

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA – IFM  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



Dissertação

**PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS DE  $V_2O_5$  DOPADO  
COM  $TiO_2$**

**Elton Alves de Moura**

Pelotas, 2016

**Elton Alves de Moura**

**PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS DE V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> DOPADO  
COM TiO<sub>2</sub>**

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

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2016

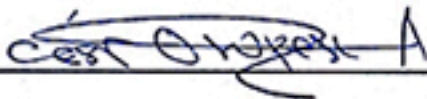
Elton Alves de Moura

PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS DE  $V_2O_5$   
DOPADO COM  $TiO_2$

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

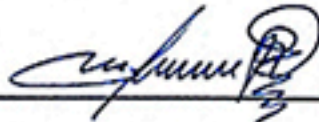
Data da Defesa: 29 de fevereiro de 2016.

Banca examinadora:



---

Prof. Dr. César O. Avellaneda (Orientador)  
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais - USP



---

Prof. Dr. Willian Edgardo Alayo Rodriguez  
Doutor em Física – CBPF



---

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava  
Doutor em Química – UFSCAR

*Dedico este trabalho à meus pais,  
Evilázio Moura e Maria de Jesus e à  
todos meus irmãos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela conquista, proteção, saúde e por ter me guiado durante todo o curso de mestrado.

Agradeço em especial ao Prof. Dr. César O. Avellaneda, pela confiança, dedicação e por uma excepcional orientação no desenvolver deste trabalho;

Agradeço aos meus pais (Evilázio Moura e Maria de Jesus) e aos meus irmãos pelo enorme carinho, amor, incentivo (principalmente no apoio financeiro) e por terem acreditado em mim;

Agradeço à minha namorada (Raquel Oliveira) por todo seu amor, carinho, companheirismo e paciência durante esta caminhada;

Agradeço ao grupo pesquisa LAFFIMAT (no qual faço parte), em especial ao Raphael Balboni, Rafaela M. J. Lemos e a Camila Scholant pelo suporte técnico e experimental e pela enorme parceria e amizade.

Agradeço ao doutorando Jean Salazar pelo suporte no *Software Search-Match*;

Agradeço à todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Física da UFPEL por ter me concedido essa oportunidade de realização de um sonho e pelos ensinamentos que me fizeram evoluir profissionalmente;

Agradeço aos professores colaboradores (Dr. Fernando Ely, Dr. Wladimir Flores, Dr. André Gündel) pelas medidas de espessuras, difração de raios-X e de microscopia de força atômica; e ao laboratório CEME – SUL pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura;

Agradeço à todos meus amigos, (Raphael, Edjan, Lecione, Karlisson, Krys, Camila, Izabel, Cris, Rafa, Monique, Jean e Edgar) pela enorme amizade, companhia durante toda essa caminhada;

Agradeço à FAPERGS/CAPES pelo financiamento do projeto e da bolsa de mestrado, sem ela não seria possível a conclusão deste trabalho;

Agradeço ao professor Gabriel pelos ensinamentos, incentivos e enorme amizade durante minha graduação, e aos professores (Adan, Israel e Samuel).

*“Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes”*

*Isaac Newton*

## RESUMO

MOURA, Elton Alves. **Propriedades electrocrômicas de filmes finos de  $V_2O_5$  dopado com  $TiO_2$** . 2016, 89 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

Neste trabalho apresenta-se um estudo sistemático das propriedades electrocrômicas de filmes finos de  $V_2O_5$  dopado com  $TiO_2$  para uma possível utilização como contra-eletrodo em um dispositivo electrocrômico, aplicados em janelas electrocrômicas. Estas janelas, também conhecidas como janelas inteligentes, são capazes de controlar a passagem de radiação solar através de um pequeno estímulo elétrico externo, proporcionando um conforto térmico e visual em um ambiente fechado, desprezando assim, o uso de climatizadores e iluminações artificiais durante o dia, com isso é possível obter uma considerável economia de energia elétrica, contribuindo para a preservação do meio ambiente. Os filmes finos de  $V_2O_5:TiO_2$  foram preparados pelo processo sol-gel, depositados sobre substrato de FTO, utilizando a técnica de *dip coating* e tratados a uma temperatura de 350 °C por 30 min. Para a preparação dos sóis, foram utilizados alcóxido de vanádio (OV (OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) – (oxitriisopropóxido de vanádio) e alcóxido de titânio (Ti (OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) – (Isopropóxido de titânio) como precursores, isopropanol como solvente e ácido acético glacial como catalisador. Para o estudo do comportamento electroquímico dos filmes finos, foram utilizadas técnicas electroquímicas, tais como voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria, os quais demonstraram que os filmes de  $V_2O_5$  dopados com 7,5 mol % de  $TiO_2$  apresentam melhores propriedades electroquímicas em termos de estabilidade, reversibilidade e capacidade de armazenamento de íons de Li<sup>+</sup>, quando comparados com os filmes de  $V_2O_5$  não dopados. As propriedades morfológicas foram estudadas por meio de imagens de AFM e de MEV, as quais revelaram que os filmes apresentam superfícies homogêneas e sem rachaduras com espessuras entre 400 a 650 nm obtidas por perfilometria. As performances electrocrômicas dos filmes foram obtidas por espectroscopia no UV-vis (*in situ*) observadas na região entre 300 a 800 nm, os quais mostraram que o processo de coloração ocorre mais lentamente que o processo de descoloração. As propriedades estruturais obtidas por difração de raios-X, demonstraram que não houve mudanças significativas na estrutura do  $V_2O_5$  incorporados com  $TiO_2$ , apenas foi possível observar que houve um pequeno deslocamento do pico de difração correspondente ao plano (001), proporcionando uma pequena diminuição na distância interplanar. No entanto, a dopagem do  $V_2O_5$  com  $TiO_2$  demonstrou resultados satisfatórios, fazendo com que seja possível o uso deste material como contra-eletrodo em um dispositivo electrocrômico.

**Palavras-chave:** filmes finos, sol-gel, dip coating, electrocromismo,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ .

## ABSTRACT

MOURA, Elton Alves. **Electrochromic properties of thin film of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped with TiO<sub>2</sub>**. 2016, 89 p. Dissertation (Master Degree in Physics) – Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

This work presents a systematic study of the electrochromic properties of thin films of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped with TiO<sub>2</sub> for possible use as a counter electrode on an electrochromic device, applied in electrochromic windows. These windows, also known as smart windows, are capable of controlling the passage of solar radiation through a small external electrical stimulus, providing a thermal and visual comfort in a closed ambience, despising so, the use of air conditioners and artificial lighting during the day, therewith is possible obtain a considerable economy of electrical energy, contributing to the preservation of the environment. The thin films of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:TiO<sub>2</sub> were prepared by the sol-gel process, deposited on substrate FTO and treated at a temperature of 350 °C for 30 min. For the preparation of solutions were utilize vanadium alkoxide (OV (OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) - (vanadium oxytriisopropoxide) and titanium alkoxide (Ti (OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) – (titanium isopropoxide) as precursors, isopropanol as solvent and glacial acetic acid as catalyzer. To study the electrochemical behavior of thin films were used electrochemical techniques, such as cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronocoulometry, which it is demonstrated that the films of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped with 7,5 mol % TiO<sub>2</sub>, have better electrochemical properties in terms of stability, reversibility and storage capacity of ions (Li<sup>+</sup>), when compared with films of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> undoped. The morphological properties were studied by means of AFM and SEM images, which they revealed that the films have homogeneous surfaces and without cracking with a thickness of 400 to 650 nm obtained by profilometry. The electrochromic performance of the films were obtained by spectroscopy UV-vis (*in situ*) observed in the region between 300 to 800 nm, wherein they showed that the colored process takes place more slowly than discoloration process. The structural properties obtained by X-ray diffraction, they showed no significant changes in structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incorporated with TiO<sub>2</sub>, only it was observed that there was a small shift of the peak corresponding to the diffraction plane (001), providing a small decrease in the interplanar distance. However, the doping of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as TiO<sub>2</sub> demonstrated satisfactory results, making the is possible use of this material as a counter electrode on an electrochromic device.

**Key-words:** thin films, sol-gel, dip coating, electrochromism, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>.



## Listas de Figuras

Figura 1	Tabela periódica evidenciando os óxidos de metais de transição de acordo com sua coloração.....	22
Figura 2	Representação esquemática de um dispositivo eletrocromico.....	23
Figura 3	Representação real de um dispositivo eletrocromico de $WO_3$ sobre ITO com eletrólito sólido à base de Goma Xantana.....	24
Figura 4	Esquema representativo de uma janela eletrocromica em modo de operação.....	25
Figura 5	Estrutura cristalina ortorrômbica do $V_2O_5$ com um átomo de vanádio pentacoordenado com cinco átomos de oxigênio.....	26
Figura 6	Representação planar $Ti_3O$ à esquerda e do poliedro $TiO_6$ à direita para as fases do $TiO_2$ Rutilo (a), Anatase (b) e Bruquita (c). Os átomos de Ti sendo representado com bolas brancas e os de O de vermelhas.....	29
Figura 7	Tabela periódica evidenciando os elementos usados na síntese sol-gel.....	30
Figura 8	Fluxograma do processo sol-gel.....	31
Figura 9	Processo de deposição pela técnica <i>Dip Coating</i> .....	32
Figura 10	Esquema representativo da preparação do sol de $V_2O_5:TiO_2$ pelo processo sol-gel.....	34
Figura 11	Esquema representativo da deposição dos filmes de finos de $V_2O_5:TiO_2$ pelo processo sol-gel.....	35
Figura 12	Voltamogramas dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 5 mol % preparados pelo processo sol-gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.....	44
Figura 13	Voltamogramas dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 7,5 mol % preparados pelo processo sol-gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.....	45
Figura 14	Voltamogramas dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 10 mol % preparados pelo processo sol-gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.....	45
Figura 15	Voltamogramas dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 12,5 mol % preparados pelo processo sol-gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s....	47
Figura 16	Curvas de cronoamperograma dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	49

Figura 17	Curvas de cronoamperograma dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 7,5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	50
Figura 18	Curvas de cronoamperograma dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 10 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	51
Figura 19	Curvas de cronoamperograma dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 12,5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	52
Figura 20	Curvas de cronocoulometria dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	54
Figura 21	Curvas de cronocoulometria dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 7,5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	55
Figura 22	Curvas de cronocoulometria dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 10 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	56
Figura 23	Curvas de cronocoulometria dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ 12,5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	57
Figura 24	Densidade de cargas, obtidas pelas curvas de cronocoulometria dos filmes de $V_2O_5$ dopados com $TiO_2$ preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	58
Figura 25	Densidade de cargas dos melhores filmes em termos de homogeneidade, obtidas pelas curvas de cronocoulometria preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.....	60
Figura 26	Voltamogramas de 140 ciclos dos filmes de $V_2O_5$ (sem dopagem) e $V_2O_5:TiO_2$ 7,5 mol % preparados pelo processo sol gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.....	61
Figura 27	Voltamogramas do filme de $V_2O_5$ dopado com 7,5 mol % de $TiO_2$ com velocidades de varreduras de 2, 5, 10, 30 e 50 mV/s, crescente conforme a direção da seta.....	62

Figura 28	Picos de correntes anódicas/catódicas versus do filme de $V_2O_5$ dopado com 7,5 mol % de $TiO_2$ com velocidades de varreduras de 2, 5, 10, 30 e 50 mV/s, crescente conforme a direção da seta.....	63
Figura 29	Curvas de transmitâncias observadas em <i>in situ</i> do filme de $V_2O_5$ dopado com 5 mol % de $TiO_2$ polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.....	64
Figura 30	Curvas de transmitâncias observadas em <i>in situ</i> do filme de $V_2O_5$ dopado com 7,5 mol % de $TiO_2$ polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.....	65
Figura 31	Curvas de transmitâncias observadas em <i>in situ</i> do filme de $V_2O_5$ dopado com 10 mol % de $TiO_2$ polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.....	66
Figura 32	Curvas de transmitâncias observadas em <i>in situ</i> do filme de $V_2O_5$ dopado com 12,5 mol % de $TiO_2$ polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.....	67
Figura 33	Curvas de transmitância e cronocoulometria do filme de $V_2O_5$ dopado com 5 mol % de $TiO_2$ polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.....	69
Figura 34	Curvas de transmitância e cronocoulometria do filme de $V_2O_5$ dopado com 7,5 mol % de $TiO_2$ polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.....	69
Figura 35	Curvas de transmitância e cronocoulometria do filme de $V_2O_5$ dopado com 10 mol % de $TiO_2$ polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.....	70
Figura 36	Curvas de transmitância e cronocoulometria do filme de $V_2O_5$ dopado com 12,5 mol % de $TiO_2$ polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.....	70
Figura 37	Irmagens perfilométricas dos filmes de $V_2O_5$ dopados com $TiO_2$ .....	72
Figura 38	Imagens de MEV em diferentes resoluções do filme de $V_2O_5$ dopado com 7,5 mol % de $TiO_2$ - 3 camadas, depositado a uma velocidade de 20 cm.min <sup>-1</sup> .....	73
Figura 39	Imagens de AFM dos filmes de $V_2O_5$ dopado com $TiO_2$ com área de análise de 1 $\mu$ m <sup>2</sup> .....	75
Figura 40	Difratogramas de raios-X do FTO (*) e dos filmes finos de $V_2O_5$ dopado com $TiO_2$ tratados à temperatura de 350 °C por 30 min.....	76

Figura 41 Picos de difração do plano (001) dos filmes finos de  $V_2O_5:TiO_2$  tratados à temperatura de 350 °C por 30 min, com pequenos deslocamentos em relação ao pico de difração (001) padrão para o  $V_2O_5$  (linha tracejada)..... 78

## Listas de Tabelas

Tabela 1	Filmes preparados pelo processo sol-gel com diferentes camadas e com diferentes velocidades de deposição.....	36
Tabela 2	Filmes de $V_2O_5$ dopados com $TiO_2$ que apresentaram melhores resultados em termos de densidades de cargas e homogeneidade superficiais.....	59
Tabela 3	Picos de densidades de correntes anódicas/catódicas do filme de $V_2O_5$ dopado com 7,5 mol % de $TiO_2$ obtidos com diferentes velocidades.....	63
Tabela 4	Espessura média dos filmes de $V_2O_5$ dopados com $TiO_2$ que apresentaram melhores resultados em termos de densidades de cargas e homogeneidade superficiais.....	71
Tabela 5	Rugosidade média RMS dos filmes de $V_2O_5$ dopados com $TiO_2$ que apresentaram melhores resultados em termos de densidades de cargas e homogeneidade superficiais.....	74
Tabela 6	Distância interplanar do plano (001) do $V_2O_5$ padrão e dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ .....	77
Tabela 7	Largura da meia altura do pico de difração (001) dos filmes e padrão para o $V_2O_5$ , com as estimativas do tamanho dos cristalitos dos filmes de $V_2O_5:TiO_2$ .....	78

## Listas de abreviaturas, símbolos e siglas

$\lambda$	Comprimento de onda
Å	Angstrom
$\beta$	Fator de correção
$\beta_f$	Meia altura do pico de difração
$\beta_i$	Meia altura do pico de difração padrão
K	Constante de forma do cristalito
h	Tamanho do cristalito
$\Delta OD$	Densidade óptica
$\eta$	Eficiência eletrocromica
% $\Delta T$	Variação da transmitância
LVDT	Transformador diferencial variável linear
$\theta$	Ângulo de incidência de raios-X
DEC	Dispositivo eletrocromico
DO	Densidade óptica
DRX	Difração de raios-X
$e^-$	Elétron
$E_g$	Energia de <i>band gap</i>
$E_o$	Potencial inicial
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
$H^+$	Íon de hidrogênio ou próton
I	Corrente
$I^+$	Íon
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
$Li^+$	Íon lítio
$LiClO_4$	Perclorato de lítio
Me	Metal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

AFM	Microscopia de força atômica
MoO <sub>3</sub>	Óxido de molibdênio (VI)
(Ti (OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> )	Isopropóxido de titânio
OV(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Oxitriisopropóxido de vanádio
O	Oxigênio
Q <sub>a</sub>	Carga anódica
Q <sub>c</sub>	Carga catódica
T	Temperatura
t	Tempo
UFPeI	Universidade Federal de Pelotas
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
CDTec	Centro de Desenvolvimento Tecnológico
LAFFIMAT	Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível
V	Vanádio (ou tensão)
VC	Voltametria cíclica

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1	Motivação.....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
2.1	Eletrocromismo.....	20
2.2	Materiais Eletrocromicos.....	21
2.3	Dispositivo Eletrocromico.....	23
2.4	Janelas Eletrocromicas.....	24
2.5	Pentóxido de Vanádio – $V_2O_5$ .....	26
2.6	Dióxido de Titânio - $TiO_2$ .....	28
2.7	Processo Sol-Gel.....	29
2.8	<i>Dip Coating</i> .....	32
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	33
3.1	Objetivo Geral.....	33
3.2	Objetivos Específicos.....	33
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	34
4.1	Síntese do Sol de $V_2O_5:TiO_2$ .....	34
4.2	Deposição dos Filmes Finos de $V_2O_5:TiO_2$ – <i>Dip Coating</i> .....	35
4.3	Caracterização dos Filmes de $V_2O_5:TiO_2$ .....	36
4.3.1	Voltametria Cíclica.....	37
4.3.2	Cronoamperometria e Cronocoulometria.....	37
4.3.3	Perfilometria – Espessura.....	38
4.3.4	Difração de Raios-X (DRX).....	39
4.3.5	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	40
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41



4.3.7	Espectroscopia na região do UV-visível – Transmitância ( <i>in situ</i> ).....	41
4.3.8	Espectroscopia na região do UV-visível - Cinética ( <i>in situ</i> ).....	42
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>43</b>
5.1	Caracterizações Eletroquímicas e Eletrocromicas.....	43
5.1.1	Voltametria Cíclica.....	43
5.1.2	Medidas de Cronoamperometria.....	48
5.1.3	Medidas de Cronocoulometria.....	52
5.1.4	Estabilidade Cíclica – V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub> 7,5 mol %.....	60
5.1.5	Voltametria Cíclica - Diferentes velocidades (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub> - 7,5 mol %)...	62
5.1.6	Espectroscopia na região do UV-visível – Transmitância ( <i>in situ</i> ).....	64
5.1.7	Espectroscopia na região do UV-visível – cinética ( <i>in situ</i> ).....	67
5.2	Caracterizações Morfológicas Superficiais e Estruturais.....	71
5.2.1	Medidas de Espessura por Perfilometria.....	71
5.2.2	Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
5.2.3	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	74
5.2.4	Difração de Raios-X.....	76
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>81</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

Com a crescente preocupação com as mudanças climáticas resultantes não apenas por fenômenos naturais, mas também por consequências das ações humanas. Atualmente, tem-se intensificado a busca por novas tecnologias que não prejudiquem a natureza e que minimizem os impactos ambientais, fatores essenciais e de fundamental importância para vivência do ser humano. Neste sentido, destacam-se as buscas por novas fontes alternativas de energias, chamadas energias renováveis, entre as quais podemos citar a energia hidráulica, eólica, solar, biodiesel, biogás, [1] etc. Neste cenário, as tecnologias voltadas à economia de energias, com janelas inteligentes (dispositivos eletrocromicos aplicados em janelas eletrocromicas) vem gradativamente atraindo e despertando o interesse no mercado mundial. Estas janelas são capazes de regular a passagem de radiação solar, através de um pequeno estímulo elétrico externo, que provoca alterações (mudança de coloração) reversíveis nas propriedades ópticas do material eletrocromico, tornando-as acessíveis ou inacessíveis a passagem de luz e calor [2]. Em um ambiente fechado como casas, edifícios, carros, etc., proporciona um conforto térmico e visual, desprezando o uso de condicionadores de ar, em uma estação de verão, e de aquecedores, em uma estação de inverno, bem como, a eliminação do uso de recursos de iluminação artificial durante o dia [3]. Estudos revelam que a redução no consumo de energia em um edifício com janelas eletrocromicas seria de até 25% anuais, seguido de uma vida útil por mais de 20 anos [4]. Acredita-se que esta tecnologia possa ser futuramente uma das mais promissoras formas de economia de energia em um edifício, pois além de contribuir substancialmente para preservação do meio ambiente, proporciona também uma considerável economia financeira. No entanto, o custo na produção em larga escala destes dispositivos eletrocromicos ainda é um “obstáculo” a se vencer. Muitos estudos ao longo dos anos buscam torna-los mais acessíveis e atraentes no mercado mundial [4].

Dentro deste contexto, o trabalho visou desenvolver e caracterizar filmes finos de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$ , usando técnicas simples de baixo custo, para uma possível utilização como contra eletrodo em um dispositivo eletrocromico, cuja função é armazenar íons ( $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $Na^+$ , etc.) em sua estrutura cristalina. O interesse no uso

do pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) está relacionado com suas excelentes propriedades eletrocromáticas [5], sendo um dos poucos óxidos eletrocromáticos que possuem dois estados de coloração, tanto coloração catódica, quanto anódica (ver seção 2.5). Isto possibilita utilizar este material no dispositivo eletrocromático, não apenas como contra eletrodo, mas também como eletrodo complementar ao eletrodo de trabalho, proporcionando maior eficiência eletrocromática do dispositivo. Outra característica bastante atraente no  $V_2O_5$  é sua alta capacidade de armazenamento de íons de lítio ( $Li^+$ ), que está relacionado com sua estrutura ortorrômbica em camadas [6], que o torna um material promissor para diversas aplicações, dentre as quais podemos citar, sensores de gás, cátodo em microbaterias de íons de lítio, fotocatalisadores, células solares, contra eletrodo em dispositivos eletrocromáticos, [6] dentre outros. No entanto, estudos revelam que filmes de  $V_2O_5$  possuem baixa condutividade iônica, baixa estabilidade cíclica e pouca reversibilidade durante o ciclo de carga e descarga [7], ou seja, sua capacidade de armazenamento diminui gradativamente ao longo dos ciclos. Isto ocorre devido ao aumento da resistência elétrica produzida pelo aprisionamento de íons em sua estrutura cristalina decorrentes de leves distorções estruturais [7] que torna seu uso limitado e desfavorável para o objetivo deste trabalho. Entretanto, estudos sugerem que tais fatores podem ser minimizados quando adicionado em sua matriz, dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), onde mostram que sistemas compostos por V/Ti possuem uma estabilidade cíclica mais elevada do que  $V_2O_5$  puro [8], segundo Davies e colaboradores, isto ocorre devido a uma redução preferencial de  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$ , impedindo a reorganização da estrutura [9].

Em vista disso, o trabalho buscou realizar um estudo minucioso e sistemático utilizando diferentes dopagens em mol % de  $TiO_2$ , visando encontrar um intermédio com a melhor dopagem que apresentasse as melhores respostas eletrocromáticas. Para isso, utilizou-se o processo sol-gel, um processo de síntese simples e de baixo custo que fornece um certo controle na morfologia, estrutura cristalina e composição química do material, o que o torna uma técnica versátil e bastante utilizada atualmente [10]. Os filmes finos de  $V_2O_5:TiO_2$  foram depositados sobre substratos de FTO (vidro contendo com uma camada condutora transparente) através de *dip-coating*, com diferentes camadas e com diferentes velocidades de imersão.

Para a caracterização dos filmes, foram utilizadas técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria) para estudos dos comportamentos eletroquímicos. Microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para estudo da rugosidade e morfologia dos filmes. Para estudo estrutural utilizou-se difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia no UV-Vis para estudo no comportamento óptico.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Eletrocromismo

Eletrocromismo é um termo utilizado para definir certos materiais que possuem a capacidade de alterar suas propriedades ópticas de maneira persistente, mas reversível, quando submetidos a um campo elétrico e retornando ao seu estado inicial quando submetidos ao campo reverso [11]. Tais mudanças ocorrem devido a existência de moléculas cromógenas que absorvem a perturbação causada pelo estímulo elétrico e como respostas alteram suas propriedades ópticas [11].

Os primeiros indícios do efeito eletrocromico ocorreram em 1876, quando pesquisadores investigavam o processo de eletro-oxidação da anilina, no qual perceberam mudanças de coloração (verde, violeta, azul) no eletrodo [12]. Em 1951, BRIMM [13] e colaboradores investigavam bronze de sódio-tungstênio como uma possível utilização como eletrodo. Usando uma simples cela eletroquímica em diferentes eletrólitos, observaram que estes sofriam uma mudança de coloração reversível quando submetido à um potencial [13], mas pouco se discutiu neste trabalho sobre o tal efeito.

As primeiras considerações teóricas só vieram uma década mais tarde, sugeridas inicialmente por PLATT [14] e colaboradores em 1961, que descreveu o fenômeno como sendo causado por um deslocamento em centenas de angstroms dos espectros de absorção e emissão de certas cores, isto é, quando submetido a um forte campo elétrico. Associando os efeitos do termocromismo ao fotocromismo, quando ocorrem mudanças de coloração quando há exposição ao calor e à luz, os autores denominaram como eletrocromismo [14].

Entretanto, foi DEB em 1973 [15] que experimentalmente mostrou o efeito eletrocromico em filmes finos de trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ). Em seu experimento observou que os filmes crescidos sobre quartzo sofriam mudança de coloração, passando de um estado transparente para azul com uma banda de absorção máxima de 910nm quando submetido a uma diferença de potencial [15]. Também observou que a intensidade de coloração do material está diretamente relacionada com a umidade do ambiente, devido aos filmes de  $WO_3$  apresentarem estruturas porosas que facilitam na absorção de moléculas de água. Na evaporação, há formação de

vacância de oxigênio na estrutura do material, favorecendo assim, a difusão de íons e elétrons que produzem centros de cor responsáveis pela mudança de coloração [15].

## 2.2 Materiais Eletrocrômicos

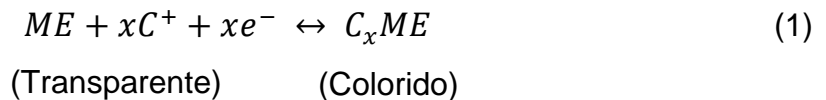
Nas últimas décadas, materiais eletrocrômicos têm sido amplamente estudados devidos seus potenciais usos em diversas aplicações, tais como sensores de gás, optoeletrônica e os dispositivos eletrocrômicos aplicados em espelhos retrovisores e tetos (solares) de automóveis e em janelas inteligentes [16]. A mudança de coloração neste tipo de material ocorre devida à presença de moléculas cromógenas que absorvem a perturbação do meio, geralmente causada por um estímulo elétrico, luz ou calor e como respostas alteram suas propriedades ópticas [17]. Os materiais eletrocrômicos podem ser classificados, segundo LAMPERT [18], em três grupos, a dos óxidos metálicos de transição; materiais de intercalação e a dos materiais orgânicos. Entretanto outros autores como, DONNADIEU [19], ZIEGLER e HOWARD [20], classificam os materiais eletrocrômicos de acordo com seu mecanismo de coloração, tais como: os materiais de inserção de íons e elétrons, os quais são filmes finos que mudam de cor através de uma dupla inserção reversível de íons e elétrons em sua estrutura cristalina e os sistemas de eletrodeposição reversível.

Os materiais de inserção de íons e elétrons, dentre os quais estão os óxidos de metais de transição, são os mais estudados devido seu alto potencial tecnológico e suas excelentes propriedades eletrocrômicas. Os óxidos de metais de transição, também conhecidos de óxidos eletrocrômicos, são classificados em dois tipos:

- **Óxidos eletrocrômicos de coloração catódica:** Coloração devido a inserção de cátions na estrutura do material e encontra-se no estado reduzido;
- **Óxidos eletrocrômicos de coloração anódica:** Coloração devido a inserção de ânions na estrutura do material e encontra-se no estado oxidado.

No entanto, há materiais como o  $V_2O_5$  e  $Rh_2O_3$  que possuem coloração tanto catódica, quanto anódica. Isto ocorre devido ao material possuir dois estados redox. Estes materiais são chamados de polieleto-crômicos, geralmente são utilizados em um dispositivo eletrocrômico como eletrodo de trabalho, mas quando utilizados como contra eletrodo, atua de forma complementar ao eletrodo de trabalho, proporcionando

melhor eficiência eletrocrômica no dispositivo. Na Equação 1, representa uma reação eletrocrômica do tipo inserção de cátions (coloração catódica). Onde, a garantia da eletroneutralidade do meio está na inserção de um íon, no caso, um cátion, acompanhado de um elétron, balanceando a estrutura eletrônica do material eletrocrômico [21]. Vejamos;



sendo  $ME$  um material eletrocrômico e  $C^+$  um íon ( $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $Na^+$ , etc.) intercalado.

Na Figura 1, são destacados na tabela periódica os óxidos de metais de transição de acordo com sua coloração catódica e anódica descritos por GRANQVIST [22].

**Óxidos Eletrocrômicos**

1												2					
1 H 1.0079 Hydrogen											2 He 4.0026 Helium						
3 Li 6.941 Lithium	4 Be 9.0122 Beryllium											5 B 10.811 Boron	6 C 12.011 Carbon	7 N 14.007 Nitrogen	8 O 15.999 Oxygen	9 F 18.998 Fluorine	10 Ne 20.180 Neon
11 Na 22.990 Sodium	12 Mg 24.305 Magnesium											13 Al 26.982 Aluminum	14 Si 28.086 Silicon	15 P 30.974 Phosphorus	16 S 32.065 Sulfur	17 Cl 35.453 Chlorine	18 Ar 39.948 Argon
19 K 39.098 Potassium	20 Ca 40.078 Calcium	21 Sc 44.956 Scandium	22 Ti 47.887 Titanium	23 V 50.942 Vanadium	24 Cr 51.996 Chromium	25 Mn 54.938 Manganese	26 Fe 55.845 Iron	27 Co 58.933 Cobalt	28 Ni 58.693 Nickel	29 Cu 63.546 Copper	30 Zn 65.39 Zinc	31 Ga 69.723 Gallium	32 Ge 72.64 Germanium	33 As 74.922 Arsenic	34 Se 78.96 Selenium	35 Br 79.904 Bromine	36 Kr 83.80 Krypton
37 Rb 85.468 Rubidium	38 Sr 87.62 Strontium	39 Y 88.906 Yttrium	40 Zr 91.224 Zirconium	41 Nb 92.906 Niobium	42 Mo 95.94 Molybdenum	43 Tc 98 Technetium	44 Ru 101.07 Ruthenium	45 Rh 102.91 Rhodium	46 Pd 106.42 Palladium	47 Ag 107.87 Silver	48 Cd 112.41 Cadmium	49 In 114.82 Indium	50 Sn 118.71 Tin	51 Sb 121.76 Antimony	52 Te 127.6 Tellurium	53 I 126.90 Iodine	54 Xe 131.29 Xenon
55 Cs 132.91 Caesium	56 Ba 137.33 Barium	57-71 La-Lu Lanthanide	72 Hf 178.49 Hafnium	73 Ta 180.95 Tantalum	74 W 183.84 Tungsten	75 Re 186.21 Rhenium	76 Os 190.23 Osmium	77 Ir 192.22 Iridium	78 Pt 195.08 Platinum	79 Au 196.97 Gold	80 Hg 200.59 Mercury	81 Tl 204.38 Thallium	82 Pb 207.2 Lead	83 Bi 208.98 Bismuth	84 Po 209 Polonium	85 At 210 Astatine	86 Rn 222 Radon
87 Fr 223 Francium	88 Ra 226 Radium	89-103 Ac-Lr Actinide	104 Rf 261 Rutherfordium	105 Db 262 Dubnium	106 Sg 266 Seaborgium	107 Bh 264 Bohrium	108 Hs 269 Hassium	109 Mt 268 Meitnerium	110 Uun 271 Ununium	111 Uuu 272 Ununium	112 Uub 277 Unbium	113 Uut 288 Untrium	114 Uuq 289 Unquadrium	115 Uup 288 Unpentium	116 Uuh 289 Unhexium	117 Uus 289 Unseptium	118 Uuo 289 Unoctium
57 La 138.91 Lanthanide	58 Ce 140.12 Cerium	59 Pr 140.91 Praseodymium	60 Nd 144.24 Neodymium	61 Pm 145 Promethium	62 Sm 150.36 Samarium	63 Eu 151.96 Europium	64 Gd 157.25 Gadolinium	65 Tb 158.93 Terbium	66 Dy 162.5 Dysprosium	67 Ho 164.93 Holmium	68 Er 167.26 Erbium	69 Tm 168.93 Thulium	70 Yb 173.04 Ytterbium	71 Lu 174.96 Lutetium			
89 Ac 227 Actinide	90 Th 232.04 Thorium	91 Pa 231.04 Protactinium	92 U 238.03 Uranium	93 Np 237 Neptunium	94 Pu 244 Plutonium	95 Am 243 Americium	96 Cm 247 Curium	97 Bk 247 Berkelium	98 Cf 251 Californium	99 Es 252 Einsteinium	100 Fm 257 Fermium	101 Md 258 Mendelevium	102 No 259 Nobelium	103 Lr 260 Lawrencium			

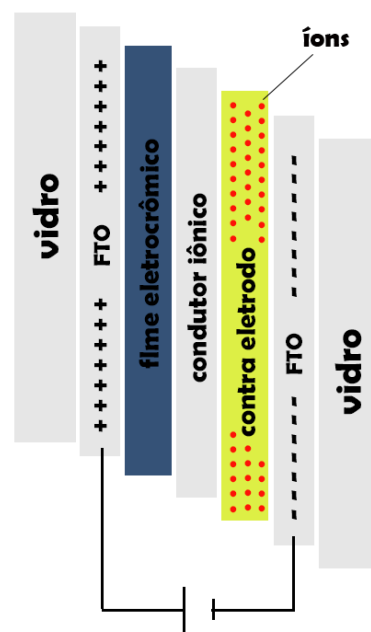
■ coloração catódica  
■ coloração anódica  
■ ■ coloração catódica/anódica

Figura 1 - Tabela periódica evidenciando os óxidos de metais de transição de acordo com sua coloração.

Fonte: Adaptação de GRANQVIST 1995 [22]

### 2.3 Dispositivo Eletrocromico

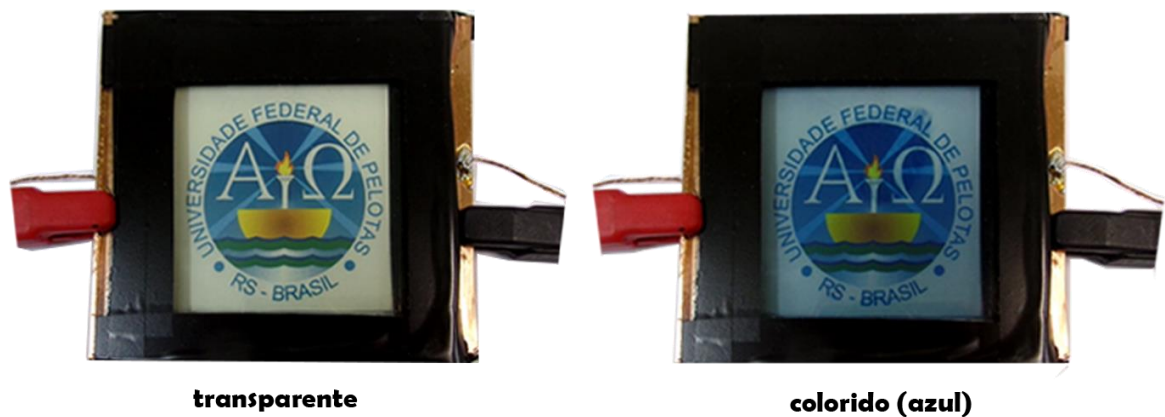
Um dispositivo eletrocromico é constituído por multicamadas seladas em forma de “*Sandwich*”, como mostra a Figura 2. Sendo primeiramente, o filme eletrocromico (eletrodo de trabalho) responsável pelo mecanismo de mudança de coloração, depositado sobre um vidro que contém uma fina camada de um condutor transparente, geralmente utiliza-se o ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor). Em seguida, o eletrólito, responsável pela condução iônica que pode ser líquido ou sólido (orgânico ou inorgânico). E por fim, o contra eletrodo, que também é depositado sobre um vidro com um condutor transparente, responsável pelo armazenamento de íons ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc.). O processo de coloração ocorre quando uma pequena diferença de potencial é aplicada, causando uma reação de óxido-redução nos eletrodos, fazendo com que os íons presentes no contra eletrodo migrem através do eletrólito e difundem no eletrodo de trabalho. Na Figura 3 é apresentado um dispositivo eletrocromico desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais - LAFFIMAT da Universidade Federal de Pelotas sob orientação do Prof. Dr. César Avellaneda. O dispositivo é composto por filmes eletrocromicos de  $\text{WO}_3$  sobre ITO separados por um eletrólito sólido à base de Goma Xantana.



**Figura 2** – Representação esquemática de um dispositivo eletrocromico.

Fonte: Adaptação de GRANQVIST 2014 [23]





**Figura 3** – Representação real de um dispositivo electrocrômico de  $\text{WO}_3$  sobre ITO com eletrólito sólido à base de Goma Xantana.

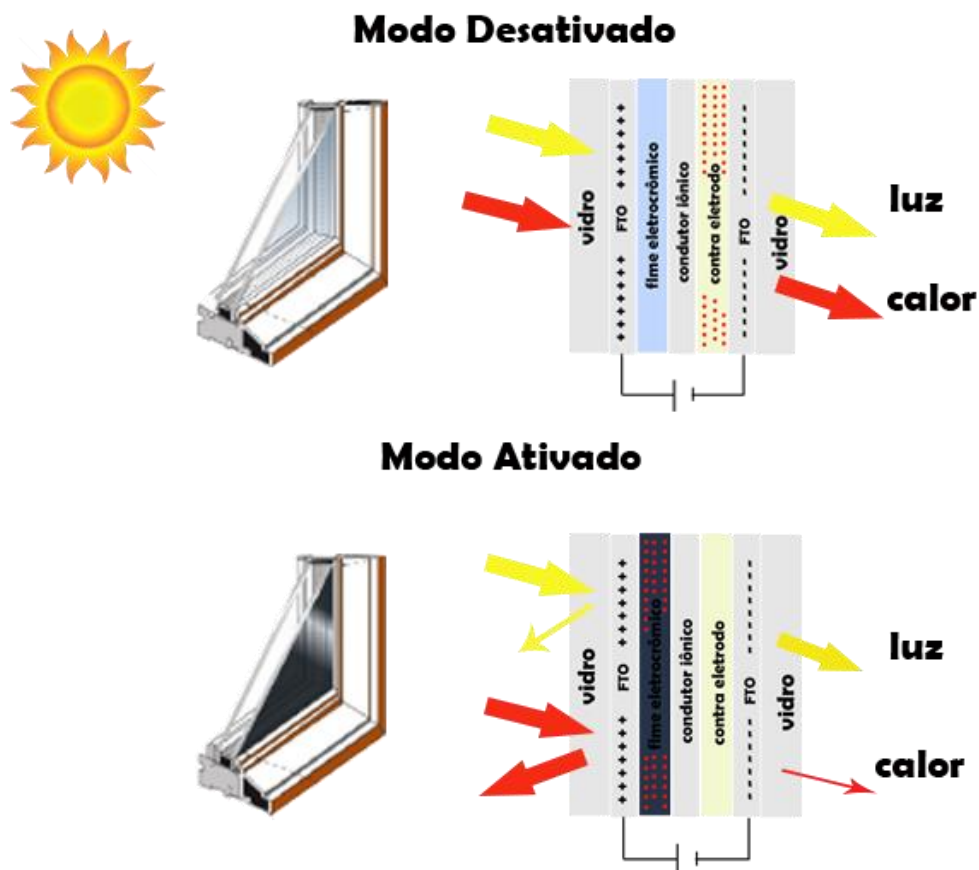
Para avaliar o desempenho de um dispositivo electrocrômico, vários fatores são levados em consideração [24], tais como:

- **Eficiência Electrocrômica ( $\eta$ ):** É o quanto varia a densidade óptica ( $\Delta\text{OD}$ ) por quantidade de carga inserida/extraída ( $Q$ ) numa certa quantidade de área, sendo que quanto maior a relação entre a variação de densidade óptica e quantidade de carga inserida/extraída, melhor será a eficiência electrocrômica do material, dada em  $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ;
- **Contraste Electrocrômico:** É a porcentagem da variação da transmitância ( $\% \Delta T$ ), medido em um determinado comprimento de onda, onde o material apresenta maior contraste óptico;
- **Memória Óptica:** É o quanto o material permanece colorido após a interrupção do circuito elétrico;
- **Tempo de Resposta Óptica:** É a velocidade com que leva o material colorir/descolorir ao estímulo elétrico;
- **Estabilidade:** É geralmente associada a estabilidade electroquímica em relação a reversibilidade do sistema.

## 2.4 Janelas Electrocrômicas

As janelas electrocrômicas, também conhecidas como janelas inteligentes, são compostas por um dispositivo electrocrômico, que quando ativado, é capaz de controlar

a passagem de luz e calor para o interior de um ambiente fechado, proporcionando um conforto térmico e visual. Estudos mostram que esta tecnologia futuramente possa ser uma das mais promissoras formas de economia de energia em edificações. Um estudo realizado 2006 [25] pelo laboratório nacional de Lawrence Berkeley na Califórnia mostra a eficiência econômica destas janelas em um edifício. Segundo os dados publicados, a redução no consumo de energia para sistemas de iluminação foi entre 6 a 25% e para sistemas de climatização (refrigeração) foi entre 19 a 26%, sendo que a redução no consumo de energia no edifício seria de até 25% anuais podendo chegar a mais de 50%, segundo SYRRAKOU e colaboradores [26]. Na Figura 4, é mostrado um esquema representativo em modo de operação das janelas eletrocrômicas. Onde, é possível entender o funcionamento destes dispositivos. Em modo desativado (transparente), a luz visível e a luz infravermelha atravessam a janela eletrocrômica adentrando para o interior, quando ativada, íons e elétrons difundem na matriz do filme eletrocrômico alterando sua coloração, a luz infravermelha então é bloqueada (refletida), enquanto parte da luz visível atravessa a janela.



**Figura 4** – Esquema representativo de uma janela eletrocrômica em modo de operação.

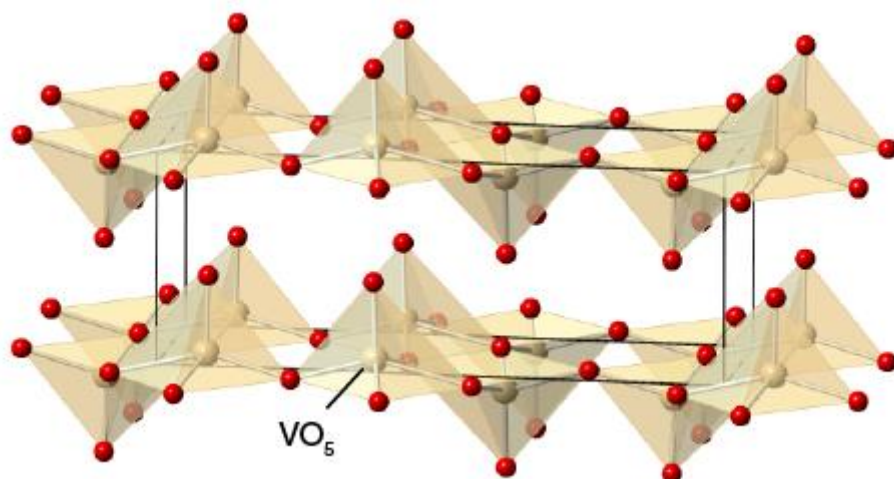
Fonte: Adaptação de SBAR e colaboradores [27]

No entanto, o custo na produção em larga escala destes dispositivos eletrocromicos, torna-os pouco atraentes para o mercado. Muitos estudos ao longo dos anos dedicam-se e buscam torna-los mais acessíveis e atraentes no mercado mundial [28].

## 2.5 Pentóxido de Vanádio – $V_2O_5$

Devido seu alto potencial tecnológico, o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) é extensivamente estudado pela comunidade científica desde a década de 80 [29]. Suas excelentes propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas, eletroquímicas e eletrocromicas, tornaram o pentóxido de vanádio como um material promissor para diversas aplicações, dentre as quais podemos citar: sensores de gás, cátodos em microbaterias de lítios, fotocatalisadores, contra eletrodo em dispositivos eletrocromicos, etc. [30, 31].

Dos óxidos de vanádio, o pentóxido de vanádio é mais estável assumindo valência +5. Sua estrutura cristalina é altamente anisotrópica, formando estruturas ortorrômbicas em camadas com parâmetros de rede aproximadamente em  $a = 11.519$  Å,  $b = 3.564$  Å e  $c = 4.373$  Å, arranjados na forma de um octaedro distorcido [32], como podemos observar na Figura 5, fazendo com que o  $V_2O_5$  seja um excelente material de intercalação de íons e elétrons.

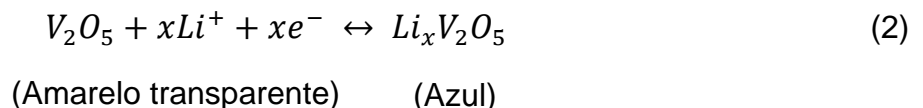


**Figura 5** – Estrutura cristalina ortorrômbica do  $V_2O_5$  com um átomo de vanádio pentacoordenado com cinco átomos de oxigênio.

Fonte: ChemTube 3D [33]

Em vista disso, filmes finos de  $V_2O_5$  têm atraído bastante o interesse dos pesquisadores para aplicação em microbaterias recarregáveis de íons de lítio e dispositivos eletrocromáticos. Geralmente, a utilidade deste material em dispositivo eletrocromático, é na forma de um contra eletrodo, na funcionalidade de armazenamento de íons/elétrons, como também, na forma de eletrodo complementar ao eletrodo de trabalho, sendo que estes também alteram sua coloração, proporcionando melhor eficiência ao eletrodo de trabalho. Filmes finos de  $V_2O_5$  têm sido preparados por vários métodos em diferentes substratos, incluindo sol-gel [34-39], *sputtering* [40,41], spray pirólise [42,43], eletrodeposição [44], deposição química a vapor [45,46], etc.

A inserção reversível de íons e elétrons nos filmes finos de  $V_2O_5$ , ocorre durante o processo de oxidação e redução (redox), assumindo eletrocromismo anódico e catódico em diferentes faixas de comprimento de onda, passando pela cor amarelo-verde-azul. Na Equação 2, é representada uma reação eletrocromática catódica do filme fino de  $V_2O_5$  em perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ).



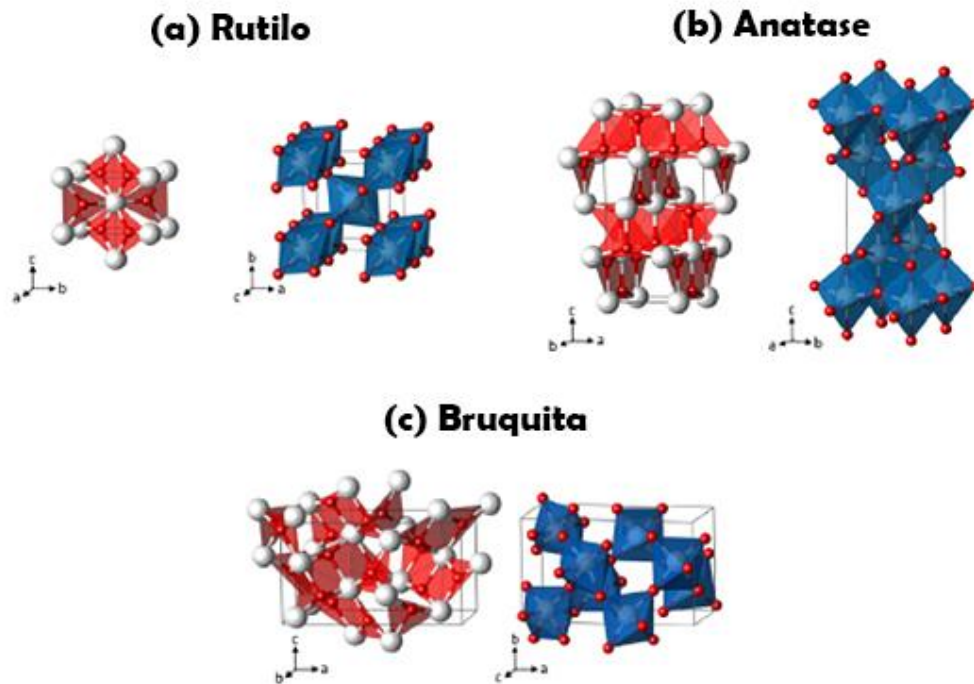
Apesar de que filmes finos de  $V_2O_5$  apresentarem alta capacidade de armazenamento de íons ( $Li^+$ ) e possuir boas respostas eletrocromáticas. Estudos mostram que filmes de  $V_2O_5$  possuem algumas limitações em comparação aos outros óxidos metálicos, onde apresentam alguns fatores desfavoráveis para aplicação em dispositivos eletrocromáticos, dentre as quais podemos citar, a baixa reversibilidade e estabilidade cíclica, baixa condutividade iônica e alta resistência elétrica ao longo dos ciclos. Segundo KIM e colaboradores, isto ocorre devido ao aprisionamento de íons em sua estrutura cristalina ao longo dos ciclos de inserção/extração decorrentes de leves distorções estruturais [47]. Um estudo realizado por MINETT e OWEN, mostraram que a adição de  $TiO_2$  na matriz do  $V_2O_5$ , melhora significativamente a estabilidade cíclica, como também, aumenta a capacidade de armazenamento de íons/elétrons [48]. E segundo DAVIES e colaboradores, isto ocorre devido a uma

redução preferencial de  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$ , impedindo a reorganização da estrutura, proporcionando uma melhor estabilidade e reversibilidade cíclica [49].

## 2.6 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), assim como o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ), possui excelentes propriedades físicas e químicas, além disso possui baixa toxicidade, podendo ser encontrado com abundância na crosta terrestre, o que torna seu custo relativamente baixo. O  $TiO_2$  é um dos materiais mais estudados devido a seu grande potencial tecnológico, atualmente a aplicação deste material têm se direcionado para células solares, catálise, microbaterias de lítio, sensores de gás e dispositivos electrocrômicos [50-57]. O  $TiO_2$  é um metal de transição com propriedades electrocrômicas interessantes que apresenta uma rápida inserção/extração reversível de íons ( $Li^+$ ) proporcionando mudanças reversíveis em sua coloração, passando do transparente para o azul devido à redução de íons  $Ti^{4+}$  [58].

O  $TiO_2$  possui três formas distintas de cristalografia, (a) Rutilo com parâmetros de rede  $a = b = 4.5937 \text{ \AA}$  e  $c = 2.9581 \text{ \AA}$ ; (b) Anatase com parâmetros de rede  $a = b = 3.7482 \text{ \AA}$  e  $c = 9.5146 \text{ \AA}$  e (c) Bruquita com parâmetros de rede  $a = 9.16 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.43 \text{ \AA}$  e  $c = 5.13 \text{ \AA}$ . Na Figura 6 (a) e (b), mostram a estrutura cristalina do rutilo e anatase na forma tetragonal com células unitárias contendo um átomo de titânio coordenando seis átomos de oxigênio na configuração octaédricas, sendo que a diferença entre as duas estruturas está nas distorções e disposições dos seus octaedros [59]. Já a Figura 6 (c), mostra a estrutura bruquita na forma ortorrômbica, com uma célula unitária composta por cada átomo de titânio coordenando seis átomos de oxigênio com distorções dos octaedros de oxigênio em zig-zag [60,61].



**Figura 6** – Representação planar  $Ti_3O$  à esquerda e do poliedro  $TiO_6$  à direita para as fases do  $TiO_2$  Rutilo (a), Anatase (b) e Bruquita (c). Os átomos de Ti sendo representado com bolas brancas e os de O de vermelhas.

Fonte: Adaptação de LANDMANN [62].

Das três formas cristalográficas, a bruquita é a menos estudada por ser extremamente difícil de sintetizar, alto custo na produção e por ter pouca aplicabilidade [63]. Em contrapartida, a fase rutilo é a mais estudada por ser termodinamicamente estável e mais fácil de sintetizar, no entanto a fase anatase pode converter-se em rutilo quando aquecida acima de 900°C, possuindo quase as mesmas propriedades do rutilo, como exemplo o brilho, dureza e densidade [64].

## 2.7 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é uma das técnicas mais utilizadas para sintetizar materiais, com vantagens em relação outras técnicas, tais como, facilidade e simplicidade; custo substancialmente baixo; controle morfológico, estrutural e na composição química do material e sendo bastante versátil na síntese de vários materiais, conforme a Figura 7, com boa qualidade em diferentes formas, tais como volumes, filmes finos, nanopartículas, nanotubos, etc. [65-67].

**Elementos utilizados na síntese Sol-Gel**

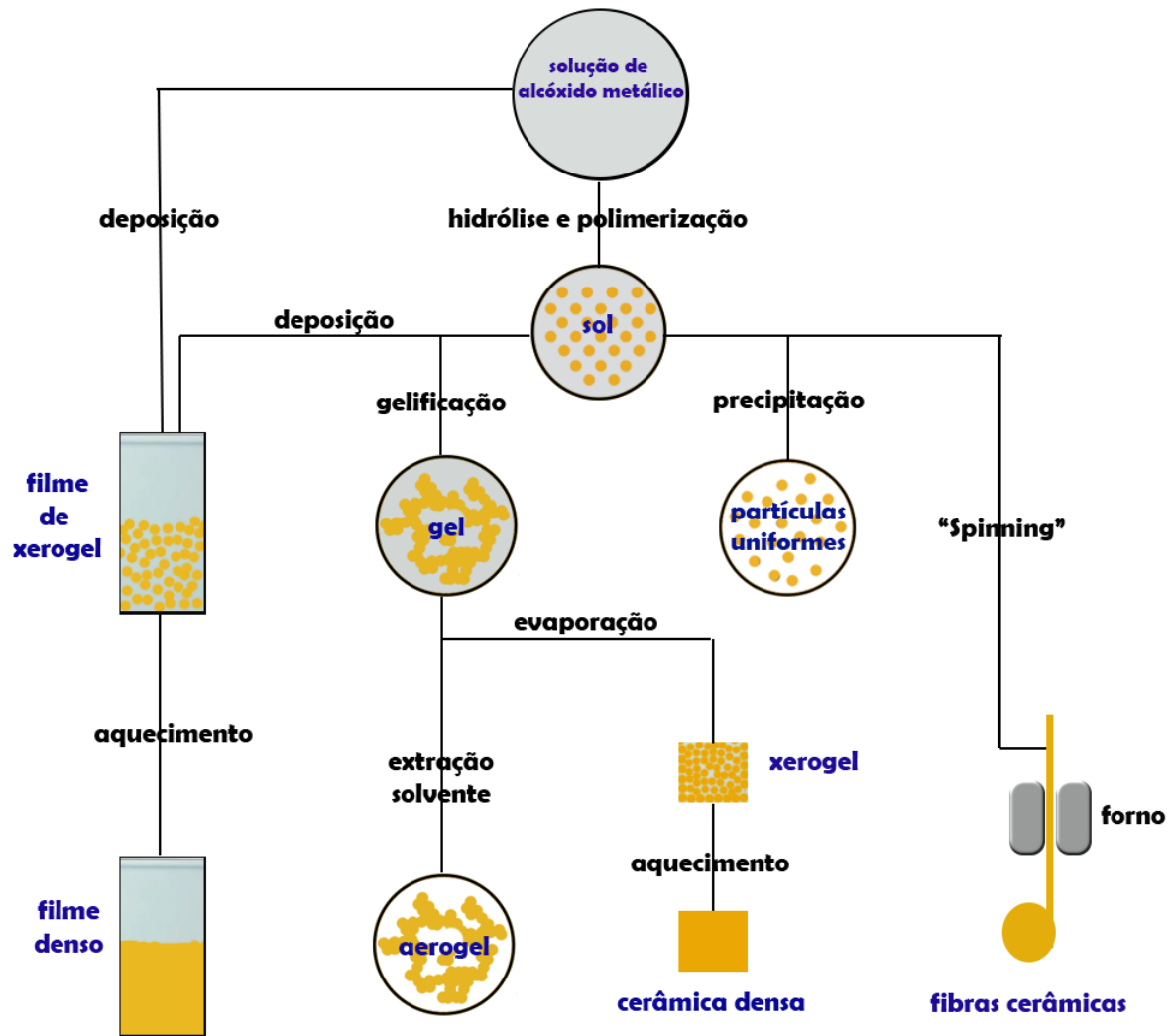
1 <b>H</b> 1.0079 Hydrogen																	2 <b>He</b> 4.0026 Helium
3 <b>Li</b> 6.941 Lithium	4 <b>Be</b> 9.0122 Beryllium											5 <b>B</b> 10.811 Boron	6 <b>C</b> 12.011 Carbon	7 <b>N</b> 14.007 Nitrogen	8 <b>O</b> 15.999 Oxygen	9 <b>F</b> 18.998 Fluorine	10 <b>Ne</b> 20.180 Neon
11 <b>Na</b> 22.989 Sodium	12 <b>Mg</b> 24.305 Magnesium											13 <b>Al</b> 26.982 Aluminum	14 <b>Si</b> 28.086 Silicon	15 <b>P</b> 30.974 Phosphorus	16 <b>S</b> 32.065 Sulfur	17 <b>Cl</b> 35.453 Chlorine	18 <b>Ar</b> 39.948 Argon
19 <b>K</b> 39.098 Potassium	20 <b>Ca</b> 40.078 Calcium	21 <b>Sc</b> 44.956 Scandium	22 <b>Ti</b> 47.867 Titanium	23 <b>V</b> 50.942 Vanadium	24 <b>Cr</b> 51.996 Chromium	25 <b>Mn</b> 54.938 Manganese	26 <b>Fe</b> 55.845 Iron	27 <b>Co</b> 58.933 Cobalt	28 <b>Ni</b> 58.693 Nickel	29 <b>Cu</b> 63.546 Copper	30 <b>Zn</b> 65.38 Zinc	31 <b>Ga</b> 69.723 Gallium	32 <b>Ge</b> 72.630 Germanium	33 <b>As</b> 74.922 Arsenic	34 <b>Se</b> 78.96 Selenium	35 <b>Br</b> 79.904 Bromine	36 <b>Kr</b> 83.80 Krypton
37 <b>Rb</b> 85.468 Rubidium	38 <b>Sr</b> 87.62 Strontium	39 <b>Y</b> 88.906 Yttrium	40 <b>Zr</b> 91.224 Zirconium	41 <b>Nb</b> 92.906 Niobium	42 <b>Mo</b> 95.94 Molybdenum	43 <b>Tc</b> 98 Technetium	44 <b>Ru</b> 101.07 Ruthenium	45 <b>Rh</b> 102.91 Rhodium	46 <b>Pd</b> 106.42 Palladium	47 <b>Ag</b> 107.87 Silver	48 <b>Cd</b> 112.41 Cadmium	49 <b>In</b> 114.82 Indium	50 <b>Sn</b> 118.71 Tin	51 <b>Sb</b> 121.76 Antimony	52 <b>Te</b> 127.60 Tellurium	53 <b>I</b> 126.90 Iodine	54 <b>Xe</b> 131.29 Xenon
55 <b>Sc</b> 132.91 Scandium	56 <b>Ba</b> 137.33 Barium	57-71 <b>La-Lu</b>	72 <b>Hf</b> 178.49 Hafnium	73 <b>Ta</b> 180.95 Tantalum	74 <b>W</b> 183.84 Tungsten	75 <b>Re</b> 186.21 Rhenium	76 <b>Os</b> 190.23 Osmium	77 <b>Ir</b> 192.22 Iridium	78 <b>Pt</b> 195.08 Platinum	79 <b>Au</b> 196.97 Gold	80 <b>Hg</b> 200.59 Mercury	81 <b>Tl</b> 204.38 Thallium	82 <b>Pb</b> 207.2 Lead	83 <b>Bi</b> 208.98 Bismuth	84 <b>Po</b> 209 Polonium	85 <b>At</b> 210 Astatine	86 <b>Rn</b> 222 Radon
87 <b>Fr</b> 223 Francium	88 <b>Ra</b> 226 Radium	89-103 <b>Ac-Lr</b>	104 <b>Rf</b> 261 Rutherfordium	105 <b>Db</b> 262 Dubnium	106 <b>Sg</b> 266 Seaborgium	107 <b>Bh</b> 264 Bohrium	108 <b>Hs</b> 269 Hassium	109 <b>Mt</b> 268 Meitnerium	110 <b>Uun</b> 271 Ununium	111 <b>Uuu</b> 272 Ununium	112 <b>Uub</b> 285 Unbibium	113 <b>Uut</b> 284 Ununtrium	114 <b>Uuq</b> 289 Ununquadium	115 <b>Uup</b> 288 Ununpentium	116 <b>Uuh</b> 289 Ununhexium	117 <b>Uus</b> 289 Ununseptium	118 <b>Uuo</b> 289 Ununoctium
			57 <b>La</b> 138.91 Lanthanide	58 <b>Ce</b> 140.12 Cerium	59 <b>Pr</b> 140.91 Praseodymium	60 <b>Nd</b> 144.24 Neodymium	61 <b>Pm</b> 145 Promethium	62 <b>Sm</b> 150.36 Samarium	63 <b>Eu</b> 151.96 Europium	64 <b>Gd</b> 157.25 Gadolinium	65 <b>Tb</b> 158.93 Terbium	66 <b>Dy</b> 162.5 Dysprosium	67 <b>Ho</b> 164.93 Holmium	68 <b>Er</b> 167.26 Erbium	69 <b>Tm</b> 168.93 Thulium	70 <b>Yb</b> 173.04 Ytterbium	71 <b>Lu</b> 174.96 Lutetium
			88 <b>Ac</b> 227 Actinide	90 <b>Th</b> 232.04 Thorium	91 <b>Pa</b> 231.04 Protactinium	92 <b>U</b> 238.03 Uranium	93 <b>Np</b> 237 Neptunium	94 <b>Pu</b> 244 Plutonium	95 <b>Am</b> 243 Americium	96 <b>Cm</b> 247 Curium	97 <b>Bk</b> 247 Berkelium	98 <b>Cf</b> 251 Californium	99 <b>Es</b> 252 Einsteinium	100 <b>Fm</b> 257 Fermium	101 <b>Md</b> 258 Mendelevium	102 <b>No</b> 259 Nobelium	103 <b>Lr</b> 260 Lawrencium

Figura 7 - Tabela periódica evidenciando os elementos usados na síntese sol-gel.

Fonte: Adaptação de DISLICH 1986 [67]

Atualmente, este processo tem sido muito utilizado para preparar filmes finos de diversos óxidos de metais de transição pelo método de *spin coating* [68-71] e *dip coating* [72-76]. A síntese no processo sol-gel para deposição de filmes finos consiste em várias etapas numa sequência, tais como (a) precursores iniciais, (b) hidrólise, (c) monômero de formação, (d) condensação e polimerização, (e) formação de sol e (f) a gelificação, divididos em três fases. A primeira fase começa na preparação do precursor apropriado em forma de composto orgânico complexo que sofrerá reação de hidrólise, que pode ser catalisada por ácido, geralmente utiliza-se HCl ou HNO<sub>3</sub>, aumentando a velocidade da reação. A segunda fase envolve o processo de condensação ou polimerização dos produtos de hidrólise, que produzirá uma rede reticulada de partículas coloidais, o sol. E finalmente, a última fase, a da deposição do sol de precursor sobre um substrato para formar um filme de xerogel e com aquecimento forma um filme denso gel. Entretanto, através do processo sol-gel é possível obter várias outras formas de materiais, tais como aerogel, xerogel, cerâmica

densa, fibras cerâmicas, etc. Como mostra o fluxograma do processo sol-gel na Figura 8 [77].



**Figura 8** – Fluxograma do processo sol-gel.

Fonte: Adaptação de BRINKER 1990 [77]



## 2.8 Dip Coating

Conhecida como a técnica de mergulho, o *dip coating* é uma técnica bastante requisitada e utilizada atualmente. Sua excelente praticidade na obtenção dos filmes com diversas dimensões e espessuras, custo operacional relativamente baixo e uma excelente reprodutibilidade [77], faz com que esta técnica seja substancialmente vantajosa em relação a outras técnicas de deposição. A possibilidade em controlar a espessura do filme, através da velocidade de imersão/emersão, faz com que obtenha filmes mais otimizados com diferentes espessuras, sendo que, quanto maior a velocidade de emersão, maior será a espessura do filme. O processo de deposição consiste em um processo mecânico e controlado da imersão/emersão do substrato na solução química, passando pelas seguintes etapas, como mostra a Figura 9.

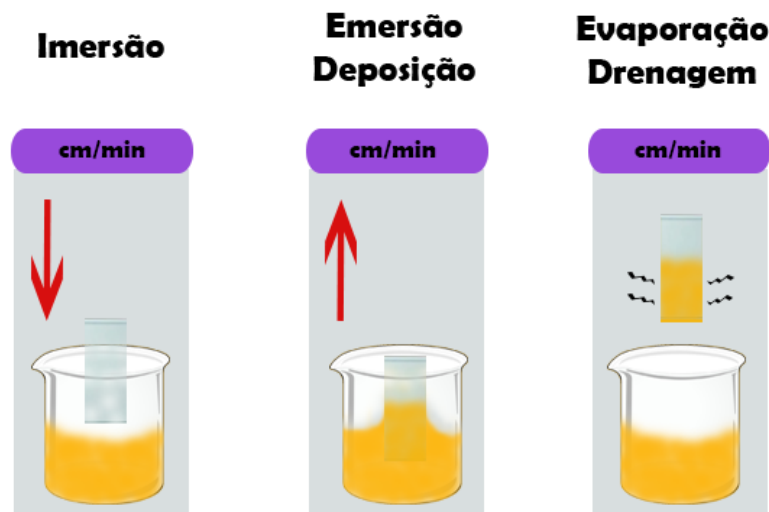


Figura 9 – Processo de deposição pela técnica *Dip Coating*.

Fonte: Adaptação de BRINKER 1990 [77]

No processo de imersão, o substrato preso em uma garra é imergido dentro da solução com velocidade constante, com isso ocorre o revestimento do substrato na solução. Em seguida o substrato é emergido com velocidade constante formando uma fina camada da solução, conseqüentemente ocorre o processo de drenagem e evaporação. Ao final do processo é obtido um filme de xerogel homogêneo e após o tratamento térmico é obtido um filme denso.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Estudar e avaliar as propriedades electrocrômicas dos filmes finos de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  para uma possível utilização como contra-eletrodo em um dispositivo electrocrômico para aplicação em janelas electrocrômicas.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Preparar os sóis de  $V_2O_5:TiO_2$  pelo processo sol-gel;
- Preparar sóis com diferentes dopagens em mol % de  $TiO_2$ , com a finalidade de determinar a composição com melhores resultados em termos de propriedades electrocrômicas;
- Depositar os filmes finos utilizando a técnica de *dip coating* com diferentes velocidades de deposição e camadas;
- Caracterizar os filmes estruturalmente, morfologicamente, electroquimicamente e opticamente;
- Estudar e avaliar as propriedades electrocrômicas dos filmes.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão os procedimentos e técnicas experimentais utilizadas na preparação e deposição dos filmes finos de  $V_2O_5:TiO_2$  e técnicas de caracterizações utilizadas.

### 4.1 Síntese do Sol de $V_2O_5:TiO_2$

Para a síntese do sol de  $V_2O_5:TiO_2$  foram utilizados alcóxido de vanádio {OV [OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>} – (oxitriisopropóxido de vanádio) e alcóxido de titânio {Ti [OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} – (Isopropóxido de titânio) como precursores, isopropanol como solvente e ácido acético glacial como catalisador. Inicialmente foram adicionados em um frasco fechado 10 mL de isopropanol e 0,5 mL de ácido acético glacial, em seguida submeteu-se à uma agitação magnética por 10 min. Logo após, foram adicionados 1,2 mL de oxitriisopropóxido de vanádio e submeteu-se a agitação por mais 15 min. Em seguida foram realizadas diferentes dopagens em mol % de isopropóxido de titânio e submetendo-se à agitação magnética por mais 15 min, conforme Figura 10.

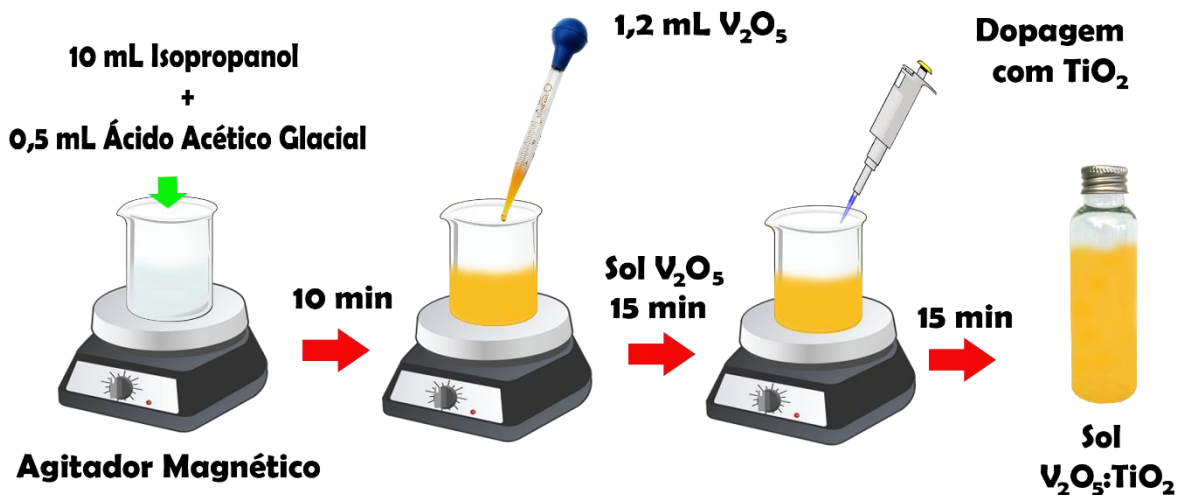


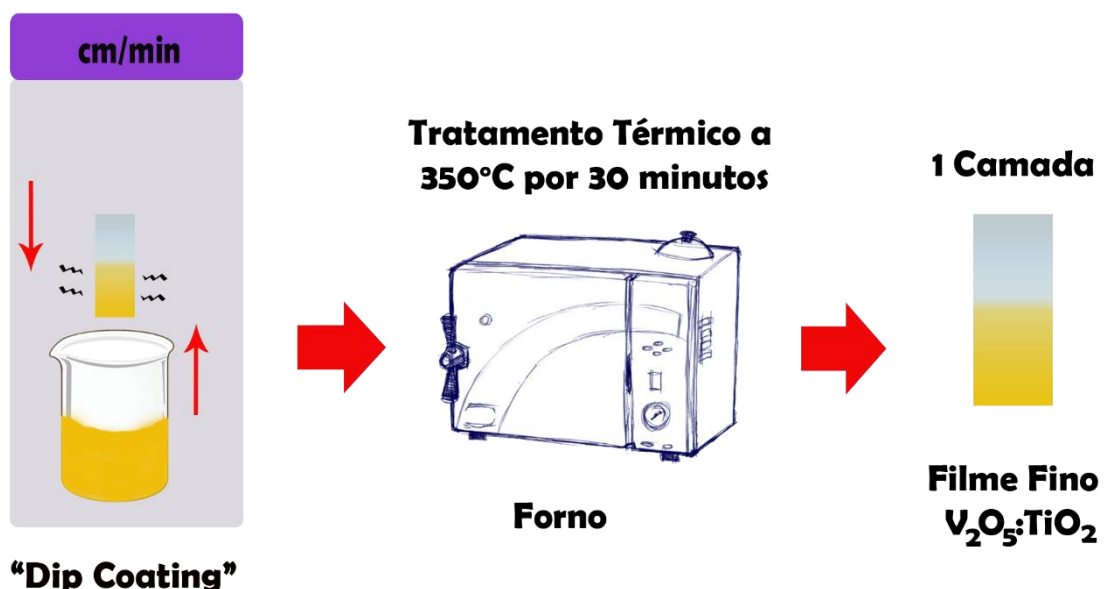
Figura 10 – Esquema representativo da preparação do sol de  $V_2O_5:TiO_2$  pelo processo sol-gel

Foram preparadas quatro soluções com dopagens de 5; 7,5; 10 e 12,5 mol % de isopropóxido de titânio, com a finalidade de determinar a composição com melhores resultados em termos de propriedades electrocrômicas. As soluções foram utilizadas após 24 hs e mantidas em conservação numa temperatura entre 6 a 10 °C.

#### 4.2 Deposição dos Filmes Finos de $V_2O_5:TiO_2$ – *Dip Coating*

Antes da deposição dos filmes, realizou-se um procedimento minucioso de limpeza dos substratos, utilizando acetona e álcool isopropílico ambos submetidos por 15 min a ultrassom de banho, em seguida lavados com bastante água destilada. A limpeza exerce um papel fundamental para a adesão do filme no substrato.

Os filmes finos de  $V_2O_5:TiO_2$  foram depositados sobre substratos de FTO (vidro recoberto com uma fina camada condutora transparente) com dimensão de 1 x 3 cm. Na Tabela 1 são mostrados os filmes preparados pelo processo sol-gel com diferentes camadas e com diferentes velocidades de imersão/emersão, sendo que cada camada foi tratada a uma temperatura de 350 °C por 30 min, conforme Figura 11.



**Figura 11** – Esquema representativo da deposição dos filmes de finos de  $V_2O_5:TiO_2$  pelo processo sol-gel.

**Tabela 1** – Filmes preparados pelo processo sol-gel com diferentes camadas e com diferentes velocidades de deposição.

Filmes Finos	Velocidade do <i>Dip Coating</i> (cm/min)	Nº Camadas
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub> – 5 mol %	10	1
		2
		3
	15	1
		2
		3
	20	1
		2
		3
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub> - 7,5 mol %	10	1
		2
		3
	15	1
		2
		3
	20	1
		2
		3
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub> – 10 mol %	10	1
		2
		3
	15	1
		2
		3
	20	1
		2
		3
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :TiO <sub>2</sub> - 12,5 mol %	10	1
		2
		3
	15	1
		2
		3
	20	1
		2
		3

### 4.3 Caracterização dos Filmes Finos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:TiO<sub>2</sub>

Neste item são abordadas as técnicas de caracterização utilizadas para estudo das propriedades dos filmes obtidos pelo processo sol gel.

### 4.3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica utilizada para investigar os processos de oxidação/redução, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons na superfície de eletrodos quimicamente modificados [78-79]. Esta técnica consiste em uma varredura repetidamente entre dois potenciais com velocidade constante aplicado no eletrodo de trabalho, em nosso caso, o filme fino de  $V_2O_5:TiO_2$ . Estes potenciais variam continuamente com o tempo, causando reações de oxidação e redução de espécies eletroativas [80]. Como resposta, no equipamento de medição (potenciostato), obtém-se o fluxo de corrente que flui pelo eletrodo de trabalho em função do potencial aplicado, gerando um gráfico chamado voltamograma cíclico ( $I \times E$ ).

Através das medidas de voltametria cíclica podemos obter os picos de potenciais anódicos ( $E_{pa}$ ) e catódicos ( $E_{pc}$ ), como também, os picos de correntes anódicos ( $i_{pa}$ ) e os picos de corrente catódicos ( $i_{pc}$ ). Além disso, é possível obter informações sobre a reversibilidade do sistema, tomando a razão entre a carga anódica e catódica ( $Q_a/Q_c$ ) onde, para sistemas reversíveis possui razão igual a 1 (um) independente da velocidade de varredura [81]

As medidas eletroquímicas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos do Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTec da Universidade Federal de Pelotas – UFPEL com o auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833, utilizando uma cela eletroquímica contendo três eletrodos, tendo como contra-eletrodo uma placa de platina (Pt) com área de  $1 \text{ cm}^2$ , um fio de prata (Ag) como eletrodo de referência e como eletrodo de trabalho o filme fino de  $V_2O_5:TiO_2$  imerso em perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ) dissolvido em carbonato de propileno (PC) a 0,1 M. Foram utilizados os potenciais catódicos (-0,85 V) e anódicos de (+0,85 V) com uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

### 4.3.2 Cronoamperometria e Cronocoulometria

A cronoamperometria e cronocoulometria são técnicas eletroquímicas que consistem na aplicação de saltos de potenciais no eletrodo de trabalho (filme fino de  $V_2O_5/TiO_2$ ). Estas técnicas são utilizadas para investigar os fenômenos de absorção e transferências de espécies eletroativas na superfície do eletrodo, bem como, a

determinação quantitativa de espécies eletroativas no eletrodo. O equipamento de medição (galvanostato) registra o fluxo de corrente que flui pelo eletrodo de trabalho em função do tempo ( $I \times t$ ), gerando uma curva chamada cronoamperograma. A curva de cronocoulometria é dada pela carga em função do tempo ( $Q \times t$ ) [82].

As medidas de cronoamperometria e cronocoulometria foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos do Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTec da Universidade Federal de Pelotas – UFPEL com o auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833 utilizando a mesma célula eletroquímica descrita na seção 4.3.1, com potencial de polarização catódica de  $-0,85 \text{ V}$  e anódica de  $+0,85 \text{ V}$  e com tempos de polarização/despolarização de 15, 30 e 60 s.

#### **4.3.3 Perfilometria - Espessura**

A técnica de perfilometria é muito utilizada para análise topológica superficial de materiais, no entanto, vem sendo bastante utilizada para análise de espessura de filmes finos. Esta técnica consiste na interação (contato) de uma ponta fina de diamante com a superfície do filme, que se movimenta de acordo com as variações verticais da superfície e um detector capta estas variações que converte em sinais elétrico [83]. Na prática funciona com uma ponta (agulha) de diamante acoplado a um transformador diferencial variável linear, com a sigla LVDT, do inglês Linear Variable Differential Transformer, que varre a superfície do filme acoplado a uma mesa de alta precisão que se movimenta horizontalmente. Na ponta do LVDT possui um detector magnético que detecta as variações verticais da superfície do filme que converte em sinais elétricos, em seguida convertidos em sinais digitais que são enviados para o computador que gera um gráfico da altura em função do deslocamento [83].

As medidas de espessura por perfilometria foram realizadas no CTI (Centro de Tecnologia da Informação) Renato Archer – Campinas – SP, utilizando um perfilômetro VEECO DEKTAK D-150 realizado pelo Dr. Fernando Ely.

#### 4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma das técnicas primordiais e mais utilizada para estudo das propriedades estruturais dos materiais. Esta técnica permite a identificação de compostos cristalinos, bem como a determinação dos parâmetros de rede, tamanho de cristalito, orientação preferencial e grau de cristalinidade. Na prática, a técnica consiste no bombardeamento do material em estudo com feixes de raios-X, onde estes interagem com os átomos ordenados em planos cristalinos e são difratados em determinado ângulo, que são captados pelo detector, gerando no visualizador (computador) picos de difração correspondentes aos planos cristalinos do material, gerando um difratograma [84,85].

O princípio da técnica se baseia na deflexão de uma onda pela rede cristalina do material. A reflexão acontece para ângulos que obedeçam à lei de Bragg [86]. Nesta condição, a diferença de caminho entre os raios-X espalhados deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou de outra forma:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3)$$

Onde:

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

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente

$d$  = distância entre os centros espalhadores

$\theta$  = ângulo de incidência dos raios-X

Esta equação matemática, que demonstra a estrutura dos cristais, ou seja, analisa se a interferência é construtiva e, em caso positivo, demonstra a estrutura cristalina e orientação do material estudado, de acordo com as distâncias interatômicas.

As medidas de DRX foram realizadas no laboratório de pesquisa da Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA - Campus Bagé, utilizando-se um difratômetro da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV com geometria Bragg-Brentano sob auxílio do Prof. Dr. Wladimir H. Flores.



### 4.3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) é bastante utilizada para uma análise minuciosa da superfície de um material. Através desta técnica é possível obter informações a respeito da morfologia do material, tais como a rugosidade superficial e o tamanho médio dos grãos em uma determinada área do filme. Para interesse deste trabalho foram considerados para estudo de rugosidade, à raiz quadrática média de rugosidade – RSM, do inglês (*Root Mean Square*).

Na prática, esta técnica consiste na interação de uma ponta de prova ou agulha (tip) com a superfície do material estudado. A amostra é acoplada a uma cerâmica piezoelétrica que se move nas direções x, y e z. Um cantilever (haste) com a ponta de prova se aproxima da superfície da amostra. Conforme o movimento do sistema piezoelétrico, o cantilever varre a superfície da amostra movimentando-se verticalmente de acordo com as variações topográficas da interação por força de Wan Der Waals (atrativa ou repulsiva). Um feixe de laser incide na parte superior do cantilever, um fotodetector captura a sua reflexão causado pelo movimento e um programa de microcomputador converte o sinal elétrico resultante em uma imagem micrográfica [87].

O cálculo da rugosidade quadrática média (RSM) é dada pela Equação 4.

$$RSM = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l h^2(x) dx} \quad (4)$$

onde, l é o comprimento da área analisada e h é o perfil médio de rugosidade [87].

Através das imagens de microscopia de força atômica geradas por meio do *software Gwyddion 2.4*, foram possíveis analisar as propriedades morfológicas superficiais dos filmes finos de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$ .

As medidas de AFM foram realizadas no laboratório de pesquisa da Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA - Campus Bagé, utilizando-se um Microscópio de Força Atômica Agilent Technologies 5500, no modo TIP sendo que a área estudada foi de  $1 \times 1 \mu m$  sob auxílio do Prof. Dr. André Gündel.

#### **4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura é extremamente utilizada em diversos ramos da ciência, sendo uma técnica bastante versátil para caracterização microestrutural. A técnica consiste no bombardeamento da amostra com feixes de elétrons de pequeno diâmetro, provenientes de um filamento de tungstênio (W) aquecido a 2700 K, que são acelerados e direcionados por lentes condensadoras em uma faixa de tensão de 1 a 50 kV. Estes feixes de elétrons interagem com superfície da amostra produzindo espalhamentos elásticos e inelásticos, que são captados por detectores especiais e enviados ao computador que gera a imagem tridimensional, obtendo informações a respeito da morfologia, estrutura e composição [88]. Os espalhamentos elásticos são provenientes dos elétrons que interagem com a amostra desviando sua trajetória, mas sem alterar sua energia cinética, sendo então, retroespalhados. Já os espalhamentos inelásticos são provenientes dos elétrons que interagem com os átomos da amostra, perdendo energia cinética e gerando os elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X e catodoluminescência. Os mais utilizados para obtenção das imagens são os elétrons secundários e os retroespalhados [88].

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas nas instalações do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul do Estado (CEME – Sul) da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, através de Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6610LV, com aumentos de 7, 10, 20 e 50 vezes.

#### **4.3.7 Espectroscopia na região do UV-visível - Transmitância (*in situ*)**

A técnica de Espectroscopia na região do UV-visível é utilizada para caracterizar estruturas de moléculas qualitativamente e quantitativamente presente no composto, através da incidência de luz no material que absorve ou emite esta radiação. No entanto, esta técnica também é muito utilizada para análises das propriedades ópticas de filmes finos, obtendo informações a respeito do índice de refração, coeficiente de absorção, transmitância, gap óptico, dentre outros [89-90]. Para o interesse do trabalho esta técnica foi aplicada a medidas *in situ* durante a medida de eletroquímica (descrito na seção 4.3.2). Esta junção de técnicas é conhecida como Espectroeletroquímica, que fornece informações a respeito das

propriedades electrocrômicas com base no espectro de coloração do material durante as reações electrocrômicas.

As reações electrocrômicas dos filmes finos de  $V_2O_5:TiO_2$  foram estudadas por espectroscopia de transmissão nas faixas do UV-visível-infravermelho próximo (300 a 800 nm), com o espectrômetro calibrado em 100% com a célula+eletrólito+FTO. Foi usada a técnica de cronocoulometria (descrito na seção 3.3.2) com potencial polarização de  $-0.85$  V e com potencial de despolarização de  $+0.85$  V ambos medidos no tempo de polarização/despolarização de 60 s. As curvas de transmitância foram obtidas com os filmes não polarizados, em seguida polarizados (colorido) e despolarizados (descolorido).

A transmitância óptica do filme é dada pela razão entre a intensidade luminosa transmitida ( $I_T$ ) e a incidente ( $I_0$ ), como mostra a Equação 5 [91].

$$T = \frac{I_T}{I_0} \text{ ou } \%T = \frac{I_T}{I_0} \times 100\% \quad (5)$$

As medidas de espectroelectroquímicas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTEC da Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, utilizando um espectrofotômetro Agilent Instruments, na faixa de comprimento de onda de 300 até 1100nm.

#### **4.3.8 Espectroscopia na região do UV-visível - Cinética (*in situ*)**

Por meio de medidas de cinética pôde-se analisar o tempo de resposta electrocrômica dos filmes, ou seja, o tempo em que os filmes polarizam/despolarizam mediante a aplicação do potencial catódico e anódico. Para isso utilizou-se um espectrofotômetro operando na faixa monocromática com comprimento de onda  $\lambda=633$  nm, operando simultaneamente *in situ* com a aplicação de potenciais catódicos ( $-0,85$ V) e anódicos ( $0,85$ V), durante 60s de polarização/despolarização. As curvas obtidas são dadas pelas transmitâncias em função do tempo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterizações Eletroquímicas e Eletrocromáticas

#### 5.1.1 Voltametria Cíclica

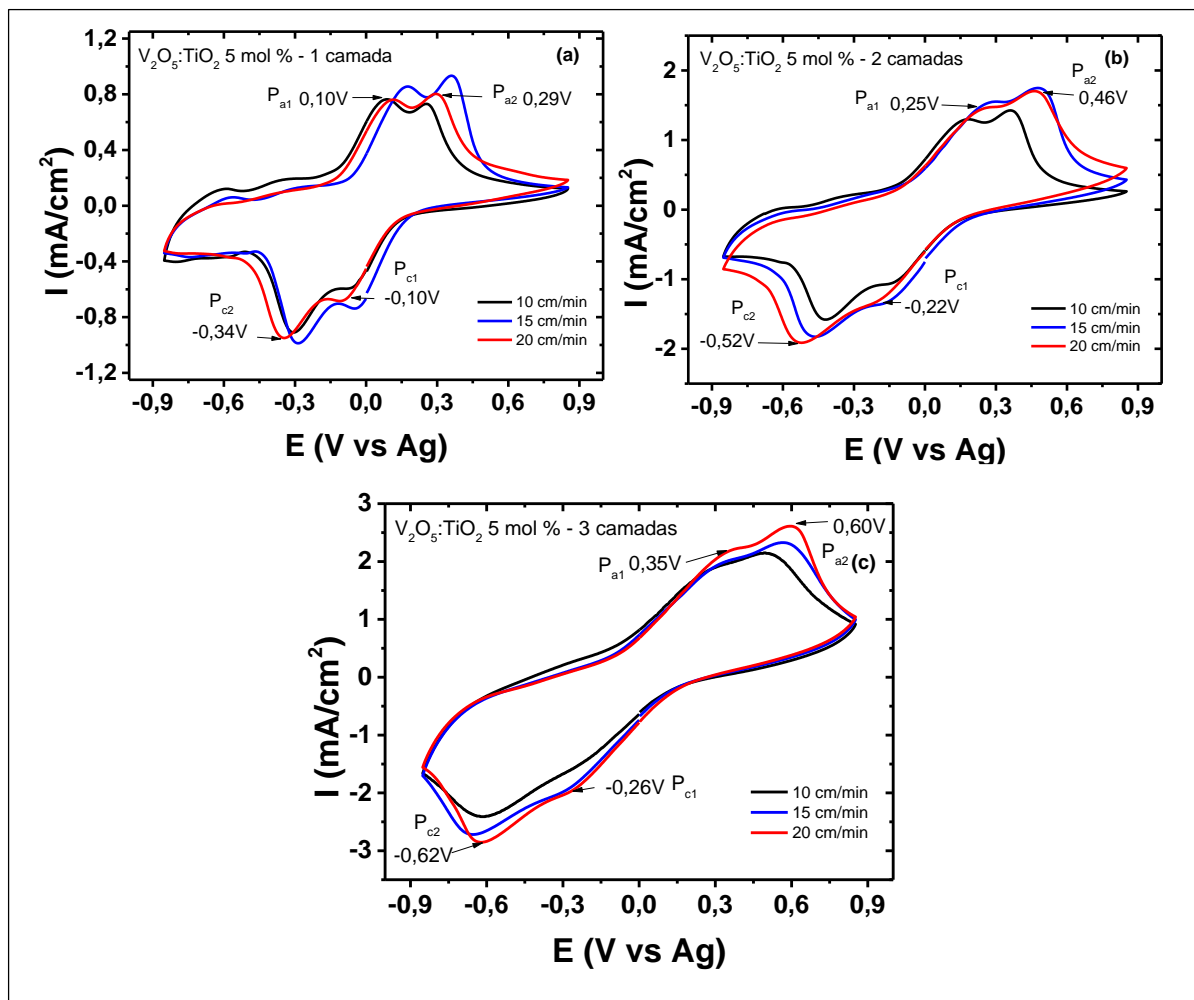
Através das medidas de voltametria cíclica pôde-se analisar os processos de oxidação e redução dos filmes finos de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$ , bem como os comportamentos eletroquímicos dos mesmos.

Na Figura 12, são apresentados os voltamogramas dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com 5 mol % de  $TiO_2$  com diferentes camadas em função da velocidade de imersão/emersão ( $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  – curva preta,  $15 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  – curva azul e  $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  – curva vermelha). Observa-se que os filmes apresentam dois picos de potenciais catódicos ( $P_{c1}/P_{c2}$ ), associados ao processo de inserção de íons de lítio ( $Li^+$ ) (polarização) nos interstícios dos sítios do filme, decorrentes da reação de redução estimulada pela aplicação do potencial negativo de  $-0,85 \text{ V}$ , no qual o filme apresenta-se no seu estado colorido (azul). Também são observados dois picos de potenciais anódicos ( $P_{a1}/P_{a2}$ ), associados ao processo de extração dos íons de lítio (despolarização), decorrentes da reação de oxidação estimulada pela aplicação do potencial positivo de  $+0,85$ . Nota-se que os filmes de uma camada possuem picos de potenciais anódico/catódico bem definidos, e de acordo com o aumento do número de camadas, os picos tornam-se menos evidentes. O aumento do número de camadas e da espessura do filme, proporciona um incremento na densidade de corrente, e conseqüentemente, um aumento na densidade de carga, que pode ser obtida através do cálculo da área dos picos anódicos e catódicos, no entanto as medidas de densidade de carga serão discutidas mais adiante nas curvas de cronocoulometria.

Analisando os picos de potenciais anódicos ( $P_{a1}/P_{a2}$ ) e catódicos ( $P_{c1}/P_{c2}$ ), observa-se que estes sofrem um deslocamento para potenciais mais catódicos, o que está diretamente relacionado com o aumento da camada e da espessura do filme. Pode-se observar este deslocamento analisando apenas os filmes depositados com uma velocidade de  $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  (curva vermelha), nota-se que os filmes de 1 camada (Figura 12 (a)) apresentam dois picos de potenciais anódicos ( $P_{a1}$  e  $P_{a2}$ ) em aproximadamente  $+0,10$  e  $+0,29 \text{ V}$  e dois picos de potenciais catódicos ( $P_{c1}$  e  $P_{c2}$ ) em  $-0,34$  e  $-0,10 \text{ V}$ . Já os filmes de 2 camadas (Figura 12 (b)) os picos anódicos e

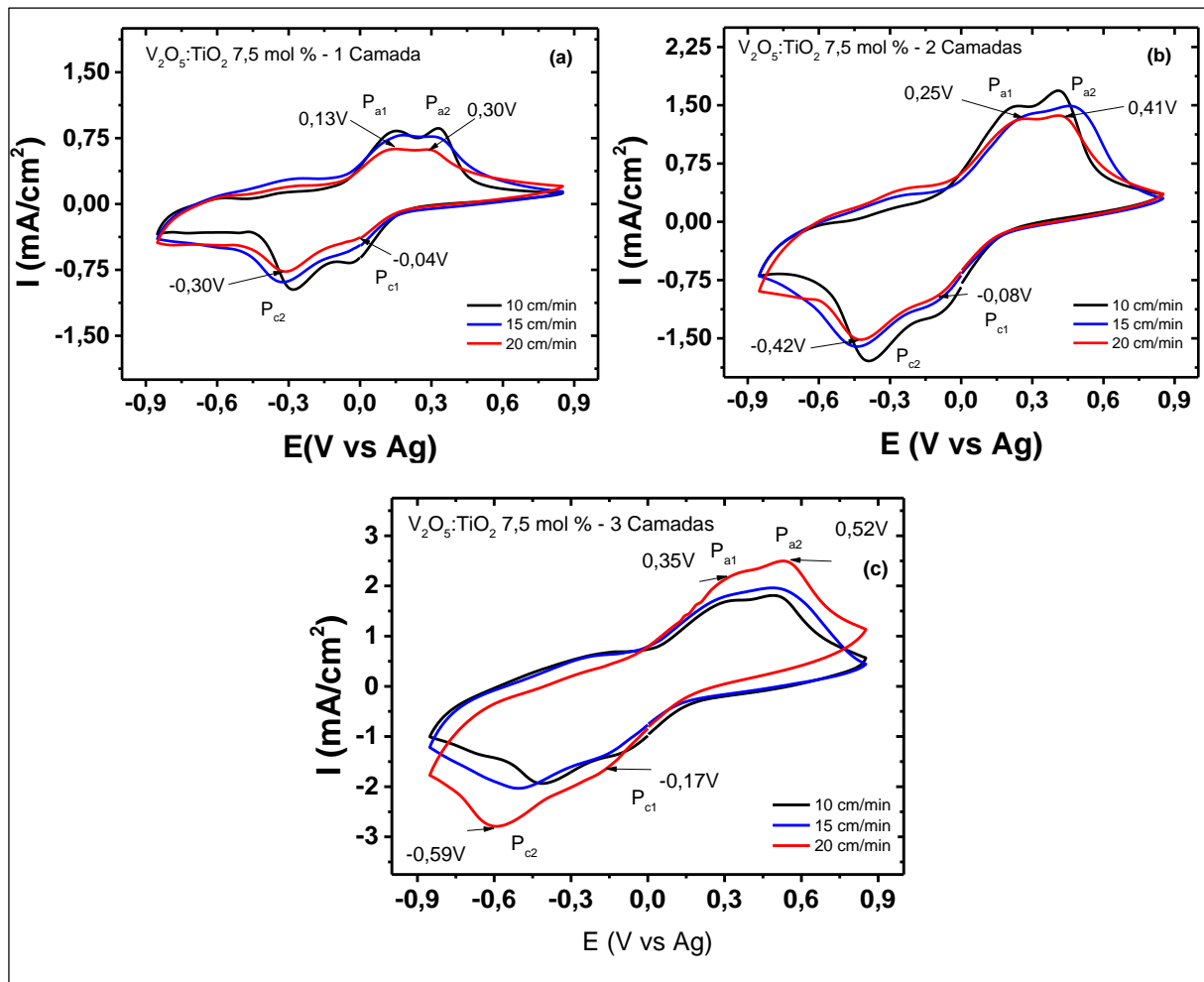
catódicos estão deslocados para potenciais mais catódicos, em aproximadamente +0,25 e +0,46 V e os picos catódicos em -0,52 e -0,22 V, respectivamente. Assim também ocorre com os filmes de 3 camadas (Figura 12 (c)), onde os picos estão em +0,35 e +0,60 V (picos anódicos), e em -0,62 e -0,26 V (picos catódicos). Este deslocamento dos picos (anódico/catódico) para potenciais mais catódicos é observado em todos os filmes, independentemente do teor de dopagem de  $\text{TiO}_2$  (em mol %) como mostra os voltamogramas da Figura 13, 14 e 15.

Observa-se que a intensidade dos picos de correntes, tanto anódicos quanto catódicos, são influenciados pelos números de camadas dos filmes, nota-se que de acordo com o aumento das camadas, os picos de corrente anódica e catódica aumentam significativamente, conforme a Figura 12.



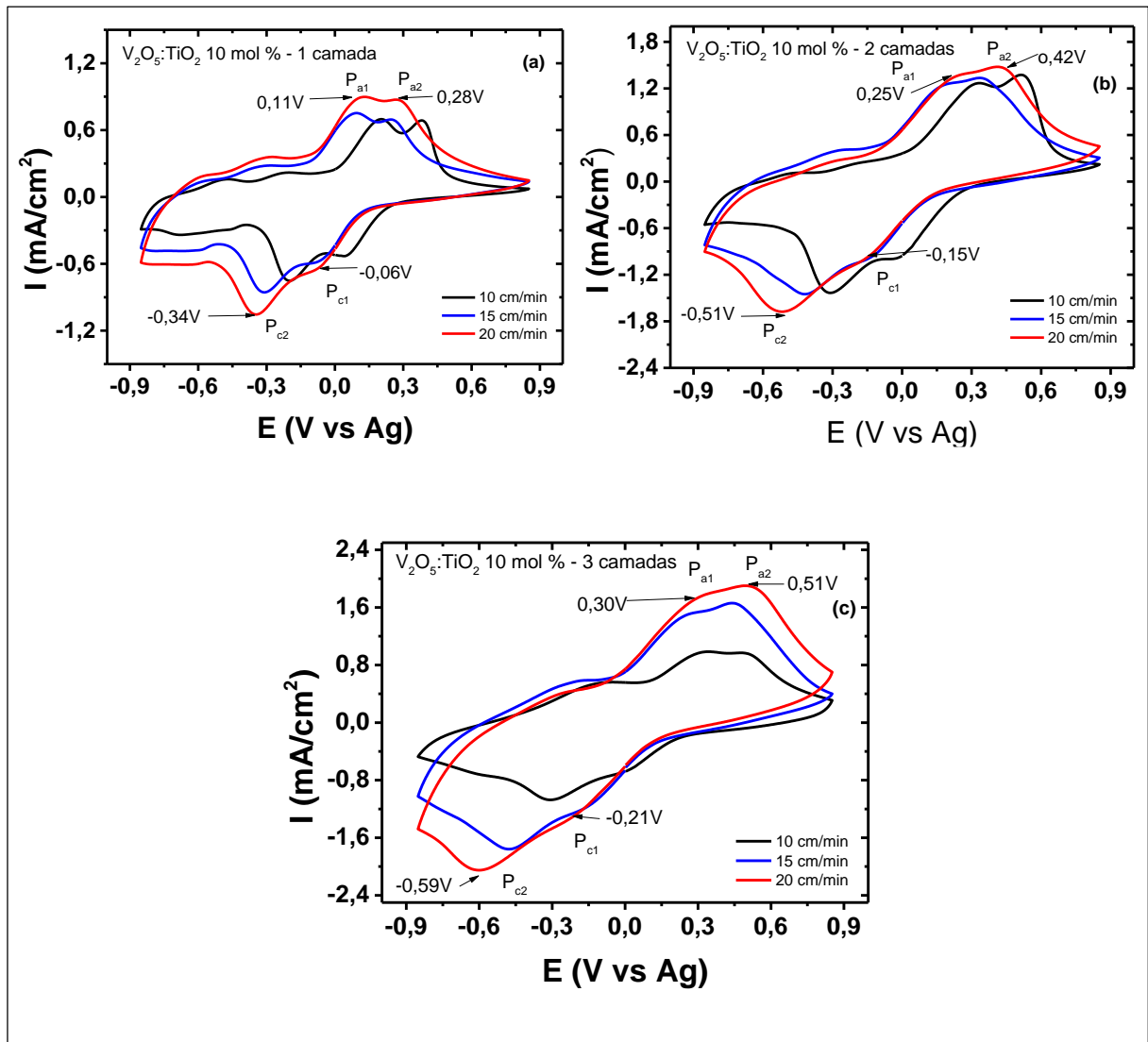
**Figura 12** – Voltamogramas dos filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$  5 mol % preparados pelo processo sol-gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

Os voltamogramas dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com 7,5 mol % de  $TiO_2$  são apresentados na Figura 13. Observa-se que os voltamogramas, assim como nos filmes dopados com 5 mol % de  $TiO_2$ , apresentam dois picos de potenciais anódicos e catódicos mais evidentes nos filmes com menos camadas. É importante salientar que as espessuras dos filmes aumentam de acordo com o aumento da velocidade de deposição do *dip coating*. Portanto, a espessura do filme está diretamente relacionada com a velocidade de deposição. Notou-se que os filmes, apresentaram o mesmo comportamento em relação aos deslocamentos dos picos para potenciais mais catódicos, conforme o aumento do número de camadas e espessura.

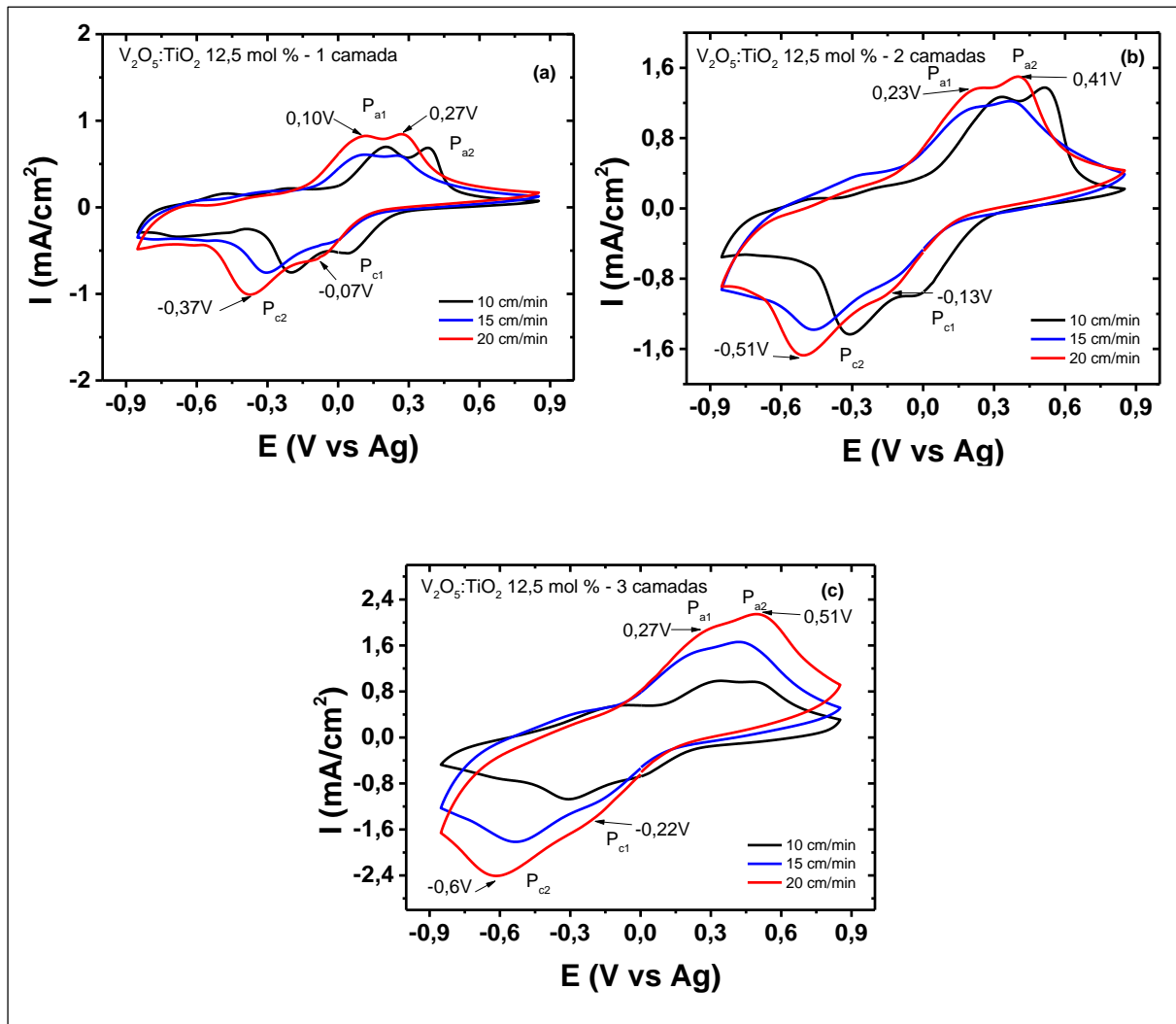


**Figura 13** – Voltamogramas dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  7,5 mol % preparados pelo processo sol-gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

Estas características não são diferentes quando se observa os voltamogramas dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com 10 (Figura 14) e 12,5 (Figura15) mol % de  $TiO_2$ . Ambos possuem os mesmos comportamentos apresentando dois picos de potenciais anódicos e catódicos com um significativo aumento na densidade de corrente de acordo com o aumento das camadas e da espessura dos filmes.



**Figura 14** – Voltamogramas dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  10 mol % preparados pelo processo sol-gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.



**Figura 15** – Voltamogramas dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  12,5 mol % preparados pelo processo sol-gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

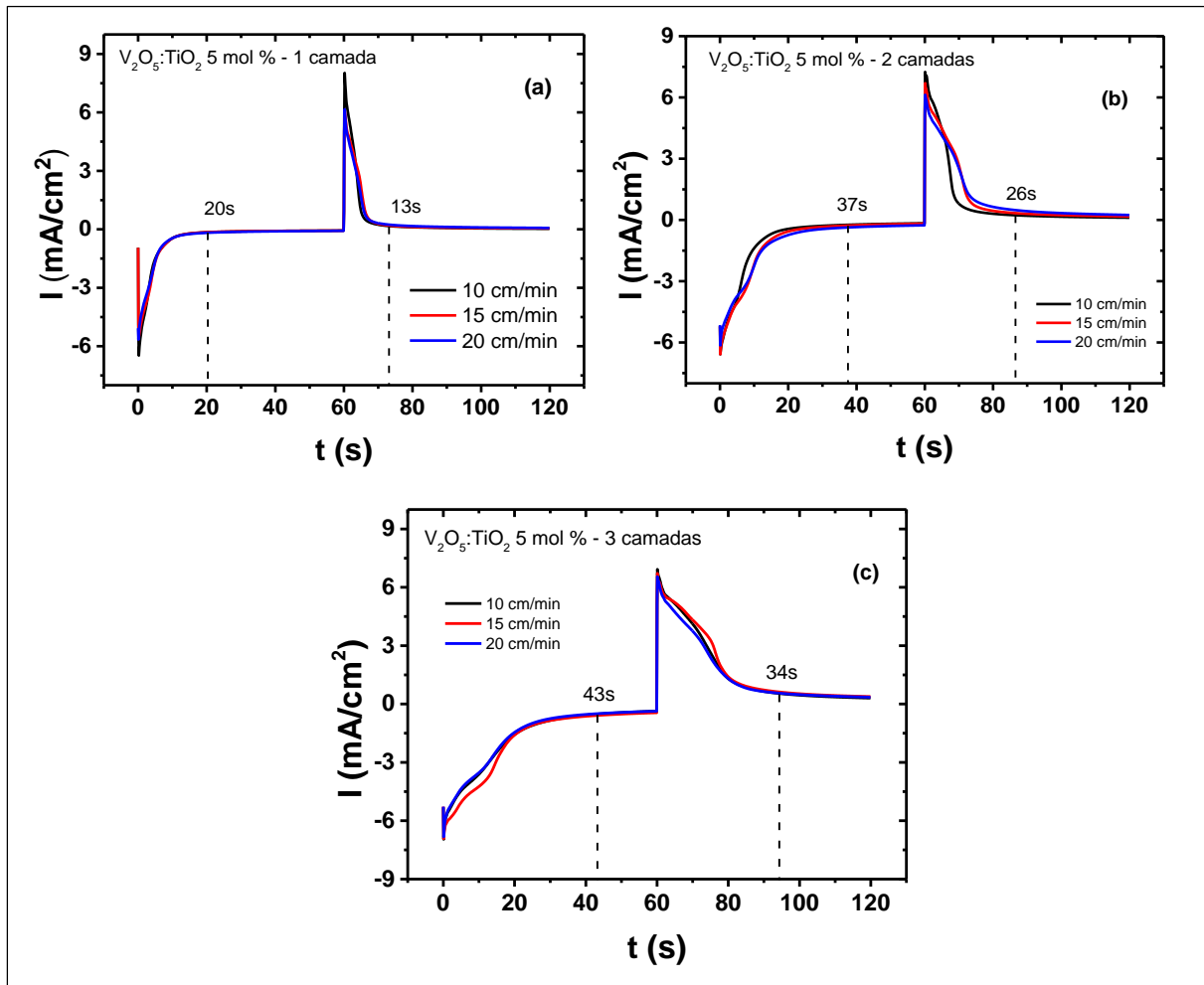
Os voltamogramas discutidos acima foram de fundamental importância para estudos dos comportamentos eletroquímicos e dos processos de oxidação e redução dos filmes finos. No qual, pôde-se observar que o filme de 3 camadas de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  depositado a uma velocidade de 20  $cm \cdot min^{-1}$  apresentou melhores propriedades eletroquímicas, com picos de densidades de correntes anódica ( $I_{pa1}/I_{pa2}$ ) em 2,23 e 2,5  $mA \cdot cm^{-2}$ , aproximadamente, e picos de densidades de correntes catódicas ( $I_{pc1}/I_{pc2}$ ) em -1,82 e 2,81  $mA \cdot cm^{-2}$ , respectivamente.



### 5.1.2 Medidas de Cronoamperometria

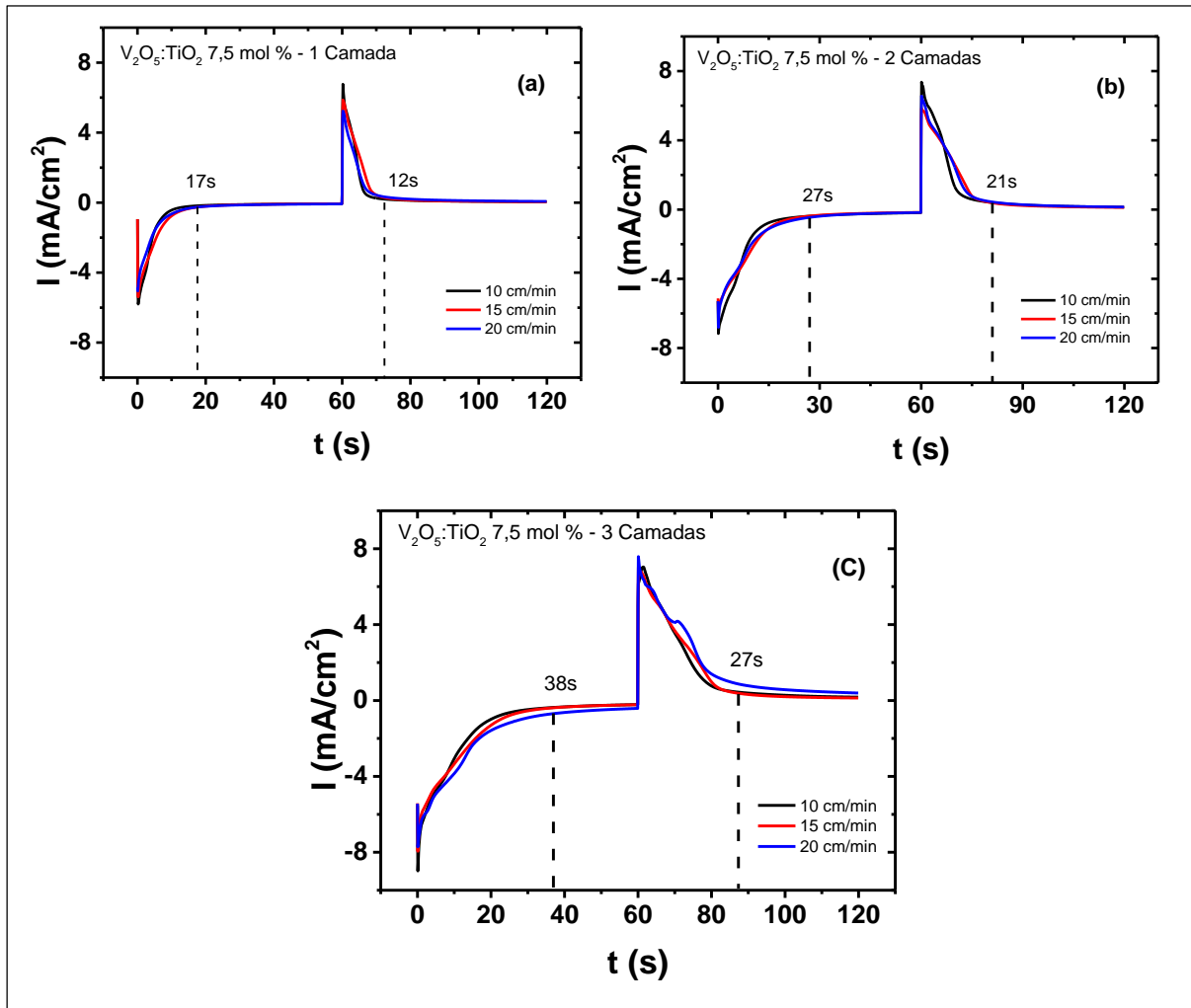
Através da técnica de cronoamperometria, pôde-se analisar a cinética da difusão iônica nos filmes finos de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$ . Foram utilizados tempos de polarização/despolarização de 15, 30 e 60 s utilizando potencial catódico e anódico de  $-0,85$  e  $+0,85$  V. Para o interesse do trabalho, analisaram-se apenas as curvas de cronoamperometria com polarização de 60 s, devido a maior densidade de corrente e, conseqüentemente, maior densidade de carga, obtida em relação aos tempos de 15 e 30 s. Durante o processo de polarização (inserção de íons ( $Li^+$ ) na matriz dos filmes) os filmes assumiram coloração azul e durante o processo de despolarização (extração dos íons ( $Li^+$ )) os filmes retornaram ao seu estado inicial.

As curvas de cronoamperometria dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com 5 mol % de  $TiO_2$  são apresentados na Figura 16. Observa-se que, o aumento do número de camadas, conseqüentemente com o aumento da espessura do filme, influencia no processo de inserção/extração de íons ( $Li^+$ ) na matriz dos filmes. De acordo com as curvas obtidas dos filmes de 1, 2 e 3 camadas, nota-se que o processo de inserção e extração de íons ( $Li^+$ ) tornam-se mais lentos a medida em que aumenta o número de camadas. Analisando-se o filme de uma 1 camada (Figura 16 (a)), nota-se que o processo de inserção de íons de lítio ocorre durante 20 s, aproximadamente, e o processo de extração dos íons ocorre durante 13 s, aproximadamente. Para o filme de 2 camadas (Figura 16 (b)), este processo ocorre em 37 s para a inserção e 26 s, para extração. Para o filme de 3 camadas (Figura 16 (c)), este processo é ainda mais lento em relação ao filme de 1 camada, onde ocorre em torno de 43 s, para inserção e de 34 s para extração, aproximadamente.



**Figura 16** – Curvas de cronoamperograma dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

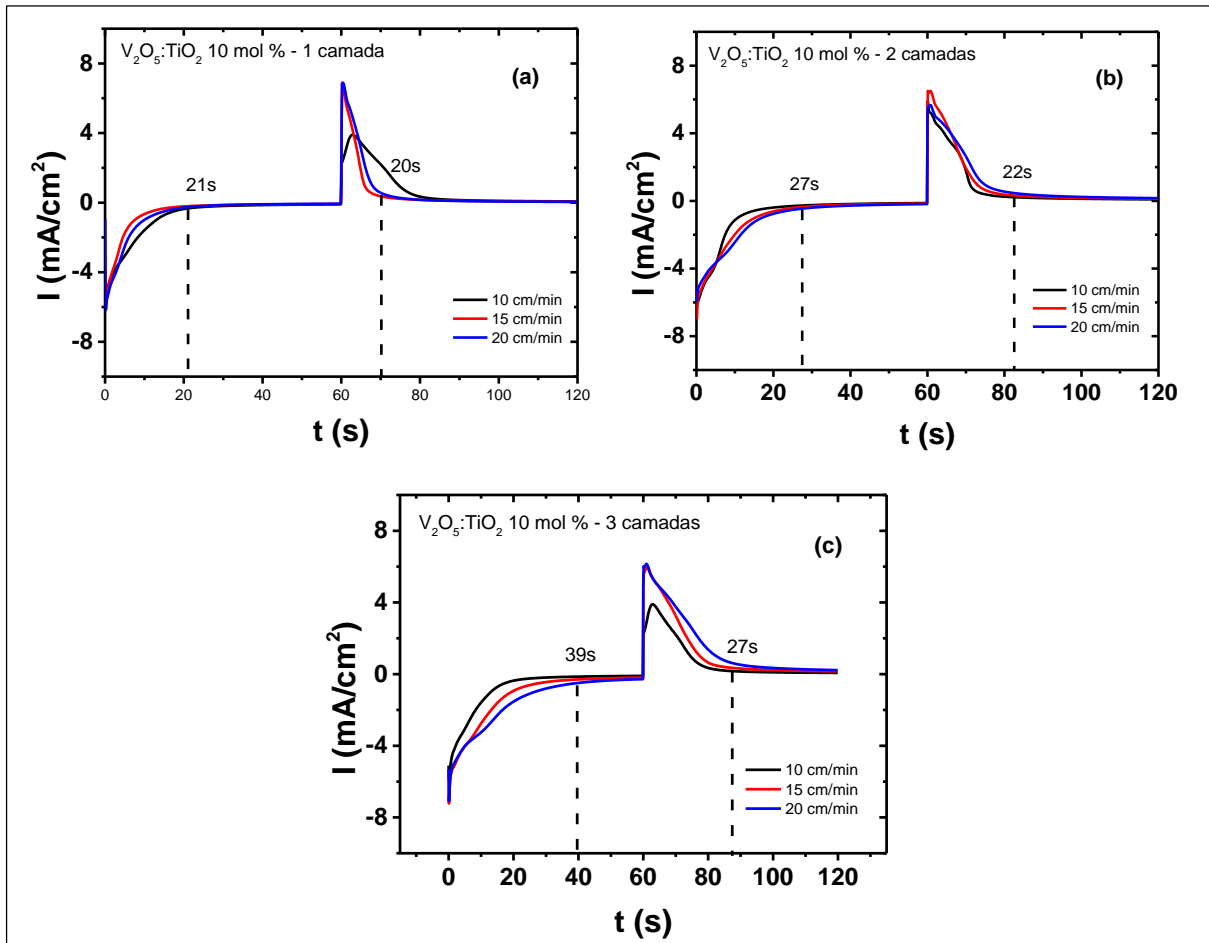
Analisando os filmes de  $V_2O_5$  dopados com 7,5 mol % de  $TiO_2$  apresentados na Figura 17, notou-se que as cinéticas de difusão iônica foram semelhantes às dos filmes dopados com 5 mol % em relação ao processo de inserção/extração de íons de lítio, apresentando um processo de inserção/extração mais lento de acordo com o aumento das camadas dos filmes. Observa-se que nos filmes de 1 camada (Figura 17 (a)), o processo de inserção ocorre durante 17s e o processo de extração ocorre durante 12s, aproximadamente, para os filmes de 2 (Figura (b)) e 3 (Figura (c)) camadas o processo ocorre em intervalos de tempos maiores, tais como, 27 e 21s (inserção/extração) para os filmes de 2 camadas e 38 e 27s (inserção/extração) para os filmes de 3 camadas, como mostra a Figura 17.



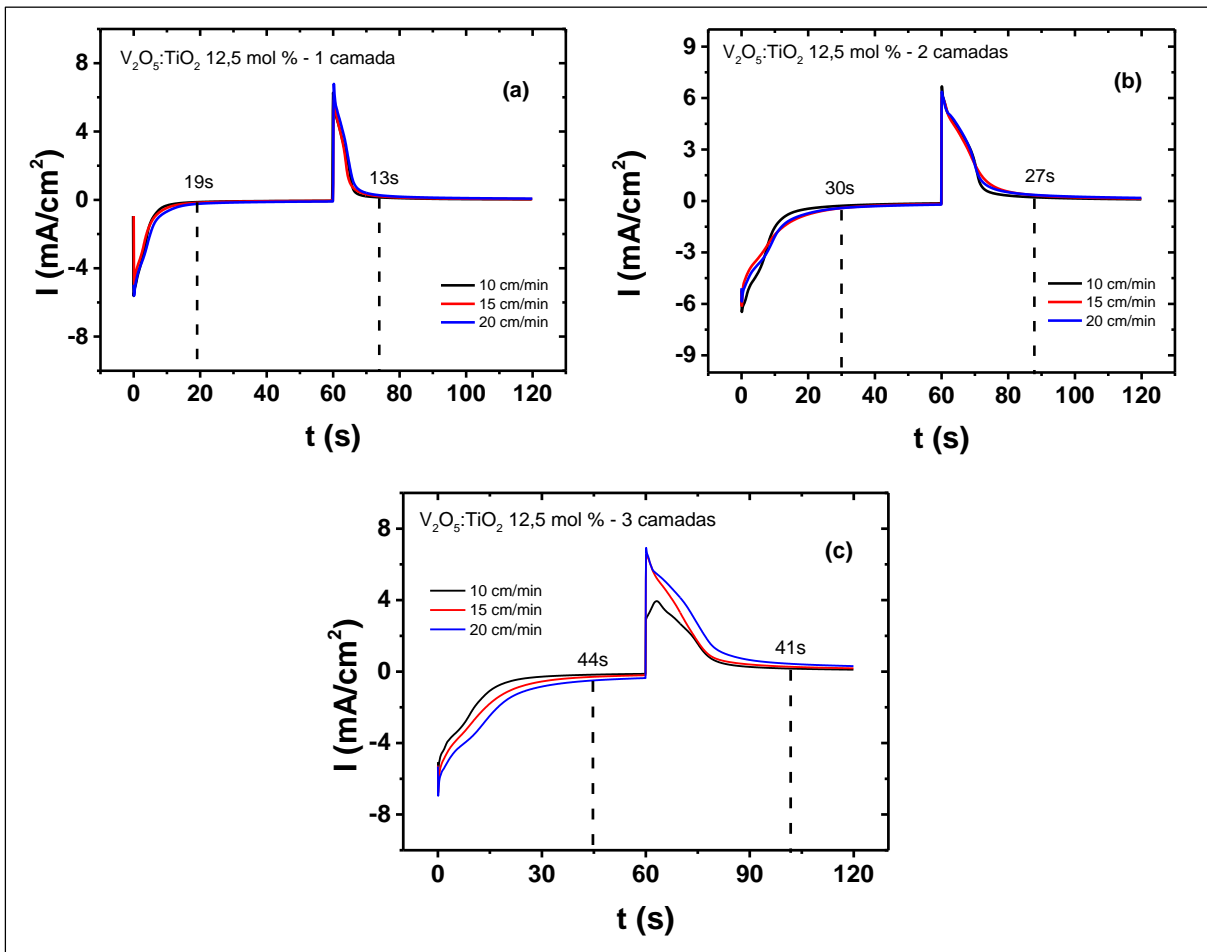
**Figura 17** – Curvas de cronoamperograma dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  7,5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

Para os filmes de  $V_2O_5$  dopados com 10 e 12,5 mol % de  $TiO_2$ , mostrados nas Figuras 18 e 19, apresentam o mesmo comportamento em relação a velocidade de inserção/extração de íons de lítio da matriz dos filmes, conforme as Figuras 18 e 19.

É importante salientar que este processo está diretamente relacionado com a cinética do efeito eletrocromico, ou seja, o efeito de coloração/descoloração. Os filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  apresentaram comportamentos em que o processo de descoloração é mais rápido do que o processo de coloração, para um filme como contra eletrodo em um dispositivo eletrocromico, esta característica é excelente para um bom desempenho no fornecimento de íons ( $Li^+$ ) para o eletrodo eletrocromico primário.



**Figura 18** – Curvas de cronoamperograma dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  10 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.



**Figura 19** – Curvas de cronoamperograma dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  12,5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

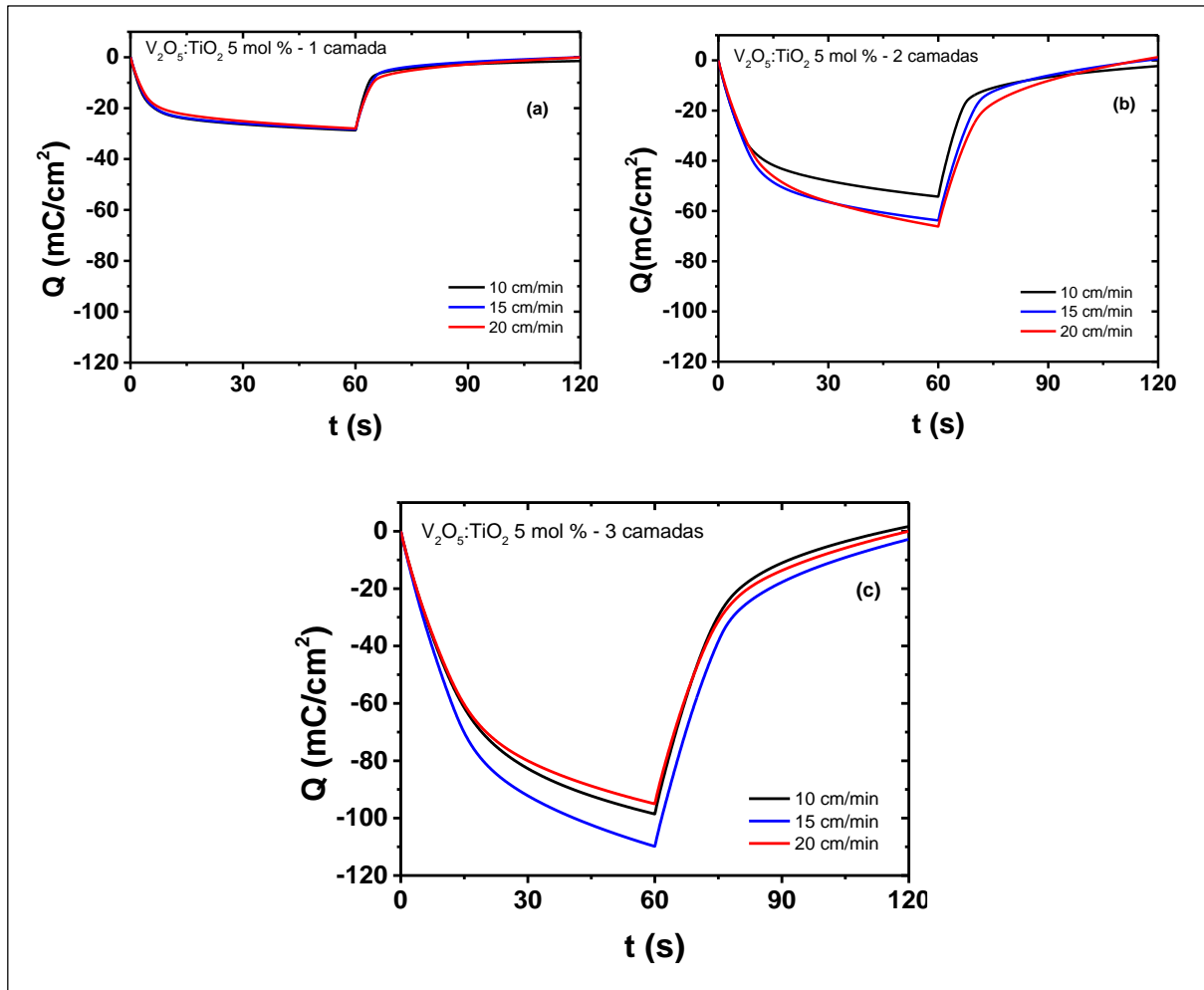
Das análises das curvas de cronoamperometria, observamos que os filmes de  $V_2O_5$  dopados com 7,5 mol % de  $TiO_2$  apresentam maiores intensidade de picos de correntes que está diretamente relacionado com a densidade de carga inserida na matriz dos filmes, além disso, o processo de inserção/extração de íons ( $Li^+$ ) ocorre mais rapidamente em relação aos outros filmes quando se analisa a proporcionalidade de carga inserida com o tempo de inserção.

### 5.1.3 Medidas de Cronocoulometria

Através das curvas de cronocoulometria, foram possíveis obter informações a respeito do mecanismo de reações no eletrodo do trabalho, bem como, as propriedades de armazenamento de cargas. As medidas foram realizadas no laboratório de Filmes Finos do CDTec – UFPEL, utilizando uma célula eletroquímica

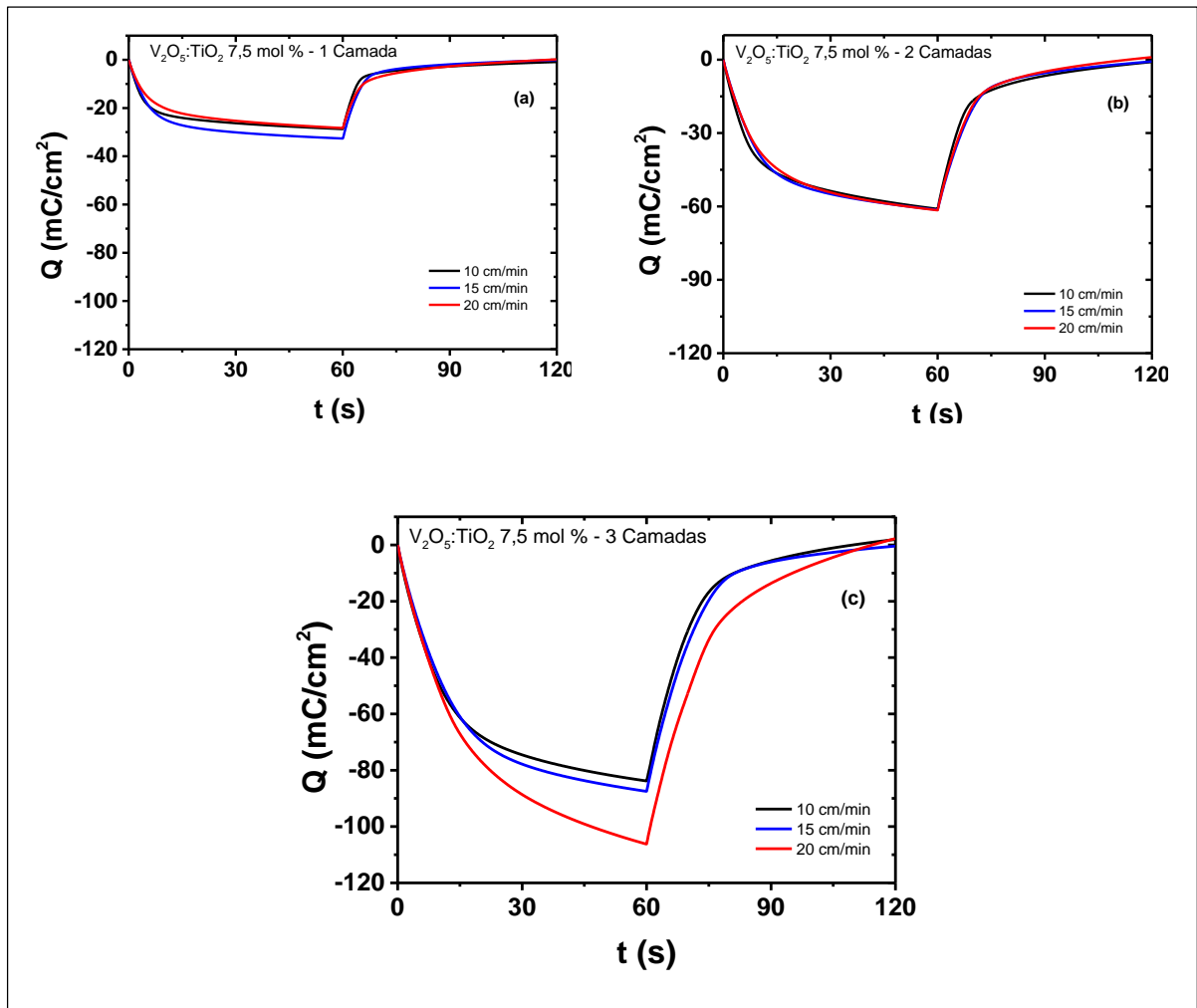
com três eletrodos, um de referência (fio de prata), um contra-eletrodo (placa de platina) e um eletrodo de trabalho, no caso, o filme fino de  $V_2O_5:TiO_2$  imersos em um eletrólito de perclorato de lítio dissolvido em carbonato de propileno. Foram aplicados um pulso quadrado de potencial de +0,85V (processo no qual ocorre a extração dos íons – amarelo) até -0,85V (processo no qual ocorre a inserção de íons – azul) para tempo de polarização de 15, 30 e 60s. Assim como, para as curvas de cronoamperometria, escolheu-se para análises apenas as curvas obtidas com polarização de 60s, para análises das curvas de cronocoulometria foram considerados apenas o tempo de polarização de 60s.

Na Figura 20 são apresentadas as curvas de cronocoulometria dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com 5 mol % de  $TiO_2$ . Observa-se que, à medida em que aumenta as camadas dos filmes, a capacidade de armazenamentos de íons e elétrons nos filmes também aumenta. Nota-se também que o processo de intercalação (inserção) de íons ( $Li^+$ ) ocorre mais lentamente a medida em que aumenta as camadas, isto significa que o processo descoloração dos filmes ocorre mais rapidamente que o processo de coloração. Observa-se também, a influência da velocidade de deposição em relação a capacidade de inserção de íons ( $Li^+$ ), no qual aumenta à medida em que aumenta a velocidade de deposição (*dip coating*). Isto está relacionado com o aumento da espessura dos filmes, já que as espessuras dos filmes aumentam de acordo com o aumento da velocidade de deposição. Uma outra característica observada nos filmes, é a reversibilidade em que ocorre o processo de inserção e extração dos íons ( $Li^+$ ), observa-se que a quantidade de cargas inserida na matriz dos filmes é igual à quantidade de cargas extraídas, ou seja,  $Q_c/Q_a = 1$ .



**Figura 20** – Curvas de cronocoulometria dos filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$  5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

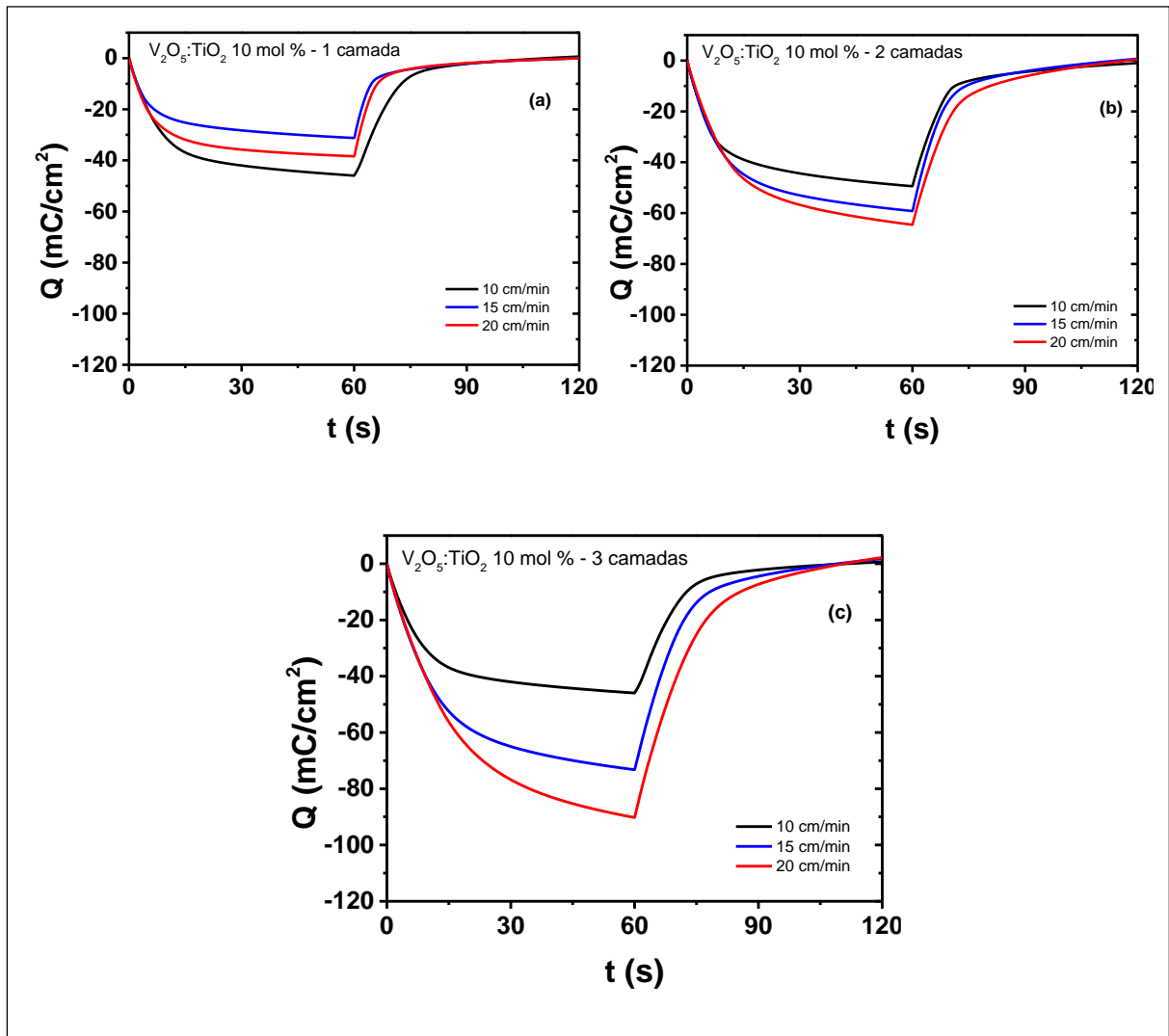
As curvas de cronocoulometria dos filmes dopados com 7,5 mol % de  $\text{TiO}_2$  são apresentados na Figura 21, onde, observa-se que os filmes apresentam excelentes densidades de cargas à medida em que aumentam as camadas. Os filmes de 3 camadas e com velocidade de  $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  foram os que apresentaram melhores densidades de cargas ( $106 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), bem como, uma boa homogeneidade e reversibilidade, sendo que a razão entre as cargas inseridas e extraídas é igual à 1 ( $\mu\text{m}$ ).



**Figura 21** – Curvas de cronocoulometria dos filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$  7,5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

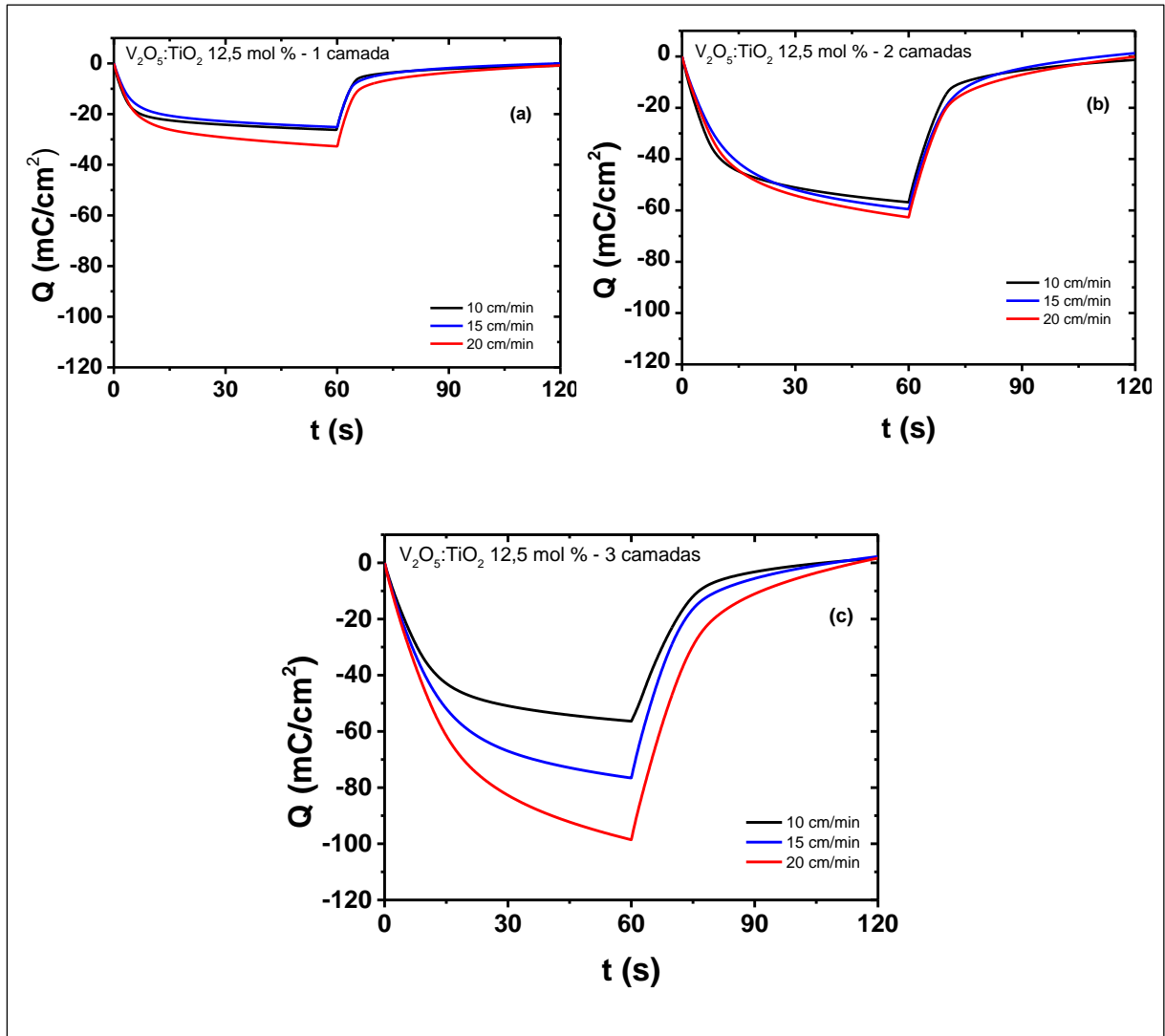
Na Figura 22 são mostradas as curvas de cronocoulometria dos filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopados com 10 mol % de  $\text{TiO}_2$ . Observa-se que os filmes apresentam os mesmos comportamentos dos filmes dopados com 5 e 7,5 mol % em relação ao aumento da densidade de carga de acordo com o aumento das camadas. No entanto, os filmes apresentam baixa densidade de carga quando comparados com os filmes dopados com 5 e 7,5 mol % de  $\text{TiO}_2$ .





**Figura 22** – Curvas de cronocoulometria dos filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$  10 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

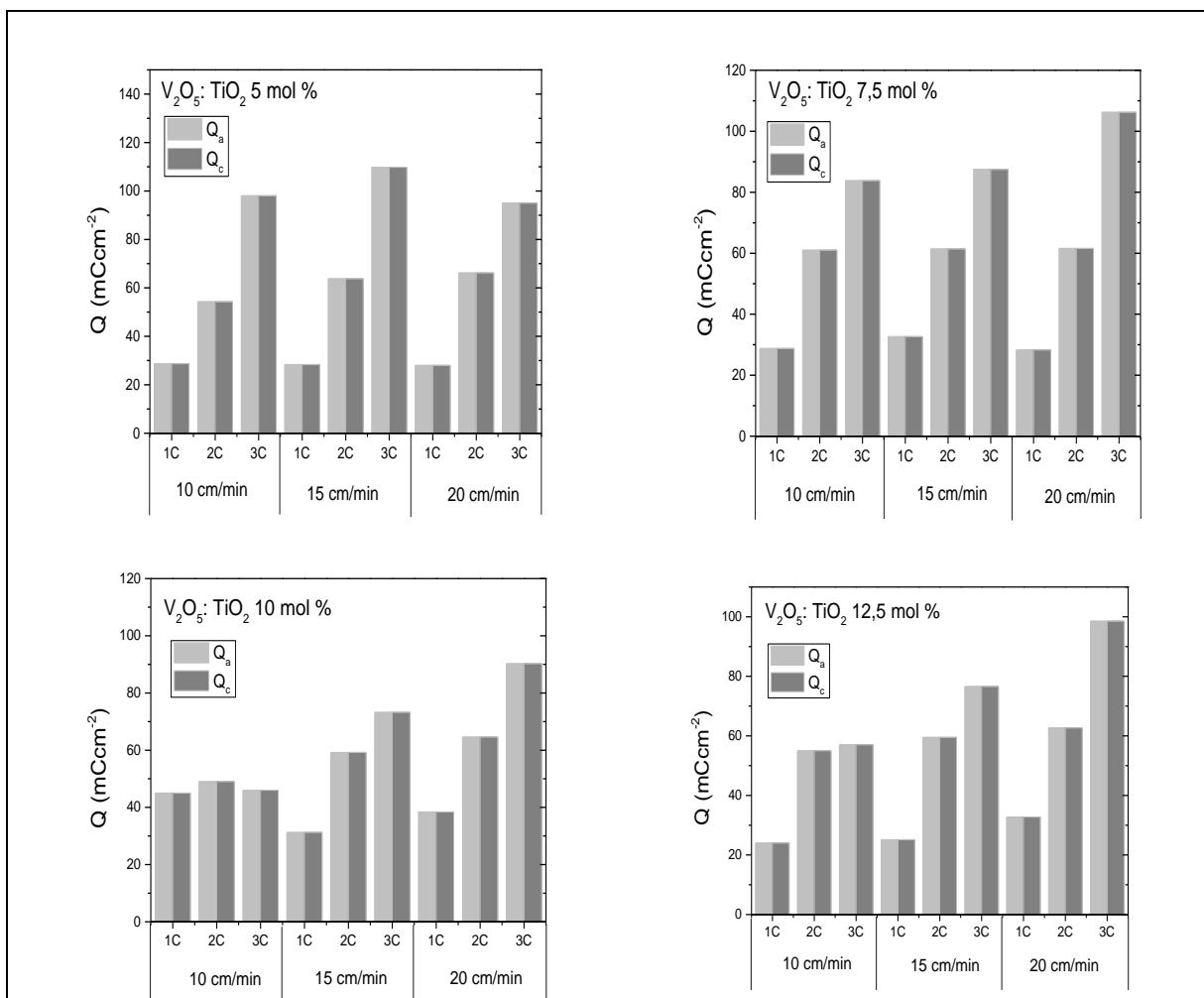
As curvas de cronocoulometria dos filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopados com 12,7 mol % de  $\text{TiO}_2$ , são apresentados da Figura 23, onde observa-se o comportamento semelhantes aos filmes com dopagens de 5, 7,5 e 10 mol % apresentando maior densidade de carga de acordo com o aumento das camadas dos filmes. É importante salientar que todos os filmes apresentaram boa reversibilidade, ou seja, a quantidade de carga inserida na matriz dos filmes é igual à quantidade de carga extraídas.



**Figura 23** – Curvas de cronocoulometria dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  12,5 mol % preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

De acordo com as curvas de cronocoulometria dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$ , observamos que os filmes possuem excelentes propriedades de armazenamento de carga, no entanto o filme de 3 camadas de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  com uma velocidade de deposição de  $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , demonstrou superioridade na capacidade de armazenamento de carga ( $106 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e homogeneidade superficial em relação aos outros filmes.

As densidades de cargas dos filmes obtidas pelas curvas de cronocoulometria são apresentadas na Figura 24. É possível notar a influência do número de camadas nas densidades de carga, onde a diferença na densidade de carga dos filmes de 1 camada com os filmes de 3 camadas ultrapassa o dobro da capacidade de armazenamento. Como base nestes resultados, realizou-se um refinamento dos dados (Tabela 2) de acordo com a homogeneidades superficial dos filmes, gerando um gráfico dos melhores filmes, como mostra a Figura 25 e para termos de comparação, utilizou-se o resultado do melhor filme de  $V_2O_5$  (sem dopagem) obtidos por WESTPHAL [92] preparados nas mesmas condições descritas na seção 3.2.



**Figura 24** – Densidade de cargas, obtidas pelas curvas de cronocoulometria dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

A Tabela 2, nos mostra os dados dos melhores filmes em termos de densidade de carga e homogeneidade superficial extraídos dos gráficos da Figura 24. Para os filmes de  $V_2O_5$  dopados com 5 mol % de  $TiO_2$ , o que apresentou melhor homogeneidade e densidade de carga, foi o filme de 3 camadas depositado a uma velocidade de  $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , assim também para os filmes com dopagem de 7,5 e 10 mols % de  $TiO_2$ . Já para os filmes com dopagem de 12,5 mol % de  $TiO_2$ , o melhor apresentado foi o de 3 camadas a uma velocidade de deposição de  $15 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , como podemos observar na Tabela 2.

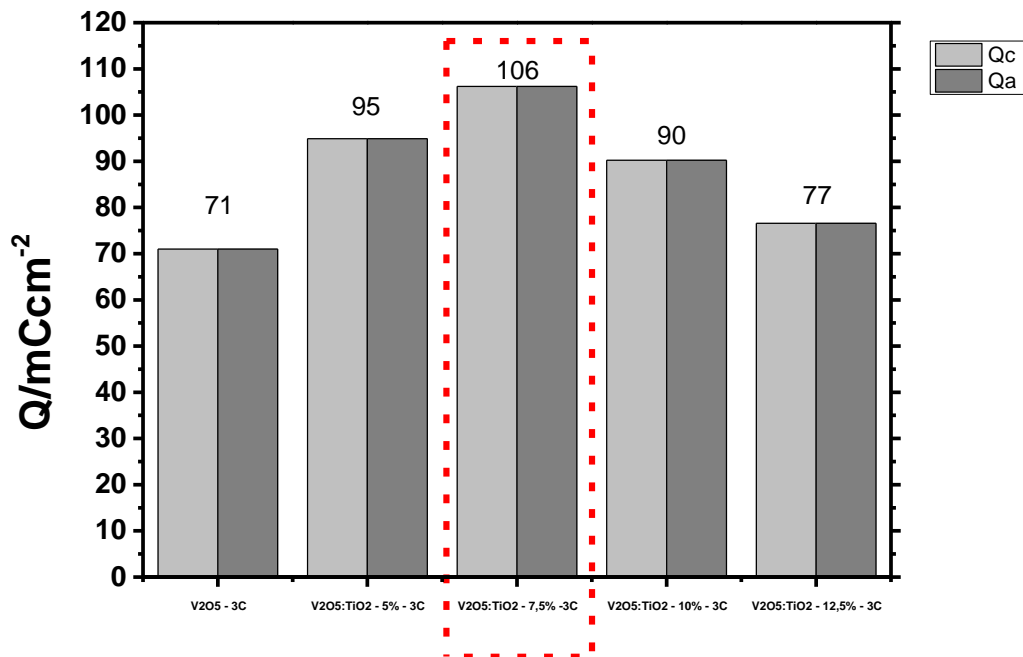
**Tabela 2** – Filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  que apresentaram melhores resultados em termos de densidades de cargas e homogeneidade superficiais.

Filmes Finos	Número de Camadas	Velocidade de Deposição
$V_2O_5:TiO_2$ – 5 mol %	3	$20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$
$V_2O_5:TiO_2$ – 7,5 mol %	3	$20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$
$V_2O_5:TiO_2$ – 10 mol %	3	$20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$
$V_2O_5:TiO_2$ – 12,5 mol %	3	$15 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$

Com estes resultados, tomou-se com base para efeito de estudos morfológico, estrutural e óptico, apenas os filmes descritos na Tabela 2 e para interesse do trabalho algumas caracterizações foram realizadas apenas no melhor filme, destacado na Figura 25.

O gráfico da Figura 25, nos mostra um aspecto geral dos melhores resultados dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$ . Observa-se a influência do  $TiO_2$  na matriz do  $V_2O_5$  quando comparado com o filme de  $V_2O_5$  (sem dopagem). Nota-se que a medida em que o  $TiO_2$  em mol % é adicionado na matriz do  $V_2O_5$ , proporciona um aumento na densidade de carga, até atingir um ponto máximo de dopagem, à medida que ultrapassa este ponto, a capacidade de armazenamento de cargas vai perdendo eficiência. O filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  de 3 camadas e com velocidade de deposição de  $20 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , apresenta uma maior densidade de carga,

em torno de  $106 \text{ mC.cm}^{-2}$ , respectivamente, são exatamente  $36 \text{ mC.cm}^{-2}$  a mais do que apresentado no filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (sem dopagem), onde possui uma densidade de carga de  $70 \text{ mC.cm}^{-2}$  [92].

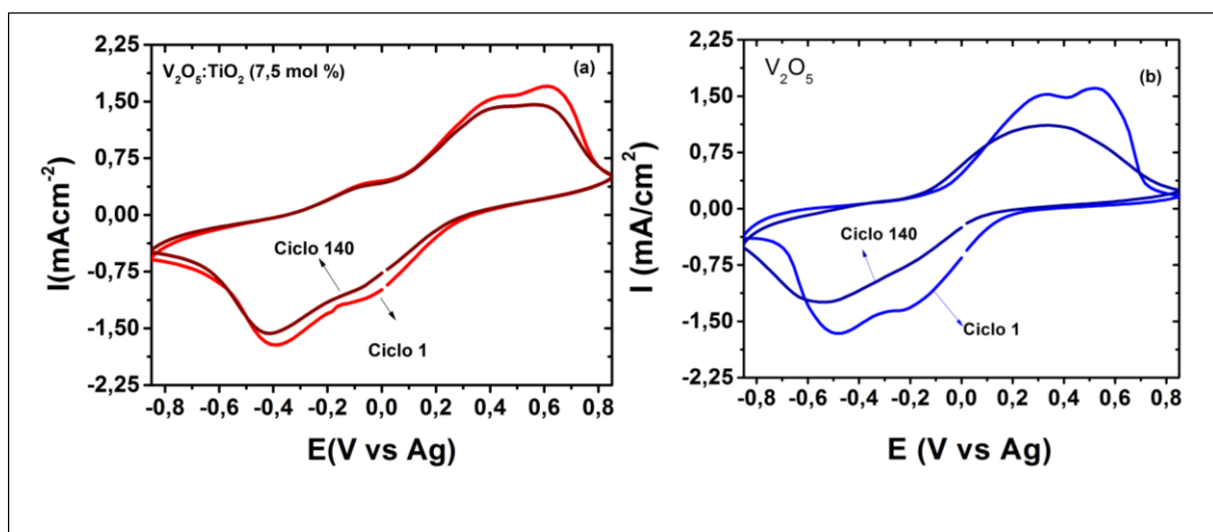


**Figura 25** – Densidade de cargas dos melhores filmes em termos de homogeneidade, obtidas pelas curvas de cronocoulometria preparados pelo processo sol-gel com tempos de polarização/despolarização de 60s.

#### 5.1.4 Estabilidade Cíclica – $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ 7,5 mol %

Existem vários fatores que medem a eficiência dos materiais para aplicação em dispositivo eletrocromicos ou em qualquer outro dispositivo, um deles é a estabilidade cíclica. O material é exaustivamente submetido em um longo período de carga e descarga, e para que não perca a eficiência do dispositivo, este material tem que se manter estável durante longos períodos a esse processo. Para a medida de estabilidade cíclica foram utilizados um potenciostato/galvanostato AUTLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833, com uma cela eletroquímica contendo três eletrodos, tendo como contra eletrodo uma placa de platina (Pt) com área de  $1 \text{ cm}^2$ , um fio de prata (Ag) como eletrodo de referência e como eletrodo de trabalho o filme fino de

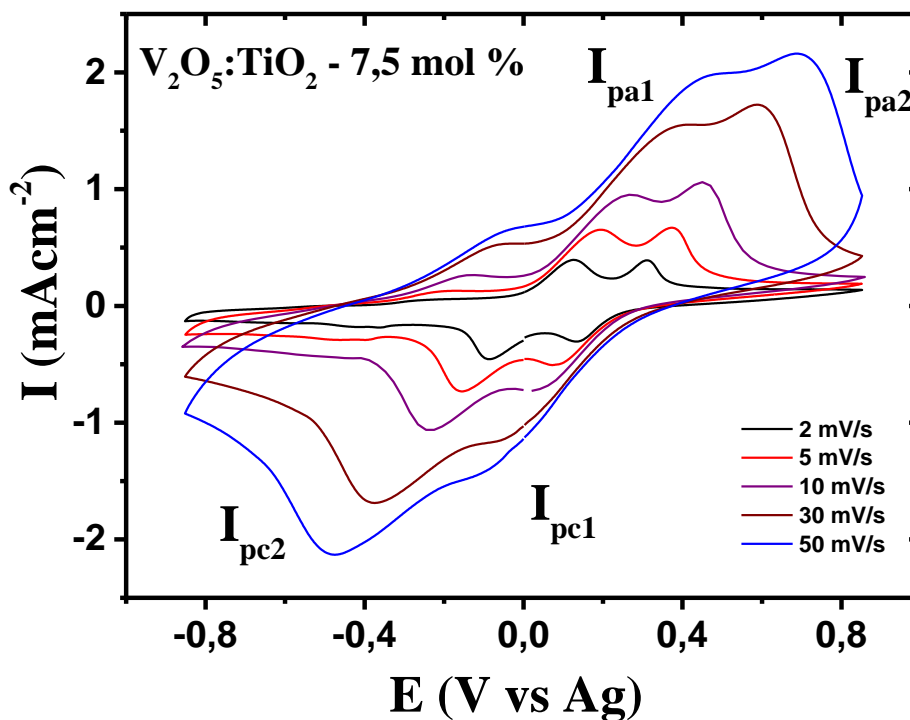
$V_2O_5:TiO_2$  imerso em perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ) dissolvido em carbonato de propileno (PC) a 0,1 M. Foram utilizados os potenciais catódicos (-0,85 V) e anódicos de (+0,85) com uma velocidade de varredura de 20 mV/s. Foram realizadas medidas de estabilidade cíclica apenas no filme que apresentou melhores resultados eletroquímicos, no caso, o filme de  $V_2O_5:TiO_2$  7,5 mol %. A Figura 26 (a) apresenta o voltamograma cíclico do filme fino de 3 camadas de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  depositados a uma velocidade de imersão de  $20\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  e a Figura 26 (b) apresenta o voltamograma cíclico do filme fino de 3 camadas de  $V_2O_5$  (sem dopagem) depositado a uma velocidade de imersão de  $10\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  [92], ambas as amostras foram submetidas a um exaustivo processo de carga e descarga por 140 ciclos. Observa-se a influência do  $TiO_2$  na estrutura do  $V_2O_5$ , proporcionando maior estabilidade cíclica, nota-se que o filmes de  $V_2O_5$  (Figura 26 (b)) ao longo de 140 ciclos de carga/descarga perde estabilidade, diminuindo os picos de corrente anódica e catódica, que significa que alguns íons e elétrons ficam aprisionado na matriz do  $V_2O_5$  de modo que sua capacidade de armazenamento perca eficiência ao longo do processo de inserção/extração de íons e elétrons. Já os filmes de  $V_2O_5$  dopados com 7,5 mol % de  $TiO_2$  (Figura 26 (a)), apresentam uma maior estabilidade cíclica, observa-se que os picos de corrente anódica e catódica tiveram uma leve diminuição. Segundo Davies e colaboradores isto ocorre devido à redução preferencial do de  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$  que impede a reorganização da estrutura do  $V_2O_5$ , tornando-as mais estáveis [93].



**Figura 26** – Voltamogramas de 140 ciclos dos filmes de  $V_2O_5$  (sem dopagem) e  $V_2O_5:TiO_2$  7,5 mol % preparados pelo processo sol gel a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

### 5.1.5 Voltametria Cíclica - Diferentes velocidades ( $V_2O_5:TiO_2$ - 7,5 mol %)

Através das medidas de voltametria cíclica com diferentes velocidades de varredura, pôde-se estudar o processo de inserção/extração de íons ( $Li^+$ ) na matriz do filme de 3 camadas de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  depositado a uma velocidade de imersão de  $20\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para estas medidas, utilizou-se os mesmos procedimentos e equipamentos descritos na seção 3.3.1 com velocidades de varreduras de 2, 5, 10, 30, e 50 mV/s, respectivamente. O primeiro ciclo foi realizado a uma velocidade de 2 mV/s, o segundo com 5 mV/s, assim sucessivamente, em ordem crescente como ilustra a Figura 27. Os voltamogramas obtidos (Figura 27) apresentaram dois picos de correntes anódicas ( $I_{pa1}$  e  $I_{pa2}$ ) e catódicas ( $I_{pc1}$  e  $I_{pc2}$ ) bem definidos. Os picos de correntes estão associados ao processo de oxidação e redução, no qual ocorre a inserção e extração de íons ( $Li^+$ ) do filme. Segundo a literatura, no primeiro pico catódico ( $I_{pc1}$ ) apenas uma pequena fração dos íons  $V^{5+}$  se reduz para  $V^{4+}$ , o restante ocorre no segundo pico ( $I_{pc2}$ ). Assim ocorre com os picos anódicos ( $I_{pa1}$  e  $I_{pa2}$ ) [94]. Na Tabela 3 são apresentados os picos de correntes anódicos e catódicos com as devidas velocidades de varredura, obtidos dos voltamogramas cíclicos.

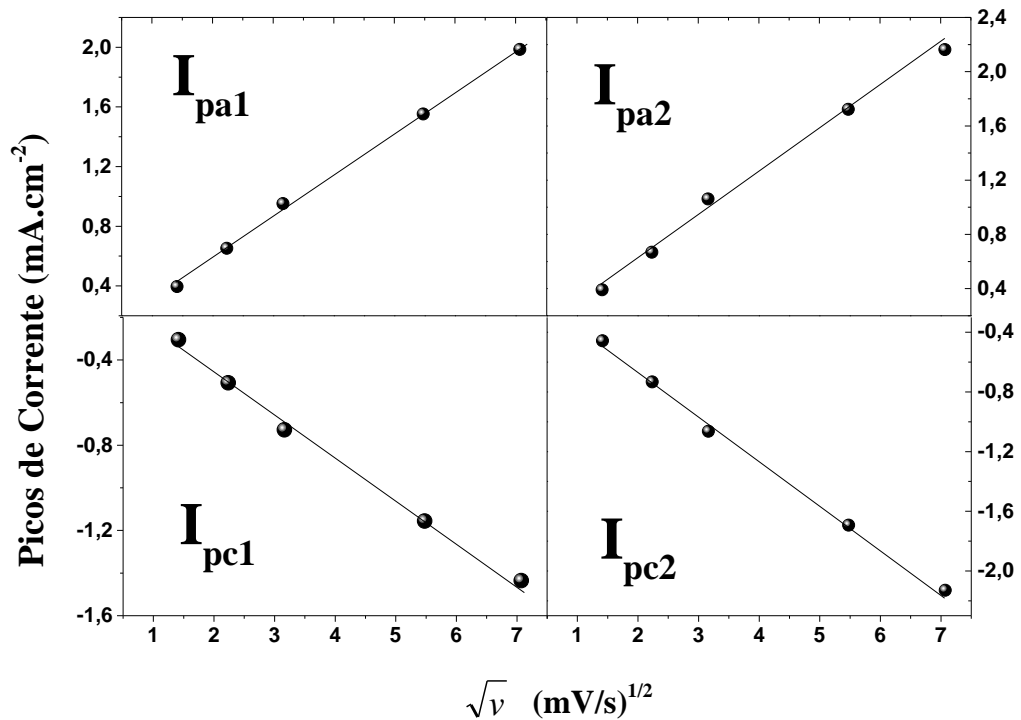


**Figura 27** – Voltamogramas do filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  com potencial catódico e anódico de -0,85 e 0,85 V, com velocidades de varreduras de 2, 5, 10, 30 e 50 mV/s.

**Tabela 3** – Picos de densidades de correntes anódicas/catódicas do filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  obtidos com diferentes velocidades.

Picos de correntes catódica/anódica ( $mA.cm^{-2}$ )				Velocidade de varredura ( $mV/s$ )
$I_{pa1}$	$I_{pa2}$	$I_{pc1}$	$I_{pc2}$	
0,39513	0,39119	-0,3052	-0,45734	2
0,652	0,66879	-0,50715	-0,73232	5
0,95206	1,06087	-0,72778	-1,06337	10
1,55201	1,7227	-1,15591	-1,69272	30
1,98542	2,16224	-1,43528	-2,13013	50

Para este caso, os picos de correntes anódicas e catódicas variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, como mostra a Figura 28, no que caracteriza que o processo de inserção/extração de íons ( $Li^+$ ) na matriz do filme ocorre por processo difusional.



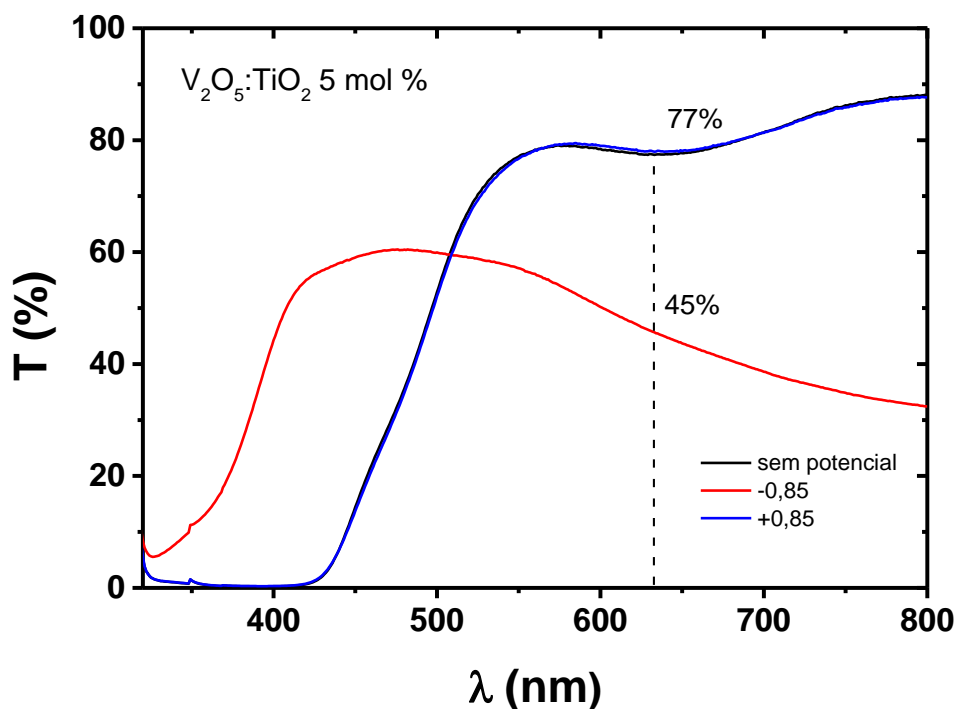
**Figura 28** – Picos de correntes anódicas/catódicas versus do filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  com velocidades de varreduras de 2, 5, 10, 30 e 50  $mV/s$ , crescente conforme a direção da seta.



### 5.1.6 Espectroscopia na região do UV-visível - Transmitância (*in situ*)

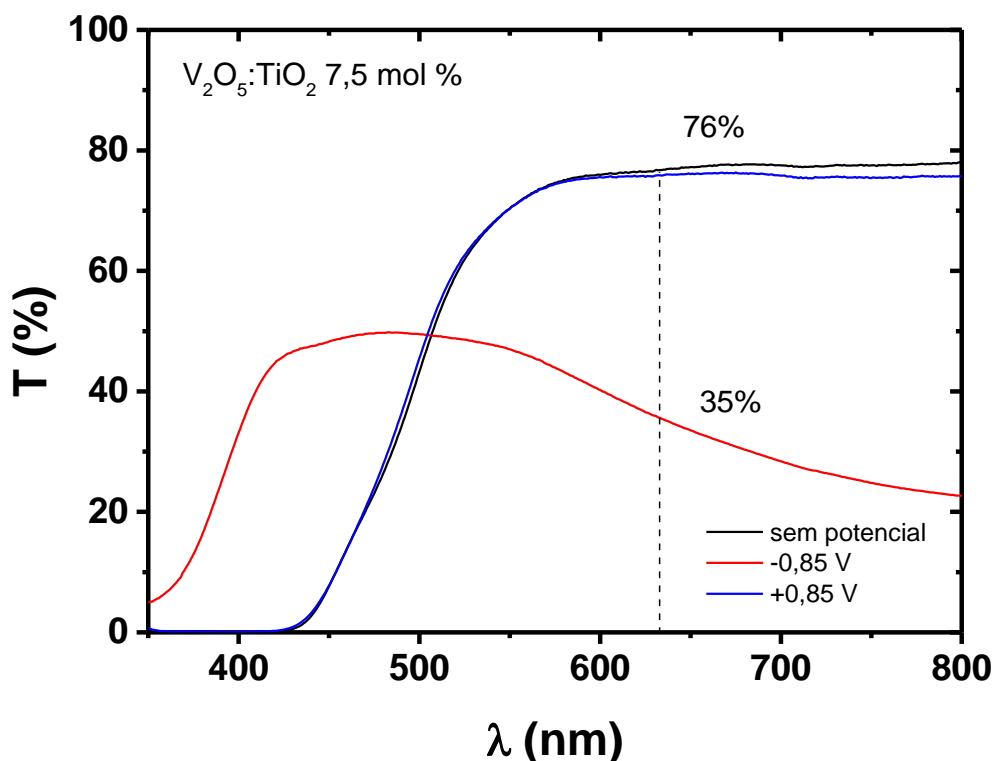
As curvas de transmitâncias dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  foram obtidas *in situ* numa faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 350 a 800 nm, inicialmente com os filmes não polarizados (sem aplicação de potencial), afim de obter a transmitância inicial dos filmes antes da polarização. Em seguida com os filmes polarizados (coloridos) durante 60s com um potencial catódico de -0,85 V. E finalmente, com os filmes despolarizados (descoloridos) com um potencial anódico de +0,85 V durante 60s. As medidas foram realizadas *in situ* afim de obter a performance electrocrômicas dos filmes no estado colorido e descolorido.

Na Figura 28 são mostradas as curvas de transmitâncias *in situ* do filme de  $V_2O_5$  dopado com 5 mol % de  $TiO_2$ . Observa-se que, inicialmente antes da polarização (curva preta), o filme transmitia 77% da radiação incidente para  $\lambda = 633$  nm. Quando polarizou-se o filme, a transmitância diminuiu para 45% e ao despolarizar retornou para 77%. A variação da transmitância para este caso foi de 32%. Os filmes apresentaram excelente performance electrocrômica em relação a reversibilidade de coloração (inserção de íons  $Li^+$ ) e descoloração (extração de íons  $Li^+$ ), nota-se que o filme retornou a sua transmitância inicial após a despolarização.



**Figura 29** – Curvas de transmitâncias observadas *in situ* do filme de  $V_2O_5$  dopado com 5 mol % de  $TiO_2$  polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.

Para o filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  (Figura 30), a transmitância antes da polarização era de 76%, após a polarização (coloração), o filme passou a transmitir 35% da radiação incidente para  $\lambda = 633$  nm. Para este caso, a variação de transmitância foi de 41 %. Observa-se que, com o filme retorna para sua transmitância inicial (curva azul), após a despolarização, com uma insignificativa diferença.

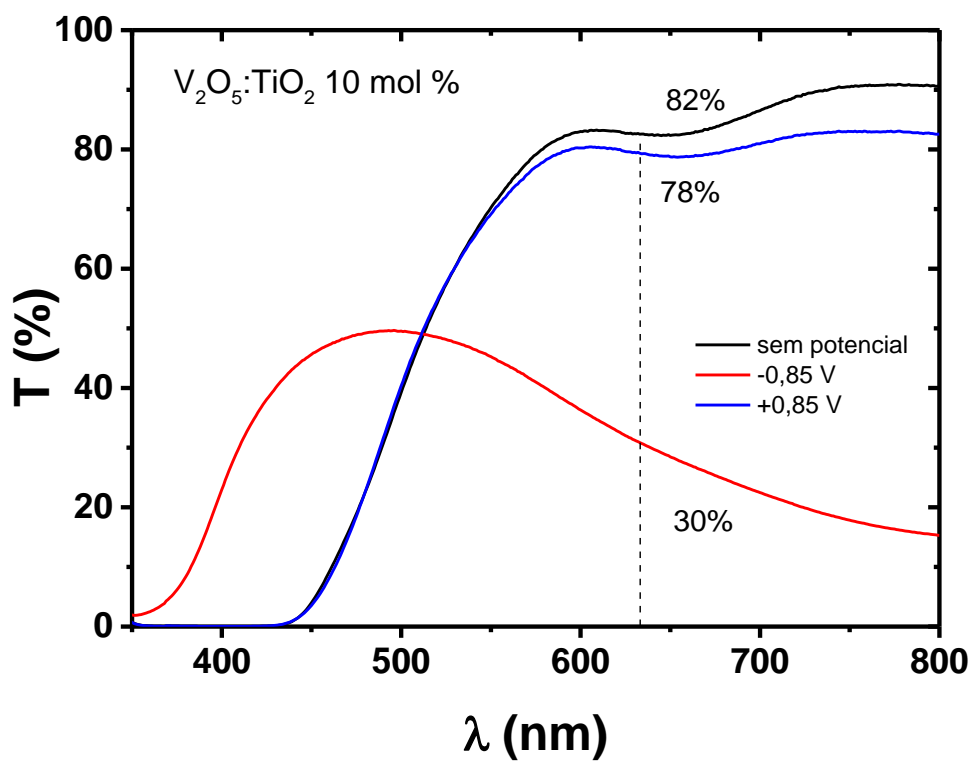


**Figura 30** – Curvas de transmitâncias observadas *in situ* do filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.

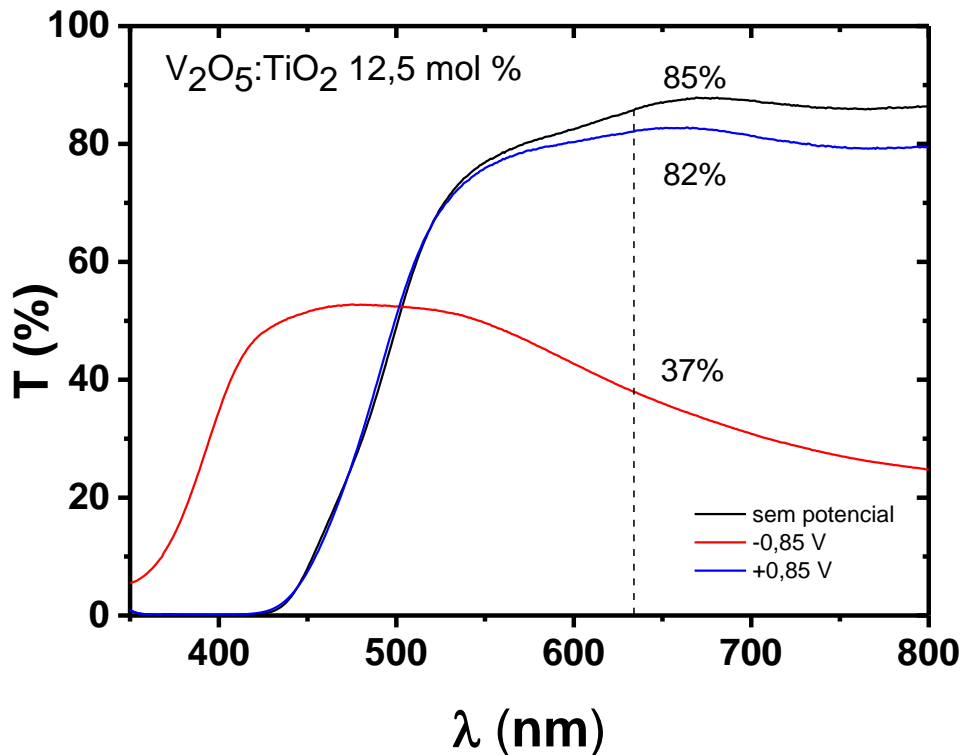
Na Figura 31 são apresentadas as curvas de transmitâncias do filme de  $V_2O_5$  dopado com 10 mol % de  $TiO_2$ . Observa-se que a transmitância do filme no estado polarizado (colorido) é de 30% e no estado despolarizado (descolorido) é de 78%, respectivamente, para  $\lambda = 633$  nm. Neste caso, a variação da transmitância foi de 48%. Nota-se que o filme não foi 100% reversível em relação a despolarização, pois há uma pequena diferença na transmitância inicial (sem potencial) com a transmitância após a despolarização. Isso significa que uma pequena parte da carga

inserida ( $\text{Li}^+$ ) ficou aprisionada na matriz do filme, ocasionando a diminuição da transmitância. Esta característica também é observada no filme dopado com 12,5 mol % de  $\text{TiO}_2$ , como mostra a Figura 32, o filme apresentou uma pequena diferença na transmitância inicial (85%) com a transmitância após a despolarização (82%). Durante a polarização o filme passou a transmitir 37%. A variação de transmitância, para este caso, foi de 45%.

Os filmes apresentaram uma excelente performance eletrocromicas, segundo WITTKOPF [95], os filmes com variações de transmitâncias de até 50% são possíveis obterem o controle de até 80% da luz do dia. Portanto os resultados obtidos foram satisfatórios.



**Figura 31** – Curvas de transmitâncias observadas *in situ* do filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopado com 10 mol % de  $\text{TiO}_2$  polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.



**Figura 32** – Curvas de transmitâncias observadas *in situ* do filme de  $V_2O_5$  dopado com 12,5 mol % de  $TiO_2$  polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.

### 5.1.7 Espectroscopia na região do UV-visível - Cinética (*in situ*)

As medidas de cinéticas foram realizadas *in situ* com intuito de analisar o tempo de resposta eletrocromica dos filmes, ou seja, o tempo em que os filmes polarizam/despolarizam mediante a aplicação do potencial catódico e anódico. Para isso utilizou-se um espectrofotômetro operando na faixa monocromática com  $\lambda = 633$  nm. As medidas de transmitância monocromática foram realizadas simultaneamente com a aplicação de potenciais catódicos (-0,85V) e anódicos (0,85V) durante 60s. As curvas obtidas são dadas pelas transmitâncias em função do tempo.

Na Figura 33, são apresentadas as medidas de cinética do filme de  $V_2O_5$  dopado com 5 mol % de  $TiO_2$ , onde a Figura 33 (a) mostra a curva de transmitância para  $\lambda = 633$  nm, e a Figura 33 (b) mostra a curva de cronocoulometria, ambos em função do tempo. Observa-se que, à medida em que a carga ( $Li^+$ ) é inserida na matriz do filme, através da aplicação do potencial catódico, o filme torna-se cada vez mais polarizado (colorido), diminuindo exponencialmente a transmitância. Nota-se que

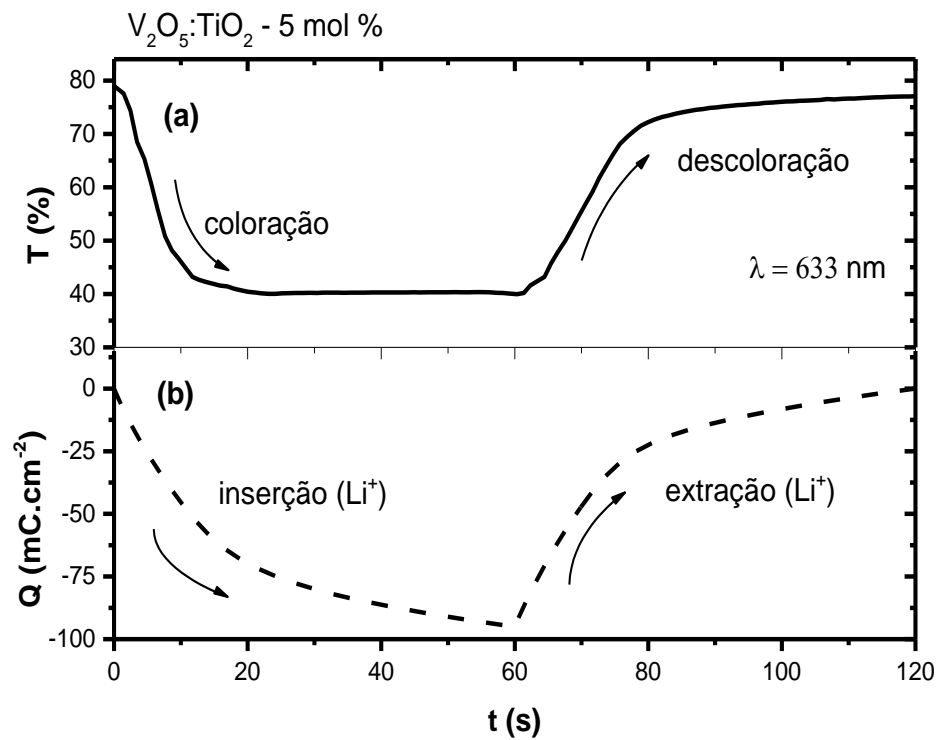
durante 22s, aproximadamente, a transmitância do filme passou de 79% para uma transmitância máxima de 40%. Isso significa que o filme levou aproximadamente 22s para atingir sua coloração máxima com uma inserção de carga de  $40 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Ao inverter a polaridade, o filme passou a extrair a carga ( $\text{Li}^+$ ), e conseqüentemente, a descolorir, observa-se que para isso, o filme levou apenas 20s, retornando sua transmitância inicial.

Para o filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopado com 7,5 mol % de  $\text{TiO}_2$ , apresentando na Figura 34, a cinética de coloração foi de aproximadamente 15s com uma inserção de carga de  $68 \text{ mC.cm}^{-2}$ . Para este caso, a cinética de coloração foi 6s mais rápida comparado com o filme dopado com 5 mol % e com uma maior inserção de carga, o que demonstra uma melhor performance eletrocrômica. A transmitância do filme variou de 80% (estado despolarizado) para 25% (estado totalmente polarizado).

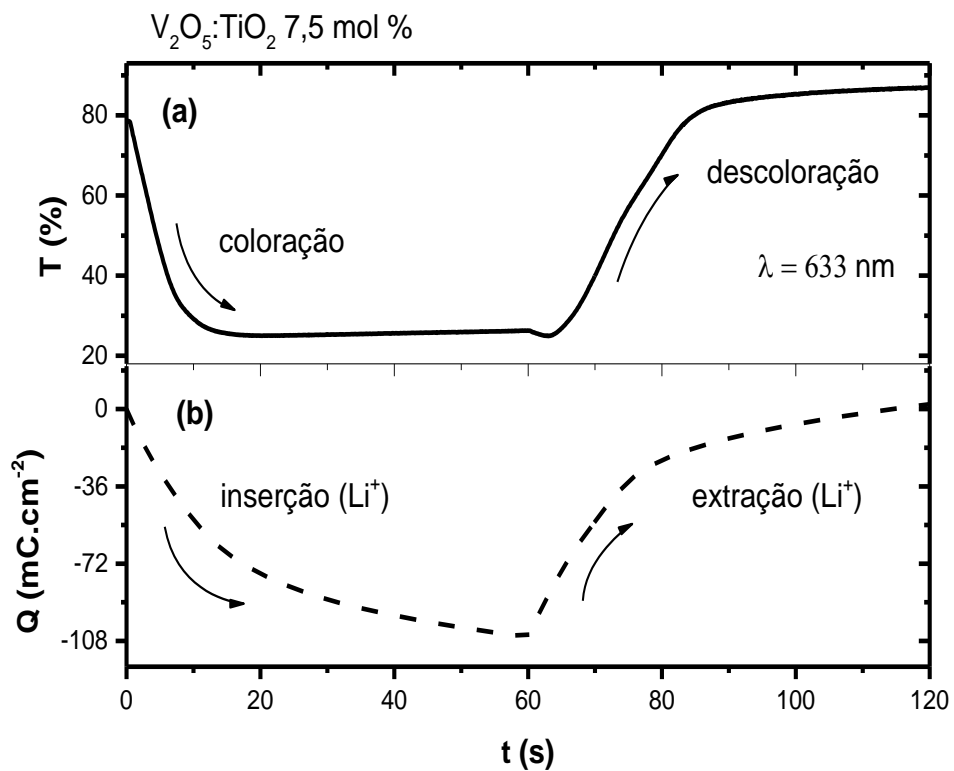
Observamos que para o filme dopado com 10 mol % de  $\text{TiO}_2$ , mostrado na Figura 35, o filme polariza em aproximadamente 25s com uma inserção de carga de  $63 \text{ mC.cm}^{-2}$  e despolariza em aproximadamente 20s, neste caso a cinética de descoloração ocorreu mais rapidamente. A transmitância máxima no estado polarizado foi de 41% e no estado despolarizado foi de 77%.

Para o filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopado com 12,5 mol % de  $\text{TiO}_2$  (Figura 36), a cinética de coloração do filme ocorre em 21s, aproximadamente, com uma inserção de carga de  $47 \text{ mC.cm}^{-2}$ , assumindo uma transmitância máxima de 45%. A cinética de descoloração do filme ocorre em aproximadamente 18s, retornando sua transmitância inicial.

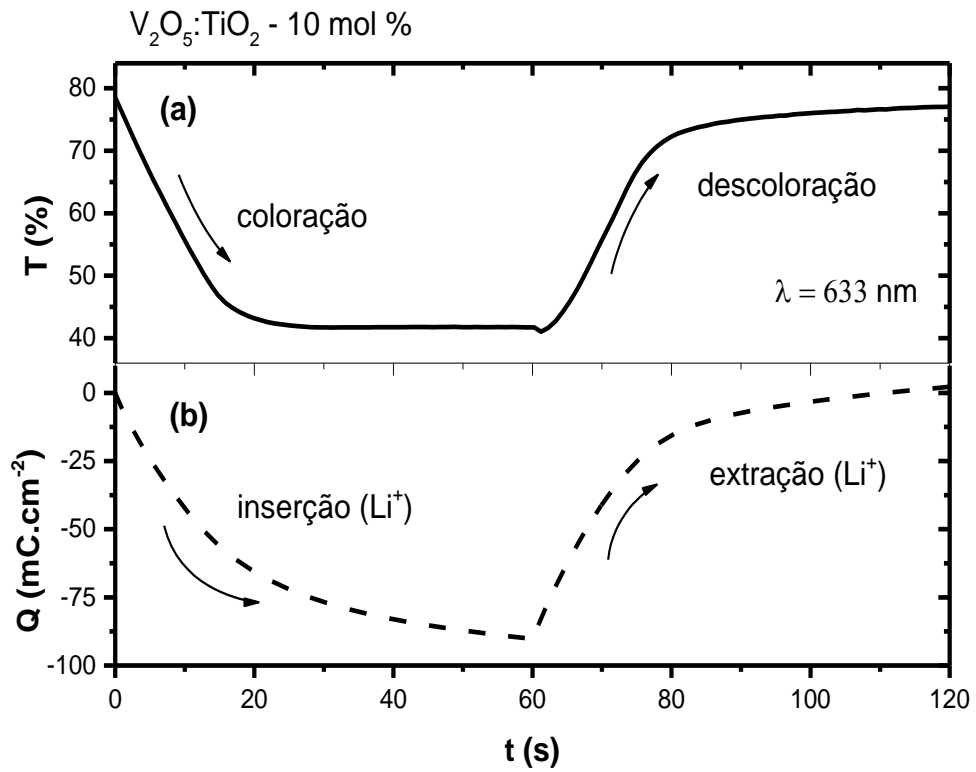
É observado que a cinética de coloração dos filmes ocorre mais lentamente do que a de descoloração. Isto nos mostra que os filmes possuem mais facilidades de extrair os íons ( $\text{Li}^+$ ) de sua estrutura do que inserir. No entanto, os filmes apresentaram excelentes performance eletrocrômicas.



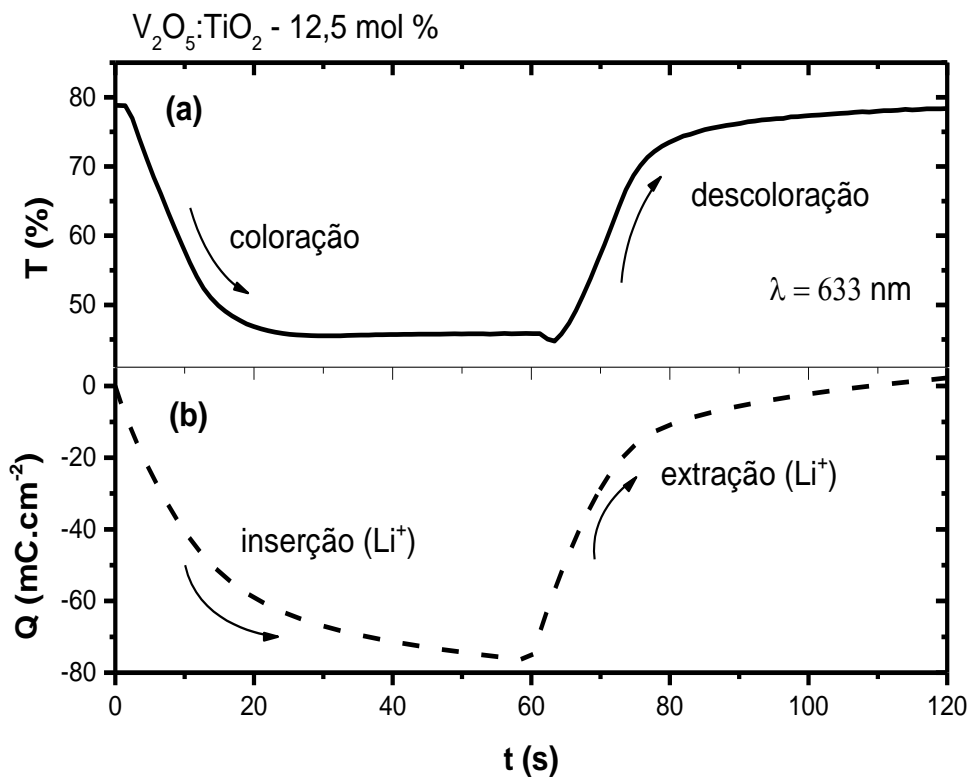
**Figura 33** – Curvas de transmitância e cronocoulometria do filme de  $V_2O_5$  dopado com 5 mol % de  $TiO_2$  polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.



**Figura 34** – Curvas de transmitância e cronocoulometria do filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.



**Figura 35** – Curvas de transmitância e cronocoulometria do filme de  $V_2O_5$  dopado com 10 mol % de  $TiO_2$  polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.



**Figura 36** – Curvas de transmitância e cronocoulometria do filme de  $V_2O_5$  dopado com 12,5 mol % de  $TiO_2$  polarizado/despolarizado a um potencial de -0,85 e +0,85 V durante 60s.

## 5.2 Caracterizações Morfológicas e Estruturais

### 5.2.1 Medidas de Espessura por Perfilometria

Na Tabela 4, são mostrados os valores das espessuras dos filmes finos de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  com base nas curvas perfilométricas. É importante salientar que, as medidas de espessura foram realizadas apenas nas amostras que apresentaram melhores resultados em termos de densidade de carga e homogeneidade superficial.

**Tabela 4** – Espessura média dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  que apresentaram melhores resultados em termos de densidades de cargas e homogeneidade superficiais.

Filmes Finos	nº de Camadas	V. Deposição	Espessura (nm)
$V_2O_5:TiO_2$ – 5 mol %	3	20 $cm.min^{-1}$	407
$V_2O_5:TiO_2$ – 7,5 mol %	3	20 $cm.min^{-1}$	617
$V_2O_5:TiO_2$ – 10 mol %	3	20 $cm.min^{-1}$	532
$V_2O_5:TiO_2$ – 12,5 mol %	3	15 $cm.min^{-1}$	654

Nota-se que as espessuras dos filmes variam de acordo com os números de camadas e com a velocidade de deposição, no entanto, observa-se que a composição do material depositado influencia na variação da espessura do filme. É o caso do filme de  $V_2O_5$  dopado com 12,5 mol % de  $TiO_2$  de 3 camadas, que mesmo com uma velocidade de imersão/emersão inferior à dos filmes de 3 camadas dopados com 7,5 e 10 mol % de  $TiO_2$ , apresenta maior espessura. Sabe-se que a espessura dos filmes depositados pela técnica de *dip coating* está diretamente relacionado com a velocidade de deposição (imersão/emersão), sendo que quanto maior a velocidade, maior será a espessura do filme, o que não ocorreu neste estudo. Acredita-se que esta característica esteja relacionada com a composição matricial do  $V_2O_5:TiO_2$ , que poderá ser melhor discutida nos difratogramas de raios-X, descritos na seção 5.2.4 mais adiante.



É importante salientar que a capacidade de armazenamento de íons ( $\text{Li}^+$ ) na estrutura do filme, não está relacionado com a espessura do mesmo e sim com a composição matricial. Como podemos observar na Figura 25, o filme que apresentou melhor capacidade de armazenamento de íons e elétrons, foi o filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopado com 7,5 mol % de  $\text{TiO}_2$ , no entanto, este não foi o filme que apresentou maior espessura, como podemos observar na Tabela 4.

Na Figura 37, são mostradas as curvas perfilométricas dos filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopados com  $\text{TiO}_2$ . Observa-se que as superfícies dos filmes apresentam um aspecto bastante rugoso, no entanto, estas propriedades a respeito dos aspectos morfológicos superficiais serão analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Microscopia de Força Atômica - AFM.

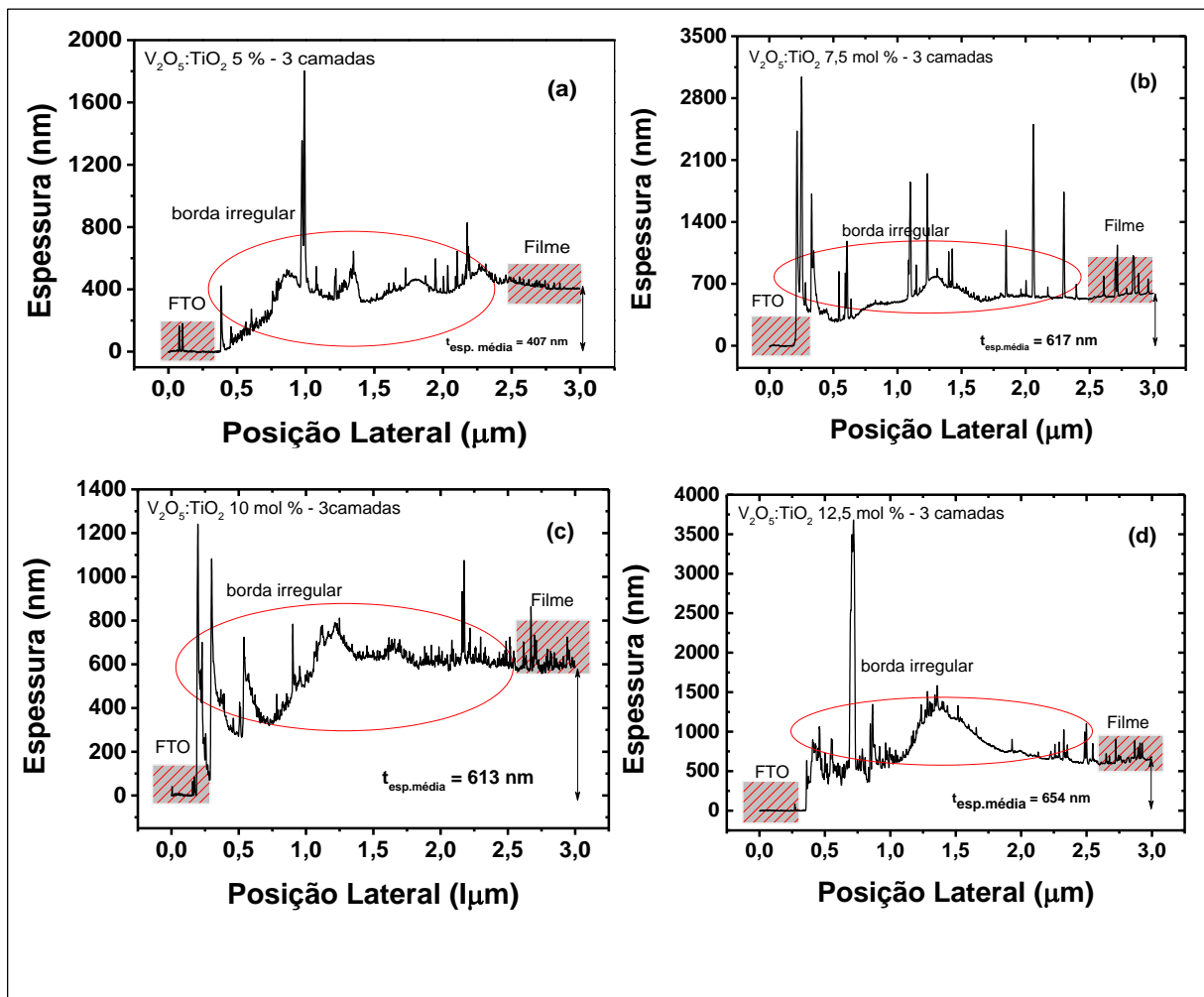
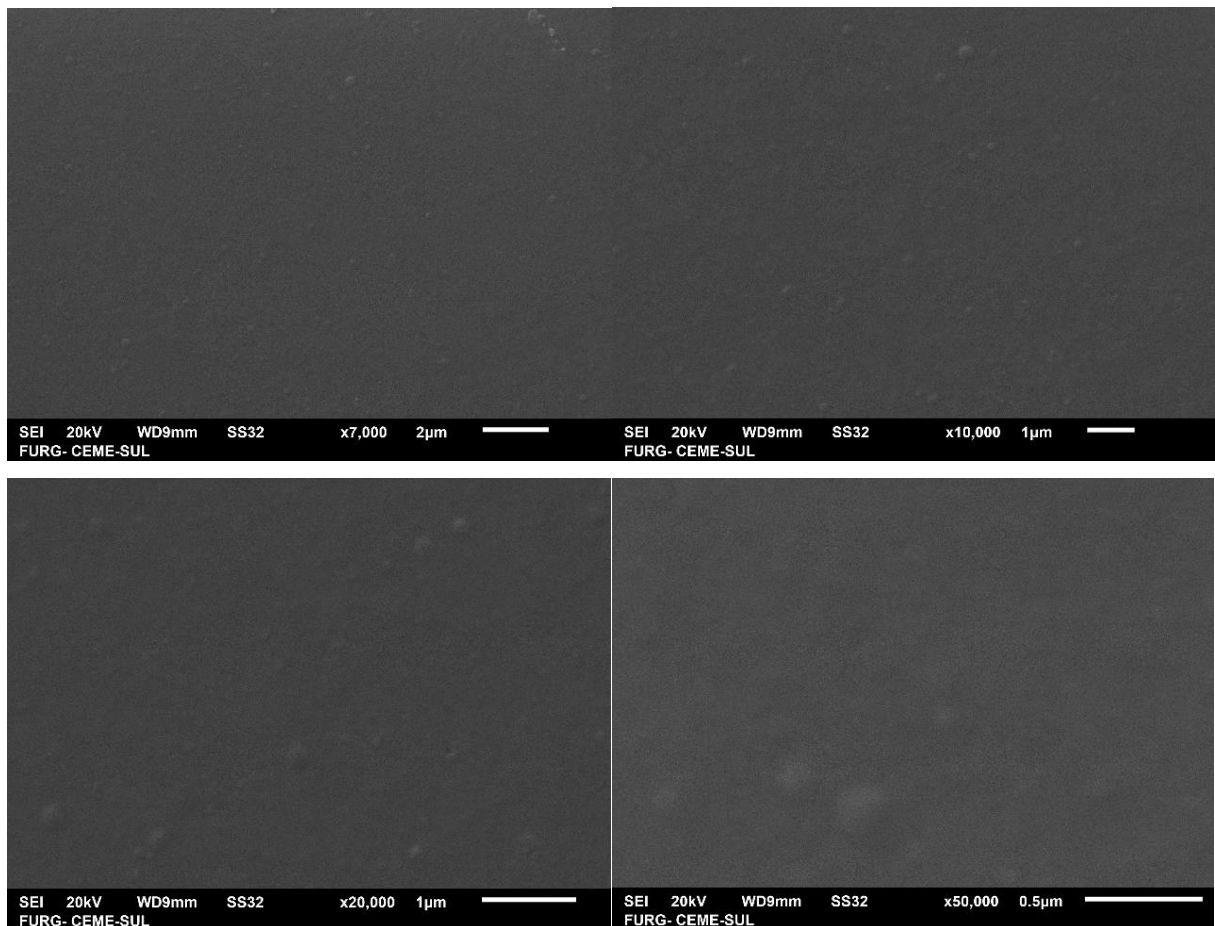


Figura 37 - Imagens perfilométricas dos filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopados com  $\text{TiO}_2$ .

### 5.2.2 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 38 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  preparados pelo processo sol gel tratados à temperatura de 350 °C por 30 min. Foram utilizadas diferentes ampliações com intuito de analisar detalhadamente as propriedades morfológicas superficiais dos mesmos. Observa-se que a superfície do filme é predominantemente lisa com ausência de rachaduras e apresenta uma excelente homogeneidade superficial, no entanto não foram possíveis obter informações a respeito do tamanho dos grãos, mesmo utilizando diferentes ampliações no microscópio eletrônico. Para estudo a respeito da rugosidade dos filmes, bem como, a identificação do tamanho dos grãos, recorreu-se a técnica de microscopia de força atômica (AFM) descrito no próximo item.



**Figura 38** - Imagens de MEV em diferentes resoluções do filme de  $V_2O_5$  dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  - 3 camadas, depositado a uma velocidade de 20  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 5.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na Tabela 5 são apresentados os valores da Rugosidade Quadrática Média (RMS) dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$  e do substrato FTO.

**Tabela 5** – Raiz quadrática média de rugosidade (RMS) dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  que apresentaram melhores resultados em termos de densidades de cargas e homogeneidade superficiais e do FTO.

Filmes Finos	nº de Camadas	V. Deposição (cm.min <sup>-1</sup> )	Rugosidade RMS (nm)
FTO			18,38
$V_2O_5:TiO_2$ – 5 mol %	2	15	16,76
$V_2O_5:TiO_2$ – 7,5 mol %	3	20	16,12
$V_2O_5:TiO_2$ – 10 mol %	3	20	16,39
$V_2O_5:TiO_2$ – 12,5 mol %	3	15	12,46

Nota-se que o FTO possui um RMS de 18,38 nm, à medida em que o filme é depositado ocorre uma diminuição do RMS. Observa-se que o RMS (Rugosidade Quadrática Média) para os filmes de  $V_2O_5$  dopados com 5; 7,5 e 10 mol % de  $TiO_2$  possuem uma pequena variação, de 16,12 a 16,76 nm, aproximadamente. Sendo que o filme de  $V_2O_5$  dopado com 12,5 mol % de  $TiO_2$ , apresentou menor valor para a (RSM), com 12,46 nm, respectivamente.

Na Figura 39, são mostradas as imagens de AFM dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  e do FTO geradas pelo *software Gwyddion 2.4* para uma área de  $1 \times 1 \mu m^2$ . Observa-se que a superfície do FTO apresenta grãos nanoestruturados de forma elíptica e bem distribuídos, o que possibilita uma boa interação do filme com o substrato (FTO). À medida em que aumenta o teor de  $TiO_2$  na matriz do  $V_2O_5$ , observa-se que os filmes depositados possuem superfícies com grãos nanoestruturados cada vez menores.

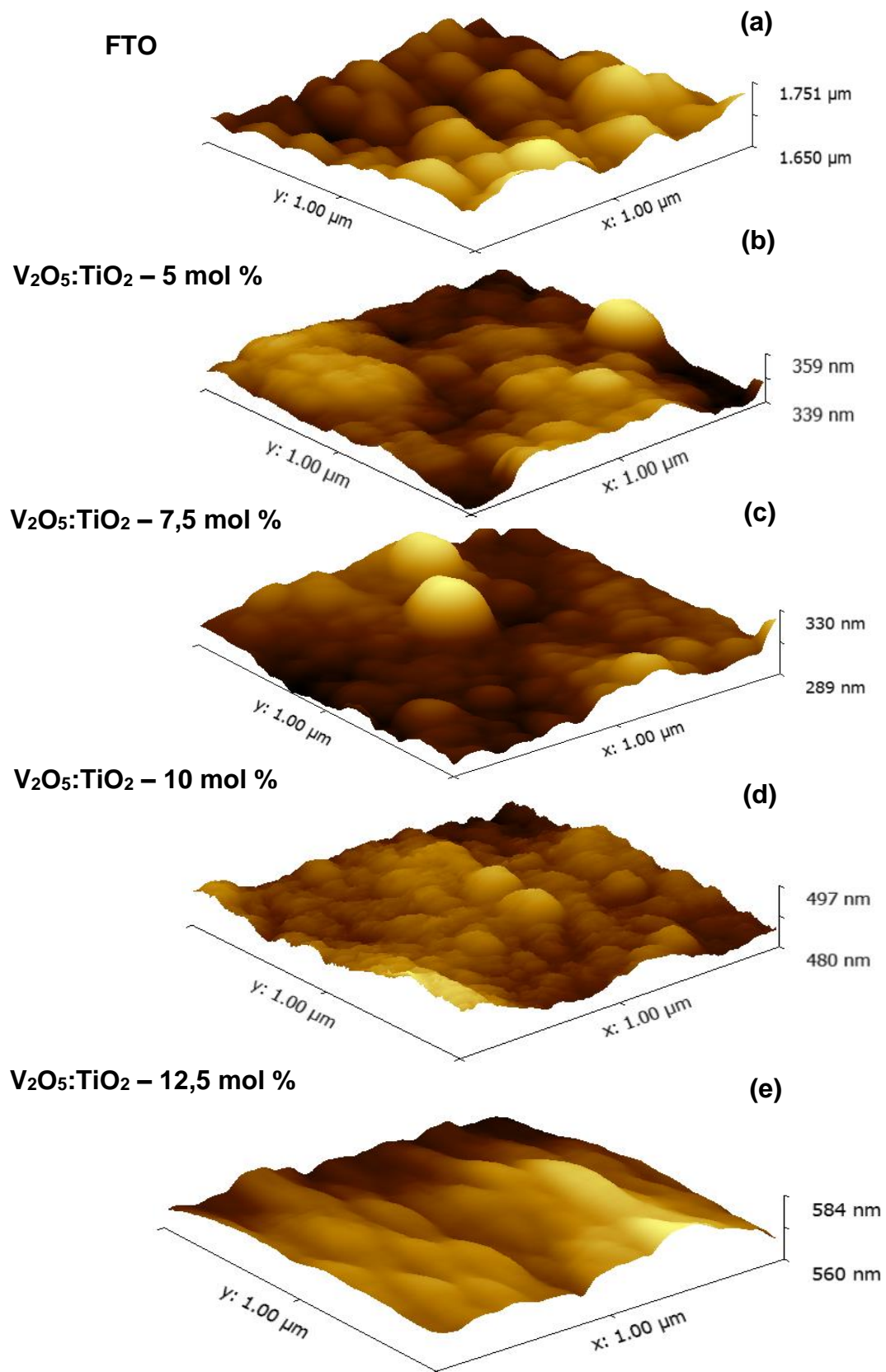
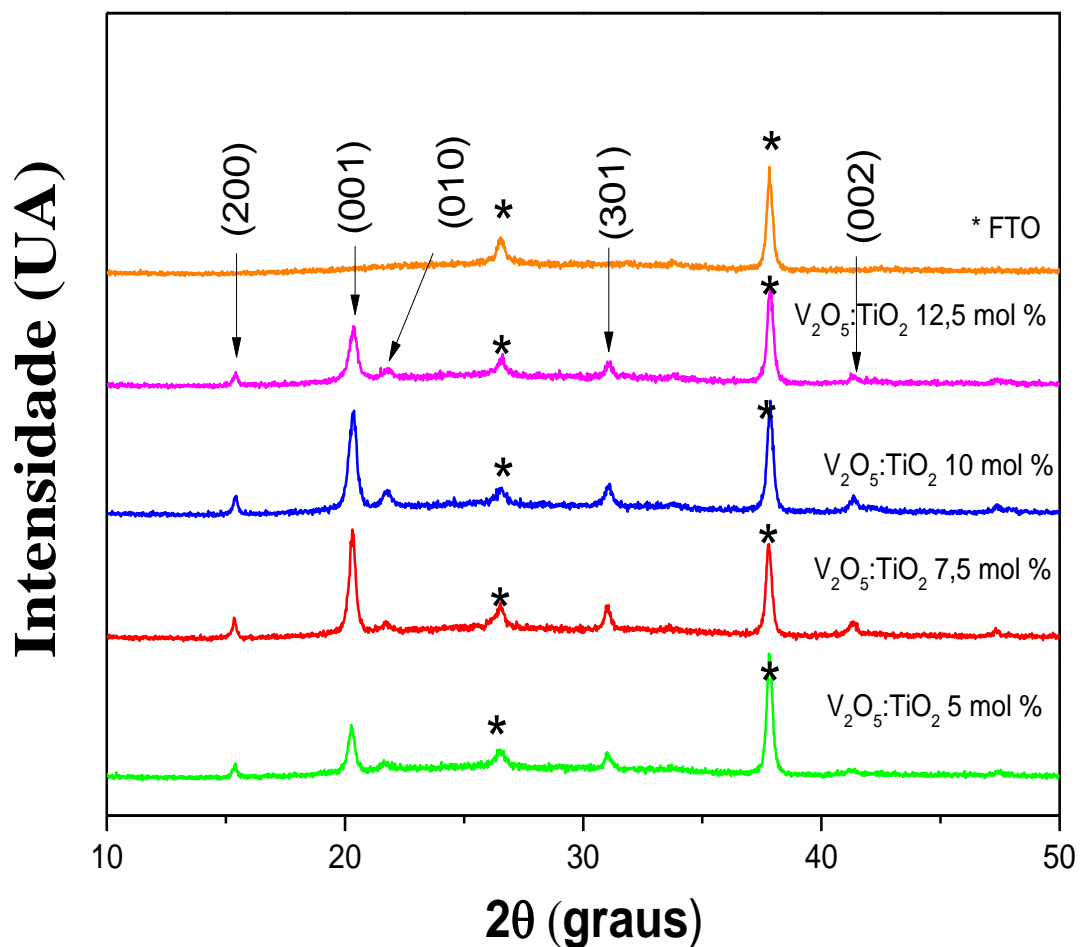


Figura 39 - Imagens de AFM dos filmes de  $V_2O_5$  dopado com  $TiO_2$  com área de análise de  $1\mu m^2$

### 5.2.4 Difração de Raios-X

Na Figura 40 são apresentados os difratogramas de raios-X dos filmes finos de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  depositados sobre substrato de FTO, tratados à temperatura de 350 °C por 30 min. Os picos de difratogramas foram indexados conforme o padrão [PDF 41-1426] [96] para o  $V_2O_5$  policristalino ortorrômbico com parâmetros de rede  $a = 11.516 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.565 \text{ \AA}$  e  $c = 4.372 \text{ \AA}$ .



**Figura 40** – Difratogramas de raios-X do FTO (\*) e dos filmes finos de  $V_2O_5$  dopado com  $TiO_2$  tratados à temperatura de 350 °C por 30 min.

Para fins de distinção dos picos de difração do filme ( $V_2O_5:TiO_2$ ) e do substrato (FTO), foi obtido um difratograma apenas do substrato (sem o filme), onde apresentou dois picos de difração em valores de  $2\theta = 26,51^\circ$  e  $37,83^\circ$ , como mostrado (\*) na Figura 40. Os picos de difração pertencentes aos filmes finos de  $V_2O_5:TiO_2$  estão

localizados em valores de  $2\theta = 15,42^\circ$ ;  $20,27^\circ$ ;  $21,71^\circ$ ;  $31,03^\circ$  e  $41,35^\circ$  que corresponde aos planos (200), (001), (010), (301) e (002) do  $V_2O_5$ . No entanto, não foram observados picos de difração correspondentes ao  $TiO_2$ .

Analisando o pico com maior intensidade (001) dos filmes (Figura 41), observa-se que as intensidades dos picos variam de acordo com a concentração (em mol %) do dopante. Nota-se também que há pequenos deslocamento dos picos em relação ao pico padrão (001) (linha tracejada na Figura 41), o que caracteriza que há um estreitamento ou alargamento das distâncias interplanares do  $V_2O_5$ , dado na Tabela 6.

**Tabela 6** – Distância interplanar do plano (001) do  $V_2O_5$  padrão e dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$ .

Amostras	Distância interplanar - plano (001) Å
$V_2O_5$ Padrão (PDF 41-1426)	4,3790
$V_2O_5:TiO_2$ - 5 mol %	4,3795
$V_2O_5:TiO_2$ - 7,5 mol %	4,3685
$V_2O_5:TiO_2$ - 10 mol %	4,3604
$V_2O_5:TiO_2$ - 12,5 mol %	4,3582

Os tamanhos dos cristalitos foram estimados segundo a equação de Scherreeer [97], como base no alargamento de pico de difração correspondente ao plano (001), dado pela Equação 8.

$$h = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

onde,  $k$  é o fator de forma do cristalito, para este caso  $k = 0,9$  (forma esférica),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X incidentes, neste caso foi  $CuK\alpha$  com  $\lambda = 1,54\text{Å}$  e  $\beta$  é fator de correção instrumental dado por:

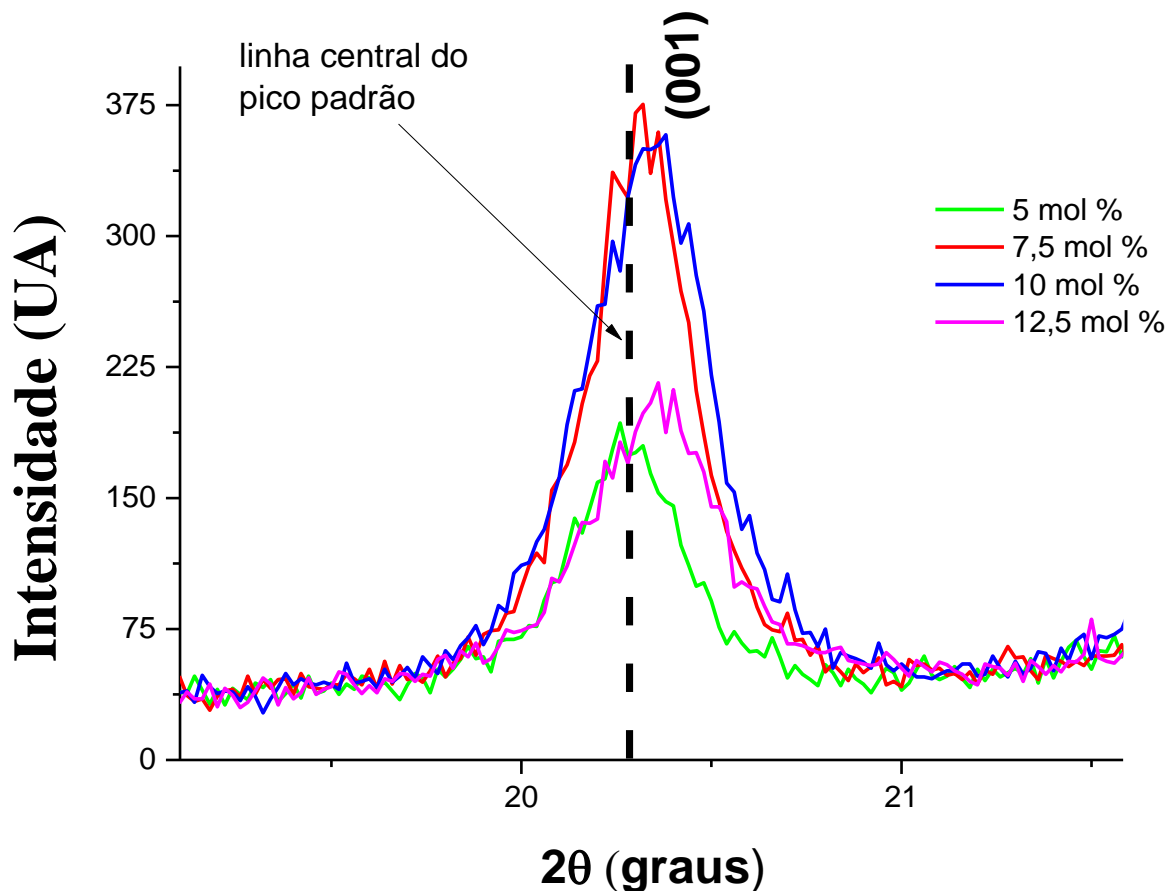
$$\beta = \sqrt{(\beta_f)^2 - (\beta_i)^2} \quad (9)$$

onde,  $\beta_f$  é a largura da meia altura do pico de difração (001) do filme (FWHM) e  $\beta_i$  é a largura da meia altura do pico de difração (001) padrão. Os valores estimados para o tamanho dos cristalitos estão dados na Tabela 7.

Na Tabela 7, observa-se que à medida que aumenta o teor de dopagem do  $V_2O_5$  com  $TiO_2$ , ocorre uma diminuição do tamanho dos cristalitos.

**Tabela 7** – Largura da meia altura do pico de difração (001) dos filmes e padrão para o  $V_2O_5$ , com as estimativas do tamanho dos cristalitos dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$ .

Amostras	FWHM do pico (001)	Tamanho dos cristalitos (nm)
$V_2O_5$ Padrão (PDF 41-1426)	0,13°	
$V_2O_5:TiO_2$ - 5 mol %	0,31°	28,6
$V_2O_5:TiO_2$ - 7,5 mol %	0,33°	26,0
$V_2O_5:TiO_2$ - 10 mol %	0,39°	22,0
$V_2O_5:TiO_2$ - 12,5 mol %	0,42°	20,38



**Figura 41** – Picos de difração do plano (001) dos filmes finos de  $V_2O_5:TiO_2$  tratados à temperatura de 350 °C por 30 min, com pequenos deslocamentos em relação ao pico de difração (001) padrão para o  $V_2O_5$  (linha tracejada).

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados e caracterizados filmes finos de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  preparados pelo processo sol gel, no qual demonstrou ser um processo vantajoso, simples e de fácil sintetização que permitiu a obtenção de filmes por *dip coating* bem homogêneos e sem rachaduras.

As análises eletroquímicas dos filmes finos ( $V_2O_5:TiO_2$ ) demonstraram que até 7,5 mol % de  $TiO_2$  incorporados na matriz do  $V_2O_5$  proporciona melhorias nas propriedades eletroquímicas, tais como a reversibilidade e estabilidade cíclica. Observamos que durante 140 ciclos de inserção/extração de íons de lítio ( $Li^+$ ), demonstrou estabilidade superior ao filme de  $V_2O_5$  sem dopagem, como também, aumentou sua capacidade de armazenamento de íons ( $Li^+$ ), no qual, filme de  $V_2O_5$  puro (sem dopagem) preparados pelo processo sol-gel e depositados por *dip coating*, apresenta capacidade de armazenamento máxima de  $71 \text{ mC.cm}^{-2}$ , enquanto que o filme dopado com 7,5 mol % de  $TiO_2$  apresenta uma capacidade de armazenamento de  $106 \text{ mC.cm}^{-2}$ , quase o dobro da capacidade do filme de  $V_2O_5$  puro, no que demonstra que a dopagem com  $TiO_2$  foi bastante satisfatória. Foi demonstrado que o processo de inserção de íons ( $Li^+$ ) na matriz do filme ocorre por processo difusional.

Nas caracterizações electrocrômicas dos filmes de  $V_2O_5:TiO_2$ , observamos que os filmes assumem coloração amarela no estado oxidado e coloração azul, passando pelo verde, no estado reduzido, além disso, observamos que processo de coloração dos filmes ocorre mais lentamente que o processo de descoloração, no entanto apresentaram excelentes performances electrocrômicas em relação a rápida resposta electrocrômica na inversão da polarização. Este material aplicado como contra-eletródo em um dispositivo electrocrômico, além de ser um excelente armazenador de íons, poderá atuar de forma complementar ao filme electrocrômico primário.

A través dos espectros de transmitâncias observadas *in situ* dos filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$ , observamos que as variações das transmitâncias dos filmes estão na faixa de 30 a 50%, na qual filmes com variações de transmitância de até 50% são capazes de controlar até 80% da luz do dia. Além disso, observamos que o processo de coloração e descoloração dos filmes são reversíveis, ou seja, ao



despolarizar o filme, é retornada a transmitância inicial. Portanto os resultados obtidos foram satisfatórios.

Nas caracterizações morfológicas observamos que os filmes de  $V_2O_5$  dopados com  $TiO_2$  possuem superfícies bem homogêneas e sem rachaduras. Observamos que as rugosidades dos filmes variam entre 16,12 a 16,76 nm, sendo que o filme dopado com 12,5 mol % de  $TiO_2$  apresentou menor valor para a raiz quadrática média de rugosidade de 12,46 nm, aproximadamente, no entanto, não foi este filme que apresentou maior espessura, neste caso foi o filme dopado com 12,5 mol % de  $TiO_2$  com uma espessura aproximadamente de 654 nm.

Nas análises estruturais dos filmes finos por difração de raios-X, observamos que não houve modificações significativas na estrutura do  $V_2O_5$  com a incorporação do  $TiO_2$ , apenas observamos um pequeno deslocamento nos picos difração correspondentes ao plano (001) do  $V_2O_5$ , havendo um pequeno estreitamento nas distâncias interplanares. A través da difração de raios-X não foi possível observar picos de difração correspondentes ao  $TiO_2$ , apenas foram observados picos de difração correspondente ao FTO e ao  $V_2O_5$  policristalino ortorrômbico. A presença do  $TiO_2$  na matriz do  $V_2O_5$  pode ser observada pela modificação da distância interplanar do plano (001).

É evidente que a dopagem do  $V_2O_5$  com  $TiO_2$  proporcionou melhoras nas propriedades físicas e químicas que limitava o uso do  $V_2O_5$  em diversas aplicações. Com isso é confirmada a possibilidade do uso deste material como contra-eletrôdo em um dispositivo eletrocromico.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, o que indicam que as metodologias e os procedimentos utilizados para execução do trabalho foram adequadas e bem executadas possibilitando o alcance do objetivo inicial do trabalho.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Ciência e Cultura**, v. 60, p. 20-29, 2008.
- [2] CUI, H. N. et al. Electrochromic coatings for smart windows. **Surface Science**, v. 532-535, p. 1127–1131, 2003.
- [3] MACRELLI, G. Electrochromic windows. **Renewable Energy**, v. 15, n. 1-4, p. 306–311, 1998.
- [4] TAVARES, P. F. et al. Evaluation of electrochromic windows impact in the energy performance of buildings in Mediterranean climates. **Energy Policy**, v. 67, p. 68–81, 2014.
- [5] BAHGAT, A. A.; IBRAHIM, F. A.; EL-DESOKY, M. M. Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide [J]. **Thin Sol Films**, v. 489, p. 68-73, 2005.
- [6] SURESH, R. et al. Characterization and dopamine sensing property of  $V_2O_5$ @polyaniline nanohybrid. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 151-157, 2014.
- [7] KIM, H. K. SEONG T. Y. and YOON, Y. S., **J. Vac. Sci. and Techn. B**, 21 (2003) 754.
- [8] MINETT, M.G., and OWEN, J. R., **J. Power Sources**, 32 (1990) 81
- [9] DAVIES, A., et al. **J. Mat. Chem.** 6 (1996) 49.
- [10] EBRAHIMIFARD, R.; GOLOBOSTANFARD, M. R.; ABDIZADEH, H. Sol-gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: An optoelectronic study. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 252-259, 2014.
- [11] LAMPERT, C. M., GRANQVIST, C.G. In Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control, eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist, Vol. IS 4, 2, **SPIE Optical Engineering Press**, Bellingham 1990.
- [12] Goppelsröder, M. F.; **Comptes rendus de l'Académie des sciences** 1876, 82, 1199.
- [13] BRIMM, E. O. et al. Sodium and potassium tungsten bronzes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 11, p. 5427-5432, 1951.

- [14] PLATT, J. Electrochromism, a Possible Change of Color Producible in Dyes by an Electric Field. **The Journal of Chemical Physics**, Chicago, v. 34, n. 3, p. 862, 1961.
- [15] DEB, S. K. A Novel Electrophotographic System. **Applied Optics**, v. 8, p. 192-195, 1969.
- [16] LAMPERT, C. M.; **Sol. Ener. Mater.** 1982, 2, 1.
- [17] GRANQVIST, C.G., **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
- [18] LAMPERT, C. M.; **Sol. Ener. Mater.** 1984, 11, 1.
- [19] DONNADIEU, A.; **Mater. Sci. Eng.** 1989, B3, 185.
- [20] ZIEGLER, J. P.; HOWARD, B. M.; **Sol. Ener. Mater. Sol. Cells** 1995, 39, 317.
- [21] DE OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Quimica Nova**, v. 23, n. 1, p. 79–87, 2000.
- [22] GRANQVIST, C.G., **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
- [23] GRANQVIST, C. G. Electrochromics for smart windows : Oxide-based thin films and devices. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 1–38, 2014.
- [24] ARGUN, A. A. et al. Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4401–4412, 2004.
- [25] LEE, E. S. et al. **California Energy Commission**, PIER: Advancement of Electrochromic Windows. n. April, p. Publication Number CEC–500–2006–052, 2006.
- [26] SYRRAKOU, E.; PAPAETHIMIOU, S.; YIANOULIS, P. Eco-efficiency evaluation of a smart window prototype. **Science of the Total Environment**, v. 359, n. 1-3, p. 267–282, 2006.
- [27] SBAR, N. L. et al. Electrochromic dynamic windows for office buildings. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 1, n. 1, p. 125–139, 2012.

- [28] TAVARES, P. F. et al. Evaluation of electrochromic windows impact in the energy performance of buildings in Mediterranean climates. **Energy Policy**, v. 67, p. 68–81, 2014.
- [29] BEKE, S. A review of the growth of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films from 1885 to 2010. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 6, p. 1761–1771, 2011.
- [30] BAHGAT, A. A.; IBRAHIM, F. A.; EL-DESOKY, M. M. Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide [J]. **Thin Sol Films**, v. 489, p. 68-73, 2005.
- [31] SURESH, R. et al. Characterization and dopamine sensing property of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@polyaniline nanohybrid. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 151-157, 2014.
- [32] WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures**, New York: John Wiley and Sons, (1964). (Vol. 2).
- [33] UNIVERSIDADE DE LIVERPOOL **ChemTube 3D**. Disponível em: <http://www.chemtube3d.com/solidstate/SS-V2O5.htm>. Acesso em: 20 jan. 2016.
- [34] GÖKDEMİR, F. P. J. et al. Structural Modification of Sol-Gel Synthesized V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> Thin Films with / without Erbium Doping. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, n. 3, p. 1–9, 2014.
- [35] WEI, Q. et al. sodium storage capacity †. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, v. 3, p. 8070–8075, 2015.
- [36] LIVAGE, J. **Chem. Mater.** 3 (1991) 578.
- [37] EL MANDOUH, Z.S. SELIM, M.S. **Thin Solid Films** 371 (2000) 259.
- [38] SAMUNEVA, B. et al. **J. Sol–Gel Sci. Techn.** 13 (1998) 969.
- [39] BRINKER. C; SCHERER, G. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel ProcessingAdvanced Materials**, 1990.
- [40] GREENE, J.E., Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: an Atomic Scale View, in: P. Martin (Ed.), **Handbook of Deposition Technologies for Thin Films and Coatings**, Third Edition, William Andrew Publications (Elsevier), Burlington, MA, 2010.
- [41] MENG, L.J. **Thin Solid Films.** 515 (2006) 195.
- [42] BOUZIDI, A. et al. **Sci. Eng. B- Solid State Mater. Adv. Techn.** 95 (2002) 141.

- [43] WANG, B. KONSTANTINOV, K. WEXLER, D. LIU, H. WANG, G. **Electrochim. Acta** 54 (2009) 1420.
- [44] PASA, A. A.; MUNFORD, M. L. Electrodeposition. **Encyclopedia of Chemical Processing**, p. 821–832, 2006.
- [45] MANTOUX, A. et al. **J. Phys.** 12 (2002) Pr28 IV France.
- [46] BADDOUR-HADJEAN, R. **J. Phys.** 11 (2001) Pr118 IV France.
- [47] KIM, H. K. SEONG T. Y. and YOON, Y. S., **J. Vac. Sci. and Techn. B**, 21 (2003) 754.
- [48] MINETT, M.G., and OWEN, J. R., **J. Power Sources**, 32 (1990) 81
- [49] DAVIES, A., et al. **J. Mat. Chem.** 6 (1996) 49.
- [50] LIVAGE, J.; GANGULI, D. Sol–gel electrochromic coatings and devices: a review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 68, p. 365-381, 2001.
- [51] GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Netherlands: Elsevier Science, 1995.
- [52] TAN, T. F. et al. Preparation and surface encapsulation of hollow TiO nanoparticles for electrophoretic displays. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, p. 3499-3503, 2011.
- [53] TAMILAVANA, V. et al. Synthesis and photovoltaic properties of heteroaromatic low-band gap oligomers for bulk heterojunction solar cells. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 161, p. 1199-1206, 2011.
- [54] NGUYEN, T.V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H.H.; KANDASAMY, J. & CHOI, H.C. "Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system". **Separation and Purification Technology**, 61: 44, 2008.
- [55] O'REGAN, B. & GRÄTZEL, M. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films". **Nature**, 353: 737, 1991.
- [56] FERRONI, M. et al. "Preparation and characterization of nanosized titania sensing films". **Sensors and Actuators B: Chemical**, 77: 163, 2001.

- [57] GARZELLA, C.; COMINI, E.; TEMPESTI, E.; FRIGERI, C. & SBERVEGLIERI, G. "TiO<sub>2</sub> thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications". **Sensors and Actuators B: Chemical**, 68: 189, 2000.
- [58] WILL, G.; SOTOMAYOR, J.; RAO, N. & FITZMAURICE, D. "Heterosupramolecular optical write-read-erase device". **Journal of Materials Chemistry**, 9: 2297, 1999.
- [59] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003.
- [60] EVANS, R. C., An Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge: **Techbooks**, v.,1964.
- [61] BRAGG, W. L., Atomic structure of minerals. **Cornell Univ. Press**, v., 1937.
- [62] LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012.
- [63] CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, Oxford, v. 32, p. 33-177, 2004.
- [64] BRAUN, J. H., BAIDINS, A. and MARGANSKI, R. E. (1992), "TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review", **Progress in Organic Coating**, 20, 105-138.
- [65] EBRAHIMIFARD, R.; GOLOBOSTANFARD, M. R.; ABDIZADEH, H. Sol-gel derived Al and Ga co-doped ZnO thin films: An optoelectronic study. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 252-259, 2014.
- [66] BRINKER, C. J. and SCHERER G. W., **Sol-Gel Science** – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press, 1990.
- [67] DISLICH, H. Sol-gel: Science, processes and products. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 80, n. 1-3, p. 115–121, 1986.
- [68] XIAO, W.; GUO, Q.; WANG, E. G. Transformation of CeO<sub>2</sub> ( 1 1 1 ) to Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 0 0 0 1 ) films. v. 368, n. 10, p. 527–531, 2003.

- [69] XIE, H.; SU, P.-C. Fabrication of yttrium-doped barium zirconate thin films with sub-micrometer thickness by a sol-gel spin coating method. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 116–119, 2014.
- [70] FONG, C. Y. et al. An investigation of sol-gel spin coating growth of wurtzite GaN thin film on 6H-SiC substrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 413, n. 3, p. 1–4, 2015.
- [71] NG, Z.-N. et al. Al and Ga doped ZnO films prepared by sol-gel spin coating technique. **Ceramics International**, v. 41, p. 1–5, 2015.
- [72] BRINKER, C. J. et al. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, n. 1, p. 97-108, 1991.
- [73] MECHIAKH, R. et al. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip-coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2-3, p. 243–249, 2011.
- [74] CHEN, S. et al. Photoluminescence of undoped and Ce-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel-dip-coating method. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 3255–3259, 2012.
- [75] BAIKOUSI, M. et al. Magnetic/SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films prepared by sol-gel dip coating modified method. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 1, p. 159–165, 2011.
- [76] WANG, Z.; XU, X.; GONG, J. rot fringes of polymer-boehmite hybrid Structure and fabry-pe thin film by sol – gel dip-coating. p. 154–160, 2015.
- [77] BRINKER, C. J. and SCHERER G. W., **Sol-Gel Science** – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press, 1990.
- [78] WANG, J.; **Analytical Electrochemistry**, 2<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.
- [79] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5<sup>a</sup>. ed. New York: Saunders College, 1998. 849 p.
- [80] BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, Livraria Almeida, Coimbra, 1996.
- [81] ZOPPI, R, A.; MORTEAN, N. H. R. Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocrômico. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727-732, 2000.

- [82] BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, Livraria Almeida, Coimbra, 1996.
- [83] VEECO - **Sloan Technology** - Technical paper number 3.1
- [84] KLUG, H. P.; ALEXANDER, I. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2 ed. New York: John Willey, 1974.
- [85] CHUNG, D. D. L. X-ray diffraction at elevated temperatures: a method for In Situ process analysis. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 27, p. 441-442.
- [86] ABREU, C. P. **Deposição e Caracterizações Óptica e Morfológica de Filmes Finos de TiO<sub>x</sub> Depositados por SPUTTERING R. F.** 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba - UFSCAR. Sorocaba-SP. 2013.
- [87] HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997.
- [88] SAWYER, L.C., GRUBB, D.T. Polymer Microscopy, **Chapman and Hall**, London, 1987.
- [89] ASPNES, D. E. Optical properties of thin films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 89, p. 249-262, 1982.
- [90] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: scientific instruments**, Bristol, v. 16, p. 1214-1222, 1983.
- [91] HEAVENS, O. S. Optical properties of thin solid films. New York: **Dover Publications**, 1991.
- [92] WESTPHAL, T. M. **Filmes finos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** 91 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico - CDTec, Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, Pelotas – RS, 2015.
- [93] DAVIES, A., et al. **J. Mat. Chem.** 6 (1996) 49.
- [94] WANG, Z., CHEN, J. and HU, X. **Thin Solid Films**, 375 (2000) 238.
- [95] WITTKOPF, H. Electrochromics for architectural glazing applications. **Glass Processing Days**, v. 13-15, p.299-303, Sep. 1997.



[96] SCHULZ, D., LARSON, F, McCARTHY, G., NorthDakota State Univ., Fargo, ND, USA. **ICDD Grant-in-Aid** (1988).

[97] WEST, A.R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: Wiley, 1984. 734p.