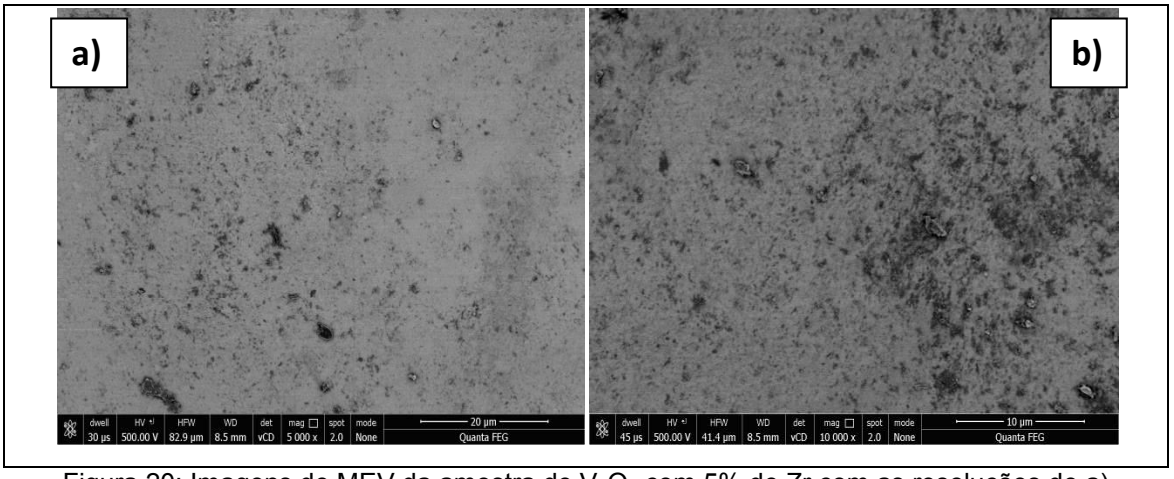

Figura 20: Imagens de MEV da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr com as resoluções de a) 5.000X e b) 10.000X.

5.3.4. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Na Figura 21, observa-se a análise feita por EDS na amostra de V_2O_5:ZrO_2 5 mol% e é confirmada a presença dos átomos de vanádio e zircônio, sendo possível perceber a presença dos átomos de vanádio nos valores de energia de K_α = 4,95220 keV, $K_{\beta1}$ = 5,42729 keV e $L_{\alpha1}$ = $L_{\alpha2}$ =

0,5113 keV, os valores que detectam os átomos do elemento zircônio são $L_{\alpha 1}$ = 2,04236 keV e $L_{\alpha 2}$ = 2,0399 keV. Já os valores de $Sn_{L\alpha}$ = 3,44388 keV, $Sn_{\beta 1}$ = 3,66280 keV e $Sn_{\beta 2}$ = 3,90486 kev são oriundos do FTO utilizado como substrato. Os picos com maior intensidade são dos átomos V L_{α} e V K_{α}, sendo o primeiro com aproximadamente 26K e o último com 10,4K de intensidade. Os picos V K_{α}, V $K_{\beta 1}$ e V $L_{\alpha 1}$ são reportados por Umeshbabu (2016), portanto, os resultados apresentados estão em concordância com a literatura.

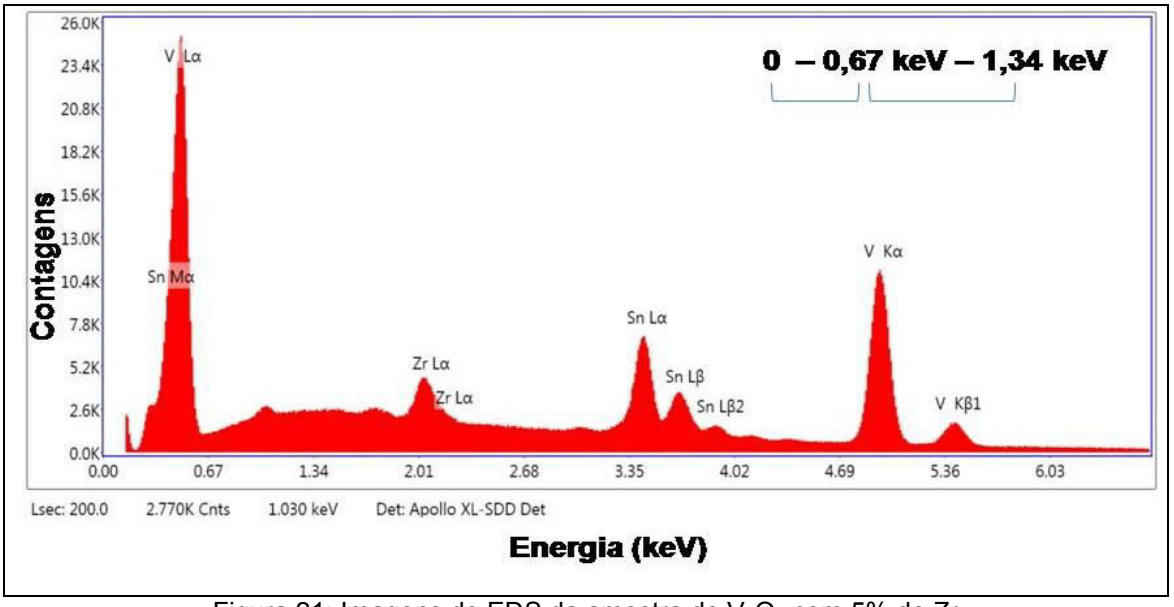

Figura 21: Imagens do EDS da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr

A Tabela 4 mostra os valores calculados dos percentuais de peso e atômico de V/Zr e os raios atômicos, obtendo-se:

Tabela 4 - Relação percentual entre átomos de V/Zr e raio atômico da amostra de V_2O_5 com 5% de Zr

	Elementos Químicos	
Percentuais	Vanádio (V K)	Zircônio (Zr L)
Peso	63,5%	5%
Atômico	79,6%	3,5%
Raio atômico	0,6407 Å	0,0427 Å

5.4. Caracterização óptica

5.4.1. Espectroscopia no UV-Visível *(Ex situ)*

As curvas de transmitância dos filmes de V_2O_5 e V_2O_5:Zr 5 mol% foram realizadas *ex situ*, com o objetivo de investigar o comportamento dos filmes eletrocrômicos nos estados colorido e descolorido. A faixa de comprimento de onda (λ) utilizada nesta análise é de 300 nm a 1100 nm. Inicialmente, fizemos medidas com o filme sem aplicação de nenhum potencial, com o objetivo de verificar a transmitância antes da polarização. Posteriormente, fez-se as medidas com o filme submetido a uma polarização, sob um potencial catódico de -0,85V, por 60 segundos, provocando uma resposta colorida do filme. Concluindo o processo, realizou-se novamente a análise sob potencial anódico de +0,85 V por 60 segundos, então estando descoloridos.

A partir das curvas de transmitância *ex situ* do filme de V_2O_5 dopado com 5 mol% de ZrO_2 mostradas na Figura 22, é possível considerar, com λ=633 nm, o filme transmite aproximadamente 79,5 % da radiação incidente. Ocorrendo a polarização da amostra, a transmitância decresce para, aproximadamente 39,3% e, ao cessar a polarização, vai para 82,2%; portanto, ao realizar a despolarização, este melhorou a sua “transparência”, podendo nos dar indícios de boa reversibilidade de coloração (inserção de íons Li^+) e descoloração (extração de íons Li^+), assim, a variação de transmitância é de 42,9%. Segundo Benmoussa (2003), havendo a polarização e posterior despolarização, a %T não volta ao valor inicial sugerindo que alguns íons Li^+ ficaram aprisionados na matriz de V_2O_5.

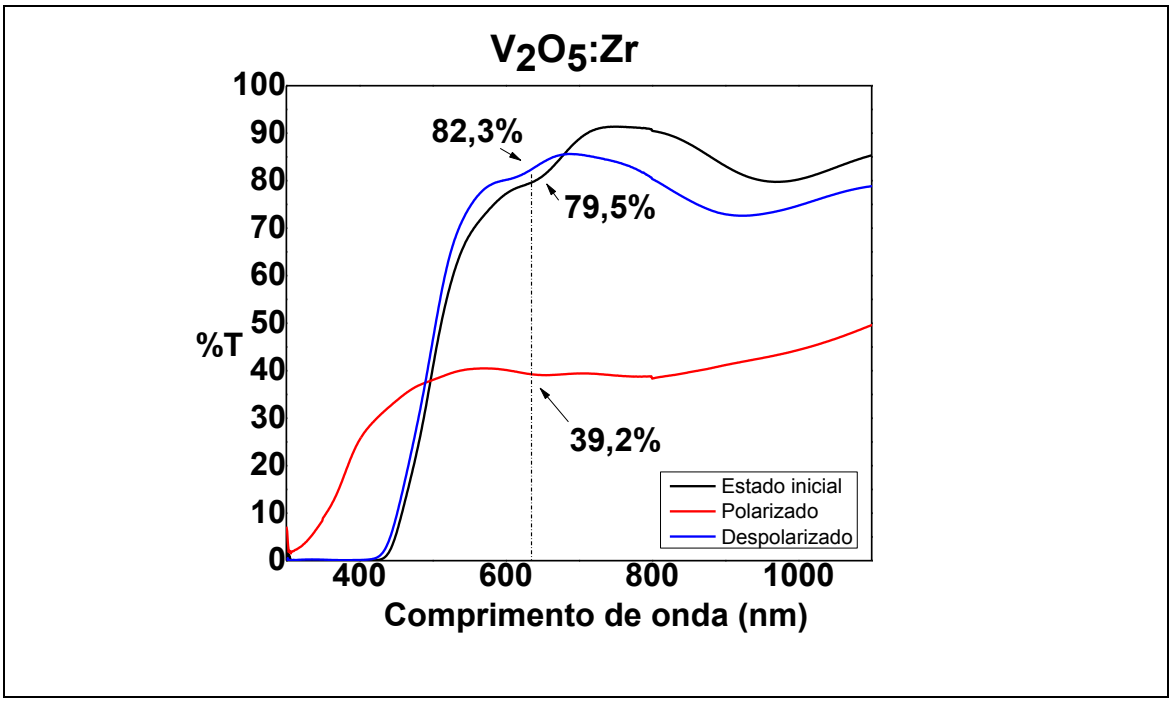

Figura 22: Curvas de transmitância feitas *ex situ* do filme V_2O_5 com 5% de Zr polarizado/despolarizado

Para fim de comparação, os mesmos parâmetros e procedimentos foram adotados para o filme de V_2O_5, com isso, foi verificado que a amostra transmite aproximadamente 82,6% da radiação incidente. Ocorrendo a polarização, a transmitância decresce para, aproximadamente, 54,2% e, ao cessar a polarização, vai para 85,5%, assim, a variação de transmitância é de 31,3%. Como observado na Figura 23:

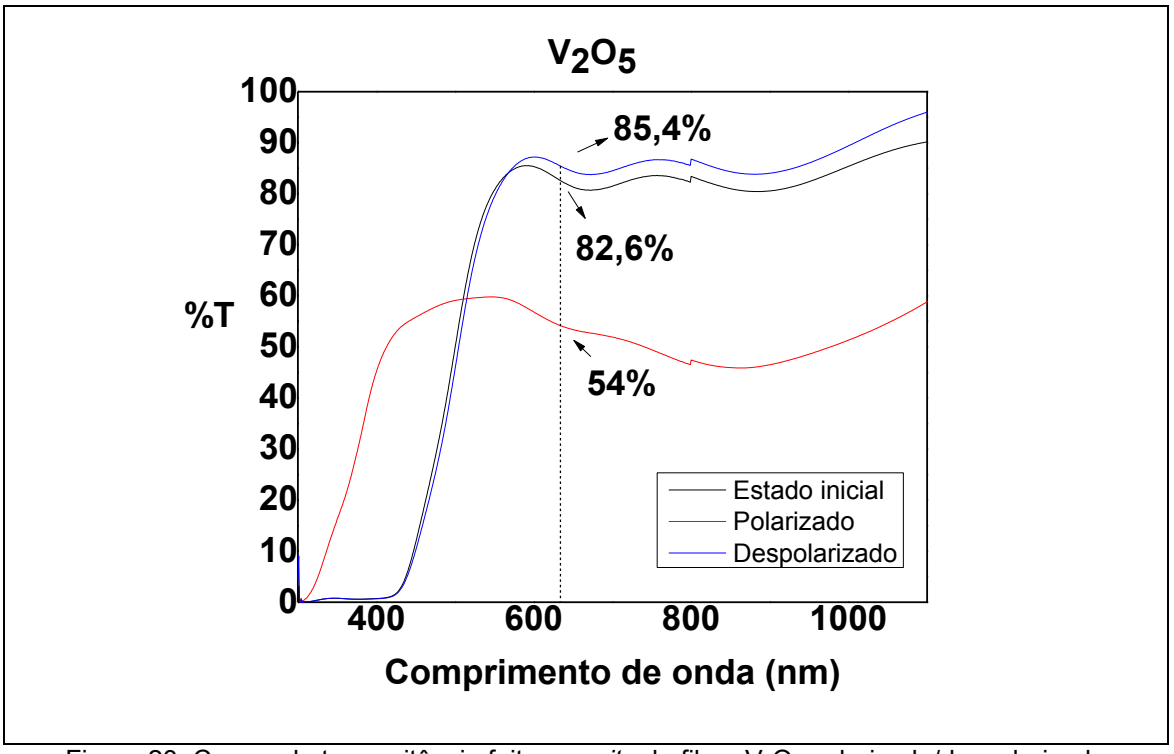

Figura 23: Curvas de transmitância feitas ex *situ* do filme V_2O_5 polarizado/despolarizado

Raj (2013) demonstrou em sua investigação de filmes finos de V_2O_5 depositados pela técnica *dip coating* que a temperatura de deposição interfere diretamente na transmitância apresentada pelos filmes. Então, as amostras foram tratadas termicamente, nas temperaturas de 150°C, 300°C e 500°C. Filmes tratados com temperatura de 150°C apresentaram estrutura amorfa e baixa absorção, e nas outras duas temperaturas mais elevadas, tiveram absorção significativa entre os comprimentos de onda 530 nm e 600nm. A amostra que apresentou maior transmitância óptica foi com temperatura de 500°C, chegando ao valor de 75%. Com isso, os valores de transmitância maiores do filme é explicada pela natureza da superfície e a diminuição da espessura das amostras. O aumento na transmitância mostra que uma menor quantidade de fótons podem ser espalhados pelos defeitos presentes no filme fino de V_2O_5 (MANE, 2015).

No artigo de Mane (2015), que sintetiza filmes de finos de V_2O_5 por spray pirólise nas temperaturas de 350°C, 400°C, 450°C e 500°C, os valores avaliados de *band gap* diminui de 2,53 eV possuindo %T = 13%, até 2,35 eV possuindo %T = 44%, com o aumento da temperatura do substrato de T_{350} a T_{500}. A temperatura mais baixa, apresentou a diminuição do *band gap,* isto pode ser devido a perda de átomos de oxigênio com a saída de seus elétrons

da rede cristalina do V_2O_5 e esta perda resulta na criação de defeitos estruturais – vacâncias - dos íons de oxigênio que são carregados positivamente e criando níveis de energia extra apenas no *band gap* energético acima da banda de valência e atua como centros de doação. Estes centros de doação, ou então, armadilhas eletrônicas é que são responsáveis pela larga banda de absorção. A formação de fases metaestáveis ou sub-estequiométrica V_2O_{5-X} é que controlam as propriedades ópticas e elétricas dos filmes finos.

Raj (2013) demonstrou em seus trabalhos que com o aumento da temperatura de tratamento térmico a banda de absorção se desloca para a região do vermelho, este deslocamento pode ser devido ao aumento da liberdade de densidade eletrônica causada pela remoção de átomos de oxigênio da rede cristalina do óxido. Assim, elevada transmitância do filme indica a sua baixa rugosidade superficial e boa homogeneidade, pois superfícies mais lisas resultam em menor dispersão de luz e, portanto, aumento da transmissão especular (SENAPATI, 2016).

Senapati (2016) sintetizou V_2O_5 com peróxido de hidrogênio e depositou por *spin coating*, após isso, secou, em temperatura ambiente, por 96 h e 192 h. Assim, os valores de *band gap* obtidos foram de 2,47 eV e 2,36 eV. Já o autor Beke (2011) menciona em seu trabalho os valores de *band gap* de filmes de V_2O_5 sintetizados pelo método sol-gel *dip/spin coating* entre 2,2 eV e 2,4 eV.

Quando o filme é tratado termicamente sob uma temperatura alta, a banda de energia é deslocada para uma banda energética de fótons com energia mais baixa, indicando claramente que, o inteem que há o aumento da temperatura de tratamento térmico (RAJ, 2013).

O autor Irani (2013) confirma as afirmações de Raj (2013) e ainda complementa a sua teoria, no aumento da temperatura de tratamento térmico além de diminuir o *band gap*, faz com que a transparência da amostra seja aumentada, pois o filme que apresenta uma espessura mais fina também manifesta valores de índice de refração mais elevados. No seu estudo, Irani (2013) depositou filmes do mesmo óxido deste estudo pelo método de spray pirólise na faixa de temperaturas de 350°C – 500°C e estas amostras apresentaram a mudança da coloração azul de 2,5 eV para 2,8 eV, nesta

ordem. Pois a elevação da temperatura aumenta a cristalinidade das estruturas, ocorrendo a redução de defeitos estruturais; com isso, os valores de coeficiente de extinção diminuem da mesma forma.

Este fenômeno é chamado efeito Moss em que ocorre uma mudança energética do nível de Fermi, ocasionando o bloqueio de alguns estados energéticos mais baixos, com isso há o alargamento da borda de absorção e, então o deslocamento da banda de absorção condizente com a coloração azul. Este *gap* alargado somado com a não-homogeneidade superficial são responsáveis também pela reforçada transmissão na região UV para amostras tratadas a temperatura de 500°C – 550°C. Com isso, em síntese, tratamento térmico em altas temperaturas provocam uma melhor transmissão na região de alta energia, pois estimula o aumento de portadores eletrônicos e o efeito Moss (IRANI, 2013).

Conforme Koduru (2013) utilizou filmes de V_2O_5 crescidos pelo método de evaporação reativa ativada entre as temperaturas de 30-250°C e avaliou que os valores de *band gap* e índice de refração das amostras aumentaram em função da temperatura de deposição no substrato, ainda, observaram que os valores do coeficiente de extinção diminuiram.

O aumento de transmitância se dá pela diferença entre o índice de refração e coeficiente de absorção causada pela submissão das amostras a repetidas vezes de tratamento térmico, já que este processo era repetido a cada camada depositada, assim, a cada camada depositada há um aumento de perdas pelo fenômeno de reflexão, aumentando o número de franjas de interferência graças a espessura (BENMOUSSA, 2003). Os pequenos alargamentos da banda proibida com o aumento da temperatura de deposição pode ser atribuído aos efeitos quânticos de tamanho. Geralmente, os filmes nanocristalinos compostos de grãos em nanoescala possuem limites de grãos e imperfeições que levam uma maior concentração de portadores livres e a existência de barreiras de potencial. Os campos elétricos decorrentes desses fatores no estado desordenado resulta em um aumento da banda proibida óptica. Consequentemente, o ligeiro aumento observado do *band gap* óptico pode estar relacionado às imperfeições e limites de grão na nanoestrutura granulada dos filmes de V_2O_5 (KODURU, 2013).

6. CONCLUSÃO

Foram preparadas as soluções de V_2O_5:ZrO_2 2,5% mol, V_2O_5:ZrO_2 5% mol, V_2O_5:ZrO_2 7,5% mol e V_2O_5:ZrO_2 10% mol através do método sol-gel e, posteriormente foram depositados filmes finos pela técnica de *dip coating,* a qual permitiu a obtenção de filmes finos homogêneos e de fácil síntese. Foram escolhidos os seguintes parâmetros de deposição: diferentes velocidades de *dip coating* (10, 15 e 20cm/min) e diferentes número de camadas (1, 2 e 3 camadas). Após uma análise complementar das propriedades eletroquímicas e a escolha das melhores condições de preparação, o filme fino escolhido foi V_2O_5:ZrO_2 5% mol com três camadas depositadas com velocidade de imersão/emersão de 15cm.min^{-1}, a partir das técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria, apresentaram os melhores resultados de densidade de carga, em torno de 109 mC/cm^2, possuindo melhor resposta que o filme de V_2O_5 72 mC/cm^2 (WESTPHAL, 2015).

Sendo assim, a partir desses resultados foram feitas as seguintes avaliações: estrutural, morfológicas e ópticas, confirmando boa estabilidade, reversibilidade cíclica e excelente estabilidade cíclica ao longo de 150 ciclos, boa homogeneidade, ausência de rachaduras, compacto e regular, com rugosidade RMS de 7,06 nm. Na técnica de difração de raio X não apresentou nenhum pico que acusa a presença do dopante, porém pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva, confirma-se a presença do dopante dentro da estrutura e apresenta porcentagem atômica de 79,6% de átomos de Vanádio e 3,5% de átomos de Zircônio, com raios atômicos de 0,6407 Å e 0,0427 Å, respectivamente. Nas medidas ópticas, os valores obtidos para transmitância forma: 82,3% para o estado despolarizado (descolorido) e 39,2% para o estado polarizado (colorido), possuindo uma variação de transmitância (%ΔT) de 42,9%.

Com isso, é confirmada a possibilidade desses filmes finos serem utilizados como contra-eletrodo, complementando a coloração do filme fino catodicamente eletrocrômico de WO_3 em um dispositivo eletrocrômico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, M. et al. Synthesis ans gas sensing behavior of nanostructured V2O5 thin films prepared by spray pyrolisis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 132–138, 2015.

AL-KUHAILI, M. F.; DURRANI, S. M. A. Effect of annealing on pulsed laser deposited zirconium oxide thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p.9536–9541, 2011.

ALMOABADI, A. et al. Electrochromic and eletrical properties of layered and tubular vanadium pentoxide thin films. **Photonics North**, p. 1-8, 2015.

ALMOABADI, A. et al. Subzero temperature dip-coating of Sol-Gel vanadium pentoxide: effect of the deposition temperature on the film structure, morphology, and electrochromic properties. **Journal of Nanomaterials,** v. 2016, p. 1-10, 2016.

ASILTÜRK, M. etal.Structural and optical properties of thin films prepared from surface modified ZrO_2. **Journal of Non-Crystalline Solids,**v.357, p.206–210, 2011.

AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S. Photochromic properties of WO_3 and WO_3:X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) thin films. **Solid State Ionics,** v.165, p.117-121, 2003.

AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S.; PAWLICKA, A.The CeO_2–TiO_2–ZrO_2 sol–gel film: a counter-electrode for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 471, p. 100–104, 2005.

AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S. Optical and electrochemical properties of V_2O_5:Ta Sol–Gel thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 4, p. 444-451, 2006.

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

BARRETO, B. J. **Técnica polarimétrica espectral como ferramenta complementar à elipsometria de filmes finos dielétricos isotrópicos e homogêneos.** 2012. 26f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BEKE, S. A review of the growth of V_2O_5 films from 1885 to 2010. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 6, p. 1761-1771, 2011.

BEN. **Balanço Energético Nacional**, 2014. Disponivel em: <ben.epe.gov.br>. Acessoem: 15 de Outubro de 2016.

BENMOUSSA, M. et al. Structural, optical and electrochromic properties of sol–gel V_2O_5 thin films. **Active and Passive Elec. Comp.,** v. 26, n. 4, p. 245-256, 2003.

BEYDAGHYAN, G. et al. Enhanced photochromism in nanostructured molybdenum trioxide films. **Applied Physics Letters,** v. 95, n. 5, p.051917, 2009.

BRINKER, C. F.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel science**: The physics and chemistry of sol-gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

BUI, M. N.; SEO, S. S. Electrochemical analysis of parathion-ethyl using zirconium oxide–laponite nanocomposites-modified glassy carbon electrode. **J Appl Electrochem**, v.45, p.365–373,2015.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering.** 5ª. ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 2001. 705 p.

CAMIRAND, H. et al. *In situ* spectroscopic ellipsometry of electrochromic amorphous tungsten oxide films. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v. 140, p.77-85, 2015.

CHAKRABARTI, A. et al. Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study. **Physical Review B**, v. 59, n.16, p.10583-10590, 1999.

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

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

DU, J. et al. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of black porous zr-doped TiO2 Monoliths. **NANO: Brief Reports and Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1650068-1-1650068-8, 2016.

ESPINOZA-GONZÁLEZ, R. A. et al.Hydrothermal growth of zirconia nanobars on zirconium oxide. **Materials Letters**, v. 65, p.2121–2123, 2011.

GHOSH, A. et al. High Pseudocapacitance from ultrathin V_2O_5 films electrodeposited on self-standing carbon-nanofiber paper. **Adv. Funct. Mater**, v. 21, p. 2541-2547, 2011.

GORDO, V. O. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema vítreo 80TeO_2-20WO_3 dopado com Yb_2O_3.** 2010. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

GÖKDEMIR, F. P. et al. Structural modification of Sol-Gel synthesized V_2O_5 and TiO_2 thin films with/without erbium doping. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1-8, 2014.

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

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

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

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. J. Chem. Res., v. 90, p. 33. **ChemicalReviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72 , 1990.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, v. 18, n. 2, p. 171-80, 1995.

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

JIN, A. et al. Multi-electrochromism behavior and electrochromic mechanism of electrodeposited molybdenum doped vanadium pentoxide films. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.6408-6414, 2010.

LI, T. C. et al. Surface Passivation of Nanoporous TiO_2 via Atomic Layer Deposition of ZrO_2 for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Applications. **J. Phys. Chem,** v.113, n.42, p.18385-18390, 2009.

LIANG, S. et al. Template-free synthesisi of ultra-large V2O5 nanocheets with exceptional small thickness for high-performance lithium-ion batteries. **Nano Energy**, v. 13, p. 58–66, 2015.

LIU, Y. Electrochemical and electrochromic properties of novel nanoporous NiO/V_2O_5 hybrid film. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.132, p.467–475, 2015.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Prog. Solid St. Chem**, v. 18, p.259-341, 1988.

KANG, M. et al. Optical characteristics of amorphous V_2O_5 thin films colored by an excimer laser. **Current Applied Physics,** v. 12, n. 2, p.489-493, 2012.

KIM, B. et al. Zirconium oxide post-treatment for TiO_2 photoelectrodes in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v.174, p.502-507, 2015.

KODURU, H. K.; OBILI, H. M.; CECILIA, G. Scpectroscopic and electrochromic properties of activated reactive evaporated nano-crystalline V_2O_5 thin films grown on flexible substrates. **International Nano Letters**, v. 3, n. 24, 2013.

KOVENDHAN, M. et al. Prototype electrochromic device and dye sensitized solar cell using spray deposited undoped and 'Li' doped V_2O_5 thin film electrodes.**Current Applied Physics,** v.15, n.5, p.622-631,2015.

MAISSEL, L. I.; GLANG, R. **Handbook of thin film technology**. 1ª. ed. New York: Mcgraw-Hil, 1970. 800 p.

MALINI, D. R.; SANJEEVIRAJA, C. Effect of RF power on electrochromic V–Ce mixed oxide thin films. **Electrochimica Acta**, v. 104, p.162–169,2013.

MANE, A. A. et al. Physicochemical properties of sprayed V_2O_5 thin films: Effect of substrate temperature, **J. Of Anal. Appl. Pyrol.**, v. 115, p. 57-65, 2015.

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

MONK, P.M. S.; MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. **Electrochromism: Fundamentals and applications.**VHC: Weinheim, Germany,1995. 243 p.

MU, J. et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of V_2O_5 nanomaterials with different dimensions. **Ceramics International**, v. 41, p. 12626–12632, 2015.

NAJDOSKI, M.; KOLEVA, V.; SAMET, A. Effect of Deposition Conditions on the Electrochromic Properties of Nanostructured Thin Films of Ammonium Intercalated Vanadium Pentoxide Xerogel. **The Journal of Physical Chemistry,** v.118, n.18, p.9636-9646, 2014.

NEGM, S. E. et al. Structural Characterization of $Pd_XV_2O_5.nH_2O$ nanocrystalline films obtained by the sol gel technique, **Journal of Applied Sciences Research**, v. 9, n. 11, p. 5756-5761, 2013.

OLIVEIRA, R. S.; SEMAAN, F. S.; PONZIO, E. A. Janelas eletrocrômicas: uma nova era em eficiência energética. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p.336-356, 2015.

OWENS, G. J. et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 77, p. 1–79, 2016.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PALACIOS, D. R. O. Flow and temperature effect on thin films of yttria-stabilized zirconia by sputtering. **Microscopy and Microanalysis**, v.15, p.1054-1055, 2009.

PATIL, C. E. et al. Electrochromic performance of mixed V_2O_5–MoO_3 thin films synthesized by pulsed spray pyrolysis technique. **Materials Chemistry and Physics,** v. 126, p. 711–716, 2011.

PATIL, C. E. et al. Electrochromic performance of the mixed V_2O_5 e WO_3 thin films synthesized by pulsed spray pyrolysis technique. **Current Applied Physics,** v. 14, p. 389-395, 2014.

PICCOLO, A.; SIMONE, F. Performance requirements for electrochromic smart window. **Journal of Building Engineering**, v. 3, p. 94–103, 2015.

QUINTANILHA, R. C. Eletrocromismo: Fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento deeletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 677-688, 2014.

RAJ, D. V. et al. Effect of annealing and electrochemical properties of sol–gel dip coated nanocrystalline V_2O_5 thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing,** v. 16, p. 256-262, 2013.

RAG, S. A. et al. Optical and structural properties of V_2O_5 thin films Prepared by sol-gel dipping process. **Journal of NanoScience and NanoTecnology,** v.1, n.2, p. 03-06, 2012.

SENAPATI, S.; PANDA, S. Effect of aging of V_2O_5 sol on properties of nanoscale films. **Thin Solid Films**, v. 599, p. 42-48, 2016.

SILVA, G. E. et al. Comparison V_2O_5 and WO_3 sandwicheds, via sol-gel, to development as photovoltaics cells. **Photovoltaic Specialist Conference (PVSC),** v. IEEE 42nd, p. 1-4, 2015.

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

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

TEIXEIRA, C. E. **Sobre a teoria da difração de raio-X em estruturas tridimensionais.** 2014. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais.

TRIANA, C. A.; GRANQVIST, C. G.; NIKLASSON, G. A. Electrochromism and small-polaron hopping in oxygen deficient and lithium intercalated amorphous tungsten oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 2, p. 024901, 2015.

TONG, Z. et al. Improved electrochromic performance and lithium diffusion coefficient in three-dimensionally ordered macroporous V_2O_5 films. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, p. 3651-3658, 2014.

UMESHBABU, E.; RAO, G. R. Vanadium pentoxide nanochains for high-performance electrochemical supercapacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 472, p. 210–219, 2016.

VALYUKH, I. et al. Ellipsometrically determined optical properties of nickel-containing tungsten oxide thin films: Nanostructure inferred from effective medium theory. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 4, p. 044308, 2012.

VALYUKH, I. et al. Spectroscopic ellipsometry characterization of lectrochromic tungsten oxide and nickel oxide thin films made by sputter deposition. **Solar energy materials and solar cells,** v. 94, n. 5, p. 724-732, 2010.

VARSANO, F. et al. Optical and electrochemical properties of cerium-zirconium mixed oxide thin films deposited by sol-gel and r.f. sputtering. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3149-3156, 1999.

VIANA, M. M. Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO_2 e de Ag/TiO_2 produzidos pelo processo sol-gel. 2011. 115f. Tese de doutorado

WANG, J. et al. Characterization and electrochemical performances of vanadium oxide films doped with metal ions. **Engineering Materials**, v. 537, p. 174-178, 2013.

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

YIN, H. et al. Porous V_2O_5 micro/nano-tubes: Synthesisi via a CVD route, single-tube-based humidity sensor and improved Li-ion storage properties. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 5013-5019, 2012.

YONG, W. et al. Effect of post-annealing on structural and electrochromic properties of Mo-doped V_2O_5 thin films**. J. Sol-Gel Sci. Technol**, v. 77, p 604-610, 2016.

ZIEGLER, J. P.; HOWARD, B. M. Applications of reversible electrodeposition electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 139, n. 2-4, p. 317-331, 1995.