**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**

**Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais**

**Dissertação de Mestrado**

# INFLUÊNCIA DO $V_2O_5$ NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E MORFOLÓGICAS DO FILME DE $CeO_2$

**RAPHAEL DORNELES CALDEIRA BALBONI**

**Pelotas, 2016**

**RAPHAEL DORNELES CALDEIRA BALBONI**

# "INFLUÊNCIA DO $V_2O_5$ NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E MORFOLÓGICAS DO FILME DE $CeO_2$"

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

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2016

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César O. Avellaneda (orientador), UFPel – PPGCEM

Prof. Dra. Amanda Oliveira, UFPel – PPGCEM

Prof. Dra. Daiane Dias, FURG – PPGQTA

Suplente:

Prof. Dr. Neftali L.V Carreño, UFPel – PPGCEM

# Resumo

BALBONI, Raphael Dorneles Caldeira. **"INFLUÊNCIA DO $V_2O_5$ NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E MORFOLÓGICAS DO FILME DE $CeO_2$"** Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

Este trabalho visa um estudo de filmes finos de óxido de cério ($CeO_2$ ) e de óxido de cério dopado com pentóxido de vanádio ($CeO_2$:$V_2O_5$), bem como seu preparo e caracterização, para que possam ser utilizados como contra-eletrodo para dispositivos eletrocrômicos. A preparação se deu pelo processo sol-gel. Para a obtenção dos sóis, se utilizou o cloreto de cério heptahidratado ($CeCl_3$:$7H_2O$) e alcóxido de vanádio ($OV(OCH(CH_3)_2)_3$ – oxitriisopropóxido de vanádio) como precursores, etanol como solvente e ácido cítrico como catalisador. Os filmes foram depositados pela técnica de spin coating sobre um substrato condutor eletrônico (FTO). Para que os filmes possuíssem as propriedades desejadas, um estudo foi realizado previamente. As caracterizações foram feitas através de técnicas eletroquímicas, bem como voltametria cíclica, cronoamperometria, cronocoulometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Dados morfológicos e estruturais dos filmes foram estudados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X e microscopia de força atômica (MFA). Foram realizados ainda estudos sobre os processos de inserção/extração de íons pela técnica de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). O melhor filme entre todos testados foi o que contém concentração de $V_2O_5$ como dopante ao $CeO_2$ de 15 % mol e 5 camadas de deposição. Nas análises eletroquímicas, o mesmo não apresentou picos catódicos, alcançando uma intensidade de corrente de 6 mA/cm² e capacidade de armazenamento de íons de ~19 mC/cm² para tempos de polarização de 60 segundos. O filme apresentou boa estabilidade ao longo de 200 ciclos de intercalação/deintercalação. Pela espectroscopia de impedância eletroquímica, comprovou-se que esta intercalação ocorre através de um processo difusional. As análises morfológicas mostraram um filme sem rachaduras, sem irregularidades e homogêneo, com uma rugosidade de 9,42 nm e espessura de 300 nm. A partir da análise óptico-eletroquímica, o filme mostrou uma queda de 4% em seus valores de transmitância após a polarização do filme. Finalmente foi feita a avaliação do filme como contra-eletrodo num dispositivo eletrocrômico.

**Palavras-chave:** eletrocromismo, filmes finos, sol-gel, $CeO_2$:$V_2O_5$

## Abstract

BALBONI, Raphael Dorneles Caldeira. **"INFLUENCE OF THE $V_2O_5$ ON THE ELECTROCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF $CeO_2$ THIN FILM"** Dissertation – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

This work aims at a study of thin films of cerium oxide ($CeO_2$) and cerium oxide doped with vanadium pentoxide ($CeO_2$:$V_2O_5$), as well as its preparation and characterization, so they can be used as counter-electrode for electrochromic devices. The preparation was made by the sol-gel process. To obtain the sols, was used cerium chloride heptahydrate (CeCl3: 7H2O) and vanadium alkoxide ($OV(OCH(CH_3)_2)_3$ - vanadium oxy isopropoxide) as precursors, ethanol as solvent and citric acid as catalyst. The films were deposited by spin coating on a conductive glass substrate (FTO). For the films have the desired electrochemical properties, a study was carried out previously. The characterizations was made via electrochemical techniques, as well as cyclic voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. Morphological and structural studies of the films was made by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction measurements and atomic force microscopy (AFM). Studies on the processes of insertion / extraction of ions was performed by the spectroscopy in ultraviolet-visible (UV-Vis) technique. The best film was the one with concentration of $V_2O_5$ as dopant to the $CeO_2$ of 15 % mol and 5 layers of deposition. In the electrochemical analysis, the film did not show cathodic peaks, reaching a current intensity of 6 mA/cm² and storage capacity of ions of ~19 mC/cm² for polarization time of 60 seconds. The film showed good stability along the 200 cycles of intercalation/deintercalation. By the electrochemical impedance spectroscopy, it was proved that the intercalation occurs through a diffusional process. The morphological analysis showed a film with no cracks, no irregularity and homogeneous, with a rugosity of 9,42 nm and thickness of 300 nm. From the optical-electrochemical analysis, the film showed a decay of 4% on its transmittance values after the film polarization. Finally this film was evaluated as a counter-electrode in an electrochromic device.



**Keywords:** electrochromism, thin films, sol-gel, $CeO_2$:$V_2O_5$

# Lista de figuras

Figura 1 - Dispositivo eletrocrômico ..... 18
Figura 2 - Estrutura de um dispositivo eletrocrômico ..... 20
Figura 3 - Estrutura e funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico - transmitância ..... 21
Figura 4 - Estrutura e funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico - refletância ..... 22
Figura 5 – Figuras representativas dos princípios de funcionamento dos dispositivos eletrocrômicos ..... 24
Figura 6 - Tabela periódica adaptada para evidenciar os óxidos eletrocrômicos ..... 27
Figura 7 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização ..... 37
Figura 8 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais ..... 38
Figura 9 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas poliméricos ..... 38
Figura 10 - Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme ..... 40
Figura 11 - Fluxograma que ilustra a formação de filmes finos pelo processo sol-gel ..... 41
Figura 12 - Esquema da técnica de posição spin coating por etapas ..... 43
Figura 13 - Preparação dos filmes finos de $CeO_2$ por spin coating ..... 46
Figura 14 – Voltametria Cíclica para diferentes concentrações de $V_2O_5$ como dopante e diferentes números de camadas ..... 50
Figura 15 – Cronoamperometria para diferentes concentrações de $V_2O_5$ como dopante e diferentes números de camadas ..... 52
Figura 16 – Cronocoulometria para diferentes concentrações de $V_2O_5$ como dopante e diferentes números de camadas ..... 53
Figura 17 – Densidade de carga para diferentes concentrações de $V_2O_5$ dopante e diferentes números de camadas, com destaque para os melhores resultados ..... 55
Figura 18 – Voltamograma dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 57
Figura 19 – Cronoamperometria dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 59
Figura 20 – Cronocoulometria dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 60
Figura 21 – Densidade de carga para 200 ciclos do filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 62
Figura 22 – Cronocoulometria para ciclos de 1000 s dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 63
Figura 23 – Titulação Potenciostática ($Qt^{-1/2}$ x log t) dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 64
Figura 24 – Titulação Potenciostática ($It^{1/2}$ x log t) dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 65
Figura 25 – Coeficiente de difusão químico em função da carga inserida para 1000 segundos de aplicação de potencial dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 66

Figura 26 – Voltametria Cíclica com diferentes velocidades de varredura dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 68
Figura 27 – Intensidade de corrente nos picos anódicos/catódicos x raiz quadrada da velocidade de varredura para filmes de $CeO_2$ e $CeO_2$:$V_2O_5$ 15% mol ..... 69
Figura 28 – Espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 70
Figura 29a – Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 7000x, 10000x, 20000x e 50000x para as amostras: **a)** FTO puro ..... 71
Figura 29b,c – Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 7000x, 10000x, 20000x e 50000x para as amostras: **b)** filme de $CeO_2$ **c)** filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 72
Figura 30 – Microscopia de Força Atômica bidimensional com dimensões de 10µmx10µm, 5µmx5µm e 1µmx1µm para as amostras: **a)** FTO puro **b)** filme de $CeO_2$ **c)** filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 74
Figura 31 – Microscopia de Força Atômica tridimensional com dimensões de 10µmx10µm, 5µmx5µm e 1µmx1µm para as amostras: **a)** FTO puro **b)** filme de $CeO_2$ **c)** filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol ..... 76
Figura 32 – Padrão de DRX do FTO (*) e dos filmes finos de $CeO_2$ puro e $CeO_2$:$V_2O_5$ 15% mol ..... 77
Figura 33 – Espectroscopia no UV-Vis dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol 79
Figura 34 – Cinética do filme de $CeO_2$ ..... 81
Figura 35 – Cinética do filme de $CeO_2$ :$V_2O_5$ 15% mol ..... 82

# Lista de tabelas

Tabela 1 - Coloração em função da polarização dos materiais eletrocrômicos ..... 27
Tabela 2 – Rugosidade RMS (nm) ..... 75
Tabela 3 - Parâmetros estruturais dos filmes finos de $CeO_2$ e $CeO_2$:$V_2O_5$ 15 % mol..... 78

## Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

| | |
|---|---|
| Ag | Prata |
| Al | Alumínio |
| $C_2H_6O$ | Álcool etílico |
| $C_6H_8O_7$ | Ácido citrico |
| Ce | Cério |
| $Ce_2O_3$ | Óxido de cério III |
| $CeCl_3{:}7H_2O$ | Cloreto de cério heptahidratado |
| $CeO_2$ | Óxido de cério (iv) |
| CO | Monóxido de carbono |
| $CO_2$ | Dióxido de carbono |
| Cr | Cromo |
| DRX | Difração de raios-x |
| DVF | Deposição de vapor físico |
| DVQ | Deposição de vapor químico |
| $e^-$ | Elétron |
| $E_0$ | Potencial inicial |
| eV | Elétron-volt |
| $Fe_2O_3$ | Óxido de ferro (III) |
| FTO | Condutor eletrônico transparente (Óxido de estranho dopado com flúor – fluorine doped tin oxide) |
| $H^+$ | Íon hidrogênio |
| $H_2$ | Hidrogênio |
| $H_2O$ | Água |
| I | Corrente |
| $I^+$ | Íon |
| ITO | Condutor eletrônico transparente (Óxido de estranho dopado com índio – indium tin oxide) |
| IV | Infravermelho |
| $Li^+$ | Íon lítio |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MFA | Microscopia de força atômica |
| $MoO_3$ | Óxido de molibdênio (VI) |
| $N_2$ | Nitrogênio |
| $Nb_2O_5$ | Pentóxido de nióbio |

| | |
|---|---|
| NiO | Óxido de níquel |
| NO | Óxido nítrico |
| $O_2$ | Oxigênio |
| $O^{2-}$ | Íons oxigênio |
| PNE | Plano nacional de energia |
| PNEE | Plano nacional de eficiência energética |
| PRT | Perfil de redução termoprogramada |
| Q | Carga |
| rpm | Rotações por minuto |
| Si | Silício |
| $SiO_2$ | Dióxido de silício |
| $SnO_2$ | Dióxido de estanho |
| T | Temperatura |
| t | Tempo |
| Ti | Titânio |
| $TiO_2$ | Dióxido de titânio |
| UV | Ultravioleta |
| UV-Vis | Ultravioleta-visível |
| V | Vanádio |
| $V_2O_5$ | Pentóxido de vanádio |
| $WO_3$ | Óxido de tungstênio (VI) |

# Sumário


**1 Introdução ..... 13**

**2 Eletrocromismo ..... 14**

**2.1 Definição ..... 14**

**2.2 Histórico ..... 15**

**2.3 Janelas Inteligentes ..... 16**

**2.4 Dispositivos Eletrocrômicos ..... 17**
2.4.1 Estrutura de dispositivos eletrocrômicos ..... 18
2.4.2 Modo de operação de um dispositivo eletrocrômico ..... 20
2.4.3 Funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico ..... 23

**2.5 Materiais Eletrocrômicos ..... 24**
2.5.1 Óxidos de metais de transição ..... 26
2.5.2 Óxidos de metais de transição como contra-eletrodo ..... 28
2.5.2.1 $CeO_2$ como contra-eletrodo ..... 28
2.5.2.2 $V_2O_5$ como contra-eletrodo ..... 30
2.5.2.3 $CeO_2$:$V_2O_5$ como contra-eletrodo ..... 32

**3 Filmes Finos ..... 33**

**3.1 Métodos para obtenção de filmes finos ..... 34**
3.1.1 Método sol-gel ..... 35
3.1.1.1 Processo sol-gel ..... 35
3.1.1.2 Descrição química ..... 37
3.1.1.3 Filmes finos obtidos pelo método sol-gel ..... 40
3.1.1.4 Técnicas de deposição de filmes finos ..... 42
**3.1.1.4.1 Spin coating ..... 42**

**4 Objetivos ..... 44**

**4.1 Objetivo geral ..... 44**

**4.2 Objetivos específicos ..... 44**

**5 Materiais e Métodos ..... 44**

**5.1 Materiais ..... 44**

**5.2 Métodos ..... 44**
5.2.1 Preparação do sol de CeO2 pelo método sol-gel ..... 44
5.2.2 Preparação do sol de CeO2:V2O5 pelo método sol-gel ..... 45
5.2.3 Preparação dos filmes finos de CeO2 e de CeO2:V2O5 pela técnica de spin coating ..... 45

**5.3 Caracterização dos filmes finos de CeO2 e CeO2:V2O5 ..... 46**
5.3.1 Voltametria cíclica ..... 46
5.3.2 Cronoamperometria e cronocoulometria ..... 47
5.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica ..... 47
5.3.3 Técnica de Titulação Potenciostática ..... 47
5.3.4 Difração de raios-X ..... 48
5.3.5 Perfilometria ..... 48
5.3.6 Microscopia de força atômica ..... 48
5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura ..... 48
5.3.8 Espectroscopia no UV-Vis ..... 49

**6 Resultados e Discussão ..... 49**

**6.1 Análises preliminares ..... 49**

**6.2 Caracterizações eletroquímicas ..... 57**
6.2.1 Voltametria Cíclica ..... 57
6.2.2 Cronoamperometria ..... 59
6.2.3 Cronocoulometria ..... 60
6.2.4 Densidade de carga para medidas de longa duração ..... 61
6.2.5 Cronocoulometria para maior tempo de aplicação do potencial ..... 62
6.2.6 Cálculo do coeficiente de difusão pela Técnica de Titulação Potenciostática ..... 64
6.2.7 Voltametria Cíclica para diferentes velocidades de varredura ..... 68
6.2.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica ..... 70

**6.3 Caracterizações estruturais e morfológicas ..... 71**
6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura ..... 71
6.3.2 Microscopia de força atômica ..... 73
6.3.3 Difração de raios-X ..... 77

**6.4 Caracterizações Óptico-Eletroquímicas ..... 78**
6.4.1 Espectroscopia no UV-Vis ..... 78
6.4.2 Medidas de Cinética a λ = 633nm ..... 80

**7 Conclusão ..... 83**

**8 Referência Bibliográfica ..... 85**

## 1 Introdução

O consumo de energia tem se tornado um problema grave a nível mundial. Este consumo tem crescido cada vez mais conforme a tecnologia avança e a tendência para as próximas duas décadas é de um aumento mundial de 2,6%/ano. Segundo o Plano Nacional de Energia, o PNE 2030, esta taxa de crescimento no Brasil gira em torno de 4,3%/ano. Para controlar este crescimento desenfreado, devem-se estudar formas de aumentar a eficiência energética. (EPE, 2007)

Eficiência energética é a relação entre a quantidade de energia empregada em uma atividade e aquela disponibilizada para sua realização. Ela significa a utilização da energia de forma racional, na forma mais econômica possível, sem que haja prejuízo no nível de conforto ou na qualidade de vida. (PNEE, 2011)

De acordo com o Plano Nacional de Eficiência Energética, o PNEE, uma das soluções para o aumento da eficiência energética é a utilização de fontes energéticas alternativas com recursos renováveis como energia solar, eólica, hidráulica, das ondas, entre outras. Neste cenário, o Brasil possui um grande potencial, visto que em seu território, possui todos os recursos necessários para a geração de tais energias. Outra solução para a maximização desta eficiência energética é a diminuição no consumo de energia. Um caminho interessante para isto seria o desenvolvimento de novas tecnologias que levem a um melhor aproveitamento de recursos.

Os maiores gastos energéticos se dão nas classes residenciais e comerciais e em ambas as classes, pode-se afirmar que boa parte da energia gasta é referente à climatização do ambiente e à iluminação artificial. É possível identificar então algumas causas para estes gastos, por exemplo, as fachadas de construções que não possuem elementos de proteção solar. Pensando nisso, uma solução seria o desenvolvimento de tecnologias que ajudem a controlar melhor a climatização e iluminação, assim provendo uma queda nos gastos energéticos. Um exemplo destas tecnologias são os vidros eletrocrômicos. Vidros eletrocrômicos, também chamados de janelas inteligentes, são dispositivos com uma característica eletrocrômica que pode levar à mudança de sua coloração, o que pode acarretar em

uma diminuição da transmissão de luz e radiação, conforme desejado. (OLIVEIRA et al., 2015)

A utilização destes vidros eletrocrômicos leva então a um controle sobre a luz e o calor que incidem sobre os prédios, permitindo assim uma iluminação apropriada, além de um controle climático no interior das construções. Desta forma, não se perde calor no inverno e no verão se mantém uma temperatura agradável, além de melhorar a iluminação dos edifícios, o que implica em uma diminuição no uso de climatizadores e de iluminação artificial, gerando assim uma queda no consumo energético. Esta diminuição de consumo, segundo a Associação de Indústrias de Energia Solar de Estados Unidos, pode chegar a 50% no gasto de energia em um prédio. (TORRESI et al., 2000)

O dispositivo supracitado possui várias camadas em sua estrutura e para a sua otimização, tais camadas devem ser estudadas individualmente, a fim de maximizar o seu potencial e obter assim um dispositivo que possua as características desejadas. No presente trabalho, foram estudados filmes de óxido de cério ($CeO_2$) e óxido de cério dopado com pentóxido de vanádio ($CeO_2$:$V_2O_5$) como contra-eletrodo para possível utilização em um dispositivo eletrocrômico. Estes estudos se realizaram através de análises eletroquímicas, como voltametria, cronoamperometria, cronocoulometria e espectroscopia de impedância, análises morfológicas e estruturais como microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x, e análises óptico eletroquímicas como espectroscopia no UV-Vis e medidas de cinética.

## 2 Eletrocromismo

### 2.1 Definição

O eletrocromismo pode ser definido como o fenômeno que ocorre em alguns materiais específicos, quando expostos a um potencial elétrico, de mudança de coloração. Esta mudança de coloração se dá pela mudança nas propriedades ópticas destes materiais, entre elas a absorção, a transmissão e a reflexão. Os espectros de absorção e emissão, por exemplo, podem sofrer um deslocamento de centenas de angstroms. A causa destas mudanças é a inserção de íons (geralmente

metálicos) na rede do composto. Esta mudança de cor é reversível quando a tensão é removida ou tem sua corrente invertida, porém é persistente, já que provém de uma reação eletroquimicamente induzida de oxidação-redução, o que gera diferentes bandas de absorção eletrônica na região visível. (PLATT, 1961)

A diferente coloração que os filmes podem adotar é dependente das características do filme em questão, bem como a cristalinidade, a estequiometria e também sua composição química. (WITHAM et al., 1993)

## 2.2 Histórico

Os primeiros registros relacionados às mudanças de cores em materiais datam de 1704, quando Diesbach, ao trabalhar com hexacianoferrato (II) de ferro (III), descobriu o pigmento hoje conhecido como azul da Prússia. Este mudava do transparente para o azul devido à oxidação do ferro. Em 1815, Berzelius notou que ao esquentar óxido de tungstênio em hidrogênio ($H_2$) atmosférico, o mesmo assumia uma coloração azulada. (GRANQVIST, 1995)

O primeiro estudo de um material considerado eletrocrômico foi realizado na década de 1950. Após a utilização do bronze de sódio-tungstênio ($Na_xWO_3$) como eletrodo em uma célula eletroquímica, notou-se uma alteração na coloração do material. O material, ora usado como ânodo ora usado como cátodo, mudava de cor conforme sua utilização. (BRIMM et al., 1951)

Uma década depois, considerações teóricas acerca desta coloração foram feitas, quando o termo eletrocromismo foi utilizado ao se discutir o conceito de que certos corantes, ao serem expostos a um campo elétrico, podem sofrer um deslocamento em seu espectro de absorção. (PLATT, 1961)

Passadas quase duas décadas do estudo realizado por Brimm envolvendo tungstênio, o estudo do eletrocromismo se tornou assunto mundial e começou a se observar os primeiros dispositivos eletrocrômicos. Novamente, o elemento estudado foi o Tungstênio, em filmes amorfos de óxido de tungstênio ($WO_3$) evaporados termicamente. Foi criado um intenso campo elétrico a partir da diferença de potencial entre dois eletrodos compostos de ouro que foram postos nas bordas destes filmes crescidos sobre quartzo. A mesma mudança de cor observada em

1951 foi novamente constatada. Os filmes inicialmente transparentes passaram a uma coloração azul. Experimentou-se então a mudança de cor em função da inversão deste potencial, e como esperado, o filme voltou ao seu estado incolor inicial. (DEB, 1969)

O mesmo $WO_3$ (óxido de tungstênio) foi testado com outros materiais, como óxidos de elementos metálicos. Em um destes estudos, o filme de $WO_3$ foi imerso em ácido sulfúrico diluído e com uma diferença de potencial aplicada entre um eletrodo de platina na solução e um fio de índio preso ao filme. Concluiu-se então que esta coloração se dava em função da injeção de elétrons que ocorria devido ao contato de índio e ao transporte simultâneo de prótons da solução, o que gerava uma eletroneutralidade no filme. (CRANDALL et al., 1976)

A dupla injeção de íons monovalentes foi o que inspirou o conceito de reação eletrocrômica. Esta propriedade ocorre em vários óxidos de metais de transição. (COSTA, 1998) Os íons destes óxidos possuem vários estados de oxidação e propriedades ópticas específicas. Estas se dão devido aos saltos ativados para níveis mais altos de valência que ocorrem com elétrons desemparelhados que possuem baixo nível de valência. Quando a energia de ativação, energia mínima para que se inicie uma reação química, é da ordem de 1 eV, tem-se uma banda larga de absorção no intervalo de luz visível do espectro óptico. Essa banda é compreendida entre o intervalo de comprimento de onda relativa ao espectro azul, o que leva os materiais a apresentarem uma coloração tipicamente azulada.

### 2.3 Janelas Inteligentes

O fenômeno do eletrocromismo foi utilizado inicialmente como substituto para monitores, sejam eles de tubos de raios catódicos (CRT), cristal líquido (LCD) e diodos emissores de luz (LED). Os dispositivos eletrocrômicos mostraram vantagens como cores de forma combinada e relativa simplicidade na montagem dos dispositivos. (SUBRAMANIAN et al., 2009)

O eletrocromismo passou a ser utilizado também em outros meios, como na indústria automotiva (espelhos retrovisores), na construção civil e também na arquitetura, com o uso em janelas inteligentes com a finalidade de diminuir gastos futuros com consumo de energia. (MACRELLI, 1998)

As janelas inteligentes possuem a capacidade de controlar a passagem da radiação solar e modular a luz visível e infravermelha, o que acarreta em uma redução no uso de climatizadores, seja para aquecimento no inverno ou esfriamento no verão, bem como a substituição do uso de cortinas e persianas, já que reduz qualquer problema relacionado à luminosidade, assim melhorando o conforto visual. (TORRESI et al., 2000)

Estas janelas têm sido muito utilizadas com o intuito de diminuir o consumo de energia. Uma quantidade significativa de energia, que compreende uma faixa entre 20 e 40% do gasto total com energia, é consumida mundialmente em função do conforto térmico em edifícios. (KAMALISARVESTANI et al., 2013)

Para que a janela possa ser considerada eficaz em termos de economia de energia, é recomendável que a janela possua um tempo de vida útil superior aos 20 anos. (GESHEVA et al., 2012)

### 2.4 Dispositivos Eletrocrômicos

Um dispositivo eletrocrômico possui capacidade de mudança de coloração marcante no espectro visível, modulação de energia multiespectral por absortância e refletância e também modulação da radiação em regiões no infravermelho próximo, infravermelho térmico e micro-ondas. Para a construção de um dispositivo eletrocrômico, é muito importante que haja um estudo dos materiais cromogênicos (materiais que mudam sua coloração conforme seu estado de oxidação). (THAKUR et al., 2012)

A coloração ocorre somente em camadas eletrocrômicas e dependendo do óxido eletrocrômico escolhido, a inserção de elétrons poderá aumentar ou diminuir a transparência. Esta influência na transparência é que torna a escolha do óxido tão importante. No caso do $CeO_2$, o mesmo não tem grande influência na transparência do dispositivo. (GÖKDEMIR et al., 2014)

Ao se utilizar materiais com uma estrutura cristalina, podem-se obter também dispositivos eletrocrômicos curvos, permitindo assim sua utilização em displays (FERREIRA, 2003). A vantagem do uso destes dispositivos para a fabricação de displays é que os mesmos possuem o efeito de memória, assim, uma vez que a imagem tenha sido formada na tela, a mesma pode ser mantida com pouco ou até

mesmo com nenhum fornecimento de potência. Já para vidros eletrocrômicos, este efeito de memória é que vai indicar o período em que o vidro vai permanecer colorido após a aplicação de voltagem.

### 2.4.1 Estrutura de dispositivos eletrocrômicos

Basicamente a estrutura de um dispositivo se dá por dois condutores eletrônicos transparentes, que podem ser de vidro ou plástico, um filme fino eletrocrômico, o eletrólito e um reservatório de íons (contra-eletrodo), conforme ilustra a Figura 1. Os substratos, ou condutores eletrônicos, geralmente são feitos de óxido de estanho dopado com flúor ($SnO_2$:F), sendo chamados assim de FTO (fluorine doped tin oxide) ou dopados com índio ($SnO_2$:$In_2O_3$), sendo chamados de ITO (indium tin oxide). O eletrólito pode ser gel, líquido ou sólido. A inserção destes íons do reservatório – lítio, hidrogênio, sódio ou potássio – provenientes do eletrólito para a camada de filme é o que acarreta na mudança de coloração. A escolha destes íons específicos é por possuírem um raio iônico menor. (GESHEVA et al., 2012).

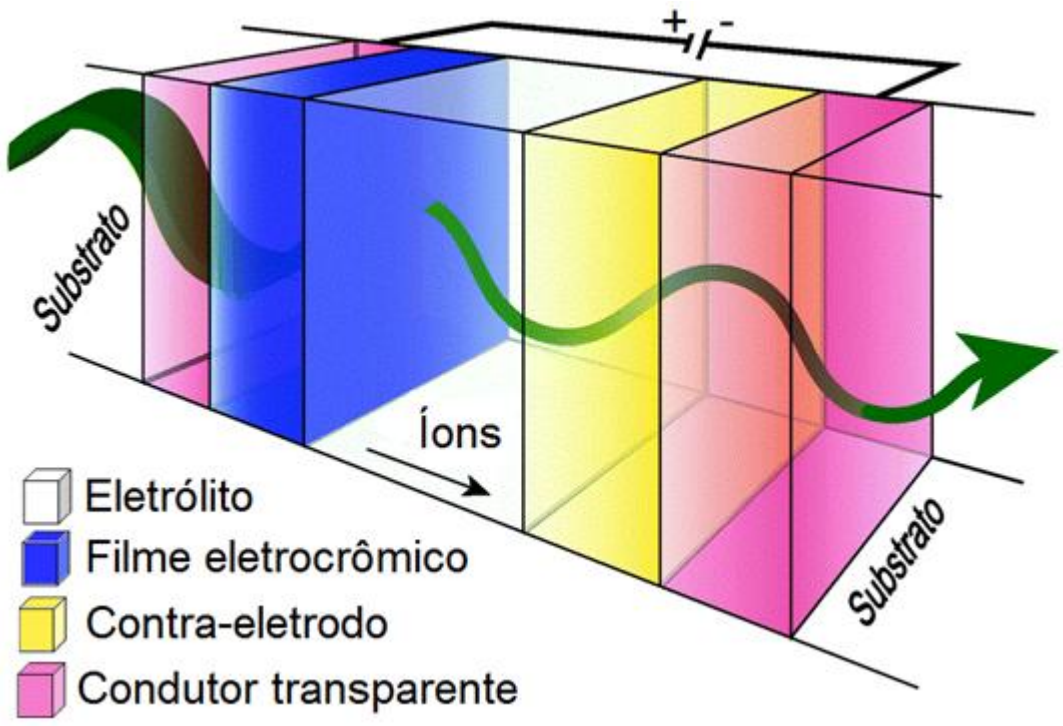


Figura 1 - Dispositivo eletrocrômico
Fonte: RUNNERSTROM et al., 2014 - Adaptado

O eletrodo de trabalho é a camada do filme eletrocrômico. Para cada troca e intercalação de espécie iônica, como $Li^+$ ou $H^+$, este filme sofre uma mudança de cor.

O eletrodo secundário ou contra-eletrodo é constituído por filmes finos e é a camada que armazena os íons, funcionando assim como um reservatório destes (GRANQVIST et al., 1998). Durante o processo de coloração/descoloração do dispositivo, há uma troca de cargas na camada do filme eletrocrômico, e para que haja um equilíbrio destas cargas, o contra-eletrodo age como reservatório de íons, possibilitando assim a compensação das cargas inseridas/extraídas no filme. Esta função exige que o contra-eletrodo possua características comparáveis às do eletrodo de trabalho, como capacidade de armazenamento de íons, coeficiente de difusão e estabilidade eletroquímica. O contra-eletrodo também pode ter a função de aumentar o contraste óptico entre os estados colorido e transparente e fornecer mais de um estado colorido ao dispositivo, quando assim for desejado.

Este contra-eletrodo pode variar de acordo com a fonte de íons. O contra-eletrodo deve se manter incolor ou ter uma cor complementar ao processo. Antes do uso de um material como contra-eletrodo, é recomendável um estudo de algumas propriedades como a durabilidade e fatores econômicos e toxicológicos do material. (JAYSUKHLAL, 2012)

O eletrólito, parte do dispositivo que separa as camadas, conforme ilustrado na Figura 1, deve ser um condutor iônico com alto coeficiente de difusão iônica e rápida cinética, para que os íons possam transitar facilmente entre as camadas do filme (GESHEVA et al., 2012). A composição deste eletrólito pode variar em função da finalidade de utilização do mesmo. Quando se busca uma maior mobilidade iônica, é preferencial o uso de um eletrólito líquido. Por outro lado, este não é indicado para grandes áreas, já que a selagem do dispositivo se torna mais trabalhosa, além do risco de vazamento em casos de deformação do vidro. Outras opções são eletrólitos formados de gel e sólidos.

### 2.4.2 Modo de operação de um dispositivo eletrocrômico

Ao mudar-se o estado de oxidação do eletrodo de trabalho, isto é, ao se aplicar um potencial elétrico ao dispositivo, o mesmo apresenta uma tendência de mudança de coloração. Durante essa aplicação, haverá uma reação eletroquímica que envolve dupla inserção de cátions ($M^+$) do eletrólito e de elétrons ($e^-$) do circuito externo da célula. (GRANQVIST et al., 1998)

Para o melhor entendimento do modo de operação do dispositivo, pode-se tomar como exemplo a estrutura do dispositivo da Figura 2, na qual as camadas estão representadas por respectivos materiais comumente utilizados para tal. Nas extremidades, há camadas de substratos de vidro seguidas por camadas do condutor eletrônico transparente FTO. Um condutor eletrônico transparente possui uma camada depositada de óxido de tungstênio, um dos óxidos mais utilizados como filme eletrocrômico. Na outra parte do dispositivo, o condutor eletrônico transparente contém uma camada depositada de óxido de cério, o contra-eletrodo do sistema. Entre eles há um eletrólito com íons de lítio, material bastante utilizado por possuir um raio iônico menor e facilitar o armazenamento de íons do contra-eletrodo utilizado (óxido de cério).

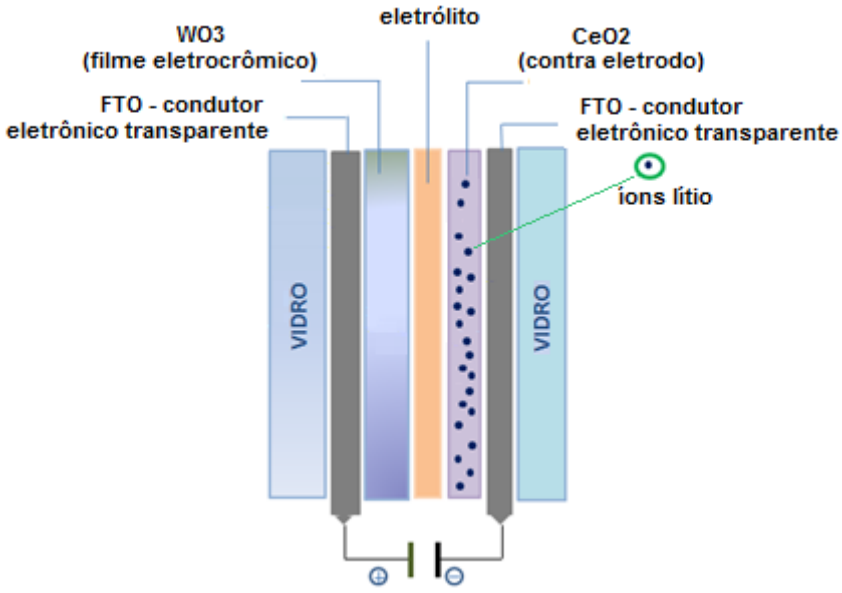


Figura 2 - Estrutura de um dispositivo eletrocrômico
Fonte: GRANQVIST et al., 1998 – Adaptado

No ponto de partida, não há nenhuma tensão e por isso, não há nenhuma reação eletrocrômica ocorrendo, o que resulta na transparência do sistema. Em outras palavras, pode-se dizer que o dispositivo não reflete luz nem calor, estas são transmitidas através do dispositivo, como ilustrado na Figura 3, que mostra todas as camadas do filme, bem como a incidência da luz e do calor. (GRANQVIST et al., 1998)

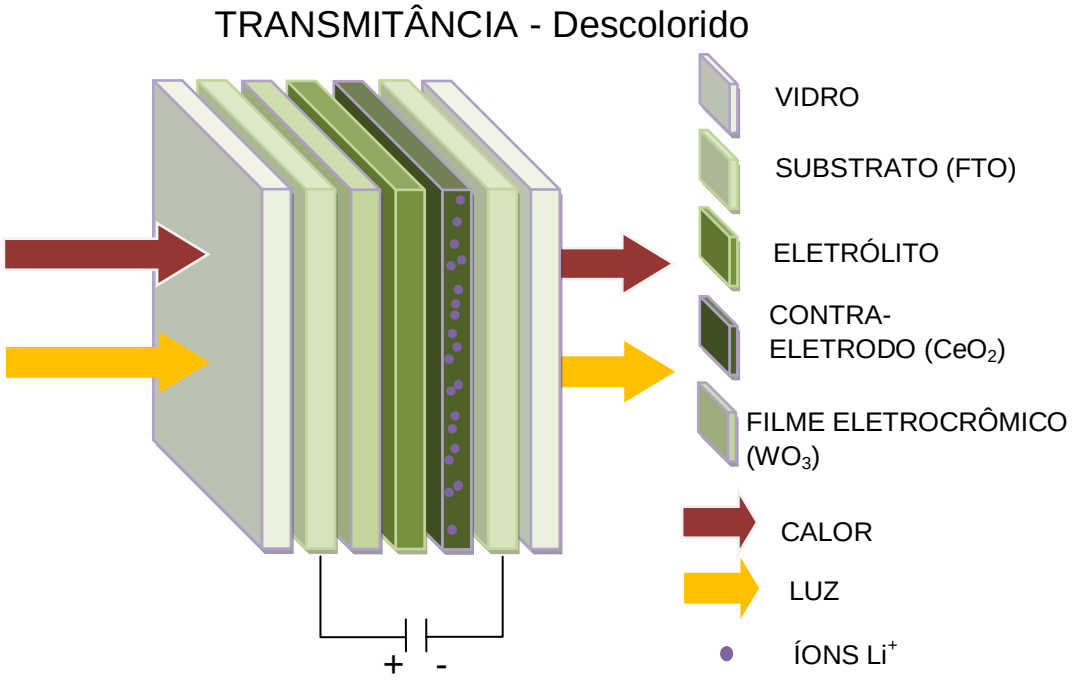


Figura 3 - Estrutura e funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico - transmitância
Fonte: GRANQVIST et al., 1998 – Adaptado

A partir do momento em que se aplica a tensão negativa sobre o $WO_3$, filme eletrocrômico, este é reduzido. Nesse momento, o contra-eletrodo que é um reservatório de íons, difunde os íons para esta camada que sofreu a redução ($WO_3$), a fim de equilibrar as cargas no mesmo. Com a reação entre os íons difundidos e o composto que sofreu a redução, forma-se um composto de cor azul ($I_xWO_3$) (COSTA, 2006). A formação deste composto pode ser explicada pela seguinte reação:

$$I^+ + WO_3 + xe^- \leftrightarrow I_xWO_3$$

Nesta reação, podemos chamar os íons difundidos para a camada de $WO_3$ como $I^+$ e estes podem ser tanto de hidrogênio como de lítio.

Quando ocorre a coloração no estado reduzido do eletrodo, neste caso o $WO_3$, o material é chamado de material eletrocrômico catódico. A Figura 4 ilustra o momento posterior à reação eletrocrômica, quando ao receber os íons oriundos do contra-eletrodo, o filme eletrocrômico assume uma coloração azulada. Como ilustrado, os raios de luz ainda são transmitidos através do filme, porém o calor é refletido pelo mesmo. (TORRESI et al., 2000)

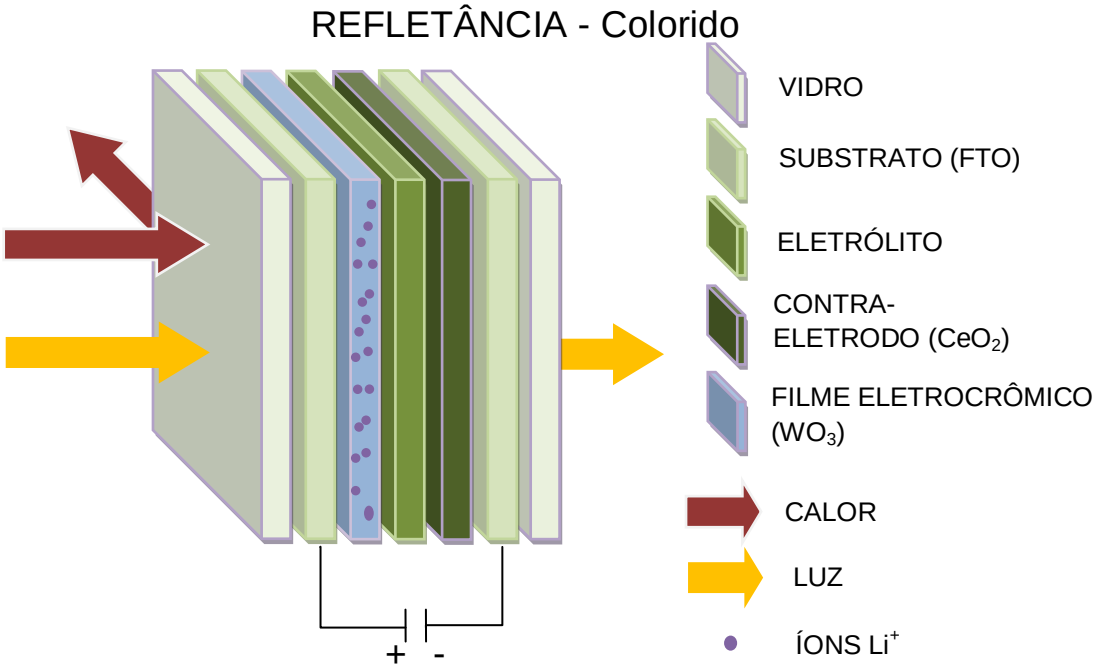


Figura 4 - Estrutura e funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico - refletância
Fonte: GRANQVIST et al., 1998 – Adaptado

Como o potencial induz o $WO_3$ à redução e, consequentemente, ocorre uma reação deste com os íons do contra-eletrodo, não se trabalha mais com $WO_3$, mas sim com o composto $I_xWO_3$. Porém, ao se reverter este potencial aplicado, o composto será oxidado, e em consequência desta oxidação, os íons $I^+$ deverão voltar ao contra-eletrodo, visto que este agora possui o potencial negativo. Ao sofrer esta redução do seu contra-eletrodo, o dispositivo sofrerá um descoloramento, isto é, voltará a sua forma transparente, ilustrada na Figura 3. (MELO, 2001)

### 2.4.3 Funcionalidade de um dispositivo eletrocrômico

Uma propriedade importante dos dispositivos é chamada tempo de resposta, que se refere ao tempo necessário para que haja a coloração em resposta ao estímulo elétrico, podendo esta variar de segundos a minutos. Outra propriedade importante é o efeito memória, referente a quanto da coloração persiste depois de cessado este estímulo, que permite que um dispositivo mantenha suas propriedades ópticas durante horas até a interrupção da voltagem. (TORRESI et al., 2000)

Estas propriedades são fundamentais para definir a funcionalidade dos dispositivos. Como exemplo, podemos discutir três das principais funcionalidades dos dispositivos eletrocrômicos, conforme ilustrado na Figura 5: as janelas inteligentes, os espelhos e os displays.

Para utilização em janelas inteligentes, a função principal do dispositivo é modular ou diminuir a intensidade de transmissão de luz visível ou infravermelha através do mesmo. Na Figura 5(a), é ilustrado o efeito de uma janela não eletrocrômica, assim, há a transmitância total da luz através da mesma. Na Figura 5(b), ilustra-se o efeito da utilização de uma janela inteligente, e então há a absorção de parte desta intensidade luminosa, permitindo a passagem da luz de uma forma atenuada, acarretando assim na diminuição do consumo de energia elétrica relacionada às lâmpadas e ares condicionados. (RIOS, 2007)

No caso de utilização em espelhos, os dispositivos devem tornar menos intensa a luz refletida. No exemplo da Figura 5(c), há a reflexão especular e completa da luz incidida sobre o espelho, enquanto na Figura 5(d), quando há a utilização de um filme eletrocrômico, esta reflexão é atenuada, pois há a absorção de parte desta luz pelo filme. Quando se trata do mercado automotivo, estes espelhos eletrocrômicos são muito úteis, pois oferecem maior segurança ao motorista, uma vez que evita o ofuscamento da visão. (GRANQVIST et al., 1998)

Em relação aos displays, o efeito da incidência da luz sobre o mesmo difere do espelho simplesmente pelo fato de a radiação se refletir de modo difuso por toda sua superfície, como mostra a Figura 5(e). Ao se utilizar um display eletrocrômico, esta luz é absorvida pelo mesmo, o que leva a melhor visualização do painel eletrônico indicativo, bem como uma melhor variação da cor observada no display, conforme ilustrado na Figura 5(f). (RIOS, 2007)

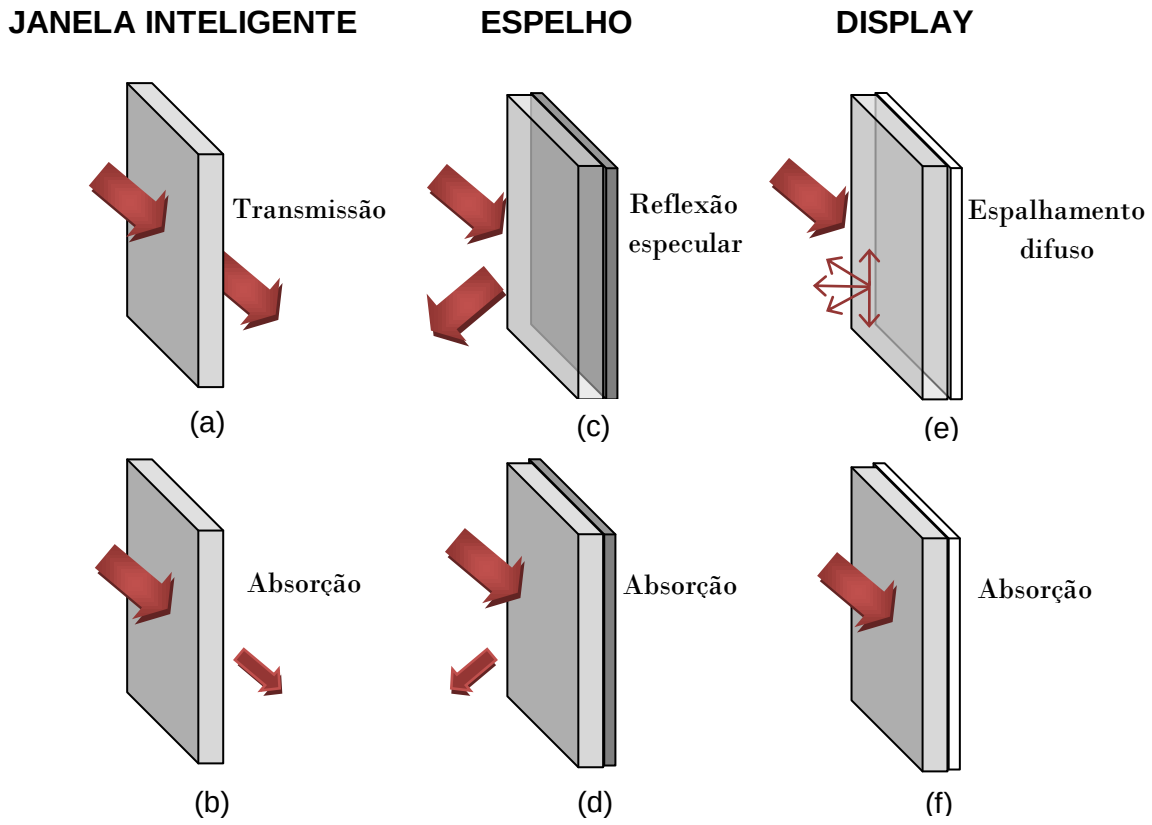


Figura 5 – Figuras representativas dos princípios de funcionamento dos dispositivos eletrocrômicos
Fonte: GRANQVIST et al., 1998 – Adaptado

### 2.5 Materiais Eletrocrômicos

Materiais eletrocrômicos são materiais que sofrem uma mudança de cor persistente, porém reversível, ao serem submetidos a uma reação eletroquímica com uma voltagem externa. (GRANQVIST, 2012)

Os materiais que possuem características eletrocrômicas tendem a ser amorfos e porosos, como exemplo do óxido de tungstênio ($WO_3$), porém alguns materiais cristalinos também apresentam tais características, como exemplo do pentóxido de nióbio ($Nb_2O_5$) e do trióxido de molibdênio ($MoO_3$). Uma vez coloridos, pode-se cessar a tensão aplicada mantendo-se a coloração, o que torna estes dispositivos mais eficientes em questão de energia. (TORRESI et al., 2000). Estes podem ser divididos em três classes gerais: óxidos de metais de transição, materiais orgânicos e materiais intercalados (orgânicos e inorgânicos). (HAMADA et al., 1983)

A variação de carga envolvida nas reações eletroquímicas é o fenômeno que controla a mudança de coloração. Baseado nestes mecanismos de coloração,

existem duas classificações distintas de materiais. A primeira são os materiais que mudam a coloração por inserção rápida e reversível de íons e elétrons na sua estrutura. A segunda são sistemas de eletrodeposição reversível, onde a mudança de cor é devido à deposição e dissolução de filmes sobre um substrato (reação redox). (ZIEGLER et al., 1995)

Duas classificações distintas dos materiais eletrocrômicos são conhecidas como coloração catódica e a coloração anódica. Na primeira, ocorre a coloração devido à inserção de cátions e o material é chamado espécie eletrocrômica catódica. Na segunda, a inserção que ocorre é de ânions e o material é chamado espécie eletrocrômica anódica (RAISTRICK et al., 1980).

Ambas as espécies podem coexistir e serem combinadas. Neste caso, enquanto ocorre a oxidação de um destes, ocorre simultaneamente a redução do outro e seus estados coloridos/descoloridos coincidem. Para esta combinação, se dá o nome de materiais eletrocrômicos complementares. (DE PAOLI et al., 1999) O processo de inserção/extração de íons pode ser explicada pela reação:

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

Onde:

*Me* = metal, $I^+$ = íon ($H^+$ ou $Li^+$), $e^-$ = elétron, *n* = número de átomos do elemento (varia conforme o óxido)

Para a avaliação destes materiais, existem alguns parâmetros importantes. Um destes parâmetros é a eficiência eletrocrômica, que relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida. (KRASNOV et al., 2004) Outros parâmetros importantes já abordados são o tempo de resposta (tempo necessário para que haja a coloração em resposta ao estímulo elétrico) e a memória óptica (tempo que a cor persiste depois de cessado o estímulo elétrico).

A otimização destes parâmetros é o que torna o desenvolvimento de novos métodos para a preparação destes materiais tão importante. Uma das técnicas mais utilizadas para estudar estes parâmetros é a espectrocronoamperometria, que tem como característica principal permitir o acompanhamento simultâneo das variações de transmitância e corrente a partir de uma diferença de potencial. (QU et al., 2015)

Pela dificuldade de se obter um material com todos os parâmetros nos valores desejados simultaneamente, muitos estudos visam fazer a dopagem de materiais. Um exemplo é a utilização do óxido de cério ($CeO_2$), pois seus filmes possuem a propriedade de permanecer transparente, porém seu desempenho eletroquímico não é o desejado. Neste caso, faz-se a dopagem do composto com outros materiais, como $CeO_2$-$TiO_2$ e $CeO_2$-$SnO_2$. Assim, o novo material combina as vantagens de ambos os materiais. (AVELLANEDA et al., 1998; KÉOMANY et al., 1995).

### 2.5.1 Óxidos de metais de transição

A classe de materiais eletrocrômicos com maior destaque e comumente estudada devido às suas propriedades eletrocrômicas de bastante relevância para o desenvolvimento de materiais funcionais são os óxidos de metais de transição. (DHANASANKAR et al., 2010)

Alguns exemplos de óxidos muito utilizados por apresentarem propriedades eletrocrômicas são $Nb_2O_5$, $WO_3$, $TiO_2$, NiO, $Fe_2O_3$, $MoO_3$, $V_2O_5$, além dos compostos mistos ou dopados. (ALEKSANDROVA, 2014) Alguns destes óxidos possuem coloração catódica, outros anódica e alguns podem apresentar ambas as colorações, como pode ser visto na Figura 6.

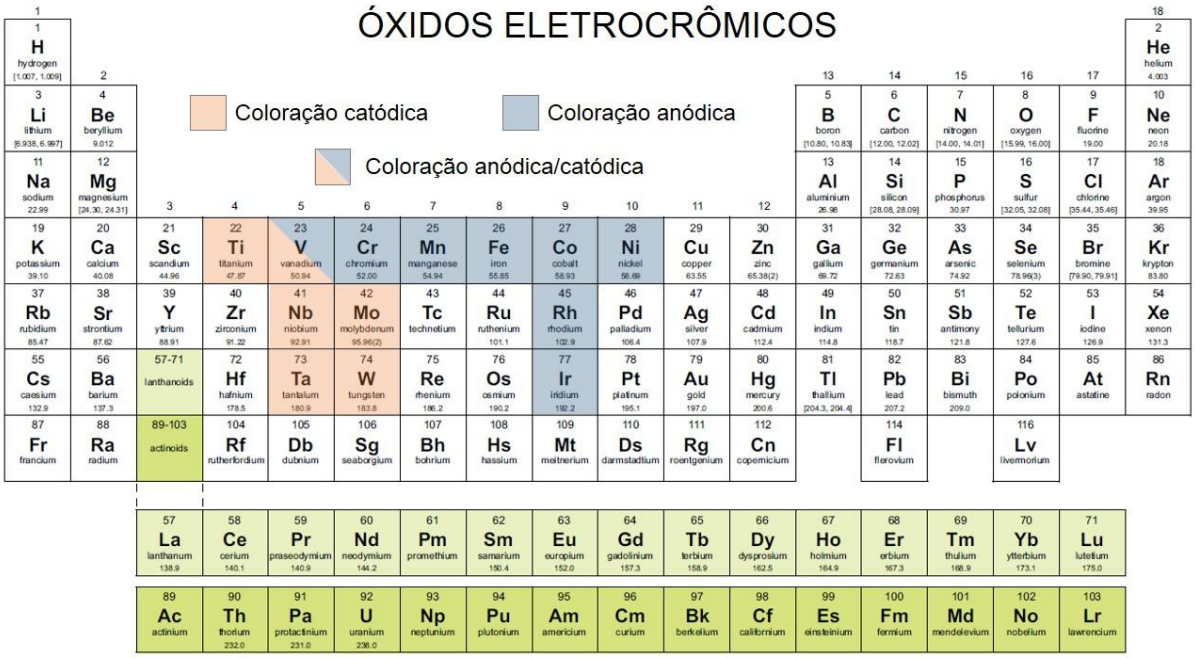


Figura 6 - Tabela periódica adaptada para evidenciar os óxidos eletrocrômicos
Fonte: GRANQVIST, 2012 – Adaptado

Alguns materiais apresentam o mesmo tipo de coloração (anódica ou catódica), o que não implica que estes apresentem a mesma coloração. O Vanádio é o único elemento que apresenta ambos os tipos de coloração. (JIN et al., 2010) Na Tabela 1, é mostrada a coloração de alguns óxidos de metais de transição em relação à polarização destes:

Tabela 1 - Coloração em função da polarização dos materiais eletrocrômicos

| Polarização | Material Eletrocrômico | Cor de transição | |
|---|---|---|---|
| | | Oxidado | Reduzido |
| Catódica | $WO_3$ | Transparente | Azul escuro |
| | $MoO_3$ | | |
| | $TiO_2$ | Transparente | Azul claro |
| | $Nb_2O_5$ | | |
| Anódica | $IrO_2$ | Transparente | Preto |
| | NiO | | Marrom escuro |
| | $Rh_2O_3$ | Amarelo | Verde |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Catódica/ anódica | $V_2O_5$ | Amarelo | Azul |

Fonte: TORRESI et al., 2000 – Adaptado

Para a escolha do óxido a ser utilizado em um dispositivo, deve-se definir a finalidade deste dispositivo e então estudar a coloração dos materiais, a fim de encontrar aquele que apresente a coloração adequada para tal. O material eletrocrômico mais comumente utilizado em dispositivos é o óxido de tungstênio ($WO_3$), pois possui um tempo de resposta rápido e uma boa eficiência na coloração. De qualquer forma, a melhor alternativa ainda é a dopagem deste com outros óxidos e cátions de metais, a fim de potencializar suas propriedades, criando uma rede cristalina avançada que tenha uma mistura de condutividade de íons e elétrons. (DHANASANKAR et al., 2010)

### 2.5.2 Óxidos de metais de transição como contra-eletrodo

#### *2.5.2.1 $CeO_2$ como contra-eletrodo*

Os óxidos de metais de transição aparecem como principais elementos na utilização em dispositivos eletrocrômicos, inclusive na camada de contra-eletrodo, pois possuem propriedades eletroquímicas interessantes, como a grande capacidade de armazenamento de carga e a tolerância para trabalhar com eletrólitos alcalinos. (RICHARDSON et al., 2001)

O $CeO_2$ passou a ter suas propriedades eletrocrômicas estudadas no início da década de 90 por possuir alta transparência óptica na região visível e boa capacidade de inserir/extrair íons de lítio. Porém, quando estudada sua cinética química, a taxa de reação se mostrava mais lenta em relação a outros materiais, o que não permitia que o material fosse usado como eletrodo nos dispositivos eletrocrômicos. Assim, o material começou a ser estudado como possível contra-eletrodo. (VERMA et al., 2005)

Entre estes estudos, alguns mostram algumas propriedades importantes para a utilização do óxido. Em 1994 foram apresentados os primeiros resultados de uma voltametria cíclica do $CeO_2$ puro. Pelo voltamograma – corrente x potencial, dado em $\mu A/cm^2$ x V – com a taxa de varredura de 50 mV/s, o pico anódico

correspondente à desinserção de lítio no $CeO_2$ foi observado na faixa dos 3V. (KÉOMANY et al., 1994)

Em outro estudo, foi realizada uma análise do óxido por voltametria cíclica para os seguintes ciclos: 1°, 50°, 2000° e 5000° com intuito de investigar a efetividade dos filmes de $CeO_2$ como um contra-eletrodo transparente para dispositivos eletrocrômicos. Após o primeiro ciclo, forma-se um pico bem definido de -0,7V. Já entre os ciclos 50 e 5000, a razão de densidade de carga é próxima a 1,0. Esta razão é calculada pela quantidade de carga inserida dividida pela quantidade de carga extraída. Esses resultados indicam que o sistema ainda é reversível com qualquer diminuição de carga acima de 45%, isto é, toda carga que é inserida no filme também é extraída no final do processo. (AVELLANEDA et al., 2008)

Neste mesmo estudo, com o potencial variando entre -1,3 e +1,3 V, o processo de extração se mostra mais rápido que o processo de inserção e experimentalmente, a densidade de carga no filme não decai até o 300° ciclo de oxidação/redução. Durante o processo de oxidação/redução, o filme se mantém transparente (característica desejada para o contra-eletrodo, pois contrasta com o estado colorido do eletrodo), apresenta uma transmitância de 80% e densidade de carga de 14mC/cm² durante o ciclo inicial.

Em um novo estudo, de 2003, foi avaliado o comportamento eletroquímico do $CeO_2$ através da voltametria cíclica do filme ao 10° ciclo e este se mostrou fraco, pois houve uma queda na capacidade de armazenamento de carga. O resultado do experimento levou a conclusão de que o óxido deveria ser dopado caso se busque a potencialização de suas características eletroquímicas. (BERTON et al., 2003)

A substituição dos átomos de Ce por átomos de elementos com menor raio atômico favorece o processo de condução dos íons de $Li^+$ pois leva a um aumento no tamanho de seus poros. O salto de $Li^+$ seria menor em tais óxidos e assim a dopagem do óxido de cério seria uma solução para otimizar a sua utilização como material eletrocrômico. Os principais estudos de dopagem do óxido de cério até então envolvem os óxidos de titânio, zircônio, estanho ou silício, porém muitos outros elementos aparecem como alternativa. Ao se comparar os resultados de uma análise de difração de raios-X do $CeO_2$ puro e do $CeO_2$ dopado com 35% mol de $SiO_2$, por exemplo, e levando em conta a cristalinidade dos compostos, nota-se que

o dopante escolhido poderá aumentar o tamanho dos poros no pó e por isso a escolha do dopante certo é tão importante. (BERTON et al., 2003)

Em um novo estudo realizado em 2010, foi feita uma análise de microscopia eletrônica de varredura a fim de se estudar as características morfológicas do $CeO_2$, obtendo-se assim um melhor entendimento da capacidade de armazenamento de íons e da estabilidade eletrocrômica do composto. Este estudo mostrou que o composto possui diferentes morfologias da superfície e uma estrutura com poros volumosos de 5 – 12 µm com micro espaços vazios dentro dos mesmos, sendo a maior porção da superfície livre de trincas. Essa morfologia é que permite a fácil passagem de íons $Li^+$ na intercalação/deintercalação, justamente uma das características que tornam o $CeO_2$ um bom contra-eletrodo. (BHOSALE et al., 2010)

#### *2.5.2.2 $V_2O_5$ como contra-eletrodo*

O pentóxido de vanádio ($V_2O_5$) é um composto com alto potencial de utilização nos dispositivos e por esse motivo, vários trabalhos foram realizados com o objetivo de estudar as propriedades do mesmo. Em um destes trabalhos, foram feitos filmes de $V_2O_5$ por sputtering, técnica de deposição de material para recobrir uma superfície, e os mesmos apresentaram uma coloração muito fraca e reversível na faixa do espectro visível sob litiação (inserção de íons lítio) usando um eletrólito líquido. Embora sua baixa capacidade de intercalação de lítio torne inadequado o seu uso em baterias de lítio, apresenta uma capacidade de armazenamento de lítio geralmente suficiente para aplicação como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos. (ASHRIT et al., 1993)

Neste mesmo estudo, os filmes mostraram uma baixa transmissão visível devido à sua coloração amarela característica, porém, com aumento da litiação estes se tornam mais transparentes na região do visível. Para a litiação máxima de 40 nm de espessura de lítio, que corresponde à densidade de carga de 25 mC/cm², o $V_2O_5$ apresenta apenas um pequeno grau de coloração na região espectral de interesse, o que torna esses filmes viáveis para aplicações como contra-eletrodo.

Em 2008 foi realizada uma análise morfológica do $V_2O_5$ através do MEV (microscopia eletrônica de varredura) e os resultados mostraram a presença de uma

superfície porosa. Este tipo de morfologia é preferível quando se busca o armazenamento de cargas, pois permite que os íons de lítio se insiram facilmente. Eletroquimicamente, o óxido apresentou uma eficiência de coloração acima de 102,5 $cm^2/C$, valor considerado bastante alto. (LIN et al., 2008)

Em outro trabalho foram realizadas considerações acerca da reversibilidade do composto baseadas em resultados de voltametria cíclica. Em filmes feitos pelo método sol-gel com spin coating (técnica de deposição de materiais), os resultados demonstraram que o processo de inserção/desinserção de lítio é altamente reversível e que o processo de inserção é rápido. (ÖZER, 1997)

Ainda através desta técnica, porém em outro trabalho, foi avaliada a estabilidade do filme, também preparado pelo método sol-gel com spin coating. Foi utilizada uma faixa de potencial elétrico entre -1.5 e +2.0 V vs. Ag/AgCl e os filmes preparados possuíam menos de 100nm de espessura. A grande mudança no comportamento de descarga ocorreu após o primeiro ciclo e após 200 ciclos, a intercalação/deintercalação de íons lítio foi de 10 $mC/cm^2$, aproximadamente metade do valor inicial, o que mostra que o filme perde estabilidade a longo prazo, diminuindo assim sua capacidade de litiação. (OREL et al., 1998)

Avellaneda e colaboradores realizaram análises em um filme contendo três camadas de deposição, com aproximadamente 450nm de espessura e submetido a um potencial elétrico entre +0,85 e -0,75 V vs. Ag, a fim de se estudar os picos de redução e de oxidação, além da coloração do mesmo após o processo de inserção/extração de íons. Para o 10° e 100° ciclo, o óxido apresentou dois picos de redução bem definidos à -0,15 e -0,43V e dois picos de oxidação à +0,29 e +0,52V. O voltamograma mostrou um eletrocromismo de duas etapas, do amarelo para o verde e então do verde para o azul. (AVELLANEDA et al., 2006)

Ainda neste estudo, foi analisada a transmitância na faixa do UV-Vis e no comprimento de onda de 550nm, e se obteve um resultado entre 52 e 74% para os processos de inserção e extração. O cálculo da eficiência eletrocrômica realizado resultou em um valor de 2,89 $cm^2/C$, valor relativamente baixo comparado com resultados de outros estudos em outros óxidos.

#### *2.5.2.3 $CeO_2$:$V_2O_5$ como contra-eletrodo*

Na área do eletrocromismo, alguns estudos têm sido feitos sobre os óxidos mistos de cério e vanádio e sua utilização como contra-eletrodo. As propriedades eletrocrômicas fundamentais do óxido misto de cério e vanádio provêm das propriedades eletrocrômicas de cada um destes óxidos de metais. O Vanádio, ao ser utilizado com o Ce, ora dopado ora dopante, apresenta uma capacidade muito boa de intercalação/deintercalação de íons lítio, muito devido à condutividade tipo-p. (RAO et al., 1995) Esta condutividade tipo-p ocorre quando são inseridos na estrutura cristalina átomos com a deficiência de um elétron em relação aos outros átomos da rede. Essa lacuna formada pela ausência do elétron irá então facilitar a entrada de um íon nas suas camadas. (WENDLING, 2011). O pentóxido de vanádio apresenta também grande capacidade de carga e tem como desvantagem a coloração indesejada que surge durante a intercalação de lítio. O óxido de cério, por sua vez, possui uma alta transparência em ambos estados (oxidado/reduzido), porém pouca capacidade de carga. (KRASOVEC et al., 1998) Quando combinados, estes óxidos são complementares, podendo melhorar as propriedades desfavoráveis um do outro. Boas características eletroquímicas estão relacionadas com a desordem na estrutura.

Diversas formas de se combinar o cério e o vanádio a fim de se otimizar a utilização destes em dispositivos eletrocrômicos têm sido estudadas. Uma destas é utilizando o composto ortovanadato de cério ($CeVO_4$). O mesmo possui uma pequena eficiência de coloração, o que o torna útil como contra-eletrodo para os dispositivos eletrocrômicos. O óxido também permite que íons sejam inseridos reversivelmente, o que balanceia a capacidade de troca de íons requerida pelo $WO_3$, que é o composto mais utilizado como eletrodo de coloração nos dispositivos eletrocrômicos. (KRASOVEC et al., 1998).

Como exemplo de mudanças em suas propriedades após a combinação dos óxidos, podemos citar a eficiência de coloração do $CeVO_4$ que apresenta um valor mínimo entre 0.1 e 0.5 $cm^2/C$. Segundo um estudo de 1999, realizado por Picardi e colaboradores, o óxido também apresenta picos de redução/oxidação em duas regiões distintas, em torno de 1,2-2,2 V e 2,9-3,9 V vs. Li, e transmitância maior que 88% na faixa de comprimento de onda entre 450 e 740nm. (PICARDI et al., 1999)

No que se refere às propriedades eletroquímicas, o óxido de vanádio, após adição de óxido de cério, aumenta sua estabilidade eletroquímica e também a capacidade de carga, segundo análises de voltametria cíclicas realizadas. (OREL, 1999)

Uma propriedade importante a ser discutida é a razão entre os óxidos. Segundo um estudo de 2002, devido às suas características, uma maior concentração de $CeO_2$ resulta em um aumento na transmitância e no bandgap óptico. Por outro lado, o aumento da concentração do $V_2O_5$ leva a melhores valores na capacidade de armazenamento de cargas. (SKOFIC et al., 2002) Assim, o ideal é encontrar a quantidade certa de cada um dos óxidos a fim de encontrar um composto com as propriedades desejadas.

## 3 Filmes Finos

Filmes finos podem ser definidos como um material que possui sua espessura variando entre 100nm e 1µm. Quando comparada com as outras duas dimensões (altura e largura), este valor é tão baixo que o material pode ser considerado como bidimensional. Podem possuir uma só camada (monocamadas) ou várias camadas (multicamadas) e sua formação se dá basicamente por duas etapas. Na primeira, um grande número de átomos ou moléculas se fixa sobre o substrato permanentemente. Na segunda etapa, há o crescimento do filme que varia de acordo com as interações que ocorrem entre o substrato e o material depositado. (WAGENDRISTEL et al., 1994)

São geralmente formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas, sendo que o tamanho destes grãos pode variar em função do tratamento térmico aplicado, bem como das condições de deposição. O tamanho dos cristais pode influenciar na resistência mecânica e até mesmo em propriedades eletrônicas e magnéticas. Outras variações de propriedades físicas nos filmes podem ser devido à temperatura, material do substrato e proporção de dopantes. (TATSCH, 2004)

Os filmes finos têm surgido como importante alternativa nos estudos de desenvolvimento de novos materiais relacionados às aplicações tecnológicas. Uma grande vertente de estudos é a avaliação dos efeitos que os filmes atribuem às superfícies que recobrem em relação às propriedades físicas e químicas do sistema. Os filmes finos podem ser aplicados na microeletrônica, em telecomunicações, células solares, revestimentos protetores e dispositivos eletrocrômicos. (SIGAUD, 2005)

### 3.1 Métodos para obtenção de filmes finos

Para o eletrocromismo, há uma relação direta entre a metodologia de síntese, as propriedades superficiais dos óxidos mistos e o grau da mistura. Em relação à metodologia, existem vários métodos de síntese destes filmes finos. Entre elas, podemos citar: (SCARMINIO et al. 1997; KHALIFA et al. 2010)

- Técnica de sol-gel (spray pyrolysis, dip e spin coating)
- Métodos de deposição (deposição de vapor químico (DVQ) deposição de vapor físico (DVF))
- Sputtering no vácuo
- Deposição térmica a vácuo
- Deposição por feixe de íons
- Co-precipitação

Têm-se desenvolvido cada vez mais técnicas para a obtenção de filmes finos, visando potencializar as propriedades desejadas em função da finalidade de aplicação do filme em questão. Apesar de cada vez mais eficazes, alguns destes métodos são muito caros ou precisam de equipamentos muito específicos, o que dificulta a utilização dos mesmos. (KERN et al., 2002)

Alguns estudos classificam os métodos para obtenção de filmes finos como dois: deposição física e deposição química. A primeira se dá basicamente pelas técnicas que dependem da evaporação ou ejeção do material de uma fonte, tendo como exemplos a evaporação e a técnica sputtering. (GAWALE, 2012; KERN et al., 2002)

Na deposição química, existem técnicas para materiais líquidos e gasosos. Como exemplo, tem-se a deposição química de vapor, onde há o contato do substrato com uma fase gasosa de composição controlada para a formação do filme, isto é, há a precipitação dos cristais do material constituinte do filme sobre a superfície do substrato. Como neste método pode-se controlar a taxa de deposição, há a possibilidade de se produzir filmes com espessuras nanométricas. Na deposição de materiais na forma líquida, é pré-estabelecida uma taxa de deposição que varia de acordo com a espessura desejada para o filme. Neste método, pode-se depositar o material precursor sobre a superfície do substrato e então fazer o tratamento apropriado para que haja a transformação no filme desejado. Outra forma é quando a reação química é estimulada na fase líquida, sem a necessidade de um pós-tratamento. É o método utilizado para obtenção de filmes de óxidos. (GAWALE, 2012; KERN et al., 2002)

### 3.1.1 Método sol-gel

#### *3.1.1.1 Processo sol-gel*

A base teórica do método se baseia na obtenção de um sólido elástico a partir de um líquido viscoso. Para isto, faz-se com que os interstícios da rede sólida aprisionem a fase líquida inicial. Apesar de simples e relativamente barato, é bastante importante para a fabricação de materiais ópticos, ferroelétricos, dielétricos, entre outros (FERREIRA, 2003).

No processo sol-gel, um líquido homogêneo ou uma suspensão coloidal (sol) se transforma em uma fase sólida amorfa (gel). Há a introdução de um núcleo cristalino em uma matriz para que haja a redução da energia de nucleação necessária para a formação de uma rede de óxidos através de uma reação de polimerização inorgânica. A diferença deste método para a solidificação clássica de um líquido é que após a transição, a estrutura sólida continua impregnada pela fase líquida. (HIRATSUKA, 1995)

Para o desenvolvimento destes produtos, pode-se usar uma grande variedade de parâmetros, entre eles, a microestrutura do filme. Quando se buscam materiais mais homogêneos e puros, deve-se estudar esta microestrutura, uma vez

que ela influencia a durabilidade e a eficiência da coloração. Outros fatores que tornam este método tão popular é que o mesmo não exige altas temperaturas e nem longos tempos para processamento. (MONDELAERS et al., 2002; MORITA et al, 1994) Outras propriedades como o controle da composição, morfologia em nano escala, porosidade e durabilidade irão influenciar nas propriedades ópticas, mecânicas, magnéticas e catalíticas do produto final (SOMASUNDARAM, 2006). É um dos métodos mais utilizados para deposição de filmes finos exatamente por dar esta liberdade ao processo, como o controle sobre cada uma de suas etapas. O método também se torna interessante no sentido financeiro, pois não gera grandes custos para a produção dos filmes, mesmo para filmes de grande área.

O método é bastante utilizado para a obtenção de vidros multicomponentes, janelas, automóveis, dispositivos elétricos, ópticos e eletrocrômicos, na síntese de novos materiais e em novas tecnologias. (ZOPPI et al., 2000) Materiais como fibras e vidros são desenvolvidos pelo processo sol-gel, mas a principal área de aplicação do mesmo é a de filmes finos, pois estas levam à formação de poros, o que pode originar sensores químicos e membranas seletivas.

A obtenção de materiais via sol-gel pode ser dividida em duas classes: método coloidal e polimerização de compostos orgânicos. A Figura 7 ilustra as rotas para o processo descrito:

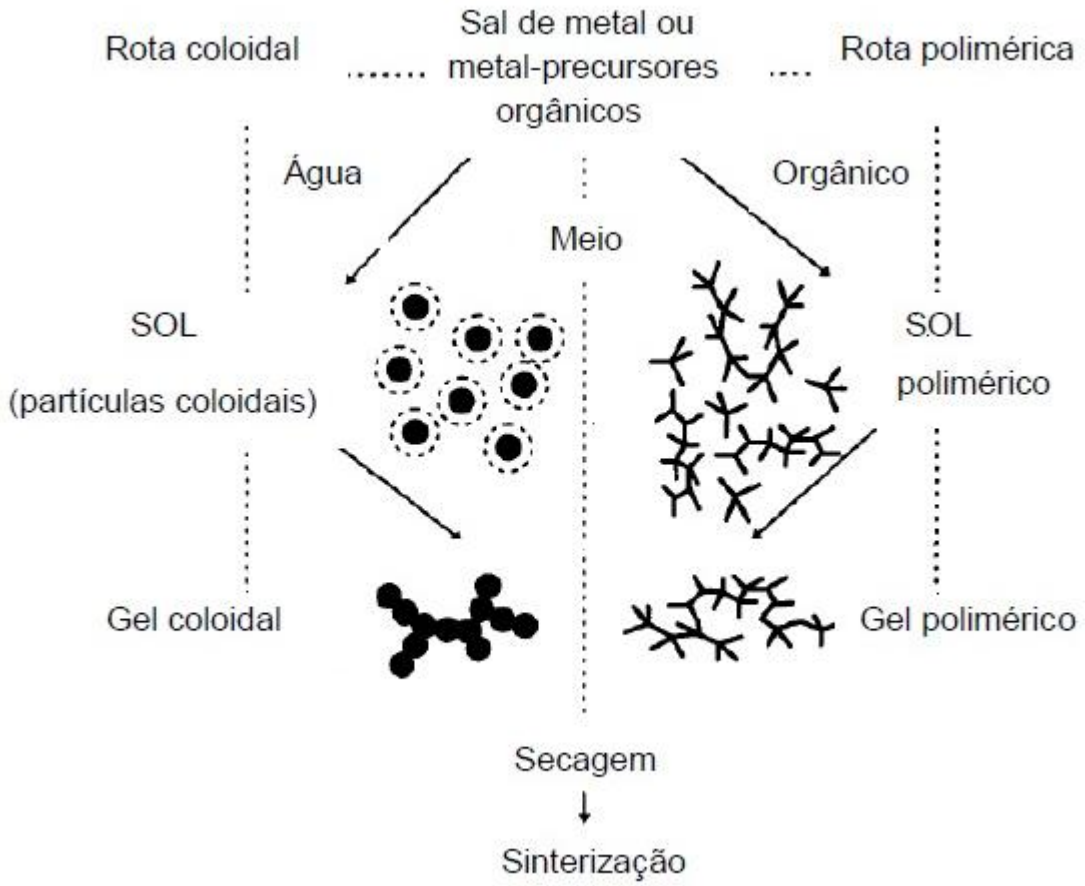


Figura 7 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização
FONTE: BONEKAMP, 1996 – Adaptado

Na rota coloidal, ocorre a dispersão de pequenas partículas em um líquido, a fim de se formar o sol que posteriormente será tratado até a formação do gel. Já na rota polimérica, há a produção de redes contínuas de géis a partir de compostos orgânicos, como os alcóxidos por exemplo. (BONEKAMP, 1996)

#### *3.1.1.2 Descrição química*

A transição sol-gel ocorre quando se obtém um gel a partir de uma suspensão coloidal ou de uma solução, através das ligações entre as partículas ou entre espécies moleculares, que resultarão em uma rede sólida tridimensional. O sistema que inicialmente era de caráter líquido passa então a ser viscoso. (HIRATSUKA et al., 1995).

Sol pode-se definir como uma dispersão estável de partículas coloidais em um fluido. Gel é definido com um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobilizarão o líquido nos seus interstícios (HIRATSUKA et al, 1995).

Como pode ser visto na Figura 8, trabalhando-se com as condições físico-químicas da suspensão, o resultado da agregação de partículas primárias serão os sistemas coloidais.

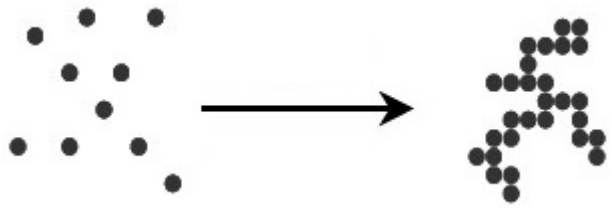

Figura 8 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais
FONTE: HIRATSUKA et al., 1995 - Adaptado

Já para géis poliméricos, a interação ocorre entre as longas cadeias poliméricas lineares. A preparação dos géis se dará a partir de soluções nas quais se promove a reação de polimerização nas cadeias poliméricas, conforme a Figura 9:

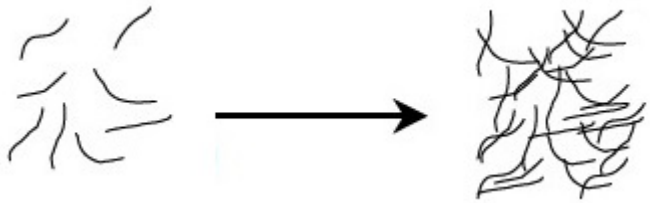

Figura 9 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas poliméricos
FONTE: HIRATSUKA et al., 1995 - Adaptado

Quimicamente, o processo é baseado em reações de polimerização inorgânica. Soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em

solventes orgânicos são os precursores mais utilizados. (BRINKER et al., 1990; HIRATSUKA et al., 1995)

Primeiramente, ocorre a hidrólise dos alcóxidos metálicos (precursores inorgânicos) do tipo $M(OR)_n$. Neste caso, o M pode ser um dos metais de transição já citados, como titânio, nióbio, vanádio ou cério, enquanto o OR é um grupo alcóxi do tipo $OC_nH_{2n+1}$. A reação se dá em um meio aquoso e ocorrem ligações do tipo M-OH. (BRINKER et al., 1990)

A reação pode ser escrita como:

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

Ocorrida a reação e devido ao grupo hidroxila surgido ser altamente reativo, começa então a etapa de condensação que pode ser dividida em:

- Olação: quando o produto da condensação são pontes hidroxo entre centros metálicos. Ocorre um ataque nucleofílico pelo átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula que contem os ligantes (-$H_2O$+ ou – RO+H). (BRINKER et al., 1990) As pontes hidroxo serão formadas pela remoção destes ligantes da esfera de coordenação, conforme verificado nas reações a seguir:

$$M-OH + M-OH_2 \rightarrow M-OH-M + H_2O$$
$$M-OH + M-OH-R \rightarrow M-OH-M + ROH$$

- Oxolação: é quando o produto da condensação são pontes de oxigênio entre os centros metálicos. A reação pode se seguir por adição nucleofílica ou substituição nucleofílica, dependendo da saturação da esfera de coordenação, conforme verificado nas reações abaixo: (HIRATSUKA et al., 1995)

$$M - OH + M - OH \rightarrow M - O - M + H_2O$$
$$M - OH + M - OR \rightarrow M - O - M + ROH$$

Quando as reações de hidrólise e condensação se processam e alcançam dimensões macroscópicas, estas se estendem através da solução e há então a formação do gel. (BRINKER et al., 1990) O processo sol-gel para preparação de filmes finos irá iniciar quando o sistema (sol depositado sobre o substrato) for exposto ao ar com umidade controlada.

A última etapa é a sinterização, ou densificação. Esta ocorre a uma temperatura adequada para o processo específico e nela ocorre a eliminação dos solventes orgânicos/moléculas de água, o que leva à formação do óxido desejado. Após, há um tratamento térmico com o objetivo de se obter um controle da estrutura desejada. (COSTA, 1998)

A boa aderência dos filmes ao substrato é feita por ligações entre o metal presente no substrato (M') e o metal presente no gel (M), como se pode verificar na Figura 10:

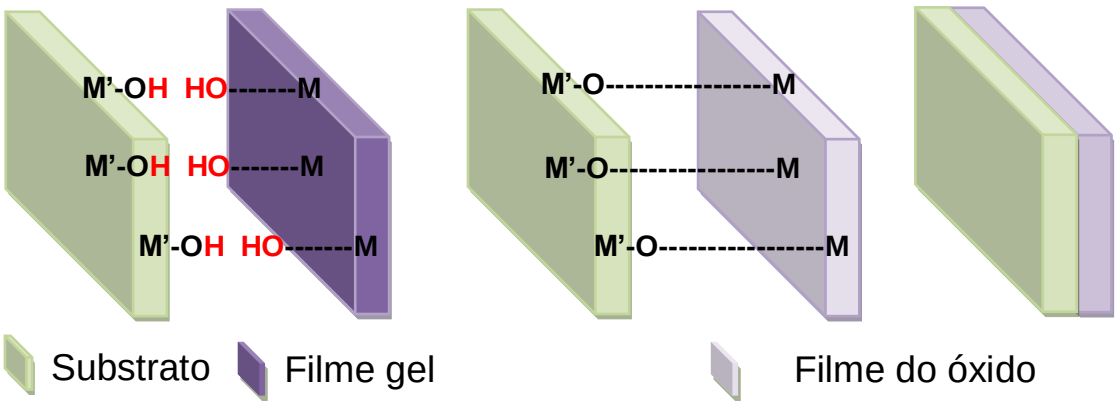


Figura 10 - Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme
Fonte: MORITA et al., 1994 (Adaptado)

### *3.1.1.3 Filmes finos obtidos pelo método sol-gel*

Para a obtenção dos filmes finos pelo método sol-gel, pode-se partir de soluções contendo compostos metálicos como alcóxidos ou sais metálicos para que

estes forneçam os cátions, utilizando-se alcoóis como solvente. Como a reação que ocorre é a hidrólise, é necessária a água como componente. (MELO, 2001)

O sol deverá ser depositado sobre o substrato que será exposto ao ar com umidade controlada. É nessa hora que ocorre a transição sol-gel. O sol (suspensão coloidal) irá se transformar em gel a partir das ligações entre partículas ou entre moléculas. Quando a ligação se dá entre partículas, se denomina gel coloidal. Se a ligação é entre moléculas, se chama gel polimérico. Em géis coloidais, o contato com o ar por um tempo levará à formação de uma rede sólida tridimensional devido à reação de hidrólise citada e à condensação. O sistema inicialmente viscoso assumirá então um caráter elástico. (HIRATSUKA et al., 1995)

Controlando-se a temperatura e passada a fase de sinterização, o óxido começará a se formar a partir da eliminação dos solventes orgânicos e das moléculas de água. Na etapa seguinte, é onde ocorrerá a definição da estrutura desejada, seja ela amorfa ou cristalina, e para tal, é necessário um tratamento térmico final. (BRINKER et al., 1990) Após este tratamento térmico, se obterá o filme fino de óxido, como mostra a Figura 11.

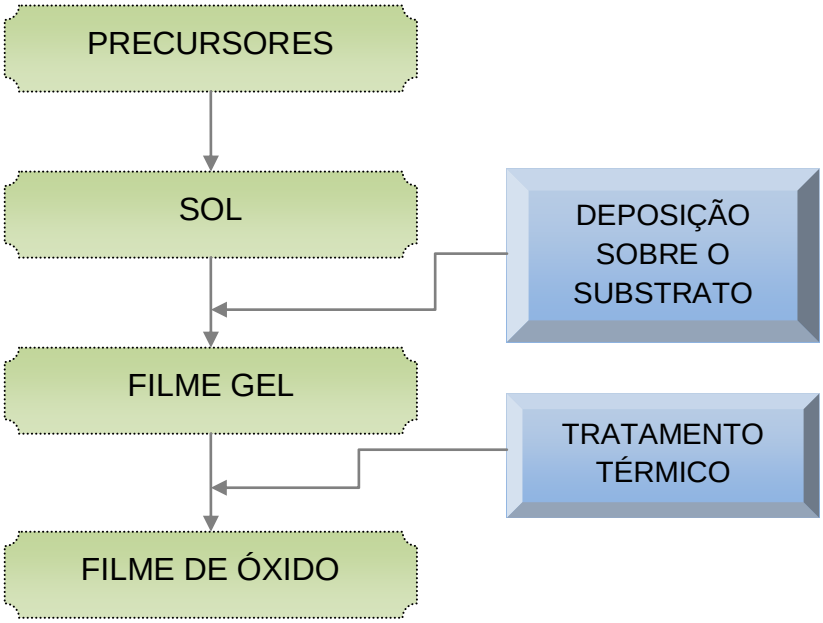


Figura 11 - Fluxograma que ilustra a formação de filmes finos pelo processo sol-gel

Por este processo, é possível adquirir filmes eletrocrômicos, contra-eletrodos e materiais com condutividade iônica. Todo este processo deverá ser combinado com uma técnica de deposição, que poderá ser dip coating, spin coating ou spray coating. (MELO, 2001)

#### *3.1.1.4 Técnicas de deposição de filmes finos*

Para melhores resultados, é importante controlar parâmetros como estequiometria, defeitos, impurezas, estrutura e morfologia dos filmes, visto que estas podem influenciar as propriedades eletroquímicas e ópticas do filme. Visando este controle, deve-se estudar a melhor técnica para a deposição dos filmes, pois a mesma poderá acarretar diferenças no projeto de forma financeira e também nas características finais dos filmes. (KERN et al., 2002)

As técnicas de deposição que podem ser utilizadas com o método sol-gel para obtenção de filmes finos de óxidos metálicos são: molhamento (dip coating), rotação (spin coating) e spray coating. Com o uso destas técnicas, podem-se obter filmes com ótimas propriedades para aplicações eletrocrômicas. (HENCE et al., 1990; OZER et al., 1998)

##### **3.1.1.4.1 Spin coating**

Esta técnica é bastante utilizada para deposição e tem sido estudada por várias décadas, pois proporciona filmes uniformes e de grande reprodutibilidade, sendo bastante importante para produzir mudanças a níveis submicrométricos nos filmes produzidos. A técnica foi popularizada pelo uso para deposição na fabricação de vidro dos tubos catódicos de televisões, no meio do século passado. (NORRMAN et al., 2005)

Para a deposição por este método, é utilizado um aparelho chamado spin coater. O princípio deste método é basicamente o recobrimento do substrato pela deposição de uma camada de fluido viscoso e a técnica é composta por quatro etapas, as quais estão ilustradas na Figura 12. Na primeira etapa, denominada simplesmente de “deposição”, o substrato é alocado horizontalmente sobre uma parte do equipamento chamada porta-substrato. Na segunda etapa, é acionada

então uma rotação com altas velocidades visando alcançar uma velocidade angular e uma aceleração centrífuga altas o suficiente para que o fluido espalhe-se sobre o substrato, fluindo horizontalmente pela superfície e gerando então um filme. Esta etapa é denominada “spin-up”. Esta alta velocidade a que o líquido foi submetido dá origem à etapa seguinte, o “spin-off”. Nesta etapa, em consequência desta alta velocidade, uma fração do líquido depositado deverá ser expulsa do substrato em forma de gotas. A última etapa, que começa juntamente com a primeira e perdura até o fim do processo, é chamada de “evaporação” e é tida como mecanismo primário de diminuição da espessura, sendo auxiliada pela terceira etapa no que se refere à espessura final do filme. (BRINKER et al., 1990)

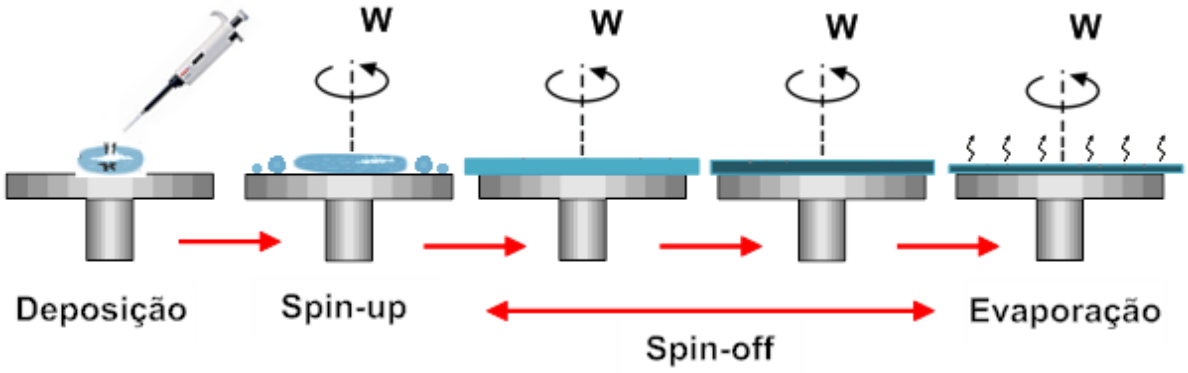


Figura 12 - Esquema da técnica de posição spin coating por etapas
Fonte: (BRINKER et al., 1990) – Adaptado

Para a obtenção de um filme com maior número de camadas, todas as etapas do processo de deposição devem ser repetidas após a fixação de cada nova camada. Apesar de todo esse processo, ainda existem variáveis que podem interferir na espessura do filme. Algumas propriedades estão ligadas à operação do próprio equipamento, como a velocidade angular, a aceleração angular, o número de etapas e o tempo de cada uma dessas etapas. Outras propriedades como a temperatura, a viscosidade e a concentração do fluido também influenciam na espessura, porém não estão ligadas ao processo spin coating. (NORRMAN et al., 2005)

Além da espessura do filme, existem outros cuidados a serem observados durante o processo, como a morfologia do filme. Ao se trabalhar com substratos

flexíveis, a tendência é obter uma camada depositada homogênea enquanto para substratos mais rígidos, a camada tende a ser rugosa. (SOUSA, 2009)

# 4 Objetivos

## 4.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar filmes finos de $CeO_2$ e $CeO_2$:$V_2O_5$ e avaliar suas propriedades eletroquímicas e morfológicas.

## 4.2 Objetivos específicos

- ✓ Preparar o sol de $CeO_2$ e o sol de $CeO_2$:$V_2O_5$ pelo processo Sol-Gel
- ✓ Preparar o filme de $CeO_2$ e o filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ pela técnica de spin coating
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos quanto à sua estrutura e morfologia
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos quanto às suas propriedades eletroquímicas
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos em relação às suas propriedades óptico-eletroquímica

# 5 Materiais e Métodos

## 5.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, utilizaram-se os seguintes materiais:

- Cloreto de cério heptahidratado, da marca Sigma-Aldrich
- Ácido cítrico, da marca Synth
- Álcool etílico, da marca Synth
- Isopropóxido de vanádio, da marca Alfa Aesar

## 5.2 Métodos

### 5.2.1 Preparação do sol de CeO2 pelo método sol-gel

O sol de $CeO_2$ é preparado a partir da mistura de 0,56 g de cloreto de cério heptahidratado ($CeCl_3$:$7H_2O$) (Sigma-Aldrich) com 0,58 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)

(Synth) e 10 mL de álcool etílico ($C_2H_6O$) (Synth). A mistura é mantida em agitação por 30 minutos e a solução possui uma concentração final de 0,15 mol.$L^{-1}$. (CAMINO et al., 1995)

### 5.2.2 Preparação do sol de CeO2:V2O5 pelo método sol-gel

Seguem-se as mesmas etapas anteriores para obtenção do sol de $CeO_2$. Ao sol de $CeO_2$ é adicionado 5, 10, 15, 20 e 25% mol de alcóxido de vanádio ($OV(OCH(CH_3)_2)_3$) (Alfa Aesar).

### 5.2.3 Preparação dos filmes finos de CeO2 e de CeO2:V2O5 pela técnica de spin coating

A deposição dos filmes de $CeO_2$ e de $CeO_2$:$V_2O_5$ foram feitas pela técnica de spin coating sobre o substrato condutor. No primeiro ciclo, foi mantida uma rotação a 500 rpm durante 3 segundos. Posteriormente, a rotação foi aumentada até 2000 rpm e o tempo de rotação foi de 30 segundos. Imediatamente, o filme é levado ao forno para ser submetido a um tratamento térmico a 450 °C durante o período de 30 minutos. Este tratamento tem como objetivo fixar a camada do filme ao substrato, além de eliminar quaisquer impurezas do mesmo. Para que não houvesse qualquer mudança na estrutura do substrato durante o tratamento térmico, foi utilizado um substrato rígido de vidro. O substrato utilizado foi o FTO, por apresentar melhores resultados em testes iniciais. As condições de operação do equipamento foram estudadas e otimizadas, chegando-se então aos valores utilizados. Para filmes multicamadas, houve um tempo de resfriamento do filme de 10 minutos após o tratamento térmico, a fim de evitar trincas ou rachaduras, e então foi realizada a metodologia de deposição novamente para cada uma das camadas desejadas. A Figura 13 ilustra as etapas de preparação dos filmes.

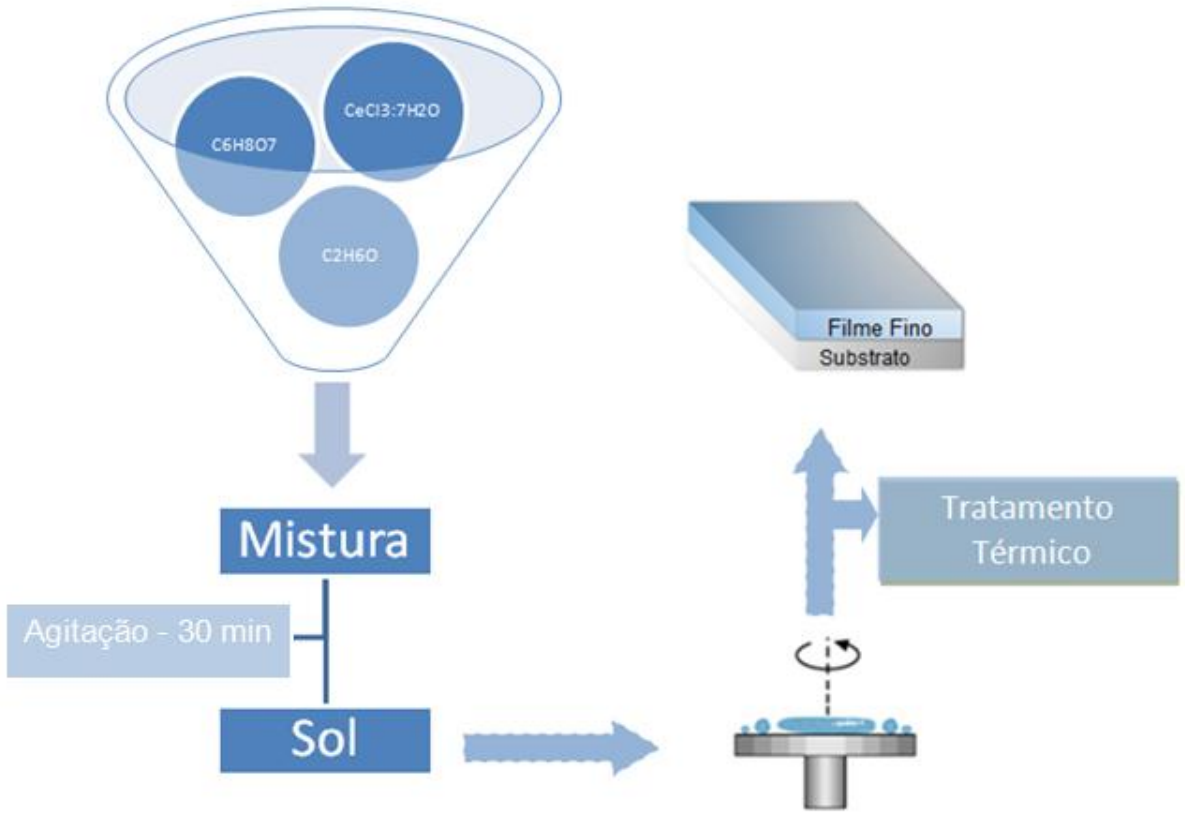


Figura 13 - Preparação dos filmes finos de $CeO_2$ por spin coating

### 5.3 Caracterização dos filmes finos de CeO2 e CeO2:V2O5

Para fazer a caracterização de ambos os filmes eletrocrômicos, $CeO_2$ e $CeO_2$:$V_2O_5$, foram utilizadas técnicas estruturais e morfológicas, eletroquímicas e térmicas para entender melhor o comportamento dos mesmos. Tais avaliações foram feitas nas instalações do curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas e também através de parcerias estabelecidas pelo grupo de trabalho. As caracterizações são as seguintes:

#### 5.3.1 Voltametria cíclica

Esta técnica tem por objetivo final determinar os potenciais de oxidação e de redução das espécies eletroativas envolvidas. A redução ocorre sempre a partir de um potencial inicial, chamado $E_0$ e a varredura é feita na direção de potenciais negativos a fim de identificar a faixa de potencial onde ocorre a redução dos íons metálicos. (MABBOTT, 1983)

Para estas medidas, utiliza-se um potenciostato/galvanostato AUTLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833 nas instalações do Grupo de Filmes Finos e Novos

Materiais – LAFFIMAT - do curso de Ciência e Engenharia de Materiais (UFPel). Como eletrodo de trabalho foram utilizados os filmes produzidos, o eletrodo de referência utilizado foi a prata (Ag), o contra-eletrodo de platina (Pt) e o eletrólito utilizado foi o perclorato de lítio ($LiClO_4$) 0,1M. As medidas foram realizadas com velocidade de varredura de 50 mV/s.

### 5.3.2 Cronoamperometria e cronocoulometria

Nesta técnica, gera-se uma corrente a partir da oxidação ou redução das espécies envolvidas pela aplicação de um potencial externo. A curva resultante é chamada de cronoamperograma e mostra a corrente gerada em função do tempo. A técnica da cronocoulometria utiliza-se de dados obtidos através da integração da corrente medida em tal curva, chamada cronocoulograma, na qual se obtém o valor de carga inserido/extraído em função do tempo. (BRETT et al., 2000)

Para estas medidas, utilizou-se o mesmo aparelho citado na voltametria cíclica. Os filmes foram submetidos a estes potenciais de -1,3 V (catódico) e +1,3 V (anódico) durante o tempo de 15, 30 e 60 segundos para polarização e subseqüentemente os mesmos tempos para despolarização.

### 5.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A utilização desta técnica tem por objetivo entender parâmetros como a condutividade iônica e o coeficiente de difusão dos materiais, informações importantes para o estudo dos processos de difusão e de transferência de carga na interface do filme. (CARVALHO et al., 2006)

Utilizou-se para tais medidas a mesma aparelhagem citada na voltametria cíclica e na cronoamperometria, com número de freqüência igual a 150 e com freqüência alta e baixa no valor de 0,1MHz e 10mHz, respectivamente.

### 5.3.3 Técnica de Titulação Potenciostática

Esta técnica, também conhecida como PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) é amplamente utilizada na determinação do coeficiente de difusão, pelo movimento de espécies eletroquimicamente ativas no interior dos eletrodos de intercalação. Para esta análise, utilizam-se os valores de corrente e carga medidas através da cronoamperometria para diferentes valores de potencial. (SILVA, 2006)

### 5.3.4 Difração de raios-X

A análise de difração de raios-X tem por objetivo caracterizar estruturalmente as amostras. A técnica é baseada na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados pela colisão com a amostra.

Esta análise foi realizada em um difratômetro da marca RIGAKU, modelo ULTIMA IV com geometria Bragg-Brentano em uma faixa de varredura com ângulos 2θ de 20° a 70°. Os ensaios foram realizados nas instalações da Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA – Campus Bagé, com o auxílio do Prof. Dr. Wladimir H. Flores.

### 5.3.5 Perfilometria

Esta análise é realizada com o objetivo de se obter dados referentes à espessura das amostras. Funciona basicamente pelo contato entre uma ponta fina de diamante e a superfície irregular da amostra a ser analisada. (ALENCASTRO, 2012) É uma técnica importante para entender o quanto a espessura varia em função da concentração e do número de camadas depositadas.

Estas análises foram realizadas em um perfilômetro VEECO DEKTAK D-150, com o auxílio do Prof. Dr. Fernando Ely, nas dependências do CTI (Centro de Tecnologia da Informação) Renato Archer – Campinas – SP.

### 5.3.6 Microscopia de força atômica

Também chamada de AFM (*Atomic Force Microscope*), é outra análise muito importante quando se busca informações morfológicas e estruturais, pois esta possibilita a obtenção de uma imagem topográfica em escala atômica.

Para tais medidas, utilizou-se um microscópio de força atômica Agilent Techonogies 5500, nas instalações da UNIPAMPA – Campus Bagé com auxílio do Prof. Dr. André Gündel.

### 5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

Com a utilização da microscopia eletrônica de varredura, também conhecido como MEV, é possível se produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra.

As imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura JOEL JSM-6610LV, com aumentos de 50, 20, 10 e 7 vezes, nas instalações do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL), FURG – Universidade Federal do Rio Grande.

### 5.3.8 Espectroscopia no UV-Vis

Esta é outra técnica que visa entender melhor a parte estrutural da molécula em questão. Através desta, é possível medir o quanto de luz passa através da amostra e o quanto é obsorvida pela mesma, obtendo-se assim valores de transmitância e absorbância.

Estas medidas foram realizadas utilizando um Cary 100 UV-Vis, da Agilent Technologies, também nas instalações do Grupo de Filmes Finos e Novos Materiais – LAFFIMAT - do curso de Ciência e Engenharia de Materiais (UFPel). Foi utilizada para estas medidas uma faixa de comprimento de onda entre 300 e 800 nm.

## 6 Resultados e Discussão

### 6.1 Análises preliminares

Com a finalidade de escolher os melhores filmes para estudo, em relação à concentração de dopante e número de camadas, foram realizados testes inicias de voltametria cíclica e cronoamperometria/cronocoulometria. Na Figura 14, são apresentados os voltamogramas referidos de todos os filmes testados.

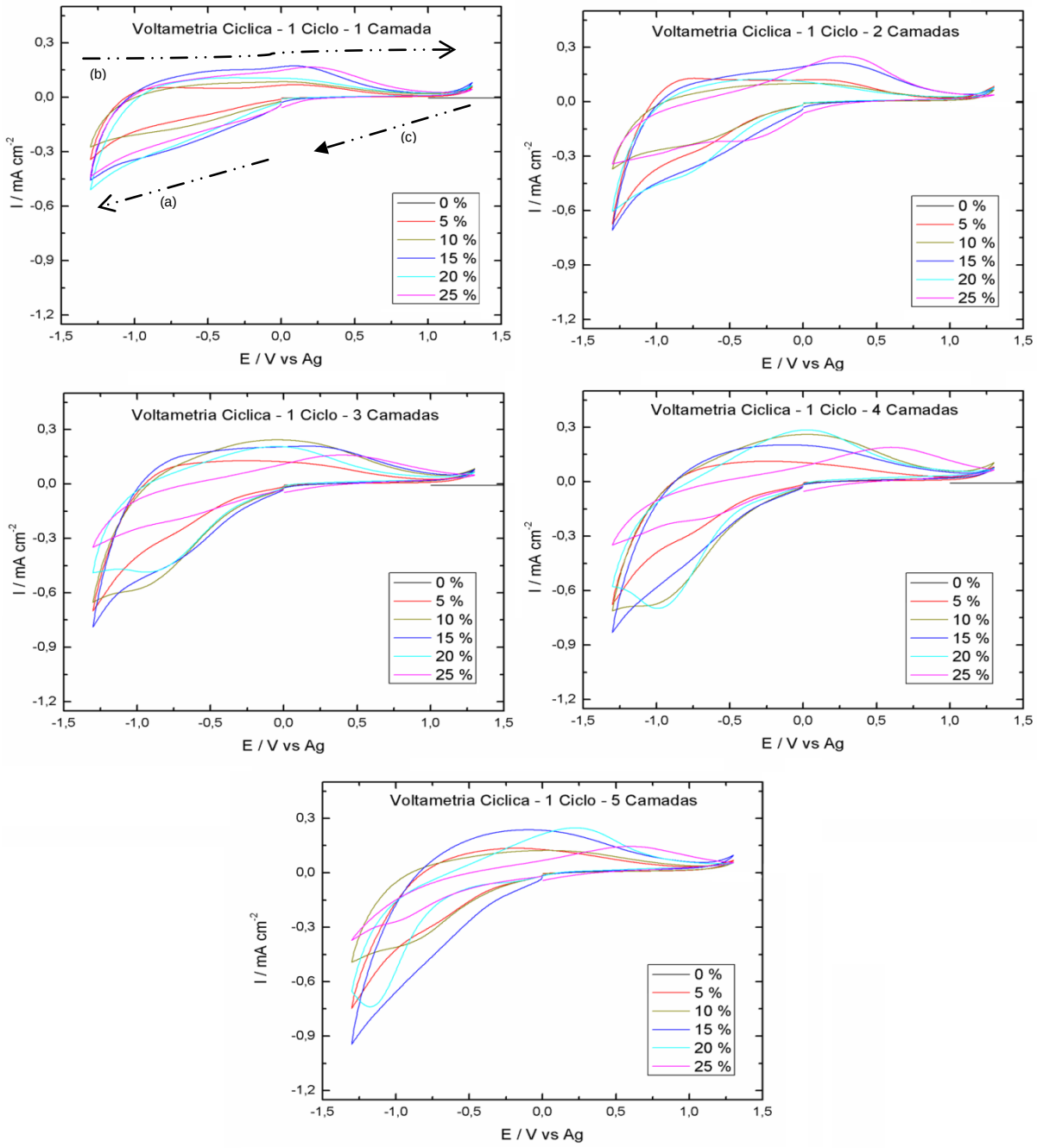


Figura 14 – Voltametria Cíclica para diferentes concentrações de $V_2O_5$ como dopante e diferentes números de camadas

As medidas foram realizadas para velocidade de varredura de 50 mV/s. O potencial foi aplicado conforme as setas indicam, iniciando a varredura em 0 V e indo até -1,25 V (catódico) (a), varrendo de -1,25 V até +1,25 V (anódico) (b) e então voltando ao potencial inicial de 0 V (c). Pode-se observar nestes resultados que conforme o número de camadas aumenta, há também uma melhor definição na curva de inserção/extração de íons, com uma tendência a formação de picos,

principalmente anódicos. A definição desta curva também aumenta conforme a concentração de dopantes cresce, alcançando sua melhor definição no valor de 15% mol.

O filme contendo 15% e com 5 camadas de deposição foi o que apresentou uma curva de voltametria cíclica com maior área dentre todos os voltamogramas estudados, o que indica que o mesmo possui uma melhor capacidade de armazenamento de íons, sendo assim, o melhor filme dentre os estudados, quando analisada apenas a voltametria cíclica. (BHOSALE et al., 2010)

Na Figura 15, são mostrados os resultados da cronoamperometria realizada em todos os filmes, com destaque para os resultados com maiores intensidades, a fim de testar o tempo de resposta da corrente aplicada. Foi utilizado um tempo de 60 segundos para inserção e 60 segundos para extração de carga.

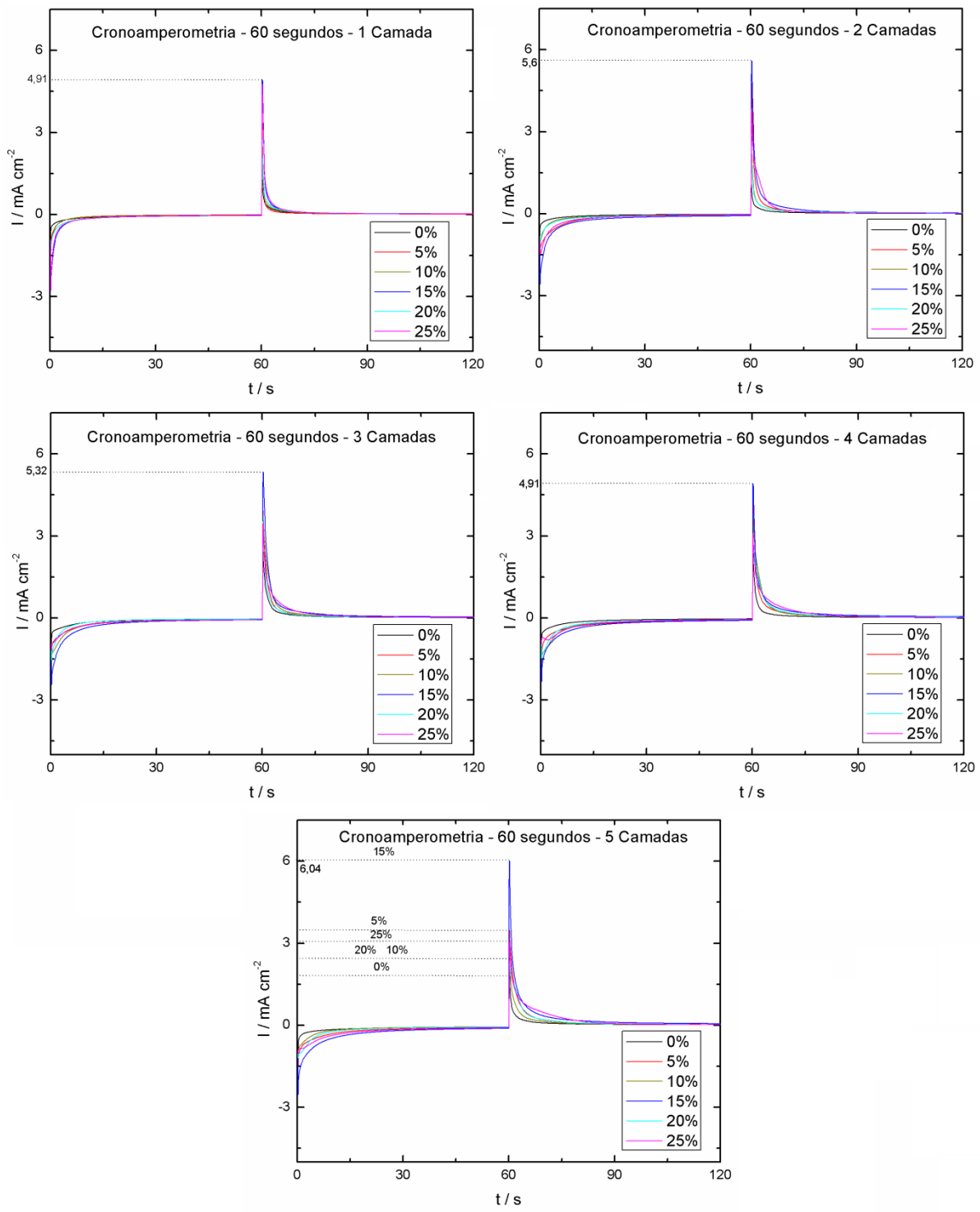


Figura 15 – Cronoamperometria para diferentes concentrações de $V_2O_5$ como dopante e diferentes números de camadas

Pode-se observar nesta figura que conforme o número de camadas aumenta, a tendência é um aumento também no valor da corrente gerada. Este aumento no valor da corrente gerada é devido a um aumento da condutividade do filme. (RAMI,

2015) A curva referente à concentração de 15% mol também se destaca em relação às outras concentrações, apresentando a maior intensidade de corrente para todos os diferentes números de camada. A partir desta mesma análise, é possível traçar curvas de cronocoulometria. Estas são mostradas na Figura 16.

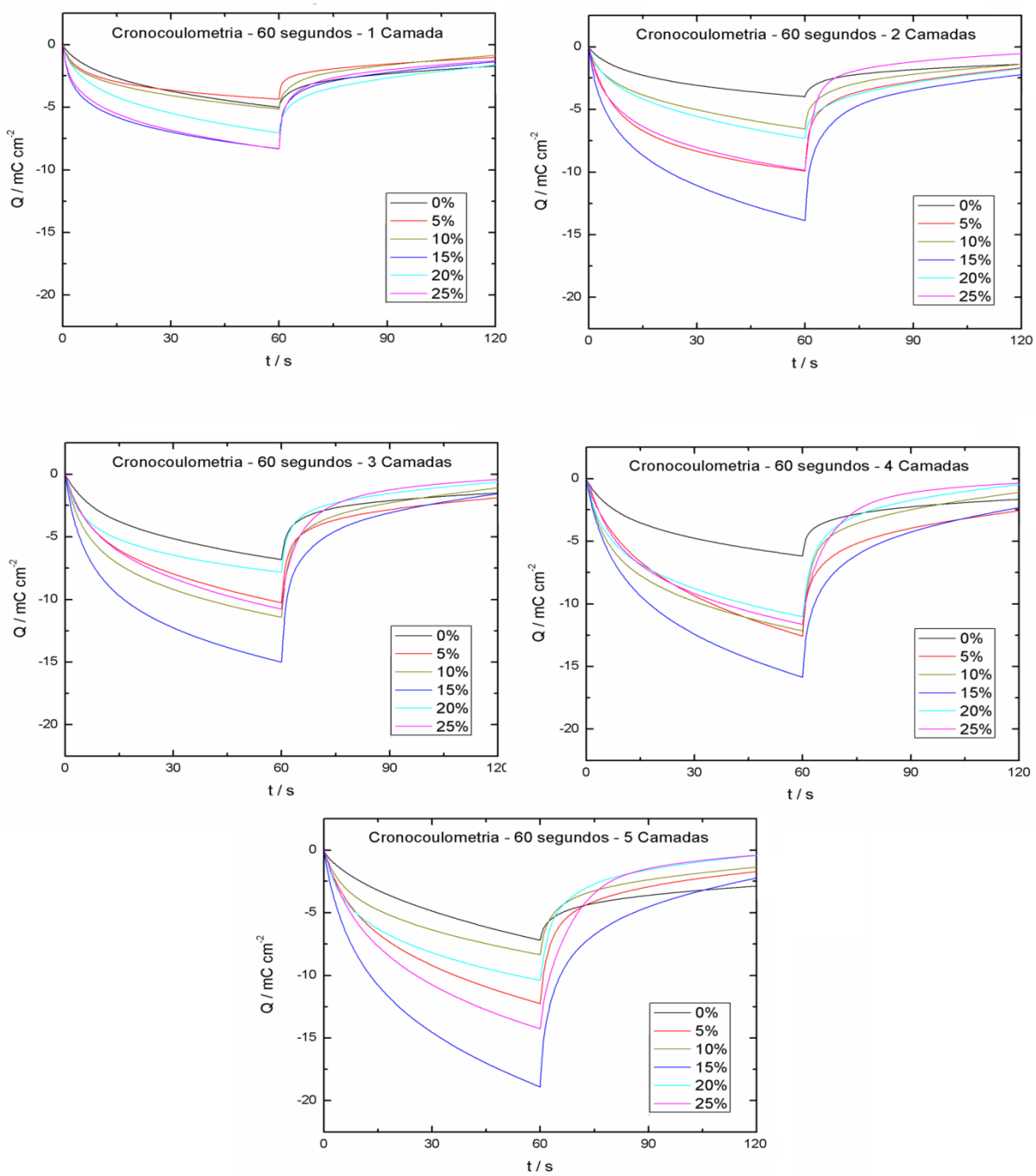


Figura 16 – Cronocoulometria para diferentes concentrações de $V_2O_5$ como dopante e diferentes números de camadas

Nestas curvas, analisa-se a quantidade de carga que é inserida e extraída dos filmes. Em todos gráficos apresentados, a curva que se destaca é a do filme contendo 15% mol de $V_2O_5$. A curva do filme contendo 5 camadas foi o que permitiu uma maior inserção de carga dentre todos os filmes quando exposto a um potencial, alcançando valores próximos a 20 mC/cm².

A partir dos gráficos apresentados na Figura 16, é possível realizar uma análise da densidade de carga de cada um destes filmes. Para uma melhor visualização da quantidade de carga catódica (Qc) que foi inserida no filme e da quantidade de carga anódica (Qa) que foi extraída do filme, foram construídos gráficos em barras, como mostra a Figura 17.

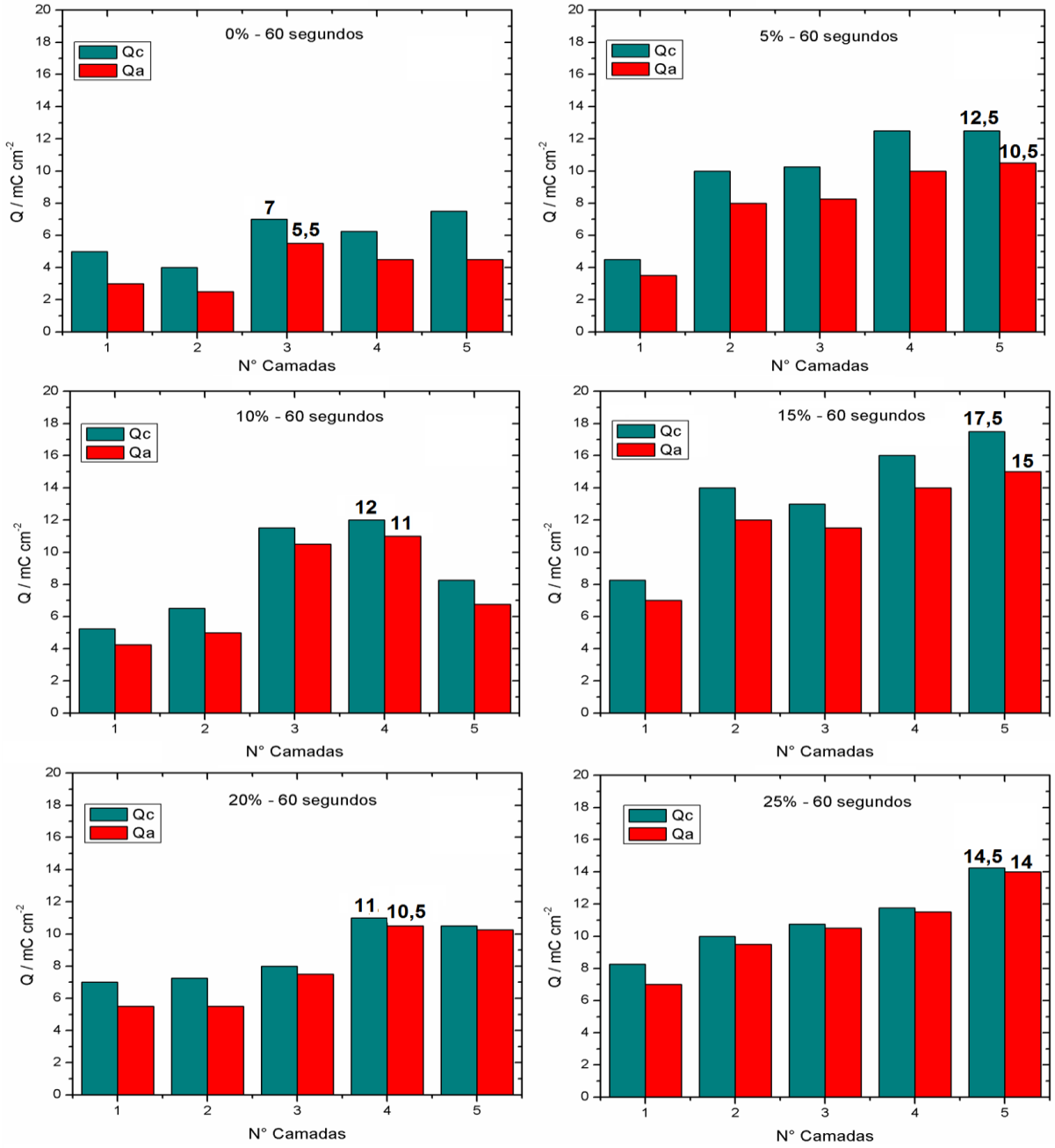


Figura 17 – Densidade de carga para diferentes concentrações de $V_2O_5$ dopante e diferentes números de camadas, com destaque para os melhores resultados

A densidade de carga foi dividida em função da concentração dos filmes, para que se pudesse escolher o melhor número de camadas para cada uma destas concentrações a partir da quantidade de carga inserida e extraída, bem como o melhor filme dentre todos.

Para cada concentração diferente, foi escolhido o melhor filme em relação ao número de camadas, no que se refere à quantidade de carga inserida e à sua

reversibilidade, isto é, o quanto de carga inserida foi posteriormente extraída. O filme puro de $CeO_2$ apresentou maiores resultados de inserção de carga com 5 camadas de deposição, porém, parte dessa carga inserida não foi extraída. Para o filme contendo 3 camadas, a quantidade de carga inserida foi ligeiramente menor, alcançando valores de 7 mC/cm², porém houve uma maior reversibilidade, com boa parte desta carga sendo extraída. Essa reversibilidade pode ser calculada pela razão entre a carga catódica (Qc) e a carga anódica (Qa). Neste caso, o filme contendo 3 camadas apresentou Qc/Qa ~ 80%, o que configura este filme contendo 3 camadas como o melhor filme de $CeO_2$ puro. (SHINDE et al., 2007)

Ao acrescentar 5% mol de $V_2O_5$ à solução de $CeO_2$, a quantidade de carga inserida nos melhores filmes de cada concentração aumentou de 7 mC/cm² para 12 mC/cm², no filme com 5 camadas de deposição. Este aumento também se deu quando a concentração de $V_2O_5$ subiu para 10% mol, chegando a 12,5 mC/cm² no filme que continha 4 camadas. Para o filme de $V_2O_5$ contendo 15% mol, a quantidade de carga inserida alcançou o valor de 17,5 mC/cm² para o filme contendo 5 camadas, o que indica que ao aumentarmos a quantidade de $V_2O_5$ no filme, aumenta-se também a capacidade de inserção de cargas, enquanto o número de camadas não obedece o mesmo padrão. Porém, ao se trabalhar com o filme de $V_2O_5$ com 20% mol, o mesmo apresentou valores de 11 mC/cm², indicando que o filme de 15% mol seria o melhor. Com o objetivo de confirmar esta afirmação, foram analisados filmes contendo 25% mol de $V_2O_5$, o qual apresentou valores de 14 mC/cm² para 5 camadas, também inferiores ao valor máximo obtido para o filme com 15%.

A diminuição na capacidade de inserção de cargas a partir de certa concentração, além do fato de a razão Qc/Qa se aproximar de 1, significa que o $V_2O_5$ já não incrementa a capacidade de armazenamento de carga no filme. O fato de a carga extraída se aproximar da quantidade de carga inserida está ligado à saturação de cargas no filme e também à espessura do mesmo. Quando o filme possui muito material depositado, sendo assim muito espesso, pode ocorrer um aumento na resistência do mesmo, logo, uma diminuição na condutividade, o que leva a menor capacidade de inserção de cargas. (AVELLANEDA, 1995)

Assim, foi comprovado que o melhor filme dentre todos foi aquele que continha 15% mol de $V_2O_5$ adicionado como dopante ao $CeO_2$ e contendo 5 camadas. O filme de $CeO_2$ sem dopante que apresentou os melhores resultados foi o que continha 3 camadas, e o mesmo foi submetido às mesmas análises do filme contendo 15% mol de $V_2O_5$, com a finalidade de uma possível comparação nos resultados entre os filmes puro/dopado.

## 6.2 Caracterizações eletroquímicas

### 6.2.1 Voltametria Cíclica

Foram realizadas novas análises de voltametria cíclica para os filmes que previamente apresentaram melhores respostas eletroquímicas e para o filme com $CeO_2$ puro, a fim de manter uma comparação entre os mesmos. As análises foram realizadas com o número de camadas variando entre 1 e 5, conforme se pode observar na Figura 18. Foi utilizada uma velocidade de varredura de 50 mV/s e a varredura começou com o potencial de 0 V, em direção à -1,3 V e posteriormente até +1,3 V. Os potenciais foram modificados para que se pudesse alcançar uma maior janela de trabalho.

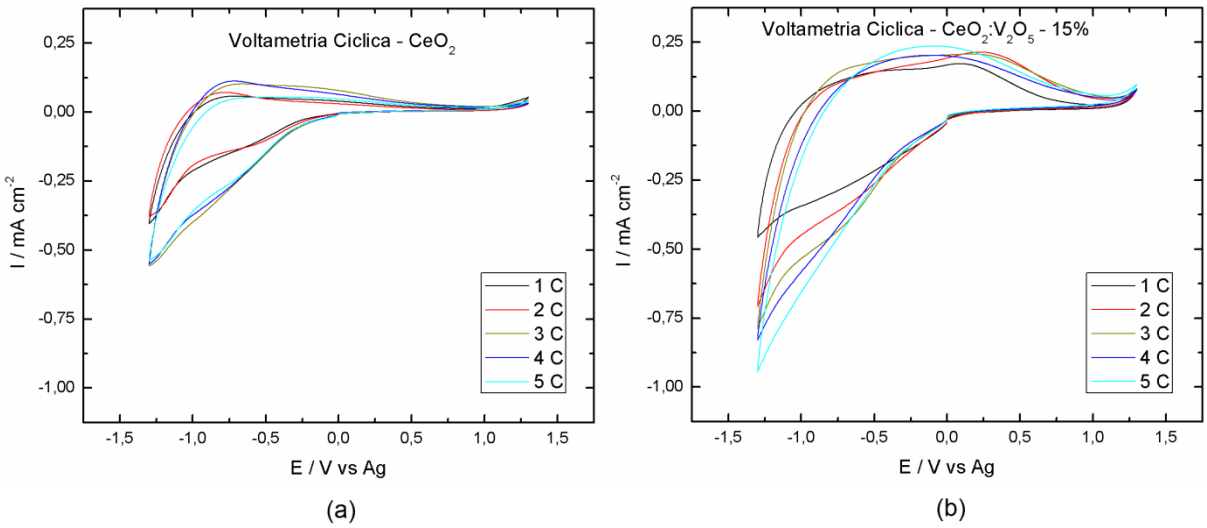


Figura 18 – Voltamograma dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

No voltamograma para o filme puro de $CeO_2$ (Figura 18a), pode-se observar que as curvas apresentam um aumento da corrente catódica referente à redução do $CeO_2$ com o potencial próximo à -0,5V. Para 1 e 2 camadas, este aumento nos

valores da corrente não é tão significativo, alcançando uma corrente máxima de -0,35 mA/cm², pois não há quantidade significativa de $CeO_2$ depositada no filme. A partir da 3ª camada, o filme apresenta uma corrente de -0,55 mA/cm², não havendo variação significativa entre os filmes de 3, 4 e 5 camadas, uma vez que o filme alcançou seu valor ideal de $CeO_2$ com 3 camadas. Após alcançar seu valor máximo de potencial catódico, ocorre então a extração das cargas inseridas. Esta extração gera um aumento na corrente anódica ao alcançar o potencial de -1,3 V e valor máximo de corrente com o potencial de -0,75 V. A extração máxima das cargas ocorre juntamente com o potencial máximo aplicado, de +1,3 V.

No gráfico para o filme dopado (Figura 18b), pode-se notar que conforme aumenta o número de camadas, aumenta também a corrente catódica, que se refere à quantidade de carga inserida no filme. Este aumento no número de camadas também implica em um aumento na espessura do filme, que neste caso aumentou de 92 nm no filme de $CeO_2$ com 3 camadas para 300 nm no filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 5 camadas, valores calculados pela técnica de perfilometria e apresentados mais adiante no item 6.2.6. Para os filmes com maior número de camada, o aumento significativo da corrente ocorre assim que o potencial é invertido, atingindo seu valor máximo em -0,95 mA/cm² para o filme contendo 5 camadas.

Quando há a inversão deste potencial, ou seja, ele passa a varrer no sentido anódico, ocorre então a extração de toda carga que foi inserida no filme e o valor máximo de corrente ocorre com o potencial de -0,15V, onde aparece um pico anódico para o filme contendo 5 camadas e corrente de 0,24 mA/cm². Para um número inferior de camadas, o pico não aparece com tal definição.

Os picos, tanto catódico quanto anódico, estão relacionados respectivamente à redução e oxidação dos compostos. Nos casos estudados, os picos catódicos sugerem a redução do $Ce^{4+}$ para $Ce^{3+}$, bem como a redução do $V^{5+}$ para $V^{4+}$. Da mesma forma, os picos anódicos mostram a oxidação do $Ce^{3+}$ para $Ce^{4+}$ e do $V^{4+}$ para $V^{5+}$. (BENMOUSSA et al., 2002)

Comparando ambos os voltamogramas, é possível afirmar que ao doparmos o filme de $CeO_2$, ocorre um deslocamento dos picos, tanto anódico quanto catódico, em direção ao potencial anódico, o que sugere um processo difusional de transporte

de cargas. Outra mudança que ocorre é um aumento significativo de ambas as correntes para o filme dopado, alcançando valores maiores do que os do filme não dopado. O aumento na área do voltamograma, tanto em função do número de camadas como também em função da dopagem, indica que a estrutura química do filme oferece um caminho mais fácil para o processo de transferência de carga dos íons. (PATIL et al., 2014)

### 6.2.2 Cronoamperometria

Na Figura 19, é possível observar as curvas de cronoamperometria dos filmes com o objetivo de se estudar a corrente gerada em função do tempo.

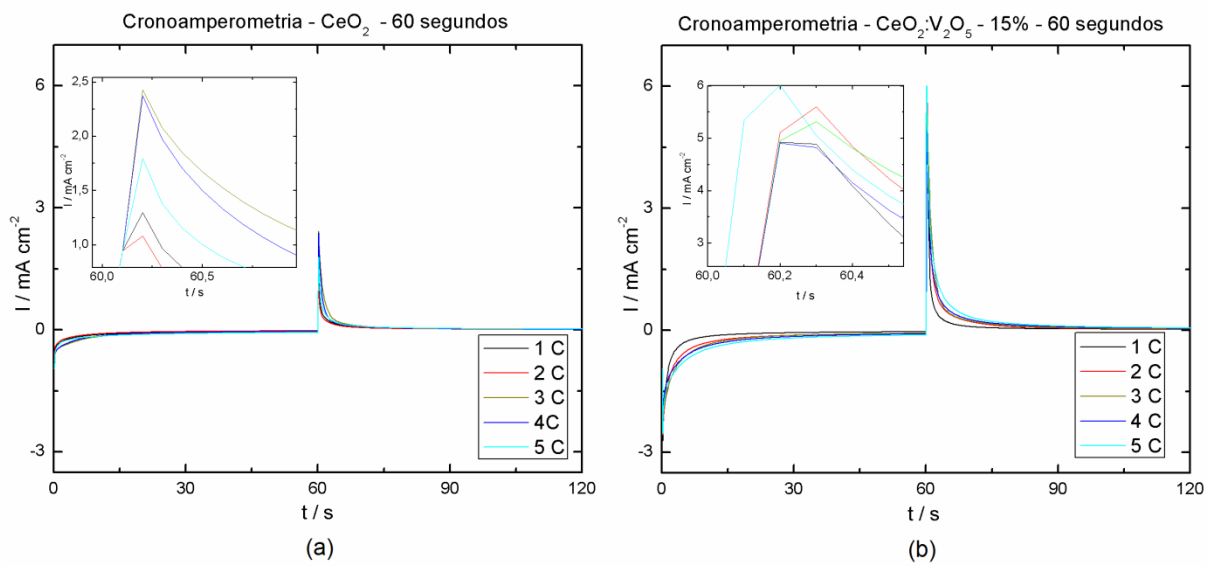


Figura 199 – Cronoamperometria dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Para o filme de $CeO_2$ puro (Figura 19a), pode-se observar que o pico de corrente para o filme contendo 3 camadas chega a 3 mA/cm² quando o potencial é invertido. Já para o filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ dopado e com 5 camadas (Figura 19b), este pico de corrente alcança o dobro do valor, com 6 mA/cm². Isto sugere que a inserção e a extração de cargas no filme dopado ocorrem de forma mais rápida, devido à sua maior condutividade.

### 6.2.3 Cronocoulometria

Após a integração das curvas de cronoamperometria, obtiveram-se as curvas de cronocoulometria, onde se estuda a quantidade de cargas inserida/extraída nos filmes, conforme mostra a Figura 20.

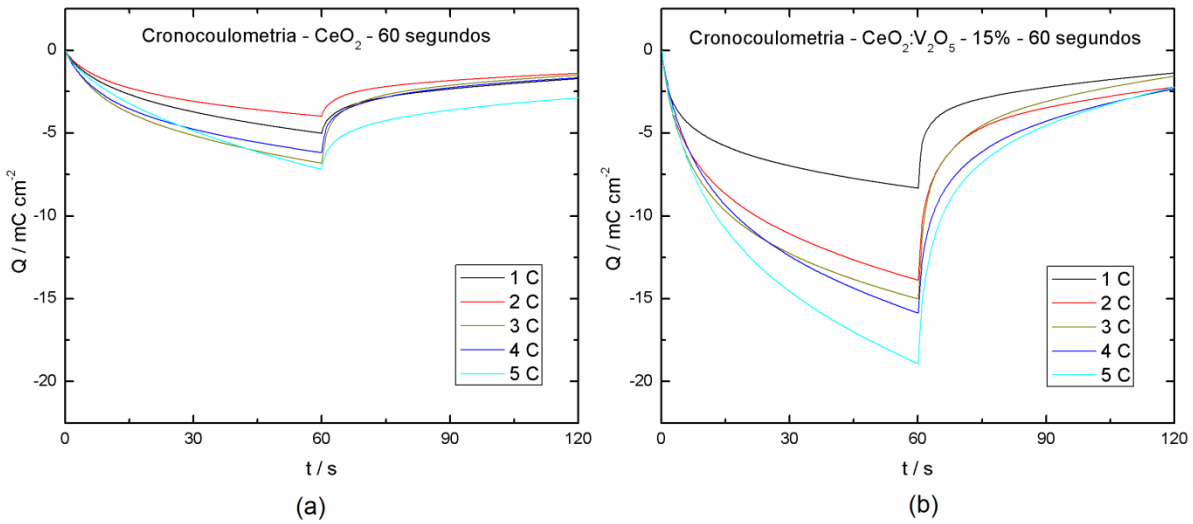


Figura 20 – Cronocoulometria dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Nestas análises, nos primeiros 60 segundos, se mede a quantidade de carga que é inserida no filme. A curva do filme puro de $CeO_2$ (Figura 20a) mostra que tanto o filme contendo 3 camadas quanto o filme contendo 5 camadas apresentam os maiores valores de inserção de carga, alcançando o valor máximo de 7,20 mC/cm². Nos 60 segundos seguintes, a carga inserida no filme é então extraída, e essa quantidade de carga é medida. Para o filme contendo 3 camadas, pode-se notar que há a extração de 5,70 mC/cm², o que equivale a 80% da carga inserida. Já o filme contendo 5 camadas tem apenas 4,30 mC/cm² extraídos, o que equivale a 60% da carga inserida. Esses valores mostram que o filme contendo 5 camadas, apesar de permitir uma inserção de carga ligeiramente maior, não possibilita uma grande extração desta carga, muito devido à saturação da quantidade de carga no interior do filme, enquanto o filme contendo 3 camadas possui uma melhor reversibilidade de carga.

Para o filme que contém 15% mol de $V_2O_5$ adicionado ao $CeO_2$, o crescimento da quantidade de carga inserida aumenta proporcionalmente conforme aumenta também o número de camadas, muito devido à quantidade de material

depositado. Assim, o valor máximo de inserção de carga se dá com o filme contendo 5 camadas, no valor de 18,90 mC/cm². Ao extrair a carga que foi inserida, alcança-se um valor de 16,70 mC/cm². Estes valores mostram que o filme contém uma boa reversibilidade, com quase toda carga inserida sendo posteriormente extraída (Qc/Qa = 0,88). Estes valores apresentados confirmam a possível utilização do material como contra-eletrodo para dispositivos eletrocrômicos, que tem como um de seus objetivos o armazenamento de carga. (SENTANIN, 2008)

Estes processos de inserção/extração de cargas estão diretamente relacionados à coloração/descoloração do filme. Quando o potencial catódico é aplicado, as cargas são intercaladas no filme, o que resulta na coloração do filme, que no caso do filme de $CeO_2$ contendo 15% mol de $V_2O_5$, é quase imperceptível. Esta coloração está diretamente ligada à redução do $Ce^{4+}$ para $Ce^{3+}$, bem como a redução do $V^{5+}$ para $V^{4+}$. Ao se inverter o potencial, a carga então intercalada agora é removida do filme, ocorrendo o processo de oxidação e consequente descoloração do filme, com as espécies químicas retornando ao seu estado de oxidação inicial, ou seja, $Ce^{4+}$ e $V^{5+}$. (BENMOUSSA et al., 2002)

### 6.2.4 Densidade de carga para medidas de longa duração

Após obterem-se os resultados de inserção e extração de carga máxima para o filme otimizado, estudou-se a estabilidade do filme baseado nos valores de capacidade de armazenamento de carga ao longo de vários ciclos de inserção/extração, a fim de observar o quanto desta capacidade é perdida ao longo do tempo, conforme o uso do mesmo. O resultado pode ser observado na Figura 21.

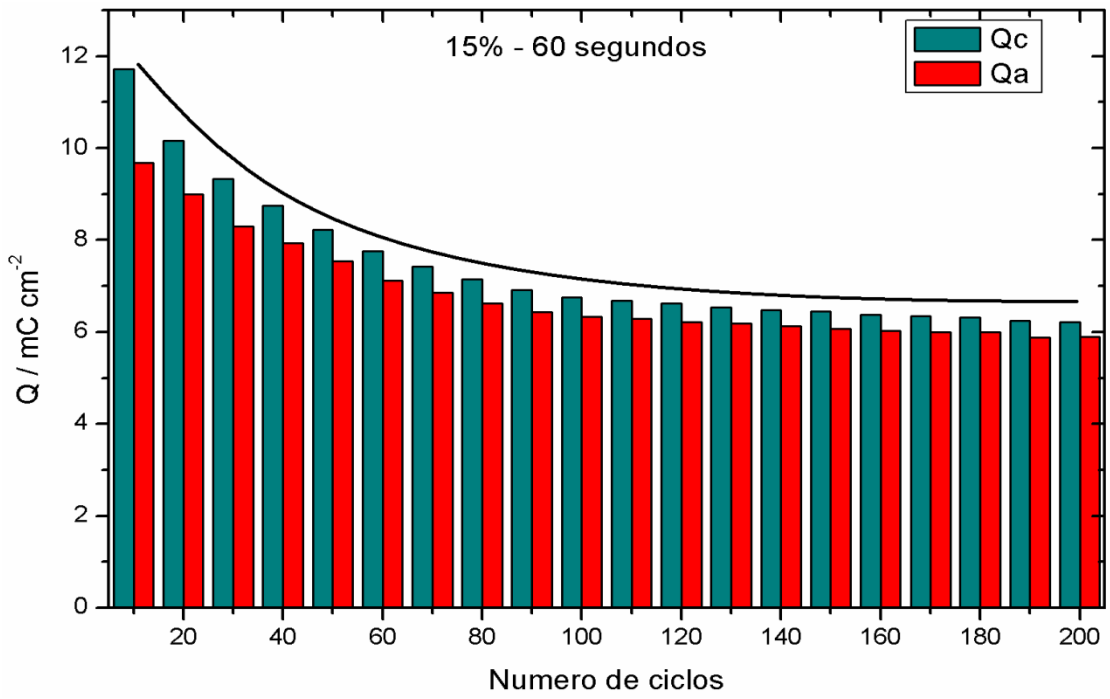


Figura 21 – Densidade de carga para 200 ciclos do filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Para análise da estabilidade, o filme foi submetido a 200 ciclos de inserção/extração de carga, com 60 segundos para cada etapa em cada um dos ciclos. Podemos notar que ao longo dos ciclos, o filme permite a inserção de cada vez menos carga, porém, a sua reversibilidade aumenta com o passar dos ciclos. Para o 50º ciclo, o valor de carga cai pela metade do valor inicial, e a partir deste ciclo, esta diminuição começa a tornar-se cada vez menos significativa. A partir do 100º ciclo, o filme torna-se estável e a capacidade de inserção/extração de carga não sofre mais nenhuma mudança significativa de valor, o que indica que este valor se estabiliza a partir deste ciclo. (AVELLANEDA et al., 2008)

### 6.2.5 Cronocoulometria para maior tempo de aplicação do potencial

Com os valores de carga inserida obtidos, os filmes foram submetidos a um ciclo com um longo tempo de aplicação do potencial, com o intuito de se estudar o quanto esta capacidade aumenta em função do tempo de potencial aplicado. Os ciclos possuíam diferentes valores de potencial, a fim de se estudar o quanto estes valores interferem nos resultados. Inicialmente, foi utilizado um potencial de -0,5 V. A partir deste valor, foi adicionado um incremento de -0,3 V ao valor inicial,

trabalhando-se então com potenciais de -0,8 e -1,1 V. O último valor utilizado foi de -1,3 V, pois este valor aproxima-se do valor já utilizado anteriormente de -1,25 V. Este potencial serviu para efeito de comparação com o potencial já utilizado em análises prévias.

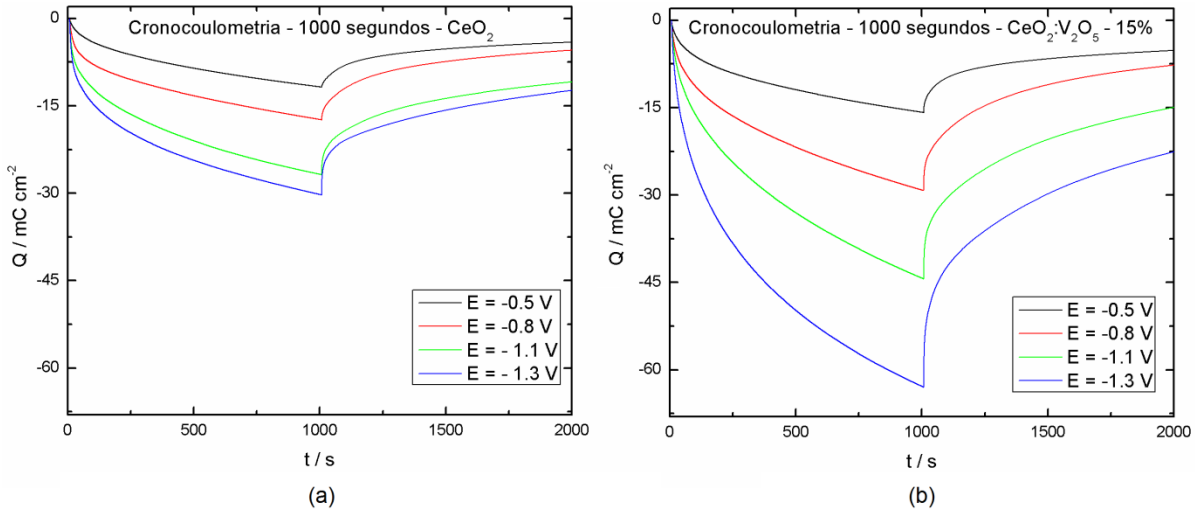


Figura 22 – Cronocoulometria para ciclos de 1000 s dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Observa-se na Figura 22, que conforme o potencial aumenta, cresce também o valor de carga inserida. Porém, para o $CeO_2$ puro, o aumento mais significativo se dá no salto de potencial de -0,8 V para -1,1 V. Para o filme dopado, o maior salto se dá na faixa entre -1,1 V e -1,3 V, o que confirma a utilização do potencial previamente selecionado.

Ao se estudar a deposição de cargas, observa-se um comportamento idêntico em ambos os filmes. Embora haja uma capacidade de inserção de cargas nos filmes até o tempo de 1000 segundos, há uma maior capacidade de inserção nos primeiros 250 segundos, com pouca carga sendo inserida no restante do processo, o que indica que essa capacidade de inserção sofre uma diminuição ao longo do tempo, muito devido à saturação de cargas no filme. (DENESUK et al., 1996) Para o filme puro de $CeO_2$ (Figura 22a), a maior parte da inserção se dá nos primeiros 60 segundos, enquanto para o filme dopado com $V_2O_5$ 15% mol (Figura 22b), esta maior inserção ocorre nos primeiros 100 segundos. Ao fim dos 1000 segundos de

aplicação de potencial para ambos os casos, foi possível a deposição de 30 mC/cm² para o filme puro e 65mC/cm² para o filme dopado.

Baseando-se nos resultados obtidos, é possível afirmar que o filme apresenta estabilidade em longo prazo, além de possibilitar a inserção de grandes quantidades de carga e a parcial extração destas cargas inseridas em longos períodos de aplicação de potencial.

### 6.2.6 Cálculo do coeficiente de difusão pela Técnica de Titulação Potenciostática

Para o cálculo do coeficiente de difusão, foi utilizada a técnica de titulação potenciostática, na qual se utilizam pequenos passos potenciais, e por isso, foi utilizado o mesmo tempo de 1000 segundos de aplicação. A Figura 23 a seguir mostra a influência temporal na razão entre a carga inserida e a raiz quadrada do tempo durante a intercalação.

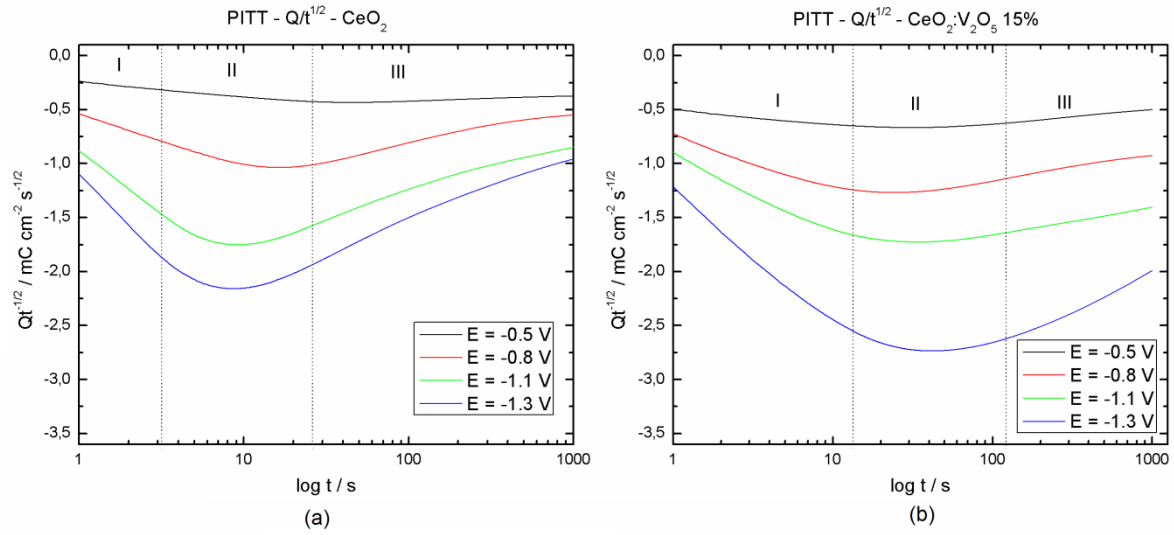


Figura 23 – Titulação Potenciostática ($Qt^{-1/2}$ x log t) dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Em ambos os gráficos é possível diferenciar três regiões bem distintas. A região I representa a carga na interface eletrodo/eletrólito. A região II representa uma região onde estes valores de $Qt^{-1/2}$ começam a se estabilizam. Pode-se observar que estas duas regiões ocorrem nos primeiros segundos do processo. Assim, a região III corresponde ao comportamento a longo prazo da curva, onde a

razão começa a diminuir novamente devido à difusão em um espaço finito, isto é, devido ao efeito de acumulação de carga na interface com o FTO. (ARTUSO et al., 2002)

Ambas as curvas apresentam um comportamento similar para todos os potenciais utilizados, sendo que a inserção total da carga antes da acumulação ocorrer, regiões I e II, se dá mais rapidamente no filme que contém $CeO_2$ puro.

Na Figura 24 a seguir, a mesma análise é realizada com base nos valores de corrente. O gráfico mostra o comportamento em função do tempo da corrente durante a intercalação.

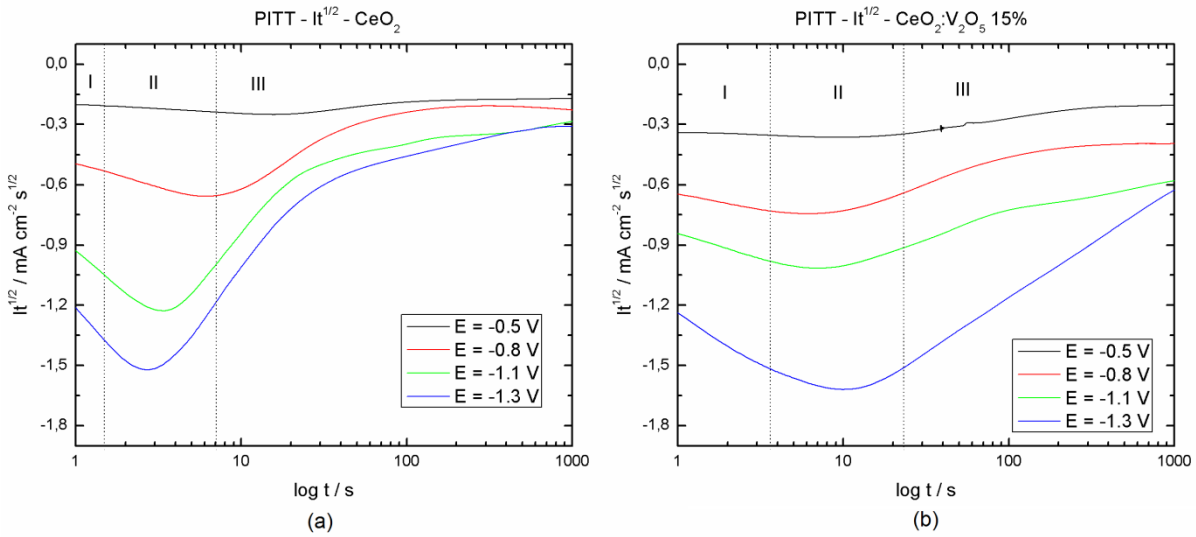


Figura 24 – Titulação Potenciostática ($It^{1/2}$ x log t) dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Assim como na Figura 23, é possível observar três regiões bem distintas no gráfico. Neste caso, o tempo necessário para que toda corrente passe pela interface, haja a estabilidade dos valores e o consequente acúmulo de corrente, é muito menor no filme de $CeO_2$ do que no filme de $CeO_2$ dopado com 15% mol de $V_2O_5$. Em ambos gráficos, é possível afirmar que a estabilidade dos valores de $It^{1/2}$ ocorrem em um tempo menor para o filme de $CeO_2$. Este deslocamento da ocorrência da estabilidade em relação ao tempo decorrido de aplicação do potencial indica que o filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ 15% mol apresenta um melhor tempo de resposta.

Baseando-se nestes resultados, é possível calcular o coeficiente de difusão. Para tal, utiliza-se a equação (1) abaixo que relaciona o coeficiente de difusão com a carga inserida e a espessura do filme. (ARTUSO et al., 2002)

$$It^{1/2} = \frac{D^{1/2}\Delta Q}{l\,\pi^{1/2}} \qquad \text{Equação (1)}$$

Onde: I = corrente, t = tempo, D = coeficiente de difusão, ΔQ = carga inserida, l = espessura

A partir desta equação, é possível isolar o D e então calcular o coeficiente de difusão em função da carga inserida, trabalhando assim com a equação (2).

$$D = \left(\frac{It^{1/2}l\pi^{1/2}}{\Delta Q}\right)^2 \qquad \text{Equação (2)}$$

Para este cálculo, ainda eram necessários os valores de espessura dos filmes. Esta espessura foi determinada experimentalmente pela técnica de perfilometria. O filme de $CeO_2$ puro apresentou resultados de 92 nm enquanto o filme dopado com 15% mol de $V_2O_5$ apresentou 300 nm de espessura.

A Figura 25 abaixo mostra como o coeficiente de difusão se comporta em função da quantidade de carga inserida no filme.

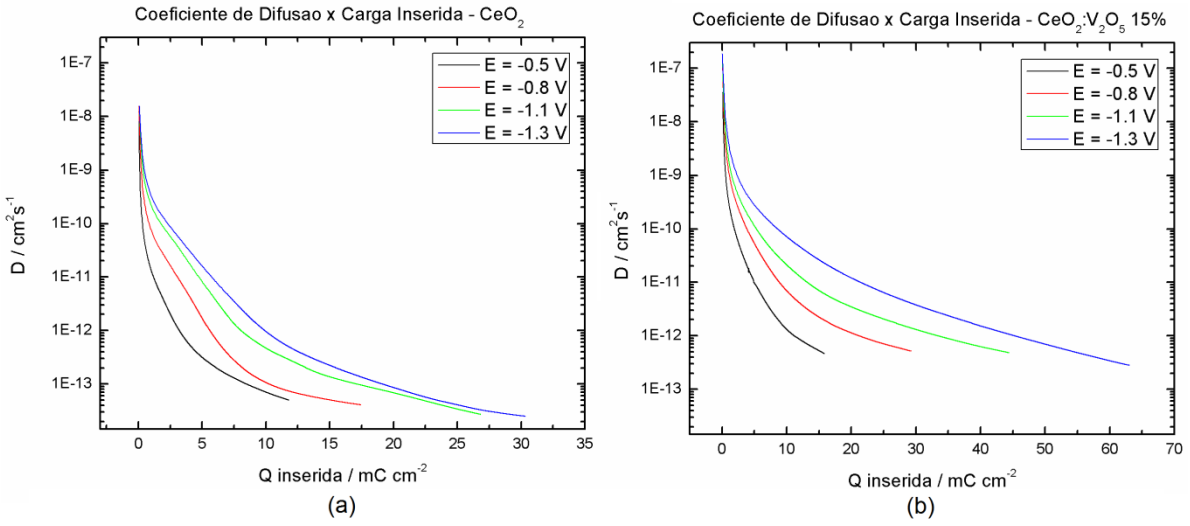


Figura 25 – Coeficiente de difusão químico em função da carga inserida para 1000 segundos de aplicação de potencial dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

O comportamento do coeficiente de difusão é uniforme para ambos os filmes e para todos os potenciais, isto é, conforme a quantidade máxima de carga de cada potencial é inserida, o coeficiente aumenta proporcionalmente. Para potenciais maiores, é esperado que uma quantidade maior de carga seja inserida, porém os coeficientes não possuem um acréscimo significativo em função desta carga.

O coeficiente de difusão pode apresentar variação em seus valores em função da mudança de coloração dos filmes, assim, aqueles filmes que apresentam maior mudança de coloração durante a inserção/extração de íons, tendem a apresentar maior variação também nos seus coeficientes de difusão. Pode-se observar que no início do processo de inserção de íons $Li^+$ na matriz do óxido, todos os filmes apresentam resultados iguais de coeficiente de difusão. Ocorre então uma primeira etapa, quando as primeiras cargas são inseridas, onde ocorre uma queda acentuada nos valores de D. Conforme mais íons são inseridos, menor é esta variação. (ROSÁRIO, 2002) Dentre os modelos que estudam o comportamento do coeficiente de difusão, o que melhor explica tal comportamento é o modelo da saturação progressiva dos sítios, o qual defende que conforme há uma maior inserção de íons na intercalação, ocorre também uma saturação dos sítios, o que leva a uma diminuição na quantidade de carga inserida com o tempo, e consequentemente, um decréscimo nos valores de coeficiente de difusão. (DENESUK et al., 1996)

Poucas referências podem ser obtidas na literatura acerca de valores de coeficiente de difusão para fins de comparação, principalmente do $CeO_2$. Este óxido foi usado como dopante para outros materiais, apresentando valores de coeficiente de difusão entre $1x10^{-14}$ e $1x10^{-13}$ cm²/s, porém sem o mesmo tempo de aplicação de potencial. (ARTUSO et al., 2001)

Resultados referentes à utilização do $V_2O_5$, bem como do $WO_3$, que é um óxido de referência no estudo do eletrocromismo, são mais comuns e apresentam valores variando entre $6x10^{-15}$ e $1x10^{-12}$ cm²/s para o $V_2O_5$. (MCGRAW et al., 1999) Para o $WO_3$, resultados observados variam entre $1x10^{-16}$ e $1x10^{-11}$ cm²/s. (XU et al., 1988; DRIEL et al., 2002) Assim, é possível afirmar que os resultados experimentais obtidos foram coerentes com as variações nos dados obtidos na literatura, sem haver uma discrepância nestes dados.

### 6.2.7 Voltametria Cíclica para diferentes velocidades de varredura

A Figura 26 mostra as curvas de voltametria cíclica para análises com variação na velocidade de varredura, com potenciais de -1,3V e +1,3V. As diferentes velocidades utilizadas foram de 2, 5, 10, 20, 50 e 100 mV/s.

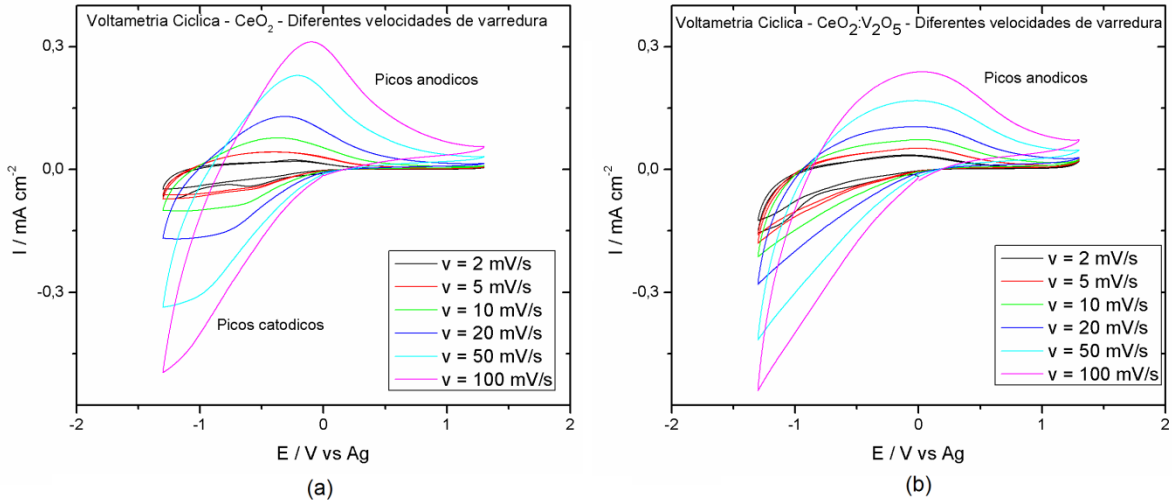


Figura 26 – Voltametria Cíclica com diferentes velocidades de varredura dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Conforme a velocidade de varredura aumenta, as curvas e os picos mostram uma melhor definição. Para o filme de $CeO_2$ puro, há uma tendência à formação de picos catódicos para velocidades acima de 20mV/s, com potencial próximo a -1V. O pico anódico pode ser observado em todas diferentes velocidades de varredura e desloca-se para potenciais mais anódicos, conforme se aumenta esta velocidade de varredura.

O filme de $CeO_2$ dopado com $V_2O_5$ não apresenta picos catódicos em nenhuma velocidade de varredura, porém possui um pico anódico cada vez mais definido, conforme se aumenta a velocidade de varredura. Este pico anódico tende a deslocar-se para potenciais mais anódicos.

Como discutido anteriormente, os picos dos voltamogramas estão geralmente relacionados à redução/oxidação dos compostos envolvidos. Em ambos os casos, conforme se aumenta a velocidade de varredura, ocorre o deslocamento dos picos no sentido do potencial mais negativo. Da mesma forma, os picos apresentam uma

menor definição para menores velocidades de varredura, sendo que para os valores mais baixos, não houve definição do potencial anódico. Esse comportamento sugere que a transformação do $Ce^{3+}$ para o $Ce^{4+}$, bem como do $V^{4+}$ para $V^{5+}$ é rápida e ocorre antes de o potencial aplicado de varredura ser positivo. (KRASOVEC et al., 1999)

Visando entender o comportamento de inserção/extração de íons ($Li^{+}$) na matriz do filme, foi realizada uma análise da intensidade de corrente nestes picos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, conforme mostra a Figura 27.

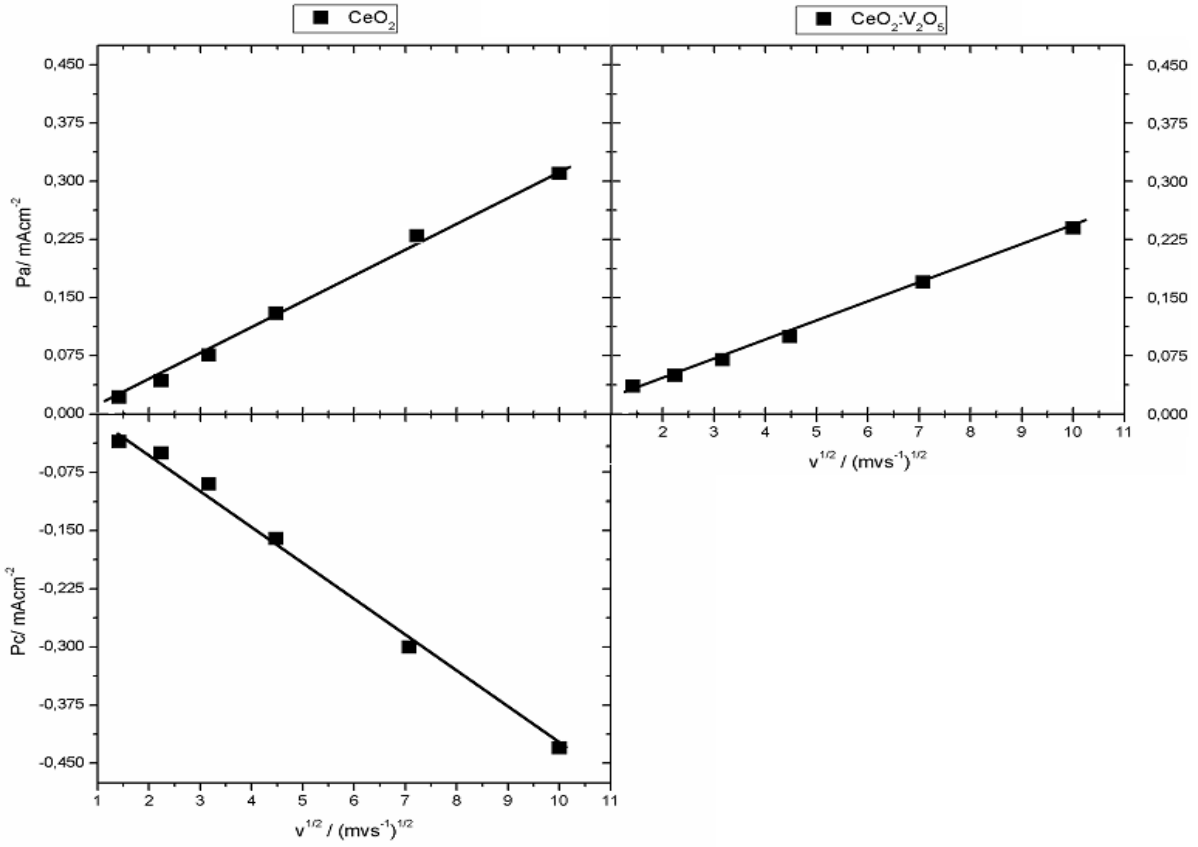


Figura 27 – Intensidade de corrente nos picos anódicos/catódicos x raiz quadrada da velocidade de varredura para filmes de $CeO_2$ e $CeO_2$:$V_2O_5$ 15% mol

Uma vez que o comportamento dos picos, tanto anódico quanto catódico, apresenta-se de forma linear em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, é possível concluir que o processo de transporte de massa se dá de forma difusional. (SHAIKH et al., 2011)

### 6.2.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Esta análise foi realizada com o objetivo de estudar e confirmar o comportamento difusional das espécies eletroativas. Os resultados podem ser observados na Figura 28 a seguir:

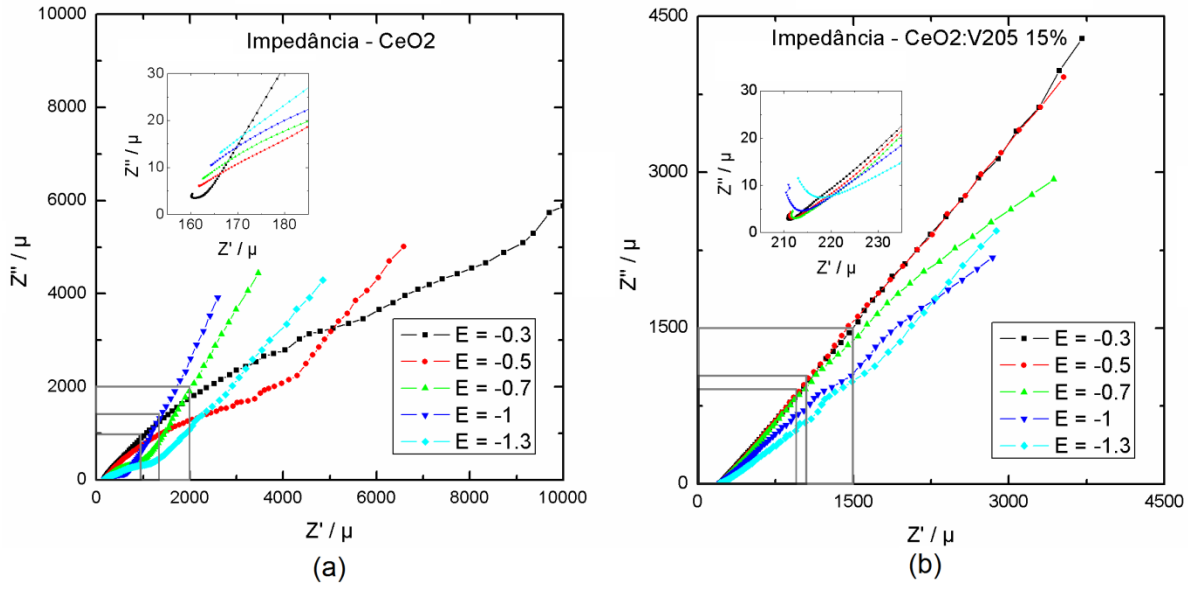


Figura 28 – Espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

São realizadas análises com diferentes potenciais e então é traçada a curva Nyquist. Esta curva é caracterizada pela formação de um semicírculo devido à passagem de corrente, que quando limitada por uma resistência, ocasiona na formação de uma região linear com angulação de 45°, associada à difusão do tipo Warburg, que é um indicativo de que o transporte de massa se dê por difusão. (CARVALHO et al., 2006)

Ao observarmos ambos os gráficos, pode-se notar que ocorre a formação de tal semicírculo, assim como a formação de uma reta com angulação próxima a 45 °, principalmente para os potenciais mais baixos. Logo, pode-se afirmar que o transporte de massa da espécie oxidada/reduzida em ambos os filmes se dá de forma difusa. Uma vez que o filme que contém 15 % mol de $V_2O_5$ apresenta uma angulação mais próxima aos 45°, favorece a utilização do mesmo em relação ao filme de $CeO_2$ puro.

## 6.3 Caracterizações estruturais e morfológicas

### 6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para 3 amostras diferentes, sendo a primeira FTO puro, sem deposição de solução, e outras duas nos filmes de $CeO_2$ e $CeO_2$ com 15% mol de $V_2O_5$, respectivamente, como mostra a Figura 29.

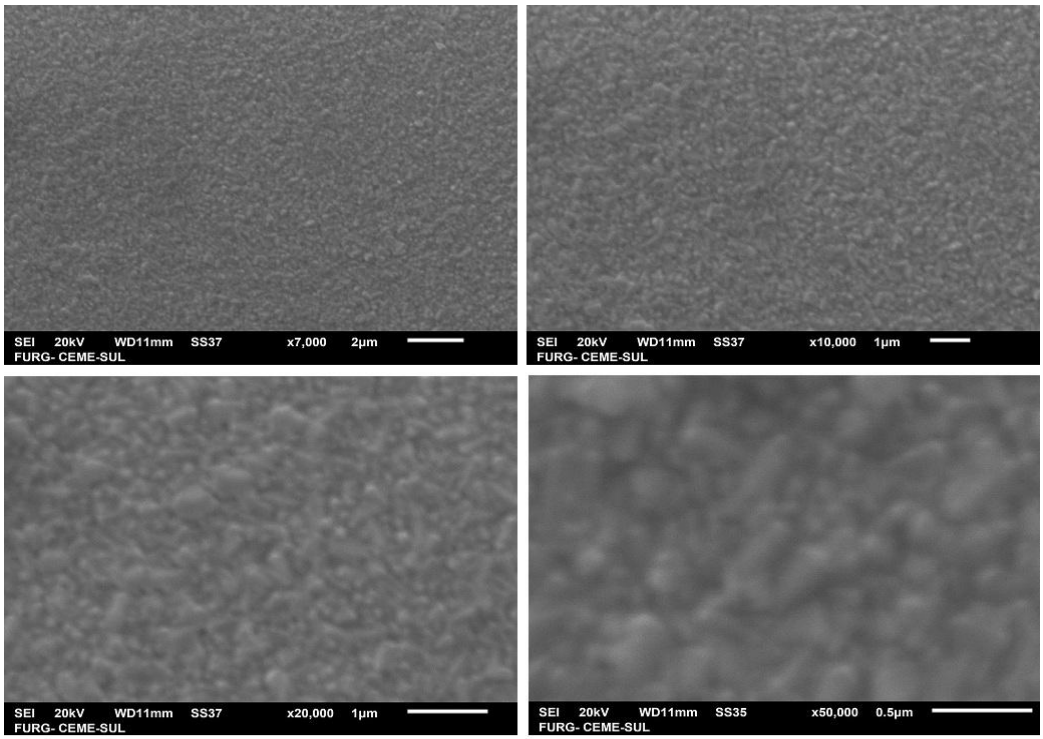


Figura 29 – Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 7000x, 10000x, 20000x e 50000x para as amostras: **a)** FTO puro

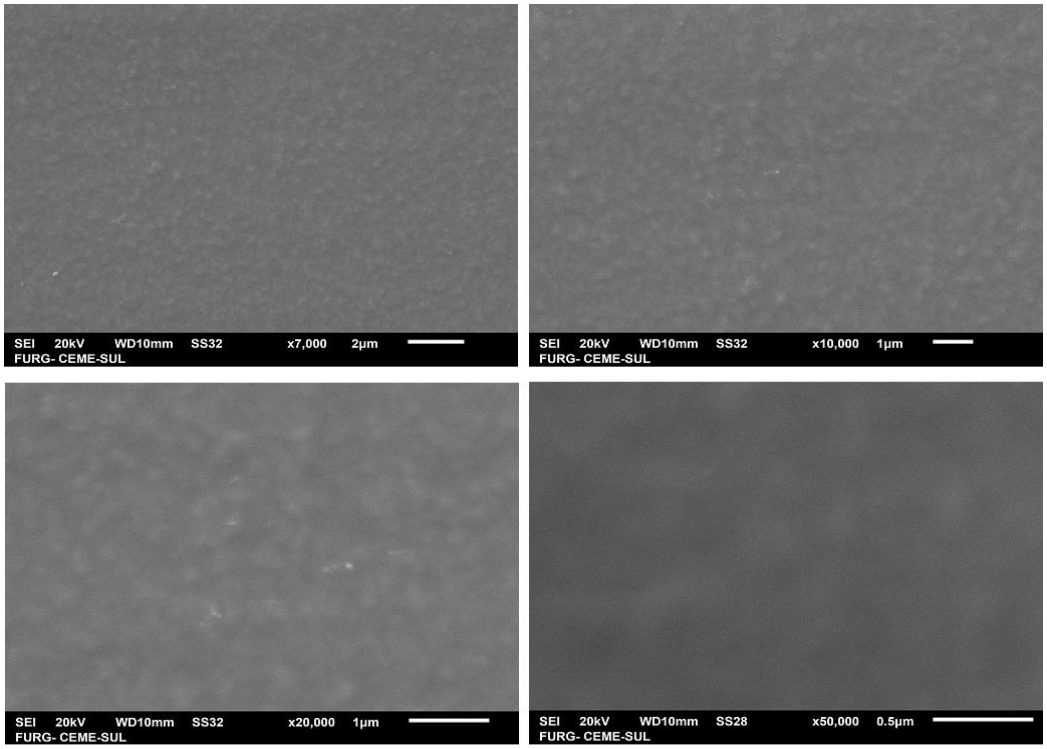


Figura 30 – Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 7000x, 10000x, 20000x e 50000x para as amostras: **b)** filme de $CeO_2$ **c)** filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

A amostra de FTO puro, livre de deposição de solução (a) apresenta algumas rachaduras e irregularidades na sua estrutura, que ficam evidenciadas a partir do aumento de 7000x.

A amostra de $CeO_2$ (b) apresentou alguns pontos destacados, podendo estes serem relacionados à irregularidades na superfície do filme, porém, mostrou-se livre de rachaduras. A amostra de $CeO_2$ dopada com 15% mol de $V_2O_5$ (c) não apresentou nenhuma irregularidade e se mostrou completamente livre de rachaduras, o que atesta sua boa homogeneidade. Essa homogeneidade caracteriza o filme dopado como o mais promissor para utilização, pois esta é uma característica importante para a utilização de filmes finos, principalmente em dispositivos eletrocrômicos. (MELO, 2001)

### 6.3.2 Microscopia de força atômica

Para efeito de comparação, foram realizadas análises de MFA no FTO puro, sem deposição de solução, no filme de $CeO_2$ e no filme de $CeO_2$ com 15% mol de $V_2O_5$, como mostram as Figuras 30a, b e c, respectivamente.

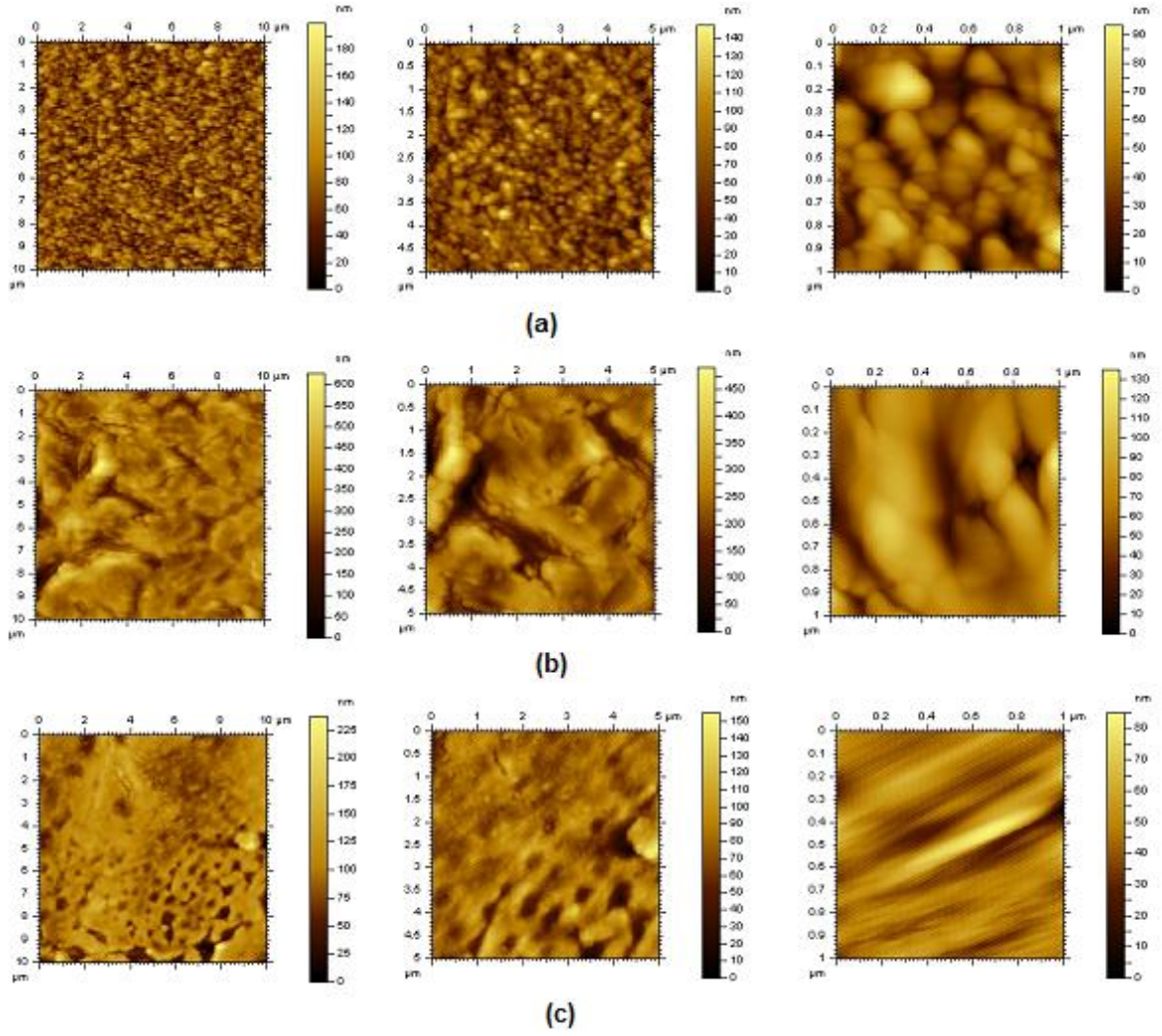


Figura 31 – Microscopia de Força Atômica bidimensional com dimensões de 10µmx10µm, 5µmx5µm e 1µmx1µm para as amostras: **a)** FTO puro **b)** filme de $CeO_2$ **c)** filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Na Figura 30a, são mostradas imagens de microscopia de força atômica para a amostra de FTO puro (a), onde a mesma apresenta irregularidades em sua estrutura, com um grande número de poros e uma porosidade uniforme em toda sua extensão.

As amostras de $CeO_2$ puro (b) e $CeO_2$ com 15% mol de $V_2O_5$ (c) apresentam uma estrutura com menos poros porém mais homogênea em relação ao FTO puro. Esta homogeneidade está relacionada à eficácia na deposição utilizando a técnica de spin coating.

A partir destes resultados obtidos, foi possível calcular a rugosidade das amostras pelo método RMS (*root mean-squared roughness*), através do cálculo do desvio padrão da altura média, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Rugosidade RMS (nm)

| | **1 x 1 $\mu m^2$** | **5 x 5 $\mu m^2$** | **10 x 10 $\mu m^2$** |
|---|---|---|---|
| **FTO** | 13,8 | 21,1 | 20,7 |
| **$CeO_2$** | 18,9 | 57,8 | 59,3 |
| **$CeO_2$:$V_2O_5$ 15% mol** | 9,42 | 16,0 | 22,3 |

É possível observar que com a deposição da solução de $CeO_2$, o filme aumenta sua rugosidade em relação ao FTO puro. Por outro lado, a adição da solução de $CeO_2$ com 15% mol de $V_2O_5$ diminui essa rugosidade.

Na Figura 31 a seguir, os resultados da microscopia de força atômica são apresentados em uma forma tridimensional com o objetivo de observar a textura das amostras.

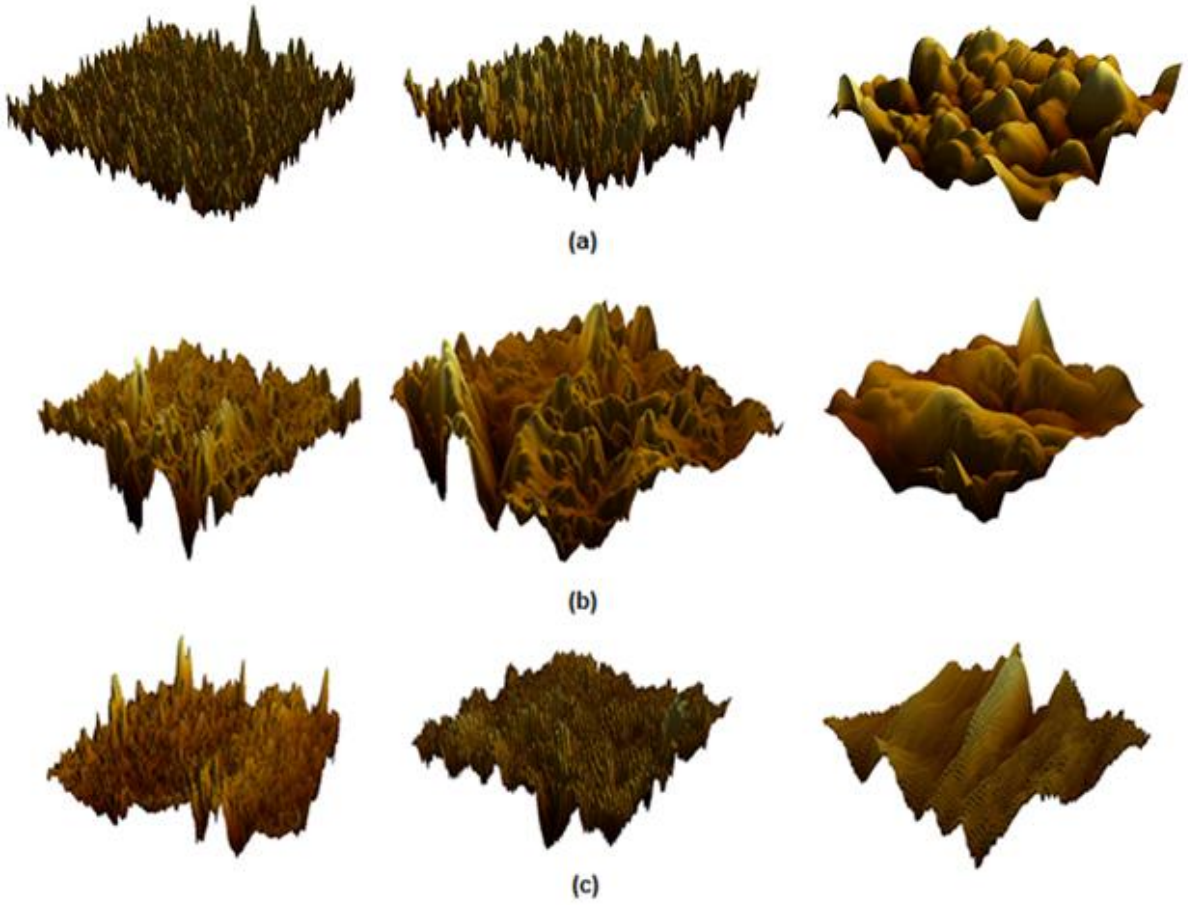


Figura 32 – Microscopia de Força Atômica tridimensional com dimensões de 10µmx10µm, 5µmx5µm e 1µmx1µm para as amostras: **a)** FTO puro **b)** filme de $CeO_2$ **c)** filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

Os resultados da microscopia de força atômica, quando dispostos de uma forma tridimensional, confirmam a rugosidade na amostra de FTO puro (a). Da mesma forma, as amostras de $CeO_2$ puro (b) e $CeO_2$ com 15% mol de $V_2O_5$ (c) mostram uma textura menos rugosa. Essa queda na rugosidade é boa quando se trabalha com filmes finos, principalmente para aplicação em dispositivos eletrocrômicos, já que a rugosidade acarreta em um maior número de pontos na superfície do dispositivo que podem levar a um desvio na luz incidida. Assim, quando menos rugoso, e consequentemente, mais homogêneo o filme for, maior será seu potencial de aplicação como dispositivo eletrocrômico. (MELO, 2001)

### 6.3.3 Difração de raios-X

A obtenção do padrão de difração de raios-X, a fim de se obter informações estruturais dos filmes, se deu através de um difratômetro operando com uma fonte de radiação de CuKα (λ=1.5406 Å) sob uma tensão aplicada de 40 kV e uma corrente de 20 mA, na faixa de varredura de 20-70º em 2θ com velocidade de 2º $min^{-1}$.

Na figura 32, é mostrado o padrão de DRX do substrato puro de FTO, do filme fino de $CeO_2$ não dopado e do filme de $CeO_2$ dopado com 15 % mol de $V_2O_5$. Em ambos os filmes, o FTO foi submetido a um tratamento térmico de 450° C durante o tempo de 30 minutos após a deposição.

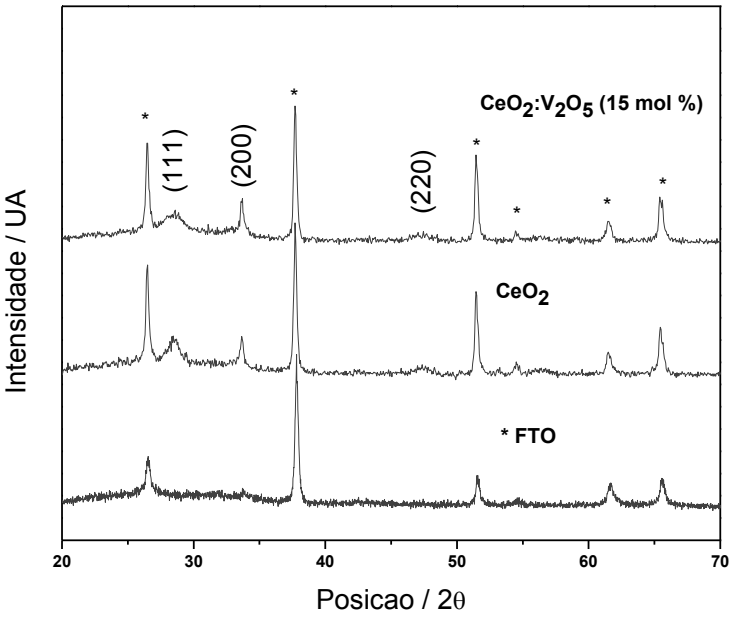


Figura 33 – Padrão de DRX do FTO (*) e dos filmes finos de $CeO_2$ puro e $CeO_2$:$V_2O_5$ 15% mol

Os planos (111), (200) e (220) identificados no difratograma são correspondentes ao $CeO_2$, tenso sido identificados através da ficha cristalográfica (JCPDS Nº 34-0394), a qual determina uma estrutura fluorita com coordenação cúbica.

Na Tabela 3, são apresentados os valores estimados para o tamanho dos cristalitos, calculados a partir da equação de Scherrer (Equação 3), com base na função da largura à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) do pico de difração (111) do CeO2, dada por:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{Equação (4)}$$

Onde D = tamanho do cristalito; k = constante (0,94); λ = comprimento de onda da radiação (1,5406 Å); β = largura à meia altura (FWHM) do pico (111); θ = ângulo da difração de Bragg

Tabela 3 - Parâmetros estruturais dos filmes finos de $CeO_2$ e $CeO_2$:$V_2O_5$ 15 % mol

| Filme Fino | FWHM - β | Tamanho do cristalito (nm) | Distância Interplanar (nm) | Posição em 2θ (º) |
|---|---|---|---|---|
| CeO2 | 1,04 | 8,11 | 3,07 | 28,57 |
| CeO2:V2O5 (15 mol %) | 1,97 | 4,09 | 3,16 | 28,40 |

A influência do $V_2O_5$ na estrutura do $CeO_2$ pode ser observada pela diminuição no tamanho do cristalito, que passa de 8,11 para 4,09 nm, aproximadamente, além do aumento na distância interplanar, consequência de um pequeno deslocamento do pico (111) para baixo ângulo em 2θ. Este deslocamento justifica a maior densidade de carga inserida na estrutura do filme dopado quando comparado com o filme de $CeO_2$ puro. Portanto, a dopagem do $CeO_2$ com $V_2O_5$, demonstra uma mudança significativa nas propriedades estruturais, proporcionando um aumento na capacidade de armazenamento de cargas.

.

## 6.4 Caracterizações Óptico-Eletroquímicas

### 6.4.1 Espectroscopia no UV-Vis

O espectro visível compreende uma faixa de comprimento de onda entre 380 e 740 nm, enquanto o ultravioleta compreende valores inferiores à 380 nm e superiores a 1 nm. A espectroscopia no UV-Vis foi realizada com um intervalo entre 350 e 800 nm de comprimento de onda, como se pode observar na Figura 33. Este intervalo foi escolhido de forma que a análise tivesse início e fim em regiões próximas ao espectro visível, de forma que abrangesse toda esta faixa do espectro.

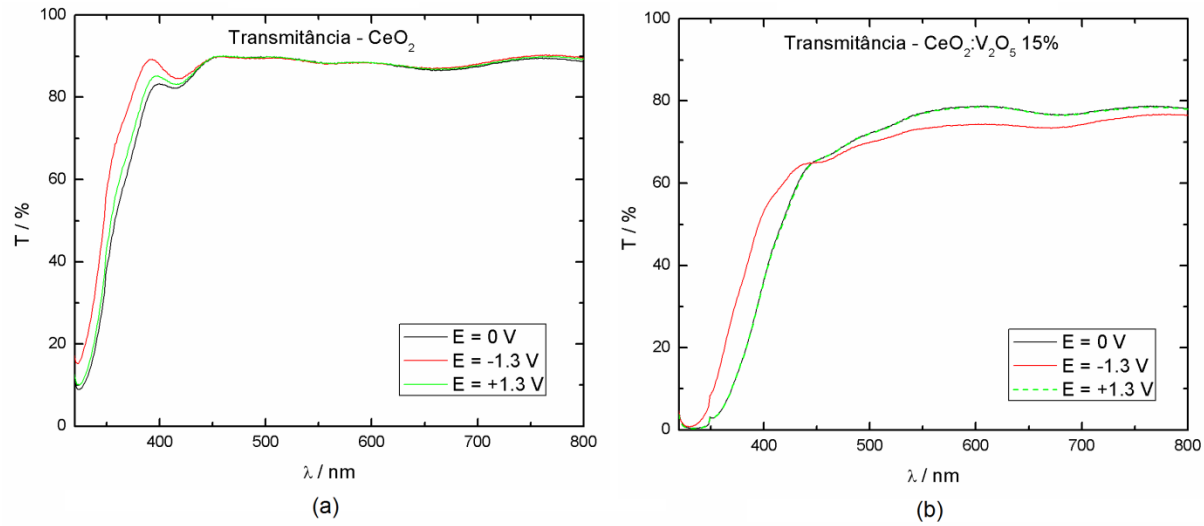


Figura 34 – Espectroscopia no UV-Vis dos filmes de: **a)** $CeO_2$ b**)** $CeO_2$:$V_2O_5$ com 15% mol

A transmitância dos filmes foi medida em três momentos distintos. Primeiramente, foi realizada a análise com o filme completamente despolarizado. Então o filme foi submetido à polarização e imediata leitura. Enfim, o filme foi despolarizado e foi feita a análise do mesmo. Conforme a Figura 33a, o filme de $CeO_2$ não possui uma grande barreira para a transmissão da luz, uma vez que o $CeO_2$ não apresenta nenhuma coloração marcante. Assim, mesmo após a polarização do filme e possível coloração, o mesmo não sofreu uma mudança significativa nos valores de transmitância, que girou em torno dos 90%.

Já o filme de $CeO_2$:$V_2O_5$ 15% mol apresentou uma mudança nos resultados de transmitância, como mostra a Figura 33b. No momento em que o filme foi polarizado, houve uma queda nos valores de transmitância de 4% para o comprimento de onda de 633 nm, passando de 78,3% para 74%. Esta queda nos valores indica que a luz encontrou um obstáculo maior ao passar através do filme, devido à ligeira coloração que o filme assumiu. Ainda assim, esse valor não é alto o suficiente para que ocorra uma coloração notável, o que descaracteriza o uso deste filme como um contra-eletrodo passivo, uma vez que o mesmo não apresenta um estado colorido extra ao dispositivo. Antes de o filme sofrer esta polarização e após a sua despolarização, os resultados de transmitância coincidiram, o que indica que o processo de descoloração em relação à carga anteriormente inserida no filme foi completo, alcançando valores máximos de 80%. (AVELLANEDA et al., 2008)

### 6.4.2 Medidas de Cinética a λ = 633nm

Com a finalidade de entender a cinética química e o quanto a inserção/extração de íons interfere na coloração/descoloração e consequentemente na transmitância do filme, foram realizadas análises simultâneas de cronoamperometria e espectroscopia no UV-Vis nos filmes.

Foram realizadas quatro medidas simultaneamente e escolhido o tempo de 60 segundos para inserção de carga e mais 60 segundos para extração da carga inserida. Durante a cronoamperometria, foi analisada a variação na transmitância e calculada a variação da densidade óptica. Esta densidade óptica pode ser tratada como a razão de luz que passa pelo filme durante a inserção/extração em relação ao quanto de luz passava pelo filme em um momento inicial. O cálculo da densidade óptica foi realizado baseado na lei de Beer-Lambert (MONK et al., 2009), descrita na Equação (4) abaixo:

$$\Delta OD = -\log\left(\frac{I}{Io}\right) \qquad \text{Equação (4)}$$

Onde I = intensidade da luz transmitida; $I_o$ = intensidade da luz incidente

Na Figura 34 abaixo, são apresentados os quatro resultados simultâneos da análise para o filme de $CeO_2$ puro, cronocoulometria, cronoamperometria, transmitância e ΔOD.

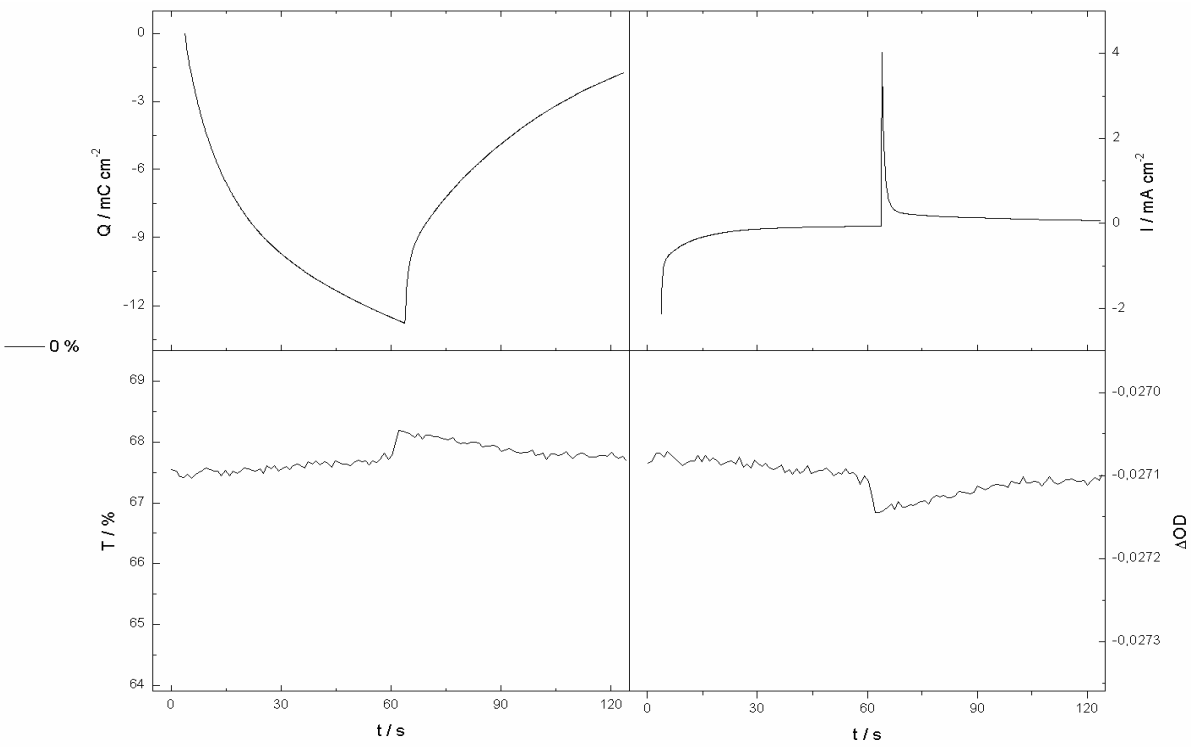


Figura 35 – Cinética do filme de $CeO_2$

Como discutido anteriormente, o filme de $CeO_2$ puro praticamente não sofre mudança na sua coloração. A variação da transmitância durante esta análise confirmou isso, alcançando um valor inferior a 1%, podendo o mesmo ser considerado um ruído do sistema e, portanto ser praticamente desprezado. Porém, é possível analisar a coerência do valor da densidade óptica, que decai quando a transmitância aumenta e aumenta conforme a transmitância cai.

Na Figura 35 abaixo, é mostrado o resultado das análises realizadas em relação ao filme de $CeO_2$ dopado com 15% mol de $V_2O_5$.

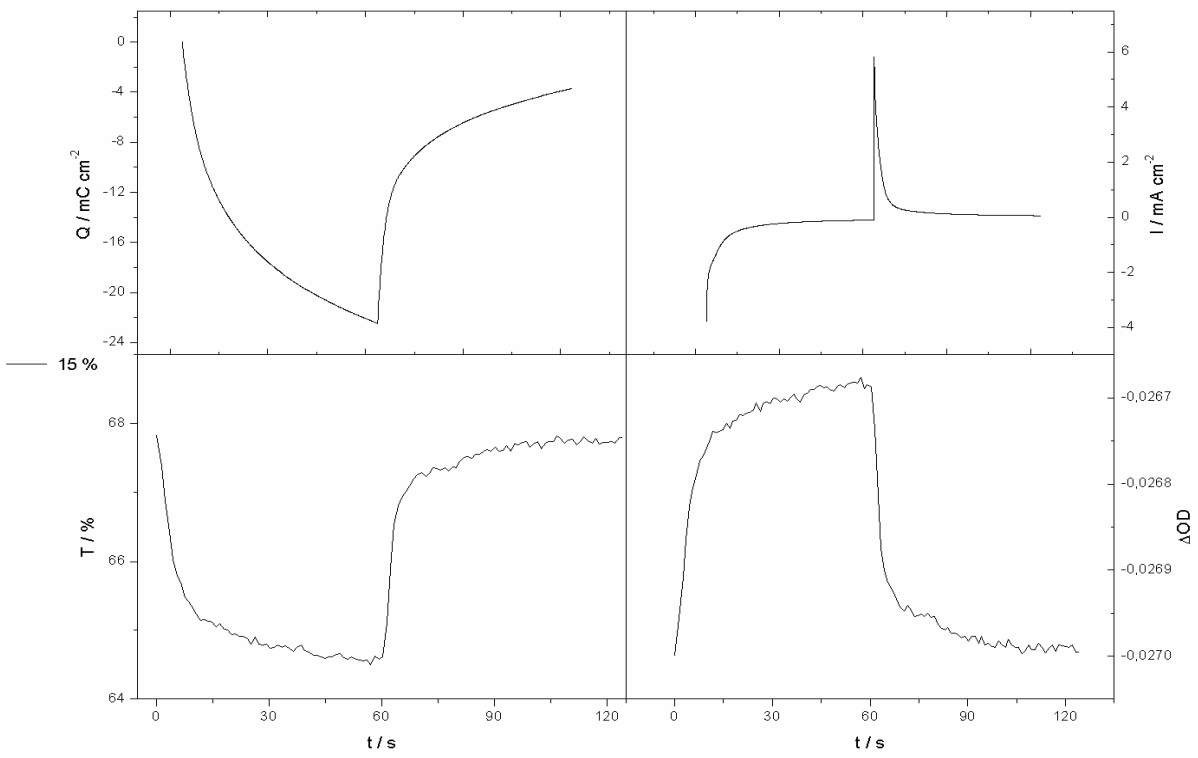


Figura 36 – Cinética do filme de $CeO_2$ :$V_2O_5$ 15% mol

A partir destes gráficos, é possível afirmar que a variação da transmitância do filme de $CeO_2$ dopado com 15% mol de $V_2O_5$ está diretamente ligada à inserção de carga no filme, uma vez que o comportamento da transmitância é idêntico ao comportamento da inserção e posterior extração de cargas. Assim, quanto mais carga é inserida no filme, mais forte é a sua coloração e menor é sua transmitância, ainda que esta coloração não seja perceptível a olho nu e esta queda na transmitância não possua valores significativos. Da mesma forma, quando ocorre a descoloração devido à extração de carga, a transmitância volta ao seu valor inicial. A variação da densidade óptica confirma este comportamento em relação à razão entre a carga em função do tempo e a carga inicial. (FOSSATTI, 2006)

Ao compararmos os gráficos da Figura 34 com os gráficos da Figura 35, é possível estabelecer um padrão de comportamento, onde ambos mostram uma mudança nos resultados de transmitância conforme ocorre a inserção de cargas, ainda que esta variação seja desprezível, no caso do filme puro de $CeO_2$. O ΔOD apresenta o comportamento padrão esperado, com resultados iniciais e finais muito próximos um do outro e variando de forma inversa ao aumento/diminuição da transmitância. O filme dopado apresentou maior inserção de carga, maior

intensidade de carga e maior variação na transmitância, o que confirma o efeito da dopagem do $CeO_2$ com $V_2O_5$

## 7 Conclusão

Foram estudados filmes finos de $CeO_2$ com diferentes concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 % mol do dopante $V_2O_5$ e número de camadas depositadas variando entre 1 e 5. Os filmes foram confeccionados pelo processo sol-gel com a técnica de deposição de spin coating. Após testes preliminares, concluiu-se que os melhores resultados eletroquímicos se deram para o filme contendo 15% mol de $V_2O_5$ e 5 camadas de deposição. As análises foram realizadas para este filme, sempre em comparação com o melhor filme de $CeO_2$ puro, que foi o que continha 3 camadas de deposição.

Inicialmente, foram realizadas análises eletroquímicas dos filmes. Os resultados da voltametria cíclica indicaram um aumento significativo na corrente do filme quando dopado. A análise de cronocoulometria também apresentou melhores resultados para o filme dopado, com um aumento na capacidade de armazenamento de íons $Li^+$ de 7,20 mC/cm² para 18,90 mC/cm² entre os melhores filmes, com um tempo de inserção de íons de 60 segundos. Análises realizadas provaram que o filme dopado apresenta uma boa estabilidade cíclica e boa reversibilidade ao longo de 200 ciclos de inserção/extração de íons $Li^+$. Pela análise de impedância, foi possível confirmar que a inserção se dá por processo difusional.

Na análise de transmitância, o filme dopado apresentou bons resultados, apresentando um decréscimo na transmissão de luz de 4% devido à coloração do filme após a polarização do mesmo. O filme também se mostrou reversível, visto que este voltou à sua coloração inicial quando despolarizado.

No que se refere às caracterizações morfológicas, os filmes se mostraram livres de rachaduras e homogêneos, para ambas as concentrações. O filme não dopado mostrou resultados de rugosidade nos valores de 18 nm, enquanto o filme dopado apresentou valores de 9 nm e espessuras de 92 nm e 300 nm, respectivamente.

Assim, a metodologia, bem como os procedimentos e parâmetros utilizados, se mostraram adequados para a confecção dos filmes. O filme de $CeO_2$ mostrou resultados apenas razoáveis para sua utilização como contra-eletrodo, porém, ao se dopar o filme com 15% mol de $V_2O_5$, mostrou resultados, tanto eletroquímicos, quanto eletrocrômicos e morfológicos, bastante promissores e que possibilitam sua utilização como contra-eletrodo em dispositivos eletrocrômicos.

## 8 Referência Bibliográfica


ALEKSANDROVA, M. Oxide coatings on flexible substrates for electrochromic applications. **Journal of Physics**: Conference Series v.559, 2014.

ALENCASTRO, F. S. **Filmes Finos de TiC/Al produzidos por magnetron sputtering para aplicação em coletores solares**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

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

ARTUSO, F.; PICARDI, G.; BONINO, F.; DECKER, F.; BENSIC, S.; VUK, A. S.; KRASOVEC, U. O.; OREL, B. Fe-containing CeVO4 films as Li intercalation transparent counter-electrodes. **Electrochimica Acta** v.46, p.2077-2084, 2001.

ASHRIT, P. V.; BENAISSA, K.; BADER, G.; GIROUARD, F. E.; TRUONG, V-V. Lithiation studies on some transition metal oxides for an all-solid thin film electrochromic system. **Solid State Ionics** v.59, p.47-57, 1993.

AVELLANEDA, C. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb2O5.** Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

AVELLANEDA, C. O.; BERTON, A. C., BULHÕES, L. O. S. Optical and electrochemical properties of CeO2 thin film prepared by an alkoxide route. **Solar Energy Materials & Solar Cells** 92 (2008) 240–244, 2008.

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

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

BENMOUSSA, M.; OUTZOURHIT, A.; BENMOUSSA, A.; AMEZIANE, E. L. Electrochromism in sputtered V2O5 thin films: structural and optical studies. **Thin Solid Films**, v.405, p. 11-16, 2022.

BERTON, M. A. C.; AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S. Thin film of CeO2-SiO2: a new ion storage layer for smart windows. **Solar Energy Materials & Solar Cells** 80 443–449. 2003.

BHOSALE, A. K; SHINDE, P. S.; TARWAL, N. L.; PAWAR, R. C.; KADAM, P. M.; PATIL P. S. Synthesis and characterization of highly stable optically passive CeO2–ZrO2 counter electrode. **Electrochimica Acta** 55 1900–1906. 2010.

BONEKAMP, B.C. **Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating. Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology** by BURGGRAFF, A. J.; COT, L. 1996.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. 1ª. ed. Coimbra: Almedina. 427 p. 2000.

BRIMM, E. O.; BRANTLEY, J. C; LORENZ, J. H.; JELLINEK, M. H.; J. Sodium and Potassium Tungsten Bronzes. **Jounal of the American Chemical Society**. v.73. Issue 11. p. 5427-5432. 1951.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science - The Physics and Chemistry of sol-gel Processing**. San Diego: Academic Press, p. 912, 1990.

CAMINO, D.; DEROO, D.; SALARDENNE, J.; TREUIL, N. (CeO2)x-(TiO2)1: Counter electrode materials for lithium electrochromic devices. **Solar Energy Materials and Solar Cells.** v.39. p. 349-366, 1995.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. **Química Nova**, v.29, n.4, p. 796-804, 2006.

COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb2O5-TiO2**. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física São Carlos. São Carlos. 1998.

COSTA, R. G. F. **Dispositivos eletrocrômicos com eletrólitos sólidos poliméricos à base de amido**. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Físico-química). – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo. 2006.

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

DE PAOLI, M.-A.; CASALBORE-MICELI, G.; GIROTTO, E. M.; GAZOTTI, W. A. All polymeric solid state electrochromic devices. **Electrochimica Acta** v.44 p.2983-2991, 1999.

DEB, S. K. A Novel Electrophotographic System. **Applied Optics**, v. 8 p. 192-195, 1969.

DENESUK, M. UHLMANN, D. R. Site-Saturation Model for the Optical Efficiency of Tungsten Oxide-Based Devices. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, Issue 9, l.186-188, 1996.

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

DRIEL, F. V.; DECKER, F.; SIMONE, F.; PENNISI, A. Charge and colour diffusivity from PITT in electrochromic LixWO3 sputtered films. Journal of Electroanalytical Chemistry v. 537, p. 125-134, 2002

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – **Plano Nacional de Energia 2030 - PNE 2030** - http://www.epe.gov.br/PNE/20080111_1.pdf

FERREIRA, F. F. **Eletrocromismo em filmes finos compósitos**. 156 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, USP. São Paulo. 2003.

FOSSATTI, D. **Dispositivo eletrocrômico híbrido constituído por polianilina sulfonada e V2O5.** Dissertação (mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2006.

GAWALE, S. N. **Thin Film Deposition Processes and Characterization Techniques**. Cap. 2, 2012.

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

GÖKDEMIR, F. P.; ÖZDEMIR, O.; KUTLU, K. Comparison of Structural and Electrochemical Properties of V2O5 Thin Films Prepared by Organic/Inorganic Precursors. **Electrochimica Acta** v.121 p.240– 244. 2014.

GÖKDEMIR, F. P.; SAATCI, A. E.; ÖZDEMIR, O.; KESKIN, B.; KUTLU, K. Structural, optical and electrochromic properties of cerium dioxide thin films prepared by sol–gel dip coating method. **Materials Science in Semi conductor Processing**, 2014.

GRANQVIST, C.G. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**. Elsevier. 1995.

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.; AZENS, A.; HJELM, A.; KULLMAN, L.; NIKLASSON, G. A.; RÖNNOW, D.; MATTSON, M. S.; VESZELEI, M.; VAIVARS, G. . Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v. 63, n. 4, p. 199-216, 1998.

HAMADA, H.; YANO, K.; TAKE H.; INAMI Y.; MATSUURA, M.; WADA, T. Electrochromic displays: status and future prospects. **Displays**. v.4, p.221-225, 1983.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Journal of Chemical Research**, v. 90, p. 33. Chemical Reviews, 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.171-180, 1995.

JAYSUKHLAL, P. K. **Studies on electrochromic thin film devices and sensors**. Tese (Doutorado em Ciências Aplicadas). Faculty of Technology and Engineering – The Mahajara Sayajirao Universty of Baroda – India. 2012.

JIN, A.; CHEN, W.; ZHU, Q.; JIAN, Z. Multi-electrochromism behavior and electrochromic mechanism of electrodeposited molybdenum doped vanadium pentoxide films. **Electrochimica Acta** v.55, p.6408-6414, 2010.

KAMALISARVESTANI, M.; SAIDUR, R.; MEKHILEF, S.; JAVADI, F.S. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v.26 p.353–364, 2013.

KÉOMANY, D.; PETIT, J. P.; DEROO, D. Electrochemical insertion in sol-gel made CeO2-TiO2 from lithium conducting polymer electrolyte: relation with the material structure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 36, p. 397-408, 1995.

KEÓMANY, D.; POINSIGNON, C.; DEROO, D. Sol-gel preparation of mixed cerium-titanium oxide thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, n. 31, p. 429, 1994.

KERN, W.; SCHUEGRAF, K. K. **Deposition Technologies and Applications: Introduction and overview**. Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques. Cap. 1, Ed. 2, 2002.

KHALIFA, Z. S.; LIN, H.; ISMAT SHAH, S. Structural and electrochromic properties of TiO2 thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films** 518 p.5457-5462. 2010.

KRASNOV, Y. S.; KOLBASOV, G. Y. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO3. **Electrochimica Acta** v.49, p.2425-2433, 2004.

KRASOVEC, U. O.; OREL, B.; BUKOVEC, N.; REISFELD, R. Electrochromism of CeVO4 and Ce/V-oxide ion storage films prepared by the sol-gel route. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 1, n. 2, p. 104, 1998.

KRASOVEC, U. O.; OREL, B.; SURCA, A.; BUKOVEC, N.; REISFELD, R. Structural and spectroelectrochemical investigations of tetragonal CeVO4 and Ce/V-oxide sol-gel derived ion-storage films. **Solid State Ionics**, v. 118, p. 195-214, 1999.

LIN, Y-S.; TSAI, C-W.; CHEN, P-W. Electrochromic properties of V2O5-z thin films sputtered onto flexible PET/ITO substrates. **Solid State Ionics**. v.179 Issue 7-8. p.290-297. 2008.

MABBOTT, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, p.697, 1983.

MACRELLI, G. Electrochromic Windows. **Renewable Energy** v.15, p.306-311, 1998.

MCGRAW, J. M.; BAHN, C. S.; PARILLA, P. A.; PERKINS, J. D.; READEY, D. W.; GINLEY, D. S. Li ion diffusion measurements in V2O5 and Li(Co1-xAlx)O2 thin-film battery cathodes. **Electrochimica Acta** v.45, p.187-196, 1999.

MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb2O5 dopados com Li+ visando possível aplicação em arquitetura**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade de São Paulo – São Carlos. 2001.

MONDELAERS, D.; VANHOYLAND, G.; VAN DEN RUL, H.; D'HAEN, J.; VAN BAEL, M. K.; MULLENS, J.; VAN POUCKE, L. C. Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 5, p. 901-14, Apr. 2002.

MONK, P.; MORTIMER, R.; ROSSEINSKY, D. **Electrochromism and Electrochromic Devices**. 2009

MORITA, K.; HU, Y.; MACKENZIE, J. D. The Effects of Ultrasonic Irradiation on the Preparation and Properties of Ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 3, p. 109-116, 1994.

NORRMAN, K.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; LARSEN, N. B. 6 Studies of spin-coated polymer films. **Annual Reports on the Progress of Chemistry**, v.101, p.174-201, 2005.

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. 2015.

OREL, B.; SURCA, A.; KRASOVEC, U. O. Recent progress in sol-gel derived electrochromic devices. **Acta Chimica Slovenica** 45(4), pp. 487-506. 1998.

OREL, B.; LAVRENCIC-STANGAR, U.; PIHLAR, B. Amorphous Nb/Fe-Oxide ion-storage films for counter electrode applications in electrochromic devices. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, n. 5, p. 1607-1614, 1998.

OREL, Z. C. New counter electrode prepared as vanadium oxide and V/Ce oxide films: preparation and characterization. **Solid State Ionics** 116 105–116. 1999.

ÖZER, N. Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films. **Thin Solid Films**, v. 305, n. 1-2, p. 80-87, 1997.

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

PATIL, C. E.; TARWAL, N. L.; JADHAV, P. R.; SHINDE, P. S.; DESHMUKH, H. P.; KARANJKAR, M. M.; MOHOLKAR, A. V.; GANG, M. G.; KIM, J. H.; PATIL, P.S. Electrochromic performance of the mixed V2O5-WO3 thin films synthesized by pulsed spray pyrolysis technique. **Current Applied Physics**, v. 14, p. 389-395, 2014.

PICARDI, G.; VARSANO, F.; DECKER, F.; KRASOVEC, U. O.; SURCA, A.; OREL, B. Electrochemical characterization of optically passive CeVO4 counterelectrodes. **Electrochimica Acta** 44. 1999.

PLATT, J. Electrochromism, a Possible Change of Color Producible in Dyes by an Electric Field. **The Journal of Chemical Physics**, Chicago, v. 34, n. 3, p. 862, 1961.

PNEE – **Plano Nacional de Eficiência Energética** – Ministério de Minas e Energia. 2011.

QU, G.; LI, F.; BERDA, E. B.; CHI, M.; LIU, X.; WANG, C. Electroactive polyurea bearing oligoaniline pendants: Electrochromic and anticorrosive properties. **Polymer** v.58, p.60-66, 2015.

RAISTRICK, C.; HO, D.; HUGGINS, R. A. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 127, n. 2, p. 343-350, 1980.

RAMI, S. **Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties of Polyaniline Thin Films**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Departament of Mechanical Engineering – College of Engineering – University of South Florida. 2015.

RAO, N. S.; PALANNA, O. G. Electrical, thermal and infrared studies of cerium (III) orthovanadate. **Bulletin of Materials Science**. v.18, No.5, p.593-587. 1995.

RICHARDSON, T. J.; SLACK, J. L.; RUBIN, M. D. Electrochromism in copper oxide thin films. **Electrochimica Acta**. v.46, Issue 13-14. p. 2281-2284. 2001.

RIOS, E. C. **Dispositivo eletrocrômico baseado no Poli(3-metiltiofeno).** Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós Graduação em Química – Setor de Ciências Exatas – Universidade Federal do Paraná – Curitiba. 2007.

ROSÁRIO, A. V. **Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocrômicas de filmes finos de $Nb_2O_5$**. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2002.

RUNNERSTROM, E. L; LLORDÉS, A.; LOUNIS, S. D.; MILLIRON, D. J. Nanostructured Electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals. **Chemical Communications**., 50, 10555. 2014.

SCARMINIO, J.; LOURENÇO, A.; GORENSTEIN, A. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenium oxide films. **Thin Solid Films** 302. p.66-70. 1997.

SENTANIN, F. C. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO2:Sb pelo processo sol-gel.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós Graduação Interunidades, Universidade de São Paulo, 2008.

SHAIK, A. A.; FIRDAWS, J.; BADRUNNESSA; SERAJEE, S.; RAHMAN, M.S.; BAKHSI, P. K. Electrochemical Studies of the pH Dependence of Cu(II) Reduction in Aqueous Britton-Robinson Buffer Solution. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 6, p. 2333-2343, 2011.

SHINDE, P. S.; DESHMUKH, H. P.; MUJAWAR, S. H.; INAMDAR, A. I.; PATIL, P. S. Spray deposited titanium oxide thin films as passive conter electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3114-3120, 2007.

SIGAUD, L. M. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos**. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Pontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, P. R. C. **Estudo da difusão química de íons $Li^+$ em filmes finos de materiais de intercalação**. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, 2006.

SKOFIC, I. K.; BUKOVEC, N. Improved ion-storage capacity of Ce-V mixed oxide films. **Acta Chimica Slovenica.** v.49, p.267−278. 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. Ed.6. 2007.

SOMASUNDARAM, S.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; TACCONI, N. R.; BASIT, N. A.; RAJESHWAR, K. Composite WO3-TiO2 films: Pulsed electrodeposition from a mixed bath versus sequential deposition from twin baths. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 539, 2006.

SOUSA, B. J. O. **Instalação e calibração do sistema de spin coating do LDCI**. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Elétrica). Faculdade de Tecnologia – Departamento de Engenharia Elétrica – Universidade de Brasília, 2009.

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

TATSCH, P. J. **Deposição de filmes finos, Oficina de microfabricação: projeto e construção de CI's MOS** - Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas. Cap.11, 2004.

THAKUR, V. K.; DING, G.; MA, J.; LEE, P. S.; LU, X. Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications. **Advanced Materials**. v.24, Issue 30, p.4071-4096, 2012.

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

VERMA, A.; SAMANTA, S. B.; MEHRA, N. C.; BAKHSHI, A. K.; AGNIHOTRY, S.A. Sol-gel derived nanocrystalline CeO2-TiO2 coatings for electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v.86, Issue 1, p. 85-103. 2005.

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

WENDLING, M. **Apostila Série Eletrônica**. SENAI. 2011.

WITHAM, H.S.; CHINDAUDOM, P.; COLLINS, R. W.; MESSIER, R.; VEDAM, K. Effect of preparation conditions on the morphology and electrochromic properties of amorphous tungsten oxide films. **Journal of Vacuum Science & Technology** A, v.11. 1993.

XU, G.; CHEN, L. Lithium diffusion in WO3 films. Solid State Ionics v.28-30, p. 1726-1728, 1988.

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.

ZOPPI, R.A.; MORTEAN, N. H. R. Dioxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocrômico. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727-32, 2000.