



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Dissertação de Mestrado

Estudo dos Filmes finos de heterojunção de $V_2O_5:WO_3$ pela técnica dip-coating

Richard Gustavo Pereira Gonzalez

Pelotas, 2022.

Richard Gustavo Pereira Gonzalez

Estudo dos Filmes finos de heterojunção de $V_2O_5:WO_3$ pela técnica dip-coating

**Dissertação apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como um requisito parcial de Mestrado.**

**Área de concentração: Materiais Nanoestruturados.
Linha de pesquisa: Inovação e Desenvolvimento de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2022.

Estudo dos Filmes finos de heterojunção de $V_2O_5:WO_3$ pela técnica dip-coating

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre

em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico,

Universidade Federal de Pelotas

Data da defesa: 16/12/2022

Banca examinadora:

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda (Orientador). Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo

Dra. Camila Monteiro Cholant. Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

Dr. Raisi Natalia Lenz Baldez. Doutora em Física pela Universidade Federal de Santa Maria.

Agradecimentos

Antes de mais nada, gostaria de agradecer aos meus pais, Jorge e Marianela, por todos estes anos de apoio nos momentos felizes e difíceis da minha vida.

À minha namorada Nayara, por me apoiar nas noites sem dormir, sono enquanto preparava provas, corrigia atividades do meu trabalho, estudava e escrevia este trabalho.

Ao meu professor orientador Dr. Cesar Avellaneda pelo apoio recebido, compreensão nos momentos difíceis, sua extrema dedicação e suas palavras de constante apoio. Eu realmente não poderia ter um melhor professor orientador.

Aos colegas do laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais (LAFFIMAT). Obrigado Luana, Marco, Rafaela e Camila por me apoiarem infinitamente todas as vezes que viajei a Pelotas para realizar atividades experimentais, e pelas videoconferências onde esclareceram muitas dúvidas. Muito obrigado.

Aos meus colegas de trabalho Carlomagno Gonzalez e Raisi Lenz por sempre me apoiarem, permitindo-me utilizar o laboratório de Ciencia de los Materiales de UTEC sempre que necessário, e brindando importantes comentários sobre o trabalho.

Ao Felipe Fajardo, Marcelo Ubal e Luis Garcia Bonsingore, por trazerem a possibilidade de fazer este mestrado, apoiando-me sempre com palavras de incentivo e pelo apoio financeiro recebido da Univerisdade UTEC.

*Ao prof. Dr. Wladimir H. Flores da Universidade Federal do Pampa
(UNIPAMPA)- Campus Bagé, para análise DRX.*

*Ao prof. Dr. André Gündel da UNIPAMPA/Campus Bagé, para análise de
AFM.*

*Realmente, muito obrigado a todos, sem vocês este trabalho seria impossível
de ser feito por mim.*

RESUMO

Richard Pereira. “**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE $V_2O_5:WO_3$** ”. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Esta dissertação parte da necessidade de encontrar soluções para um problema atual da nossa sociedade, a redução do consumo de energia elétrica de forma a obter um impacto positivo no meio ambiente e uma possível redução de gastos. Levando em conta o exposto, optou-se por estudar filmes finos com propriedades electrocrômicas, que são usados em janelas inteligentes. Essas janelas inteligentes são capazes de mudar sua coloração, por exemplo, passando de uma cor quase transparente para uma mais escura. Desta forma, estudaremos os filmes $V_2O_5:WO_3$. O método para a preparação de V_2O_5 é a via processo sol-gel, e o processo de deposição foi realizado a través da técnica de *dip-coating*. Os filmes finos de V_2O_5 , logo de depositados foram submetidos a um tratamento térmico de 350° e os de WO_3 de 250° . Os filmes de V_2O_5 , WO_3 e $V_2O_5:WO_3$ foram estudados a través de diferentes técnicas electroquímicas como voltamétrica cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria, estudos óticos foram realizados a través de transmitância no UV-vis. As informações morfológicas foram extraídas por meio da Microscopia de Força Atômica. O objetivo do presente trabalho é preparar e caracterizar filmes finos de $V_2O_5:WO_3$ através da rota sol-gel para avaliar suas propriedades electrocrômicas.

Palavras-chave: electrocromismo; filmes finos; $V_2O_5:WO_3$

ABSTRACT

Pereira, Richard. "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $V_2O_5:WO_3$ THIN FILMS". Dissertation – Graduate Program in Materials Science and Engineering. Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

This dissertation is based on the need to find solutions to a current problem in our society, the reduction of electricity consumption in order to have a positive impact on the environment and a possible reduction in costs. Taking into account the above, it was decided to study thin films with electrochromic properties, which are used in smart windows. These smart windows are able to change their color, for example, changing from an almost transparent color to a darker one. In this way, we will study the films $V_2O_5:WO_3$. The method for preparing V_2O_5 is via the sol-gel process, and the deposition process was performed using the dip-coating technique. The thin films of V_2O_5 , after being deposited, were submitted to a thermal treatment of 350° and those of WO_3 to 250° . The V_2O_5 , WO_3 and $V_2O_5:WO_3$ films were studied using different electrochemical techniques such as cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronocoulometry, optical studies were performed using UV-vis transmittance. Morphological information was extracted using Atomic Force Microscopy. The aim of this work is to prepare and characterize thin films of $V_2O_5:WO_3$ through the sol-gel route to evaluate their electrochromic properties.

Keywords: electrochromism; thin films; $V_2O_5:WO_3$

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dispositivo Filme eletrocrômico formado por diferentes camadas. ...	17
Figura 2. Dispositivo eletrocrômico	19
Figura 3. Princípio de operação de dispositivos eletrocrômicos.....	19
Figura 4. Fluxograma do processo sol-gel	21
Figura 5. Processo de gelatinização para sistemas coloidais	22
Figura 6. Processo de gelatinização para sistemas poliméricos	22
Figura 7. Esquema representativo da preparação da solução V_2O_5	25
Figura 8. Fluxograma das etapas de preparação do sol de WO_3	26
Figura 9. Esquema representativo da deposição de filmes finos de V_2O_5 , WO_3 e $V_2O_5: WO_3$	27
Figura 10. Potenciostato Autolab.	28
Figura 11. Potenciostato Ametek	28
Figura 12. Voltametria cíclica de filmes finos de V_2O_5 , b) Filme de WO_3 , c) Filme de $V_2O_5: WO_3$, d) Filme de $WO_3:V_2O_5$, para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C	31
Figura 13. Densidades de carga filmes finos de V_2O_5 , b) Filme de WO_3 , c) Filme de $V_2O_5: WO_3$, d) Filme de $WO_3:V_2O_5$, para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C.	33
Figura 14. Medidas de cronoamperometria a) Filme de V_2O_5 , b) Filme de WO_3 , c) Filme de $V_2O_5: WO_3$, d) Filme de $WO_3:V_2O_5$, para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C.	35
Figura 15. Medidas de Voltametrias: a) Filme de V_2O_5 0.20M a diferentes velocidades de varredura, b) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.20M a diferentes velocidades de varredura, c) Filme de V_2O_5 0.20M a $20mV.cm^{-1}$, d) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.20M a $20mV.cm^{-1}$	37
Figura 16. Medidas de Voltametrias: a) Filme de V_2O_5 0.25M a diferentes velocidades de varredura, b) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.25M a diferentes velocidades de varredura, c) Filme de V_2O_5 0.25M a $20mV.cm^{-1}$, d) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.25M a $20mV.cm^{-1}$	38
Figura 17. Medidas de Voltametrias: a) Filme de V_2O_5 0.30M a diferentes velocidades de varredura, b) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.30M a diferentes velocidades	

de varredura, c) Filme de V_2O_5 0.30M a $20mV.cm^{-1}$, d) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.30M a $20mV.cm^{-1}$	39
Figura 18. Picos de correntes anódicos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($(mV.s^{-1})^{1/2}$) para o filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,20 M.....	40
Figura 19. Picos de correntes anódicos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($(mV.s^{-1})^{1/2}$) para o filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,25 M.....	41
Figura 20. Picos de correntes anódicos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($(mV.s^{-1})^{1/2}$) para o filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,25 M.....	41
Figura 21. Medidas de cronocoulometrias, 15 s: a) Filmes de V_2O_5 a diferentes concentrações molares, b) Filme de WO_3 0.30M, c) Filme de $V_2O_5:WO_3$ a diferentes concentrações molares.....	43
Figura 22. Medidas de cronocoulometrias, 30 s: a) Filmes de V_2O_5 a diferentes concentrações molares, b) Filme de WO_3 0.30M, c) Filme de $V_2O_5:WO_3$ a diferentes concentrações molares.....	44
Figura 23. Medidas de cronocoulometrias, 60 s: a) Filmes de V_2O_5 a diferentes concentrações molares, b) Filme de WO_3 0.30M, c) Filme de $V_2O_5:WO_3$ a diferentes concentrações molares.....	45
Figura 24. Medidas de densidade de carga para o tempo de 60 s dos diferentes filmes.....	46
Figura 25. Gráficos de cronoamperometria para filmes $V_2O_5:WO_3$: a) 15s, b) 30s e c) 60s.	50
Figura 26. Gráficos de Transmitância em função do comprimento de onda de todos os filmes: a) descoloridos, b) coloridos.....	50
Figura 27. Gráficos de Transmitância em função do comprimento de onda de V_2O_5 0,20 M.	51
Figura 28. Gráficos de Transmitância em função do comprimento de onda de WO_3	52
Figura 29. Gráficos de Transmitância em função do comprimento de onda de $V_2O_5:WO_3$ 0,20M.	52
Figura 30. Filmes finos de $V_2O_5: WO_3$ (descoloridos e coloridos): a) e b) Filme fino com concentracao molar do V_2O_5 de 0.20M, c) e d) Filme fino com	

concentraçao molar do V_2O_5 de 0.25M, d) e f) Filme fino com concentraçao molar do V_2O_5 de 0.30M,.....	54
Figura 31. Microscopia de Força Atômica bidimensional com dimensões de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$, respectivamente para as amostras: a) ITO b) filme fino de V_2O_5 0.3M, c) filme fino de $V_2O_5:WO_3$ 0.3M.	55
Figura 32. Microscopia de Força Atômica tridimensional com dimensões de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$, respectivamente para as amostras: a) ITO b) filme fino de V_2O_5 0.3M, c) filme fino de $V_2O_5:WO_3$ 0.3M.....	56
Figura 33. Difractograma ITO/ V_2O_5 / WO_3	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coloração em função da polarização de dois materiais eletrocromicos	15
Tabela 2. Valores de densidade de corrente catódica/anódica para os tempos de 15, 30 e 60 s, respectivamente	33
Tabela 3. Intensidade do segundo pico anódico em função das diferentes velocidades de varredura cíclica do filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,20 M.	40
Tabela 4. Intensidade do segundo pico anódico em função das diferentes velocidades de varredura cíclica do filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,25 M.	40
Tabela 5. Densidade de corrente do segundo pico anódico em função das diferentes velocidades de varredura cíclica do filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,30 M.	41
Tabela 6. Valores de densidade de corrente catódica/anódica para os tempos de 15, 30 e 60 s, respectivamente.	46
Tabela 7. Reversibilidade dos filmes em 15 segundos nos processos de inserção e extração de carga.....	47
Tabela 8. Reversibilidade dos filmes em 15 segundos nos processos de inserção e extração de carga.....	47
Tabela 9. Reversibilidade dos filmes em 15 segundos nos processos de inserção e extração de carga.....	47
Tabela 10. Comparação entre o contraste óptico, eficiência de coloração e densidade de carga entre os filmes de $V_2O_5:WO_3$ em relação aos filmes de V_2O_5	53
Tabela 11. Comparação entre os principais indicadores de rugosidade de um material tomados com a técnica AFM, para o ITO, V_2O_5 e $V_2O_5:WO_3$ (com molaridade do V_2O_5 de 0,30M).....	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

V_2O_5 : Óxido de Vanádio

WO_3 : Óxido de Tungstênio

$V_2O_5:WO_3$: filme fino composto por uma camada de óxido de Vanádio e uma de óxido de Volfrâmio

$WO_3:V_2O_5$: filme fino composto por uma camada de óxido de Volfrâmio e uma de óxido de Vanádio

$C_2H_4O_2$: Ácido acético glacial

H_2O_2 : Peróxido de hidrogênio

$OV(OCH(CH_3)_2)_3$: Oxitriisopropóxido de vanádio

μm : Micrómetro.

$C_2H_4O_2$: Ácido Acético glacial

H_2O_2 : Peróxido de hidrogênio

CO_2 : Dióxido de Carbono

ITO: Óxido de estanho e índio

MFA: Microscopia de Força atômica

XDR: Difração de raios X

UV-vis: Espectroscopia ultravioleta-visível

CC: Cronocoulometria

CA: Cronoamperometria

VC: Voltametria cíclica

SUMARIO

1.	INTRODUÇÃO.....	9
2.	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	11
3.	OBJETIVOS E METAS	12
3.1.	Objetivo Geral	12
3.2.	Objetivos específicos	12
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
4.1.	Eletrocromismo	13
4.2.	Janelas inteligentes	14
4.3.	Materiais Eletrocromicos.....	14
4.4.	Dispositivos Eletrocromicos	17
4.5.	Método Sol-gel.....	20
4.6.	Filmes finos.....	24
5.	METODOLOGIA	25
5.1.	Preparação da solução do V_2O_5 pelo processo sol-gel.....	25
5.2.	Preparação da solução do WO_3 pelo processo sol-gel.....	25
5.3.	Preparação dos filmes finos de V_2O_5 , WO_3 , $V_2O_5: WO_3$ e $WO_3:V_2O_5$ 26	
5.4.	Caracterizações dos filmes finos	27
5.5.	Caracterizações eletroquímicas.....	27
5.5.1	Voltametria cíclica.....	28
5.5.2	Cronoamperometria.....	29
5.5.3	Cronocoulometria	29
5.6	Caracterização estrutural.....	29
5.7	Caracterização morfológica	30
6	RESULTADOS	31
6.5	Voltametria cíclica.....	31
6.6	Cronocoulometria.....	32
6.7	Cronoamperometria	34
7	EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO	36
7.5	Voltametria cíclica.....	36
7.6	Estudo do comportamento difusional.....	39
7.7	Cronocoulometria.....	42
7.8	Cronoamperometria	48

7.9	Transmitancia UV-Vis	50
7.10	Microscopia de Força Atômica (MFA).....	54
7.11	Difração de raios-x (RX).....	57
8	CONCLUSÕES	58
9	Sugestão para trabalhos futuros	60
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO

Atualmente uma das maiores preocupações que a nossa sociedade tem tido é o aquecimento global e suas consequências no nosso modo de vida, muitas vezes sendo foco de preocupação de cientistas de todo o mundo.

Muitos países no mundo possuem uma matriz energética do tipo termoelétrica, queimando combustíveis fósseis como o carvão, para gerar eletricidade, agravando sobremaneira a situação atual, já que um dos principais resíduos destes é o CO₂, gás que intensifica o efeito estufa. [Referencia](#)

No entanto, através dos dados de consumo de eletricidade em 2020, foi possível verificar que 48.7% do consumo total de eletricidade (BEN, 2020), é utilizado em edifícios residenciais, comerciais e públicos. Assim, e considerando apenas o setor residencial, chega a 29.6%, já no setor comercial 19.1% do total nacional. Sabendo que o homem passa boa parte do dia dentro de casa e em prédios, dentro de casa, 65% da energia elétrica consumida nas residências vem de geladeiras e chuveiros. O ar-condicionado chega a 22% e o restante vai para televisão, máquina de lavar e iluminação com lâmpadas. Assim, tecnologias alternativas que busquem economizar energia elétrica nesses ambientes seriam de grande importância em termos econômicos, além de atender às atuais preocupações ambientais. (BEN, 2020)

É aqui que as vantagens das janelas inteligentes podem fornecer tecnologia eficiente, barata e promissora em termos de economia de energia. Esse tipo de janela pode alterar suas características ópticas, como a coloração, quando submetida a um estímulo elétrico externo, permitindo assim o controle da intensidade da luz solar que por ela passa, influenciando no brilho e na temperatura do ambiente. (PICCOLO; SIMONE, 2015) (DUSSAULT; GOSSELIN, 2017) (CANNISTRARO; CASTELLUCCIO; GERMANÒ, 2018).

Esses tipos de materiais são feitos com filmes finos depositados sobre um substrato condutor transparente. Existem vários métodos para realizar o processo de deposição dessas camadas sobre o substrato, tais como: *dip coating* (AZEVEDO et al., 2017), *spin coating* (BENHARRAT et al., 2020), *spraying*, entre outros. Neste estudo trabalharemos com o primeiro, utilizando o

processo sol-gel, uma vez que nos permite, a um baixo custo, a deposição de grandes áreas e um ótimo controle da microestrutura e densidade dos filmes.

Assim, o método sol-gel e a deposição pela técnica de *dip coating* apresentam vantagens importantes, como boa homogeneidade, visto que seus precursores são misturados em nível molecular. A técnica de imersão tem benefícios potenciais em termos de controle satisfatório da espessura dos filmes produzidos, demanda por equipamentos baratos, boa reprodutibilidade e também, quantidade reduzida de reagentes. A adição de uma camada de TiO_2 sob a camada de WO_3 apresentaram melhoras nas propriedades eletroquímicas do WO_3 , pode não só formar uma boa heterojunção, aumentando a capacidade de acomodar H^+ , e o valor do coeficiente de difusão de H^+ , mas também efetivamente melhorar a estabilidade do ciclo, evitando a degradação do eletrólito e apresentando maior capacidade de armazenamento de íons e contraste. (ZHENXING WANGA et al., 2019)

No presente trabalho, filmes finos de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$ e $\text{WO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ foram desenvolvidos como possíveis candidatos como eletrodo de trabalho num dispositivo eletrocromico. Para isso, foram realizadas caracterizações eletroquímicas como voltametria cíclica, cronoamperometria, cronocoulometria, caracterizações ópticas como espectroscopia UV-visível, caracterizações morfológicas como microscopia de força atômica e estrutural com difração de raios X.

2. CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

Filmes finos de óxidos vêm despertando interesse científico e tecnológico. Esses filmes finos podem ser usados em inúmeras aplicações, como, por exemplo: monitores, refletores de calor e dispositivos eletroquímicos. (Hu, 2011).

O desafio na tecnologia de filmes finos está na deposição em diferentes substratos, tanto rígidos quanto flexível, e na necessidade de usar técnicas baratas. (SUN 2010).

Muitos desses trabalhos usam o processar Sol-Gel por ser um método eficiente e barato. O método é baseado na hidrólise e condensação de precursores orgânicos e inorgânicos (ZHANG, 2016)

Desde o ponto de vista químico, o V_2O_5 é um excelente catalisador, devido as variedades de estado de oxidação do vanádio, variando de 2^+ a 5^+ e a variabilidade das geometrias de coordenação do oxigênio. (CHOLANT, 2017; WESTPHAL, 2017)

O óxido de V_2O_5 mostra coloração anódica e catódica significativa, que é atribuída a processos de redução / oxidação quimicamente reversíveis e acompanha a intercalação /desintercalação de cátions. (WESTPHAL, 2017)

O óxido de V_2O_5 vem sendo estudado extensivamente, pesquisas sobre suas propriedades intrínsecas e eletrocromicas são muito limitadas em comparação com os outros óxidos de metal. Isso se deve principalmente a algumas desvantagens decorrentes de sua condutividade, modulação óptica limitada, reversibilidade de ciclo pobre e baixa estabilidade. (LU et al., 2013)

Para melhorar as propriedades eletrocromicas de V_2O_5 , o uso de doping, e utilizado, com outros óxidos, como, por exemplo, molibdênio (CHOLANT, 2017), níquel (JEYALAKSHMI, 2013), nióbio (WESTPHAL 2017) entre outros, como o uso de polímeros.

Diante disso, o objetivo do projeto é a análise de dispositivos eletrocromicos formados por camadas de filmes finos, estudando como as propriedades do V_2O_5 se comportam quando a camada WO_3 é adicionada.

3. OBJETIVOS E METAS

3.1. Objetivo Geral

I. Preparar e caracterizar filmes finos de $V_2O_5:WO_3$ através da rota sol-gel para avaliar suas propriedades eletrocrômicas.

3.2. Objetivos específicos

- I. Estudar a influência de WO_3 nas propriedades eletroquímicas da película fina de $V_2O_5:WO_3$.
- II. Avaliar a reversibilidade dos filmes de V_2O_5 , WO_3 e $V_2O_5:WO_3$.
- III. Avaliar a eficiência de coloração dos filmes propostos.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Eletrocromismo

Eletrocromismo é definido como a habilidade de um material de mudar reversivelmente sua propriedade óptica por meio de um processo de oxidação/redução eletroquímica originada por um potencial elétrico aplicado. Quando um potencial elétrico adequado é aplicado a um material electrocrômico, na presença de um eletrólito, é induzida a passagem de uma corrente elétrica pelo dispositivo, alterando a estrutura eletrônica do material e gerando novos níveis de energia. Isso permite que aqueles comprimentos de onda cuja energia coincide com o intervalo de energias proibidas ou lacuna entre um nível eletrônico ocupado e um não ocupado sejam absorvidos, através das transições eletrônicas correspondentes, e, portanto, a cor do material é modificada (JAVIER P. MARTINEZ, 2012).

Um dos primeiros estudos em que foi possível visualizar o fenômeno do eletrocromismo foi realizado em 1876, no trabalho de eletrooxidação da anilina, em que o autor visualizou a mudança de cor (verde, violeta, azul) do eletrodo. **Referencia** Outro registro é em 1951, em que Brimm et al., observaram as mudanças de cor do tungstato de sódio (Na_xWO_3) de acordo com a polarização (catódica ou anódica) do eletrodo. Da mesma forma, outro trabalho realizado por Platt et al. 2014, descreveu este fenômeno devido ao filme de WO_3 (QUINTANILHA, 2014).

Em 1969, Deb mencionou os dispositivos electrocrômicos pela primeira vez. Neste trabalho, as propriedades ópticas de filmes amorfos de WO_3 evaporados termicamente em eletrodos de quartzo foram analisadas. Assim, Deb demonstrou que após submeter os eletrodos revestidos a uma grande diferença de potencial, os materiais mudaram sua cor de transparente para azul, apresentando uma banda de absorção máxima de 910 nm. Além de relacionar a umidade do ambiente com a persistência da coloração no material, quanto mais úmido, mais persistente a coloração, bem como observar que os filmes cristalinos foram menos eficientes que os amorfos quanto à intensidade da coloração (DEB, SK 1969).

Assim, o eletrocromismo pode estar presente em vários óxidos de metais de transição, pois eles têm vários estados de oxidação. Esse processo favorece a difusão dos íons, e também, o desempenho do filme. O equilíbrio das cargas, incluindo os elétrons fornecidos pelo cátodo e as vacâncias de oxigênio, dão origem aos centros de cor, onde são responsáveis pelo eletrocromismo.

4.2. Janelas inteligentes

As janelas inteligentes controlam dinamicamente a transmitância da radiação solar no interior dos edifícios, alterando reversivelmente entre um estado transparente e um estado bloqueado. Eles estão surgindo como uma tecnologia promissora para reduzir o consumo de energia de edifícios para aquecimento, ventilação e ar-condicionado (HVAC), ao mesmo tempo que proporcionam redução de brilho, vistas desobstruídas e iluminação natural. (Wang Y, 2016)

Dispositivos eletrocromáticos devem satisfazer alguns requisitos para aplicações de janela arquitetônica, além daqueles discutidos acima. Primeiro, todos os componentes do dispositivo, incluindo condutores transparentes, eletrólitos e materiais de armazenamento de carga, devem ser altamente transparentes à luz visível e também devem ter um bom índice de refração em suas interfaces para minimizar os reflexos. Em segundo lugar, todos os componentes devem ser eletroquimicamente estáveis dentro da faixa de tensão de comutação. Por último, as aplicações práticas requerem o uso de eletrólitos de estado sólido, como cerâmica condutora de íons ou géis de íons poliméricos, pois os eletrólitos líquidos podem vazar, pegar fogo ou mesmo deformar ou quebrar o vidro devido à gravidade, especialmente em janelas. (WANG Y., 2016)

Atualmente são muito demandadas pelo mercado devido a economia que pode ser aplicado em prédios. Espera-se uma economia entre o 19% a 26 % para evitar aquecedores e entre 6% e 25 % para economia nas iluminações. Estes dados foram extraídos de um estudo a partir da construção de um prédio por Lawrence Berkeley National (OLIVEIRA, 2015).

4.3. Materiais Eletrocromáticos

Os materiais eletrocromáticos são aqueles materiais que mudam as suas propriedades ópticas pela aplicação de um potencial ou corrente no dispositivo.

Eles mudam de cor, de forma persistente e reversível, com a inserção / remoção de íons e elétrons quando a tensão é aplicada. (ZHENXING WANGA, 2019)

Estes tipos de materiais dependem da cristalinidade dos óxidos, um exemplo é a estrutura octaédrica encontrada no WO_3 . Esta estrutura facilita o movimento dos íons. Existem duas exceções, o, V_2O_5 (óxido de Vanádio) e o NiO (óxido de Níquel). (GRAQVIST, 2012).

Estes materiais tem a propriedade de manter suas propriedades ópticas por um longo período (por exemplo, sua mudança de cor), a isto chama-se memória óptica e ocorre de maneira similar às das baterias com a sua capacidade de armazenar energia por períodos largos. (GRAQVIST, 2012).

Fenomenologicamente pode-se falar de duas classes de óxidos metais electrocrômicos: a primeira corre quando existe uma extração dos íons, estabelecendo-se uma oxidação do óxido (chama-se coloração anódica), a segunda ocorre durante a inserção de íons, estabelecendo-se uma redução do óxido (coloração catódica). (GRANQVIST, 2018).

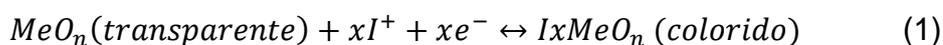
Os óxidos baseados em W, Mo, Ti e Nb são catódicos, enquanto os óxidos baseados em Ni e Ir são anódicos. (GRANQVIST, 2018) Existem alguns materiais que podem apresentar coloração em ambos os casos (catódico/anódico), como é o caso do V_2O_5 . (PATIL, 2014).

Tabela 1. Coloração em função da polarização de dois materiais electrocrômicos

Polarização	Material electrocrômico	Cor de Transição	
		Oxidado	Reduzido
Catódico	WO_3	Transparente	Azul escuro
	MoO_3		
	TiO_2	Transparente	Azul claro
	Nb_2O_5		
Anódico	IrO_2	Transparente	Preto
	NiO		Marrom escuro
Catódico / anódico	V_2O_5	Amarelo	Azul
	Rh_2O_3	Amarelo	Verde

Fonte: SOMANI, 2002.

Duas películas electrocrômicas podem ser incorporadas em um dispositivo electrocrômico, e é obviamente vantajoso combinar uma película fina de um óxido de metal catódico colorido, como óxidos à base de W, Mo ou Nb, com uma segunda película fina que é um óxido que tem uma coloração anódica, como os óxidos à base de Ni ou Ir. Sabendo que a reação de oxidação-redução ocorre simultaneamente, ou seja, enquanto uma das espécies envolvidas está oxidando, perdendo elétrons, as outras espécies ela vai encolher, ganhando elétrons; então os estados coloridos / desbotado serão iguais. Este processo pode ser representado pela seguinte reação (RAISTRICK, 1980):



Onde:

Me = metal

I^+ = íon (H^+ ou Li^+)

e^- = elétron

n = depende do tipo de óxido

Para escolher o óxido a ser utilizado em uma determinada aplicação, é importante fazer um estudo detalhado. Alguns parâmetros ajudam neste importante processo. Assim, o desempenho de um sistema electrocrômico é avaliado pela eficiência electrocrômica, que é a variação da absorvância (ΔA) quando uma determinada carga elétrica (Q) é fornecida, ou seja, relaciona a quantidade de carga injetada com a variação da cor. alcançados (QUINTANILHA, 2014).

Também importante nesta avaliação, o tempo de resposta é o tempo necessário para que o material mude de cor em resposta ao estímulo elétrico. Para a maioria dos materiais, o tempo de resposta é constante em segundos. Porém, em aparelhos comerciais, que possuem grandes áreas, existem tempos de resposta em minutos (QUINTANILHA, 2014).

Outro aspecto importante é a estabilidade do material, que idealmente não deve sofrer desgaste quando submetido a vários ciclos de mudança de cor (QUINTANILHA, 2014).

A degradação está relacionada a reações eletroquímicas irreversíveis, oxidação e redução, que ocorrem quando o filme fino de óxido é submetido a altos potenciais ou quando os íons são inseridos na matriz do material, de forma que ficam presos, caracterizando uma reação irreversível. (QUINTANILHA, 2014).

Além disso, os materiais eletrocromáticos devem ser analisados quanto à sua memória óptica. Esta medida é baseada na persistência da coloração após a retirada do potencial aplicado, durante um determinado tempo. Para o controle, o eletrodo é submetido a um potencial, de oxidação ou redução, de forma que apresente a cor (anódica ou catódica), referida a este estado. Depois disso, o circuito para e sua variação de cor. **Referencia**

Sabendo que a excelência de todos os parâmetros não é possível, simultaneamente, para nenhum óxido metálico, existe um grande esforço e empenho na investigação, pelo que se faz um estudo aprofundado destes materiais, permitindo assim otimizar os parâmetros para o que é desejável. Novos métodos de preparação estão sendo desenvolvidos. **Referencia**

4.4. Dispositivos Eletrocromáticos

A definição mais ampla de dispositivo eletrocromático é a de dispositivo capaz de controlar, por meio de uma ou mais reações eletroquímicas reversíveis, a quantidade de luz que passa por ele em diferentes faixas de comprimentos de onda (JAVIER PADILLA, 2007).

Observa-se a representação de um sistema eletrocromático, conforme mostrado na Figura 1.

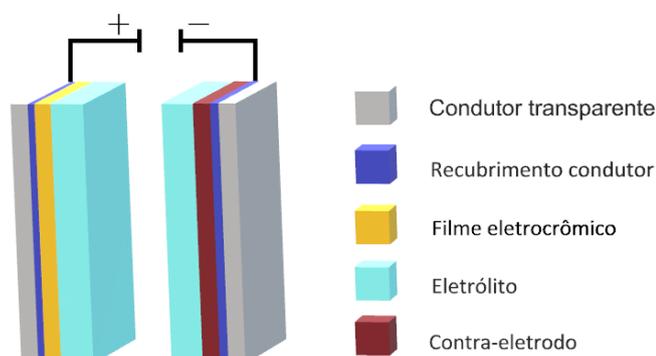


Figura 1. Dispositivo Filme eletrocromático formado por diferentes camadas. Fonte: GRANQVIST, 2012 (Adaptado)

Uma camada de eletrodo é o condutor transparente, comumente se utiliza FTO ou ITO, por meio da qual os íons se movem através da aplicação de um campo elétrico. Um dos substratos é coberto pelo filme eletrocromico, dando a funcionalidade óptica, e o outro é coberto por uma camada do contraeletrodo. O filme eletrocromico muda sua absorção óptica quando os íons são inseridos ou extraídos, por meio do eletrólito, que fica em posição central (GRANQVIST, 2012), essa complementaridade é possível, conforme descrito acima, uma vez que existem dois tipos de óxidos eletrocromicos: alguns escurecem com a inserção de íons e são chamados de "catódicos" e outros escurecem com a extração de íons e são chamados de "anódicos". (GRANQVIST, 2018)

O eletrólito é um condutor iônico, que pode ser inorgânico ou orgânico, na forma de filmes sólidos, líquidos ou gel. Portanto, o transporte é facilitado se os íons forem pequenos, prótons (H^+) ou íons de lítio (Li^+) são geralmente usados na prática. (DOUNIS et al., 2016) (WANG et al., 2018).

O contra-eletrodo, ou eletrodo secundário, pode ser transparente ou ter propriedades eletrocromicas, caso ocorram ambos devem operar em sistema complementar. O contraeletrodo possui diversas funções, como armazenar íons e aumentar o contraste óptico entre os estados de descoloração (AVELLANEDA, 2005). Além das características já especificadas, é interessante que seu coeficiente de difusão e estabilidade eletroquímica sejam semelhantes aos do filme eletrocromico para neutralizar as reações de inserção / extração de íons que ocorrem no filme eletrocromico.

Na Figura 2, é mostrada a representação de um dispositivo eletrocromico, podendo-se observar sua composição: substrato (vidro, neste estudo); o condutor iônico transparente (FTO); em seguida, o filme eletrocromico (exemplificado pelo filme fino WO_3); o eletrólito está localizado na camada de interposição, então o contra-eletrodo é encontrado; em seguida, o condutor iônico transparente (FTO) e o substrato (vidro condutor).

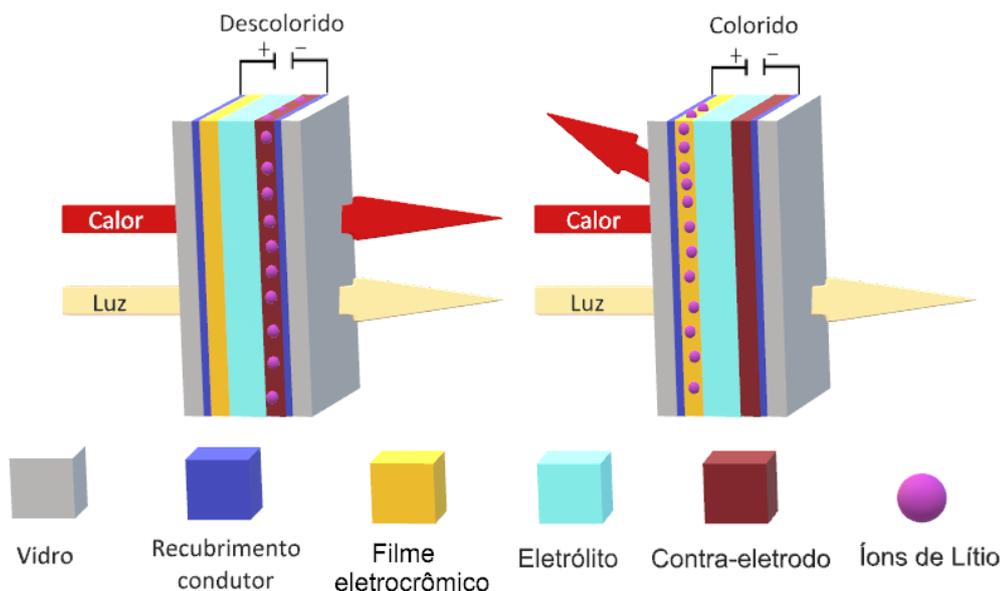


Figura 2. Dispositivo electrocromico. Fonte: GRANQVIST, 2012 (Adaptado)

Além do formato apresentado neste trabalho para dispositivos electrocromicos, existem outras configurações, como estruturas em solução ou fases híbridas, com outro método de operação (BAMFIELD, 2010). Conforme mostrado na Figura 3, esses formatos, dependendo do aplicativo, são divididos em três grupos predominantes: espelhos, telas e janelas inteligentes.

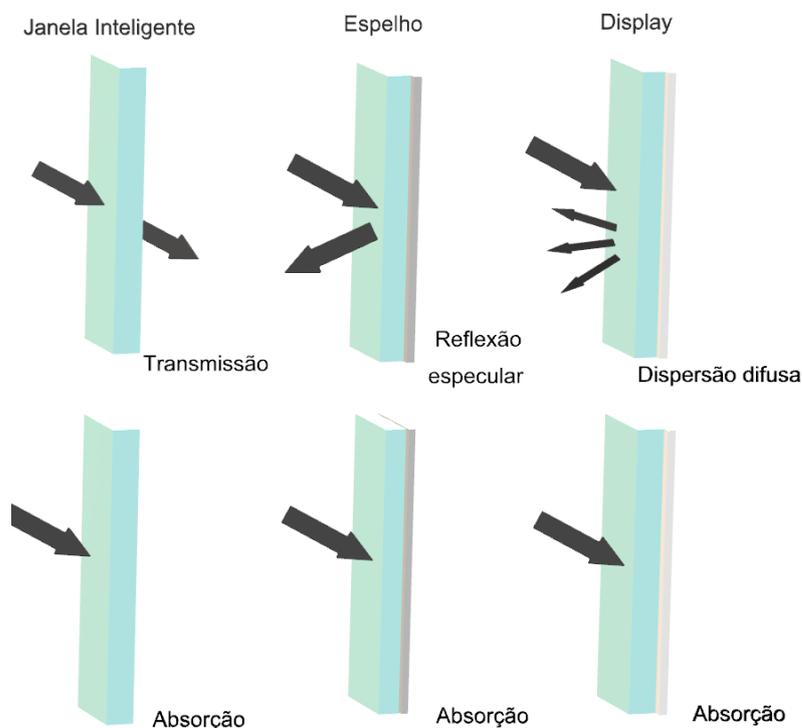


Figura 3. Princípio de operação de dispositivos electrocromicos

O objetivo das janelas inteligentes é modular a transmissão da luz visível ou infravermelha, responsável por distúrbios térmicos nas edificações, reduzindo a demanda de energia com iluminação artificial e ar-condicionado. (ATAK; COŞKUN, 2018).

Na indústria automotiva, os espelhos eletrocromicos são eficientes para o conforto visual do motorista ao dirigir, pois moderam a intensidade da luz refletida por eles. Assim como os espelhos, as telas funcionam de forma que a radiação impactada é refletida de forma difusa, o material eletrocromico funciona mudando sua coloração que pode ser observada. (MOON et al., 2016), (XIAO et al., 2018).

4.5. Método Sol-gel

Em meados de 1800, surgiu o interesse pelo processo sol-gel para a produção de cerâmicas inorgânicas e materiais vítreos, iniciado pelos estudos com sílica gel de Ebelmanl e Graham. Em 1939, o método sol-gel foi utilizado em uma categoria industrial pela Schott Glass, para a deposição de finas camadas de óxidos no vidro. Simultâneo a esse fato, Kistler descobriu que o "esqueleto" do gel não é afetado quando seca em estados supercríticos. Com isso, foi facilitada a observação da presença do esqueleto estrutural sólido intrínseco ao gel, e síntese de materiais com porosidade maior que 95% ideais para aplicação em isolamento térmico e acústico (HIRATSUKA, 1995; HENCH, 1990).

Porém, nas décadas de 1950 e 1960, Roy et al. Confirmaram o alto grau de homogeneidade dos géis e coloides que participam do processo sol-gel, permitindo a produção de novas cerâmicas compostas por alumínio, silício, titânio, zircônio, entre outros metais, o que não foi possível devido ao método tradicional de síntese cerâmica, que era característico para o uso de pó metálico (HENCH, 1990).

No final da década de 1960, Dislich discutiu a possibilidade de preparar vidros multicomponentes, monitorando a taxa de hidrólise e as reações de condensação dos alcóxidos durante a transição sol-gel. Com isso, foi possível produzir substâncias monolíticas de sílica como padrões para a produção de fibras ópticas. Posteriormente, ficou evidenciada a produção de fibras ópticas a

partir dos géis. Somente em 1980 foi possível preparar materiais compósitos compostos por géis inorgânicos saturados com polímeros e copolímeros orgânicos, originados por ligações químicas entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas (HIRATSUKA, 1995).

O método sol-gel é intensamente estudado pela sua praticidade, simplicidade do método e baixa demanda financeira e instrumental exigida para a produção dos materiais. Além disso, controlando certas condições ambientais e métodos de deposição, composição, uma grande variedade de propriedades interessantes pode ser obtida para certas aplicações, tais como: propriedades ópticas, de interesse neste trabalho, elétricas, eletrônicas, mecânicas, magnéticas, catalíticas e biológicas no resultado final.

O método sol-gel é subdividido em diferentes situações, onde é baseado em reações de polimerização inorgânica, conforme mostrado na Figura 4.

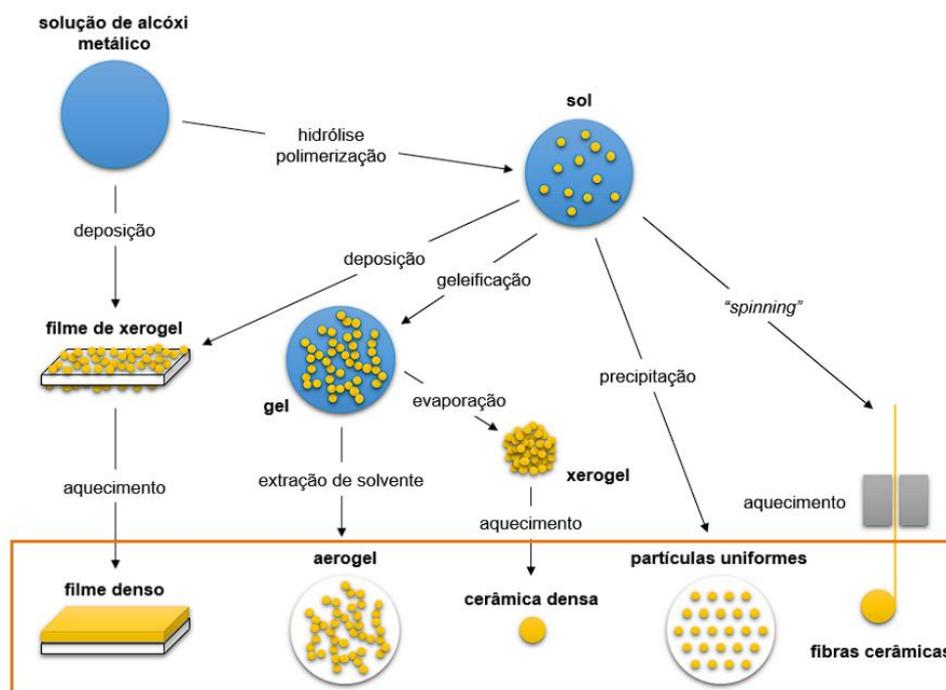


Figura 4. Fluxograma do processo sol-gel
Fonte: BRINKER, 1990 (adaptado)

Os sóis são dispersões de partículas coloidais em um líquido e os coloides são partículas sólidas com diâmetro entre 1 e 100 nm, consolidadas em um líquido. Os géis, por sua vez, são redes rígidas de partículas coloidais (gel coloidal) e interligadas, com poros de dimensões submicrônicas, ou com cadeias

poliméricas (gel polimérico), com extensão média superior a 1 μm nas quais prendem a fase líquida em seus interstícios (HENCH, 1990; HIRATSUKA, 1995). Os géis coloidais são oriundos da aglomeração linear de monômeros, o que só é possível com a modificação do arranjo físico-químico da suspensão, como pode ser visto na Figura 5.



Figura 5. Processo de gelatinização para sistemas coloidais

Por outro lado, os géis poliméricos são produzidos a partir de soluções que favorecem as reações de polimerização ou pela aglomeração dessas cadeias poliméricas, como pode ser visto na Figura 6. Nessa condição, a gelatinização ocorre devido à relação entre as cadeias poliméricas lineares longas (HIRATSUKA, 1995).

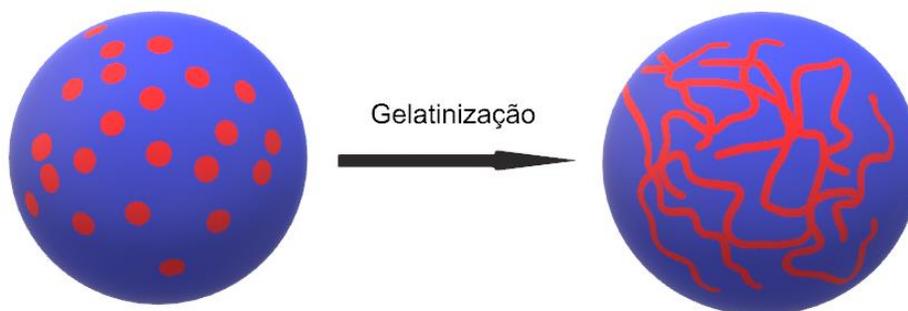
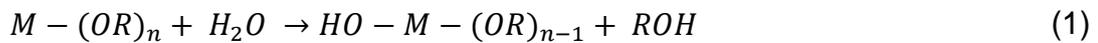


Figura 6. Processo de gelatinização para sistemas poliméricos

A química do método é baseada na polimerização inorgânica na qual são utilizados precursores, que podem ser sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos (HIRATSUKA, 1995; LIVAGE, 1988). Os alcóxidos são compostos muito reativos e devem ser manuseados com muito cuidado, cuidando para que fiquem em ambiente seco e muitas vezes sejam estabilizados por modificação química (LIVAGE, 1988).

As reações químicas que se seguem para obter o produto final, partem da hidrólise do precursor, no caso o alcóxido, formando ligações M-OH. Portanto, a hidroxilação de alcóxidos ocorre pela adição de água:



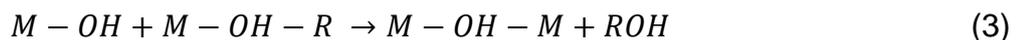
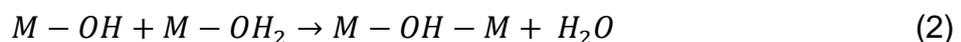
Onde:

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

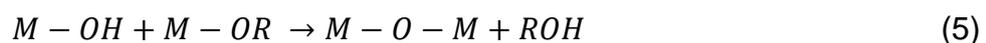
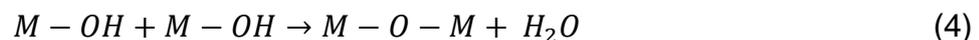
OR = grupo alcóxi tipo OC_nH_{2n+1}

Conseqüentemente, a hidrólise ocorre na reação de policondensação, após a geração dos grupos hidroxila (-OH), ocorrendo em duas etapas: olação e oxolação.

Olação: A condensação por olação leva a conexões com a entrada de grupos hidroxila (-OH) no centro do metal e na esfera de coordenação e o grupo de saída é aquo (OH_2). De acordo com as seguintes reações:



Oxolação: A condensação de oxolação dá origem a pontes do grupo oxo e o grupo de saída é a água (H_2O), como pode ser visto na reação abaixo. O processo de oxolação requer catalisadores ácidos ou básicos, uma vez que seu progresso é fortemente influenciado pela variação do pH.



A condensação que ocorre com os catalisadores ácidos é direcionada para os extremos, preferencialmente para a formação de cadeias longas e pouco ramificadas, permitindo que as dimensões macroscópicas sejam alcançadas e assim se origine o gel (BRINKER, 1990).

Posteriormente, o filme é depositado sobre um substrato, em condições de umidade controlada, por isso se inicia a transição sol-gel. O processo de sinterização ou densificação é essencial para eliminar as espécies voláteis antes da oclusão dos poros. Tem a vantagem de exigir baixas temperaturas e rápido tratamento térmico para que a densificação total seja possível. A quantidade de água no gel é de grande importância no comportamento de sinterização. A viscosidade é fortemente influenciada pela concentração de água, que por sua vez determina a temperatura na qual a densificação começa.

4.6. Filmes finos

O termo filme fino não possui uma definição precisa, em geral, refere-se a filmes cuja espessura varia de 0,1 μm até de 0.001 μm , e normalmente não se aplica a revestimentos como tintas ou vernizes, que geralmente são muito mais espessos.

Geralmente, os filmes finos são compostos por grãos de cristal monocristalinos dispostos em diferentes orientações cristalográficas. O tamanho dos grãos é afetado pelas condições de deposição e pelos processos térmicos subsequentes. Por exemplo, temperaturas de processamento mais altas estão associadas a grãos maiores. A rugosidade de um filme está relacionada ao tamanho dos grãos, sendo que filmes depositados em altas temperaturas tendem a apresentar menor rugosidade. A densidade de um filme pode fornecer informações sobre sua estrutura física; densidades menores do que a substância originais indicam porosidade (MOI et al., 2013).

Estes filmes finos podem ser aplicados em diversas áreas como a química, óptica, mecânica entre outras, dando aplicações de dispositivos electrocromicos, sistemas antireflexo, sistemas que absorvem o calor e transistores (DOBROWOLSKI, 2010).

5. METODOLOGIA

5.1. Preparação da solução do V_2O_5 pelo processo sol-gel

Inicialmente, foi preparado o sol de V_2O_5 a partir do precursor alcóxido de vanádio (oxitriisopropóxido de vanádio – $OV(OCH(CH_3)_2)_3$), solvente isopropanol e catalisador ácido acético glacial utilizando a rota proposta por FONTENOT et al., 2000. Os reagentes foram submetidos a agitação magnética por dez minutos, resultando na solução de V_2O_5 de coloração amarela transparente. Em uma primeira etapa

Na figura 7 se observa a preparação da solução de V_2O_5 .

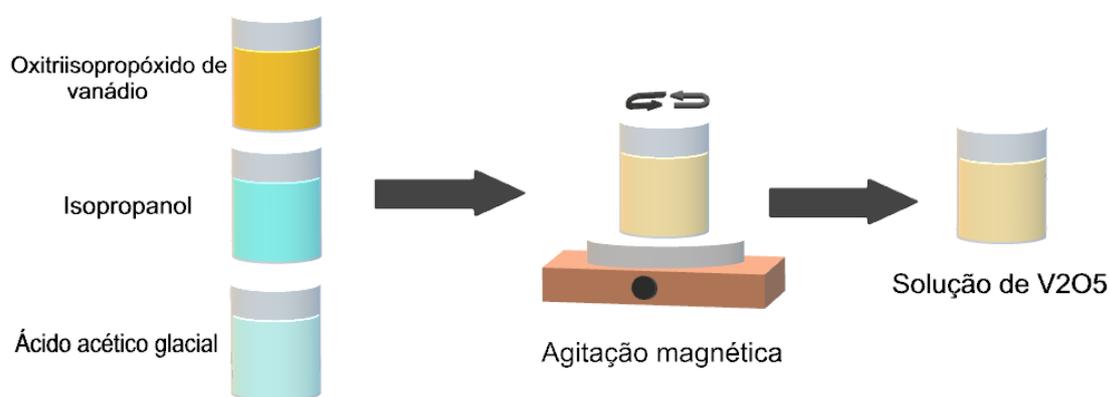


Figura 7. Esquema representativo da preparação da solução V_2O_5 .

5.2. Preparação da solução do WO_3 pelo processo sol-gel

O sol de WO_3 foi preparado usando a rota proposta por Cronin e colaboradores (1991). Primeiramente o tungstênio metálico foi dissolvido na presença de peróxido de hidrogênio (30%) (H_2O_2) (Synth) e ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$) (Vetec) à uma temperatura de $0^\circ C$ por 24h. Após, a solução foi filtrada e evaporada para eliminar o excesso de peróxido obtendo-se como produto o ácido peroxotungstico (PTA) na forma de pó com coloração amarela. O PTA foi dissolvido em etanol (Synth) à temperatura ambiente para formar o derivado éster de peroxotungstico. As etapas de preparo da solução precursora do WO_3 são mostradas na figura 8.

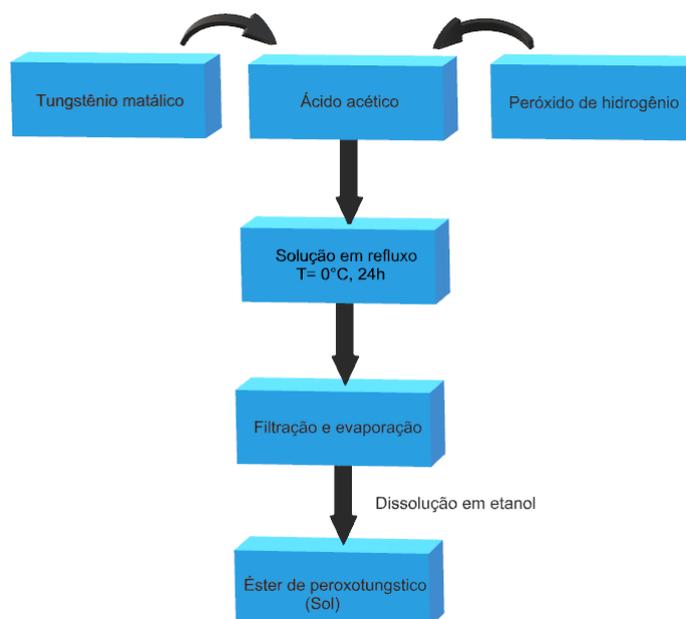


Figura 8. Fluxograma das etapas de preparação do sol de WO_3 .

5.3. Preparação dos filmes finos de V_2O_5 , WO_3 , $V_2O_5:WO_3$ e $WO_3:V_2O_5$

Os filmes finos de V_2O_5 , WO_3 , $V_2O_5:WO_3$ e $WO_3:V_2O_5$ foram obtidos a partir das soluções de V_2O_5 e WO_3 os quais foram depositados à temperatura ambiente sobre vidro (1,25x2,5cm) coberto com uma camada condutora de ITO (Pilkington). Sendo que esses substratos contendo as camadas de ITO, antes de serem usados, foram cuidadosamente limpos com detergente, enxugadas com água bidestilada e isopropanol; e, finalmente, secos a temperatura de 50°C. Após o processo de secagem dos substratos, as camadas de filme fino foram depositadas pela técnica de *dip coating* com velocidades de deposição e extração de 20cm/min, e tempo de imersão fixado em 10s. Uma vez escorridos eles passam a um forno preaquecido anteriormente, com o intuito de realizar um tratamento térmico em eles. Todos os conjuntos de filmes finos obtidos foram tratados termicamente a 250, 300 ou 350°C, respectivamente durante 30 minutos, conforme a Figura 9.

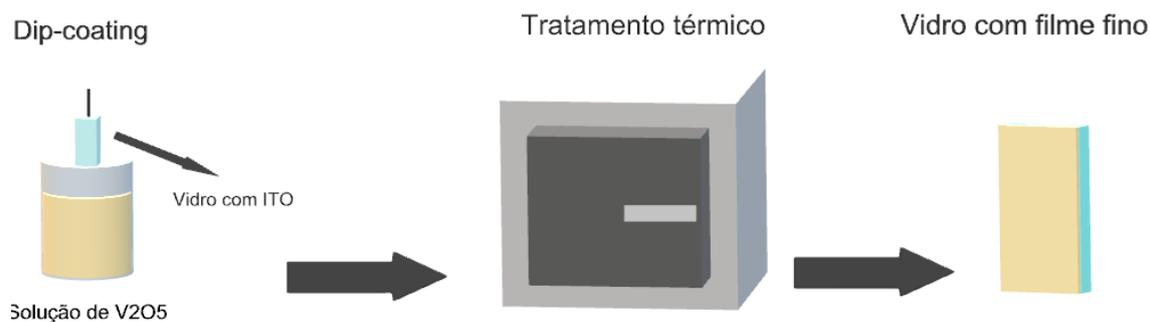


Figura 9. Esquema representativo da deposição de filmes finos de V_2O_5 , WO_3 e $V_2O_5: WO_3$.

5.4. Caracterizações dos filmes finos

Os filmes finos eletrocromáticos de V_2O_5 , WO_3 e $V_2O_5: WO_3$, foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, estruturais, óticas e morfológicas para entender melhor a sua capacidade de armazenamento. Essas caracterizações foram feitas nas instalações do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas e através de parcerias estabelecidas pelo grupo de pesquisa.

5.5. Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria (CA) e cronocoulometria (CC), foram realizadas no potenciostato/galvanostato (AUTOLAB – PGSTAT 302N) (figura 10) localizado no Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais (LAFFIMAT) do curso de Engenharia de Materiais (CDTec) da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl) – Campus Anglo, e no potenciostato/galvanostato AMETEK (PARSTAT MC), figura 11, localizado no Laboratorio de Ciencia de los Materiales, de la Universidad Tecnológica, ITRN, Rivera, Uruguay.

Para realização das medidas foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos (figura 10b), sendo o eletrodo de trabalho o filme a ser estudado, a referência um fio de prata e o contra-eletrodo uma folha de platina com área de 1cm^2 . Como eletrólito foi utilizado perclorato de lítio (LiClO_4) $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ (Vetec) dissolvido em carbonato de propileno ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$).

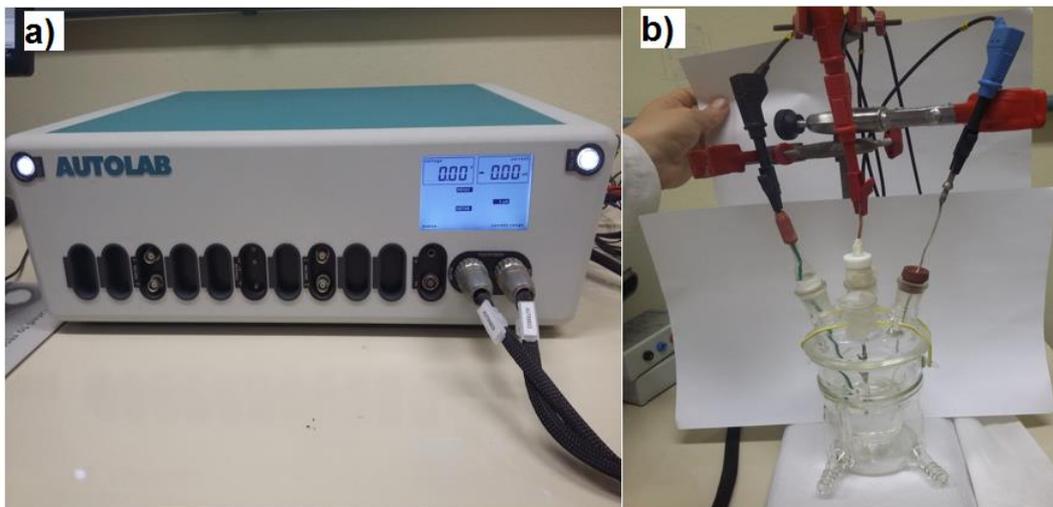


Figura 10. a) potenciostato Autolab e b) célula electroquímica.



Figura 11. Potenciostato Ametek

5.5.1 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica é utilizada para a obtenção de informações, tanto quantitativas quanto qualitativas, das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos, ou seja, a partir dela é possível determinar os

potenciais de oxidação e redução das espécies eletroativas. (SHENGAHU, YONG ET AL, 2002) Também conhecida como voltametria cíclica, envolve a variação linear do potencial aplicado a um eletrodo fixo imerso em um eletrólito estático. Essa variação sempre ocorre em relação ao eletrodo de referência e pode ser repetida continuamente por vários ciclos. Durante o ciclo de mudança de potencial, o potenciostato mede a corrente que flui através do eletrodo alvo e, em resposta, obtém um gráfico chamado voltamograma cíclico (I×V). A voltametria cíclica foi realizada para um intervalo de potenciais de -1,0 V e +1,0 V para velocidades de varredura de 20 mV.s⁻¹ em cinco ciclos.

5.5.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é o estudo da variação da resposta da corrente com o tempo sob controle potenciostático. É uma das técnicas eletroquímicas tradicionais e consiste no registro da corrente gerada (I), pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado (E_O, de oxidação ou E_R, de redução), em função do tempo (t), sendo que o potencial é aplicado em saltos no eletrodo de trabalho, resultando num gráfico chamado de cronoamperograma (BRETT, 2000). Para a família de filmes foram aplicados potenciais aplicados de -1,0 (catódico) e +1,0V (anódico), para tempos de polarização de 15, 30 e 60 segundos.

5.5.3 Cronocoulometria

A cronocoulometria, em vez de estudar a variação de corrente com tempo, integra-se a corrente nos cronoamperogramas e obtém-se a variação de carga (Q) em função do tempo (t). Sendo que apresenta vantagens como: o sinal aumenta usualmente com o tempo, facilitando as medidas para o fim do transiente, quando a corrente é quase zero; a integração é efetiva na redução do ruído do sinal; e é relativamente fácil separar a carga capacitiva (Q_c) da carga faradaica (Q_f) (BRETT, 2000). Para a família de filmes foram aplicados potenciais aplicados de -1,0 (catódico) e +1,0V (anódico), para tempos de polarização de 15, 30 e 60 segundos.

5.6 Caracterização estrutural

As análises de DRX foram realizadas no difratômetro (Rigaku, modelo ULTIMA IV) com geometria Bragg-Brentano, sob auxílio do professor Dr.

Wladimir H. Flores, localizado em instalações da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA).

5.7 Caracterização morfológica

A Microscopia de força atômica (MFA) foi realizada um microscópio de força atômica (Agilent Technologies 5500, no modo TIP), localizado em instalações da Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA- Campus Bagé com auxílio do Prof. Dr. André Gündel.

6 RESULTADOS

6.5 Voltametria cíclica

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica para o potencial catódico de -1.0 V e potencial anódico de +1.0 V a uma velocidade de varredura de 20 mV/s. Os filmes estudados foram para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C. Os filmes caracterizados foram os seguintes: a) Filme de V_2O_5 , b) Filme de WO_3 , c) Filme de $V_2O_5:WO_3$, d) Filme de $WO_3:V_2O_5$.

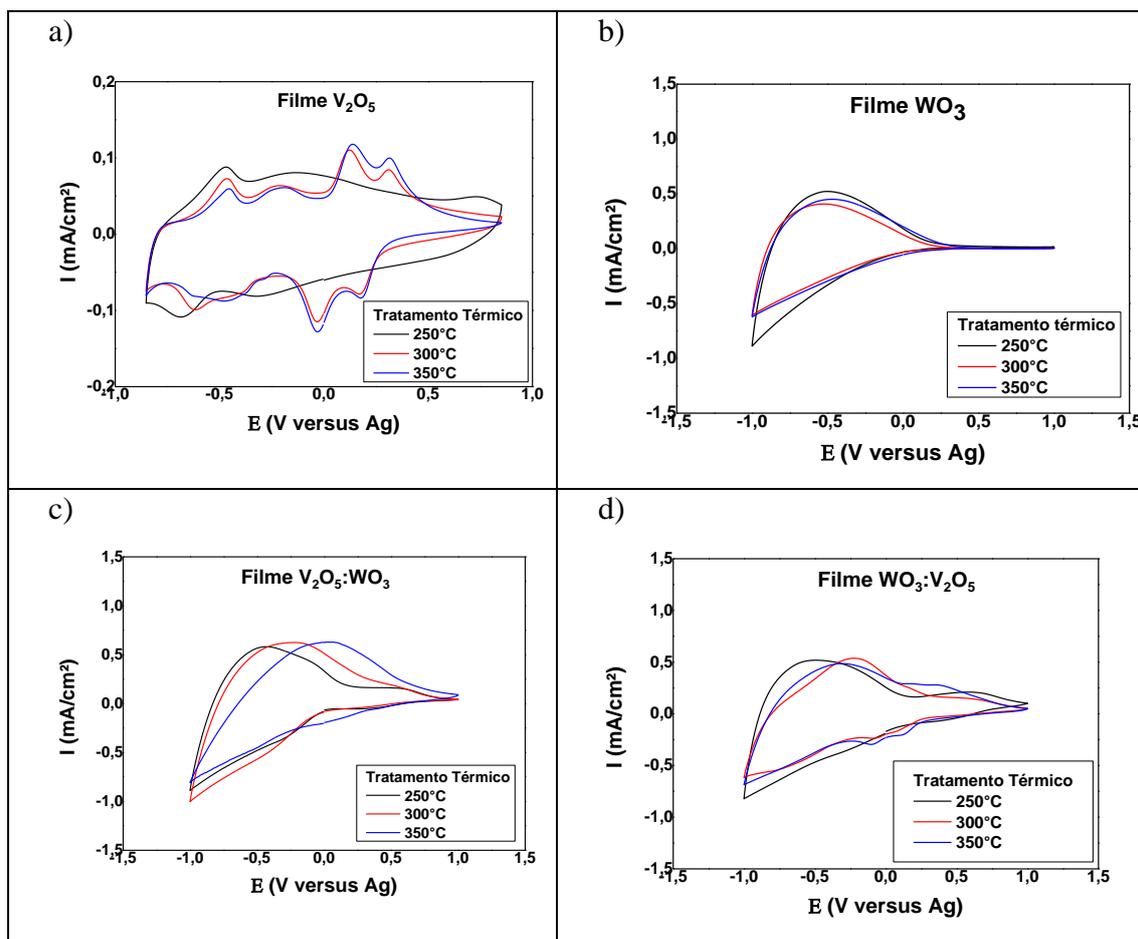


Figura 12. Voltametria cíclica de filmes finos de V_2O_5 , b) Filme de WO_3 , c) Filme de $V_2O_5:WO_3$, d) Filme de $WO_3:V_2O_5$, para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C

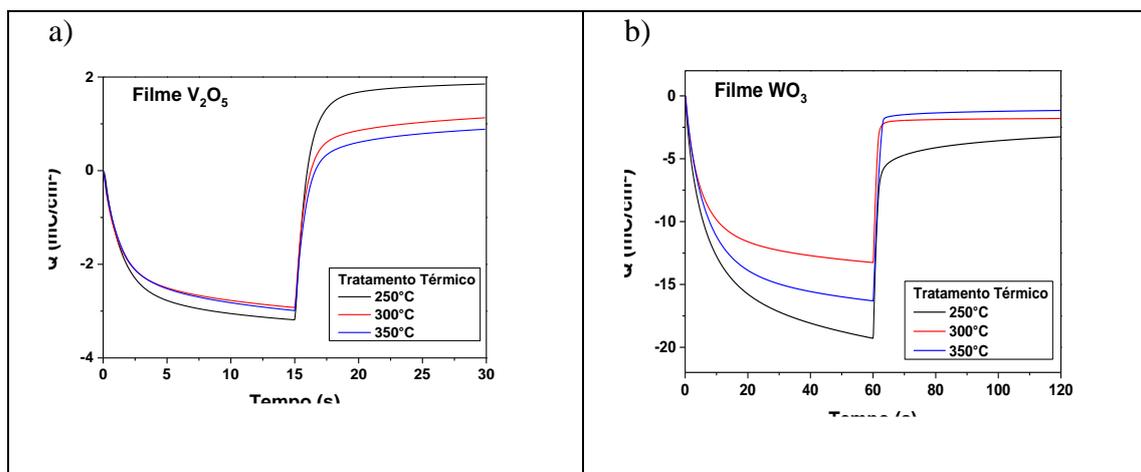
Observa-se que na figura 12a para filmes de V_2O_5 existe uma certa similaridade para filmes tratados termicamente a 300 e 350 °C, onde em ambos os casos se observa 4 picos catódicos (inserção de íons lítio) e 04 picos anódicos (extração de íons lítio), para uma temperatura de 250 °C observa-se um comportamento totalmente diferentes, sem picos catódicos nem anódicos. Em todos os casos baixos valores de densidades de corrente foram observados.

Para filme de WO_3 (Figura 12 b), a diferentes temperaturas observa-se um mesmo perfil para as 3 temperaturas, sendo que para a temperatura de 250 °C maiores valores de densidades de corrente catódica/ anódica.

Analisando o filme de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$ (figura 12 c), para diferentes temperaturas podemos dizer que usando o filme de V_2O_5 como primeira camada e WO_3 como segunda camada, o perfil do filme $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$ apresenta um perfil mais próximo do WO_3 do que o do V_2O_5 , também observa-se que a medida que aumenta a temperatura o pico desloca-se para potenciais mais anódicos. Analisando o filme de $\text{WO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$ (figura 12 d), sendo WO_3 como primeira camada e V_2O_5 como segunda camada, constata-se que neste caso que para uma temperatura de 250 °C o perfil do filme é bem parecido ao WO_3 , mas para as temperaturas de 300 e 350 °C observa-se pico catódicos e picos anódicos, isto devido a contribuição do filme de V_2O_5 .

6.6 Cronocoulometria

Foram realizadas medidas de cronocoulometria para o potencial catódico de -1.0 V e potencial anódico de +1.0 V a diferentes tempos de polarização catódica/anódica, tempos de 15, 30 e 60s, respectivamente. Os filmes estudados foram para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C. Os filmes caracterizados foram os seguintes: a) Filme de V_2O_5 , b) Filme de WO_3 , c) Filme de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$, d) Filme de $\text{WO}_3:\text{V}_2\text{O}_5$.



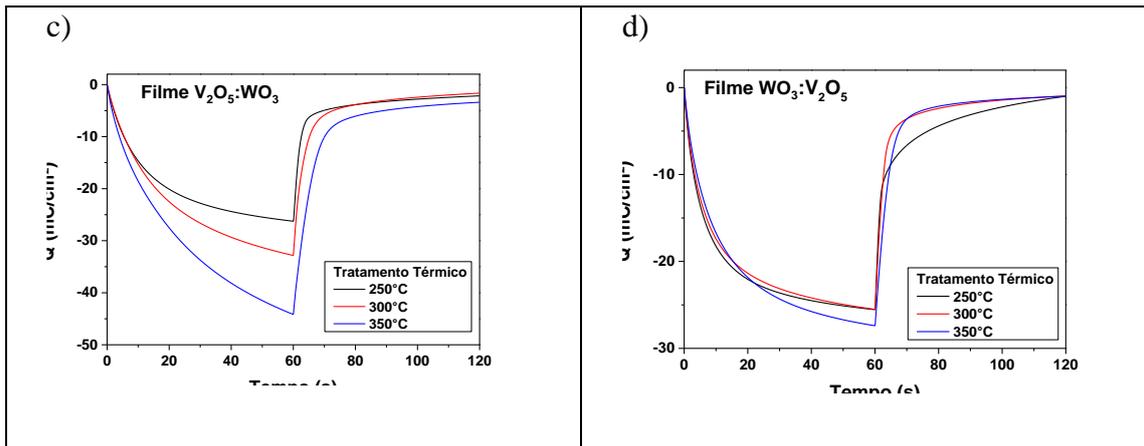


Figura 13. Densidades de carga filmes finos de V₂O₅, b) Filme de WO₃, c) Filme de V₂O₅: WO₃, d) Filme de WO₃:V₂O₅, para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C.

Da Figura 13 a observa-se que a densidade de carga catódica/anódica para o filme de V₂O₅ foi de 3,2 mC.cm⁻² para uma temperatura de 250 °C, 2,9 mC.cm⁻² para 250 °C e 3 mC.cm⁻² para 350 °C. Em todos os casos nota-se que o filme V₂O₅ é reversível, ou seja, todo intercalado é tudo desintercalado. Para o caso do filme de WO₃ as densidades de carga diminuem a medida que aumenta a temperatura, certamente isto está relacionado a estrutura do filme, para nosso caso filme de WO₃ a 250 °C são amorfos.

Para o caso do filme V₂O₅:WO₃, observa-se um comportamento diferente, com o aumento da temperatura há um incremento nas densidades de carga catódica/anódica, sendo valor máximo de 45 mC cm⁻² para o filme com tratamento térmico a 350 °C. Para o caso do filme WO₃:V₂O₅ (Figura 13 b), observasse um comportamento diferente nas curvas ao do V₂O₅:WO₃, sendo as densidades de carga catódica/anódica menores.

Na tabela 2 podemos apreciar os valores de densidade de corrente catódica e anódica para diferentes tempos de tratamento térmico dos diferentes filmes estudados:

Tabela 2. Valores de densidade de corrente catódica/anódica para os tempos de 15, 30 e 60 s, respectivamente

Filme	Temp 250 °C		Temp 300 °C		Temp 350 °C	
Carga	Q _c	Q _a	Q _c	Q _a	Q _c	Q _a
V ₂ O ₅	-3.19	3.19	-2.98	2.98	-2.98	2.98
WO ₃	-19.3	16.04	-13.2	11.35	-16.2	15.08
V ₂ O ₅ :WO ₃	-26.2	23.97	-32.7	31.06	-44.3	40.96
WO ₃ :V ₂ O ₅	-25.5	24.53	-25.5	24.59	-27.4	26.43

6.7 Cronoamperometria

Foram realizadas medidas de cronoamperometria para o potencial catódico de -1.0 V e potencial anódico de +1.0 V a diferentes tempos de polarização catódica/anódica, tempo de 15, 30 e 60s, respectivamente. Os filmes estudados foram para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C. Os filmes caracterizados foram os seguintes: a) Filme de V₂O₅, b) Filme de WO₃, c) Filme de V₂O₅: WO₃, d) Filme de WO₃:V₂O₅.

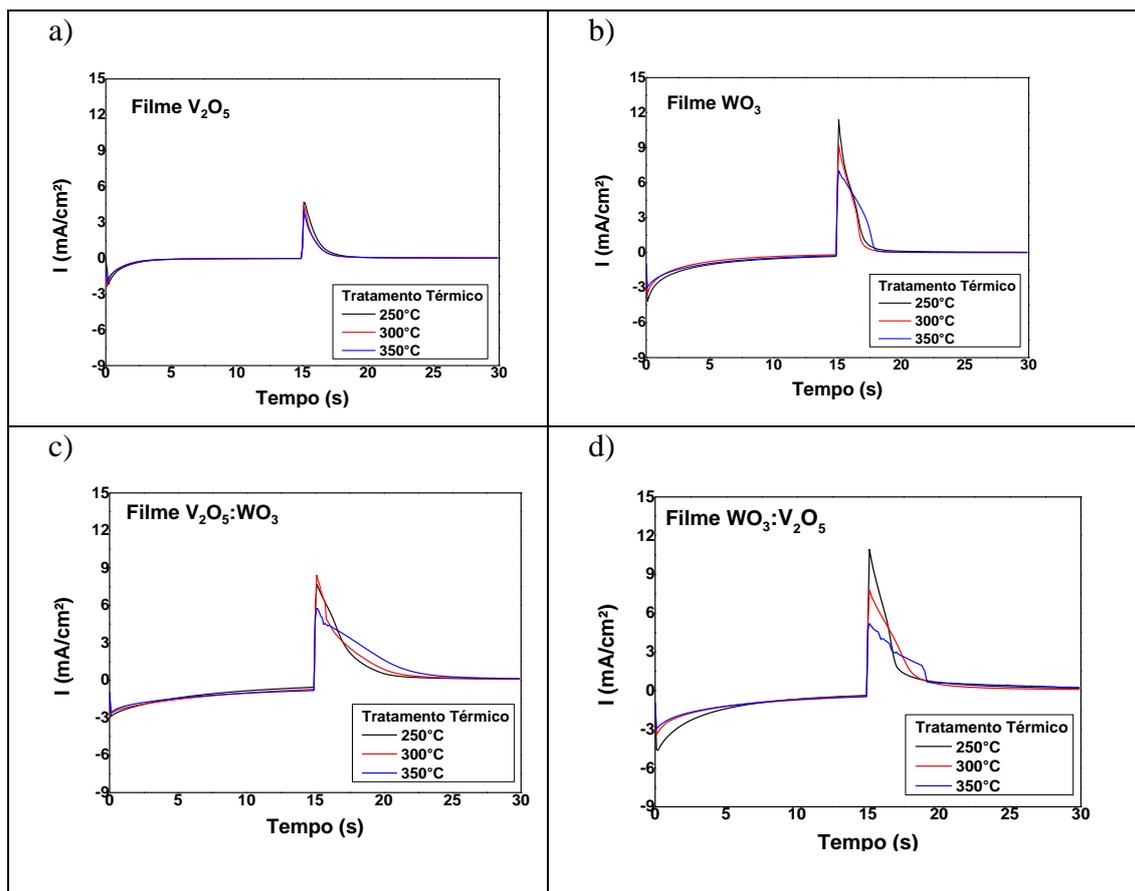


Figura 14. Medidas de cronoamperometria a) Filme de V_2O_5 , b) Filme de WO_3 , c) Filme de $V_2O_5:WO_3$, d) Filme de $WO_3:V_2O_5$, para as temperaturas de 250, 300 e 350 °C.

Em a figura 14 são apresentadas os gráficos de cronoamperometrias para os filmes de V_2O_5 , WO_3 , $V_2O_5:WO_3$ e $WO_3:V_2O_5$ os para as diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Para todos os casos existe uma cinética de descoloração mais rápida em relação a cinética de coloração (intercalação), que pode ser observado na figura 14.

Com os dados coletados, decidiu-se que as melhores características dos filmes ocorrem quando V_2O_5 tem tratamento térmico de 350 °C e WO_3 tem tratamento térmico de 250 °C. Acreditamos também que os melhores resultados aparecerão para uma camada fina de V_2O_5 e uma camada mais espessa de WO_3 .

7 EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO

Pra entender os efeitos da concentração molar do oxido de vanádio nas características do filme composto $V_2O_5:WO_3$, se decidiu variar a concentração molar deste filme, para estudar tanto as propriedades eletroquímicas quanto os aspectos morfológicos e ópticos deles.

Se preparam os as soluções de V_2O_5 com concentração molar de 0.20M, 0.25M e 0.30M a qual foi a primeira camada do filme fino $V_2O_5:WO_3$, e a solução de WO_3 a qual é a segunda camada do filme fino composto mencionado.

Para isso, foram realizadas as seguintes técnicas e tratamento de dados:

7.5 Voltametria cíclica

Conforme explicado acima, as medidas de voltametria cíclica têm a função de estudar a análise de reações eletroquímicas a partir de uma análise mais qualitativa. Neste trabalho são apresentados 3 grupos de filmes estudados.

Grupo 1: V_2O_5 (0,20M, 0,25M e 0,30M).

Grupo 2: $V_2O_5:WO_3$, para diferentes concentrações de V_2O_5 (0,20M, 0,25M e 0,30M).

Grupo 3: WO_3 .

Foram feitas medidas de voltametria cíclica para o potencial catódico de -1,0 V e potencial anódico de +1,0 V em diferentes velocidades de varredura: 10, 20, 30, 40 e 50 $mV.cm^{-1}$.

A análise, ou seja, os voltamogramas feitos a partir desses filmes podem ser encontrados nas figuras 15, 16 e 17. Na figura 15 podemos ver voltamogramas de V_2O_5 0,20 M. Na figura 15 observa-se como a presença de WO_3 modifica um pouco a curva que foi observada apenas de V_2O_5 , principalmente ao se aproximar dos potenciais de 1,0V (redução do filme). Se consegue ver que a área do filme com a camada de WO_3 é maior que os filmes de V_2O_5 .

Uma certa semelhança pode ser observada nos gráficos seguintes, o que levaria a pensar em uma maior influência do V_2O_5 sobre a camada do WO_3 . Para

todos os casos, claramente pode ser observados dois picos catódicos (inserção de íons de lítio), e dois picos anódicos (extração de íons de lítio), além disso, observa-se que as densidades de corrente nos gráficos apresentados são baixas.

O perfil dos filmes $V_2O_5:WO_3$ não é o mesmo dos estudos iniciais, pode-se pensar que a maior contribuição vem do lado V_2O_5 e não tanto do WO_3 . Isto, pode ser devido a uma diferença na concentração molar com a qual trabalhamos o WO_3 anteriormente, resultando em uma camada mais fina deste último filme e mais espessa de V_2O_5 .

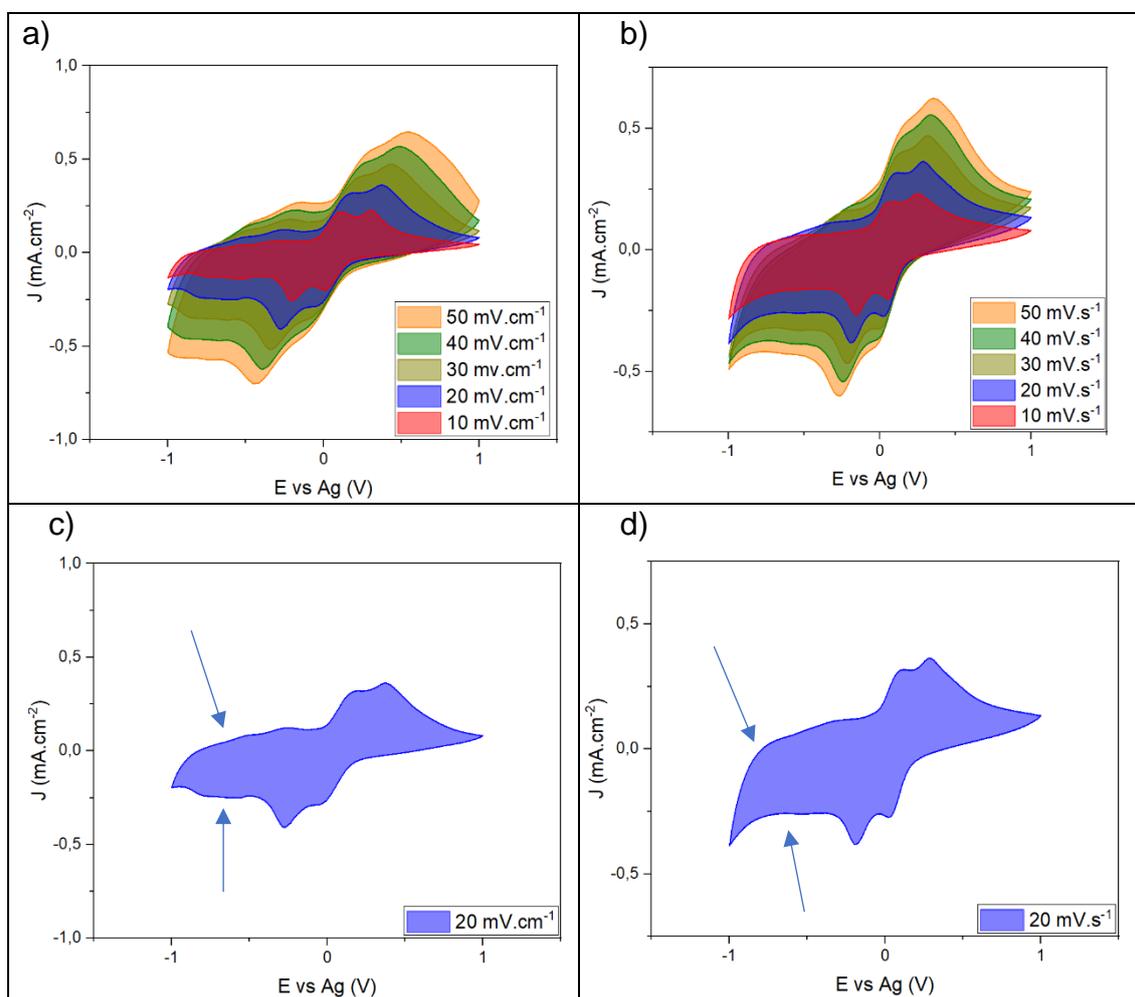


Figura 15. Medidas de Voltametrias: a) Filme de V_2O_5 0.20M a diferentes velocidades de varredura, b) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.20M a diferentes velocidades de varredura, c) Filme de V_2O_5 0.20M a 20mV.cm⁻¹, d) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.20M a 20mV.s⁻¹.

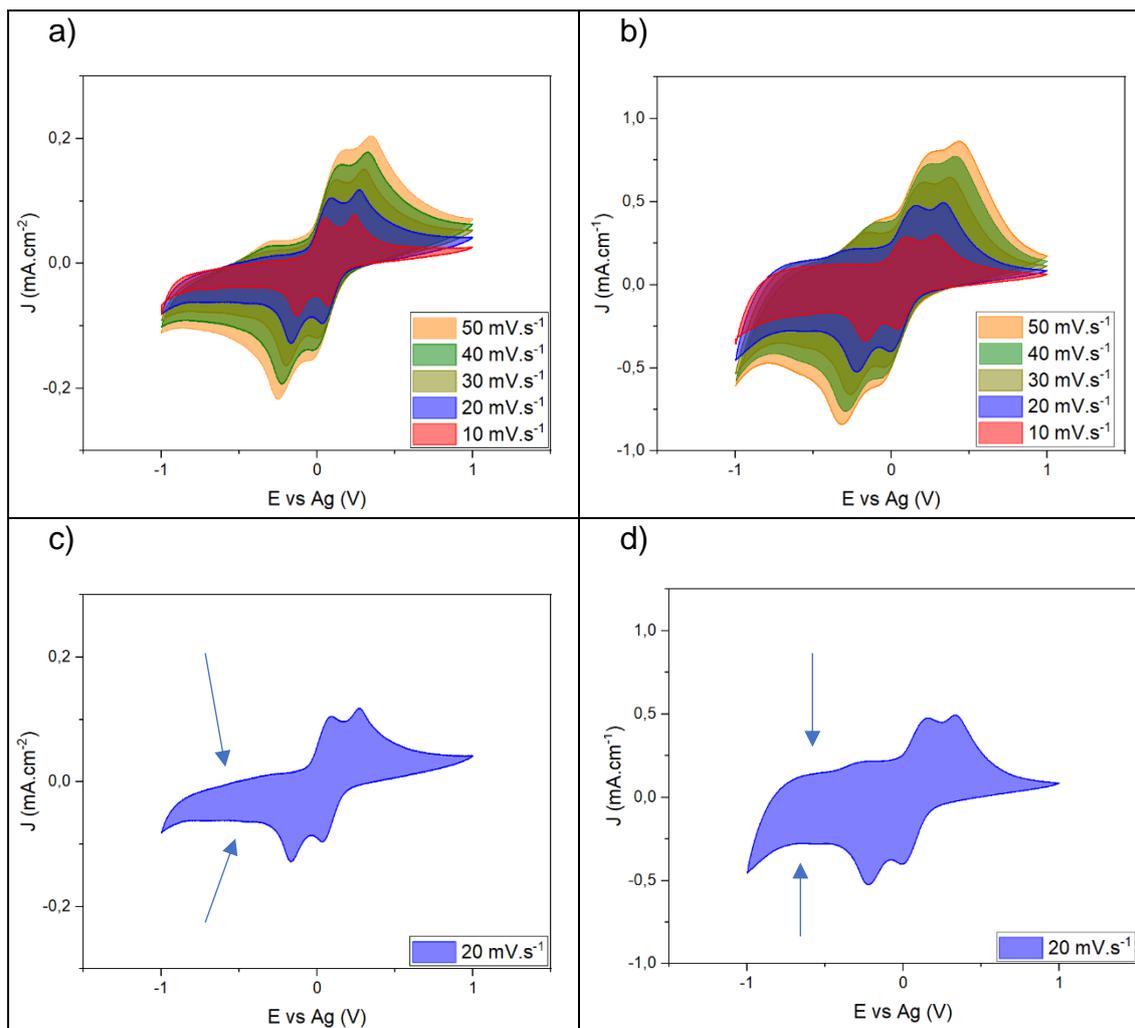
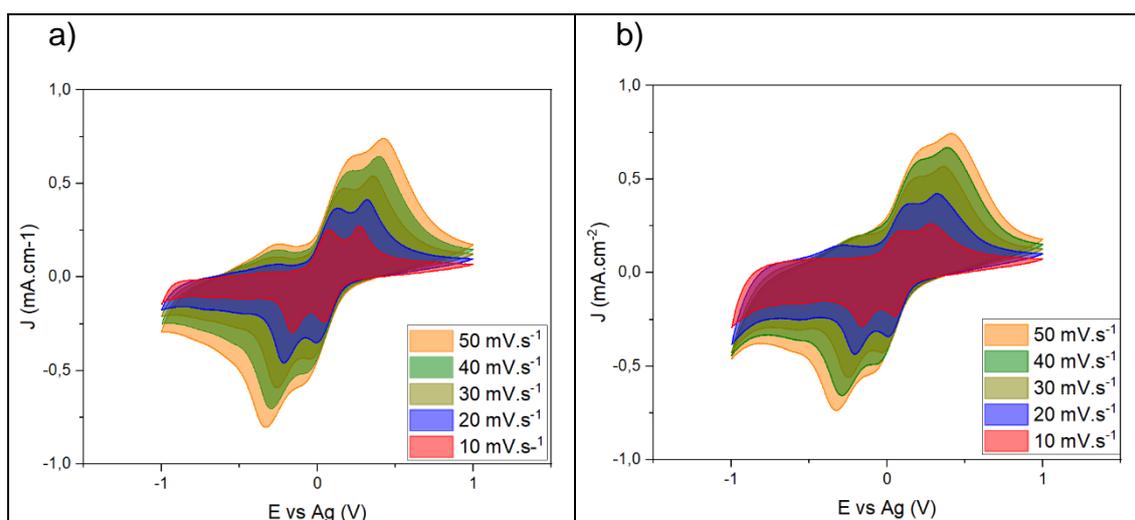


Figura 16. Medidas de Voltmetrias: a) Filme de V₂O₅ 0.25M a diferentes velocidades de varredura, b) Filme de V₂O₅:WO₃ 0.25M a diferentes velocidades de varredura, c) Filme de V₂O₅ 0.25M a 20mV·cm⁻¹, d) Filme de V₂O₅:WO₃ 0.25M a 20mV·cm⁻¹.



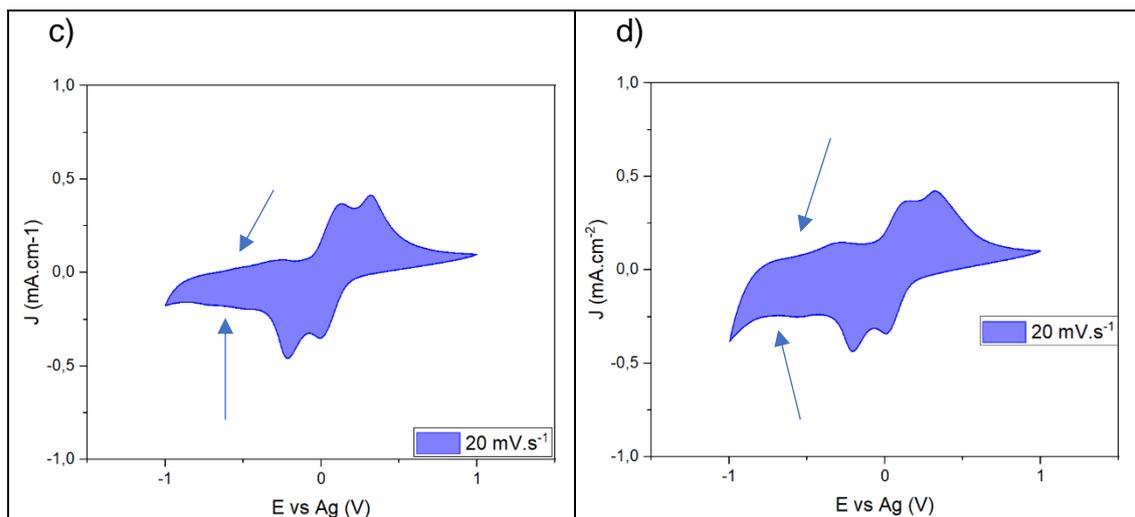


Figura 17. Medidas de Voltametrias: a) Filme de V_2O_5 0.30M a diferentes velocidades de varredura, b) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.30M a diferentes velocidades de varredura, c) Filme de V_2O_5 0.30M a $20\text{mV}\cdot\text{cm}^{-1}$, d) Filme de $V_2O_5:WO_3$ 0.30M a $20\text{mV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

7.6 Estudo do comportamento difusional

Foi realizado um estudo do comportamento da difusão dos filmes de $V_2O_5:WO_3$ (V_2O_5 de molaridade de 0,20M, 0,25M e 0,30M), utilizando medidas de voltametria cíclica de diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 40 e 50 mV/s).

Com os resultados obtidos, pode-se observar em os incisos a) e b) das figuras 15, 16 e 17 que em todos os filmes $V_2O_5:WO_3$, à medida que a velocidade da varredura aumenta, a área dos voltamogramas também aumenta. Nota-se também que o aumento da velocidade da varredura gera um deslocamento da corrente catódica para valores mais negativos, e da corrente anódica para valores mais positivos. Os picos catódicos movem-se para potenciais mais negativos à medida que as velocidades da varredura aumentam, e os picos anódicos seguem o comportamento oposto.

Para entender melhor o comportamento da inserção/extração de íons de lítio na matriz do filme, é feito um estudo da densidade de corrente no segundo pico catódico, da esquerda para a direita, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura cíclica. A partir desses valores, são feitas três tabelas e três gráficos, que podem ser vistos a seguir.

Na tabela 3, 4 e 5 se observa como aumenta a densidade de corrente à medida que a velocidade de varredura aumenta. As figuras 18, 19 e 20 mostram

gráficos de densidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os filmes de $V_2O_5:WO_3$, com diferentes concentrações molares do V_2O_5 :

Tabela 3. Intensidade do segundo pico anódico em função das diferentes velocidades de varredura cíclica do filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,20 M.

Velocidade de varredura ($mV.s^{-1}$) ^{1/2}	I ($mA.cm^{-2}$)
3,16	0.235
4,47	0.365
5,47	0.472
6,32	0.557
7,07	0.625

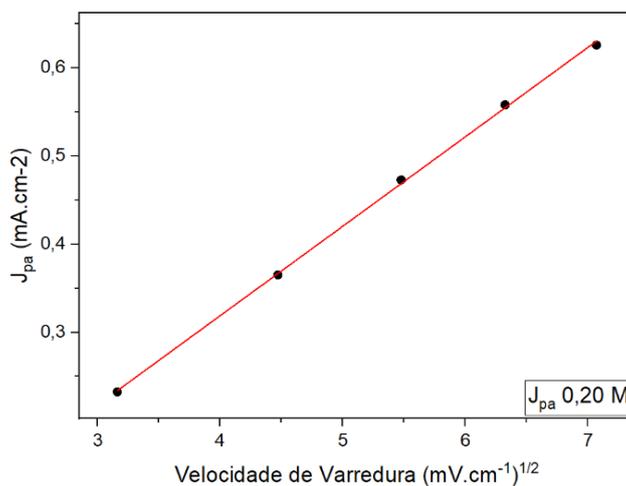


Figura 18. Picos de correntes anódicas em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($(mV.s^{-1})^{1/2}$) para o filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,20 M.

Tabela 4. Intensidade do segundo pico anódico em função das diferentes velocidades de varredura cíclica do filme de $V_2O_5:WO_3$, com molaridade do V_2O_5 de 0,25 M.

Velocidade de varredura ($mV.s^{-1}$) ^{1/2}	I ($mA.cm^{-2}$)
3,16	0,298
4,47	0,495
5,47	0,649
6,32	0,775
7,07	0,865

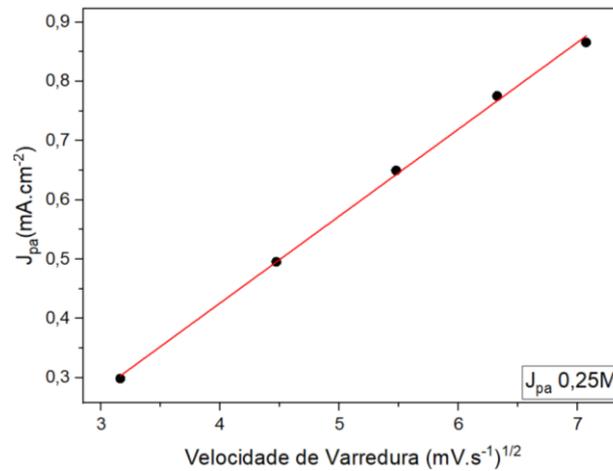


Figura 19. Picos de correntes anódicos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ((mV.s⁻¹)^{1/2}) para o filme de V₂O₅:WO₃, com molaridade do V₂O₅ de 0,25 M.

Tabela 5. Densidade de corrente do segundo pico anódico em função das diferentes velocidades de varredura cíclica do filme de V₂O₅:WO₃, com molaridade do V₂O₅ de 0,30 M.

Velocidade de varredura (mV.s ⁻¹) ^{1/2}	I (mA.cm ⁻²)
3,16	0,263
4,47	0,424
5,47	0,567
6,32	0,668
7,07	0,745

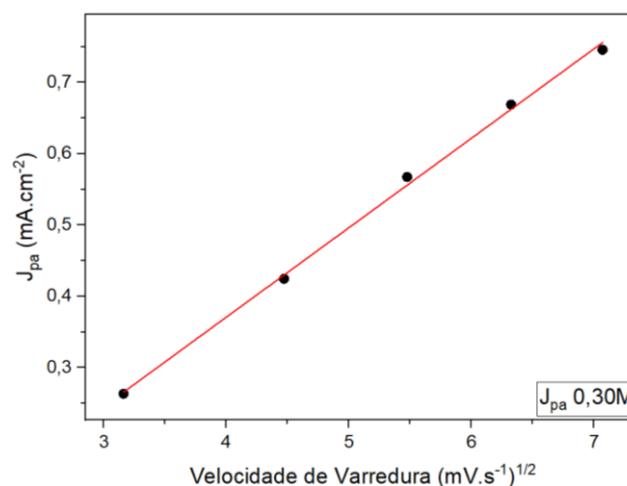


Figura 20. Picos de correntes anódicos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ((mV.s⁻¹)^{1/2}) para o filme de V₂O₅:WO₃, com molaridade do V₂O₅ de 0,25 M.

Pode-se observar que o comportamento da densidade de corrente nos picos se apresenta de forma linear, concluindo que o processo de transporte de massa ocorre de forma difusional (AZEVEDO et al., 2017).

7.7 Cronocoulometria

Conforme discutido acima, a cronocoulometria estuda a variação da carga em função do tempo por meio da integração do gráfico da corrente em função do tempo (CHOLANT et al., 2017). Está diretamente relacionado com a área de dois voltamogramas, mas ao contrário deste último, a cronocoulometria realiza uma quantificação do processo eletroquímico que ocorre no filme, utilizando as relações entre a carga que é inserida e extraída quando o filme é colorido e descolorido.

Geralmente, esta técnica é realizada em conjunto com a cronoamperometria e, para o nosso caso particular, é realizada para tempos de 15, 30 e 60 segundos (polarização e despolarização cada) e para um potencial catódico de -1,0 V e potencial anódico de 1,0 V. Abaixo, nas figuras 22, 23 e 24 podem ver os gráficos feitos com esses parâmetros.

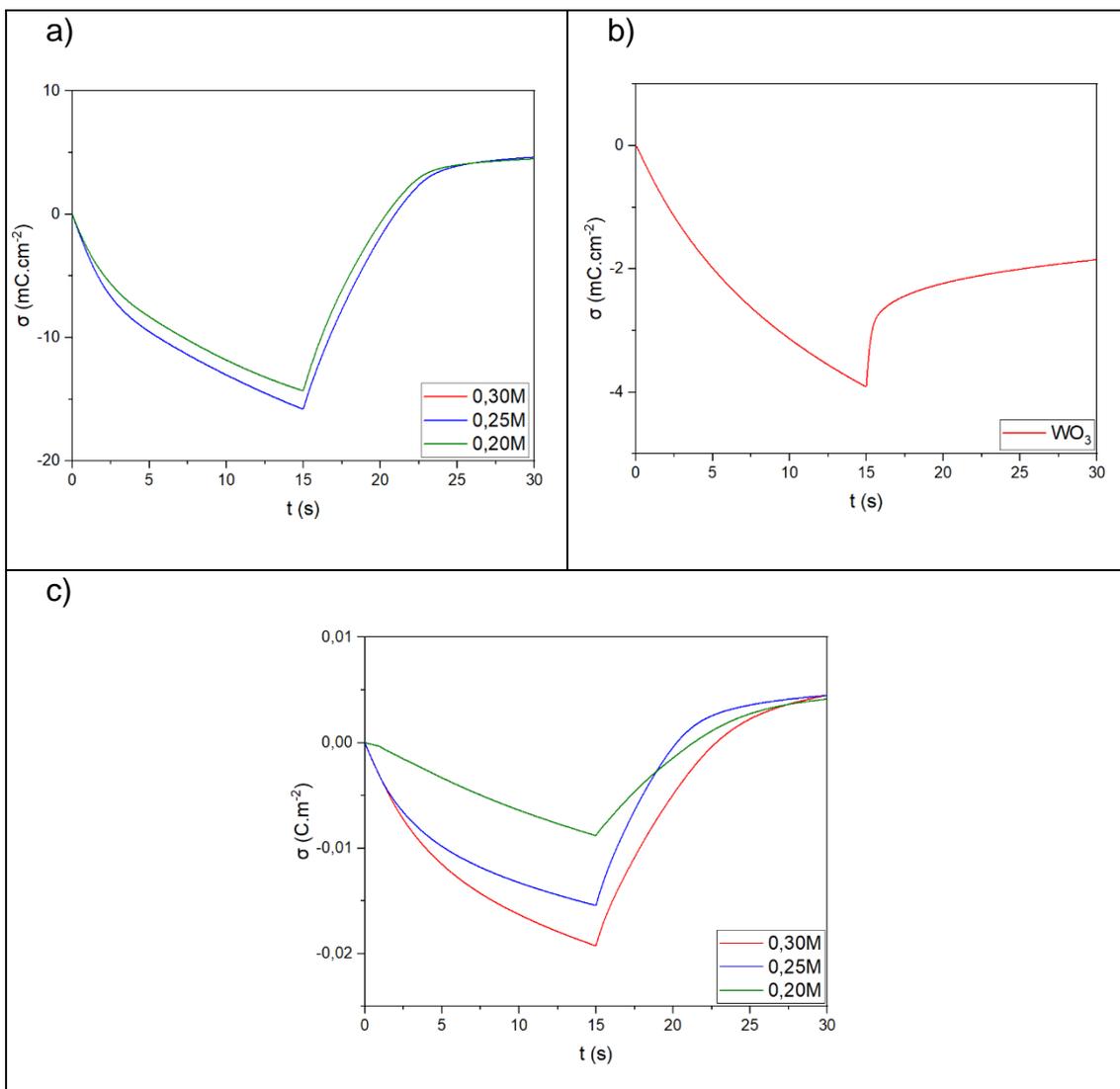


Figura 21. Medidas de cronocoulometrias, 15 s: a) Filmes de V_2O_5 a diferentes concentrações molares, b) Filme de WO_3 0.30M, c) Filme de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$ a diferentes concentrações molares

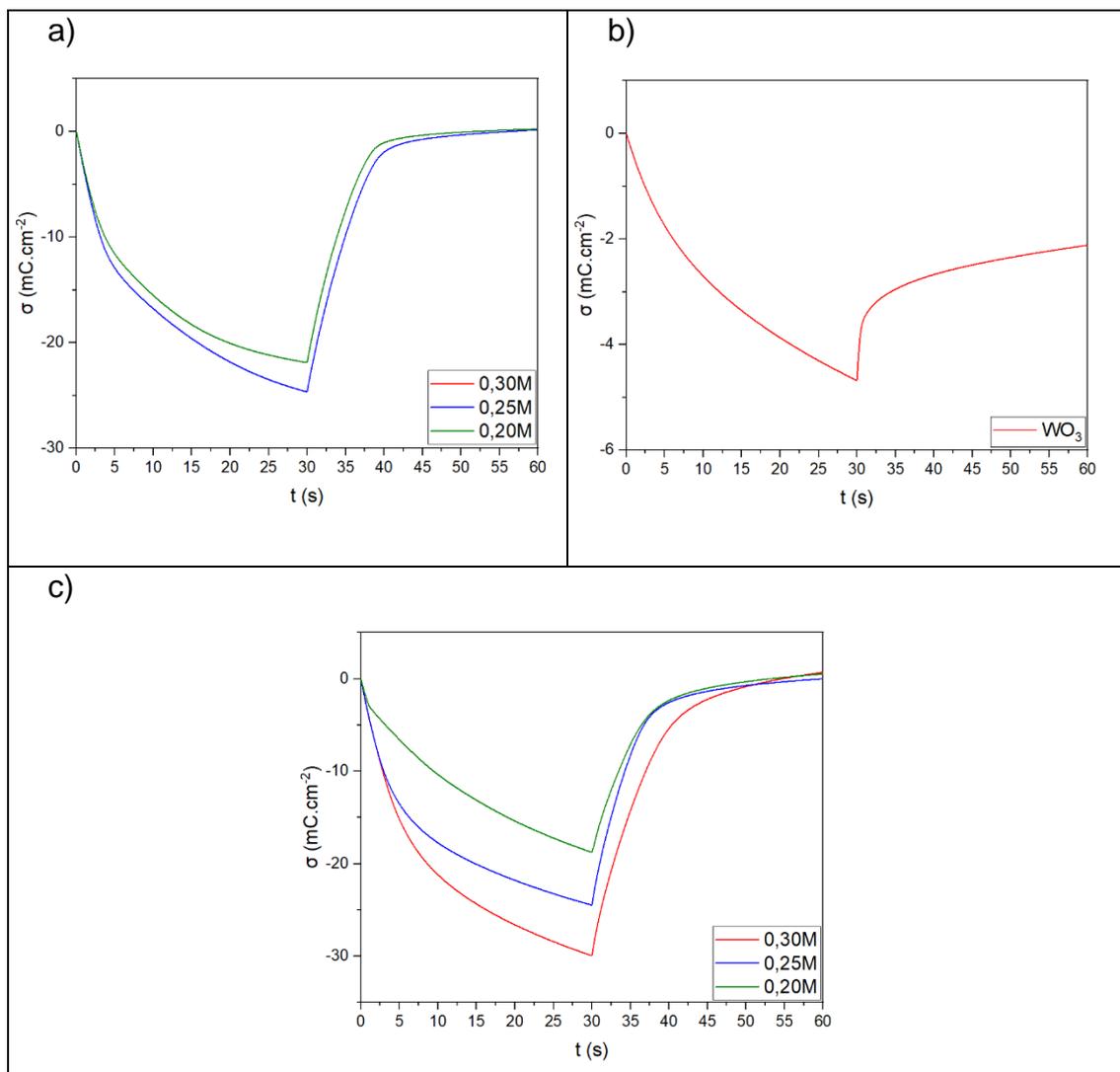


Figura 22. Medidas de cronocoulometrias, 30 s: a) Filmes de V_2O_5 a diferentes concentrações molares, b) Filme de WO_3 0.30M, c) Filme de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$ a diferentes concentrações molares

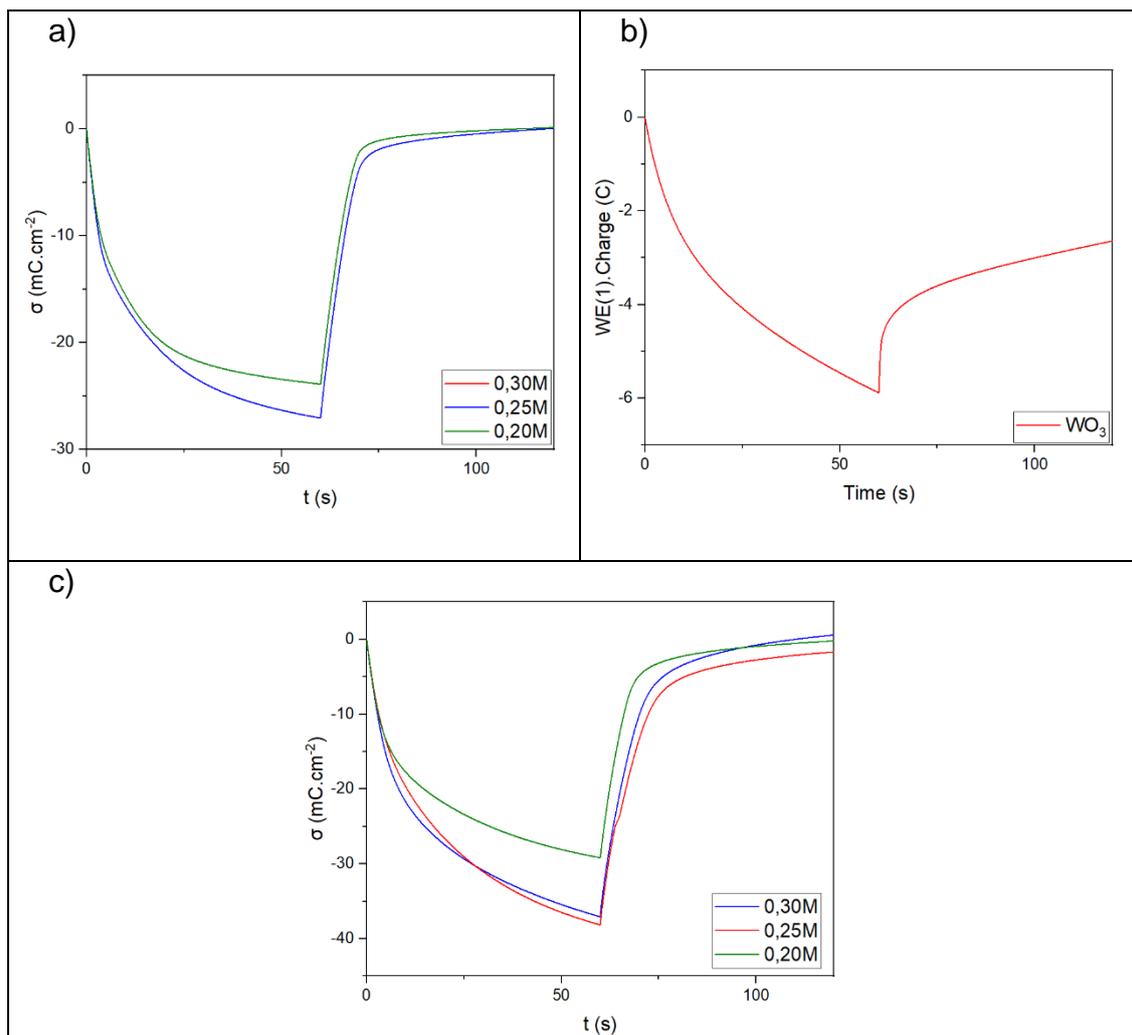


Figura 23. Medidas de cronocoulometrias, 60 s: a) Filmes de V₂O₅ a diferentes concentrações molares, b) Filme de WO₃ 0.30M, c) Filme de V₂O₅:WO₃ a diferentes concentrações molares.

Observando os gráficos podemos intuir que para os filmes V₂O₅:WO₃, o processo cinético é mais rápido na descoloração do que na coloração, indicando assim que é mais fácil extrair íons de lítio do filme do que inseri-los em sua matriz. Por exemplo, para o filme de V₂O₅:WO₃ (0,25 M) em 60 s podemos inserir cerca de 38,2 mC, enquanto para extrair 31,3 mC precisamos apenas de 16 s, ou seja, nos primeiros 16 s é possível extrair 81,9% da carga que entrou na matriz do filme (deve-se esclarecer que então o processo de extração fica um pouco mais lento). O mesmo ocorre para as demais concentrações dos filmes V₂O₅:WO₃.

Podemo

Para uma melhor comparação, veremos como se comporta a carga inserida e extraída na seguinte tabela 6:

Tabela 6. Valores de densidade de corrente catódica/anódica para os tempos de 15, 30 e 60 s, respectivamente.

Filmes	Tempo 15s		Tempo 30s		Tempo 60s	
Carga ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	σ_c	σ_a	σ_c	σ_a	σ_c	σ_a
V2O5 0,20 M	-15,0	10,5	-21,9	21,7	-23,9	23,8
V2O5 0,25 M	-15,8	11,2	-24,6	24,4	-27,1	27,1
V2O5 0,30 M	-15,0	10,4	-24,6	24,4	-26,8	26,8
V2O5: WO3 0,20 M	-8,8	4,7	-18,7	18,2	-28,9	28,7
V2O5: WO3 0,25 M	-15,4	11,0	-24,5	24,5	-38,2	36,5
V2O5: WO3 0,30 M	-19,2	14,4	-29,9	29,2	-37,1	36,5
WO3	-3,9	2,1	-4,7	2,6	-5,9	3,3

Também podemos notar que o WO_3 não é muito eficiente, já que se pode ver que a carga que entra no filme não é igual à que o deixa. A Tabela 6 mostra os valores da carga catódica e anódica para este filme, em nenhum dos casos este é reversível

Usando os dados da tabela, é feito um gráfico de barras, mostrado na figura 24, que mostra graficamente a quantidade de carga inserida e extraída em tempos de 60 s para todos os filmes:

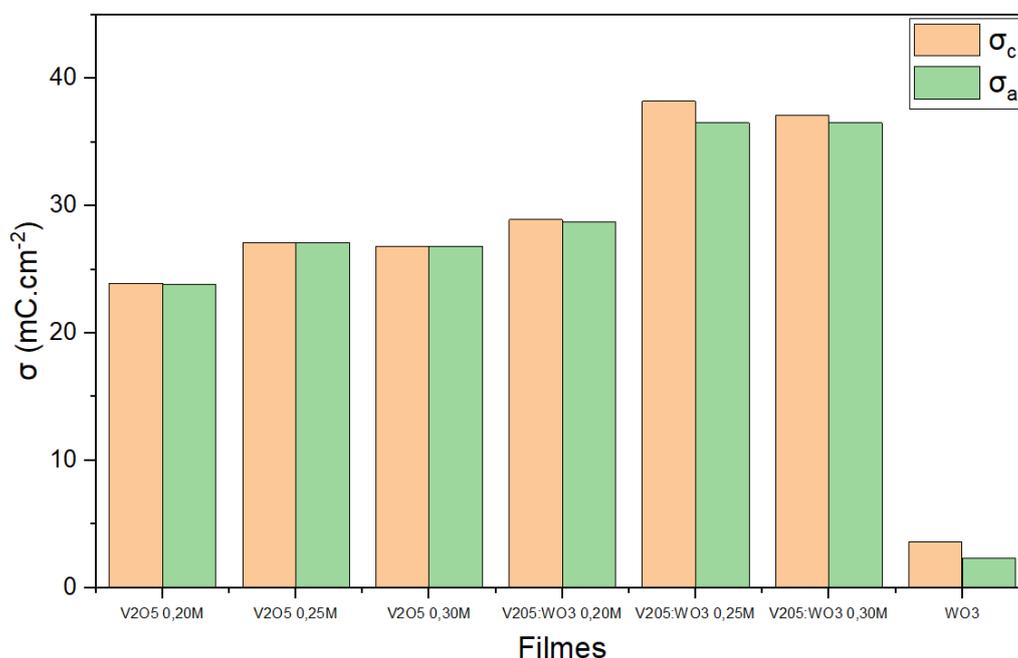


Figura 24. Medidas de densidade de carga para o tempo de 60 s dos diferentes filmes.

Na figura 24 observa-se claramente que a camada de WO_3 contribuiu para a quantidade de carga que o filme de V_2O_5 sozinho pode inserir. Contrário ao que se possa intuir previamente, o filme no qual se conseguiu inserir mais carga foi $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$, com molaridade do óxido de Vanádio de 0,25M, e não o de 0,30M. Com esses dados, procedemos ao cálculo de uma medida da reversibilidade dos filmes para os diferentes tempos, usando a equação 1 (EREN et al., 2017):

$$\text{Reversibilidade (\%)} = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_c} \right) \times 100 \quad (8)$$

Os dados da reversibilidade em função do tempo de carga e descarga do filme são apresentados nas tabelas 7, 8 e 9:

Tabela 7. Reversibilidade dos filmes em 15 segundos nos processos de inserção e extração de carga.

Filme	Tempo 15s		Reversibilidade (%)
Carga (mC.cm^{-2})	σ_c	σ_a	
V2O5 0,20 M	-15,0	10,5	70
V2O5 0,25 M	-15,8	11,2	71
V2O5 0,30 M	-15,0	10,4	69
V2O5:WO3 0,20 M	-8,8	4,7	53
V2O5:WO3 0,25 M	-15,4	11,0	71
V2O5:WO3 0,30 M	-19,2	14,4	75
WO3	-3,9	2,1	54

Tabela 8. Reversibilidade dos filmes em 15 segundos nos processos de inserção e extração de carga.

Filme	Tempo 30s		Reversibilidade (%)
Carga (mC.cm^{-2})	σ_c	σ_a	
V2O5 0,20 M	-21,9	21,7	99
V2O5 0,25 M	-24,6	24,4	99
V2O5 0,30 M	-24,6	24,4	99
V2O5:WO3 0,20 M	-18,7	18,2	97
V2O5:WO3 0,25 M	-24,5	24,5	100
V2O5:WO3 0,30 M	-29,9	29,2	98
WO3	-4,7	2,6	55

Tabela 9. Reversibilidade dos filmes em 15 segundos nos processos de inserção e extração de carga.

Filme	Tempo 60s		Reversibilidade (%)
Carga (mC.cm^{-2})	σ_c	σ_a	
V2O5 0,20 M	-23,9	23,8	99
V2O5 0,25 M	-27,1	27,1	100
V2O5 0,30 M	-26,8	26,8	100
V2O5:WO3 0,20 M	-28,9	28,7	99

V2O5:WO3 0,25 M	-38,2	36,5	96
V2O5:WO3 0,30 M	-37,1	36,5	98
WO3	-5,9	3,3	56

Podemos observar que a reversibilidade de dois filmes aumenta com o tempo. De 15 segundos para 30 há uma grande mudança na reversibilidade dos filmes. Não há um grande aumento ao passar 60 segundos de inserção e extração de carga. Pode se observar que o filme WO₃ não se comporta tão bem como os filmes de V₂O₅, tanto que as quantidades de carga que se conseguiu inserir e extrair dele e bastante inferior à dos filmes de V₂O₅, resultando ademais numa reversibilidade bem baixa.

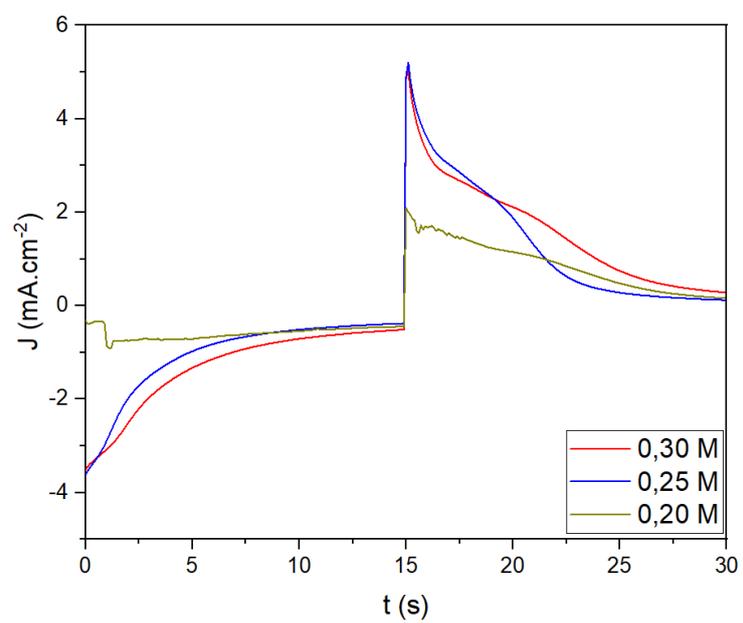
7.8 Cronoamperometria

Foram realizadas medidas de cronoamperometria para o potencial catódico de -1.0 V e potencial anódico de +1.0 V a diferentes tempos de polarização catódica/anódica, tempo de 15, 30 e 60s, respectivamente. Os filmes estudados foram para diferentes concentrações molares de V₂O₅ 0.20M, 0.25M e 0.30M.

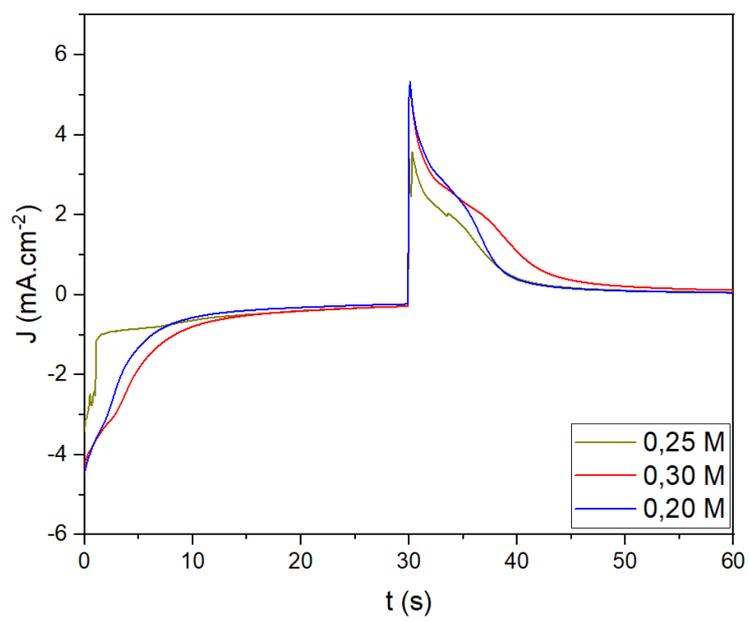
Para todos os casos existe uma cinética de descoloração mais rápida em relação a cinética de coloração (intercalação).

Na figura 25 se apresentam os gráficos de densidade de corrente em função do tempo para os filmes de V₂O₅:WO₃ para diferentes concentrações molares do WO₃:

a)



b)



c)

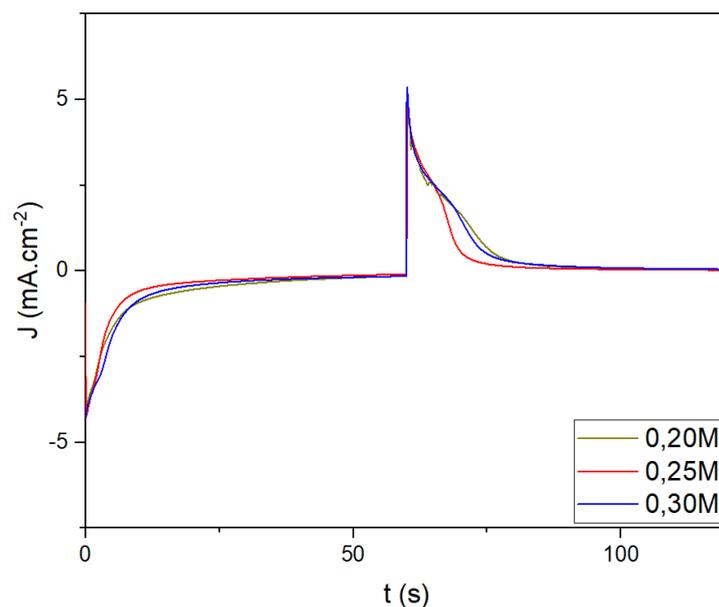


Figura 25. Gráficos de cronoamperometria para filmes $V_2O_5:WO_3$: a) 15s, b) 30s e c) 60s.

7.9 Transmittância UV-Vis

Medições de transmitância dos filmes de WO_3 , V_2O_5 (0,20M, 0,25M e 0,30M) e $V_2O_5:WO_3$ foram realizadas em diferentes concentrações molares de V_2O_5 (0,20M, 0,25M e 0,30M), para uma variação de comprimento de onda entre 200 e 900 nm, tanto para quando o filme estava polarizado (azul), como quando não estava (amarelo).

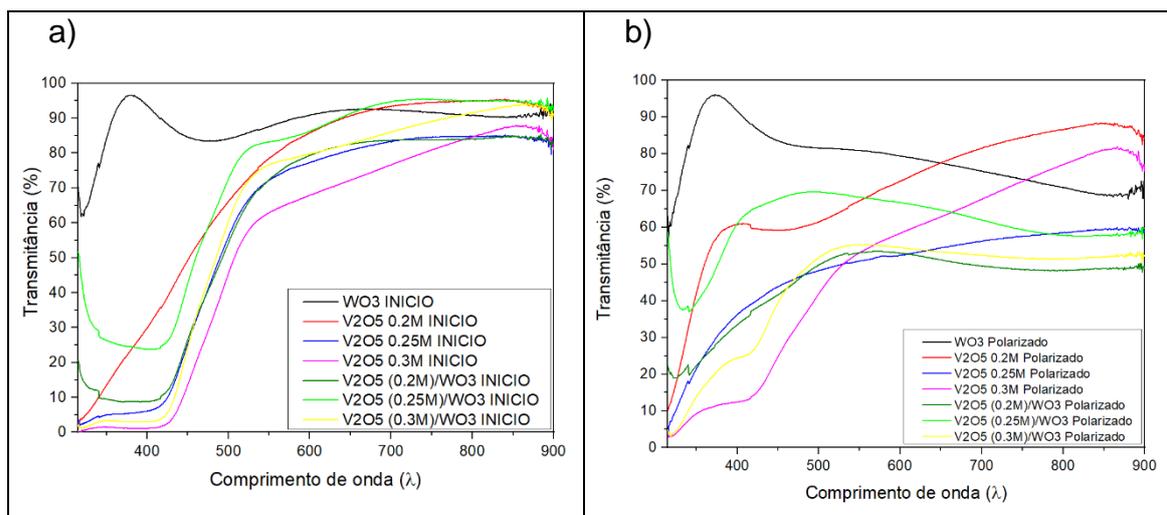


Figura 26. Gráficos de Transmitância em função do comprimento de onda de todos os filmes: a) descoloridos, b) coloridos.

Na figura 26 podemos observar a transmitância dos filmes estudados antes de serem polarizados, e logo de polarizados:

Nas seguintes figuras pode se observar os graficos de transmitancia em funcao do comprimento de onda para os filmes de V_2O_5 concentracao molar de 0.20M (figura 27), WO_3 (figura 28) e $V_2O_5:WO_3$ concentracao molar do vanadio 0.20M (figura 29):

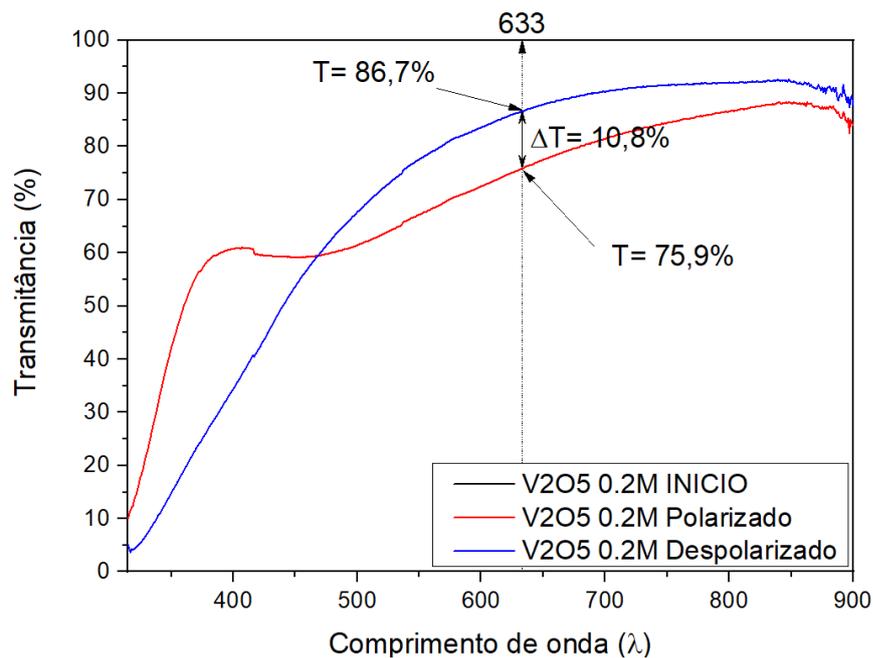


Figura 27. Gráficos de Transmitância em função do comprimento de onda de V_2O_5 0,20 M.

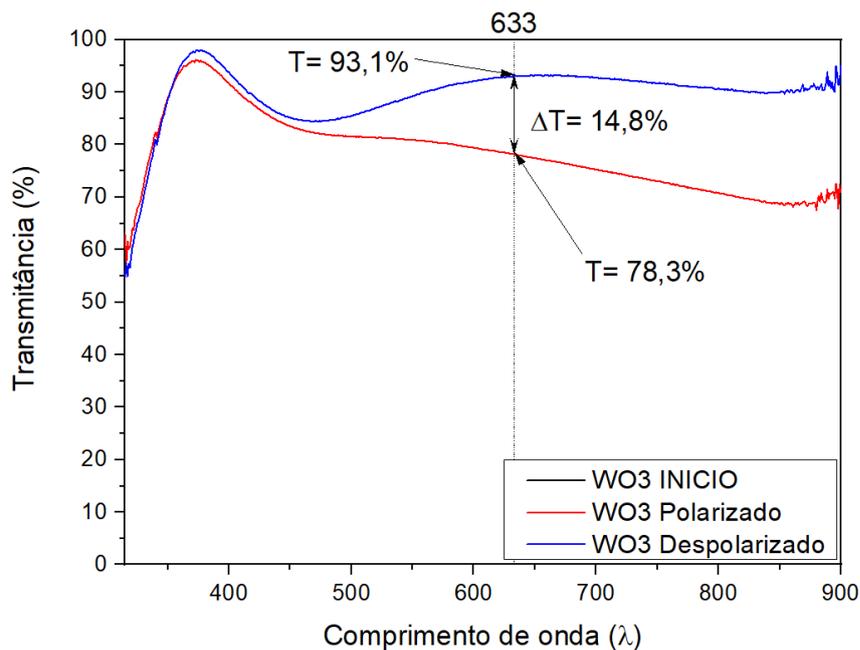


Figura 28. Gráficos de Transmissão em função do comprimento de onda de WO_3 .

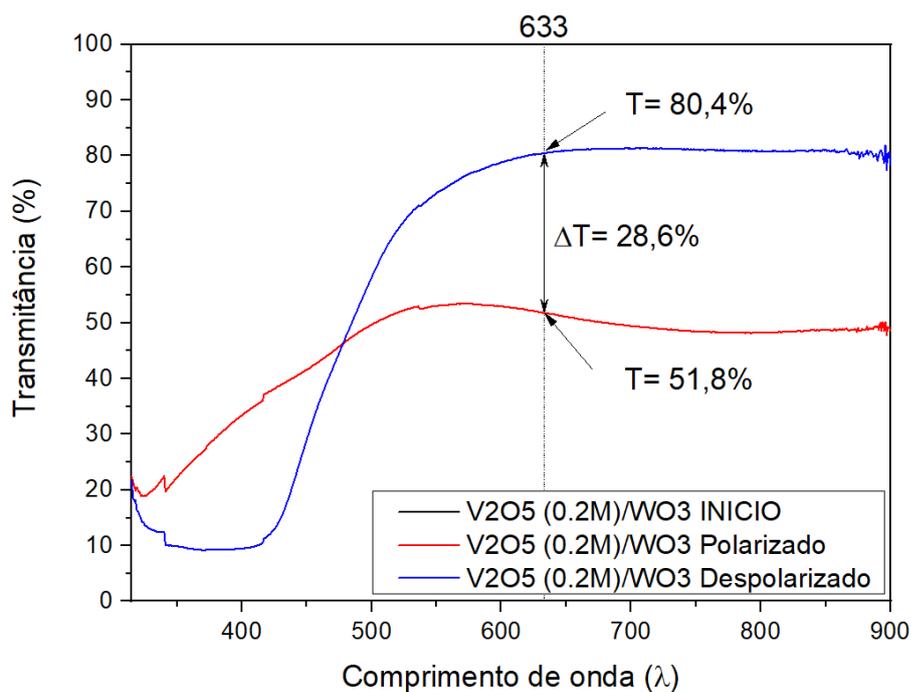


Figura 29. Gráficos de Transmissão em função do comprimento de onda de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$ 0,20M.

Ao analisar as curvas, pode-se observar que os filmes compostos por V_2O_5 e WO_3 apresentam uma redução nos níveis de transmissão quando são coloridos. Para o caso particular do filme $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$, com concentração molar de 0,20M de V_2O_5 , observar-se que na faixa de 633 nm passa de uma transmissão

de 80,4% a 51,8%, o que gera uma variação entre a quantidade de luz nesta faixa de 28,6% assim que passa de seu estado não polarizado (incolor) para seu estado polarizado (colorido).

A eficiência de coloração (η) é um parâmetro muito importante em filmes que possuem propriedades eletrocromicas, pois relaciona as transmitâncias de seus estados coloridos e descoloridos com a carga inserida por unidade de área, para colorir o filme (EREN et al., 2017). Para calculá-lo, é necessário o uso de duas equações:

$$\Delta OD = \log \frac{T(\text{descolorido})}{T(\text{colorido})} \quad (9)$$

$$\eta = \frac{\Delta OD}{\sigma} \quad (10)$$

A tabela 10 mostra a eficiência de coloração dos filmes $V_2O_5:WO_3$ para as diferentes concentrações molares de V_2O_5 .

Filme	Contraste óptico T (%)	σ (mC.cm ⁻²)	η (cm ² .mC ⁻¹)
$V_2O_5:WO_3$ 0,20 M	28,6	18,7	6,6
$V_2O_5:WO_3$ 0,25 M	22,3	24,5	3,3
$V_2O_5:WO_3$ 0,30 M	27	29,9	4,8
V_2O_5 0,20 M	10,8	23,9	2,4
V_2O_5 0,25 M	25,5	27,1	6,2
V_2O_5 0,30 M	9,3	26,8	2,2

Tabela 10. Comparação entre o contraste óptico, eficiência de coloração e densidade de carga entre os filmes de $V_2O_5:WO_3$ em relação aos filmes de V_2O_5

Na figura 30, mostrada abaixo, podemos notar a diferença de coloração dos filmes de $V_2O_5:WO_3$ quando não polarizados e polarizados.

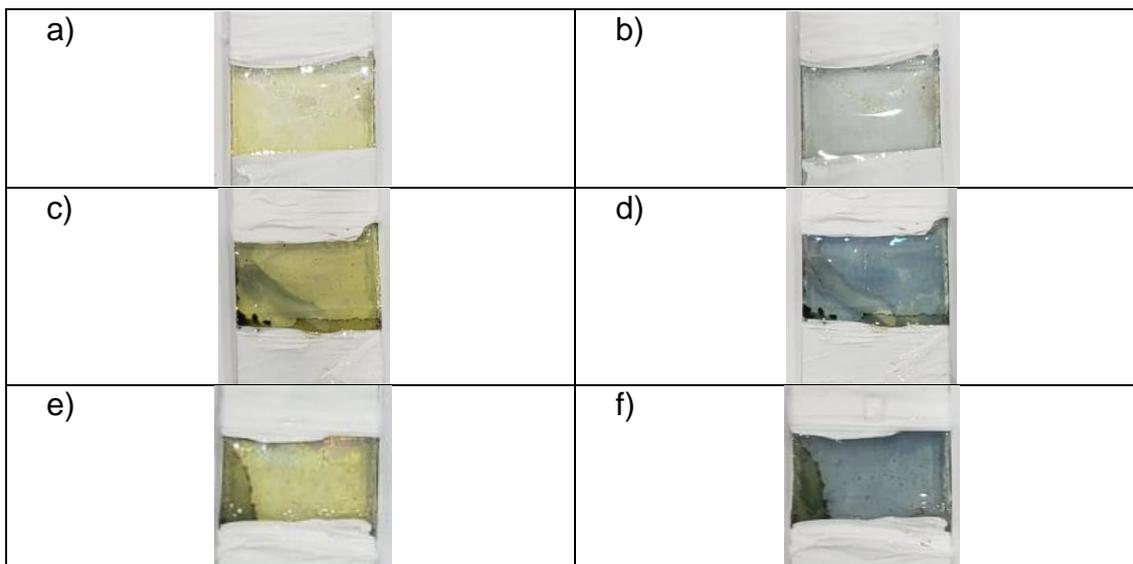


Figura 30. Filmes finos de $V_2O_5:WO_3$ (despolarizados e polarizados): a) e b) Filme fino com concentração molar do V_2O_5 de 0.20M, c) e d) Filme fino com concentração molar do V_2O_5 de 0.25M, d) e f) Filme fino com concentração molar do V_2O_5 de 0.30M,

7.10 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A análise MFA é muito importante, pois permite analisar a topografia dos filmes. É de vital importância saber como é a superfície destes, pois muitas irregularidades na superfície como muitos pontos, vales, crestas ou linhas podem afetar a incidência da luz, desviando-a e gerando efeitos ou perda de rendimentos. Quanto menos áspero for um filme, maior será seu potencial como dispositivo electrocrômico (WESTPHAL et al., 2017).

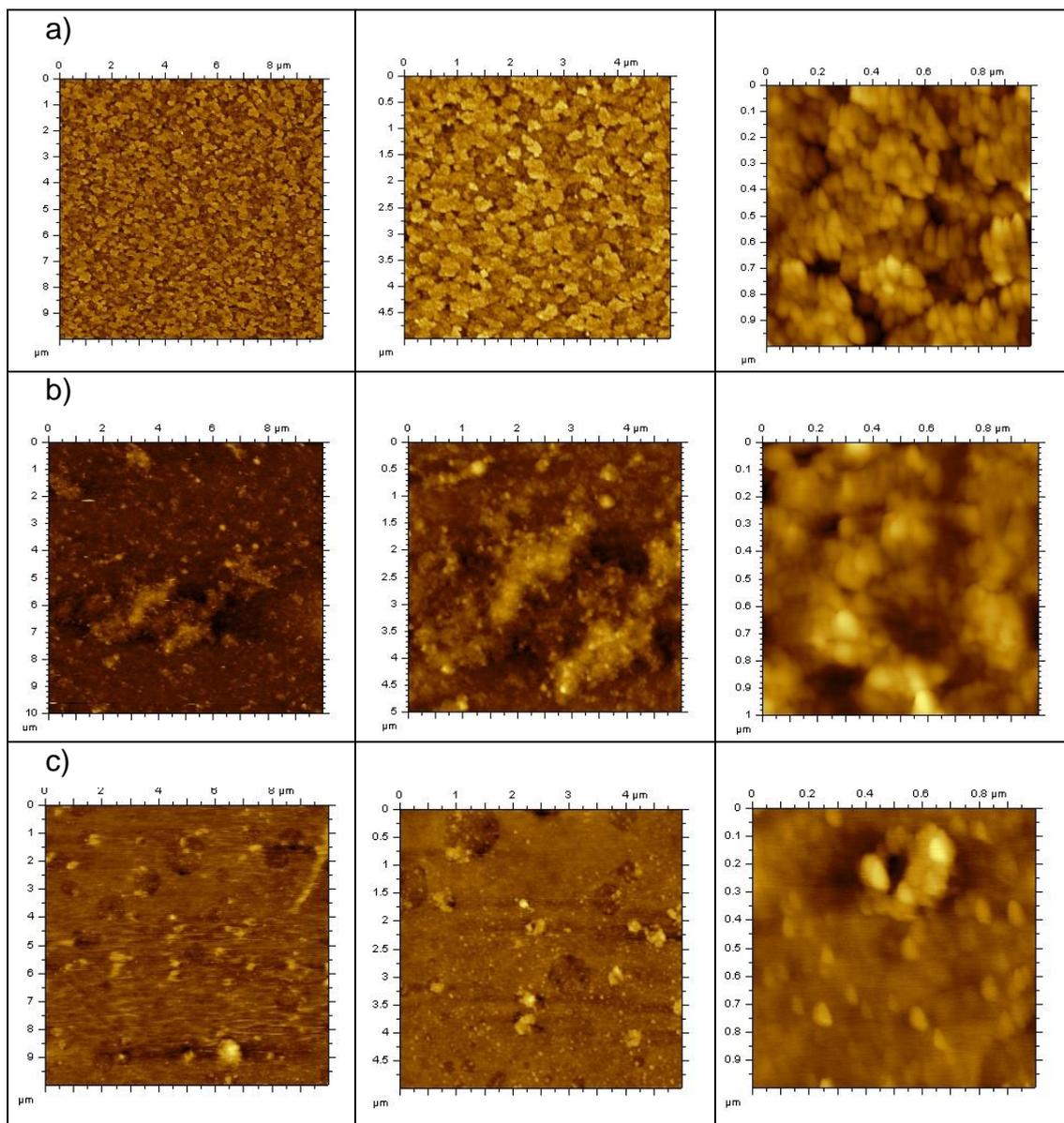


Figura 31. Microscopia de Força Atômica bidimensional com dimensões de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$, respectivamente para as amostras: a) ITO b) filme fino de V_2O_5 0.3M, c) filme fino de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$ 0.3M.

Na figura 31 e 32 são mostradas imagens MFA, ITO (figura 32 a), onde diversas irregularidades podem ser vistas em toda a superfície em forma de poros. Na figura 32 b observa-se a superfície do V_2O_5 , se aprecia uma acentuada diminuição da porosidade que se encontrava no ITO, pero em contrapartida podemos observar como uns picos salientes da superfície, e na figura 32 c aprecia-se uma terceira camada de WO_3 , na qual se vê melhor coberta as irregularidades que o filme V_2O_5 também deixou, mas por acreditarmos que o filme WO_3 é muito fino, ele não cobre todas as irregularidades deixadas pelo V_2O_5 .

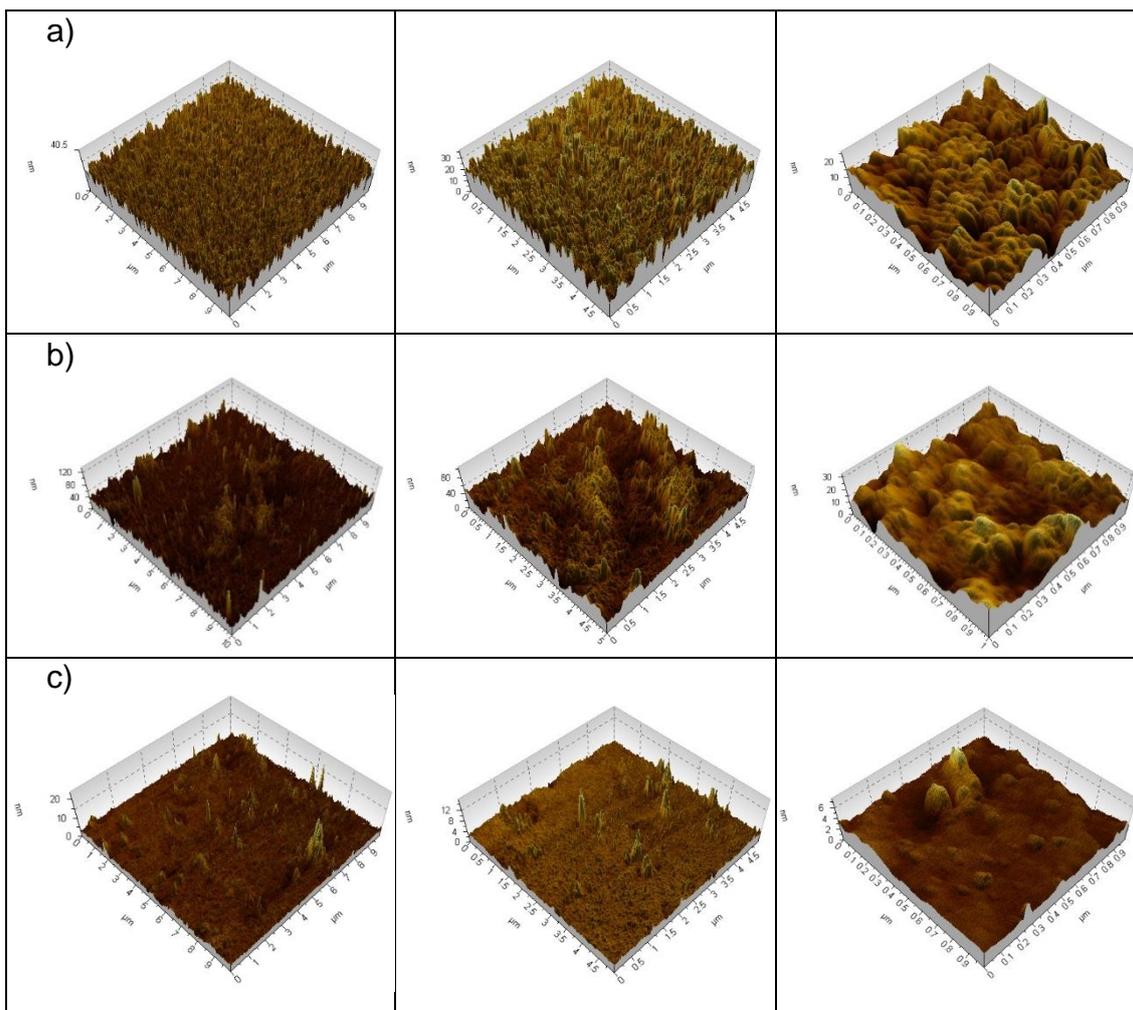


Figura 32. Microscopia de Força Atômica tridimensional com dimensões de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$, respectivamente para as amostras: a) ITO b) filme fino de V_2O_5 0.3M, c) filme fino de $\text{V}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$ 0.3M.

Na tabela 11 podemos apreciar que a rugosidade do ITO é menor que quando adicionamos o V_2O_5 pela técnica do dip-coating. Ocorre que ao adicionar o V_2O_5 começam a aparecer picos na superfície (a rugosidade média quadrática aumenta, em comparação com o ITO) que são parcialmente encobertos pelo WO_3 (a rugosidade média diminui, em comparação com o ITO e o V_2O_5), e que podemos observar de forma mais detalhada na figura 30. Apesar disso, não se encontram rachaduras na superfície do filme composto e apresentam uma boa homogeneidade.

Tabela 11. Comparação entre os principais indicadores de rugosidade de um material tomados com a técnica AFM, para o ITO, V_2O_5 e $V_2O_5:WO_3$ (com molaridade do V_2O_5 de 0,30M).

Material	Sa (rugosidade média em nm)	Sq (rugosidade média quadrática em nm)	Sz (altura máxima em nm)
ITO	3.69	4.48	40.6
V_2O_5	8.03	11.1	135
$V_2O_5:WO_3$	0.628	1.07	23.9

7.11 Difração de raios-x (RX)

Medidas de difração de raios X do filme formado por ITO/ V_2O_5 / WO_3 foram realizadas. A Figura 31 mostra os difratogramas obtidos para o filme fino composto:

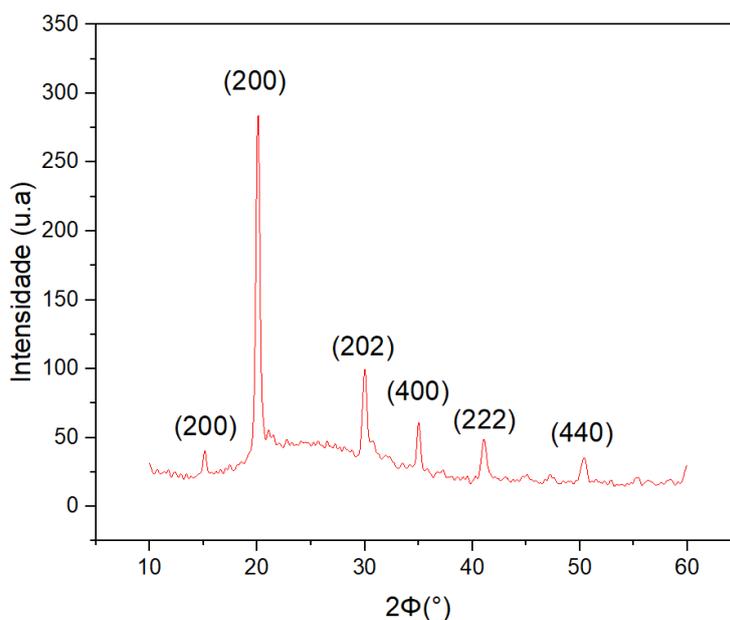


Figura 33. Difratograma ITO/ V_2O_5 / WO_3

Os espectros de raios-x mostram 5 picos agudos em 15, 20,1, 30,1, 35, 41,1 e 50,5°. Esses picos correspondem à estrutura cristalina de vanádio (15, 35°), ITO (20,1, 30,1, 35 e 50,5°) e tungstênio monoclinico (20,1, 30,1, 41,1 e 50,5°) de acordo com o PDF No. 96-210- 6383 do Crystallography Open Database.

8 CONCLUSÕES

Foram preparadas as soluções de V_2O_5 , WO_3 , $V_2O_5:WO_3$ (filme de maior interesse para análise) e $WO_3:V_2O_5$, com diferentes concentrações molares de V_2O_5 , através do processo sol-gel e depositado pela técnica de dip-coating em um vidro ITO, de forma que pudessem ser verificadas as características eletroquímicas, ópticas e morfológicas dos filmes acima citados.

Os resultados da voltametria cíclica mostram que a camada WO_3 tem um efeito notável nos voltamogramas $V_2O_5:WO_3$, podendo-se observar como a área do gráfico engrossa para os potenciais mais negativos. Pode-se pensar que devido às unidades ($mA \cdot cm^{-2} \cdot V^{-1}$), como a área é maior, a energia que ela armazena também é maior, pois a unidade $mA \cdot V^{-1}$ é uma unidade de potência, intimamente relacionada com a variação de energia. Além disso, por meio de estudos do comportamento dos picos catódicos ao variar a velocidade da varredura, concluiu-se que o processo de transporte de massa ocorre de forma difusional.

As análises cronocoulométricas e cronoamperométricas mostraram para todos os filmes compósitos uma melhora com relação à quantidade de carga que pode ser armazenada e liberada pelos filmes, observando também que estes estão em níveis muito elevados de reversibilidade. Observa-se que os processos de descoloração ocorrem em uma velocidade maior que os de coloração, como no caso do $V_2O_5:WO_3$ (0,25 M) que em 60 s podemos inserir cerca de 38,2 mC/cm^2 , enquanto para extrair 31,3 mC/cm^2 precisamos apenas de 16 s, ou seja, nos primeiros 16 s é possível extrair 81,9% da carga que entra na matriz do filme.

As análises morfológicas mostram que a adição de WO_3 contribui diretamente para melhorar a superfície dos filmes, pois os grãos e imperfeições que o filme de V_2O_5 apresentava são reduzidos. As análises de transmitância mostram como os filmes compostos melhoram suas características de transmitância quando são coloridos (diminui para o caso do filme composto por $V_2O_5:WO_3$ (0,20 M), quase um 29%).

Com base no que foi exposto, podemos concluir que esses filmes compostos de $V_2O_5:WO_3$ são bons candidatos como eletrodo de trabalho em dispositivos eletrocromáticos.

9 Sugestão para trabalhos futuros

Como comentado acima, a eficiência dos filmes de WO_3 não resultou a mais adequada para o trabalho. Isto pode ser devido a vários problemas nos processos de síntese aplicados para obter a solução de WO_3 . A primeira sugestão seria revisar a síntese e tratar de melhorar as capacidades do WO_3 .

As medições de DRX precisam ser feitas novamente. Seria interessante analisar todos os filmes e estudar o grau de cristalinidade posteriormente, tanto os filmes de V_2O_5 e WO_3 quanto os compostos de V_2O_5 : WO_3 .

Também poderia realizar análises térmicas desses filmes, uma vez que nos ajudaria a entender como eles se comportam em diferenças de temperatura, como a realização de voltametrias, amperometrias e cronometrias em diferentes temperaturas.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ASILTÜRK, M. et al. Structural and optical properties of thin films prepared from surface modified ZrO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.357, p.206–210, 2011.

AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S. Photochromic properties of WO₃ and WO₃:X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) thin films. **Solid State Ionics**, v.165, p.117-121, 2003.

ATAK, G.; COŞKUN, Ö. D. LiNbO₃ thin films for all-solid-state electrochromic devices. **Optical Materials**, v. 82, p. 160–167, 1 ago. 2018.

AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S.; PAWLICKA, A. The CeO₂–TiO₂–ZrO₂ sol–gel film: a counter-electrode for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 471, p. 100–104, 2005.

AZEVEDO, C. F.; BALBONI, R. D. C.; CHOLANT, C. M.; MOURA, E. A.; LEMOS, R. M. J.; PAWLICKA, A.; GÜNDEL, A.; FLORES, W. H.; PEREIRA, M.; AVELLANEDA, C.O. New Thin Films of NiO Doped with V₂O₅ for Electrochromic Applications. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.110, p. 30-35, 2017.

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

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

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

BEN. **Balanco Energético Nacional**, 2020. Disponível em: <ben.epe.gov.br>. Acesso em: 13 de Março de 2021.

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

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

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

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

CHOLANT, C. M.; WESTPHAL, T. M.; BALBONI, R. D. C.; MOURA, E. A.; GÜNDEL, A.; FLORES, W. H.; PAWLICKA, A.; AVELLANEDA, C. O. Thin films of V₂O₅/MoO₃ and their applications in electrochromism. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, p. 1509-1515, (2017).

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

DOUNIS, A. I. et al. Electrochromic device modeling using an adaptive neuro-fuzzy inference system: A model-free approach. **Energy and Buildings**, v. 110, p. 182–194, 1 jan. 2016.

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

EREN, E.; KARACA, G.Y.; KOC, U.; OKSUZ, L.; OKSU, A.U. Electrochromic characteristics of radio frequency plasma sputtered WO₃ thin films onto flexible polyethylene terephthalate substrates. **Thin Solid films**, v.634, p.40-50, 2017.

EREN. E.; ALVER, C.; KARACA, G.Y.; UYGUN, E.; OKSUZ, A.U. Enhanced electrochromic performance of WO₃ hybrids using polymer plasma hybridization process. **Synthetic Metals**, v.235, p.115-124, 2018.

EREN. E.; ALVER, C.; KARACA, G.Y.; UYGUN, E.; OKSUZ, A.U. OKSUZ, L. Highperformance flexible complementary electrochromic device based on plasma modified WO₃ nano hybrids and V₂O₅ nanofilm with low operations voltages. **Electroanalysis**, v. 30, p. 1-12, 2018 (b).

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

F. CHAPUT.; B. DUNN.; P. FUQUA.; K. SALLOUX. Synthesis and properties of vanadium oxide aerogel films. **J. Non-Cryst. Solids**. 188, 11 (1995)

FONTENOT, C. J. et al. Vanadia gel synthesis via peroxovanadate precursors. 2. Characterization of the gels. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 43, p. 10496-10504, (2001).

GORDO, V. O. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema vítreo 80TeO₂-20WO₃ dopado com Yb₂O₃**. 2010. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

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

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

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

GRANQVIST, C. G., ARVIZU, M. A., BAYRAK PEHLIVAN, İ., QU, H.-Y., WEN, R.-T., & NIKLASSON, G. A. Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. **Electrochimica Acta**, 2018.

HECHAVARRIA, L.; MENDONZA, N.; ALTUZAR, P.; HU, H. In situ formation of polyethylene glycol-titanium complexes as solvent-free electrolytes for electrochromic device application. **Journal of Solid State Electrochem**, n. 14, p. 323-330, (2010).

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. *J. Chem. Res.*, 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. 171-80, 1995.

HU, Z.; ZHANG, J.; HAO, Z.; HAO, Q.; GENG, X; ZHAO, T. Highly efficient organic photovoltaic devices using F-doped SnO₂ anodes. **Appl. Phys. Lett.** 98, 123302 (2011).

JAVIER PADILLA, TORIBIO FERNÁNDEZ OTERO, Dispositivos electrocrômicos orgânicos, *Anais da Real Sociedade Espanhola de Química* (2007)

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

JP MARTINEZ, RAFAEL G. VALVERDE, ANTONIO J. FERNANDEZ, ANTONIO URBINA Polímeros condutores: seu papel no desenvolvimento de energia sustentável. **Editorial Reverté, Barcelona** (2012).

K. JEYALAKSHMI, S. VIJAYAKUMAR, K. PURUSHOTHAMAN, G. MURALIDHARAN. Nanostructured nickel doped β -V₂O₅ thin films for supercapacitor applications,

KIM, B. et al. Zirconium oxide post-treatment for TiO₂ photoelectrodes in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v.174, p.502-507, 2015.

KOVENDHAN, M. et al. Prototype electrochromic device and dye sensitized solar cell using spray deposited undoped and 'Li' doped V₂O₅ thin film electrodes. **Current Applied Physics**, v.15, n.5, p.622-631, 2015.

LI, T. C. et al. Surface Passivation of Nanoporous TiO₂ via Atomic Layer Deposition of ZrO₂ for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Applications. **J. Phys. Chem**, v.113, n.42, p.18385-18390, 2009.

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

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

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

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

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

Mater Res Bull, 48 (2013) 2578-2582.

MIGUEL A. ARVIZU, HUI-YING QU, GUNNAR A. NIKLASSON, CLAES G.GRANQVIST. Electrochemical pretreatment of electrochromic WO₃ films gives greatly improved cycling durability. **Thin Solid Films**, p. 1-3 2018.

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

MOON, H. C. et al. Multicolored, Low-Power, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 9, p. 6252–6260, 9 mar. 2016.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SUN, N. et al. Efficient flexible organic solar cells with room temperature sputtered and highly conductive NiO as hole-transporting layer. **Journal of Physics D: applied Physics**, 43, 445101 (2010).

SUN, W.; ZHANG, S.; LIU, Z.; WANG, C.; MAO, Z. Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG modified TiO_2 photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 33, p. 1112-1117, (2008).

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

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

WANG, Y., RUNNERSTROM, E. L., & MILLIRON, D. J. (2016). Switchable Materials for Smart Windows. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**.

WANG, Y., RUNNERSTROM, E. L., & MILLIRON, D. J. Switchable Materials for Smart Windows. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, 2016.

WESTPHAL, T.; CHOLANT, C.; AZEVEDO, C.; MOURA, E.; DA SILVA, D.; LEMOS, R.; PAWLICKA, A; GÜNDEL, A; FLORES, W.; AVELLANEDA, C. Influence of the Nb₂O₅ doping on the electrochemical properties of V₂O₅ thin films. **Journal of Electroanalytical chemistry**, v. 1, p. 35, (2017).

XIAO, Y. et al. The role of interface between LiPON solid electrolyte and electrode in inorganic monolithic electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 254–263, 10 jan. 2018

ZHANG, D.; ZHANG, L. Ultrasonic-assisted sol-gel synthesis of rugby-shaped SrFe₂O₄/reduced graphene oxide hybrid as versatile visible light photocatalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 1-7, 000 (2016)

ZHENXING WANGA, HE WANGA,B, XIANG GUA, HAI-NING CUIA. Hierarchical structure WO₃/TiO₂ complex film with enhanced electrochromic performance. **Solid State Ionics**, 2019.

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.