

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico - CDTEC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**A Influência dos Íons de Lítio: Caracterizações Eletroquímicas, Ópticas,
Morfológicas e Estruturais de Filmes Finos de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$**

Luana Uszacki Krüger

Pelotas, 2021

Luana Uszacki Krüger

**A Influência dos Íons de Lítio: Caracterizações Eletroquímicas, Ópticas,
Morfológicas e Estruturais de Filmes Finos de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$**

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

Orientador: Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Camila Monteiro Cholant

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

K89i Krüger, Luana Uszacki

A influência dos íons de lítio : caracterizações eletroquímicas, ópticas, morfológicas e estruturais de filmes finos de MoO₃ e MoO₃:Li⁺ / Luana Uszacki Krüger ; César Antonio Oropesa Avellaneda, orientador ; Camila Monteiro Cholant, coorientadora. — Pelotas, 2021.

72 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

I. Óxido de molibdênio. 2. Eletrocromismo. 3. Sol-gel. 4. Dip-coating. I. Avellaneda, César Antonio Oropesa, orient. II. Cholant, Camila Monteiro, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Luana Uszacki Krüger

A Influência dos Íons de Lítio: Caracterizações Eletroquímicas, Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Filmes Finos de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 15/02/2021

Banca examinadora:

.....

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda (Orientador)

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo

.....

Profa. Dra. Camila Monteiro Cholant (Coorientadora)

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

.....

Prof. Dr. Javier Gomez Romero (Titular)

Doutor em Física pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

.....

Profa. Dra. Aline Tabarelli (Titular)

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

.....

Profa. Dra. Fabíula Danielli Bastos de Sousa (Suplente)

Doutora em Nanociências e Materiais Avançados pela Universidade Federal do ABC

Agradecimentos

Agradeço à minha mãe, Rosita Uszacki, pelo apoio que têm me dado em todos estes anos e pelo exemplo de força.

Às minhas amigas que sempre estiveram comigo, e ao Lucas M. Tortelli por todo apoio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. César O. Avellaneda, pela orientação e confiança no meu trabalho.

À amiga e coorientadora, Prof^a. Dr^a. Camila M. Cholant, por toda a ajuda, dicas e ensino passados para mim.

À todos os colegas de curso do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e de laboratório do Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais, pelo companheirismo. Agradeço a Raphael D. C. Balboni e Marco P. Rodrigues, por toda a ajuda neste período.

Agradeço à todos os professores e técnicos que colaboraram para que pudesse ser feito este trabalho.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Resumo

KRÜGER, Luana Uszacki. **A Influência dos Íons de Lítio: Caracterizações Eletroquímicas, Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Filmes Finos de MoO₃ e MoO₃:Li⁺**. Orientador: César Oropesa Avellaneda. 2021. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

O estudo tem como objetivo analisar as propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos filmes finos de óxido de molibdênio (VI) e as mudanças que diferentes concentrações da dopagem com íons de lítio podem causar nestes filmes. Os filmes electrocromicos foram obtidos através da combinação de duas técnicas: para a obtenção da solução, o processo sol-gel foi utilizado e para a deposição da mesma em diferentes velocidades, a técnica *dip-coating* foi adotada. Uma vez que não existam muitos precedentes da utilização deste método para este óxido, o líquido depositado passou por um tratamento térmico a uma temperatura de 300 °C, a fim de se obter os filmes electrocromicos. Foram realizados estudos sistemáticos para obtenção de uma melhor resposta eletroquímica, variando parâmetros como a espessura e a concentração de dopante nos filmes. Através das medidas de voltametria cíclica, cronocoulometria e cronoamperometria, foram analisadas as mudanças eletroquímicas ocorridas nos filmes como o processo de modificação da coloração por meio da intercalação e desintercalação de íons de lítio. As propriedades morfológicas foram analisadas através da Microscopia de Força Atômica (AFM), mostrando uma diferença de rugosidade entre os filmes, as propriedades estruturais através da Difração de raios-X, mostrando uma estrutura amorfa nos filmes e por fim, as propriedades ópticas através da espectroscopia UV-Vis, que demonstrou uma máxima diferença de transmitância de 14,28% para os filmes mais espessos. A obtenção dos resultados permitiu ajustes necessários para a melhor concentração de dopante, neste caso 5 µl de Li⁺, e assim observaram-se melhoras no comportamento eletroquímico dos filmes, como um maior armazenamento de carga, de 14,77 para 44,68 mC.cm⁻², propriedade desejada para utilização de filmes electrocromicos.

Palavras chave: Óxido de molibdênio; electrocromismo; sol-gel; *dip-coating*.

Abstract

KRÜGER, Luana Uszacki. **The Influence of Lithium Ions: Electrochemical, Optical, Morphological and Structural Characterizations of MoO₃ and MoO₃:Li⁺ Thin Films**. Advisor: César Oropesa Avellaneda. 2021. 72f. Dissertation (Master in Materials Science and Engineering) – Technological Development Center, Federal University of Pelotas, 2021.

The study aims to analyze the optical, structural, morphological and electrochemical properties of thin films of molybdenum (VI) oxide and the changes that different concentrations of doping with lithium ions can cause in these films. The electrochromic films were obtained through the combination of two techniques: to obtain the solution, the sol-gel process was used and for its deposition at different speeds, the dip-coating technique was adopted. Since there are not many precedents for using this method for this oxide, the deposited liquid has undergone a heat treatment at a temperature of 300 ° C, in order to obtain the electrochromic films. Systematic studies were performed in order to obtain a better electrochemical response, varying parameters such as the thickness and the concentration of the dopant in the films. Through cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronocoulometry measurements, the electrochemical changes in the films were analyzed, such as the process of color modification through intercalation and deintercalation of lithium ions. The morphological properties were analyzed using Atomic Force Microscopy (AFM), presented a difference in roughness between the films, the structural properties through X-Ray Diffraction, showing an amorphous structure in the films and, finally, the optical properties through the UV-Vis Spectroscopy, which showed a maximum transmittance difference of 14.28% for the thickest films. The obtaining of the results allowed necessary adjustments for the best concentration of dopant, in this case 5 µl of Li⁺, and thus improvements were observed in the electrochemical behavior of the films, with a greater charge storage, from 14.77 to 44.68 mC.cm⁻², a desired property for the use of electrochromic films.

Key words: Molybdenum oxide; electrochromism; sol gel; *dip-coating*.

Lista de Figuras

Figura 1 - Tabela periódica mostrando metais de transição de acordo com sua coloração.....	18
Figura 2 - Representação de um dispositivo electrocrômico.....	19
Figura 3 - Esquema de funcionamento de uma janela electrocrômica.....	21
Figura 4 - Fluxograma do processo sol-gel.	22
Figura 5 - Etapas do dip-coating.....	23
Figura 6 – Figura da estrutura do óxido de molibdênio.	24
Figura 7 – Figura da camada cristalina de MoO ₃	25
Figura 8 - Processo de produção sol-gel.....	26
Figura 9 - Processo de oxirredução da solução de MoO ₃	27
Figura 10 - Fabricação filmes finos.....	28
Figura 11: Resultado final da fabricação de um filme fino de MoO ₃	28
Figura 12: Voltamograma genérico.	30
Figura 13 - Potenciostato/galvanostato Autolab.	30
Figura 14 - Célula eletrolítica de 3 eletrodos.	31
Figura 15 - Voltametrias cíclicas para diferentes concentrações de dopagem e velocidades de deposição a) MoO ₃ , b) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ , c) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ , d) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ e e) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺	36
Figura 16: Cronoamperometrias para filmes finos de diferentes tempos de medida a) MoO ₃ 100 mm/min, b) MoO ₃ 110 mm/min, c) MoO ₃ 120 mm/min, d) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ 100 mm/min, e) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ 110 mm/min e f) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ 120 mm/min.	38
Figura 17 - Cronoamperometrias para filmes finos de diferentes tempos de medida a) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ 100 mm/min, b) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ 110 mm/min, c) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ 120 mm/min, d) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ 100 mm/min, e) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ 110 mm/min, f) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ 120 mm/min, g) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺ 100 mm/min, h) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺ 110 mm/min e i) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺ 120 mm/min.....	39

Figura 18: Cronocoulometrias para filmes finos de diferentes tempos de medida a) MoO ₃ 100 mm/min, b) MoO ₃ 110 mm/min, c) MoO ₃ 120 mm/min, d) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ 100 mm/min, e) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ 110 mm/min e f) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ 120 mm/min.....	40
Figura 19 - a) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ 100 mm/min, b) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ 110 mm/min, c) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ 120 mm/min, d) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ 100 mm/min, e) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ 110 mm/min, f) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ 120 mm/min, g) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺ 100 mm/min, h) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺ 110 mm/min e i) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺ 120 mm/min.....	41
Figura 20 - Densidade de carga, obtidos através da cronocoulometria de filmes com diferentes dopagens a) MoO ₃ , b) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ , c) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ , d) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ e e) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺	44
Figura 21 - Comparação de densidade de carga entre os filmes que obtiveram melhores resultados.	48
Figura 22 - Titulação potencioestática ($Q_t^{-1/2} \times T$) dos filmes MoO ₃ e MoO ₃ :Li ⁺ 5 µl...	50
Figura 23 - Titulação potencioestática ($I_t^{-1/2} \times T$) dos filmes MoO ₃ e MoO ₃ :Li ⁺ 5 µl.....	51
Figura 24 - Dados de cronoamperometria a) MoO ₃ e b) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺	53
Figura 25 - Medidas de voltametria cíclica para filmes finos a) MoO ₃ e b) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺	55
Figura 26 - Picos de corrente anódica dos filmes de MoO ₃ e MoO ₃ :Li ⁺	57
Figura 27 - Medidas de voltametria cíclica com diferentes ciclos para filmes finos a) MoO ₃ e b) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺	58
Figura 28 - Resultados de transmitância in-situ dos filmes a) MoO ₃ e b) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺	60
Figura 29 - Medidas de a) transmitância e b) cronocoulometria para filmes de MoO ₃	62
Figura 30 - Medidas de a) transmitância e b) cronocoulometria para filmes de MoO ₃ :Li ⁺ 5 µl.	63
Figura 31 - Parâmetros de DRX em filmes de MoO ₃ e MoO ₃ :Li ⁺ a) MoO ₃ , b) MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺ , c) MoO ₃ : 5 µl Li ⁺ , d) MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺ , e) MoO ₃ : 10 µl Li ⁺ e f) FTO.....	64
Figura 32 - Sobreposição de curvas de DRX em filmes de MoO ₃ e MoO ₃ :Li ⁺	65

Figura 33 - Imagens de AFM em filmes de MoO₃ a) 100 mm/min b) 110 mm/min e c) 120 mm/min.....66

Figura 34 - Imagens de AFM em filmes de MoO₃:Li⁺ a) 100 mm/min b) 110 mm/min e c) 120 mm/min.....67

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais tecnologias para produção de filmes finos.	20
Tabela 2 - Parâmetros para o cálculo de espessura dos filmes.....	29
Tabela 3 - Dados de espessura para filmes finos de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$	42
Tabela 4: Valores de densidade de corrente para filmes de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$	46
Tabela 5 - Dados obtidos a partir do cálculo de reversibilidade.....	49
Tabela 6 - Valores de raiz quadrática média de rugosidade (RMS).....	68

Lista de símbolos e abreviaturas

MoO ₃	Óxido de molibdênio (VI) ou Trióxido de molibdênio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
PEG 400	Polietileno glicol 400
H	Hidrogênio
Na	Sódio
Li	Lítio
Li ⁺	Íon de lítio
TiO ₂	Dióxido de titânio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
LiClO ₄	Perclorato de lítio
PC	Carbonato de propileno
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
AFM	Microscopia de força atômica
DRX	Difração de raios-x

Sumário

1	Introdução	15
2	Objetivos	17
2.1	Objetivos Gerais	17
2.2	Objetivos Específicos.....	17
3	Revisão Bibliográfica	17
3.1	Eletrocromismo e Materiais Eletrocromicos	17
3.2	Dispositivos Eletrocromicos	18
3.3	Filmes Eletrocromicos.....	20
3.4	Processo Sol-Gel	21
3.5	<i>Dip-Coating</i>	22
3.6	Óxido de Molibdênio (VI).....	23
4	Materiais e Métodos.....	25
4.1	Preparo das soluções de MoO ₃ e MoO ₃ :Li ⁺	25
4.2	Preparo dos Filmes	27
4.3	Medidas de Espessura dos Filmes	28
4.4	Medidas Eletroquímicas.....	29
4.4.1	Voltametria Cíclica	29
4.4.2	Cronocoulometria e Cronoamperometria	31
4.4.3	Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente	32
4.5	Caracterização Morfológica	32
4.5.1	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	32
4.6	Caracterização Estrutural.....	33
4.6.1	Difração de Raios-X (DRX).....	33
4.7	Caracterização Óptica.....	33

4.7.1 Espectroscopia UV-Vis	33
5 Resultados	35
5.1 Estudo Sistemático	35
5.2 Espessura dos Filmes.....	42
5.3 Resultados Eletroquímicos	43
5.3.1 Densidade de Carga	43
5.3.2 Cronoamperometria	52
5.3.3 Voltametria cíclica.....	54
5.3.4 Estabilidade cíclica	56
5.3.5 Coeficiente de Difusão Através da Técnica de Titulação Potenciostatica Intermitente.....	49
5.4 Caracterizações Ópticas.....	59
5.4.1 Medidas de Transmitância (<i>in-situ</i>) UV-Vis.....	59
5.4.2 Medidas Cinéticas (<i>in-situ</i>) UV-Vis.....	62
5.5 Caracterizações Estruturais por Difração de Raios-x (DRX).....	64
5.6 Caracterizações Morfológicas por Microscopia de Força Atômica (AFM).....	65
6 Conclusões	68
7 Referências.....	69

1 Introdução

Inovações e novas tecnologias que auxiliam em soluções sustentáveis e na economia de energia, vem ganhando cada dia mais espaço nas pesquisas. Há um grande interesse na descoberta de novos constituintes para montagem de dispositivos eletrocromicos (JITTIARPORN et al., 2017). Uma classe de materiais, também conhecida como cromogênicos, é reconhecida por sua capacidade em proporcionar uma redução no consumo de energia (GRANQVIST, 2012), estes partem da utilização de óxidos de metais de transição, que possuem facilidade de inversão em processos de oxirredução. Como exemplos para aplicação deste tipo de material, tem-se as janelas eletrocromicas, displays eletrônicos, espelhos retrovisores, entre outros (WANG et al., 2019). No caso das janelas eletrocromicas, ou inteligentes como também são conhecidas, são capazes de controlar a transmissão de luz visível e calor para o ambiente onde se encontram, causando uma boa relação entre eficiência energética e redução de custos, com o uso de climatizadores e iluminação artificial (CHENG et al., 2018), porém sem perder o conforto térmico e visual.

Os materiais cromogênicos apresentam a capacidade de uma mudança em suas propriedades ópticas, ou seja, uma mudança de coloração reversível, em resposta a um potencial externo aplicado podendo ser um campo elétrico, ou ainda, estímulos como luz, calor ou exposição a um gás (LAMPERT, 2004), assim ocorrendo, uma transferência de carga (ASHRAFI et al., 2017). Estes materiais são incorporados aos dispositivos eletrocromicos em forma de filmes finos.

Entre as vantagens dos dispositivos eletrocromicos podem ser citadas suas capacidades em: minimização da radiação solar; melhora do conforto visual; manutenção do conforto térmico, através do controle de calor; e controle energético. Porém como principal desvantagem é considerado seu valor comercial (GRANQVIST, 2014).

Para produção destes filmes, uma classe de reagentes está se tornando cada vez mais importante, estes são os óxidos, entre os mais estudados estão óxido de tungstênio, vanádio, molibdênio, nióbio, titânio e cobalto, os óxidos de metais inorgânicos tornam a característica catódica ou anódica, do filme, visível quanto a sua coloração (ASHRAFI et al., 2017). Os filmes eletrocromicos podem ser classificados

como anódicos ou/e catódicos, de acordo com as propriedades de oxirredução destes óxidos. As características de coloração catódicas são encontradas em óxidos de nióbio, titânio, tungstênio e molibdênio, já as características de coloração anódicas são encontradas em óxidos de cobalto, ferro, cromo, níquel e manganês (GRANQVIST, 2014), estas propriedades podem ser indicadas através do processo de inserção e extração de carga elétrica.

Entre os óxidos já citados, o óxido de molibdênio (VI) (MoO_3), o qual é abordado neste trabalho, é conhecido por uma boa resposta eletrocromica e também por ser um bom material fotocromico (HE; YAO, 2003), quando induzido por luz, demonstra alta força de absorção em seu estado colorido (LIN et al., 2010). Suas características catódicas também, o levam a aplicações em microbaterias, se estando em estado sólido (REDDY et al., 2007). Contudo, apesar da vantagem eletrocromica, possui a desvantagem de baixa solubilidade do sal em soluções aquosas. Logo, as rotas a para produção das soluções deste óxido se tornam limitadas (HURTIG; WILLIAMS-JONES, 2014) e aderência da solução ao substrato onde deve ser depositado. Já os filmes de MoO_3 podem apresentar limitações quanto a sua morfologia, pois quando expostos a altas temperaturas sofrem uma mudança de estrutura amorfa para cristalina, afetando sua transparência e assim afetando também sua aplicação, como em dispositivos eletrocromicos (LIN et al., 2010).

Em vista disso, este trabalho buscou modificar e aprimorar uma rota sol-gel que se tornasse acessível para a produção de filmes finos de MoO_3 , estes com boa aderência, boas propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e eletroquímicas, para uma possível aplicação posteriormente. Com isto, fez-se o estudo sistemático da inserção de Li^+ como dopante, em diversas concentrações, para formação de filmes de $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ analisando os melhores resultados. Foram utilizados para análises, técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica, cronocoulometria e cronoamperometria; técnicas morfológicas e estruturais, como microscopia de força atômica e difração de raios-x; e análises ópticas, como espectroscopia UV-Vis *in-situ*.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Preparar uma solução sol-gel de MoO_3 que tornasse possível a fabricação e caracterização de filmes finos de MoO_3 dopados com íons de Li, para uma possível utilização como eletrodo em dispositivos eletrocromáticos.

2.2 Objetivos Específicos

Estudar a influência que os íons de Li e suas diferentes concentrações presentes na dopagem possuem para com os filmes de MoO_3 e as melhorias que esta dopagem pode trazer através do uso de técnicas como voltametria cíclica, cronocoulometria, cronoamperometria, espectroscopia de transmissão (UV-Vis), microscopia de força atômica e difração de raios-x.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Eletrocromismo e Materiais Eletrocromáticos

Eletrocromismo é o termo que define a capacidade de alguns materiais de sofrer uma mudança óptica, porém reversível, através de reações de transferência de elétrons e intercalação de íons, ou seja, estes materiais eletrocromáticos sofrem mudança de coloração a partir de uma reação de oxirredução (MONK et al., 1995). Esta reação ocorre sob influência de uma corrente externa aplicada ou diferença de potencial, devido à existência de moléculas cromógenas, estas moléculas absorvem a perturbação causada pelo estímulo elétrico causando a reação (LAMPERT; GRANQVIST, 1990).

Os primeiros estudos de eletrocromismo em óxidos partiram do exame de óxidos de metais de transição, analisando características amorfas e cristalinas (MORETTI et al., 2016). Porém, foi em 1973 que se mostrou, experimentalmente, o efeito eletrocromático nos filmes finos feitos com óxidos metálicos, estes testes realizados em filmes de trióxido de tungstênio (WO_3), revelaram que os filmes sofriam mudança de coloração, passando de transparentes para azuis quando submetidos a uma diferença de potencial (DEB, 1973). A partir disto, a pesquisa sobre este tipo de materiais, que mostram esta mudança em suas propriedades ópticas cresce cada vez

mais, sendo aplicados em e-papers, janelas inteligentes, tecnologias de camuflagem dinâmica (BANASZ; WAŁĘSA-CHORAB, 2019), displays, camadas antiferromagnéticas (WAROT et al., 2002), entre outros.

Materiais como filmes finos de óxidos inorgânicos metálicos (ou óxidos de metais de transição, mudam sua coloração através do processo de inserção/extração de íons e elétrons. Contudo, a mudança para estes metálicos depende da classificação de suas características: a) óxidos eletrocrômicos catódicos, encontram-se no estado reduzido e sua coloração ocorre sob inserção de íons na estrutura (BANASZ; WAŁĘSA-CHORAB, 2019) e b) óxidos eletrocrômicos anódicos, encontram-se em estado oxidado e sua coloração ocorre sob extração de íons (BANASZ; WAŁĘSA-CHORAB, 2019). Na figura 1 são mostrados alguns dos metais que assumem cada tipo de característica.

Metais de Transição Eletrocrômicos

Características Catódicas
 Características Anódicas

1 H hidrogênio (1,0078 - 1,0082)	2 He hélio 4,0026											13 B boro (10,806 - 10,821)	14 C carbono (12,009 - 12,012)	15 N nitrogênio (14,006 - 14,008)	16 O oxigênio (15,999 - 16,000)	17 F flúor 18,998	18 Ne neônio 20,180
3 Li lítio (6,938 - 6,997)	4 Be berílio 9,0122											5 Al alumínio 26,982	6 Si silício (28,084 - 28,086)	7 P fósforo 30,974	8 S enxofre (32,059 - 32,076)	9 Cl cloro (35,446 - 35,453)	10 Ar argônio (39,792 - 39,963)
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio (24,304 - 24,307)	3 Sc escândio 44,956	4 Ti titânio 47,887	5 V vanádio 50,942	6 Cr cromio 51,996	7 Mn manganês 54,938	8 Fe ferro 55,845(2)	9 Co cobalto 58,933	10 Ni níquel 58,693	11 Cu cobre 63,546(3)	12 Zn zinco 65,38(2)	13 Ga gálio 69,723	14 Si silício (28,084 - 28,086)	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre (32,059 - 32,076)	17 Cl cloro (35,446 - 35,453)	18 Ar argônio (39,792 - 39,963)
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,887	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromio 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(5)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo (79,901 - 79,907)	36 Kr criptônio 83,796(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y itrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio	44 Ru rútenio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71 Lantanídeos	72 Hf hafnício 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os osmínio 190,23(3)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talio (204,38 - 204,39)	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio	85 At astato	86 Rn radônio
87 Fr frâncio	88 Ra rádio	89 a 103 Atinídeos	104 Rf rutherfordio	105 Db dubnio	106 Sg seabórgio	107 Bh bohrio	108 Hs hássio	109 Mt meitnério	110 Ds darmstádio	111 Rg roentgênio	112 Cn copernício	113 Nh nihônio	114 Fl fleróvio	115 Mc moscóvio	116 Lv livermório	117 Ts tennesso	118 Og oganessônio
57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb itêrbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97			
89 Ac actínio	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptúnio	94 Pu plutônio	95 Am américio	96 Cm cúrio	97 Bk berquélio	98 Cf califórnio	99 Es einsténio	100 Fm fêrmio	101 Md mendelévio	102 No nobélio	103 Lr laurécio			

Figura 1 - Tabela periódica mostrando metais de transição de acordo com sua coloração.

Fonte: GRANQVIST, 2012 - Adaptado.

3.2 Dispositivos Eletrocrômicos

Um dispositivo eletrocrômico é um mecanismo constituído por várias camadas sobrepostas, normalmente cinco camadas funcionadas (GRANQVIST, 2005) como mostra a figura 2. Nas extremidades ficam os substratos que contém uma camada

condutora, podendo ser FTO (óxido de estanho dopado com flúor) ou ITO (óxido de estanho dopado com índio) e sobre esta camada condutora é depositado o filme electrocrômico, o qual responsável pelo mecanismo de mudança de coloração, entre os mais utilizados estão óxidos metálicos de transição (MORTIMER; ROSSEINSKY; MONK, 2015). Logo após vem o eletrólito que pode ser em estado sólido, líquido ou gel, e por fim, o contra-eletródo sendo também depositado sobre a camada condutora. O dispositivo electrocrômico apresenta, geralmente, uma arquitetura semelhante à de uma bateria (ARMAND; TARASCON, 2008).

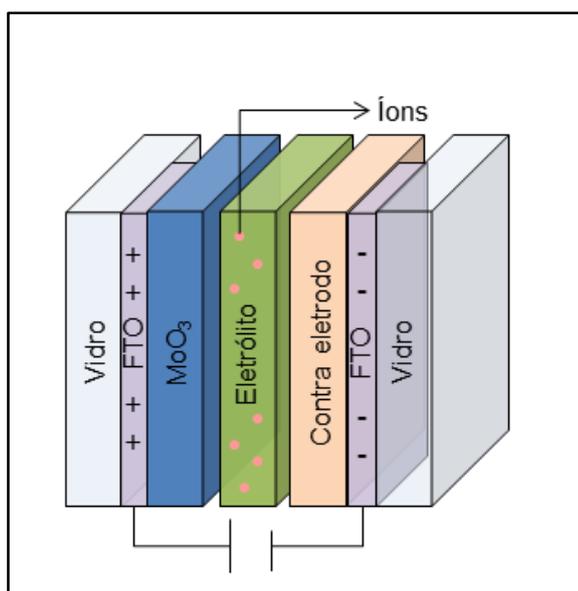


Figura 2 - Representação de um dispositivo electrocrômico.

Fonte: GRANQVIST, 2012 - Adaptado.

Para seu funcionamento, o dispositivo electrocrômico deve conter na camada central (eletrólito) íons de pequeno raio iônico, como H^+ , Na^+ ou Li^+ , estes íons são intercalados simultaneamente com elétrons na camada do filme fino causando a mudança de cor do material (HOČEVAR; OPARA KRAŠOVEC, 2019). Já o contra eletródo é uma camada importante no dispositivo por desempenhar um fluxo de corrente no processo de intercalação/desintercalação (MONDAL et al., 2019). A seguir consta a reação 1 para o processo electrocrômico reversível de inserção de íons e elétrons para o óxido de molibdênio.



Entre as principais características dos dispositivos eletrocromicos a mais comum é o baixo consumo de energia, tornando-o uma alternativa viável para economia (ATAK; DUYAR COŞKUN, 2018).

3.3 Filmes Eletrocromicos

Filmes finos ou filmes eletrocromicos é o nome dado para a camada semicondutora depositada sobre a camada condutora de um substrato (ITO ou FTO), esta área é dedicada ao estudo de materiais que possuem dimensões reduzidas a nanômetros (ASHRAFI et al., 2017). Normalmente os filmes finos são compostos por óxidos de metais de transição e fabricados através de métodos tecnológicos. A tabela 1 mostra diferentes métodos para a produção destes filmes finos.

Tabela 1 - Principais tecnologias para produção de filmes finos.

Categoria	Método
Físicos	Evaporação <i>Sputtering</i>
Eletroquímicos	Eletrodeposição Anodização
Químicos	Deposição a vapor Sol-gel Spray pirólise Reação de decomposição Oxidação térmica

Fonte: GRANQVIST, 1995.

Além disto, a fabricação destes filmes tem alta ligação com o processamento de soluções (CHENG et al., 2018), pois estes filmes devem possuir alta capacidade de intercalação iônica, uma relação íon/metal (GRANQVIST, 2014). Outra parte importante é a alta ligação ao tratamento térmico submetido, este promove a fixação do filme sobre o substrato e pode causar mudanças estruturais nos filmes influenciando, inclusive, suas propriedades morfológicas (LIN et al., 2010).

Esta classe de materiais eletrocromicos faz parte dos chamados materiais avançados, pois desempenha um papel indispensável na evolução tecnológica, sendo apontados como “tecnologia verde” (ASHRAFI et al., 2017), quando posto em um dispositivo eletrocromico como uma janela inteligente, por exemplo, este filme faz parte de reações de transmitância e refletância de luz, como mostra a figura 3.

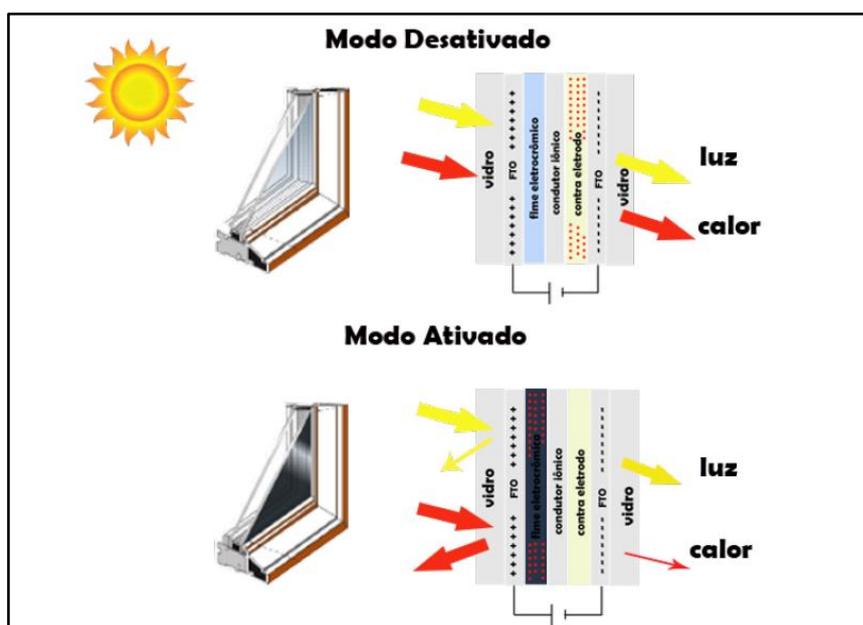


Figura 3 - Esquema de funcionamento de uma janela eletrocromica.

Fonte: MOURA, 2016.

3.4 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um dos mais utilizados para síntese de materiais eletrocromicos, foi usado pela primeira vez em 1939, em escala industrial para deposição de camadas de óxido sobre vidro (HIRATSUKA, 1994). Este método apresenta boa homogeneidade, viabiliza o controle de espessura e comparado a outros métodos como deposição a vapor e *sputtering* apresenta baixo custo (EBRAHIMIFARD; GOLOBOSTANFARD; ABDIZADEH, 2014).

O termo “sol” é usado para definir a dispersão de partículas coloidais em um fluido, já o termo “gel” representa o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas. Este processo tem início com os precursores, geralmente são usados sais inorgânicos, dissolvidos em solventes orgânicos, a solução passa por duas reações: de hidrólise que leva a formação de ligações M-OH e a condensação que pode ser catalisada por ácidos ou bases (HIRATSUKA, 1994).

Por fim, a solução é depositada sobre um substrato para que forme um filme xerogel que após tratamento térmico forma um denso filme de gel (BRINKER; SCHERER, 2013). A seguir, a figura 4 mostra um esquema do processo sol-gel através do método coloidal.

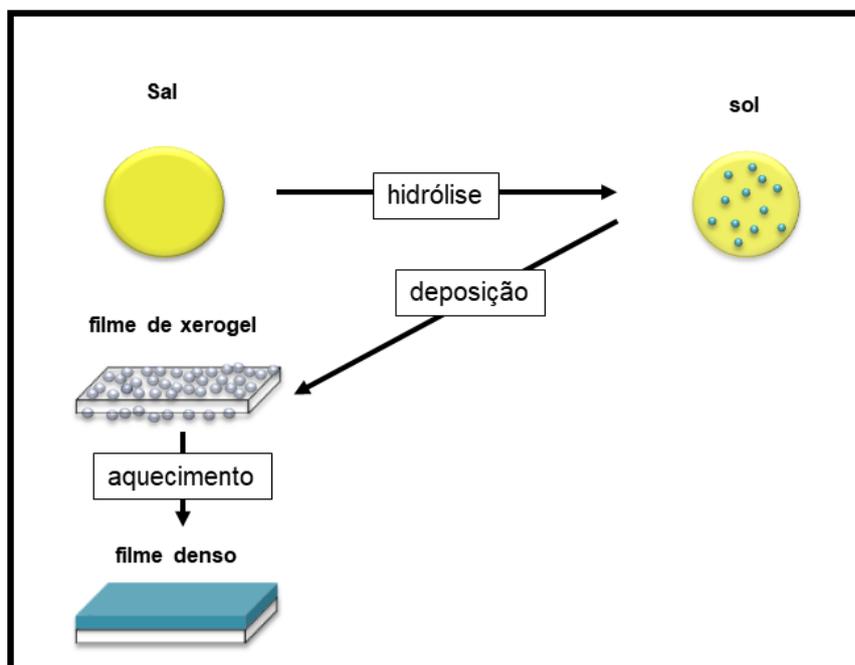


Figura 4 - Fluxograma do processo sol-gel.

Fonte: BRINKER, 2013 - Adaptado.

Além da fase de xerogel, o processo sol-gel também pode produzir outras formas de materiais, tais como aerogel, cerâmica densa, fibras cerâmicas, entre outros (MOURA, 2016).

3.5 Dip-Coating

A técnica *dip-coating* ou técnica de mergulho é um procedimento de molhamento na qual um substrato, de FTO ou ITO, é imerso em uma solução sol-gel de suspensão coloidal formando uma fina camada (filme) quando retirado. Esta técnica consiste em fazer a imersão de um substrato, preso a uma garra com velocidade constante, dentro de uma solução sol-gel, após a deposição da solução sobre o substrato, ocorre a emersão do mesmo substrato preso à garra também em velocidade constante, conseqüentemente ocorre o processo de drenagem e evaporação do excesso de solução, a figura 5 mostra estas etapas. Em cada imersão

do substrato feita, uma camada individual de filme fino é formada através de adsorção iônica (CHAKI et al., 2017).

Alguns parâmetros podem ser controlados através da utilização desta técnica e com auxílio de um equipamento de elevação, tais parâmetros como: a) velocidade de mergulho, b) velocidade de retirada c) tempo de imersão e d) duração de secagem (CHAKI et al., 2017).

Entre as vantagens do método estão à praticidade para obtenção de filmes com diversas espessuras, custo operacional baixo, fácil operação e boa homogeneidade (BOUKERIKA et al., 2019; BRINKER; SCHERER, 2013), todas estas rendem filmes otimizados com diferentes espessuras, sendo que quanto mais rápida a velocidade de imersão maior será a espessura do filme (MOURA, 2016).

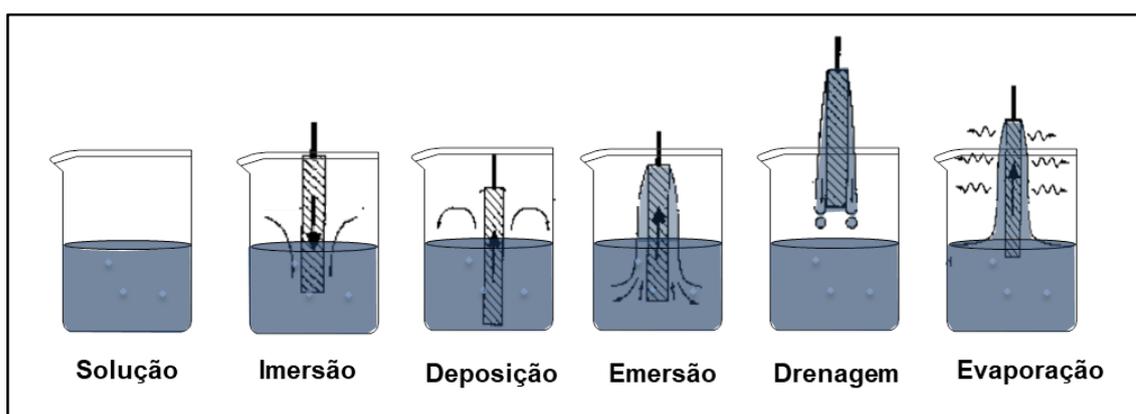


Figura 5 - Etapas do *dip-coating*.

Fonte: BRINKER, 2013 – Adaptado.

Segundo Brinker e Scherer (2013) quando se trata da técnica de *dip-coating*, a espessura de um filme é associada até seis forças que estão presentes no momento da deposição, são estas: (1) o arrasto do líquido viscoso para cima feito pelo substrato em movimento, (2) a força da gravidade, (3) tensão superficial sobre menisco curvado côncavamente, (4) força inerte do líquido da camada limite, (5) gradiente de tensão superficial e (6) pressão de separação.

3.6 Óxido de Molibdênio (VI)

O óxido de molibdênio (VI) ou MoO_3 é um óxido de metal de transição com grandes interesses tecnológicos, isto o torna um metal apto para aplicações em

dispositivos eletrocromicos por ser um bom hospedeiro de íons de H^+ e Li^+ (LEE et al., 2019), dispositivos fotocromicos (SHEN et al., 2015), catalisadores (CHEN; WANG, 2019) e baterias de armazenamento de lítio (KENNEDY et al., 2003). MoO_3 é um semicondutor com energia de banda de 2,9 eV (SANTOS, 2011), em seu estado colorido, o óxido de molibdênio possui uma forte e uniforme absorção de luz, mostrando uma resposta superior a outros óxidos como TiO_2 e Nb_2O_5 (SHEN et al., 2015).

A estrutura deste óxido é ortorrômbica, geralmente quando tratado termicamente acima $300^\circ C$ (LIN et al., 2010), seguindo uma ordem para transformação de fases de MoO_3 amorfo < β - MoO_3 monoclinico < h- MoO_3 hexagonal < α - MoO_3 ortorrômbico (SILVA; SILVA; MATOS, 2018). Esta estrutura é formada por um átomo de Mo central hexacoordenado por átomos de oxigênio, como mostra a figura 6, com isto apresenta, em seu estado sólido, geometria octaédrica (MoO_6) (ASHRAFI et al., 2017).

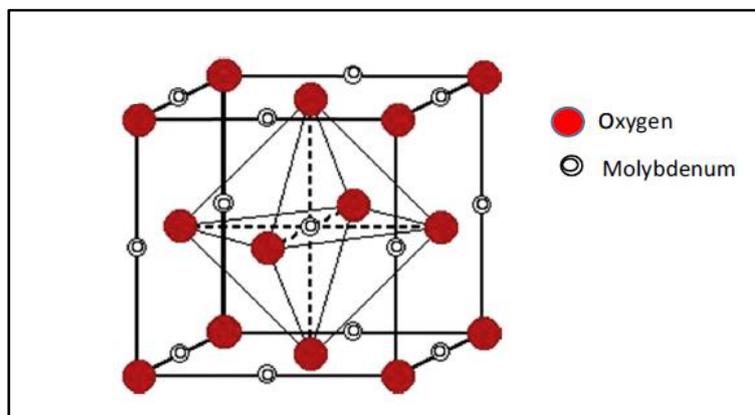


Figura 6 – Figura da estrutura do óxido de molibdênio.

Fonte: ASHRAFI et al., 2017.

Os octaedros de MoO_3 possuem bordas inclinadas em 90° e compartilham estas bordas através de ligações de Van der Waals (GRANQVIST, 1995) com mais duas cadeias semelhantes formando cadeias finitas em ziguezague (COLLISON, 2013), a figura 7 representa uma camada cristalina de MoO_3 .

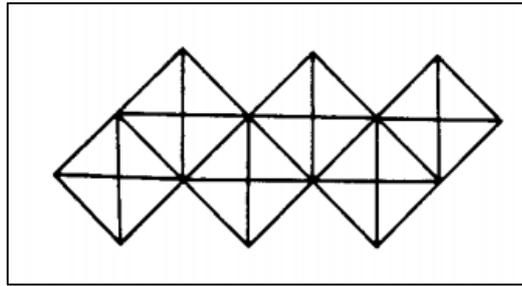


Figura 7 – Figura da camada cristalina de MoO₃.

Fonte: COLLISON, 2013.

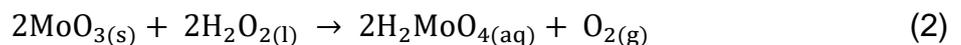
4 Materiais e Métodos

Neste item são abordados os procedimentos, técnicas e caracterizações que foram utilizadas para a realização do trabalho.

4.1 Preparo das soluções de MoO₃ e MoO₃:Li⁺

Para produção da solução de MoO₃ foi utilizado o método peróxido sol-gel, baseado no trabalho de Douvas (2014), sendo modificados, além da quantidade de precursor e solvente, o tempo de produção e a adição do dopante. Entre os métodos pesquisados, por mais que muitos indicassem eficiência, o escolhido foi o que apresentou mais viabilidade levando em consideração gastos, instrumentação e reagentes disponíveis para uso, sendo assim uma alternativa mais acessível, e aplicável para produção de filmes finos, principalmente com a rota modificada que diminuiu a utilização de reagentes de custo elevado e intensificou resultados.

Foram adicionados, primeiramente, 1 g de MoO₃ (marca Dinâmica), como precursor, e 20 ml de H₂O₂ (marca Synth), para dissolver o pó, em um balão volumétrico, este foi posto sob refluxo Soxhlet à 80°C durante 2 horas, até a dissolução total do pó de molibdênio. O resultado inicial foi uma solução de cor amarelo claro, mostrando que o peróxido de hidrogênio ainda está em estado de oxidação, é visível a liberação de O₂ da solução, como mostra a reação 2 a seguir.



Após a solução esfriar à temperatura ambiente, foram adicionados 5 ml de PEG 400 (marca Synth), para controle de viscosidade, e esta solução foi levada novamente ao refluxo, porém à 70°C durante 30 minutos. Por fim, foram adicionados 20ml de 2-

metoxietanol (marca Sigma Aldrich) (LIN et al., 2010), este reagente promove diluição e catálise à solução de sol-MoO₃, resultando assim na redução do peróxido de molibdênio. Então a solução foi posta em refluxo novamente, à 60°C por 30 minutos, consequentemente a solução altera a coloração de amarelo para azul, após a redução (SOULTATI et al., 2014). A figura 8 mostra um esquema dos processos citados.

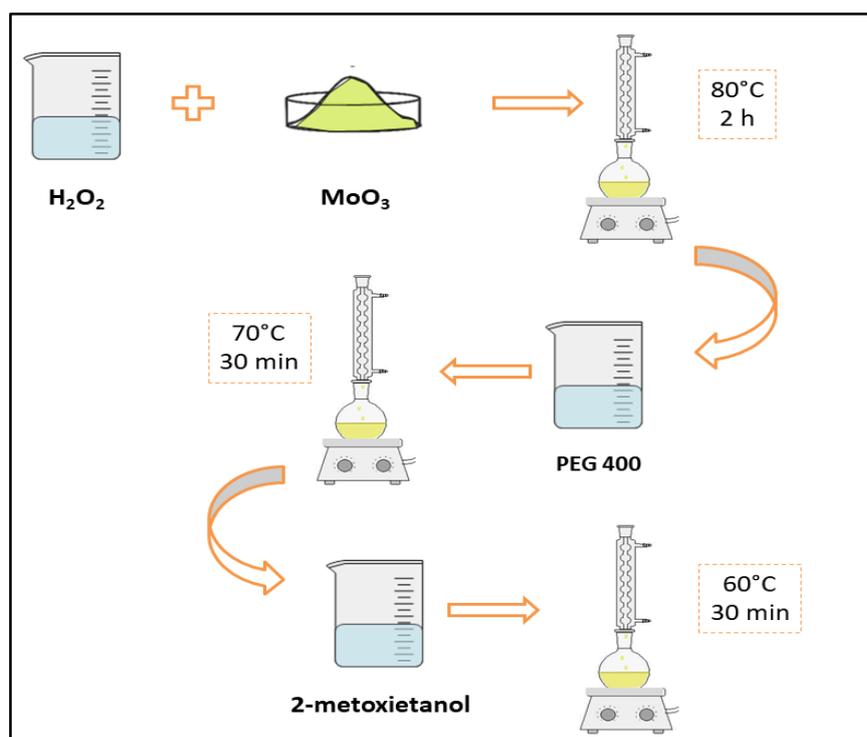


Figura 8 - Processo de produção sol-gel.

Fonte: Próprio autor.

Depois de pronta a solução de MoO₃ foi feito o processo para dopagem desta. A dopagem foi feita através de uma solução na qual foram misturados 12,1 g de LiClO₄ e 35 ml de peróxido de hidrogênio, estes foram postos sob agitação magnética em temperatura ambiente até a total dissolução do LiClO₄. Após pronta esta solução de lítio, foram retiradas pequenas alíquotas e adicionadas à solução de molibdênio, as seguintes dopagens foram utilizadas 2,5; 5; 7,5 e 10 µl, este processo de mistura causa uma nova reação de oxirredução na solução já reduzida de MoO₃ mudando novamente sua coloração para amarelo e voltando a ficar azul, o tempo do processo varia de acordo com a quantidade de Li⁺ adicionado, quanto maior o volume maior o tempo de reação. A seguir a figura 9 mostra o processo de coloração da solução.

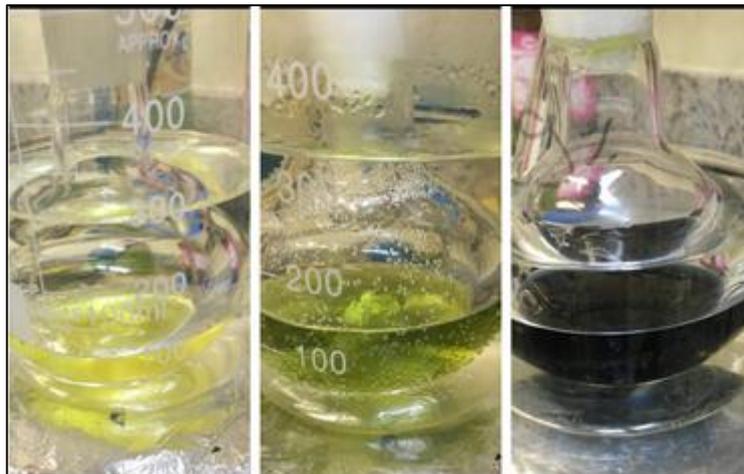


Figura 9 - Processo de oxirredução da solução de MoO_3 .

Fonte: Próprio Autor.

4.2 Preparo dos Filmes

Após o término e resfriamento das soluções de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ à temperatura ambiente, esta foi deposita sobre o substrato de FTO para produção dos filmes, o método utilizado foi o de *dip-coating* (marca MARCONI modelo MA 765), sendo utilizadas velocidades de imersão e emersão de 100, 110 e 120 mm/min e tempo de deposição de 10 segundos para cada tipo de solução. Os filmes depositados passaram por um tratamento térmico a temperatura de 300°C durante 10 minutos (LIN et al., 2010), para todos os tipos de dopagens e diferentes velocidades fez-se 1 camada de deposição. A seguir a figura 10 ilustra o procedimento e figura 11 o resultado final do filme.

Os substratos (FTO $12 \Omega/\text{cm}$) foram previamente cortados em dimensões de 1 cm x 3 cm. Após cortados os substratos passaram por um processo de lavagem, sendo imersos em cetona e postos em ultrassom durante 10 minutos para retirada de marcações, em seguida imersos em álcool isopropílico e postos em ultrassom durante 10 minutos novamente e por fim, lavados em água destilada corrente para remoção de resíduos (CHOLANT, 2018). Posteriormente ocorreu a secagem dos substratos em estufa à 80°C , evitando contato com quaisquer partículas de pó.

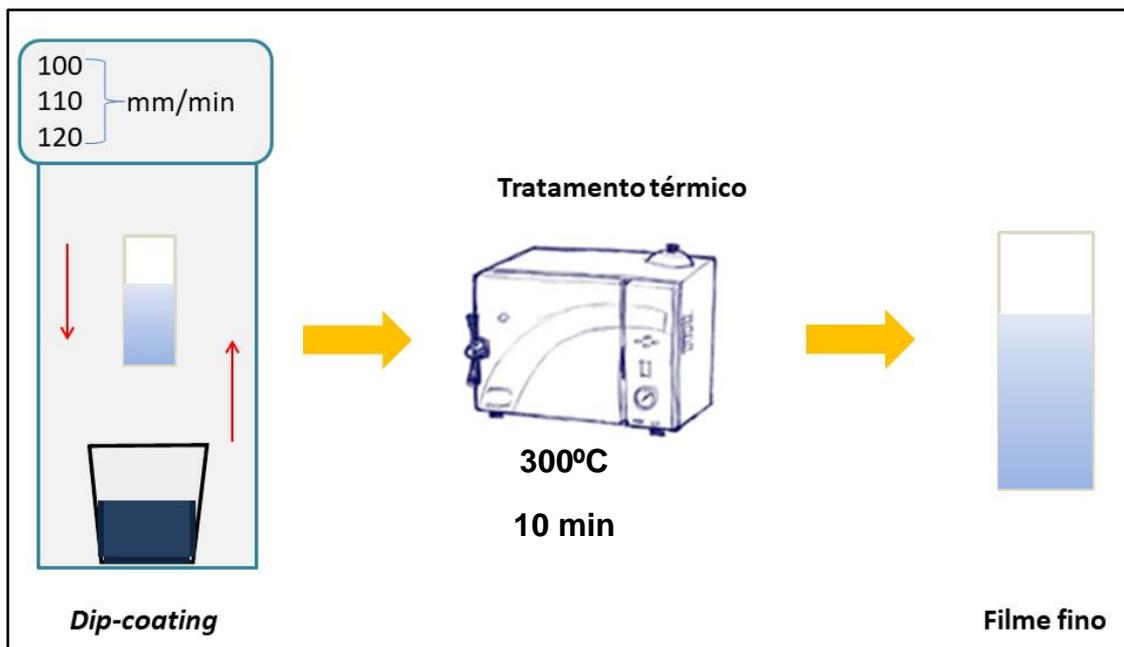


Figura 10 - Fabricação filmes finos.



Figura 11: Resultado final da fabricação de um filme fino de MoO₃.

Fonte: Próprio autor.

4.3 Medidas de Espessura dos Filmes

A espessura dos filmes tem relação direta com a velocidade de deposição utilizada, para obtenção destes resultados foi utilizada a equação 1 derivada por Landau e Levich (1988) (BRINKER; SCHERER, 2013), nesta foram utilizados parâmetros como viscosidade (η), velocidade do substrato (U), força da gravidade (g), tensão superficial (γ) e densidade (ρ) para cálculo de espessura (h).

$$h = \frac{0,94(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (1)$$

Para obtenção dos valores de tensão superficial foram feitas medidas para cada solução em um tensiômetro ótico Theta Lite modelo TL100 – Biolin Scientific, localizado na faculdade de odontologia da UFPel.

A seguir a tabela 2 com os valores dos parâmetros citados.

Tabela 2 - Parâmetros para o cálculo de espessura dos filmes.

Parâmetros	Valores	
η	0,032 N.s/m ²	
U	100 mm/min	
	110 mm/min	
	120 mm/min	
g	9,8 m/s ²	
ρ	964,5 Kg/m ³	
γ	MoO ₃	0,03831 N/m
	MoO ₃ : 2,5 μ l Li ⁺	0,03811 N/m
	MoO ₃ : 5 μ l Li ⁺	0,03814 N/m
	MoO ₃ : 7,5 μ l Li ⁺	0,03830 N/m
	MoO ₃ : 10 μ l Li ⁺	0,03820 N/m

4.4 Medidas Eletroquímicas

4.4.1 Voltametria Cíclica

Um método muito utilizado para obtenção de informações sobre sistemas eletroquímicos é a voltametria cíclica, esta consiste em exercer uma varredura repetida registrando corrente x potencial, sob velocidade constante (PALAGONIA et al., 2019).

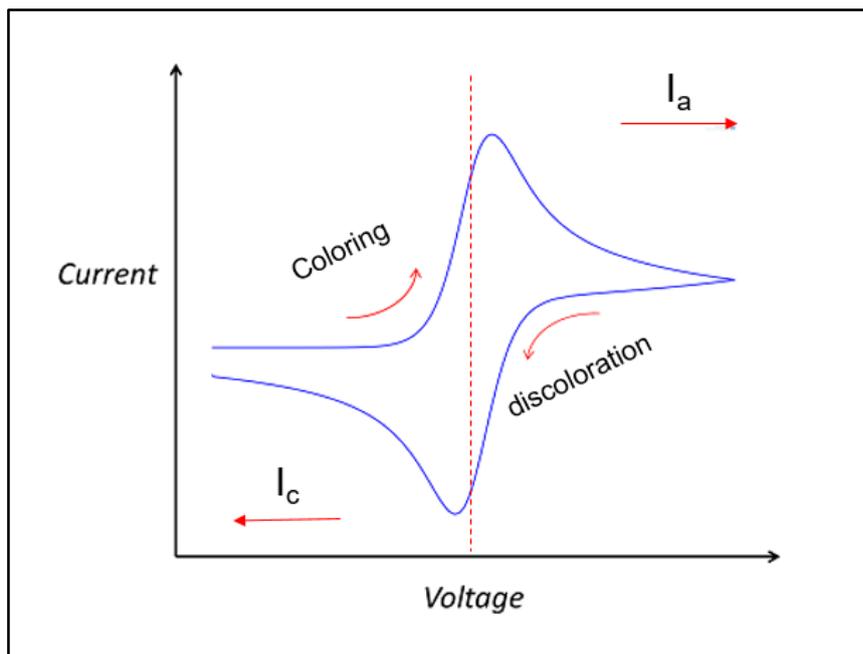


Figura 12: Voltamograma genérico.

Fonte: DICKINSON, 2013 - Adaptado.

Neste caso a voltametria cíclica foi utilizada para determinação de potenciais de oxirredução nos filmes de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$, picos de corrente e ainda para informações sobre estabilidade. Para a leitura foi utilizado um potenciostato/galvanostato (marca Autolab PGSTAT 302N), conectado à uma célula eletrolítica de três eletrodos, como mostram as figuras 13 e 14.



Figura 13 - Potenciostato/galvanostato Autolab.

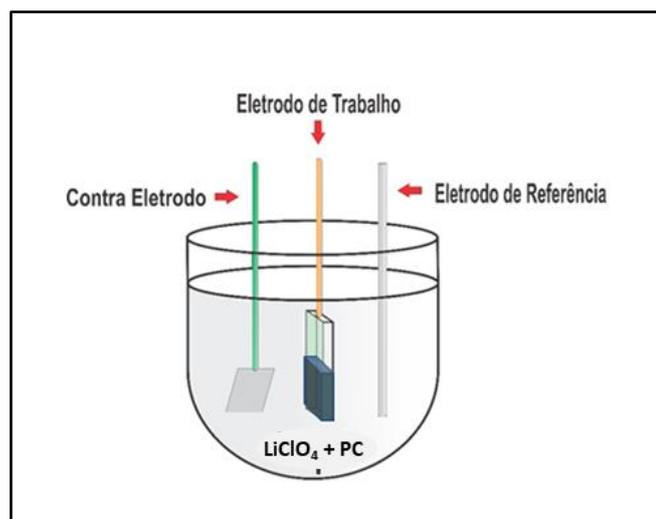


Figura 14 - Célula eletrolítica de 3 eletrodos.

Fonte: Próprio Autor.

Os componentes a célula eletrolítica: um contra eletrodo de platina com dimensões de 1 cm^2 , um eletrodo de referência (fio de prata) e um eletrodo de trabalho (os filmes de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$). O eletrólito utilizado foi uma solução de LiClO_4 dissolvido em carbonato de propileno (PC) $0,1 \text{ mol/L}$. Como potenciais aplicados foram entre $-1,2 \text{ V}$ até $+1 \text{ V}$, com repetições de ciclos para observação de estabilidade do material. A velocidade constante de varredura foi de 20 mV/s .

4.4.2 Cronocoulometria e Cronoamperometria

A cronocoulometria e cronoamperometria são técnicas eletroquímicas que consistem na aplicação de potenciais ao eletrodo de trabalho, estas foram utilizadas a fim de determinar a absorção de carga e corrente gerada no eletrodo. A curva de cronoamperometria foi gerada medindo a corrente que flui pelo eletrodo de trabalho em função do tempo, já a de cronocoulometria foi gerada pela carga em função do tempo.

As referidas análises ocorreram na mesma célula eletrolítica e equipamento onde foram feitas as voltametrias cíclicas e com a mesma faixa de potencial. Os tempos de polarização e despolarização (inserção e extração de carga) foram estipulados em 15, 30, 60 e 90 segundos.

A Cronocoulometria também serviu de parâmetro para a determinação da capacidade de reversibilidade do material, esta pôde ser calculada através da seguinte equação:

$$\text{Reversibilidade} = \frac{Q_a}{Q_c} * 100 \quad (2)$$

Onde Q_a é a carga extraída do filme e Q_c representa a carga inserida no filme.

4.4.3 Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente

Esta técnica é utilizada para o estudo do comportamento difusional, este através do movimento de íons no interior dos eletrodos de trabalho, neste caso íons de Li presentes no eletrólito. Foi utilizado o potencial de -1,2 V e tempo de 1000 segundos.

A equação utilizada para descoberta de coeficiente de difusão (D) é a 3 sendo corrente (I), tempo (t), coeficiente de difusão (D), carga inserida (ΔQ) e espessura (l).

$$It^{1/2} = \frac{D^{1/2}\Delta Q}{l\pi^{1/2}} \quad (3)$$

Realocando os termos da equação 3 e isolando D, tem-se o coeficiente de difusão em função da quantidade de carga inserida, equação 4 (BOCKRIS, 1999).

$$D = \left(\frac{It^{1/2}l\pi^{1/2}}{\Delta Q} \right)^2 \quad (4)$$

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos e Novos Materiais (UFPel/Campus Anglo).

4.5 Caracterização Morfológica

4.5.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de Microscopia de Força Atômica foi utilizada para uma análise mais minuciosa da superfície do filme, determinando a rugosidade em uma determinada área do filme. A análise foi feita através do equipamento Agilent Technologies 5500, localizado na Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA/Campus Bagé). As áreas analisadas foram de 5 e 10 μm^2 em amostras preparadas exclusivamente para este ensaio.

4.6 Caracterização Estrutural

4.6.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-x é uma técnica que permite a identificação de compostos cristalinos, assim como parâmetros de rede e grau de cristalinidade. Esta técnica consiste no bombardeamento da amostra com feixes de raios-x, onde estes interagem com os átomos ordenados em planos cristalinos e são difratados em determinados ângulos, gerando picos de difração correspondentes a planos cristalinos do material (KAFASHAN, 2019).

Esta técnica foi utilizada para análise de estrutura cristalina e orientação do material, o equipamento utilizado para difração foi Rigaku, modelo Ultima IV Difratorômetro, localizado na UNIPAMPA/Campus Bagé. Os parâmetros estabelecidos foram um ângulo de varredura de 20 a 60° com variações de 2θ , a 40 kV e 20 mA, em temperatura ambiente.

4.7 Caracterização Óptica

4.7.1 Espectroscopia UV-Vis

A técnica de espectroscopia é utilizada para caracterizar estruturas de moléculas presentes no composto, isto através da incidência de ondas no material, absorvendo ou emitindo radiação. Esta técnica foi utilizada para análise óptica dos filmes finos, para obter assim informações a respeito do índice de refração, coeficiente de absorção, transmitância e propriedades eletrocromáticas baseadas nos estados de coloração/descoloração dos filmes.

As medidas opto-eletróquímicas foram realizadas *in-situ* utilizando um potenciostato portátil. A faixa de comprimento de onda analisada foi de 200 a 900nm, sendo focado como ponto fixo $\lambda = 633$ nm, comprimento de onda este que está na área visível a olho nu. As amostras foram polarizadas catodicamente com potencial -1,2 V durante 60 segundos e despolarizadas anodicamente com potencial +1 V durante 60 segundos. Estas análises foram realizadas no espectrofotômetro Agilent Technologies Cary modelo 100, localizado nas instalações do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da UFPel, Campus Capão do Leão.

5 Resultados

5.1 Estudo Sistemático Preliminar

Para uma primeira análise dos resultados, em função de uma verificação das melhores respostas tanto de velocidades de deposição quanto de concentração de dopantes, foram feitos testes de voltametria cíclica, cronocoulometria e cronoamperometria. A seguir a figura 15 demonstra voltamogramas para todas as análises feitas.

As medidas de voltametria cíclica analisam os processos de oxidação e redução que ocorrem nos filmes finos. Estas análises foram feitas em velocidade de varredura de 20 mV/s, para uma amostragem mais detalhada de pontos, todas partem do potencial 0 em sentido ao negativo até -1,2 V (redução), após atingir o ponto máximo estabelecido para redução a medida segue sentido reverso até +1 V (oxidação), retornando novamente ao potencial 0.

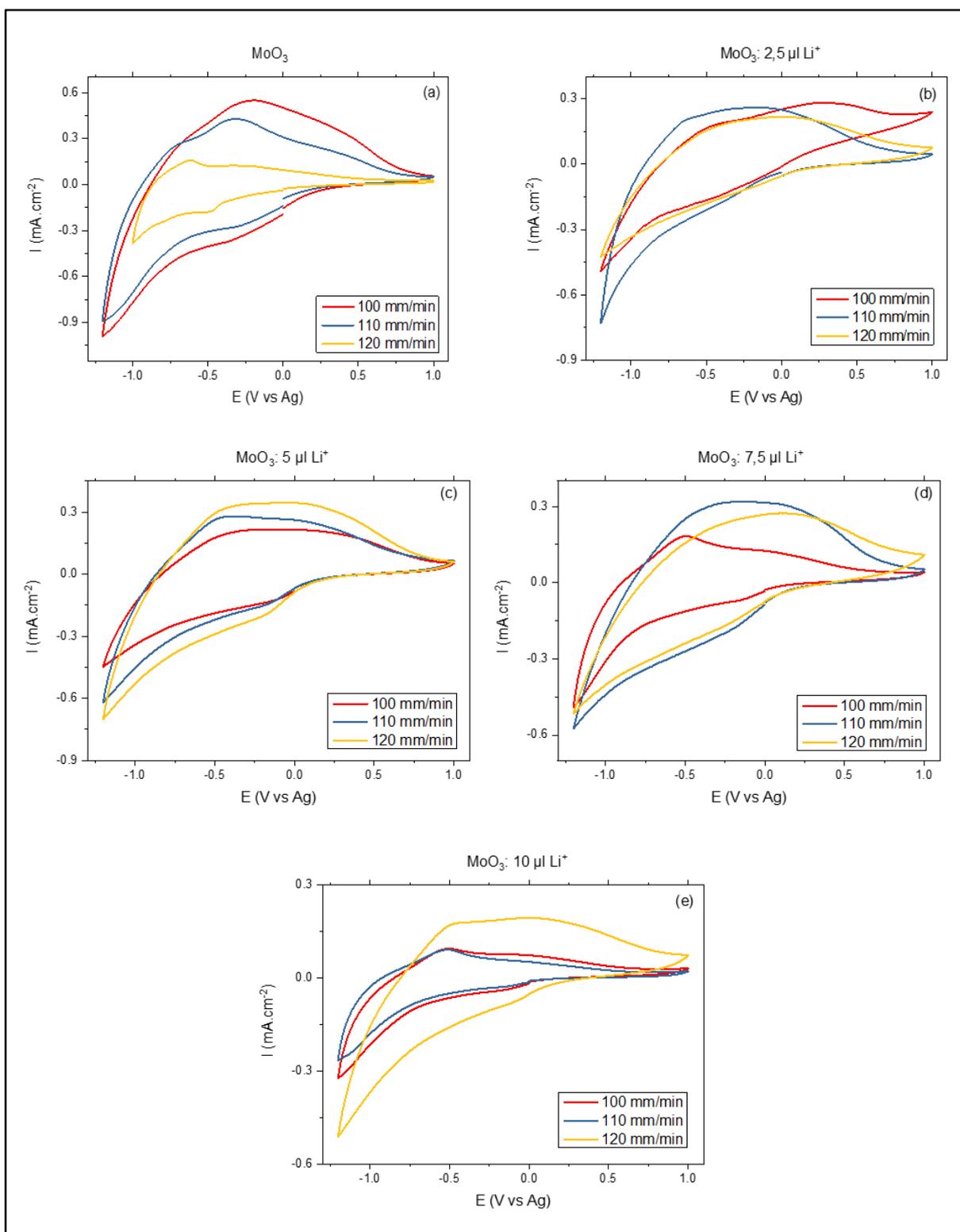


Figura 15 - Voltametrias cíclicas para diferentes concentrações de dopagem e velocidades de deposição a) MoO_3 , b) MoO_3 : $2,5 \mu\text{l Li}^+$, c) MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$, d) MoO_3 : $7,5 \mu\text{l Li}^+$ e e) MoO_3 : $10 \mu\text{l Li}^+$.

A medida de voltametria cíclica abrange, em geral, uma série de picos catódicos e/ou anódicos que representam específicas reações de redução e oxidação que ocorrem durante esta ciclagem (ARZAEI et al., 2020), a partir disto, em uma

primeira avaliação em todos os voltamogramas da figura 15 são observados picos anódicos, ou seja, picos de corrente com densidade de corrente positiva, no sentido de extração dos íons de lítio, isto independentemente da dopagem ou velocidade de deposição. Estes picos podem ser considerados característica própria do metal molibdênio como pode ser visto em demais literaturas (LEMOS et al., 2017).

Uma mudança que pôde ser percebida é que a adição de dopantes causou uma diminuição em picos de densidade de corrente, principalmente em filmes com velocidade de deposição de 100 mm/min, este que inicialmente apresentava o maior pico em MoO_3 , conforme a maior adição de Li^+ , tendeu a sofrer um processo reverso tornando-se cada vez menor, por sua vez, os picos de densidade de corrente para filmes com velocidade de deposição de 120 mm/min, com a maior adição de Li^+ acabaram tornando-se maiores em relação aos de 100 mm/min. O mesmo pode ser dito sobre a área das curvas de voltametria cíclica, mostrando a influência do lítio relacionada com a evidência dos picos.

A seguir as figuras 16 e 17 mostra resultados de cronoamperometria para os mesmos filmes analisados anteriormente. Os gráficos mostram resultados de 15, 30, 60 e 90 segundos, tanto para polarização quanto para despolarização. No caso dos filmes de $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$, além da dopagem há a inserção dos íons de Li presentes no eletrólito.

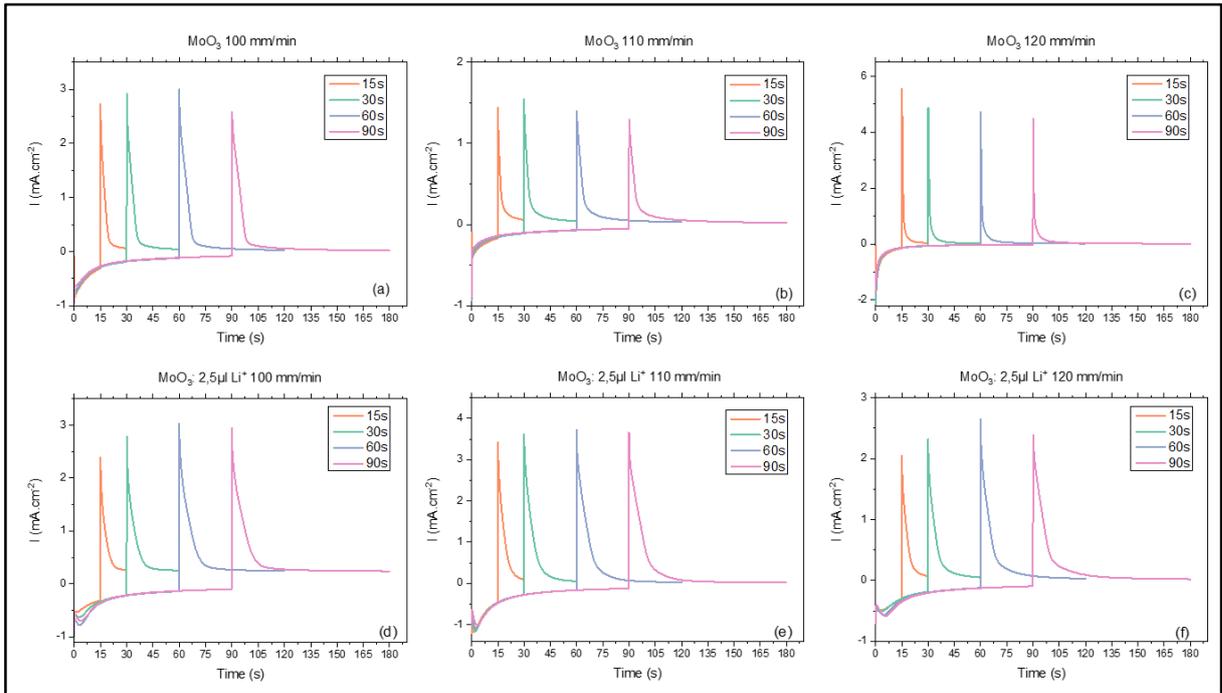


Figura 16: Cronoamperometrias para filmes finos de diferentes tempos de medida a) MoO_3 100 mm/min, b) MoO_3 110 mm/min, c) MoO_3 120 mm/min, d) MoO_3 : 2,5 $\mu\text{l Li}^+$ 100 mm/min, e) MoO_3 : 2,5 $\mu\text{l Li}^+$ 110 mm/min e f) MoO_3 : 2,5 $\mu\text{l Li}^+$ 120 mm/min.

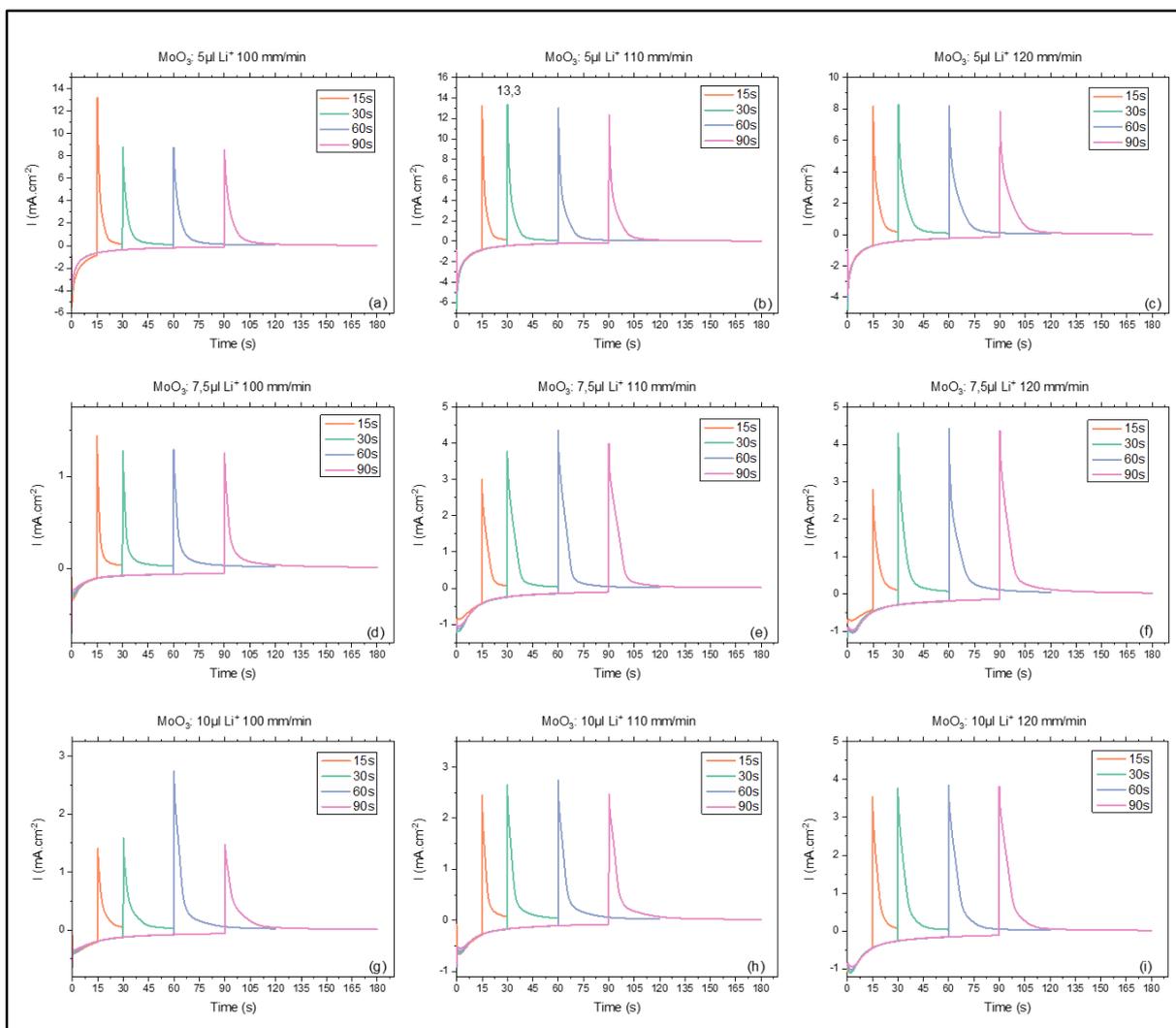


Figura 17 - Cronoamperometrias para filmes finos de diferentes tempos de medida a) MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ 100 mm/min, b) MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ 110 mm/min, c) MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ 120 mm/min, d) MoO_3 : $7,5 \mu\text{l Li}^+$ 100 mm/min, e) MoO_3 : $7,5 \mu\text{l Li}^+$ 110 mm/min, f) MoO_3 : $7,5 \mu\text{l Li}^+$ 120 mm/min, g) MoO_3 : $10 \mu\text{l Li}^+$ 100 mm/min, h) MoO_3 : $10 \mu\text{l Li}^+$ 110 mm/min e i) MoO_3 : $10 \mu\text{l Li}^+$ 120 mm/min.

Observando os resultados, de modo geral, a maioria dos gráficos apresentaram uma maior densidade de corrente nos tempos de polarização/despolarização de 60 segundos. Entre todas as análises, as respostas que se tornam mais evidentes são as amostras de MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ (fig. 17 - a, b, c), estas atingem maiores densidades de corrente, sendo a maior delas $13,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, para o filme fino de MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ com velocidade de deposição de 110 mm/min. Segundo Balboni (2016) um aumento no valor da densidade de corrente se torna em função de um aumento na condutividade do filme, estas respostas também se tornam coerentes as amostras apresentadas nas figuras 18 e 19, onde são apresentados resultados de cronocoulometria.

Outra análise que pôde ser feita através das medidas de cronoamperometria foi a influência que a dopagem com Li^+ obteve sobre o tempo, nos filmes de $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ tanto o tempo de inserção quanto a de extração dos íons presentes no eletrólito para a matriz dos filmes foi menor. Já quanto as velocidades de deposição, filmes mais espessos (com velocidade de deposição mais alta) também sofreram mudanças, quanto mais espesso o filme maior o tempo de polarização e despolarização, ou seja, os filmes com velocidade de deposição de 120 mm/min (MOURA, 2016). Os resultados os quais foram mostrados serão melhores discutidos no tópico 5.3, em medidas eletroquímicas.

Durante o processo de polarização dos filmes, ocorreu uma mudança de coloração, estes assumiram uma tonalidade de azul mais escuro e durante o processo de despolarização retornaram a coloração inicial.

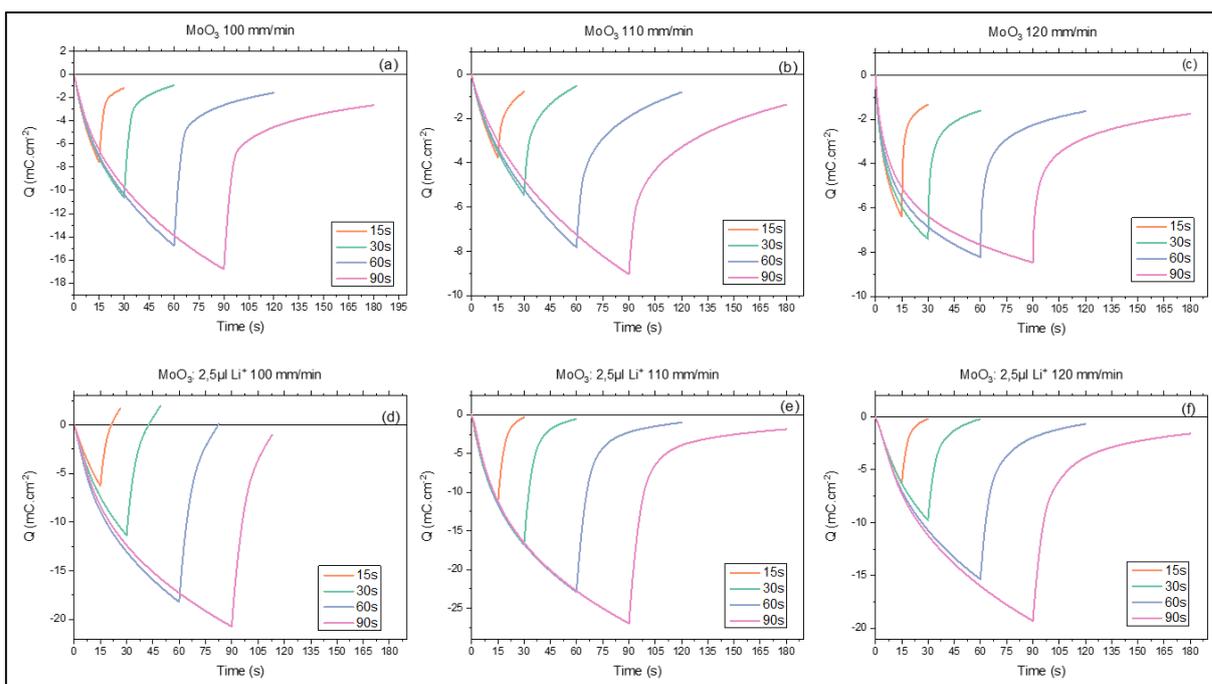


Figura 18: Cronocoulometrias para filmes finos de diferentes tempos de medida a) MoO_3 100 mm/min, b) MoO_3 110 mm/min, c) MoO_3 120 mm/min, d) MoO_3 : 2,5 $\mu\text{l Li}^+$ 100 mm/min, e) MoO_3 : 2,5 $\mu\text{l Li}^+$ 110 mm/min e f) MoO_3 : 2,5 $\mu\text{l Li}^+$ 120 mm/min.

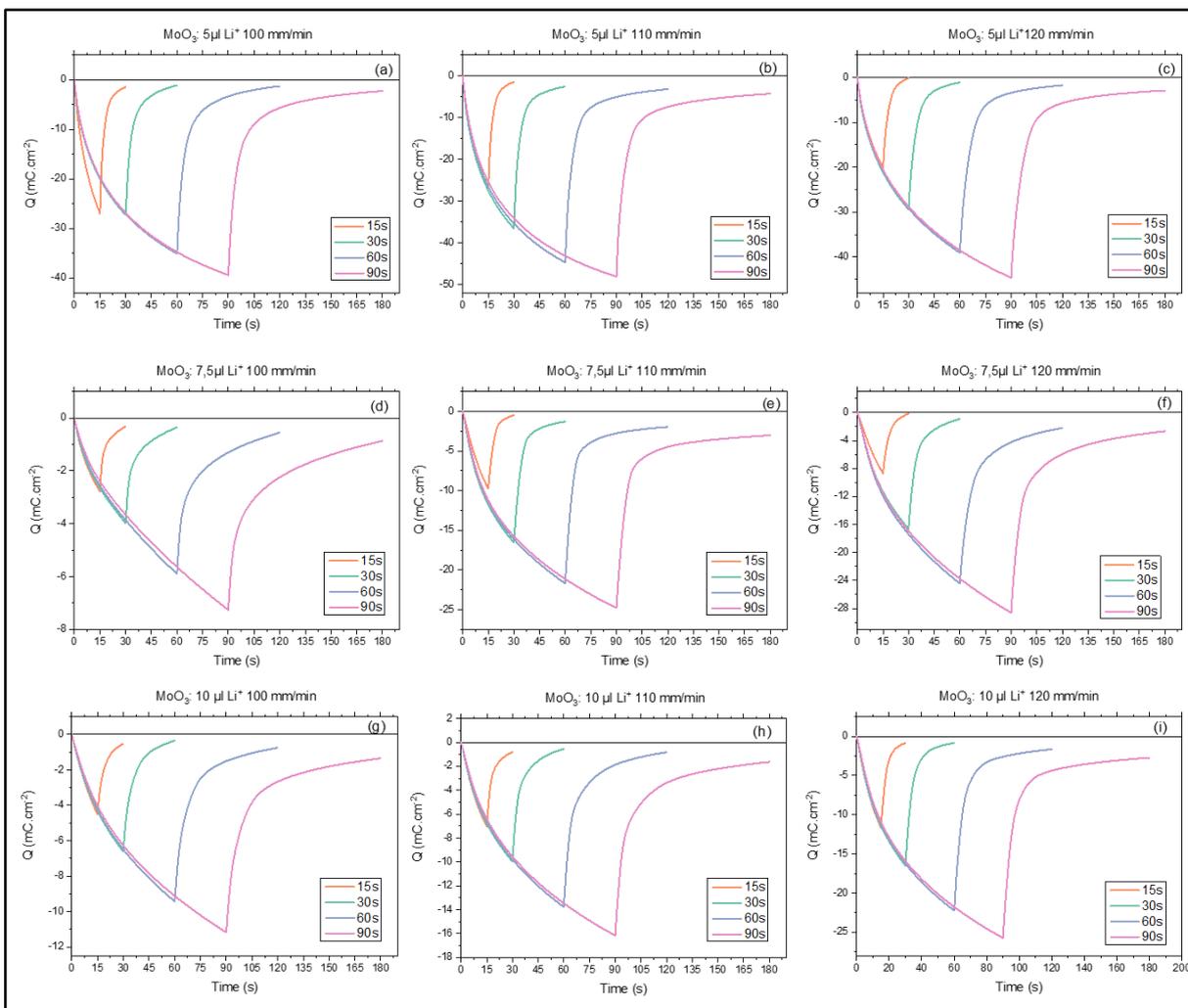


Figura 19 - a) MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ 100 mm/min, b) MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ 110 mm/min, c) MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ 120 mm/min, d) MoO_3 : $7,5 \mu\text{l Li}^+$ 100 mm/min, e) MoO_3 : $7,5 \mu\text{l Li}^+$ 110 mm/min, f) MoO_3 : $7,5 \mu\text{l Li}^+$ 120 mm/min, g) MoO_3 : $10 \mu\text{l Li}^+$ 100 mm/min, h) MoO_3 : $10 \mu\text{l Li}^+$ 110 mm/min e i) MoO_3 : $10 \mu\text{l Li}^+$ 120 mm/min.

Os resultados de cronocoulometria mostram valores de inserção e extração de carga x tempo, onde as curvas que obtiveram destaque também são as das amostras de MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ (fig 19 – a, b, c), estas apresentaram os maiores valores para densidade de carga, o que significa que um maior número de íons de Li foram inseridos na matriz do filme. Outra observação inicial obtida com a análise dos gráficos são as diferenças de quantidade de carga inserida entre os diferentes tempos, um breve estudo demonstra que a diferença de densidade de carga inserida comparando os tempos de 60 e 90 segundos torna-se baixa para o extenso período de 30 segundos de diferença, não tornando o tempo de 90 segundos interessante quanto à relação tempo/carga e retirando-o das análises posteriores.

5.2 Espessura dos Filmes

O método adotado para o cálculo da espessura dos filmes foi baseado em Brinker e Scherer (2013). Este trata de deduzir matematicamente a espessura dos filmes finos, feitos especificamente através da técnica de *dip-coating* e utilizando os demais parâmetros como viscosidade, velocidade do substrato, força da gravidade, tensão superficial e densidade, parâmetros os quais se pôde ter acesso. A seguir a tabela 3 mostra os resultados obtidos.

Tabela 3 - Dados de espessura para filmes finos de MoO₃ e MoO₃:Li⁺.

Velocidade de Deposição (mm/min)	Filmes Finos	Espessura dos filmes (nm)
100	MoO ₃	237
	MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺	237
	MoO ₃ : 5 µl Li ⁺	237
	MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺	237
	MoO ₃ : 10 µl Li ⁺	237
110	MoO ₃	252
	MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺	252
	MoO ₃ : 5 µl Li ⁺	252
	MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺	252
	MoO ₃ : 10 µl Li ⁺	252
120	MoO ₃	267
	MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺	267
	MoO ₃ : 5 µl Li ⁺	267
	MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺	267
	MoO ₃ : 10 µl Li ⁺	267

Em geral os filmes não obtiveram diferenças de espessura para diferentes dopagens, porém se comparadas as velocidades de deposição dos filmes, estas mostram que uma maior velocidade de deposição, proporciona uma maior espessura para o filme, levando em consideração também que todos os filmes tiveram um tempo de 10 segundos de deposição. A espessura dos filmes está diretamente ligada às forças citadas anteriormente, ao ser mergulhado, o substrato produz uma linha limite entre superfície e líquido onde o líquido aderido move-se para cima junto ao substrato e o restante para baixo voltando ao banho, assim, quanto maior a velocidade de deposição do filme mais espesso este é (BRINKER; SCHERER, 2013).

Os resultados mostrados são para uma camada de deposição, podendo assim, caso houvesse um maior número de camadas, ter uma maior espessura. Estes dados tornam-se coerentes com valores encontrados em literatura, filmes de óxido de molibdênio depositados em uma camada e com temperatura de preparação de 300°C apresentam valores similares (DHANASANKAR; PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2011).

5.3 Resultados Eletroquímicos

5.3.1 Densidade de Carga

Na figura 20 são apresentados os resultados de densidade de carga dos filmes finos de MoO₃ e MoO₃:Li⁺ em função das velocidades de deposição e tempos de polarização/despolarização dos filmes, a partir das análises de cronocoulometria, estas são demonstradas através de gráficos em barras.

Em geral, os resultados não demonstraram um padrão entre velocidade de deposição e densidade de carga, estas se apresentam variáveis em todos os gráficos, sendo os melhores resultados para MoO₃ a velocidade de deposição de 100 mm/min, para MoO₃: 2,5 µl Li⁺ e MoO₃: 5 µl Li⁺ a velocidade de deposição de 110 mm/min e para MoO₃: 7,5 µl Li⁺ e MoO₃: 10 µl Li⁺ a velocidade de deposição de 120 mm/min. Sendo assim, a densidade de carga cresce através da relação: aumento na concentração de íons de Li x aumento na velocidade de deposição, resultados coerentes com os vistos em análises preliminares. Porém ao serem analisados densidade de carga e tempos de inserção de carga, estes sim mostram uma

proporção, quanto maior o tempo de inserção maior o resultado de densidade, tornando-se 60 segundos o tempo de melhor densidade para todos.

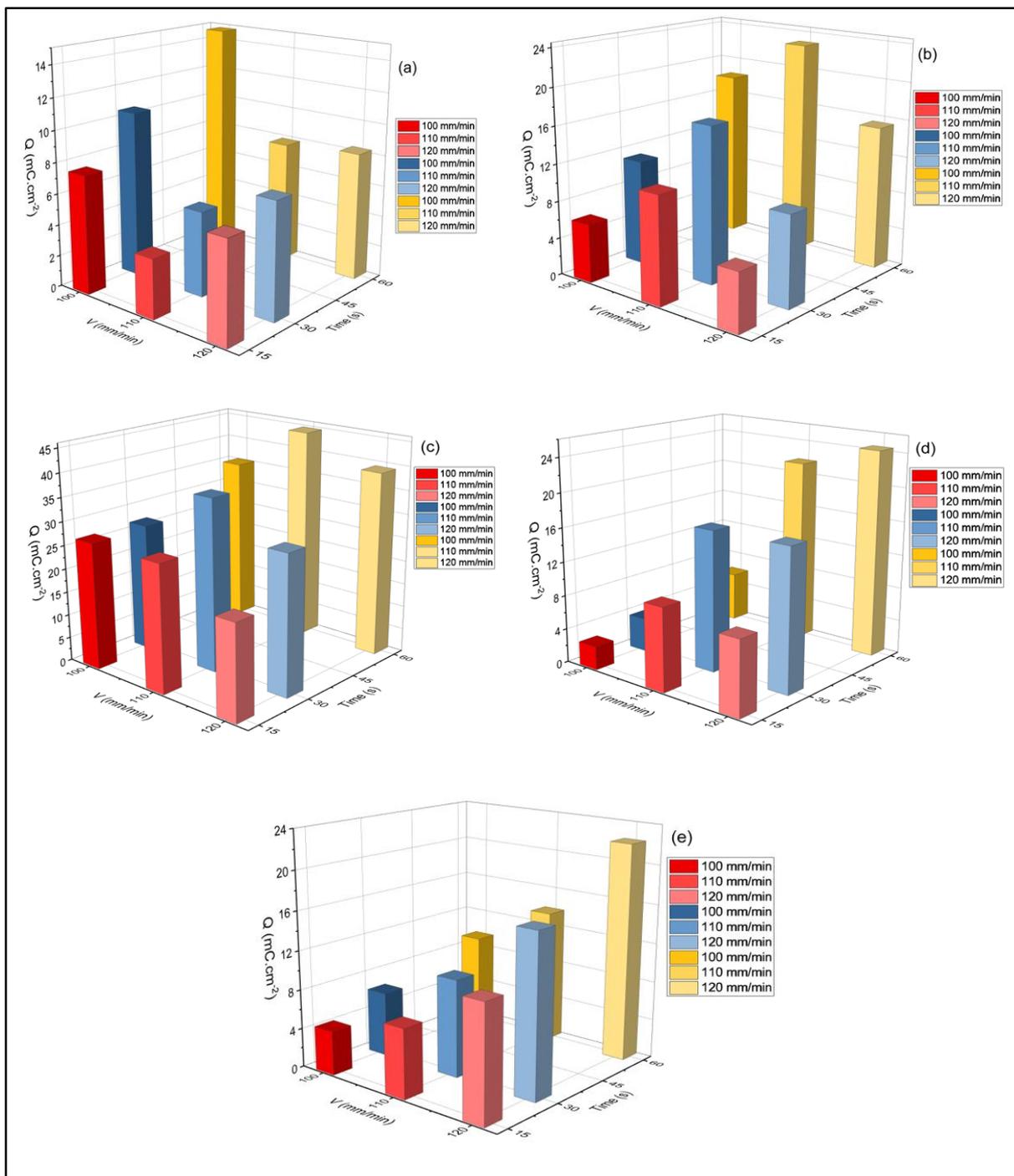


Figura 20 - Densidade de carga, obtidos através da cronocoulometria de filmes com diferentes dopagens a) MoO_3 , b) MoO_3 : 2,5 $\mu\text{L Li}^+$, c) MoO_3 : 5 $\mu\text{L Li}^+$, d) MoO_3 : 7,5 $\mu\text{L Li}^+$ e e) MoO_3 : 10 $\mu\text{L Li}^+$.

Ao observar os gráficos, é possível ver a interferência que as dopagens causam na densidade de carga dos filmes, ou seja, quanto maior a quantidade de íons de lítio adicionados, maior a tendência de um aumento de carga nestes filmes, aumento este

que ocorre até MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$ (fig. 20c). Considerado ponto máximo da dopagem, pois conforme ocorre o aumento na adição de íons de lítio na solução que produz o filme, também ocorre a saturação da solução, esta saturação passa a causar perda de eficiência no acúmulo de carga provocando a decaída de valores nos resultados seguintes (fig. 20d, e) (CHOLANT, 2018), os valores de densidade de carga podem ser vistos na tabela 4.

Tabela 4: Valores de densidade de corrente para filmes de MoO₃ e MoO₃:Li⁺.

Filme	Vel. de deposição (mm/min)	Tempo (s)	Densidade de carga (mC.cm ⁻²)	
MoO ₃	100	15	7,58	
		30	10,62	
		60	14,77	
	110	15	3,76	
		30	5,44	
		60	7,82	
	120	15	6,38	
		30	7,39	
		60	8,21	
	MoO ₃ : 2,5 µl Li ⁺	100	15	6,26
			30	11,34
			60	18,18
110		15	11,48	
		30	15,80	
		60	22,90	
120		15	6,22	
		30	9,76	
		60	15,34	
MoO ₃ : 5 µl Li ⁺	100	15	28,92	
		30	27,94	
		60	35,07	

	110	15	26,92	
		30	36,56	
		60	44,68	
	120	15	20,06	
		30	29,39	
		60	39,03	
MoO ₃ : 7,5 µl Li ⁺	100	15	2,77	
		30	3,97	
		60	5,89	
	110	15	9,73	
		30	16,54	
		60	21,69	
	120	15	8,67	
		30	16,63	
		60	24,43	
	MoO ₃ : 10 µl Li ⁺	100	15	4,50
			30	6,61
			60	9,42
110		15	7,03	
		30	9,96	
		60	13,77	
120		15	11,66	
		30	16,47	
		60	22,23	

Para analogia, na figura 21 são apresentados os melhores resultados de densidade de carga para 60 segundos, assim então, são apresentadas as quantidades de carga catódicas (Q_c) que foram inseridas e quantidades de carga anódicas (Q_a) que foram extraídas para cada um dos filmes. Apesar de variarem as velocidades de deposição, todos tiveram polarização/despolarização de 60 segundos.

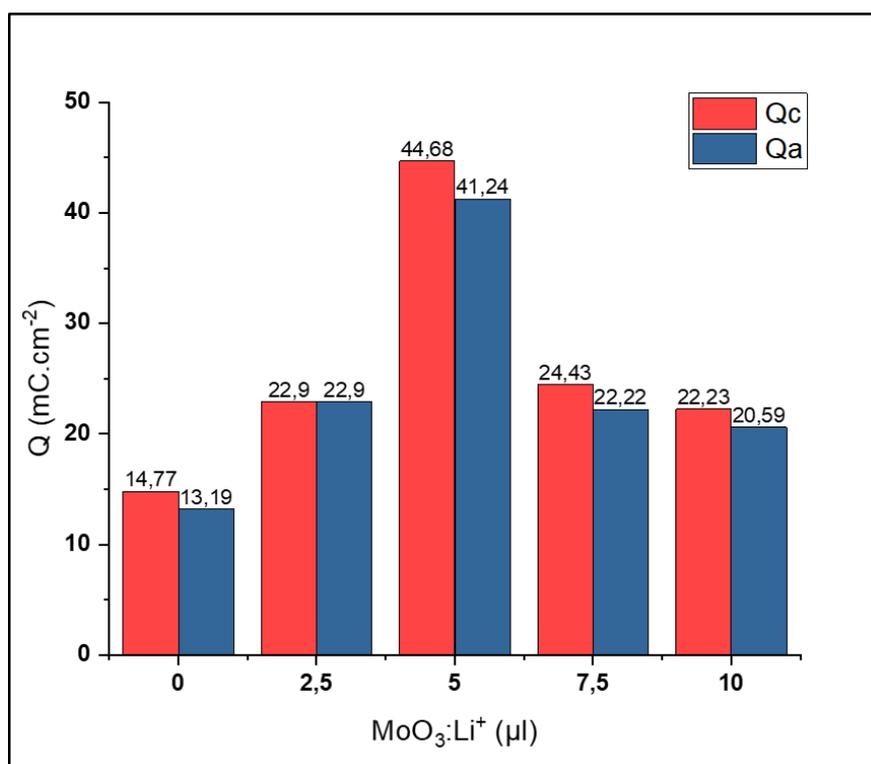


Figura 21 - Comparação de densidade de carga entre os filmes que obtiveram melhores resultados.

Entre estas comparações torna-se nítido o melhor resultado de densidade de carga, este ocorre no filme fino de MoO₃ com de 5 μl de lítio, a carga apresentada é de 44,68 mC.cm⁻², os parâmetros deste filme são 110 mm/min em velocidade de deposição e 60 segundos de inserção/extração de carga. Um resultado bem diferente do que mostra o filme feito sem dopagem, este apresentou uma carga de 14,77 mC.cm⁻², cerca de 29,91 mC.cm⁻² de diferença entre os dois, já o filme sem dopagem tem parâmetros de 100 mm/min de velocidade de deposição e 60 segundos para inserção/extração de carga. A partir destes resultados, é possível também fazer a relação para o cálculo de reversibilidade (eq. 2, p. 31) destes filmes, os dados são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 - Dados obtidos a partir do cálculo de reversibilidade.

Filmes	Reversibilidade (%)
0 μ l	89,30
2,5 μ l	100
5 μ l	92,30
7,5 μ l	90,95
10 μ l	92,62

Os resultados de reversibilidade demonstram a quantidade de carga inserida que pôde ser extraída, ambos no mesmo período de tempo. Sendo comparados estes resultados pode-se ver que a inserção de Li^+ nos filmes causa além de aumento na densidade de carga, um aumento na reversibilidade desta carga. O aumento no armazenamento pode ser considerado devido a um aumento no coeficiente de difusão destes íons de lítio, pois além dos íons inseridos durante o processo de cronocoulometria haviam os íons presentes na dopagem (LE et al., 2019). Analisando os dados foi possível ser feita uma relação densidade x reversibilidade que mostra o melhor resultado, também para o filme $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ com dopagem de 5 μ l. A partir desse resultado, puderam ser analisados os demais com mais detalhes sendo comparados o filme MoO_3 e $\text{MoO}_3: 5 \mu\text{l Li}^+$.

5.3.2 Coeficiente de Difusão Através da Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente

A PITT possibilita fazer o cálculo do coeficiente de difusão do eletrodo, ou seja, este mostra a migração dos íons presentes no eletrólito para que difundam no eletrodo de trabalho.

A figura 22 mostra a razão entre carga inserida e raiz quadrada do tempo ($Q_t^{1/2}$) versus o logaritmo do tempo (T). Já a figura 23 mostra a razão entre corrente e raiz quadrada do tempo ($I t^{-1/2}$) versus o logaritmo do tempo (T). Em ambas o potencial utilizado foi de -1,2 V (inserção de íons).

Os dois gráficos apresentam três regiões distintas, são estas:

I – Transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito;

II – A região que representa o início da estabilidade, para ambas as medidas $Qt^{-1/2}$ e $It^{-1/2}$, esta região é denominada curva de Cottrell;

III – Desempenho difusional em um longo período de tempo para uma zona limitada.

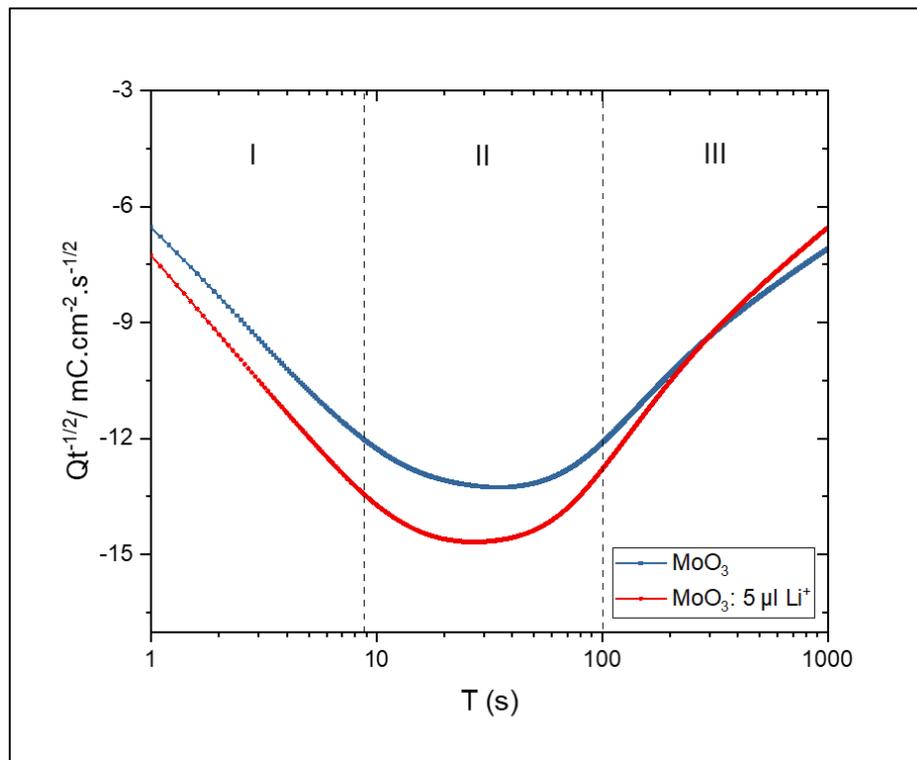


Figura 22 - Titulação potencioestática ($Qt^{-1/2} \times T$) dos filmes MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ 5 μl .

Sendo comparadas as três áreas pode-se ver a diferença entre os tempos, o processo ocorre muito mais rapidamente nas regiões I e II, antes do início do acúmulo dos íons de Li^+ . Resultando em um maior fluxo de íons para determinada região, e assim, um maior fluxo de carga (BOCKRIS, 1999). Agora analisando o comportamento de ambos os filmes, estes mostram um parâmetro, exibem praticamente os mesmos tempos apesar de o filme dopado com 5 μl de Li^+ ter um maior fluxo de carga.

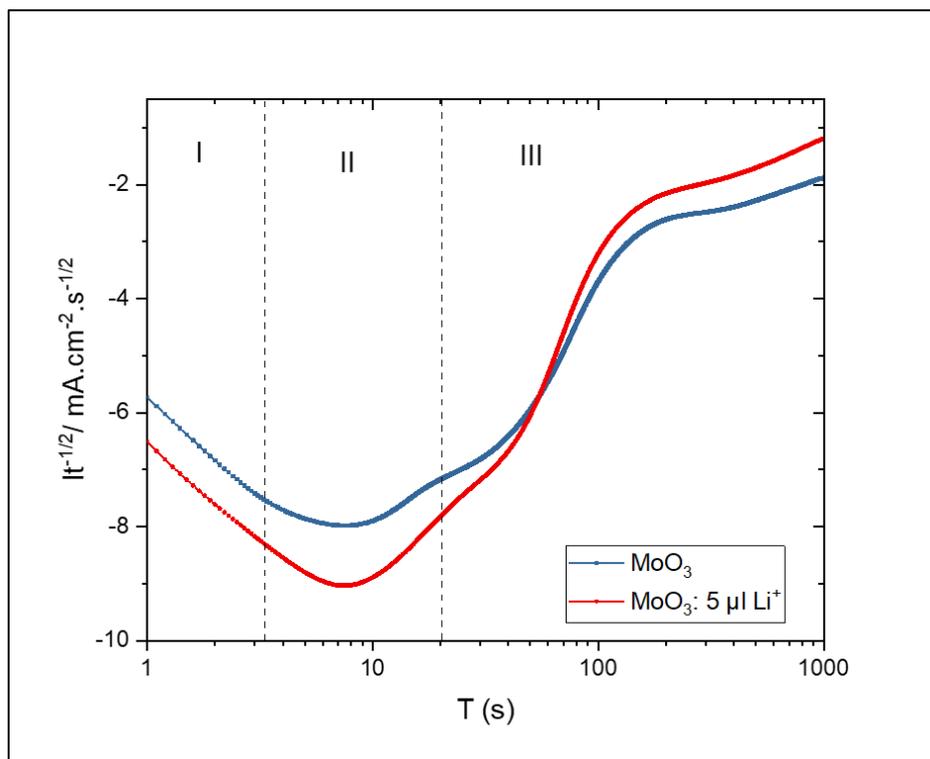


Figura 23 - Titulação potencioestática ($It^{-1/2} \times T$) dos filmes MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ 5 μl .

A figura 23 apresenta uma análise semelhante, porém os valores de carga são substituídos pelos de corrente. Neste caso, o tempo para a intercalação de íons, acúmulo, curva de Cottrell e passagem de corrente torna-se menor. O filme dopado com 5 μl de Li apresenta um leve deslocamento de curva para a direita, aumentando seu tempo na curva de Cottrell, fazendo assim com que tenha um pequeno melhoramento em tempo de resposta, pois demora alguns segundos a mais para que atinja a estabilidade e assim, alguns segundos a mais de maior fluxo de íons.

A partir destes resultados é possível obter os dados necessários para o cálculo do coeficiente de difusão, para isto a equação 3 (item 4.4.3) que tem como princípio a descoberta da quantidade de corrente foi reorganizada para descoberta de D para ambos os filmes.

Os valores de espessura utilizados foram os calculados no item 4.2 para MoO_3 a 100 mm/min e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ a 110 mm/min.

Os filmes mostram um comportamento difusional muito parecido entre os dois, até atingir uma densidade de carga de aproximadamente 132 mC.cm^{-2} , onde o coeficiente de difusão do filme MoO_3 começa a se tornar menor do que o do filme

MoO₃: 5 µl Li⁺, os valores obtidos foram de ordem 10⁻¹³ cm².s⁻¹ para MoO₃: 5 µl Li⁺ e 10⁻¹⁴ cm².s⁻¹ para MoO₃, havendo diferenças também na quantidade de carga inserida, uma diferença de 17,9 mC.cm⁻² entre os dois filmes.

Através da análise foi possível ver que ao serem inseridas as primeiras cargas os coeficientes de difusão atingem seu ponto máximo, assim conforme a passagem de tempo e maior inserção de carga, estes valores de D vão diminuindo tendo tendência a uma menor variação devido a uma maior incorporação de íons de Li ao meio, para ambas as amostras. Por outro lado, o aumento no coeficiente de difusão representa uma maior facilidade no transporte de íons, quanto maior o valor do coeficiente de difusão maior o movimento iônico na matriz do eletrodo (BARROZO; BENEDETTI, 2015).

Esta teoria pode ser explicada através do modelo de saturação de sítios, ou seja, o eletrodo possui em seu princípio estados vazios, estes a partir de uma intercalação (transição de elétrons) passam a ser preenchidos e à proporção que os estados vão sendo ocupados ocorre uma saturação e por consequência diminuição na quantidade de carga inserida através do tempo e diminuição de valores de coeficiente de difusão (AVENDAÑO et al., 2006).

Pouco material que se referisse ao transporte de íons de Li em filmes de MoO₃ foi encontrado em literatura, alguns como Tsyachny et al. (2004) mostram que filmes finos de óxido de molibdênio eletrodepositados apresentam um D de ordem 10⁻¹² cm².s⁻¹, já Li et al. (2016) apresentam filmes de MoO₃ depositados por vapor químico com D de ordem 10⁻¹¹ cm².s⁻¹ e Guzman et al. (1996) fazem uma análise quanto a relação da morfologia do filme e valor do coeficiente de difusão, filmes amorfos apresentam D de ordem 10⁻⁹ cm².s⁻¹. Vale salientar também que os métodos matemáticos utilizados levam simplificações e arredondamentos, podendo haver alterações de precisão.

5.3.3 Cronoamperometria

A seguir a figura 24 mostra os dados de cronoamperometria analisando a corrente em função do tempo de 60 segundos apenas para filmes de MoO₃ e MoO₃: 5 µl Li⁺.

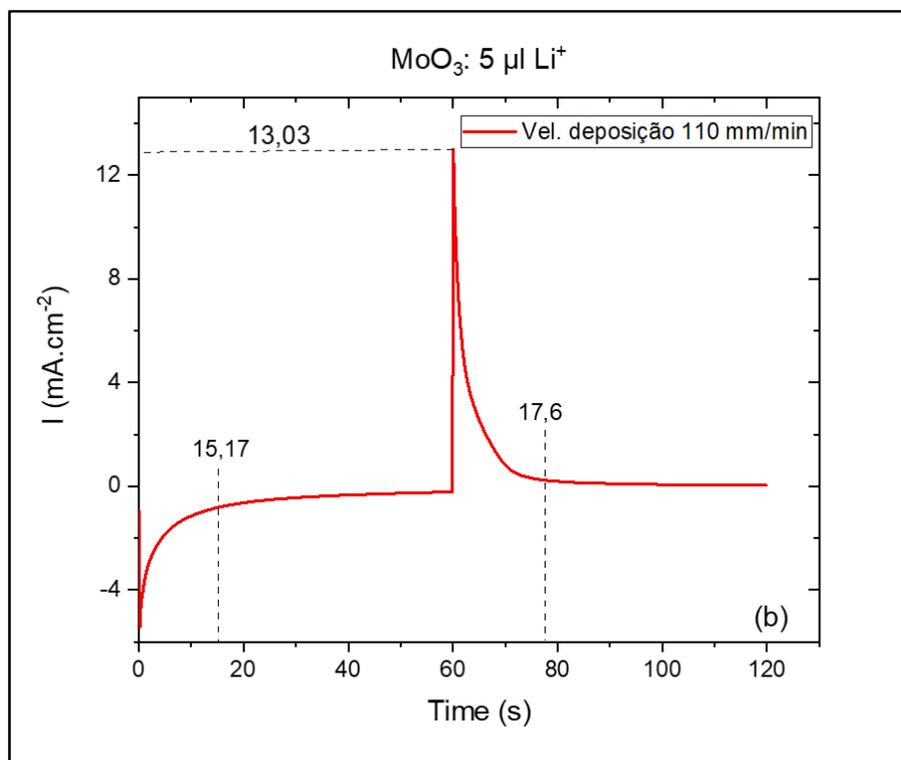
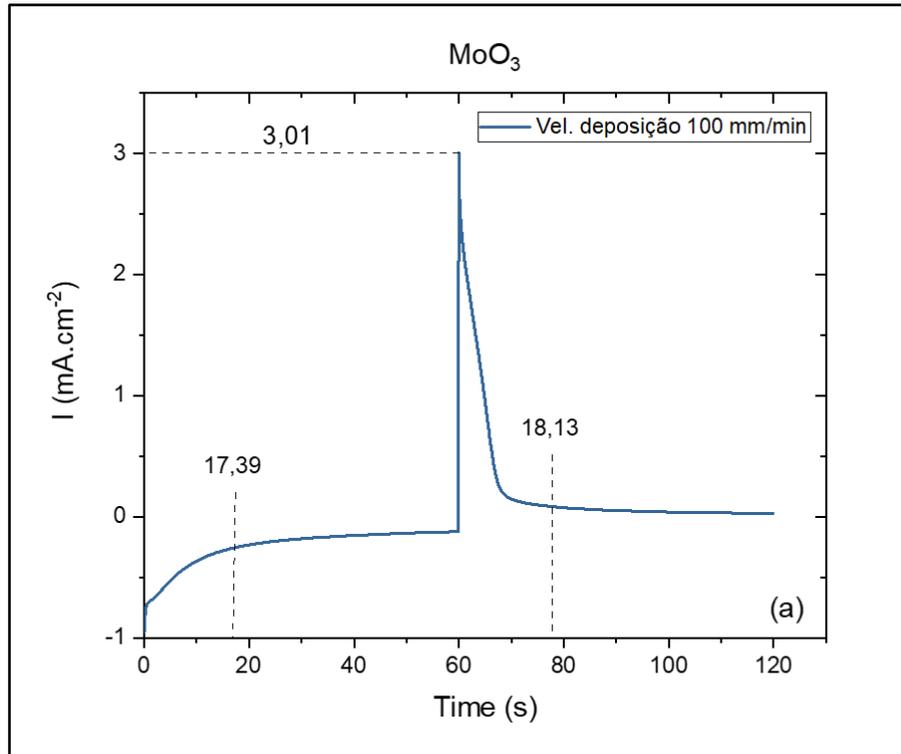


Figura 24 - Dados de cronoamperometria a) MoO₃ e b) MoO₃: 5 µl Li⁺.

Pôde-se observar mais detalhadamente a comparação entre os dois resultados. A figura 24a mostra o filme sem adição de dopantes, este apresenta um pico de corrente de 3,01 mA.cm⁻² e tempos de polarização e despolarização de 17,39

e 18,13 s respectivamente. Já o filme de MoO₃ com 5 µl de Li⁺ apresenta um pico de corrente de 13,03 mA.cm⁻² e tempos de inserção e extração de 15,17 e 17,6 s respectivamente. Estes dados informam uma maior condutividade no filme MoO₃: 5 µl Li⁺ incluindo sua cinética de difusão, ou seja, uma maior facilidade de condução de corrente elétrica. Segundo Moura (2016) o tempo de inserção e extração de cargas está diretamente relacionado ao processo de mudança de coloração do filme, em outras palavras, o filme fino dopado com 5 µl de Li⁺ que apresenta um menor tempo para inserção de íons de Li⁺, também apresenta um menor tempo para mudança de coloração do filme.

5.3.4 Voltametria cíclica

Na figura 25 são apresentados os voltamogramas dos filmes MoO₃ e MoO₃: 5 µl Li⁺. A figura 25a apresenta um pico de densidade de corrente anódico de 0,32 mA.cm⁻², em aproximadamente -0,44 V para o filme MoO₃, já o filme MoO₃: 5 µl Li⁺ (fig. 25b) apresenta um pico de densidade de corrente anódico de 0,27 mA.cm⁻², em aproximadamente em -0,45 V.

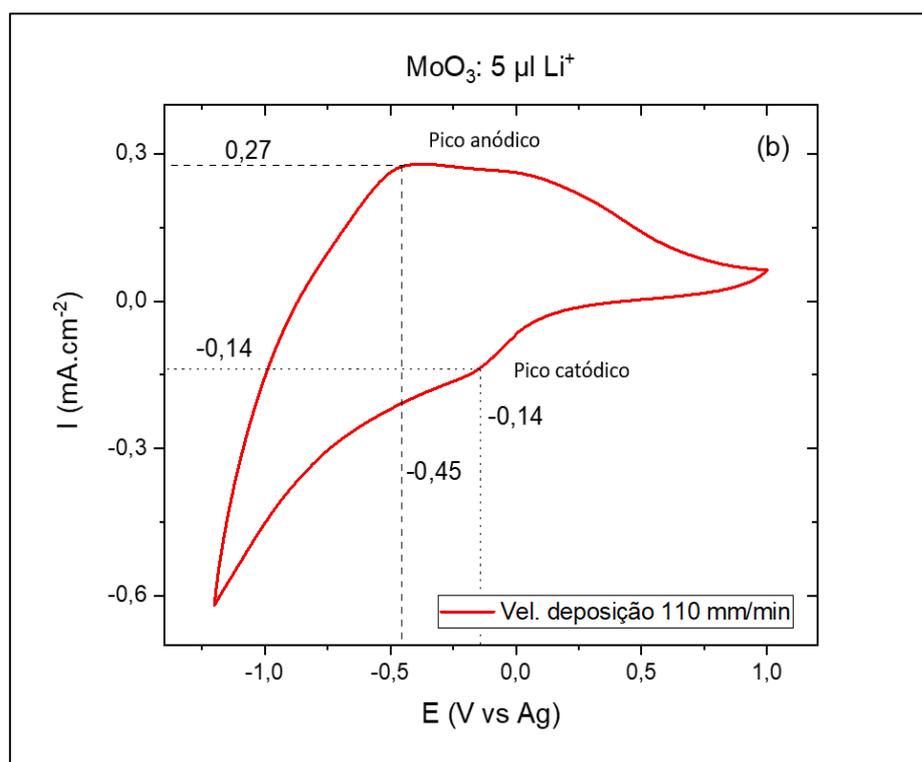
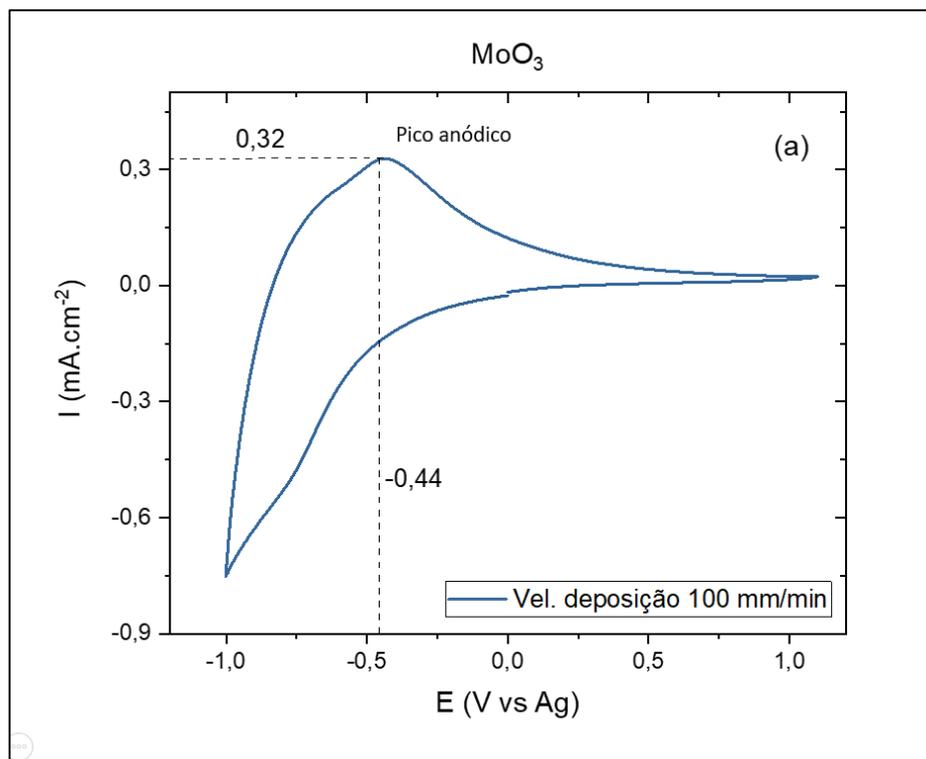


Figura 25 - Medidas de voltametria cíclica para filmes finos a) MoO₃ e b) MoO₃: 5 μl Li⁺.

Comparando os gráficos pode-se ver a influência da dopagem sobre a densidade de corrente, embora não haja uma diferença significativa quanto aos valores dos picos de corrente, ocorre um pequeno deslocamento do pico anódico de

MoO₃: 5 µl Li⁺ para a direita indo em direção ao potencial positivo. Além disso a dopagem causa também a aparição de um pequeno pico catódico, influência dos íons de Li (GUZMAN et al., 1996), este em aproximadamente -0,14 V e -0,14 mA.cm⁻², ou seja, durante processo de polarização e mudança de coloração do filme de azul claro para azul escuro. Este pico não apresenta estabilidade e tende a sumir a partir do terceiro ciclo.

5.3.5 Estabilidade cíclica

Ao produzir os filmes finos, as pesquisas visam criar materiais que possam ser utilizados com cada vez mais eficiência, a fim disto é feito o teste de estabilidade cíclica, este teste através da voltametria cíclica submete o filme fino a um cansativo número de polarizações e despolarizações para uma análise de sua estabilidade.

A figura 26 mostra o comportamento dos picos de densidade de corrente ao longo dos ciclos, as medidas foram analisadas a cada 10 ciclos. Ambos os filmes foram submetidos a 100 ciclos ao todo, porém ao longo das medidas observou-se uma queda drástica até 50 ciclos em MoO₃: 5 µl Li⁺ e até 10 ciclos em MoO₃, onde os valores dos picos de densidade de corrente começam a ficar constantes e tendem a ficar mais lineares, sendo utilizado então 50 ciclos como número final para visualização na figura 27.

Estas medidas de estabilidade cíclica foram feitas em filmes finos produzidos especificamente para esta análise, a fim de não haver quaisquer modificações anteriores na qualidade do filme. A velocidade de varredura utilizada para ambas as análises foi de 20 mV/s. Os filmes comparados foram MoO₃ de 100 mm/min e MoO₃: 5 µl Li⁺ de 110 mm/min.

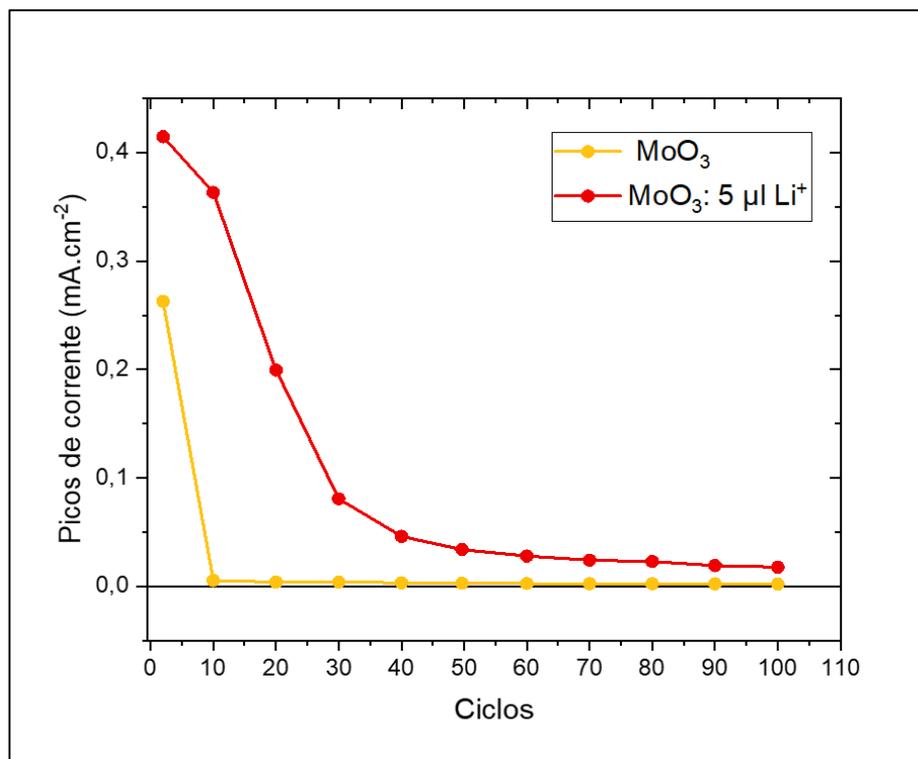


Figura 26 - Picos de corrente anódica dos filmes de MoO₃ e MoO₃:Li⁺.

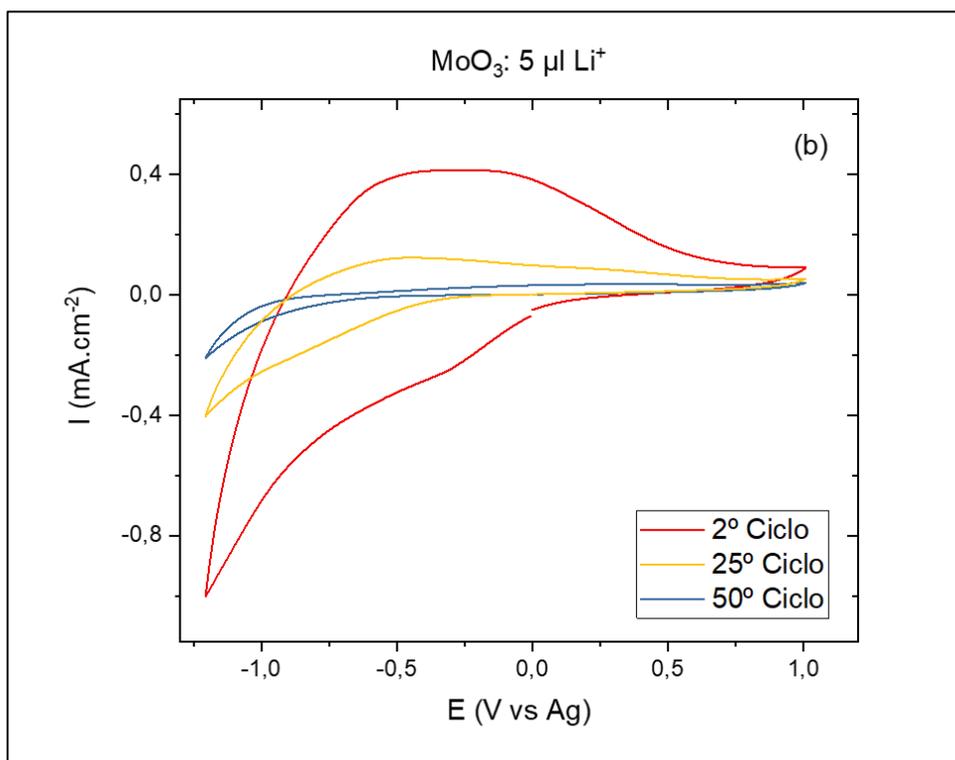
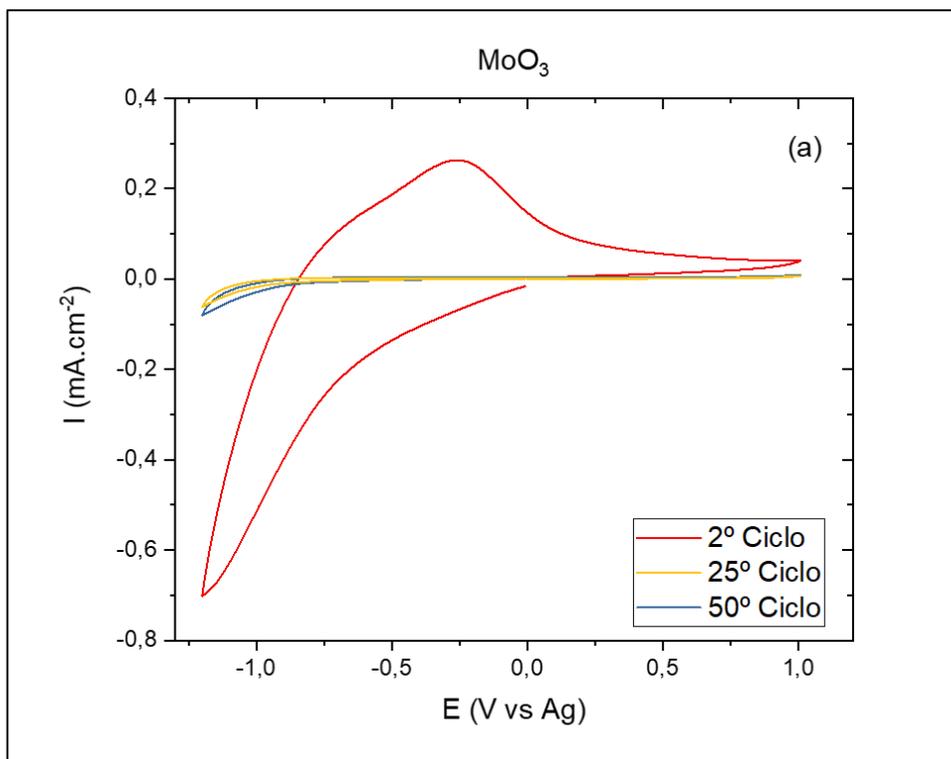


Figura 27 - Medidas de voltametria cíclica com diferentes ciclos para filmes finos a) MoO_3 e b) MoO_3 : $5 \mu\text{l Li}^+$.

Ao serem comparadas as figuras 27 a e b pode-se ver a influência que a dopagem com íons de Li causa nestes filmes. O filme MoO₃: 5 µl Li⁺ apresenta uma estabilidade cíclica maior, pois foi possível ver que apesar da diminuição dos picos ao longo dos ciclos seu 25º ciclo ainda apresentava picos de densidade de corrente, enquanto o 25º ciclo do filme sem dopante já apresentava seu voltamograma em praticamente zero.

Esta diferença entre as estabilidades pode ser explicada através do processo de polarização/despolarização, cada vez que ocorre este processo íons e elétrons ficam aprisionados na matriz do filme causando perda de eficiência (WESTPHAL et al., 2017), sendo estes resultados coerentes com o ocorrido na reversibilidade.

5.4 Caracterizações Ópticas

5.4.1 Medidas de Transmitância (*in-situ*) UV-Vis

A técnica espectrofotométrica de transmitância, assim como o nome diz, se trata da capacidade do material em transmitir luz, esta combinada com medidas eletroquímicas proporciona medidas espectroeletroquímicas *in-situ*. Medidas que proporcionam a visualização da transferência de elétrons durante processos de polarização/despolarização (ZHAI et al., 2018).

A figura 28 mostra os resultados de transmitância de filmes finos de MoO₃ e MoO₃:Li⁺ de 5 µl, ambas as análises foram examinadas em um ponto fixo $\lambda = 633$ nm, comprimento de onda este que está na área visível a olho nu (380 a 780 nm). Os valores de transmitância obtidos foram utilizados para cálculo da diferença de difusão (ΔT) equação 5.

$$\Delta T = T_{Descolorido} - T_{colorido} \quad (5)$$

Onde T significa a transmitância da amostra em estado colorido ou descolorido.

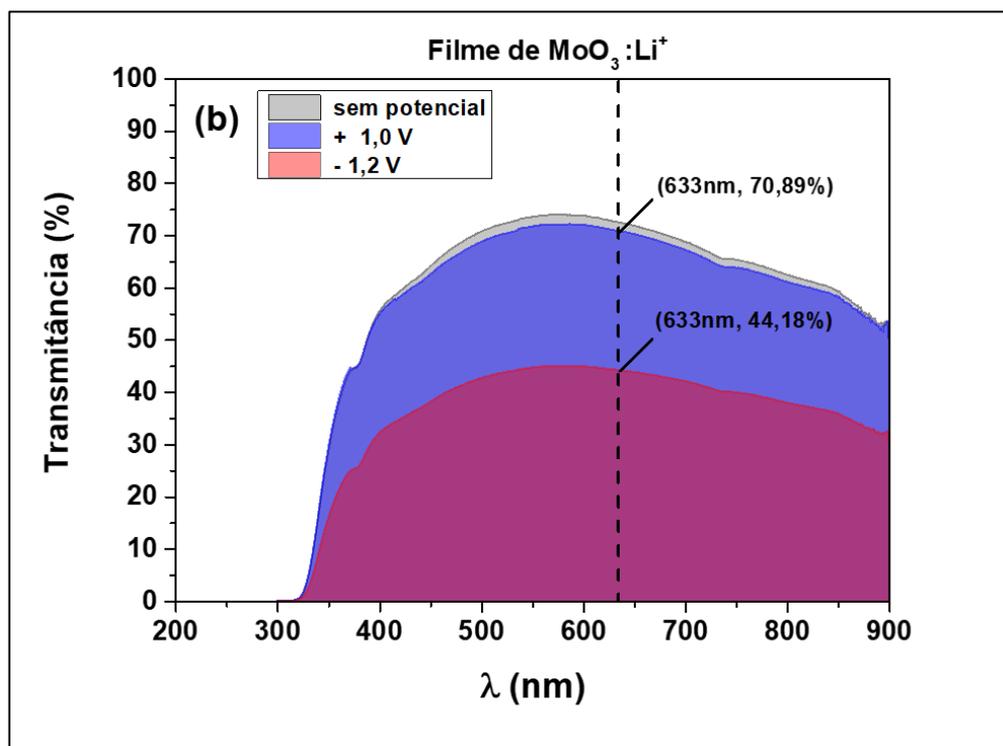
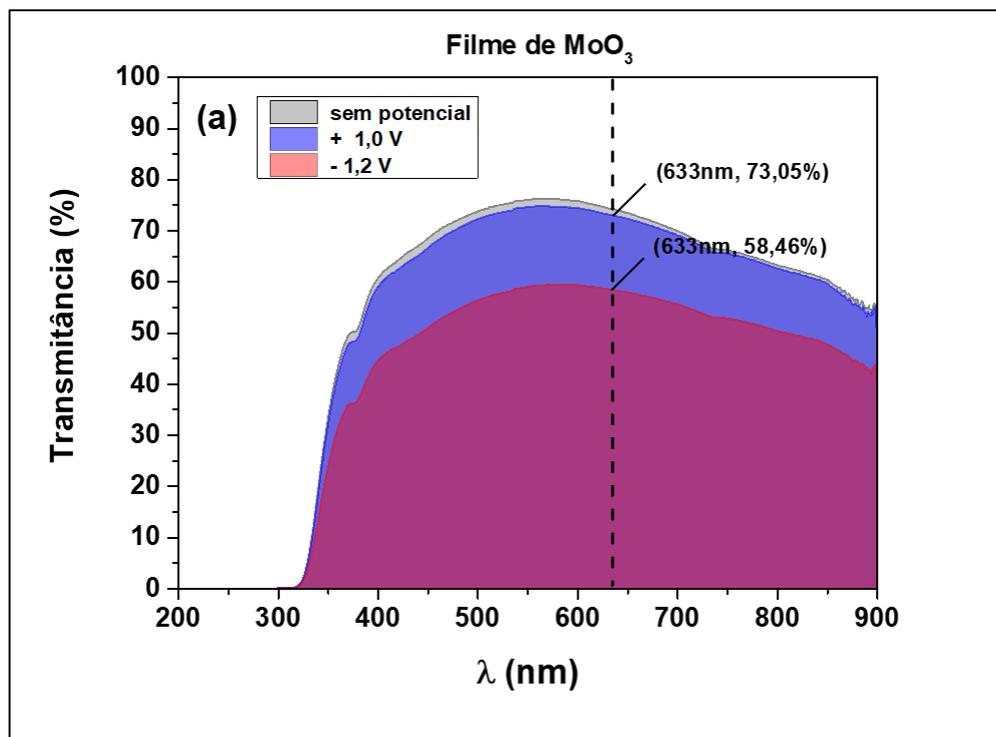


Figura 28 - Resultados de transmitância *in-situ* dos filmes a) MoO₃ e b) MoO₃: 5 μl Li⁺.

Primeiramente para o filme MoO₃ (fig. 28a) observou-se uma queda na transmitância de 73,05% para 58,46%, uma diferença de transmitância (ΔT) de 14,59%, resultados coerentes aos apresentados por Lin et al. (2010), onde mostra

filmes finos de MoO₃ tratados a 300°C. Já ao observar o filme MoO₃: 5 µl Li⁺ (fig. 28b), este mostra valores de queda de transmitância de 70,89% para 44,18%, uma diferença de transmitância (ΔT) de 26,71%. Ambos os filmes têm coloração azul claro quando preparados, porém conforme ocorre a inserção dos íons de Li estes filmes passaram a ter a coloração alterada e assim assumindo uma coloração de azul mais escuro. Nota-se que nenhuma das análises demonstrou 100% de reversibilidade após a despolarização, a área em cinza apresenta a pequena diferença partindo do processo inicial, sem potencial algum, comprovando novamente que íons de Li inseridos ficam aprisionados na matriz do filme.

Outra análise obtida através dos dados de transmitância é a influência da espessura, ou seja, com o aumento da espessura (237 nm para MoO₃ e 252 nm para o MoO₃: 5 µl Li⁺) a transparência do filme diminui, obtendo então uma menor transmitância e menor passagem de luz (PATIL; UPLANE; PATIL, 2006).

A partir dos dados de transmitância obtidos pôde ser calculada a eficiência de coloração (η), equação 6.

$$\eta = \frac{\Delta OD}{q/A} = \frac{\log(T^{Desc}/T_{Col})}{Q_i} \quad (6)$$

Onde ΔOD é a mudança na densidade óptica, q/A é a carga intercalada por unidade de área do eletrodo e Q_i é a quantidade de carga intercalada na amostra.

Os valores obtidos para ΔOD foram 0,09 para MoO₃ e 0,20 para MoO₃ 5 µl de Li. Através da relação variação de densidade óptica x quantidade de carga, além da eficiência de coloração é descoberta a eficiência eletrocromica deste material, pois quanto maior η melhor o resultado (MOURA, 2016). Neste caso os valores de η foram 0,10 e 0,22 cm².C⁻¹ para MoO₃ e MoO₃ 5 µl de Li, respectivamente, provando uma melhor eficácia óptica (eletrocromica) para o filme dopado.

5.4.2 Medidas Cinéticas (*in-situ*) UV-Vis

A seguir as figuras 29 e 30 mostram resultados de medidas cinéticas feitas nos filmes finos de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$, estas medidas realizadas *in-situ* mostram o tempo para polarização/despolarização dos filmes, para isto utilizou-se um comprimento de onda de 633 nm, potenciais de -1,2 V e +1 V e tempos de inserção e extração de carga de 60 segundos.

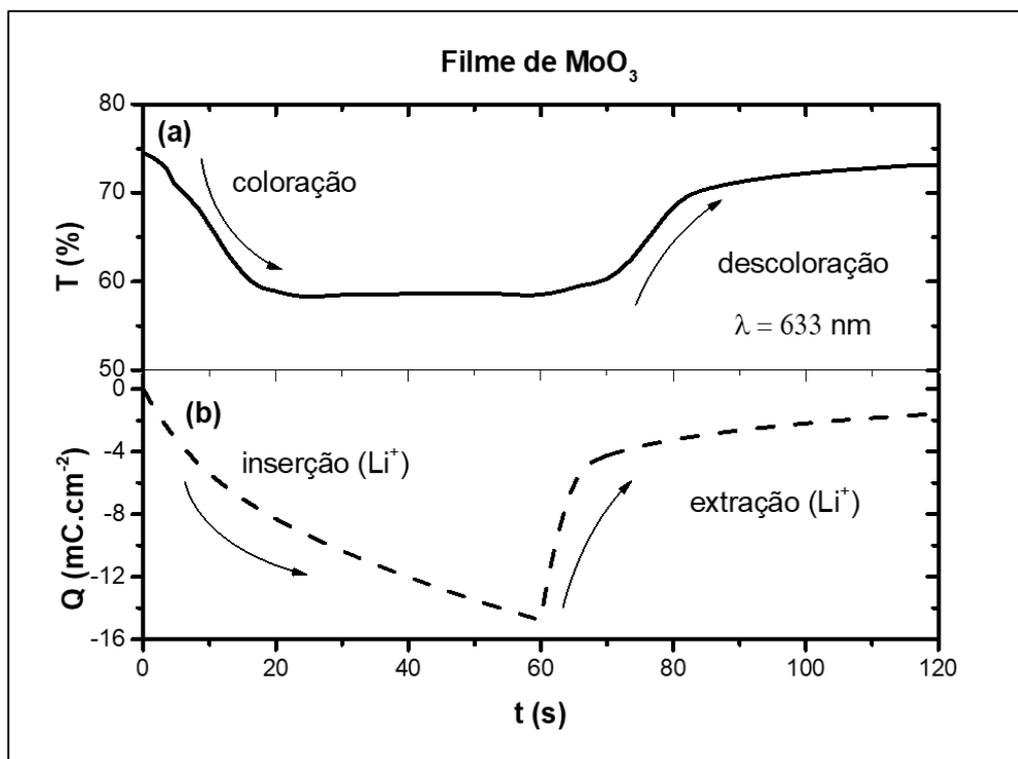


Figura 29 - Medidas de a) transmissância e b) cronocoulometria para filmes de MoO_3 .

Na figura 29 foi possível ver que durante a inserção dos íons de Li do eletrólito para a matriz do filme (fig. 29b) ocorre uma queda no percentual de transmissância (fig. 29a), o filme vai tornando-se mais colorido, até aproximadamente 21,3 s onde esta mudança de coloração (escurecimento do filme) estabiliza obtendo assim sua coloração final para um meio polarizado. Durante este tempo a transmissância do filme tem uma queda de 73% para 58%, ou seja, em uma inserção de carga de $14,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ o filme fino de MoO_3 sem dopagens levou aproximadamente 21,3 s para atingir a coloração máxima. Já ao extrair a carga, o filme levou aproximadamente 15,8s para atingir a estabilidade novamente e reverter a coloração feita, assim a transmissância sobe para 71%, pois extrai quase todos os íons de Li que ali estavam.

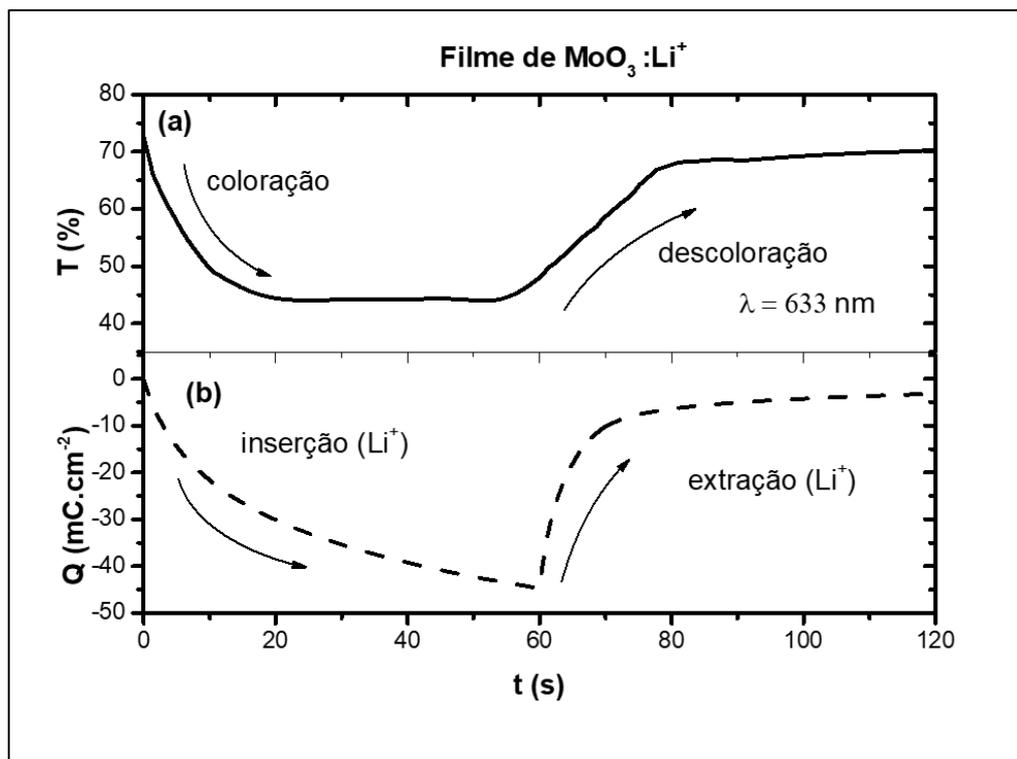


Figura 30 - Medidas de a) transmitância e b) cronocoulometria para filmes de $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ 5 μl .

Na figura 30 a análise mostra que durante a inserção dos íons de Li do eletrólito para a matriz do filme (fig. 30b), ocorre uma queda no percentual de transmitância (fig. 30a) de 71% para 44% até que esta atingisse a estabilidade, ou seja, cerca de 20,6 s para mudança de coloração e escurecimento do filme. Após a polarização completa e inserção de carga de $44,7 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, começou o processo inverso para extração de cargas, este processo tornou-se mais demorado que o anterior, aproximadamente 18,9 segundos para reversão de coloração tendo esta atingido 69% de transmitância, havendo como explicação para o maior tempo a maior quantidade de carga que foi inserida, sendo que novamente nem todos os íons que foram inseridos obtiveram extração, não sendo 100% reverso.

Outra análise feita para estas medidas cinéticas, é que a coloração ao ocorrer mais lentamente do que a descoloração, indica que os filmes possuem mais facilidade para extração do que para inserção de íons de Li^+ da sua estrutura.

5.5 Caracterizações Estruturais por Difração de Raios-x (DRX)

Nas figuras 31 e 32 são apresentados os parâmetros de DRX para um substrato de FTO puro, um filme fino de MoO_3 e filmes finos de MoO_3 dopados com 2,5; 5; 7,5 e 10 μl de Li, todos os filmes analisados foram tratados a 300°C por 10 min, para que não houvessem diferenças morfológicas.

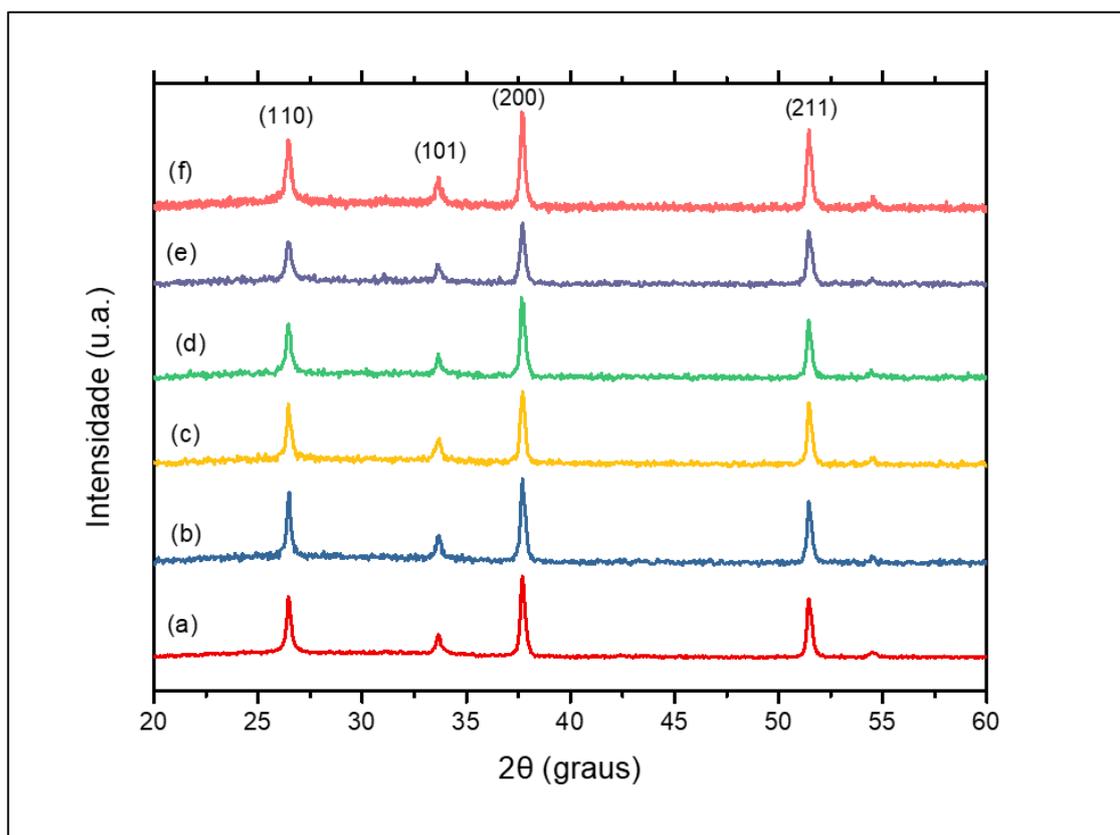


Figura 31 - Parâmetros de DRX em filmes de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ a) MoO_3 , b) MoO_3 : 2,5 μl Li^+ , c) MoO_3 : 5 μl Li^+ , d) MoO_3 : 7,5 μl Li^+ , e) MoO_3 : 10 μl Li^+ e f) FTO.

Ao ser feita uma comparação pôde-se ver que os picos que surgiram, referentes aos planos (110), (101), (200) e (211) pertencem ao substrato de FTO, ou seja, representam $\text{SnO}_2:\text{F}$, o qual apresenta uma estrutura tetragonal rutila (PDF 153-4786), estes estão representados na curva da fig 31f.

A partir disto fez-se uma sobreposição de todas as curvas de DRX, esta mostra que não houveram discordâncias, todos os picos estão alocados nos mesmos pontos, ocorrendo diferença apenas em níveis de intensidade dos picos. Os picos com valores de intensidade mais altas são referentes ao FTO puro, já ao analisar picos de FTO cobertos por filmes de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ estes tornam-se menores devido ao

recobrimento por um material considerado de estrutura amorfa devido ao seu tratamento térmico (PATIL; UPLANE; PATIL, 2006).

Na literatura, filmes finos de óxido de molibdênio tratados termicamente até 300°C assumem estruturas completamente amorfas por não apresentarem nenhum pico de difração, com isto possuem uma microestrutura mais aberta e tornam-se mais fáceis para intercalação de íons. Outros trabalhos demonstram que tratamentos térmicos de temperatura mais elevada causam, conforme seu aumento, uma ascensão na cristalinidade do filme, tornando assim, o tratamento térmico a mais importante rota de cristalização (LIN et al., 2010).

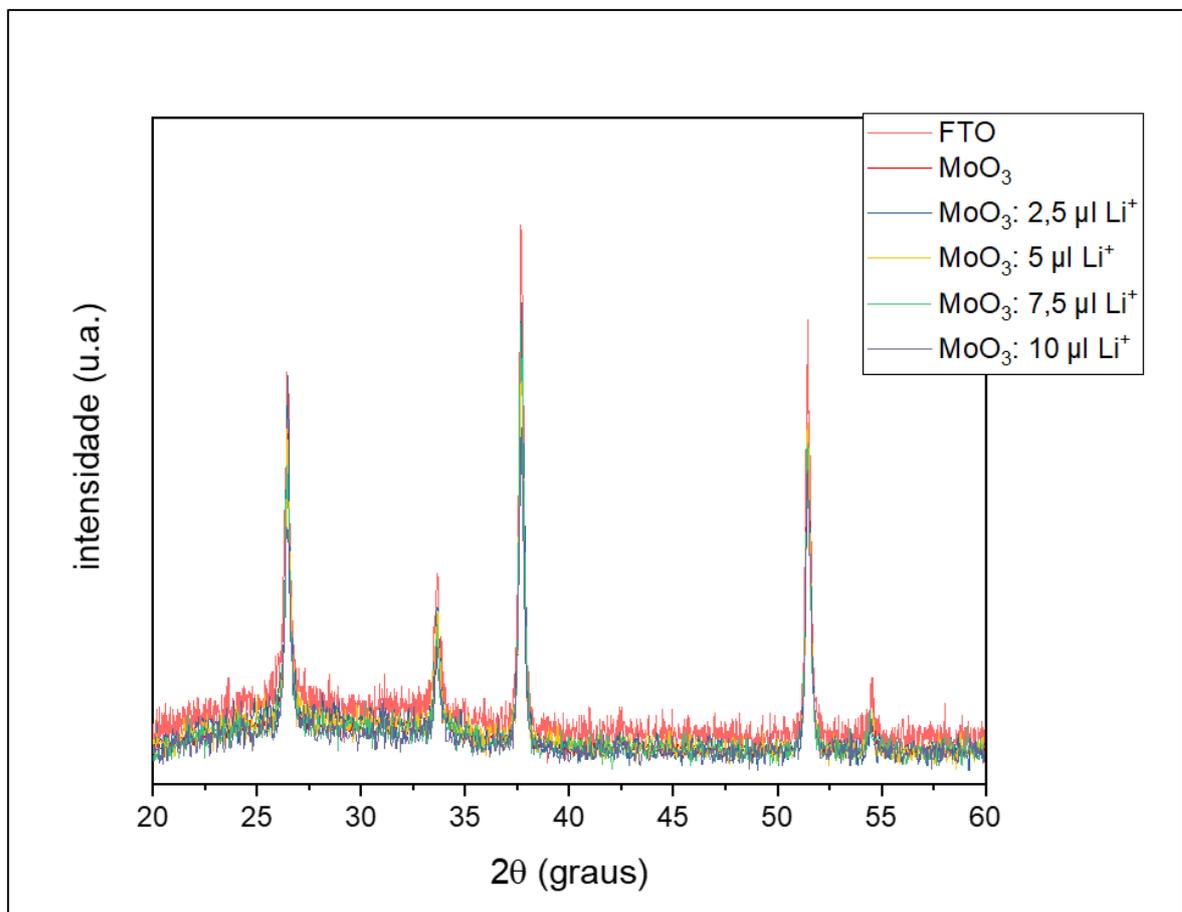


Figura 32 - Sobreposição de curvas de DRX em filmes de MoO₃ e MoO₃:Li⁺.

5.6 Caracterizações Morfológicas por Microscopia de Força Atômica (AFM)

Através da microscopia de força atômica é possível analisar as propriedades morfológicas de filmes finos, as figuras 33 e 34 mostram imagens em 3D de AFM dos

filmes de MoO_3 e $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ 5 μl , em áreas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e velocidades de deposição de 100, 110 e 120 mm/min.

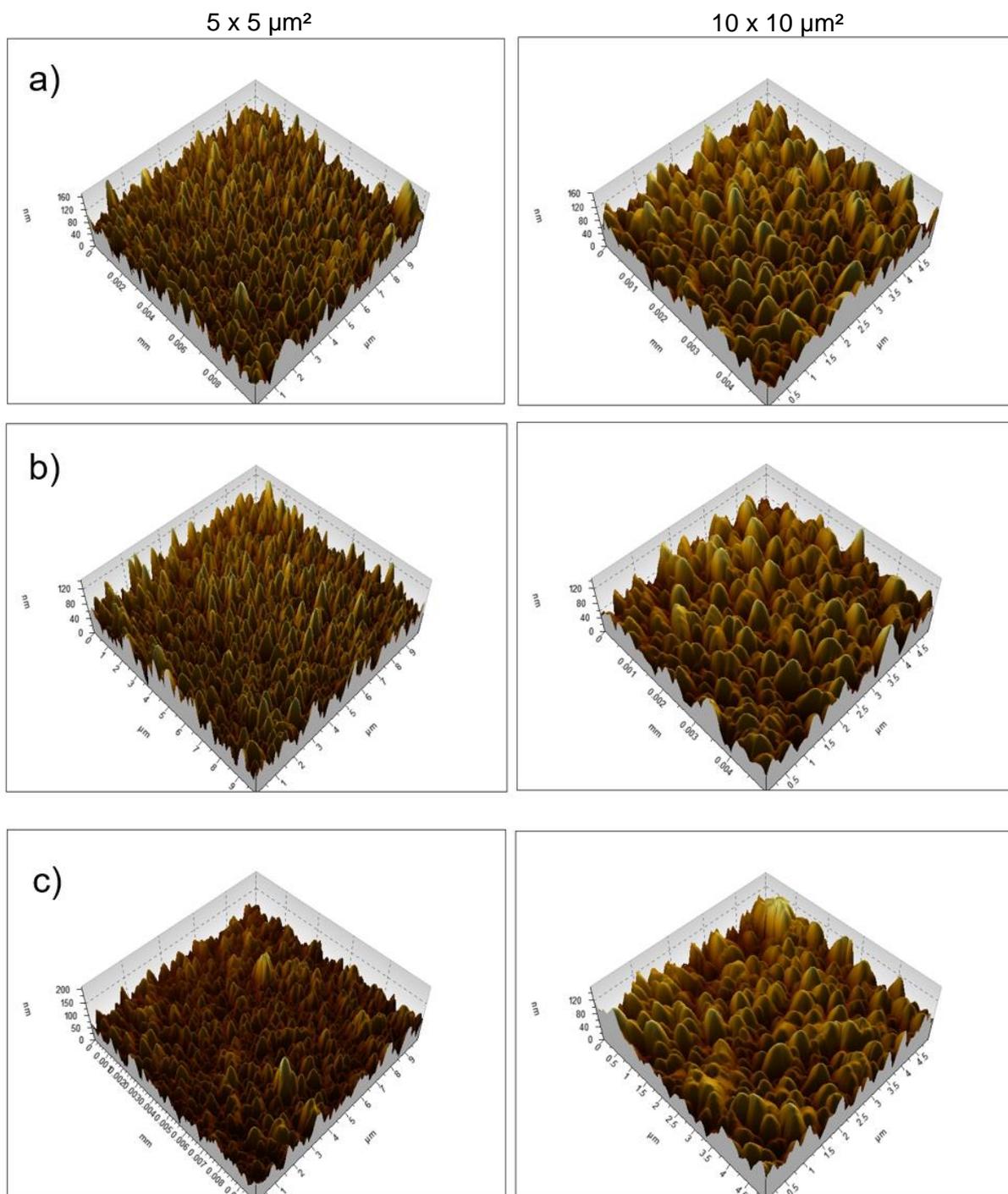


Figura 33 - Imagens de AFM em filmes de MoO_3 a) 100 mm/min b) 110 mm/min e c) 120 mm/min.

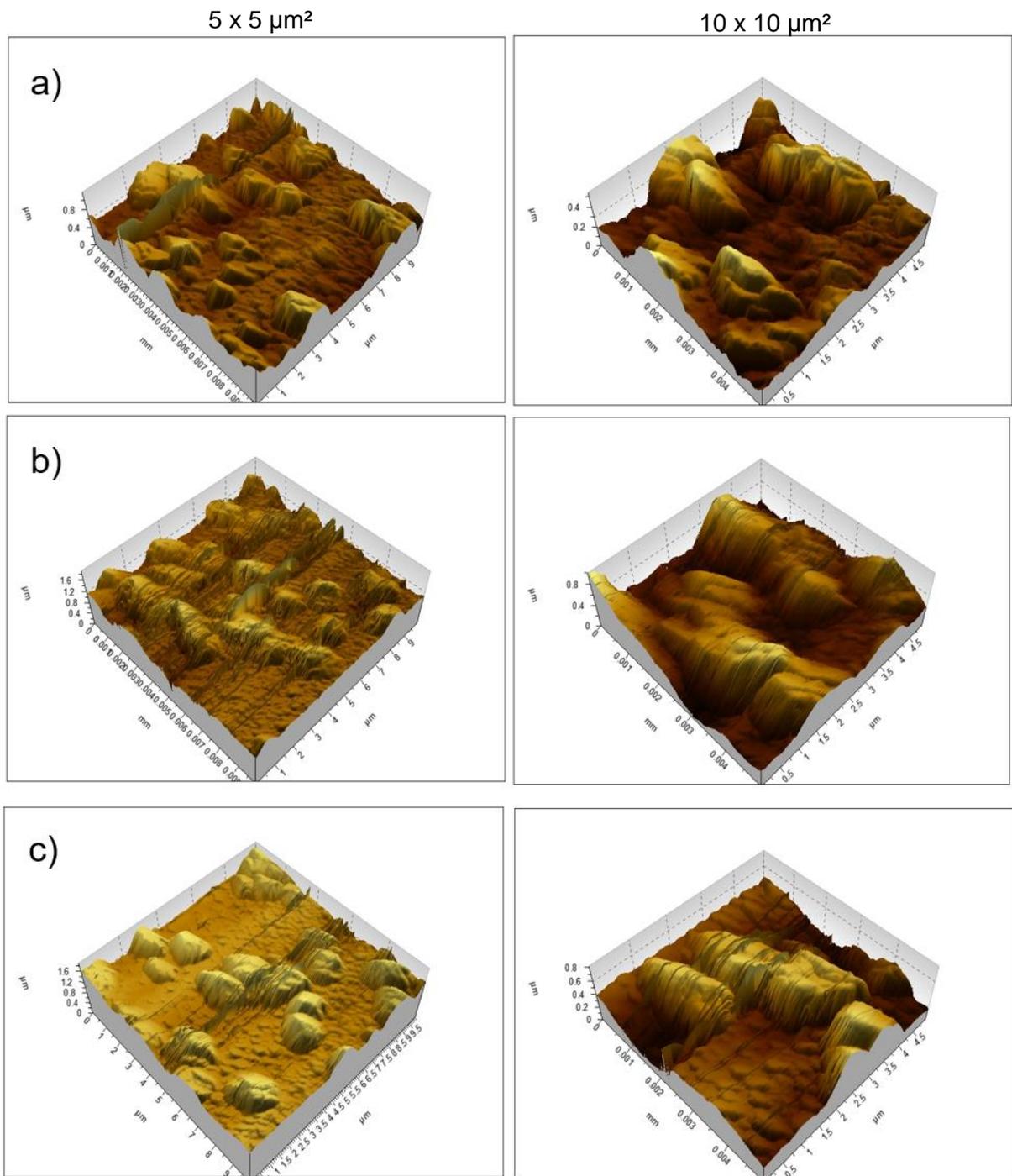


Figura 34 - Imagens de AFM em filmes de $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ a) 100 mm/min b) 110 mm/min e c) 120 mm/min.

Ambas as figuras apresentaram, apesar de desnivelamentos de superfície, homogeneidade estrutural, sendo que, o filme de MoO_3 (fig. 33) demonstra visivelmente uma rugosidade mais áspera em ambas as áreas de medida, já o filme $\text{MoO}_3:\text{Li}^+$ 5 μl (fig. 34) apesar de ter ressaltos significativas mostra uma aparência de rugosidade mais uniforme em suas áreas. Através dos dados obtidos foi possível obter

os valores de raiz quadrática média da rugosidade (RMS) para estes filmes, os valores são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores de raiz quadrática média de rugosidade (RMS).

Filmes Finos	Vel. de deposição (mm/min)	RMS (nm)	
		10 x 10 μm^2	5 x 5 μm^2
MoO ₃	100	22,0	22,4
	110	20,3	21,3
	120	24,1	23,4
MoO ₃ :Li ⁺	100	132	103
	110	182	167
	120	152	153

Os valores de RMS mostraram um aumento de rugosidade nos filmes dopados, uma diferença de cerca de 110, 162,7 e 127,9 nm para uma área de 10 μm^2 e 80,6, 145,7 e 129,6 nm para uma área de 5 μm^2 . Estas alterações acabam tornando-se habituais em filmes com dopagens deste tipo, devido a mudança morfológica causada pelo lítio inserido na matriz do molibdênio, em casos de filmes tratados termicamente a temperaturas mais altas, o lítio inserido tende a sofrer ainda mais alterações e estas mudanças podem ser visíveis, inclusive, se observadas estruturalmente (KOVENDHAN et al., 2013).

6 Conclusões

Neste trabalho foram analisados filmes finos de MoO₃ e MoO₃:Li⁺ com diferentes dopagens de 2,5; 5; 7,5 e 10 μl . Através de diversos tipos de caracterizações estas análises verificaram uma possível aplicação dos filmes em dispositivos eletrocrômicos.

Através da combinação de técnicas como processo sol-gel e deposição *dip-coating* os filmes mostraram-se de grande utilidade, principalmente aqueles dopados com Li, pois apresentam como resultado um processo simples e acessível, ainda mais, por mostrar eficiência com apenas 1 camada de deposição.

Eletroquimicamente a incorporação dos íons de lítio, como dopantes, à solução de molibdênio já mostrou grande melhoria em densidade de carga, causando grandes diferenças de resultados entre os filmes de MoO_3 e os $\text{MoO}_3: \text{Li}^+$, sendo os filmes dopados aqueles com a maior inserção de íons vindos do eletrólito. Mostrou, também, a melhora em reversibilidade de cargas inseridas, sendo extraído um maior percentual, e em tempos de inserção e extração das cargas, demonstrando uma redução de tempo. Além disso, foi possível ver a diferença causada pelos íons de Li na estabilidade de ciclos dos filmes, o dopado persiste por um maior número de ciclos, tornando entre todas as dopagens a com 5 μl de Li bastante satisfatória.

A dopagem com lítio não causa alteração quanto a espessura dos filmes.

Já quando são analisados resultados de transmitância, os filmes de $\text{MoO}_3: 5 \mu\text{l}$ de Li^+ acabam mostrando-se úteis para utilização em dispositivos eletrocromicos, pois a diferença de transmitância entre ele e um filme não dopado os torna mais escuros causando menos passagem de luz ao ambiente onde seria inserido.

Estruturalmente a dopagem, em tratamento térmico controlado, não causa grandes diferenças nos filmes, estes ainda puderam ser classificados amorfos, por não demonstrarem picos estruturais próprios, não tendo mudanças de transparência e morfologicamente o lítio aumenta a rugosidade dos filmes, causando variações de relevo que visivelmente não demonstraram diferenças.

É conclusivo então que a dopagem de filmes de MoO_3 com Li trouxe benefícios físico-químicos que antes limitavam o filme de MoO_3 tornando este material mais indicado para utilização como um eletrodo de trabalho em dispositivos eletrocromicos.

7 Referências

ARMAND, M.; TARASCON, J. M. **Building better batteries**. Nature, p. 652-657, 2008.

ARZAEI, N. A. et al. **Cyclic voltammetry-A promising approach towards improving photoelectrochemical activity of hematite**. Journal of Alloys and Compounds, v. 852, 2020.

ASHRAFI, M. A. et al. **Pulsed laser deposition of Mo-V-O thin films for chromogenic applications**. Thin Solid Films, v. 621, p. 220–228, 2017.

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

AVENDAÑO, E. et al. **Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films.** *Thin Solid Films*, v. 496, p. 30-36, 2006.

BANASZ, R.; WAŁĘSA-CHORAB, M. **Polymeric complexes of transition metal ions as electrochromic materials: Synthesis and properties.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 389, p. 1–18, 2019.

BARROZO, S.; BENEDETTI, A. V. **Mathematical Approach of Diffusion in the Electrochemical Context.** *Química Nova*, v. 39, n. 3, p. 356–370, 2015.

BOUKERIKA, A. et al. **Preparation and characterization of bright high quality YAG: Eu 3+ thin films grown by sol-gel dip-coating technique.** *Thin Solid Films*, v. 683, p. 74–81, 2019.

CHOLANT, C. M. **Filmes Finos de V₂O₅:MoO₃ e Eletrólitos Sólidos à Base de PVA:GA para Aplicação em Dispositivos Eletrocromicos.** 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.** 2. ed. [s.l.] Academic Press, 2013.

CHAKI, S. H. et al. **CuAIS₂ thin films – Dip coating deposition and characterization.** *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 2, p. 215-224, 2017.

CHEN, Y.; WANG, B. **Effects of deposition parameters on structures and photoluminescence of MoO_{3-x} nanomaterials grown by CVD.** *Optical Materials*, p. 150-155, 2019.

CHENG, W. et al. **Photodeposited Amorphous Oxide Films for Electrochromic Windows.** *Chem*, v. 4, n. 4, p. 821–832, 2018.

COLLISON, D. **Problems in structural inorganic chemistry.** *Crystallography Reviews*, v. 19, n. 3, p. 151–152, 2013.

DEB, S. K. **Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide.** *Philosophical Magazine*, v. 27, p. 1973, 1973.

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

DORNELES, R. B. C. **Influência do V₂O₅ nas Propriedades Eletroquímicas e Morfológicas do Filme de CeO₂.** 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

DOUVAS, A. M. et al. **Sol-gel synthesized, low-temperature processed, reduced molybdenum peroxides for organic optoelectronics applications.** Journal of Materials Chemistry C, v. 2, n. 31, p. 6290–6300, 2014.

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.

GRANQVIST, C. G. **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials.** 1. ed. [s.l.]: Elsevier, 2002.

GRANQVIST, C. G. **Electrochromic devices.** Journal of the European Ceramic Society, v. 25, n. 12, p. 2907–2912, 2005.

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

GRANQVIST, C. G. **Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices.** Thin Solid Films, v. 564, p. 1–38, 2014.

GUZMAN, G. et al. **Lithium intercalation studies in hydrated molybdenum oxides.** Solid State Ionics, v. 86–88, n. 1, p. 407–413, 1 jul. 1996.

HE, T.; YAO, J. Photochromism of molybdenum oxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 125–143, 2003.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O Processo sol-gel: uma visão físico-química.** Química Nova, v. 18, p. 1771–180, 1995.

HOČEVAR, M.; OPARA KRAŠOVEC, U. **Solid electrolyte containing a colorless redox couple for electrochromic device.** Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 196, p. 9–15, 2019.

HURTIG, N. C.; WILLIAMS-JONES, A. E. **An experimental study of the solubility of MoO₃ in aqueous vapour and low to intermediate density supercritical fluids.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 136, p. 169–193, 2014.

JITTIARPORN, P.; SIKONG, L.; KOOPTARNOND, K.; TAWEEPRED, W.; STOENESCU, S.; BADILESCU, S.; TRUONG, V. **Electrochromic Properties of MoO₃-WO₃ thin films prepared by a sol-gel method, in the presence of a triblock copolymer template.** Surface & Coatings Technology, v. 327, p. 66-74, 2017.

BOCKRIS, J. O'M.; Reddy, A. K. **Ionics.** 2. ed. New York: Kluwer Academic, 1998.

KAFASHAN, H. **X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Undoped and Se-Doped SnS Thin Films Using Scherrer's, Williamson–Hall and Size–Strain Plot Methods.** Journal of Electronic Materials, v. 48, n. 2, p. 1294–1309, 2019.

KENNEDY, S. R. et al. **Optical properties of a three-dimensional silicon square spiral photonic crystal.** Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications, v. 1, p. 37-42, 2003.

KOVENDHAN, M. et al. **“Li” doping induced physicochemical property**

modifications of MoO₃ thin films. Applied Surface Science, v. 284, p. 624–633, 2013.

LAMPERT, C. M. **Chromogenic Smart Materials.** Materials Today, p. 28–35, 2004.

LAMPERT, C. M.; GRANQVIST, C. G.; S **Large-area chromogenics : materials and devices for transmittance control.** 1. ed. [s.l.]: SPIE Optical Engineering Press, 1990.

LANDAU, L.; LEVICH, B. **Dragging of a Liquid by a Moving Plate.** Dynamics of Curved Fronts, p. 141–153, 1988.

LE, S. et al. **Enhanced reversible lithium storage property of Sn_{0.1}V₂O₅ in the voltage window of 1.5–4.0 V.** Solid State Ionics, v. 341, p. 115028, 2019.

LEE, C. T. et al. **Synthesis and electrochromic properties of molybdenum oxide films.** Surface and Coatings Technology, v. 363, p. 426-429, 2019.

LEMOS, R. M. J. et al. **Influence of molybdenum trioxide thin film thickness on its electrochemical properties.** Molecular Crystals and Liquid Crystals, v. 655, n. 1, p. 40–50, 2017.

LI, T. et al. **Ethanol reduced molybdenum trioxide for Li-ion capacitors.** Nano Energy, v. 26, p. 100–107, 2016.

LIN, S. Y. et al. **Electrochromic properties of MoO₃ thin films derived by a sol-gel process.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 53, n. 1, p. 51–58, 2010.

MONDAL, S. et al. **Thermally stable electrochromic devices using Fe(II)-based metallo-supramolecular polymer.** Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 200, p. 110000, 2019.

MONK, P. M. S. et al. **Electrochromism: Fundamentals and Applications.** 1. ed. New York: VCH, 1985.

MORETTI, C. et al. **Electrochromic textile displays for personal communication.** Smart Textiles and Their Applications, p. 539–568, 2016.

MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R.; MONK, P. M. S. **Electrochromic Materials and Devices.** 1. ed. [s.l.]: VCH, 2013 .

MOURA, E. **Propriedades eletrocrômicas de filmes finos de V₂O₅ dopados com TiO₂.** 2016. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

PATIL, R. S.; UPLANE, M. D.; PATIL, P. S. **Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films.** Applied Surface Science, v. 252, n. 23, p. 8050–8056, 2006.

REDDY, C. V. S. et al. **Cathodic performance of (V₂O₅ + PEG) nanobelts for Li ion rechargeable battery.** Journal of Power Sources, v. 166, n. 1, p. 244–249, 2007.

SANTOS, E. DE B. **Sistemas químicos nanoestruturados: nanopartículas caroço-casca em suporte poroso funcional e filmes finos alternados de óxidos**

semicondutores. 2011. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

SHEN, Y. et al. **Novel coral-like hexagonal MoO₃ thin films: Synthesis and photochromic properties.** Materials Science in Semiconductor Processing, v. 29, p. 250-255, 2015.

SILVA, C. A. A.; SILVA, C. F.; MATOS, J. M. E. **Synthesis, characterization and application of molybdenum trioxide in photocatalysis of synthetic textile effluent.** Ceramica, v. 64, n. 371, p. 454–465, 2018.

PALAGONIA, S. M. et al. **Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 847, p. 113170, 2019.

SOULTATI, A. et al. **Solution-processed hydrogen molybdenum bronzes as highly conductive anode interlayers in efficient organic photovoltaics.** Advanced Energy Materials, v. 4, n. 3, p. 1–10, 2014.

TYSYACHNY, V. P. et al. **Studies of the lithium ion transport properties in electrolytic molybdenum oxides.** Solid State Ionics, v. 169, p. 135–137, 2004.

WANG, Z. et al. **Hierarchical structure WO₃/TiO₂ complex film with enhanced electrochromic performance.** Solid State Ionics, v. 338, p. 168–176, 2019.

WAROT, B. et al. **Formation of tetrahedral islands in epitaxial NiO layers deposited on MgO(1 1 1).** Journal of Crystal Growth, v. 234, n. 4, p. 704–710, 2002.

WESTPHAL, T. M. et al. **Influence of the Nb₂O₅ doping on the electrochemical properties of V₂O₅ thin films.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 790, p. 50–56, 2017.

ZHAI, Y. et al. **Recent advances in spectroelectrochemistry.** Nanoscale, 2018.