

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**



**Dissertação de Mestrado**

**“PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS  
DE  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  E  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ ”**

**Caroline Schneider Lucio**

Pelotas, 2014

**CAROLINE SCHNEIDER LUCIO**

**“PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS  
DE WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>E WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>:TiO<sub>2</sub>”**

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

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2014

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César O. Avellaneda (Orientador) UFPel

Prof. Dr. Willian Alayo Rodriguez, UFPel

Prof. Dra. Katia Castango, IFSul– Pelotas

Suplente:

Prof. Dr. Javier G. Romero, UFPel

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele. Ao meu noivo Alex e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.*

*Ao professor e orientador César O. Avellaneda por seu apoio e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram a execução e conclusão desta dissertação.*

*À Daiane Dai, José B Alcázar e Leonardo Kreling pela ajuda, paciência que tornaram possível a conclusão desta dissertação.*

*A Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka e a Juliana Andrade da Universidade de São Paulo – USP do Instituto de Química de São Carlos pelas medidas de transmitância.*

*À todo o pessoal do nosso grupo pelo companheirismo, compartilhamento e apoio.*

*Ao Ricardo Marques pelas medidas de MEV.*

*Ao professor André Gündel da UNIPAMPA Campus Bagé pelas medidas de AFM.*

*Ao professor Wladimir H. Flores da UNIPAMPA Campus Bagé pelas medidas de raios-X.*

*A professora Kátia Regina Lemos Castagno pela ajuda e por nos permitir utilizar o micro Autolab disponível em seu laboratório.*

*Aos colegas do PPGCEM pelo convívio, pelo apoio, pela compreensão e pela amizade.*

*Aos amigos e colegas pelo incentivo e pelo apoio constantes.*

## RESUMO

LUCIO, Caroline Schneider. “**Propriedades Eletrocrômicas de Filmes Finos de  $WO_3$ ,  $WO_3:Li^+$  e  $WO_3:Li^+:TiO_2$** ”. 2013. 90f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O presente projeto propõe estudar filmes finos de óxido de tungstênio ( $WO_3$ ), óxido de tungstênio dopado com sal de lítio ( $WO_3:Li^+$ ) e óxido de tungstênio dopados com sal de lítio e óxido de titânio ( $WO_3:Li^+:TiO_2$ ) preparados pelo processo sol-gel. Os sóis foram obtidos utilizando tungstênio metálico, sal de lítio ( $LiCF_3SO_3$ ) e alcóxido de titânio (isopropóxido de titânio) como precursores, etanol como solvente e ácido acético glacial como catalisador. Os filmes foram preparados pela técnica de *dip-coating* sobre um substrato condutor eletrônico (FTO *Pilkington Glass*). Foi realizado um estudo sistemático para a obtenção de filmes com as propriedades eletroquímicas desejadas. Os filmes depositados após rápida hidrólise no ar foram submetidos a um tratamento térmico 240 °C durante uma hora em atmosfera de ar. Os filmes finos de  $WO_3$  e  $WO_3$  dopados foram estudados através de diferentes técnicas eletroquímicas, tais como cronoamperometria, voltametria cíclica, impedância eletroquímica e medidas opto-eletrônicas. As medidas óticas (UV-Vis) foram realizadas para estudar os processos de intercalação e desintercalação. Medidas de raios-X foram realizadas para estudar o caráter amorfo ou cristalino dos filmes. Para estudar a morfologia dos filmes foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). O objetivo do presente projeto é preparar e caracterizar filmes finos, que farão parte do eletrodo de trabalho de um dispositivo eletrocrômico, com o intuito de se obter as propriedades eletrocrômicas satisfatórias.

**Palavras-chave:** Filmes Finos.  $WO_3$ .  $WO_3$ .  $TiO_2$ . Sustentabilidade.

## ABSTRACT

LUCIO, Caroline Schneider. “**Eletrochromic Properties of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{:Li}^+$  and  $\text{WO}_3\text{:Li}^+\text{:TiO}_2$  Thin Films**” 2013. 90f. Dissertation – Post graduation Program of Material Science and Engineering, Federal University of Pelotas.

This work studies thin film of tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ), tungsten oxide doped with lithium salt ( $\text{WO}_3\text{:Li}^+$ ) and tungsten oxide-doped lithium salt and titanium ( $\text{WO}_3\text{:Li}^+\text{:TiO}_2$ ) prepared by the sol-gel process. The sols were obtained by the using metallic tungsten, lithium salt ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) and titanium alkoxide (titanium isopropoxide) as precursors, ethanol as solvent and glacial acetic acid as catalyst. The films were prepared by dip-coating technique on a substrate (FTO Pilkington Glass). There were a systematic study to obtain films with the desired electrochemical properties. The films deposited after rapid hydrolysis in air and were submitted to a heat treatment at  $240^\circ\text{C}$  for 1 hour. Thin films of  $\text{WO}_3$  and  $\text{WO}_3$  doped were studied by different electrochemical techniques such as chronoamperometry, cyclic voltammetry, electrochemical impedance measurements and optical measurements (UV-Vis) to study the insertion/extraction process. X-ray measurements were performed in order to study the crystalline or amorphous character of the films. To study the morphology of the films were measured by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The goal of this project is to prepare and characterize thin films, which will be part of a working electrode electrochromic device, in order to obtain satisfactory electrochromic properties.

**Keywords:** Thin Films.  $\text{WO}_3$ .  $\text{WO}_3$ .  $\text{TiO}_2$ . Sustainability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Exemplos estéticos de janelas eletrocromicas.....	17
Figura 2 -	Tabela periódica, excluindo os lantanídeos e actinídeos .....	23
Figura 3 -	Descrição do processo Sol gel.....	33
Figura 4 -	Fluxograma da formação dos filmes finos pelo processo sol-gel .....	34
Figura 5 -	Equipamento <i>Dip-Coating</i> .....	35
Figura 6 -	Processo de deposição do <i>dip-coating</i> .....	36
Figura 7 -	Esquema do processo de <i>spin coating</i> .....	37
Figura 8 -	Esquema de <i>spray pirolise</i> .....	38
Figura 9 -	Diagrama esquemático de um dispositivo eletrocromico .....	39
Figura 10 -	Princípio de 4 diferentes aplicações de dispositivos eletrocromicos. As setas indicam a saída da radiação eletromagnética.....	41
Figura 11 -	Diagrama de bloco da preparação do sol de $WO_3$ .....	46
Figura 12 -	Diagrama de blocos da preparação dos filmes de $WO_3$ dopados e não dopados. ....	47
Figura 13 -	Representação da forma do potencial imposto ao eletrodo de trabalho durante a obtenção de um voltamograma cíclico .....	50
Figura 14 -	Padrão de difração de raios-X dos pós de $WO_3$ com tratamento térmico de 240 e 450 °C, respectivamente. ....	53
Figura 15 -	Padrão de difração de raios-X dos pós de $WO_3:Li^+$ e $WO_3:Li^+:TiO_2$ com tratamento térmico de 240 °C.....	53
Figura 16 -	Micrografia do filme de $WO_3$ com ampliações de 100X, 500X, 1000K e 5000K, respectivamente. ....	55
Figura 17 -	Micrografia do filme de $WO_3:Li$ ( 5 % mol) com ampliações de 100X, 500X, 1000K, respectivamente. ....	56
Figura 18 -	Micrografia do filme de $WO_3:Li^+:TiO_2$ ( 5 % mol) com ampliações de 100X, 500X, 1000K, respectivamente. ....	57
Figura 19 -	Micrografia de AFM do filme de $WO_3$ .....	58
Figura 20 -	Micrografia de AFM do filme de $WO_3:Li^+$ .....	59

Figura 21 - Micrografia de AFM do filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ .....	60
Figura 22 - Voltametria cíclica do filme fino de $\text{WO}_3$ com tratamento térmico a $240\text{ }^\circ\text{C}$ em função do número de camadas .....	62
Figura 23 - Voltametria cíclica do filme fino de $\text{WO}_3$ com tratamento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ em função do número de camadas .....	63
Figura 24 - Voltametria cíclica do filme fino de $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ com tratamento térmico a $240\text{ }^\circ\text{C}$ em função do número de camadas .....	64
Figura 25 - Voltametria cíclica do filme fino de $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ com tratamento térmico a $240\text{ }^\circ\text{C}$ em função do número de camadas.....	65
Figura 26 - Cronoamperometria do filme fino de $\text{WO}_3$ dopado e não dopado em função do número de camadas .....	66
Figura 27 - Cronocoulometria do filme fino de $\text{WO}_3$ dopado e não dopado com tratamento térmico a $240\text{ }^\circ\text{C}$ em função do número de camadas.....	67
Figura 28 - Transmitância dos filmes finos de $\text{WO}_3$ dopado e não dopados para tratamento térmico a $240\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1hr. ....	68
Figura 29 - Medidas de Impedância do filme de $\text{WO}_3$ a diferentes potenciais.....	70
Figura 30 - Medidas de Impedância do filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ com as condições.....	71
Figura 31 - Medidas de Impedância do filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ a diferentes potenciais .....	72
Figura 32 - Voltametria cíclica dos filmes de $\text{WO}_3$ com lítio, velocidade de varredura de potencial de $50\text{ mV/s}$ .....	73
Figura 33 - Transmitância em função do comprimento de onda do filme de $\text{WO}_3$ litiado $5\%$ mol e não litiado. ....	74
Figura 34 - Voltametrias cíclica do filmes de $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ .....	75
Figura 35 - Medidas de transmitância do filme $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ , para os estados coloridos e descoloridos.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Tabela de classificação eletrocromica.....	23
Tabela 2 -	Exemplos de técnicas de deposições mais comuns na síntese dos principais óxidos de metais eletrocromicos. ....	32
Tabela 3 -	Rugosidade do filme fino de WO <sub>3</sub> dopado e não dopados.....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM –	Microscopia de Força Atômica
BC –	Banda de condução
BV –	Banda de valência
IFSul–	Instituto Federal Sul-Rio grandense
IQSC –	Instituto de Química de São Carlos
LCD –	Cristal líquido
LED –	Diodos emissores de luz
MEV –	Microscopia Eletrônica de Varredura
USP –	Universidade de São Paulo
UV-Vis –	Ultravioleta visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

H<sup>+</sup> - Hidrogênio

ITO- Óxido de estanho dopado com índio

Li<sup>+</sup> - Íon de lítio

LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> – Trifluorometanosulfonato de lítio

MoO<sub>3</sub> – Óxido de molibdênio

Nb- Nióbio

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Óxido de nióbio

NiO – Óxido de níquel

Ta – Tântalo

Ti - Titânio

TiO<sub>2</sub>– Dióxido de titânio

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Peróxido de vanádio

WO<sub>3</sub>– Oxido de tungstênio

## SUMÁRIO

<b>ARTIGOS PLANEJADOS</b> .....	<b>14</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 REVISÃO LITERÁRIA</b> .....	<b>19</b>
2.1 METODOLOGIA DE PESQUISA .....	19
<b>3 ELETROCROMISMO</b> .....	<b>20</b>
3.1 BREVE HISTÓRICO .....	20
3.2 CONCEITO DE ELETROCROMISMO .....	21
3.3 MATERIAIS ELETROCRÔMICOS .....	23
3.4 O TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO (WO <sub>3</sub> ).....	25
3.5 O TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO PELO PROCESSO-SOL GEL.....	26
<b>3.5.1 Acidificação de Tungstato de Sódio</b> .....	<b>26</b>
<b>3.5.2 Uso de Ácido Peroxopolitungstenico</b> .....	<b>27</b>
<b>3.5.3 Hidrólise de Alcóxido</b> .....	<b>27</b>
<b>3.5.4 Reação de Cloreto e Oxocloreto de Tungstênio em Alcoóis</b> .....	<b>27</b>
3.6 DIOXIDO DE TITÂNIO – TiO <sub>2</sub> .....	28
3.7 LITIO .....	29
3.8 MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE FILMES FINOS .....	31
3.9 PROCESSO SOL-GEL.....	32
3.10 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS .....	34
<b>3.10.1 Dip - Coating</b> .....	<b>35</b>
<b>3.10.2 Spin Coating</b> .....	<b>36</b>
<b>3.10.3 Spray Pirolise</b> .....	<b>37</b>
3.11 DISPOSITIVO ELETROCRÔMICOS .....	38
<b>4 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>42</b>
<b>5 OBJETIVOS</b> .....	<b>43</b>
5.1 OBJETIVO GERAL .....	43
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	43

5.2.1 Preparar o Sol de WO <sub>3</sub> pelo Processo Sol-Gel .....	43
5.2.2 Preparar o Sol de WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> pelo Processo Sol-Gel.....	43
5.2.3 Preparar o Sol de WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> :TiO <sub>2</sub> pelo Processo Sol-Gel .....	43
5.2.4 Preparação do Filme de WO <sub>3</sub> pela Técnica de <i>Dip-coating</i> .....	43
5.2.5 Preparação do Filme de WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> pela Técnica de <i>Dip-coating</i> .....	43
5.2.6 Preparação do Filme de WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> :TiO <sub>2</sub> pela Técnica de <i>Dip-coating</i> .....	43
5.2.7 Caracterizações Estruturais .....	43
5.2.8 Caracterizações Morfológicas.....	43
5.2.9 Caracterizações Eletroquímicas .....	44
<b>6 HIPÓTESE .....</b>	<b>45</b>
<b>7 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
7.1 PREPARAÇÃO DO SOL DE WO <sub>3</sub> .....	46
7.2 PREPARAÇÃO DO SOL DE WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> : Li <sup>+</sup> e WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> :TiO <sub>2</sub> .....	47
7.3 PREPARAÇÃO DO FILME DE WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> : Li <sup>+</sup> e WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> :TiO <sub>2</sub> .....	47
7.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> : Li <sup>+</sup> e WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> :TiO <sub>2</sub> ..	48
7.5 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA - VISÍVEL (UV-VIS).....	48
7.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	48
7.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	49
7.8 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) .....	49
7.9 VOLTAMETRIA CÍCLICA E CRONOAMPEROMETRIA .....	50
7.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	51
<b>8 RESULTADOS.....</b>	<b>52</b>
8.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	52
8.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE WO <sub>3</sub> DOPADO E NÃO DOPADO.....	52
8.3 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	52
8.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS.....	53
8.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	54
8.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	57
8.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	61
<b>8.7.1 Voltametria Cíclica dos Filmes Finos de WO<sub>3</sub> com tratamento térmico a 240 °C .....</b>	<b>61</b>

<b>8.7.2 Voltametria Cíclica dos Filmes Finos de WO<sub>3</sub> com tratamento térmico a 450 °C .....</b>	<b>62</b>
<b>8.7.3 Voltametria Cíclica dos Filmes Finos de WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> com tratamento térmico a 240 °C .....</b>	<b>63</b>
<b>8.7.4 Voltametria Cíclica dos Filmes Finos de WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>:TiO<sub>2</sub> com tratamento térmico a 240 °C .....</b>	<b>64</b>
<b>8.7.5 Cronoamperometria dos Filmes Finos de WO<sub>3</sub> com tratamento térmico a 240 °C .....</b>	<b>65</b>
<b>8.7.6 Cronocoulometria dos Filmes Finos de WO<sub>3</sub> com tratamento térmico a 240 °C .....</b>	<b>66</b>
<b>8.7.7 Medidas de transmitância.....</b>	<b>67</b>
<b>8.7.8 Medidas de impedância .....</b>	<b>69</b>
<b>8.8 FILME DE WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>: TiO<sub>2</sub> DEPOSITADO SOB ITO.....</b>	<b>72</b>
<b>8.8.1 Medidas voltametria cíclica do filme de WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> .....</b>	<b>73</b>
<b>8.8.2 Medidas óticas do filme de WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>.....</b>	<b>74</b>
<b>8.8.3 Medidas de voltametria cíclica do filme de WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>:TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>74</b>
<b>8.8.4 Medidas do filme de WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>:TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>75</b>
<b>9 CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>78</b>

## **ARTIGOS PLANEJADOS**

1. Electrochemical and optical properties of  $\text{WO}_3$  Sol-Gel coatings doped with Li, Ti, Nb and Ta.

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia vem crescendo significativamente ao longo dos anos. A oferta de Energia interna em 2009 cresce a uma taxa média de 1,5% ao ano período 2006 a 2030, o que indica um aumento de 43,59 % no mercado mundial de energia.

No panorama Energético Nacional, considera-se as projeções de um crescimento de consumo de energia de 2,6% ao ano no período de 2006 a 2030 (IEA, 2006). Devido a dependência mundial e brasileira dos combustíveis fósseis (petróleo e outros combustíveis líquido, gás natural e carvão), espera-se que eles continuem suprindo a maior parte da energia consumida no mundo até 2030. As previsões para 2030 apontam para um cenário em que o petróleo manterá uma participação de 35% da oferta energética mundial, enquanto o carvão mineral responderá por 22% e o gás natural por 25% (IEA, 2004).

Como alternativa, para evitar o desencadeamento de uma crise energética, conta-se com o desenvolvimento de pesquisas para a produção de energias renováveis. Entretanto, é difícil prever-se que essas fontes possam ser capazes de substituir a energia fóssil em um futuro próximo (IEA, 2004). O impacto ambiental também influencia o interesse por pesquisas relacionadas ao aproveitamento da energia solar, por exemplo, e tem se intensificado nos últimos anos. Hoje é evidente o desenvolvimento de novas tecnologias para a utilização de energia, assim como a maximização da eficiência em seus processos de aproveitamento.

A noção de sustentabilidade se disseminou a partir da expressão "desenvolvimento sustentável", considerado como "aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações atenderem às suas próprias necessidades". Entretanto, o principal conceito dessa ideia origina-se do conceito de eco desenvolvimento, que propõe a integração entre desenvolvimento, meio ambiente e comunidades, considerando os limites de renovação dos recursos naturais (SACHS, 1986).

A sociedade vive atualmente o desafio de desenvolver ações que garantam simultaneamente a manutenção dos ecossistemas ao redor do mundo e a oferta de

energia e de insumos à população. O acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera e todas as mudanças climáticas associadas a esse fenômeno são indicativos da necessidade de soluções em um prazo relativamente curto (ARMAROLI, 2007;GRÄTZEL, 2001). Uma das metas para promover o desenvolvimento sustentável consiste em diversificar a matriz energética mundial e aumentar a contribuição das fontes renováveis de energia, como energia solar, eólica e biomassa.

A conversão de energia solar em energia elétrica, proposta por Graatzel, se dá através de uma célula que usa nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), célula solar fotoquímica, ou ainda célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (DSSC) (O'REGAN;GRATZEL, 1991). Esse novo dispositivo de conversão de energia, utiliza em sua fabricação o TiO<sub>2</sub>, de custo baixo em comparação como o silício, que é usado em células solares convencionais, além de ser encontrado em reservas minerais em território brasileiro (MAIA, 2005).

Reinhart e Wienold (2011) sugeriram uma definição híbrida para a iluminação natural, nos projetos que tiram partido dessa fonte de luz nos dias de hoje. Um espaço que é essencialmente iluminado pela luz do dia deve combinar a elevada satisfação dos ocupantes, considerando conforto visual e térmico, com baixo consumo energético para iluminação artificial, aquecimento e resfriamento.

Vários óxidos de metais de transição, quando preparados na forma de filmes finos, apresentam a característica de serem opticamente ativos sob a ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética ou calor, originando os fenômenos conhecidos respectivamente, como eletrocromismo, fotocromismo e termocromismo. Estas características vantajosas podem superar as já conhecidas deficiências de janelas ou visores de cristais líquidos, colocando os dispositivos eletrocromicos em uma posição de evidencia na produção de painéis de grande ângulo visual (GRANQVIST, 1995).

O interesse por dispositivos eletrocromicos existe no fato de apresentarem um grande número de vantagens bastante específicas tais como: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultra-violeta, bem como ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura.

Os dispositivos eletrocromicos são compostos por uma estrutura sanduíche, composta por filmes finos (por exemplo: WO<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>) que mudam sua coloração conforme a aplicação de potencial elétrico nos seus condutores

eletrônicos. Durante a aplicação deste potencial ocorre a dupla inserção de íons e elétrons que mudam o estado de oxidação do eletrodo de trabalho e conseqüentemente sua coloração. Já, a aplicação do potencial contrário provoca à extração dos íons e elétrons inseridos no eletrodo de trabalho e conseqüentemente a descoloração da janela (MONK, 1995).

Contudo, os conhecidos dispositivos eletrocromicos permitem regular a reflexão ou transmissão da luz quando uma pequena voltagem é aplicada nos seus condutores eletrônicos. Deste modo, as janelas inteligentes possibilitam o controle da luminosidade e do calor em ambientes fechados, reduzindo o consumo de energia gasta por lâmpadas e aparelhos de ar condicionados, além de oferecer um conforto térmico (MELO, 2001). A Figura 1 apresenta um exemplo de uma janela eletrocromica aplicada na arquitetura.



Figura 1- Exemplos estéticos de janelas eletrocromicas  
Fonte: Autora, 2013

Existem muitas possibilidades de aplicação das janelas eletrocromicas no campo da arquitetura para regulagem da luminosidade e calor de ambientes fechados. A utilização da janela inteligente, diminui o consumo de energia gasto por lâmpadas e aparelhos de ar condicionados, de forma que, nos meses de verão, a janela eletrocromica pode minimizar a passagem dos raios ultravioleta e infravermelho diminuindo o aquecimento dos ambientes internos, e nos meses de inverno acontece o inverso. Isso demonstra que a pesquisa no campo de

desenvolvimento das janelas eletrocrômicas além de ser interessante do ponto de vista científico, também, pode ser benéfica à população (RAPHAEL, 2010).

Com isso espera-se chegar na ecoeficiência, que é definida como aquela obtida pela entrega de mercadorias e serviços a preços competitivos, que satisfaçam as necessidades humanas e tragam qualidade de vida, enquanto que, progressivamente, reduzem os impactos ambientais e a intensidade do uso de recursos naturais, ao longo do ciclo de vida, para um nível pelo menos alinhado com a capacidade estimada de sustentação da Terra (SCHMIDHEINY, 1992).

Dentre os óxidos de metais de transição empregados na construção de dispositivos eletrocrômicos, o  $\text{WO}_3$  é o óxido mais estudado por apresentar ótimas propriedades eletrocrômicas. No entanto, devemos estudá-lo para melhorar as propriedades de estabilidade e nas medidas de longa duração.

Do ponto de vista prático, as propriedades eletrocrômicas do  $\text{WO}_3$  são muito sensíveis ao método de preparação. No processo *sol-gel*, os filmes de  $\text{WO}_3$  sempre apresentam contenção de água e estrutura porosa, o que provavelmente faz com que a difusão dos íons seja favorecida, conseqüentemente melhorando o desempenho eletrocrômico do material (ZOPPI, 2000; AVELLANEDA, 2001).

Assim como as propriedades eletrocrômicas desses filmes podem ser alteradas através da pequena modificação da sua estrutura como demonstrado por Avellaneda *et al.*, 2001, que estudaram a influência da dopagem com lítio nos filmes de  $\text{WO}_3$ .

Neste sentido, nesta dissertação foram preparados, caracterizados e suas propriedades eletrocrômicas foram avaliadas, a fim de que esses filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  possam ser empregados como parte de um eletrodo de trabalho de um dispositivo eletrocrômico.

## 2 REVISÃO LITERÁRIA

### 2.1 METODOLOGIA DE PESQUISA

As bibliografias serão realizadas a partir das bases de dados Sciencedirect, Scopus, Web of Science, Scirus e Google Academic, os quais serviram de base para pesquisar os trabalhos existentes, como a preparação e caracterização de filmes finos eletrocromicos sol-gel de  $WO_3$ ,  $WO_3:Li^+$  e  $WO_3:Li^+:TiO_2$ . Para isto se contará com o apoio do pessoal da biblioteca da Universidade Federal de Pelotas.

Para localizar as pesquisas relacionadas com filmes finos eletrocromicos sol-gel de  $WO_3$ ,  $WO_3:Li^+$  e  $WO_3:Li^+:TiO_2$ , foram usados os termos na seguinte sequência de busca:

- a) (Electrochromism) OR (Electrochromic) AND (tungsten trioxide);
- b) (Electrochromism) OR (Electrochromic) AND (tungsten trioxide) AND doped film;
- c) (Electrochromism) OR (Electrochromic) AND ( $WO_3$ ) AND ( $WO_3:TiO_2$ ) AND (thin films)].

A busca resultou em 450 títulos, sendo que foram excluídos:

- a) artigos repetidos em cada base de dados;
- b) artigos em idiomas diferentes ao Inglês, Espanhol, Português.

Finalmente foram utilizados os 78 artigos na presente revisão.

### 3 ELETROCROMISMO

#### 3.1 BREVE HISTÓRICO

Os primeiros relatos do eletrocromismo iniciaram-se em 1704, com a descoberta da azul da Prússia por Diesbach, como um excelente corante que tinha também propriedades electrocromicas. Em 1815, o eletrocromismo do  $WO_3$  foi descoberto, por Berzelius (MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007). Posteriormente, em 1824 Wohler, provocou uma redução química semelhante à do Berzelius com o sódio metálico. Já em 1830, Kobosew e Nekrassow demonstrou que o pó do  $WO_3$  poderia adquirir a cor azul pela redução eletroquímica em uma solução ácida.

Provavelmente o primeiro trabalho descrevendo a mudança de coloração de um material tendo as qualidades de um material electrocromico foi descrito por Brimmer *al.* em 1951, que estudaram o tungstato de sódio ( $Na_xWO_3$ ). Os autores relatam, que quando este composto é usado como eletrodo numa célula eletroquímica, sua coloração muda dependendo se é utilizado como ânodo ou cátodo.

Krauss (1953) descobriu que um filme de  $WO_3$  depositado a partir da fase vapor sobre uma camada metálica semi transparente (Cr, Ag) ficava fortemente colorido (azul) quando polarizado catodicamente em  $H_2SO_4$  0,1N.

Entretanto, pesquisas a nível mundial só foram iniciadas após os trabalhos fundamentais de Deb em 1969, que preparou filmes amorfos de  $WO_3$  evaporados termicamente. Ele observou que estes filmes mudam sua coloração de transparentes para azul, com uma banda de absorção centrada em 910nm.

Deb (1969) introduziu o conceito de reação electrocromica, baseado na dupla injeção de elétrons e de íons monovalentes ( $H^+$ ,  $Li^+$ , etc.). Este tipo de propriedade, denominada de eletrocromismo, é encontrada em vários óxidos de metais de transição tais como  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ , e  $Nb_2O_5$ . Os íons de metais de transição possuem vários estados de oxidação e propriedades ópticas específicas ocorrem por causa de saltos ativados de elétrons desemparelhados em baixo nível de energia

para níveis mais altos. A energia de ativação sendo da ordem de 1eV resulta na presença de uma larga banda de absorção no intervalo de luz visível de 400-700 nm do espectro óptico. Assim estes materiais apresentam uma cor típica azul.

Pouco depois, Crandall e Faughman, observaram o mesmo efeito para um filme de  $WO_3$  imerso em ácido sulfúrico diluído. A diferença de potencial foi aplicada entre o eletrodo de ITO (filme de óxido de estanho dopado com índio depositado sobre uma lamina de vidro), um fio de índio contendo o filme de  $WO_3$  e um eletrodo de platina na solução. Os autores atribuíram à coloração a injeção de elétrons pelo contato de ITO e ao transporte simultâneo de prótons da solução que promovem a eletroneutralidade no filme de óxido (JUDEISTEIN, 1994).

Em 1972, Beegle, desenvolveu um display (contra eléctrodo e eléctrodo de trabalho, mas baseada em  $WO_3$  (GRANQVIST, 2002; MONK; MORTIMER;ROSSEINSKY, 2007). De acordo com considerações teóricas que BRINKER *et al.*, 1995, o espectro de absorção de certas tintas pode ser deslocado em centenas de ansgtroms quando é aplicado um forte campo elétrico, dando a esse efeito o nome de *eletrocromismo*, em analogia a termocromismo e fotocromismo os quais descrevem a mudança de coloração produzida pelo calor e pela luz, respectivamente.

Estes óxidos de transição são interessantes por causa de suas diversas aplicações em dispositivos electrocrômicos tais como: “displays”, janelas, óculos e espelhos retrovisores entre outros (GRANQVIST, 1995; AEGERTR, 1995; MONK *et al.*, 1995).

### 3.2 CONCEITO DE ELETROCROMISMO

O eletrocromismo é conceituado como uma mudança óptica reversível, durante os processos de intercalação e deintercalação induzida por um potencial externo. A sua aplicação industrial iniciou com a construção de visores, e substituição de visores de dispositivos de tubos de raios catódicos (CRT), cristal líquido (LCD) e diodos emissores de luz (LED), visto que apresenta vantagens, como possibilidade de combinação de cores, baixos valores de potencial de trabalho, e dispositivos relativamente simples de serem montados. Atualmente a pesquisa de materiais electrocrômicos também envolve outras aplicações, principalmente na

arquitetura (janelas inteligentes) e na indústria automotiva (espelho retrovisores e tetos solares) (BALAJI,2009; KUBO, 2003).

Segundo Costa (1998), a coloração do óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) é induzida por uma reação eletroquímica, envolvendo dupla injeção de íons ( $\text{M}^+$ ) do eletrólito e de elétrons ( $\text{e}^-$ ) do circuito externo da célula. O processo de coloração e descoloração é geralmente descrito pela equação:



Onde:



Desta forma, todas as propriedades ópticas do eletrocromismo estão diretamente relacionadas aos processos e mecanismos de transferência e difusão destas cargas elétricas (elétrons e cátions), que por sua vez, dependem fortemente das características do filme, como sua composição química, cristalinidade (cristalino ou amorfo) e estequiometria (WITHAM, 1993). Assim, como esperado, verifica-se que as propriedades ópticas e eletroquímicas de um filme electrocrômico são bastante dependentes das técnicas e parâmetros de deposição do filme (GRANQVIST, 1995; WANG, 1996).

O desempenho de um sistema electrocrômico pode ser medido por meio de diversos parâmetros, porém, três deles têm maior relevância: eficiência electrocrômica, contraste (variação de transmitância,  $\Delta\%T$ ) e tempo de resposta (VIDOTTI; TORRESI, 2010).

A eficiência electrocrômica ( $\eta$ ), a um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ), é definida como a variação de absorvância ( $\Delta A$ ) quando certa carga elétrica ( $Q$ ) é fornecida, por unidade de área, como mostrada na equação abaixo. A unidade da eficiência electrocrômica é  $\text{cm}^2\text{C}^{-1}$ .

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta A}{Q}$$

Embora seja uma medida do desempenho de um material electrocrômico, deve ser analisada juntamente com a variação de contraste apresentada ( $\Delta\%T$ ), pois

é possível encontrar materiais com valor alto de eficiência eletrocromica, porém com baixos valores de contraste, o que não é interessante do ponto de vista comercial.

O tempo de resposta eletrocromico ( $t$ ) é o tempo necessário para que o material mude sua cor. Para a maioria dos materiais, este tempo é obtido na ordem de segundos, porém em dispositivos comerciais de grande área, são encontrados tempos de resposta da ordem de minutos.

Tabela 1- Tabela de classificação eletrocromica

Classificação	Material Eletrocromico	Cores de Transição	Eficiência Eletrocromica <sup>1</sup> [cm <sup>2</sup> C <sup>-1</sup> ]
Coloração Catódica	WO <sub>3</sub>	Transparente-Azul escuro	115 (633 nm)
	MoO <sub>3</sub>	Transparente-Azul escuro	5 (633 nm)
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Transparente-Azul claro	90 (633 nm)
	TiO <sub>2</sub>	Transparente-Azul Claro	8 (641 nm)
Coloração Anódica	NiO	Transparente-Marrom	50 (350-500 nm)
	MoO <sub>3</sub>	escuro	15-18 (633 nm)
	IRTOF <sup>2</sup>	Transparente-Preto Transparente-Preto	20 (633 nm)
Coloração Catódica	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cinza Amarelo	80 (514 nm)
Coloração Anódica	CoO <sub>x</sub>	Vermelho Azul	30 (633 nm)
Coloração Anódica	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amarelo Verde	20 (546 nm)

Fonte: Adaptada de TORRESI,99

<sup>1</sup> A Eficiência Eletrocromica deve ser informada ao comprimento de onda qual é medida.

<sup>2</sup>IridiumTin Oxide film

### 3.3 MATERIAIS ELETROCRÔMICOS

Os óxidos de metais de transição são os mais estudados entre os materiais eletrocromicos. Estes óxidos são transparentes e mudam as suas propriedades ópticas quando polarizados anodicamente ou catodicamente. A figura 2 apresenta os metais de transição que apresentam propriedades eletrocromicas.

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	58	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109									
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Figura 2- Tabela periódica, excluindo os lantanídeos e actinídeos

Fonte: GRANQVIST, 1998

Os óxidos eletrocromicos, dependendo de suas estruturas cristalinas podem se dividir em 3 grupos (GRANQVIST, 1993):

- a) estrutura do tipo perovskita;
- b) estrutura do tipo rutilo;
- c) estrutura do tipo lamelar e em bloco.

Dos óxidos de metais de transição o óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) foi o primeiro a ser estudado e ainda é o mais estudado, isto pelas suas propriedades eletrocromicas. O  $MoO_3$ ,  $Nb_2O_5$  e o  $TiO_2$  também são materiais eletrocromicos catódicos que será discutido em detalhes itens 3.4 e 3.5.

O óxido de molibdênio ( $MoO_3$ ), é um material eletrocromico catódico e pode apresentar duas fases, a fase ortorrômbica ( $\alpha$ - $MoO_3$ ) e a fase  $\beta$  que é do tipo perovskita. O interesse pelo estudo de reações de inserção em filmes de  $MoO_3$  vem sendo pesquisado pelas características que o filme de  $MoO_3$  apresenta, tais como: i) a existência de fases ortorrômbicas ( $\alpha$ - $MoO_3$ ) com estrutura lamelar bidimensional, ii) alta atividade eletroquímica, e iii) sua estabilidade eletroquímica. As diferentes aplicações do filme de  $MoO_3$  são muito conhecidas, tais como catálise, dispositivos eletrocromicos, sensores de gás etc. (LINet *al.*, 2010). Filmes de  $MoO_3$  também apresentam um eletrocromismo bastante pronunciado e as suas propriedades são similares ao do  $WO_3$ , e em alguns casos superior ao  $WO_3$ . A resposta eletrocromica do  $MoO_3$  apresenta absorção da luz mais intensa e mais uniforme no estado colorido e possui uma excelente memória eletrocromica. De outro lado, o  $MoO_3$  apresenta aparentemente uma maior eficiência de coloração isto porque o bronze de molibdênio é similar a sensibilidade do olho humano (GRANQVIST, 1990).

O pentóxido de nióbio é um material eletrocromico catódico, logo, este apresenta certa coloração, através de cargas inseridas em sua estrutura quando potenciais catódicos (negativos) são aplicados, semelhante ao  $WO_3$ . A primeira preparação de filmes de  $Nb_2O_5$  para propósitos eletrocromicos foi reportada por Lee, Crayston (1991) utilizando um sol preparado a partir de uma mistura de  $NbCl_5$ , dissolvido em etanol. Faria (1994) preparou filmes de óxido de nióbio, a partir do precursor  $[NH_4H_2(NbO_4C_2O_4)_3].3H_2O$  dissolvido em uma solução de ácido cítrico e etileno glicol. Além disso, filmes de  $Nb_2O_5$  foram também preparados pelo método sonocatalítico, por Pawlicka *et al.* (1997) Ohtani *et al.* (1994) e Ozer *et al.* (1996) que

utilizaram um sol preparado a partir do etóxido de nióbio para as deposições de filmes finos.

Avellaneda *et al.* (1997, 1998) utilizando um sol preparado com pentacloro de nióbio, via processo de sódio metálico, obtiveram filmes homogêneos sem rachaduras com boas propriedades eletrocromicas.

### 3.4 O TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO ( $WO_3$ )

O estudo de trióxido de tungstênio suportado tem sido de grande interesse devido às suas propriedades catalíticas encontrarem numerosas aplicações (NOGUEIRA *et al.*, 2004; WACHS *et al.*, 2006). Para tais aplicações, as características morfológicas do material, como o tamanho e o formato do grão, são muito importantes e dependem fortemente do método de preparação.

O óxido de tungstênio tem uma estrutura constituída pelo compartilhamento dos vértices do octaedro  $WO_6$  onde o espaço livre entre os mesmos possibilita a existência de um grande número de sítios intersticiais, proporcionando o alojamento de íons. O número fracional de sítios que são ocupados na rede do  $WO_3$  é indicado pelo índice  $x$  na fórmula geral  $M_xWO_3$ . O processo é promovido por uma polarização catódica, que induz a inserção de íons e a injeção de elétrons (os íons inseridos expandem a rede de óxido enquanto a compensação de elétrons modifica sua estrutura eletrônica (SCROSATI, 1993). Existem diversas técnicas de deposição para a preparação de filmes de óxidos de tungstênio, algumas delas são:

- a) Evaporação térmica é normalmente feita usando-se  $WO_3$  em pedaços que são aquecidos em vácuo a temperaturas maiores que 1200 K. A essa temperatura, espécies químicas sublimam (principalmente  $WO_2$ ,  $WO_3$ ,  $W_2O_6$ ,  $W_3O_9$ ,  $W_4O_{12}$ ). A condensação das espécies sublimadas acontece no substrato formando o filme. Esta técnica apresenta poucas possibilidades de variação nos parâmetros de deposição. A temperatura do substrato, a pressão total na câmara e distância do substrato à fonte de vapor são as principais variáveis do processo;
- b) Sputtering, o filme é formado pela reação do tungstênio metálico com o oxigênio do plasma na superfície do substrato ou no próprio plasma.

Também há o sputtering de alvos de  $WO_2$  ou  $WO_3$  em plasmas de Ar e Ar +  $O_2$  (DENEUVILLE, 1978; HICHWA, 1987);

- c) Deposição a vapor químico (CVD), é feita uma pirólise ou pirólise por spray de uma solução que contenha tungstênio em substratos já aquecidos. Para Donnadieu (1986) e Davazoglou (1988), as soluções mais comuns são  $W(CO)_6$ ;
- d) Deposição a vapor químico assistido por plasma (PECVD), a reação de CVD com a ajuda do plasma, gases ou vapores. Nesta técnica a qual contém gases ou vapores que possuam tungstênio formando os precursores do filme. Esta técnica permite altas taxas de deposição em substratos à baixa temperatura. Por esta técnica podem ser depositados filmes de  $WO_x$  utilizando  $WF_6$  e  $O_2$  (BENSON, 1985).

A dopagem é a introdução de impurezas químicas. Esta adição pode ser controlada pela concentração e pelo elemento químico utilizado como agente de impureza. A finalidade da dopagem é ajustar as propriedades do material para a utilização em dispositivos ópticos. Um exemplo destas propriedades ópticas que podem ser melhoradas com a dopagem é a absorção e emissão de energia em determinados comprimentos de ondas que a matriz não apresentaria se não estivesse dopada.

### 3.5 O TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO PELO PROCESSO-SOL GEL

$WO_3$  é o material eletrocromico mais estudado e é aquele que apresenta melhores propriedades óticas e eletroquímicas. Há pelo menos 4 rotas sol-gel desenvolvidas para a preparação de sois de  $WO_3$ .

#### 3.5.1 Acidificação de Tungstato de Sódio

Este método foi um dos primeiros esforços para produzir o sol de  $WO_3$  sendo sua maior vantagem a formação de  $WO_3$  a temperatura ambiente, entretanto a solução é pouco estável o que inibe sua aplicação industrial (MAKISHIMA *et al.*, 1990; KÉOMANY, 1994).

### 3.5.2 Uso de Ácido Peroxopolitungstenico

Neste método os pós de tungstênio e carbeto de tungstênio são dissolvidos em solução aquosas de peróxido de hidrogênio. O produto, um ácido peroxotungstenico é separado e dissolvido em um solvente polar, tais como água ou álcool. O ácido é decomposto em óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) durante o tratamento térmico do filme a baixa temperatura ( $100^\circ-200^\circ$ ) (KÉOMANY, 1995; MACEDO, 1994).

### 3.5.3 Hidrólise de Alcóxido

Este método usando alcóxido de tungstênio é a rota clássica sol-gel para qualquer tipo de óxidos, mas o método envolve muito investimento e conseqüentemente não útil para fins industriais. Filmes homogêneos sem rachaduras podem ser preparados só para pequenas espessuras (<50nm), sendo necessário repetir o processo de deposição para obter filmes mais espessos para conseguir suficiente contraste ótico durante a aplicação de pulsos do potenciais (catodico/anodico) (KÉOMANY, 1995).

### 3.5.4 Reação de Cloreto e Oxocloreto de Tungstênio em Alcoóis

Segundo Livage (AVELLANEDA *et al.*, 1998) a reação de oxocloreto de tungstênio ( $WOCl_4$ ) na presença de isopropanol, é o melhor método de preparação, porque é um método barato e possibilita a obtenção de sols estáveis por vários meses (OREL *et al.*, 1995; OPARA *et al.*, 1998).

Finalmente duas novas rotas com resultados interessantes na preparação de sols de  $WO_3$  tem sido reportadas. Cronin *et al.* (1991), patentearam a preparação de camadas eletrocromicas, misturando tungstênio metálico na presença de peróxido de hidrogênio e ácido acético, sendo a reação a uma temperatura de  $0^\circ C$  durante 24h. Denesuket *al.* 1994, prepararam sol de  $WO_3$  segundo a rota proposta por Cronin *et al.* (1991), adicionando 32 mol% de ácido oxálico anidro. Os filmes preparados sem a adição de ácido oxálico, foram filmes homogêneos e amorfos, entretanto os filmes preparados com ácido oxálico são filmes não homogêneos e

apresentam uma estrutura híbrida amorfo/cristalina. Estes últimos dois métodos serão utilizados no desenvolvimento de nosso trabalho.

### 3.6 Dioxido de titânio – $\text{TiO}_2$

O titânio é o nono elemento mais abundante do planeta, contribuindo com aproximadamente 0,6 % da crosta terrestre. Ele ocorre na natureza somente combinado, geralmente, com oxigênio e com o ferro. Seus dois minerais mais importantes são o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), com 93 - 96% de  $\text{TiO}_2$ , e a ilmenita ( $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})\text{TiO}_3$ ), com 44 - 70% de  $\text{TiO}_2$  (TITANIUM, 1989).

O titânio reage com o oxigênio formando o dióxido de titânio, que é o estado de oxidação mais utilizados na produção dos materiais de aplicação industrial.

O oxigênio, da mesma forma que o hidrogênio e o carbono, apresenta solubilidade na estrutura do Ti, podendo formar uma solução sólida intersticial até a um limite de solubilidade.

Devido às suas características, o  $\text{TiO}_2$  é um dos materiais mais utilizados na produção de revestimentos de superfícies, pinturas, plásticos, materiais fotocatalíticos, células solares, superfícies anti-refletores, etc. O  $\text{TiO}_2$ , além de ser um material com um alto índice de refração ( $n \sim 2.2 - 2.5$ ), é também altamente transparente na região do visível e no infravermelho próximo, motivo pelo qual é utilizado na produção da maioria dos lasers que operam nesta região do espectro (GUENTHER *et al.*, 1993). Possui ainda uma alta constante dielétrica, o que promoveu uma maior investigação deste material com vista a utilizá-lo em dispositivos microeletrônicos como diodos e condensadores (ZHAO *et al.*, 2003), mas possui outras características que o tornam extremamente interessante do ponto de vista de aplicação (GNEHR *et al.*, 2003; HATANAKA *et al.*, 2006).

O efeito eletrocromismo do  $\text{TiO}_2$  foi observado e estudados por poucos pesquisadores. Cisneros (1993) relatou o primeiro trabalho sobre as propriedades eletrocromicas do  $\text{TiO}_2$ , descrevendo a mudança no índice de refração em filmes crescidos anodicamente. Ohzuku (1982) propõe o  $\text{TiO}_2$  como material base para a construção de um dispositivo eletrocromico, através da intercalação de  $\text{Li}^+$ .

Zoppi (2000) observou as propriedades eletrocromicas do  $\text{TiO}_2$ . Os resultados obtidos mostraram que as propriedades eletroquímicas e eletrocromicas

dos filmes de  $\text{TiO}_2$  são muito sensíveis às condições de preparação. Para obter filmes com propriedades eletrocromicas satisfatórias, os sóis devem ser preparados a temperaturas superiores a  $25^\circ \text{C}$ . A temperatura usada na preparação dos filmes de  $\text{TiO}_2$  influencia sua morfologia. Filmes mais densos são obtidos quando a temperatura de secagem é aumentada de 100 para  $400^\circ \text{C}$ .

Alguns autores propõem o  $\text{TiO}_2$  como componentes de ligas eletrocromicas, tais como  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ . Sendo que o óxido de titânio até uma proporção de 15 % aumenta o tempo de vida e estabilidade eletroquímica.

Várias técnicas podem ser usadas para a preparação de filmes de  $\text{TiO}_2$ , como a evaporação reativa, a pulverização catódica, sol-gel, deposição química em fase vapor, entre outras.

### 3.7 LÍTIO

Os fundamentos mais importantes dos materiais eletrocromicos e representados pela cinética de reação e a intercalação de íons, que é limitado tanto pelo coeficiente de difusão, do qual depende da estrutura química e estrutura cristalina do óxido de metal, quanto pelo comprimento do caminho de difusão determinado pela microestrutura do material (LEE *et al.*, 2006; AEGERTER, 2004).

A relação entre esses dois fundamentos relaciona-se com a formação do filme e depende da reversibilidade eletroquímica exposta pela mudança de cor, de transparente ou ligeiramente amarelada para um profundo azul, quando os prótons ( $\text{H}^+$ ) ou íons lítio ( $\text{Li}^+$ ) são intercalados e o brilho metálico do óxido é formado. O brilho metálico também pode formar-se usualmente com sódio, potássio, prata, e cátions, mas existe um incremento do tamanho dos íons, o grau de difusão decresce e, portanto o grau da modulação ótica decresce (LEE *et al.*, 2006; AEGERTER, 2004).

A difusão dos íons lítio para a camada de óxido é muitas mais prolongado, leva alguns segundos para ser completado. Embora, o coeficiente de difusão dos prótons ( $\text{H}^+$ ) é de ordem de magnitude maior que os íons lítio  $\text{Li}^+$ , existem dispositivos eletrocromicos baseados em eletrólito de prótons. Porém os mesmos prótons são amplamente utilizados em aplicações de visualização e outros dispositivos diante das evidentes vantagens de eficiência e estabilidade exibidas pelos mesmos. Em contrapartida, o uso, atualmente, desses em filmes resultam na geração de

Hidrogênio, coloração e degradação rápida dos filmes eletrocromicos. Em consequência, há uma deterioração considerável do desempenho da intercalação (AVENDANO *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2006; SCARMINIO; LOURENÇO; GORENSTEIN, 1997).

As primeiras dopagem do lítio no óxido de metal com a finalidade do estudo das propriedades eletrocromicas, determinaram que o processo de descoloração é conduzido pela mobilidade dos íons  $\text{Li}^+$  nos filmes. Quando testado com Nióbio, os íons  $\text{Li}^+$ , presentes nas estruturas de filmes dopados, atuaram como um componente modificador da rede Nb-O-Nb do óxido. (MACHIDA; TATSUMISAGO; MINAMI, 1986). Observou-se que os filmes dopados apresentam uma estrutura intersticial em relação aos filmes não dopados. Assim, quando ocorre o processo de extração de cargas, os íons  $\text{Li}^+$  são transferidos mais facilmente, apresentando, dessa forma, uma melhor cinética de descoloração.

Entretanto, em 1997 consolidou-se o conceito de que com a adição do sal de lítio se criara uma relação direta com a otimização da cinética do processo de extração de lítio e, conseqüentemente, um aumento na cinética de descoloração dos filmes. Os íons lítio presentes na estrutura dos filmes provocam um aumento da condutividade iônica e elétrica dos mesmos, facilitando a saída das cargas quando um potencial anódico é aplicado (MACEK; OREL; OPARA KRASOVEC, 1997).

De posse deste conhecimento, observou-se também que em diferentes estruturas, dependendo da porcentagem da dopagem e da temperatura de sinterização dos óxidos- lítio, o Lítio foi responsável pela a estabilidade estrutural sem perda de massa (SCHMITT; AEGERTER, 1999).

Contudo, os filmes finos de óxido de tungstênio, dopado ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) com 5% e 1% de lítio via processo sol-gel e depositado pela técnica de “*dip-coating*”, apresentaram aumento da reversibilidade eletrocromica juntamente com o aumento drástico no coeficiente de difusão. Esse comportamento é explicado pelo aumento da condutividade eletrônica promovida pela intercalação de lítio, se comparado com os filmes não dopados  $\text{WO}_3$ . Da mesma forma, confirmou-se que a presença do Lítio no filme de  $\text{WO}_3$  promove a criação de estrutura aberta, melhorando, assim, as respostas eletroquímicas demonstradas pela maior densidade de carga e variação de massa durante o processo de inserção /extração, além das características microcristalinas que o  $\text{WO}_3$  apresenta (AVELLANEDA, 2007; AVELLANEDA; BULHOES; PAWLICKA, 2003).

### 3.8 MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE FILMES FINOS

Nos últimos anos a tecnologia de filmes finos está em uma onda crescente em todo o mundo, devido a importância da síntese de novos materiais para a indústria resultando no aumento considerável de processos inovadores para a produção de filmes finos.

A atual tecnologia de filmes finos conta com um conjunto sofisticado de técnicas as que são utilizadas na fabricação de produtos de diversas aplicações. Essas aplicações incluem circuitos integrados, encapsulamento eletrônico, sensores e dispositivos, filmes ópticos e dispositivos, dispositivos eletrocromicos, além de revestimentos decorativos e protetores (ELSHABINI-RIAD; BARLOW III, 1997; GOSWAMI, 1996).

Existe uma variedade crescente de técnicas de síntese de filmes, estudando o eletrocromismo, observou-se que existe uma relação direta entre o grau da mistura, as propriedades superficiais dos óxidos mistos e a metodologia de síntese (MORTIMER, 2011; REDDY *et al.*, 2009).

Entre esses métodos, tem-se a técnica de sol-gel (spray pyrolysis, dip e spin coating), os métodos de deposição (deposição de vapor químico (CVD) e eletrodeposição), sputtering no vácuo (usando DC magnetron, feixe de elétrons e radiação de radiofrequência), deposição térmica no vácuo, deposição por feixe de íons, deposição por laser intermitente, deposição Langmuir-Blodgett, evaporação térmica, evaporação rápida, co-precipitação, combustão, hidrotérmico, micro emulsão, a hidrolise em médio poliol e, finalmente decomposição dos precipitados pelo método não aquoso de precipitação. Essas são algumas das rotinas comuns de síntese. (GESHEVA; IVANOVA; BODUROV, 2011; LIN *et al.*, 2010; PRASAD; GOUMA, 2003; REDDY *et al.*, 2009; SAMANTARAY *et al.*, 2011; SCARMINIO; LOURENÇO; GORENSTEIN, 1997; SHEN *et al.*, 2011; SIVAKUMAR *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2011).

Na tabela 2 é possível observar as técnicas mais comuns de deposição de alguns dos óxidos de metais mais pesquisados (óxidos de metais de transição) e suas propriedades de coloração (GRANQVIST, 2002; MONK; MORTIMER; ROSSEINSKY, 2007).

Tabela 2- Exemplos de técnicas de deposições mais comuns na síntese dos principais óxidos de metais eletrocromicos.

Métodos de deposição	Óxidos	Mecanismo decoloração	Cor	Transparência Completa
Evaporação Térmica Sputtering / sol-gel	WO <sub>3</sub>	Catódica	Azul	Sim
Evaporação Térmica Sputtering	TiO <sub>2</sub>	Catódica	Azul	sim
Sputtering/Deposição	IrO <sub>2</sub>	Anódico	Azul / cinza	Sim
Sol-gel/Sputtering	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Catódica	Azul	Sim
Eletrodeposição	MnO <sub>2</sub>	Anódico	Marrom	Não
Sputtering	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Catódica	Marrom/ Amarelo	Não
Evaporação Térmica	MoO <sub>3</sub>	Catódica	Azul intenso	Sim

Fonte: Autora, 2013

### 3.9 PROCESSO SOL-GEL

O interesse pelo processo sol-gel para a produção de vidros e materiais cerâmicos teve início por volta da metade do século XIX com os estudos de Ebelmen e Graham sobre géis a base de sílica.

É um método de preparação de materiais que baseia-se na introdução de um núcleo cristalino em uma matriz (precursores moleculares) com objetivo de reduzir a energia de nucleação requerida para formar a fase desejada, ou seja, uma rede de óxidos, nitretos ou fosfatos, obtida via reações de polimerização inorgânica. Estas reações ocorrem em solução e o termo sol-gel é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida (SAKKA, 2004).

Ademais, o processo com o sol-gel viabiliza a preparação de vidros multicomponentes com o controle das taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel, permitindo viabilizar a utilização massiva desta metodologia através de todas as áreas da tecnologia. No que se refere a

materiais eletrocromicos, por exemplo, são aplicadas em janelas para os automóveis (PURUSHOTHAMAN; MURALIDHARAN, 2009; DIMITRIEV, 2008).

O processo sol-gel oportuniza a obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos na qual ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) na sequência da rede tridimensional (gel) (HELMUT, 1986; DIMITRIEV, 2008). Esse processo proporciona a formação de filmes porosos, com grande área superficial específica e bastante homogênea. A Figura 3 apresenta a descrição do processo sol-gel.

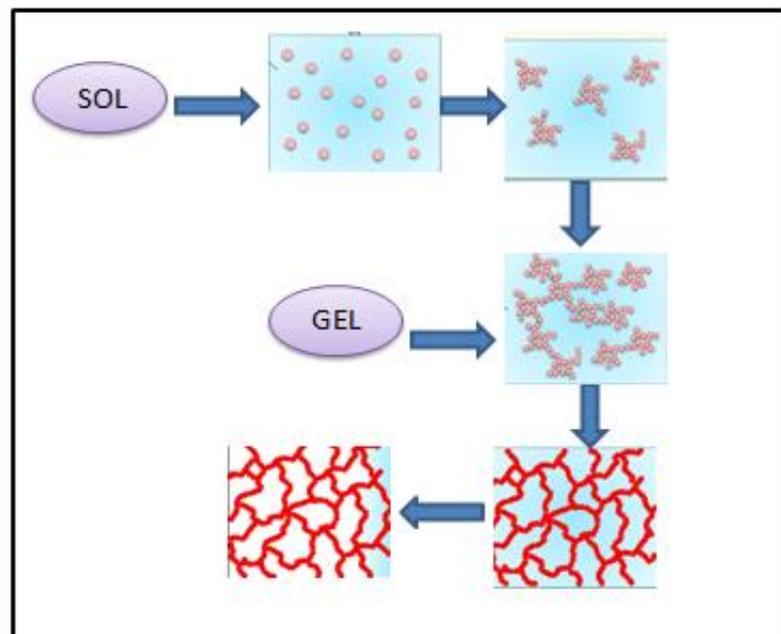


Figura 3- Descrição do processo Sol gel  
Fonte: Autora, 2013

É um método eficaz, pois facilita o controle estequiométrico, da porosidade, da estrutura cristalina e até o tamanho das partículas. Por isso os materiais obtidos por esse método possuem alta pureza, homogeneidade e temperaturas de processamento inferiores quando comparadas com outros métodos. Esses fatores são importantes, pois influenciam as diversas propriedades óticas, mecânicas, magnéticas e catalíticas do produto final (SOMASUNDARAM, 2006).

Além dessas vantagens, a baixa temperatura de síntese e o curto tempo de processamento oferecem grandes vantagens do sol-gel em relação a outros métodos tradicionais do estado sólido (MONDELAERS *et al.*, 2002).

Os óxidos de metais de transição, preparados por este método, se destinam ao uso em dispositivos elétricos, ópticos, térmicos e eletrocromáticos (ZOPPI; MORTEAN, 2000). Permite, ainda, a geração de filmes finos de óxidos de metais com ótimas propriedades físico-químicas adaptadas. (AVELLANEDA; BULHÕES; PAWLICKA, 2005; BISWAS, 2011. A figura 4 apresenta o fluxograma da formação dos filmes finos pelo processo sol-gel.

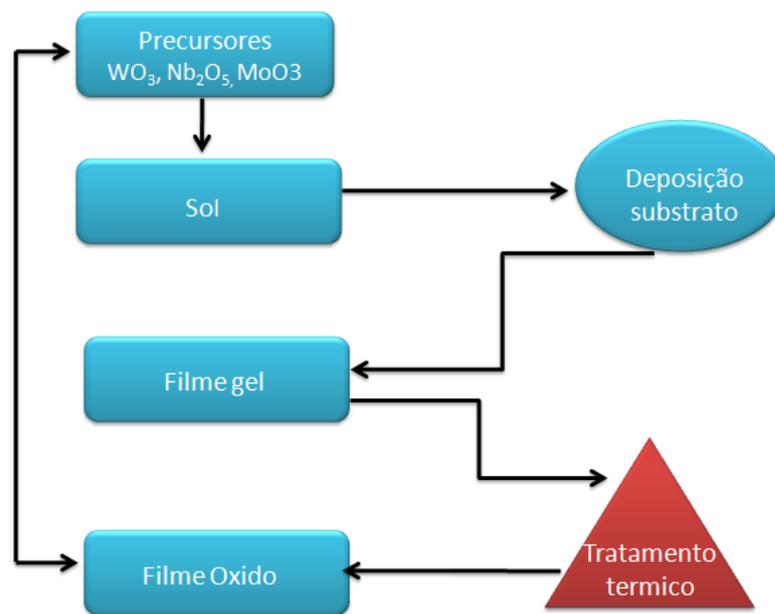


Figura 4 - Fluxograma da formação dos filmes finos pelo processo sol-gel  
Fonte: Autora, 2013

Atualmente, inumeráveis trabalhos de pesquisas, publicações científicas e livros citam o processo sol-gel pela importância tecnológica, além de ser a metodologia mais utilizada para as sínteses de novos materiais. (HENCH; WEST, 1990; UHLMANN *et al.*, 1997; Y. DIMITRIEV, 2008).

### 3.10 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

As propriedades eletroquímicas e ópticas de filmes de óxidos metálicos estão diretamente relacionadas às suas características físicas e químicas. A estequiometria, presença de impurezas e defeitos, o processo de nucleação e coalescência dos cristais, bem como, o grau de cristalinidade, a estrutura do cristal e a morfologia são os principais responsáveis por estas propriedades. Por estas características, diferentes métodos de deposição ou alterações em um único método

pode resultar em grandes modificações das propriedades do filme. Existem várias tecnologias de deposição que têm sido utilizadas na fabricação de filmes finos de óxidos metálicos para analisar as suas propriedades, características e eficiência.

Existem várias técnicas para a deposição de camadas de filmes finos a partir de soluções, usando precursores em fase líquida, como por exemplo: imersão vertical (“dip-coating”), rotação (“spin coating”) e “spray pirolise”.

### 3.10.1 *Dip - Coating*

O processo sol-gel combinado à técnica de deposição “dip-coating”, apresenta muitas vantagens sobre outros métodos de obtenção de filmes finos. Alto grau de homogeneidade e pureza, propriedades bem definidas e controladas e, principalmente, o baixo custo da metodologia atrelada à simplicidade do processo de “dip-coating” (COSTA, 1998). A figura 5 apresenta o equipamento de dip-coating utilizado na preparação dos filmes finos desta dissertação.



Figura 5- Equipamento *Dip-Coating*  
Fonte: Autora, 2013

A técnica de imersão vertical ou “dip-coating” consiste em cinco etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação (COSTA, 1998). O substrato pode ser uma lâmina de vidro presa em uma haste que é imersa e retirada sob velocidade e temperatura controladas. A deposição, a drenagem e a evaporação ocorrem visualizada na figura 6.

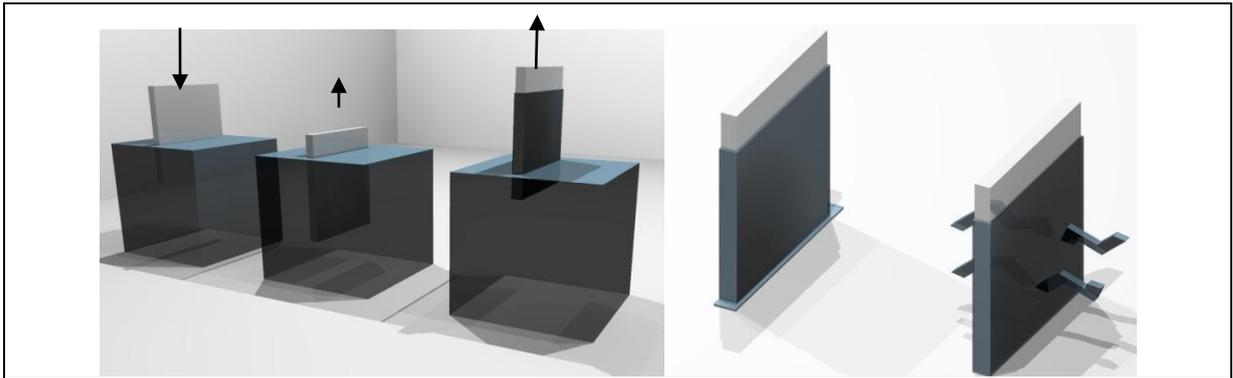


Figura 6- Processo de deposição do *dip-coating*

Fonte: Autora, 2013

a) Imersão b) Emergência c) Deposição e d) Drenagem e) Evaporação drenagem

Primeiramente ocorre a imersão e a retirada do substrato do sol, com velocidade constante, temperatura ambiente e controle de umidade, sendo que as três primeiras etapas ocorrem sequencialmente. A evaporação ocorre simultaneamente à drenagem.

O processo de hidrólise procede à medida quando o filme fica exposto ao ar. Em seguida ocorre sua imersão, o filme encontra-se em um estado de gel úmido. A eliminação dos produtos orgânicos, bem como a maior aderência ao substrato são realizadas através da sinterização (densificação) do sistema (substrato recoberto por filme), em temperaturas que podem variar de 100°C a 400°C. Temperaturas mais elevadas permitem o controle da porosidade do filme e conduzem a obtenção de materiais cristalinos (AVELLANEDA, 1995).

Trata-se de um método que permite a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato, além de envolver simplicidade e baixo custo de instalação. Ele apresenta também a vantagem de obtenção de filmes com grandes dimensões, de até aproximadamente 1m<sup>2</sup> (MACEDO, 1994), alto grau de homogeneidade, pureza dos filmes, propriedades bem definidas e controladas e, principalmente simplicidade do processo.

### 3.10.2 *Spin Coating*

Técnica estudada desde o início do século XX, o *spin-coating* é um método usado na confecção de filmes finos (chegando a níveis submicrométricos) altamente uniformes e de grande reprodutibilidade para suprir várias áreas do conhecimento.

O processo é dividido em quatro etapas: deposição, *spin-up*, *spin-off* e evaporação, embora esta ocorra simultaneamente às outras etapas (Figura 7).

A deposição é feita em toda superfície do substrato, sendo assim, o substrato é rotacionado em alta velocidade angular, fazendo com que o excesso de líquido flua radialmente para fora, isso ocorre devido à força centrífuga, dando origem à etapa *spin-up*. A etapa em que todo o excesso de líquido flui para fora do substrato, em forma de gotas, denomina-se *spin-off*.

Após este estágio, a fina camada que restou sobre o substrato se reduz ainda mais com a evaporação do solvente. A evaporação é tida como mecanismo primário de diminuição da espessura do filme.

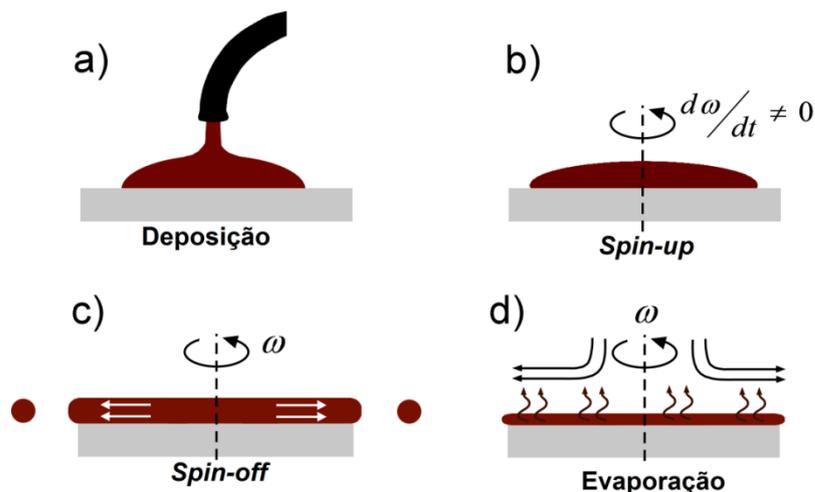


Figura 7 - Esquema do processo de *spin coating*.  
Fonte: Autora, 2013

A morfologia de um filme fino depende altamente da natureza física e química do substrato. Considerando que o material do substrato é flexível ou rígido, a camada deposita por meio da técnica de *spin-coating* pode ser bastante homogênea e regular ou pode ser bastante rugosa.

### 3.10.3 Spray Pirolise

A técnica de spray pirólise consiste em vaporizar uma solução química sobre um substrato previamente aquecido (FERREIRA, 2005). O crescimento de filmes finos utilizando técnicas convencionais na maioria dos casos leva muito tempo e o uso de caros equipamentos, o que dificulta sua produção em escala industrial, por isso a técnica de spray pirólise, por ser de fácil aplicação possui a característica intrínseca de produzir filmes finos de áreas diversas com certa facilidade e rapidez (FORNARO, 2001).

Segundo Peredniset al. (2003) spray pirólise tem também o potencial para produzir filmes de alta qualidade com espessura entre 0,1-10 nm. No processo de spray pirólise a solução pode ser atomizada de três maneiras: por ar comprimido, por campo elétrico ou ainda por ultrassom. No entanto, para a geração de um filme fino homogêneo ocorre um desperdício considerável de material. A figura 8 apresenta o esquema de spray pirólise.

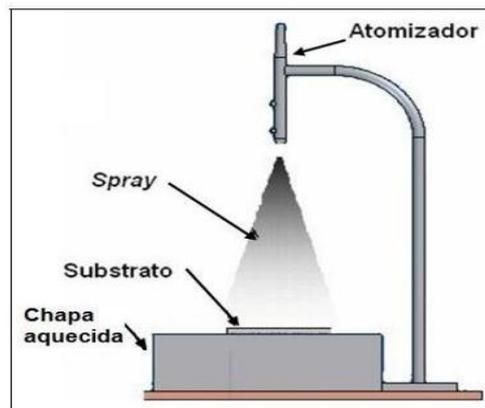


Figura 8- Esquema de *spray pirólise*  
Fonte: Autora, 2013

### 3.11 DISPOSITIVO ELETROCRÔMICOS

Há muito interesse no desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos, especialmente em janelas eletrocromicas de grande área capazes de regular a energia radiante sob a ação de um pulso de tensão. É indiscutível que durante as duas últimas décadas, observa-se um renovado interesse na área de dispositivos eletrocromicos, focalizada no campo das aplicações tecnológicas e o crescimento desta tecnologia em grande escala (GRANQVIST, 2012).

No entanto, os dispositivos eletrocromicos também encontram aplicações nas diferentes indústrias, como a automotiva, nos espelhos retrovisores, e em outros setores, como na construção de mostradores ópticos do tipo displays e óculos eletrocromicos. (AVELLANEDA; BULHÕES; PAWLICKA, 2005; HUTCHINGS, 2010).

A Figura 9 mostra um diagrama de um protótipo de um dispositivo de 5 camadas. No meio do dispositivo existe um condutor iônico (eletrólito) que pode ser um filme fino ou um material polimérico laminado, o qual deve ser um bom condutor de pequenos íons, por exemplo, lítio. O eletrólito deve estar em contato com o filme eletrocromico e com o contra-eletrodo, e esta configuração de três camadas está posicionada entre os condutores eletrônicos transparentes ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor).

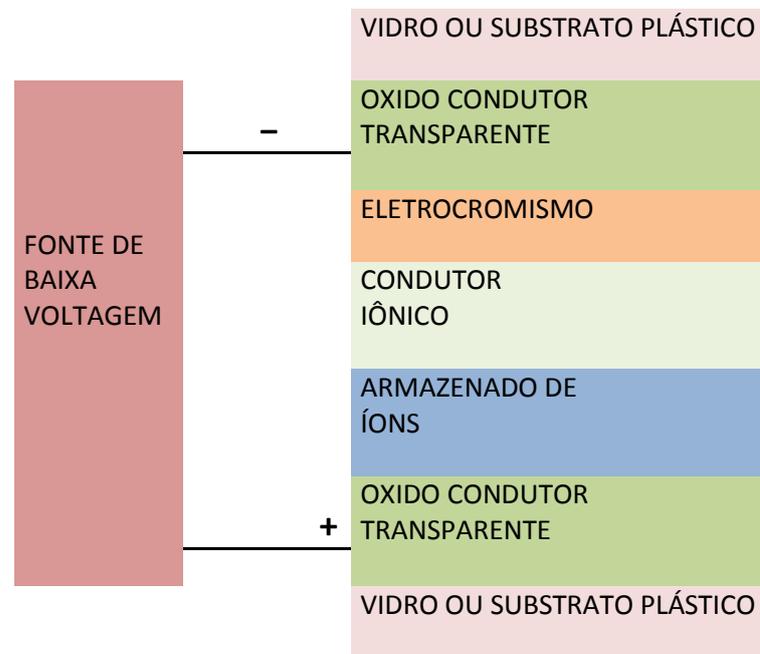


Figura 9- Diagrama esquemático de um dispositivo eletrocromico  
Fonte: Autora, 2013

O  $\text{WO}_3$  no estado reduzido  $[\text{M}_x\text{WO}_3]$  é chamado material eletrocromico catódico. Após a aplicação da voltagem, como ilustra a Figura 9, a reversão da polaridade,  $\text{M}_x$  é oxidada e simultaneamente os  $\text{M}^+$  íons difundem de volta para o contra-eletrodo. O contra eletrodo, que foi oxidado durante o passo de oxidação, terá reduzida seu dispositivo eletrocromico e descoloramento. A camada de contra-eletrodo pode ser tanto uma camada de armazenamento de íons (IS-layer), a qual não muda de cor durante o processo de intercalação e deintercalação do  $\text{M}^+$  íons (como óxido de cário e óxido de titânio), ou uma camada eletrocromica anódica

complementar, que muda de cor no estado de oxidação. Dessa forma, a coloração pode ser intensificada na operação do dispositivo electrocrômico (GESHEVA; IVANOVA; BODUROV, 2011; AEGERTER, 2004).

O dispositivo electrocrômico é constituído de dois condutores iônicos, usualmente feitos de óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO), um filme fino electrocrômico, eletrólito (condutor iônico que pode ser líquido, sólido ou gel) e um reservatório de íons de lítio ou hidrogênio. O fenómeno de mudança de coloração está ligado à inserção de íons de lítio ( $\text{Li}^+$ ) ou hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) que vêm do eletrólito para a camada de filme electrocrômico, geralmente formado por óxidos de tungstênio, nióbio ou vanádio. No caso de óxidos de tungstênio e nióbio ocorre brusca mudança de coloração passando de quase transparentes (transmissão de 80%) para azul-escuro (transmissão de 10%).

A Figura 10 mostra um esquema das 4 maiores aplicações na área de dispositivos electrocrômicos. Quando uma pequena corrente passa através do dispositivo, os íons armazenados no contra-eletrodo difundem através do filme fino electrocrômico mudando continuamente as propriedades óticas do dispositivo. Estes dispositivos têm um tempo de resposta que pode variar de segundos a minutos e podem manter suas propriedades óticas por várias horas quando a voltagem é desligada (efeito memória). Caso um dos condutores eletrônicos ou um dos vidros seja opaco pode ser aproveitado como “display” (Figura 10a), se um dos condutores é um material refletivo (espelho), pode ser utilizado como retrovisor com reflexão variável (Figura 10b). Sendo os dois condutores eletrônicos transparentes, há uma mudança na transmissão ótica que pode ser aproveitada para confeccionar as janelas electrocrômicas que permitem atenuar a transmissão da luz de maneira contínua e controlada (Figura 10c). Uma outra possibilidade na área de dispositivos electrocrômicos seria nas superfícies com emissão térmica variável (Figura 10d).

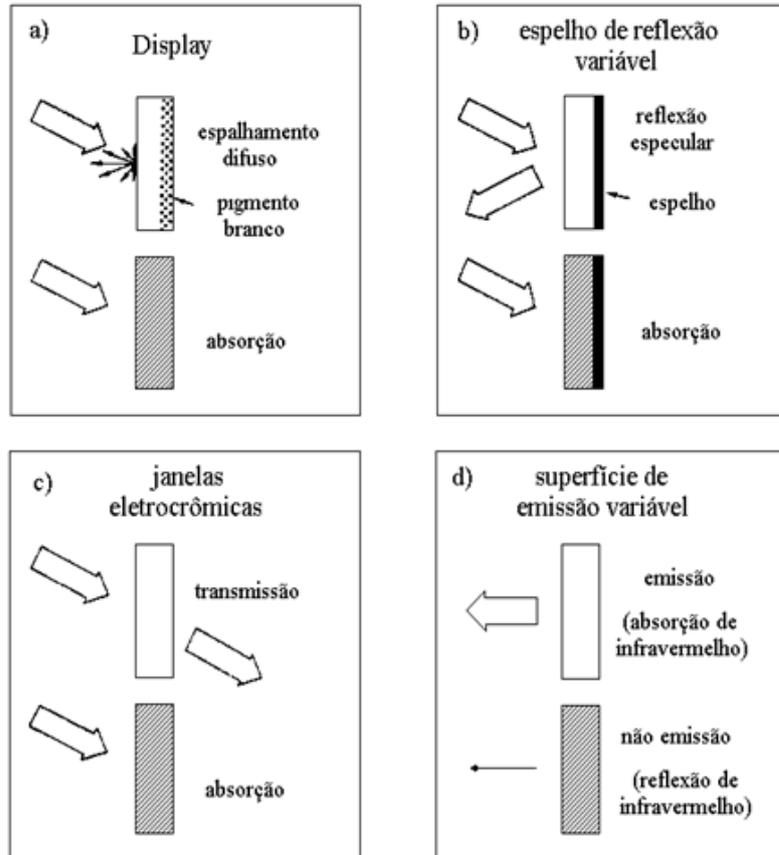


Figura 10- Princípio de 4 diferentes aplicações de dispositivos electrocromicos.  
 As setas indicam a saída da radiação eletromagnética  
 Fonte: Autora, 2013

## 4 JUSTIFICATIVA

A demanda de energia no mundo está aumentando como resultado do crescimento populacional em uma projeção com um pico de 10 bilhões pessoas em 2100(GRANQVIST, 2012),dando origem a um incremento e um desenvolvimento rápido das cidades e megacidades. Dessa maneira, considera-se que a fração primaria de energia utilizada no mundo, no que se refere aos edifícios, eleva-se 30 a 40%, principalmente quando refere-se a aquecimento, esfriamento, ventilação e aparelhos (TANAKA, 2010).

Pesquisas pontuais referentes à estimacão quantitativa da economia gerada pelas janelas eletrocromicas foram calculadas baseadas no desempenho exibido entre a variacão de transmitância de 7% e 75% de economia da energia, onde esta pode ser tão elevada como 340kWh/m<sup>2</sup> por ano, mas considerando que a energia solar irradiada nas janelas equivalia a 1000bkWh/m<sup>2</sup> por ano (AEGERTER, 2004).

Com este crescimento, os óxidos de metais de eletrocromicas do TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>possuem respostas pouco satisfatórias(LAMPERT, 1984).Dentro dessa variedade, o trióxido de Tungstênio (WO<sub>3</sub>) possui um desempenho eletrocromico consideravelmente importante. Apresentam respostas eletrocromicas superiores em comparacão com os outros materiais, pois exibem uma intensa e uniforme absorçãõ de luz em seu estado de cor, uma alta qualidade e melhor efeito de memória de circuito aberto, além dos tempos de resposta rápidas, eficiência de coloraçãõ e estabilidade eletrocromica;

## **5 OBJETIVOS**

### **5.1 OBJETIVO GERAL**

Preparar e caracterizar filmes finos eletrocromicos sol-gel de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ .

### **5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

#### **5.2.1 Preparar o Sol de $\text{WO}_3$ pelo Processo Sol-Gel**

#### **5.2.2 Preparar o Sol de $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ pelo Processo Sol-Gel**

#### **5.2.3 Preparar o Sol de $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ pelo Processo Sol-Gel**

#### **5.2.4 Preparação do Filme de $\text{WO}_3$ pela Técnica de *Dip-coating***

#### **5.2.5 Preparação do Filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ pela Técnica de *Dip-coating***

#### **5.2.6 Preparação do Filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ pela Técnica de *Dip-coating***

#### **5.2.7 Caracterizações Estruturais**

- a) Difração de Raios-X

#### **5.2.8 Caracterizações Morfológicas**

- a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- b) Microscopia de Força Atômica (MFA)

### **5.2.9 Caracterizações Eletroquímicas**

- a) Medidas de voltametria cíclica
- b) Medidas de cronocoulometria
- c) Medidas de cronoamperometria
- d) Medidas óticas-eletroquímicas

## 6 HIPÓTESE

A dopagem de  $\text{TiO}_2$  no filme de  $\text{WO}_3$  melhora as propriedades ópticas eletroquímicas do filme de  $\text{WO}_3$ .

## 7 MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.1 PREPARAÇÃO DO SOL DE WO<sub>3</sub>

O sol de WO<sub>3</sub> foi preparado usando a rota proposta por Cronin *et al.* (1991). Tungstênio metálico foi dissolvido na presença de peróxido de hidrogênio (30%) e ácido acético glacial a uma temperatura de 0°C durante 24 horas. A solução misturada e filtrada é finalmente evaporada obtendo-se um pó amarelo. Este pó é finalmente dissolvido em etanol. A Figura 11 mostra o diagrama de bloco da preparação do sol de WO<sub>3</sub>.

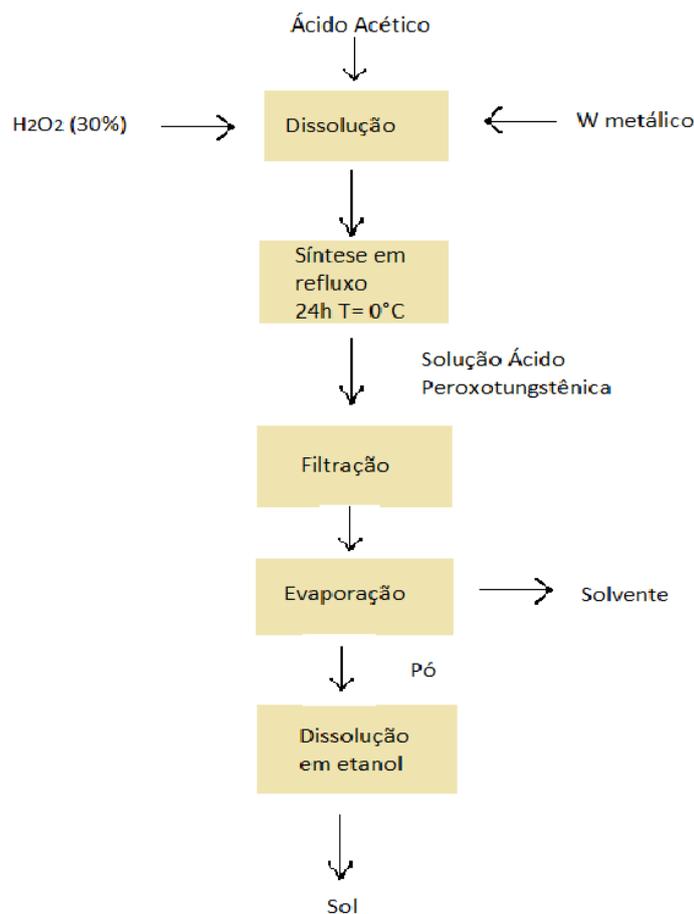


Figura 11 - Diagrama de bloco da preparação do sol de WO<sub>3</sub>.  
Fonte: Autora, 2013

## 7.2 PREPARAÇÃO DO SOL DE $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ E $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$

O sol final de  $\text{WO}_3$  foi dopado com 5%mol de lítio ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ). Também foram realizadas dopagens de 5% mol de titânio ( $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ).

## 7.3 PREPARAÇÃO DO FILME DE $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ E $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$

Os filmes foram formados pelo processo sol-gel através da técnica dip-coating, os filmes eletrocromáticos:  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ , foram preparadas a uma velocidade de 10 cm/min e após calcinadas a temperatura de  $240^\circ\text{C}$  durante uma e duas horas, A Figura 12 mostra o diagrama de blocos da preparação dos filmes de  $\text{WO}_3$  dopados e não dopados.

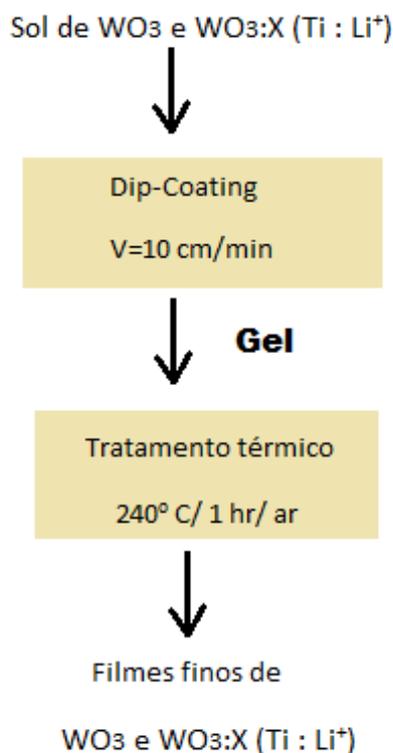


Figura 12 - Diagrama de blocos da preparação dos filmes de  $\text{WO}_3$  dopados e não dopados.  
Fonte: Autora, 2013

#### 7.4 Caracterização dos filmes finos de $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ e $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$

Os filmes eletrocromicos foram caracterizados através de técnicas eletroquímicas, estruturais e morfológicas para entender melhor o seu comportamento. Para isso foram realizadas em laboratório da faculdade de Engenharia de Matérias e em instituições parceiras.

#### 7.5 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA - VISÍVEL (UV-VIS)

As transições eletrônicas, normalmente, estão situadas na região do ultravioleta ao visível e infravermelho próximo. A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons, e em condições normais de temperatura (ambiente ou próximo) onde as moléculas ou átomos estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. Desta maneira, a absorção do fóton de radiação excita os elétrons de uma banda cheia (banda de valência) para uma banda vazia (banda de condução), como resultado há o crescimento do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ). As informações do coeficiente de absorção na região do ultravioleta – visível mostram as possíveis absorções das amostras (FERREIRA, 2010).

A técnica de espectroscopia de UV/VIS opera em duas faixas de luz, no ultravioleta de 190 à 400 nm, no visível de 400 a 800 nm e no infravermelho próximo de 800 a 2000 nm. Estas medidas foram realizadas empregando-se o espectrômetro da marca *Agilent Instruments*.

#### 7.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração por Raios-X utiliza-se da relação da radiação eletromagnética de Raios-X com a matéria, e implica na análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por planos adjacentes da estrutura cristalina (CALLISTER, 2001). Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de uma onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Å (Ångströms) e os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de Å. A incidência de raios-X sobre um átomo causa o espalhamento de

radiação em todas as direções, no entanto, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração.

Os difratogramas foram obtidos com difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 40 kV e 40 mA, em um intervalo de ângulo de  $5 - 80^\circ$  ( $2\theta$ ) sobre os filmes à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Wladimir H Flores da Unipampa campus Bagé.

## 7.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método de caracterização da morfologia de partículas bastante flexível e importante. O princípio físico de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons (eletrodo negativo) por um filamento capilar de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV (FERREIRA, 2010).

A morfologia dos diferentes filmes foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura digital, marca SHIMADZU modelo SSX-550 e aumentos de 100, 500, 1000 e 5000. Os filmes foram colocados sobre uma fita adesiva de carbono, no porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm. A corrente do feixe utilizada foi de 1 pA e a potência do feixe da ordem de 15 KV. Estas medidas foram realizadas nas instalações da UFPel, Curso de Engenharia de Materiais.

## 7.8 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica consiste na medida das deflexões de uma haste que tem comprimento em torno de 100 a 200  $\mu\text{m}$ . Este conjunto, denominado de sonda, é controlado por um sistema eletrônico e varre a superfície da amostra em estudo com precisão nanométrica. Por meio de um laser focado na ponteira e refletido por ela até um sensor de posição, as oscilações da posição da sonda são registradas através de recursos computacionais e convertidas em imagens que representam a topografia da superfície.

As medidas de AFM foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. André Gundel da UNIPAMPA Bagé.

## 7.9 VOLTAMETRIA CICLICA E CRONOAMPEROMETRIA

Geralmente para a caracterização eletroquímica de um sistema, a técnica de voltametria cíclica é a primeira técnica empregada, para que sejam determinados os potenciais de oxidação e redução das espécies eletroativas.

A Figura 13 mostra como varia o potencial imposto ao eletrodo de trabalho em relação ao tempo. Durante o ciclo de variação do potencial, o potenciostato mede a corrente que flui no eletrodo de interesse, obtendo como resposta um gráfico chamado de voltamograma cíclico ( $I \times V$ ). Este gráfico depende de parâmetros químicos físicos e, como por exemplo, concentração do eletrólito e velocidade de varredura.

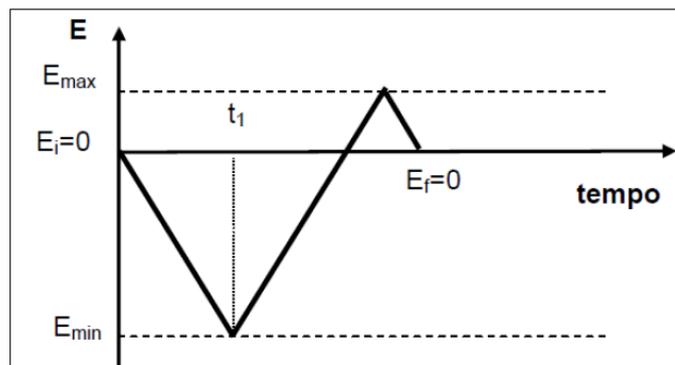


Figura 13 - Representação da forma do potencial imposto ao eletrodo de trabalho durante a obtenção de um voltamograma cíclico  
Fonte: Autora, 2013

A cronoamperometria é uma das técnicas eletroquímicas que consiste no registro da corrente gerada ( $I$ ), pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado ( $E_O$ , de oxidação ou  $E_R$ , de redução), em função do tempo  $t$ , sendo que o potencial é aplicado em saltos no eletrodo de trabalho, resultando numa curva chamada de cronoamperograma. Através da integração da corrente nos cronoamperogramas, obtém-se a carga em função do tempo, esta técnica é chamada de cronocoulometria (BRETT, 1993).

As medidas de cronoamperometria e voltametria cíclica foram obtidas através de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N e um potenciostato/galvanostato MicroAutolab III, com velocidades de varredura de 50 mV/s e potenciais de -0,7V e +1.0V, com o auxílio de uma célula eletroquímica.

## 7.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é um método de análise, que nos últimos anos vem sendo muito utilizado para caracterização de sistemas eletroquímicos. O método acarreta em medidas relativamente rápidas e em diferentes materiais, e acima de tudo, sem causar danos ao material estudado.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é comumente utilizada em estudos de propriedades de transporte, permitindo o cálculo de parâmetros como condutividade iônica e coeficiente de difusão, bem como o estudo da cinética dos processos eletroquímicos. Por último, tem-se recorrido a esta técnica, para estudos da superfície de eletrodos através de sua dimensão fractal (PAJKOSSY, 1986). O princípio da técnica consiste em aplicar na célula eletroquímica, um potencial alternado de pequena magnitude e de frequência  $\omega$  (na prática, para uma faixa de frequência).

Os diagramas de impedância foram obtidos através de um potenciostato/galvanostato MicroAutolab III (laboratório de química IFSul), em um intervalo de frequência de 0,1Hz a 106 Hz, com voltagens aplicadas em amplitude de 5mV. Para isso, as medidas serão realizadas com o auxílio de uma célula eletroquímica.

## 8 RESULTADOS

### 8.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 8.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE WO<sub>3</sub> DOPADO E NÃO DOPADO

Os sois para obtenção de óxido de tungstênio puro, óxido de tungstênio dopado com lítio e óxido de tungstênio dopado com lítio e óxido de titânio foram caracterizados por difração de raios-X para estudar o caráter amorfo ou cristalinos dos filmes.

Na sequência são apresentados e discutidos os resultados das análises dos xerogéis obtidos dos respectivos sois,

### 8.3 ANALISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Foram realizadas análises por difração de raios-X para determinar o caráter amorfo ou cristalino dos filmes estudados. Os pós foram submetidos a tratamentos térmico nas mesmas condições que foram submetidos os filmes finos de WO<sub>3</sub> dopado e não dopado.

As Figuras 14e 15 apresentam os raios-x dos pós de WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> e WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>:TiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. A Figura 14 apresenta os raios-x do pó de WO<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub> a temperaturas de 240 e 450 °C, respectivamente. Observa-se que para uma temperatura de 240 °C o filme apresenta um caráter amorfo e para o filmes com tratamento térmico de 450 °C durante 1 hora apresenta caráter cristalino. De outro lado da Figura 15, observa-se que a dopagem de lítio e de TiO<sub>2</sub> no difratograma apresentam uma baixa cristalinidade. Interessante salientar que para o caso do filmes fino pelo processo sol-gel e a rota que estamos trabalhando os melhores resultados em termos eletroquímicos é quando o filme é amorfo. Esta estrutura amorfa deixa o filme mais aberta facilitando os processos de inserção e extração.

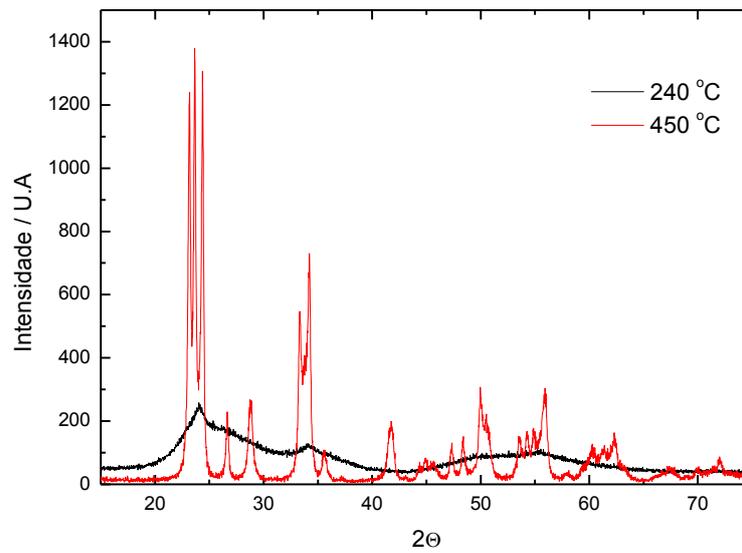


Figura 14 - Padrão de difração de raios-X dos pós de  $\text{WO}_3$  com tratamento térmico de 240 e 450 °C, respectivamente.  
Fonte: Autora, 2013

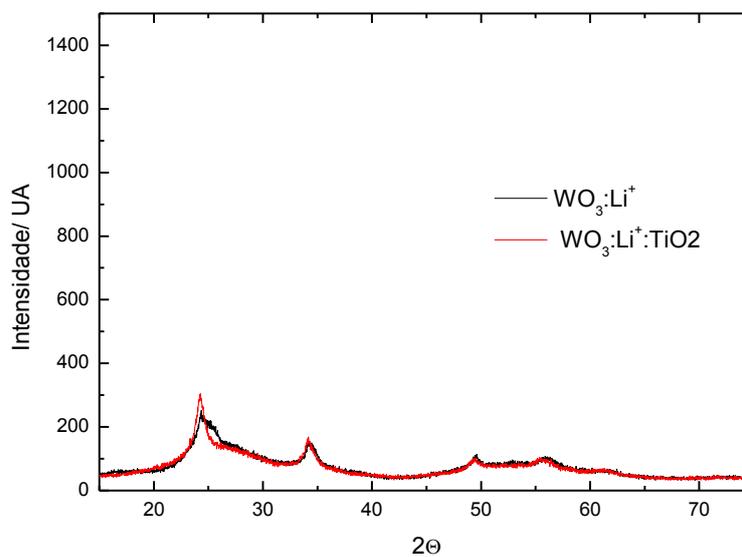


Figura 15- Padrão de difração de raios-X dos pós de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  com tratamento térmico de 240 °C.  
Fonte: Autora, 2013

#### 8.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

Os filmes finos de  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  foram depositados de acordo o procedimento descrito no item 6.3 sendo que as microscopias eletrônicas

de varredura (MEV) foram realizadas com o intuito de fazer estudo morfológico dos filmes.

Além disso, estudos de rugosidade foram realizados através de AFM com o objetivo de se analisar e comparar as rugosidades dos filmes. No seguimento os resultados destas medidas serão apresentados e discutidos

## 8.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 16, 17, 18, apresentam as micrografias dos filmes finos de  $WO_3$  e  $WO_3:Li^+$  e  $WO_3:Li^+:TiO_2$  com diferentes camadas e com tratamento térmico a  $240^\circ C$  durante 1 hora. As micrografias dos filmes de  $WO_3$  dopados e não dopados, foram feitas com ampliações de 100X, 500X, 1000K e 5000K, respectivamente.

A Figura 18 apresenta a micrografia do filme de  $WO_3$  de 1 camada e tratamento térmico a  $240^\circ C$  durante 1 hora. Observa-se que o filme não apresenta defeitos nem rachaduras, mesmo para diferentes aumentos. Filmes com ótima qualidade são excelentes porque apresentam uma coloração homogênea durante os processos de intercalação (inserção de íons lítio).

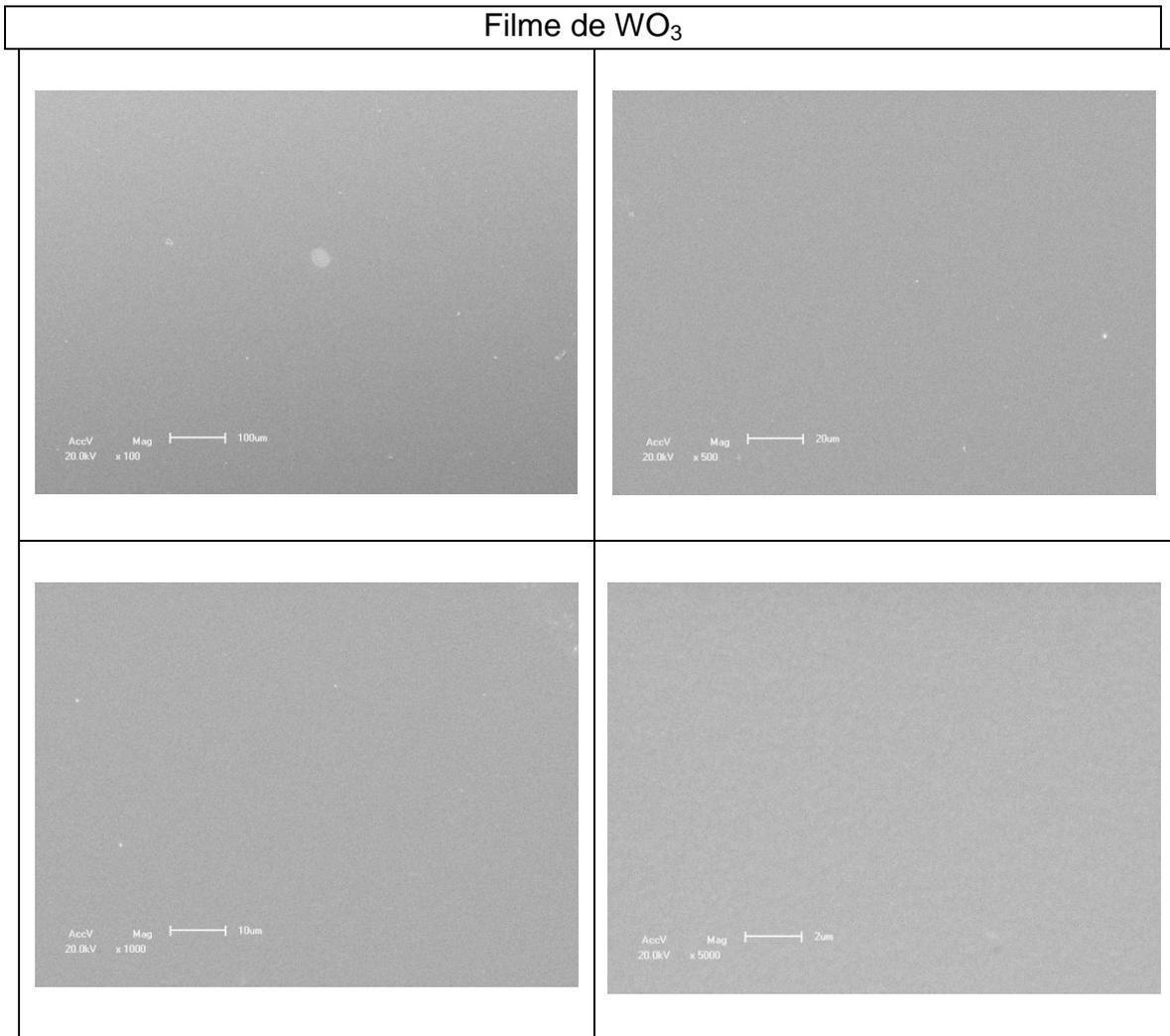


Figura 16- Micrografia do filme de  $\text{WO}_3$  com ampliações de 100X,500X, 1000K e 5000K, respectivamente.  
Fonte: Autora, 2013

De outro lado, Também observa-se que a adição de lítio no filme não afeta as propriedades morfológicas do filme (Figura 17). Para diferentes ampliações os filmes apresentam uma superfície limpa. A influencia do lítio ou do  $\text{TiO}_2$  é bem observada nas medidas de AFM que serão discutidas no próximo item.

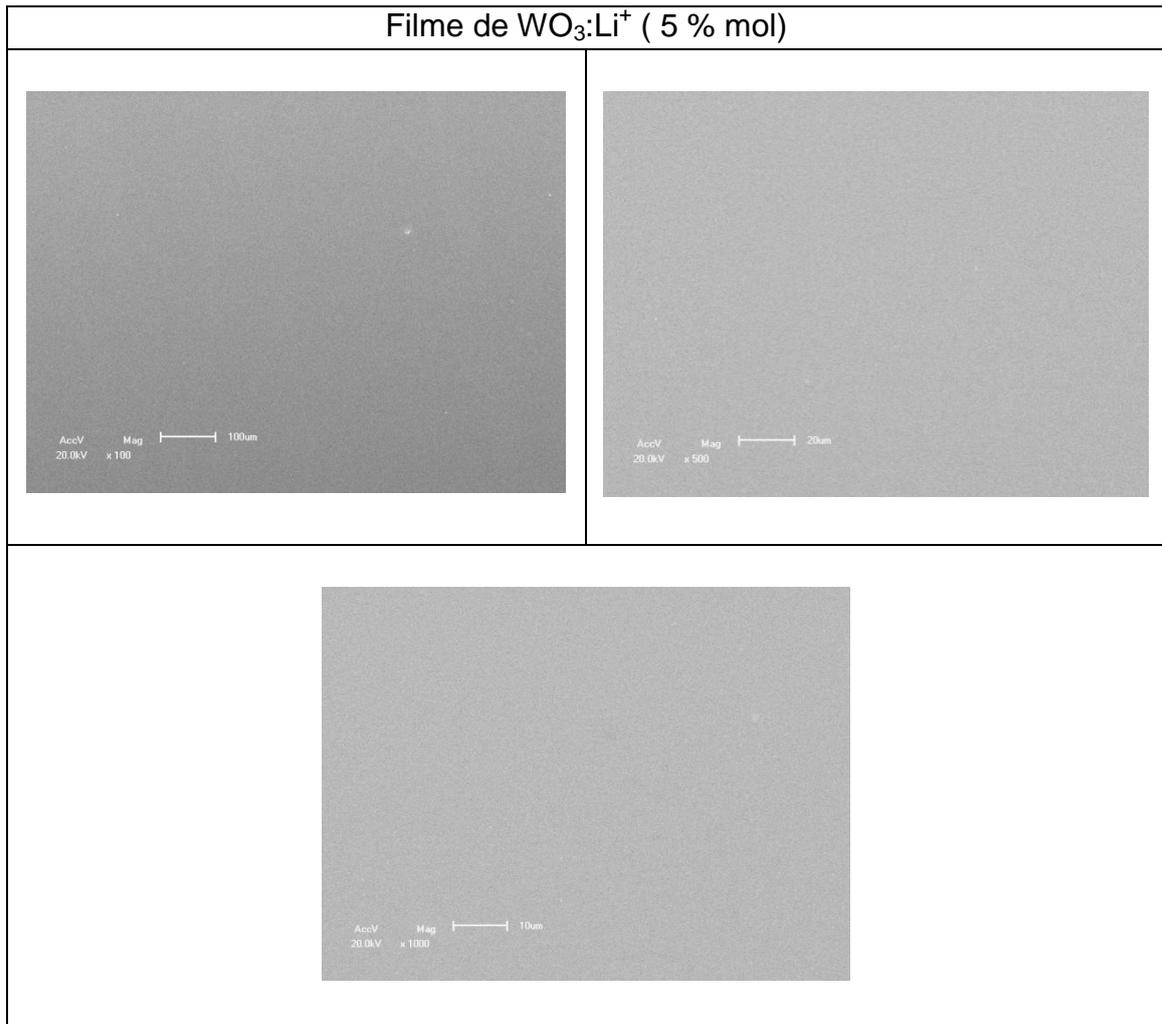


Figura 17 - Micrografia do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  ( 5 % mol) com ampliações de 100X, 500X, 1000K, respectivamente.  
Fonte: Autora, 2013

De outro lado, observa-se também que a adição de  $\text{TiO}_2$  no filme de  $\text{WO}_3$  dopada com lítio, não apresentam mudanças significativas.

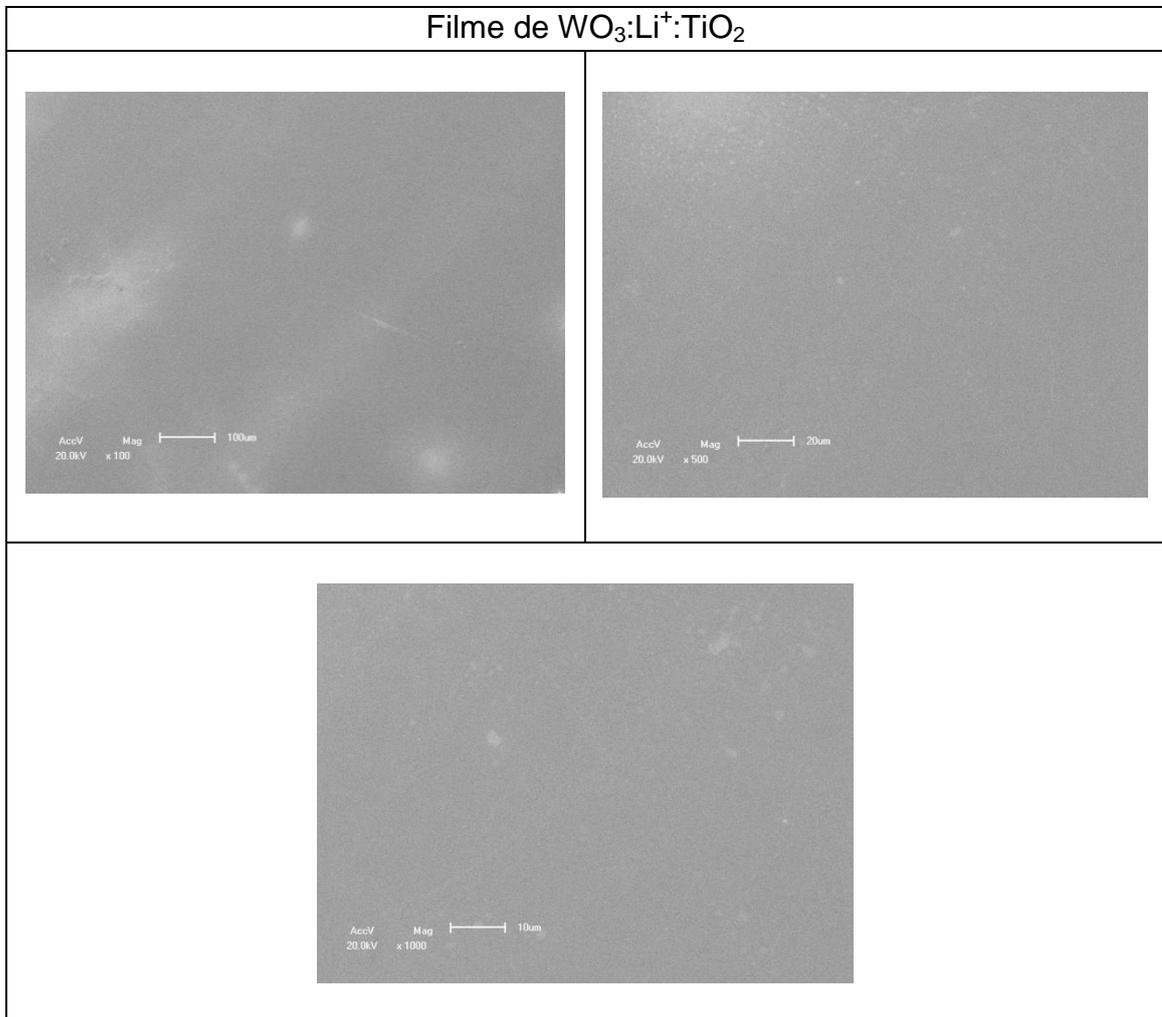


Figura 18 - Micrografia do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  ( 5 % mol) com ampliações de 100X, 500X, 1000K, respectivamente.  
Fonte: Autora, 2013

## 8.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Com o intuito de analisar e comparar a rugosidade dos filmes para as diferentes dopagens foi feita a microscopia de AFM do filme de  $\text{WO}_3$ , do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  conforme pode ser visualizado nas figuras 19, 20 e 21.

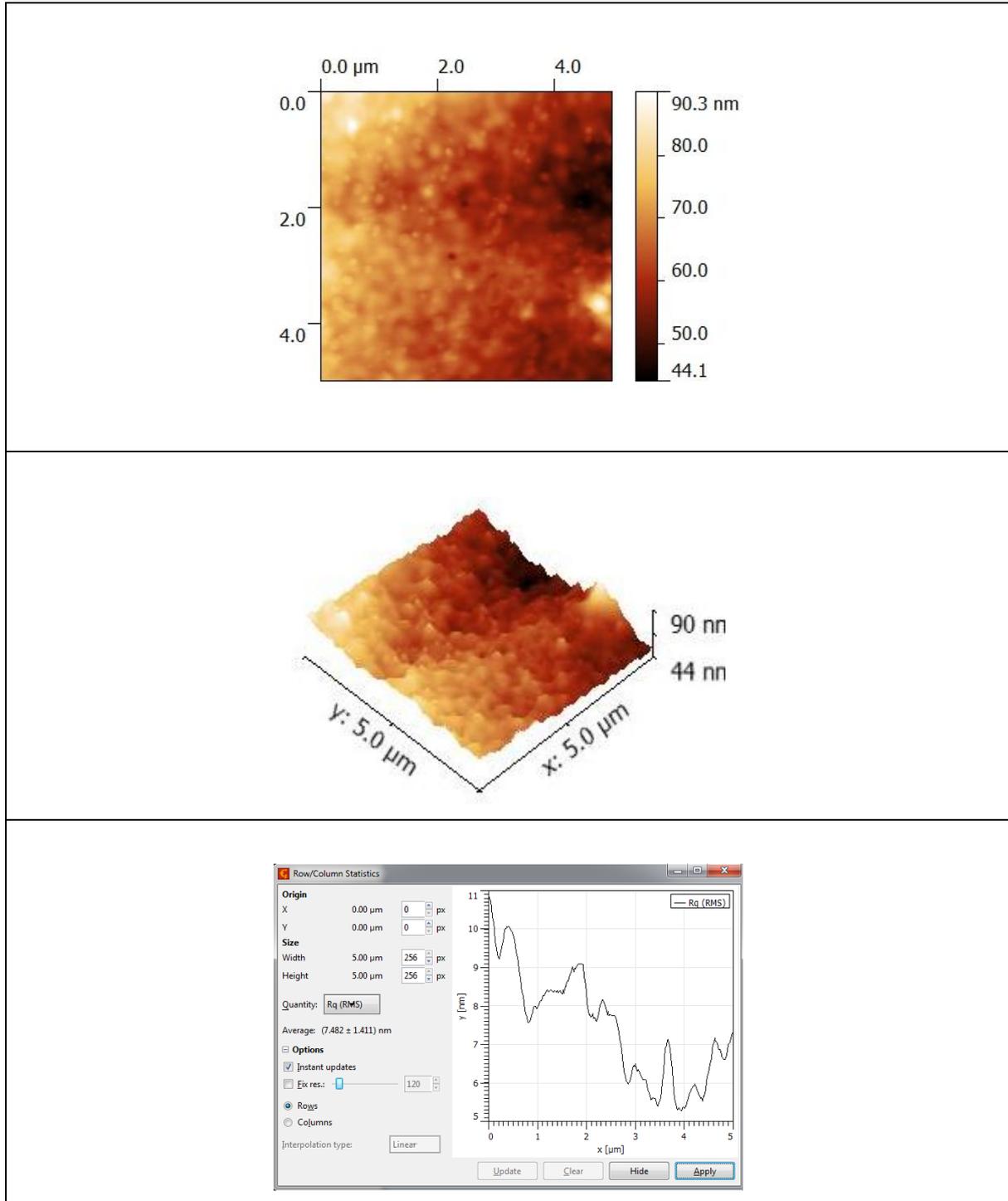


Figura 19 - Micrografia de AFM do filme de  $\text{WO}_3$   
Fonte: Autora, 2013

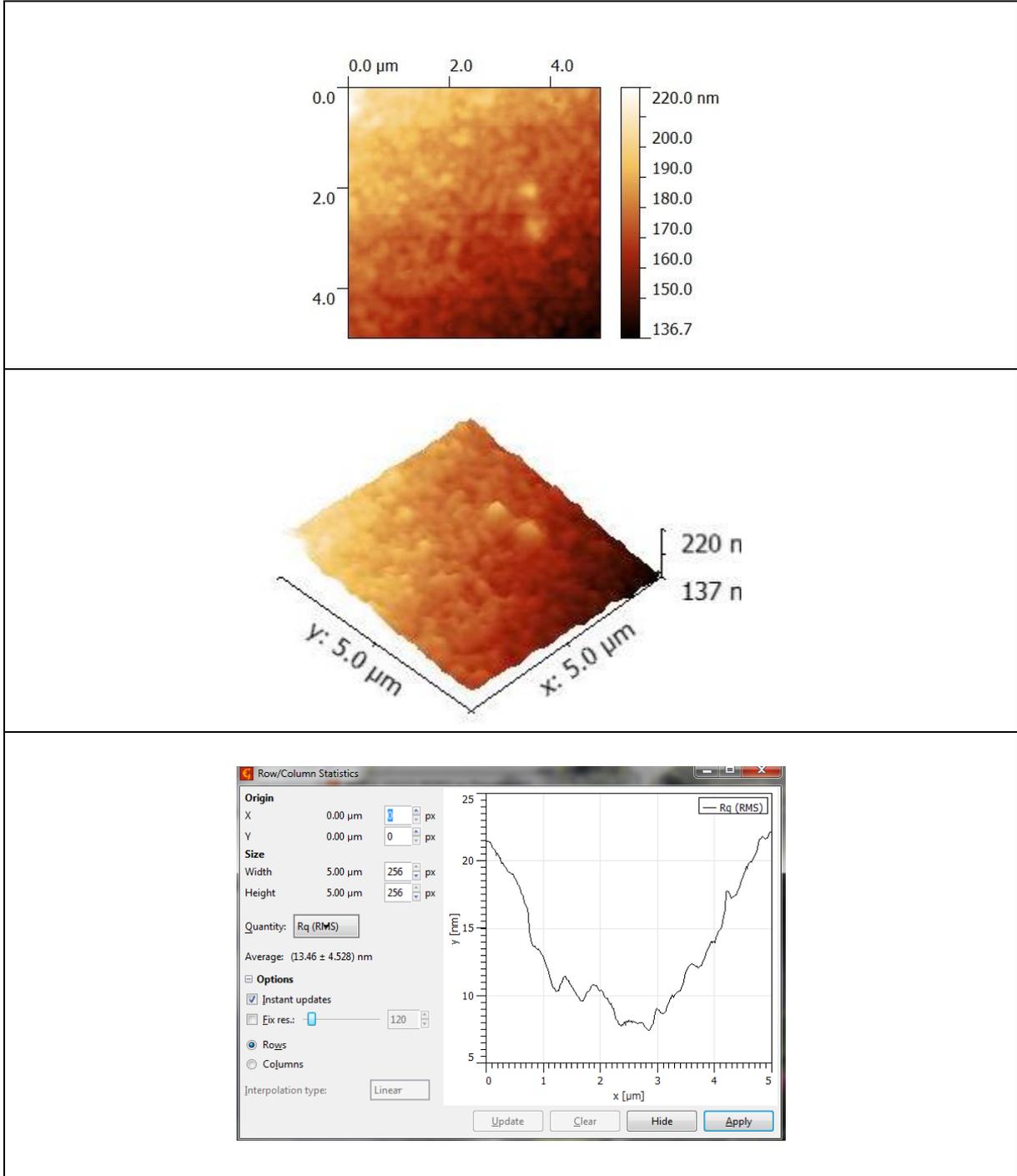


Figura 20 - Micrografia de AFM do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$   
 Fonte: Autora, 2013

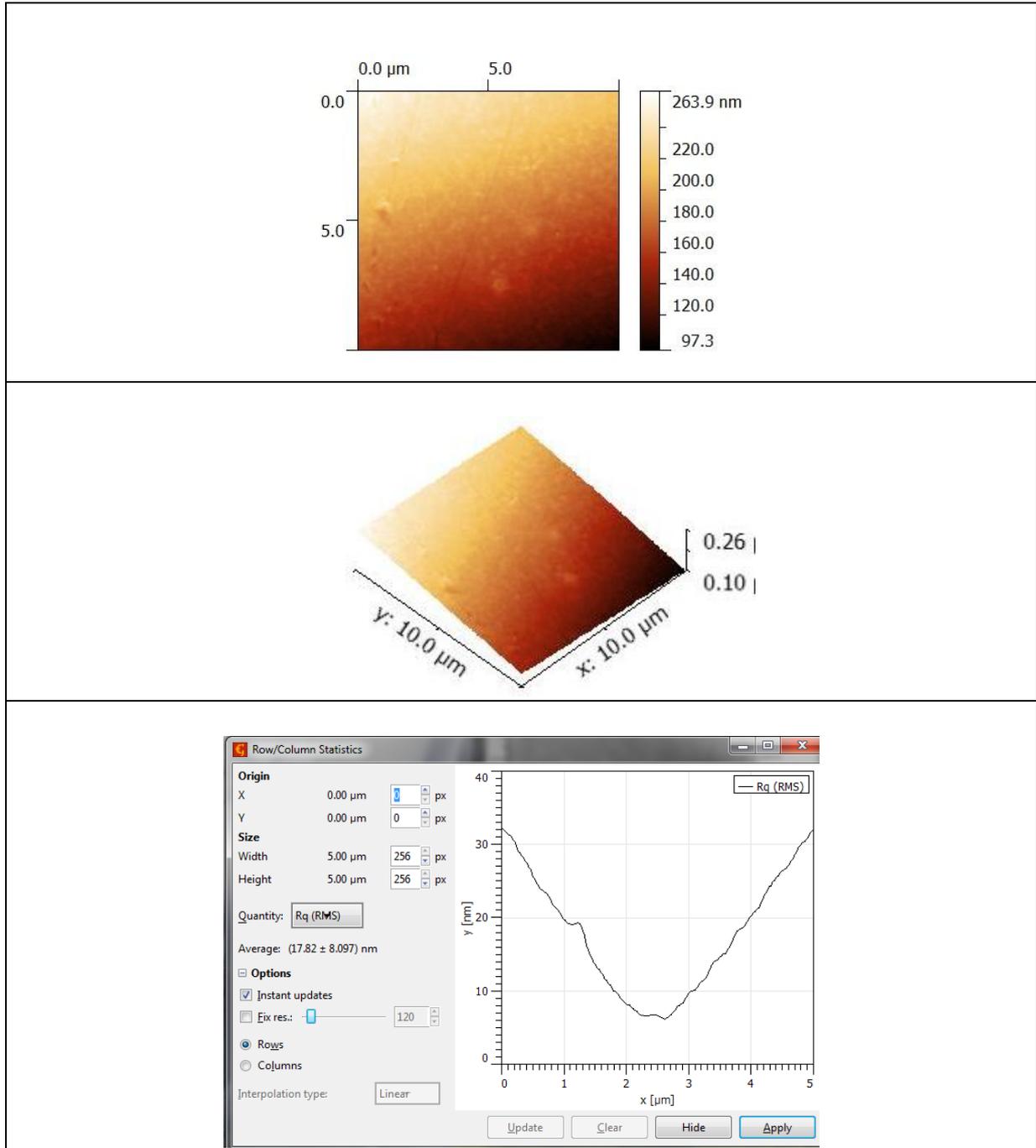


Figura 21 - Micrografia de AFM do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$   
Fonte: Autora, 2013

Analisando as micrografias dos filmes percebe-se que com a a adição de lítio e de  $\text{TiO}_2$  ha um incremento na rugosidade dos filmes. O filme apenas com o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) apresenta rugosidade de 7,62 nm, o filme de óxido de tungstênio dopado com sal de lítio (5 % mol%) apresentou uma rugosidade de 14,21nme por fim o filme óxido de tungstênio dopado com sal de lítio (5 % mol%) e óxido de titânio (5 % mol) apresenta rugosidade de 17,8 nm, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3- Rugosidade do filme fino de WO<sub>3</sub> dopado e não dopados

Filme	Rugosidade nm
WO <sub>3</sub>	7,61
WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup>	14,20
WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> :TiO <sub>2</sub>	17,8

Fonte: Autora, 2013

## 8.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Com o intuito de obter respostas eletroquímicas satisfatórias, foram realizadas estudos sistemáticos da influencia da dopagem do lítio, da dopagem de TiO<sub>2</sub> assim como a influencia da espessura.

### 8.7.1 Voltametria Cíclica dos Filmes Finos de WO<sub>3</sub> com tratamento térmico a 240 °C

A Figura 22 apresenta as voltametrias cíclicas do filme de WO<sub>3</sub> de 1, 2 e 3 camadas, respectivamente. As medidas realizadas a uma velocidade de varredura de 50 mV/s apresentam diferentes respostas eletroquímicas. Da figura observa-se que com o incremento do número de camadas há uma perda na densidade de corrente e conseqüentemente nas densidades de carga catódica e anódica.

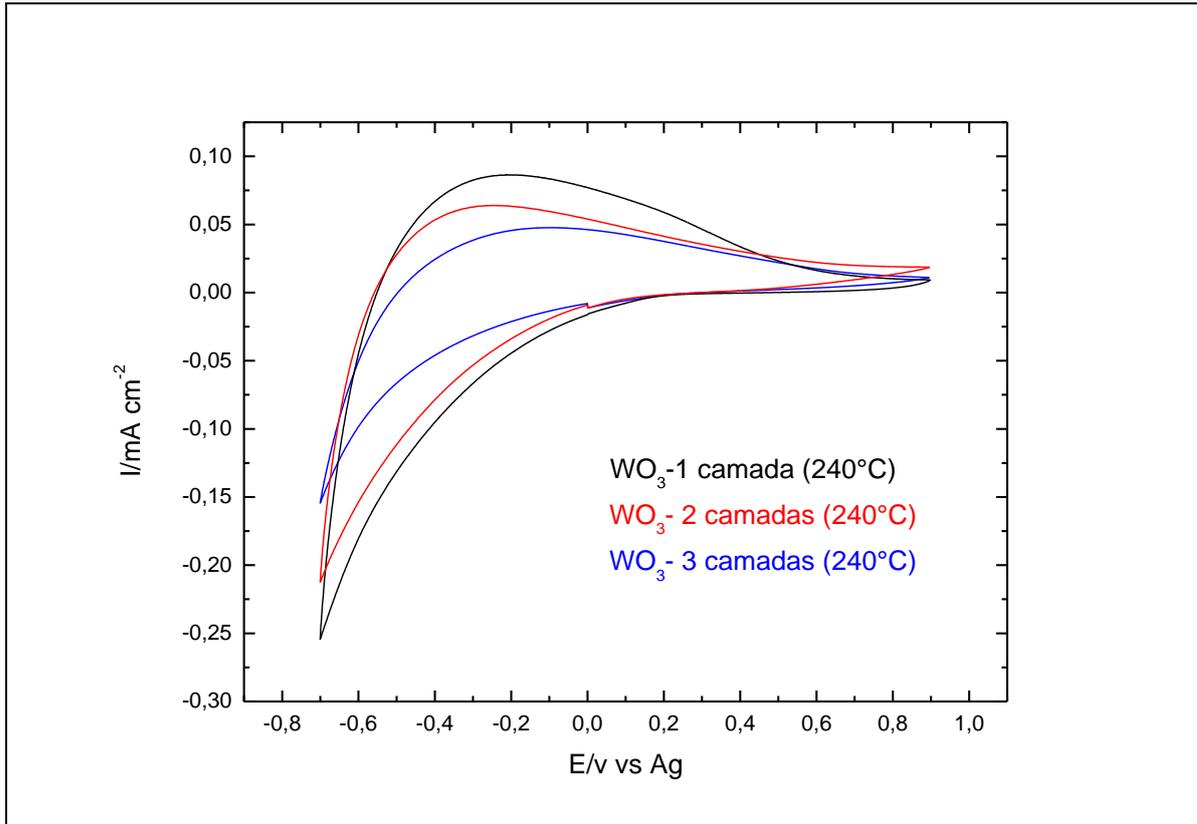


Figura 22- Voltametria cíclica do filme fino de  $\text{WO}_3$  com tratamento térmico a  $240\text{ }^\circ\text{C}$  em função do número de camadas  
 Fonte: Autora, 2013

### 8.7.2 Voltametria Cíclica dos Filmes Finos de $\text{WO}_3$ com tratamento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$

A Figura 23 apresenta as voltametrias cíclicas do filme de  $\text{WO}_3$  de 1, 2 e 3 camadas, respectivamente. As medidas realizadas a uma velocidade de varredura de  $50\text{ mV/s}$  apresentam diferentes respostas eletroquímicas. A figura mostra um comportamento diferente em relação ao filme com tratamento térmico a  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , das voltametrias as densidades de corrente são menores, indicando que tendo um filme com estrutura amorfa apresenta melhores resultados. Conforme foi discutido no raios-x filmes a baixas temperaturas apresentam geralmente um comportamento amorfo ou de baixa cristalinidade.

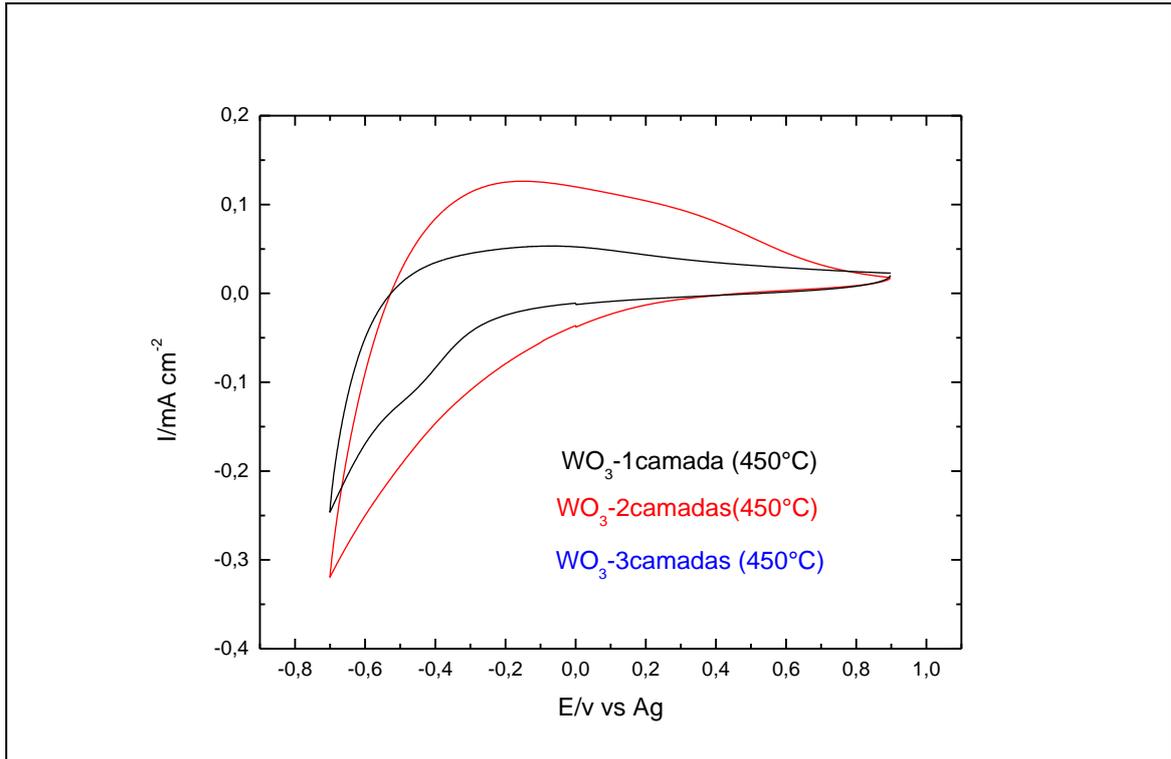


Figura 23- Voltametria cíclica do filme fino de  $\text{WO}_3$  com tratamento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  em função do número de camadas  
 Fonte: Autora, 2013

### 8.7.3 Voltametria Cíclica dos Filmes Finos de $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ com tratamento térmico a $240\text{ }^\circ\text{C}$

A Figura 24 apresenta as voltametrias cíclicas do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  de 1, 2 e 3 camadas, respectivamente. As medidas realizadas a uma velocidade de varredura de  $50\text{ mV/s}$  apresentam diferentes respostas eletroquímicas. Observa-se que o filme de duas camadas apresentou melhor densidade de corrente, mas o filme de uma camada apresenta uma melhor reversibilidade. Importante salientar a influencia do lítio na reversibilidade do filme. A adição do sal de lítio faz com que os processos difusionais sejam mais rápidos.

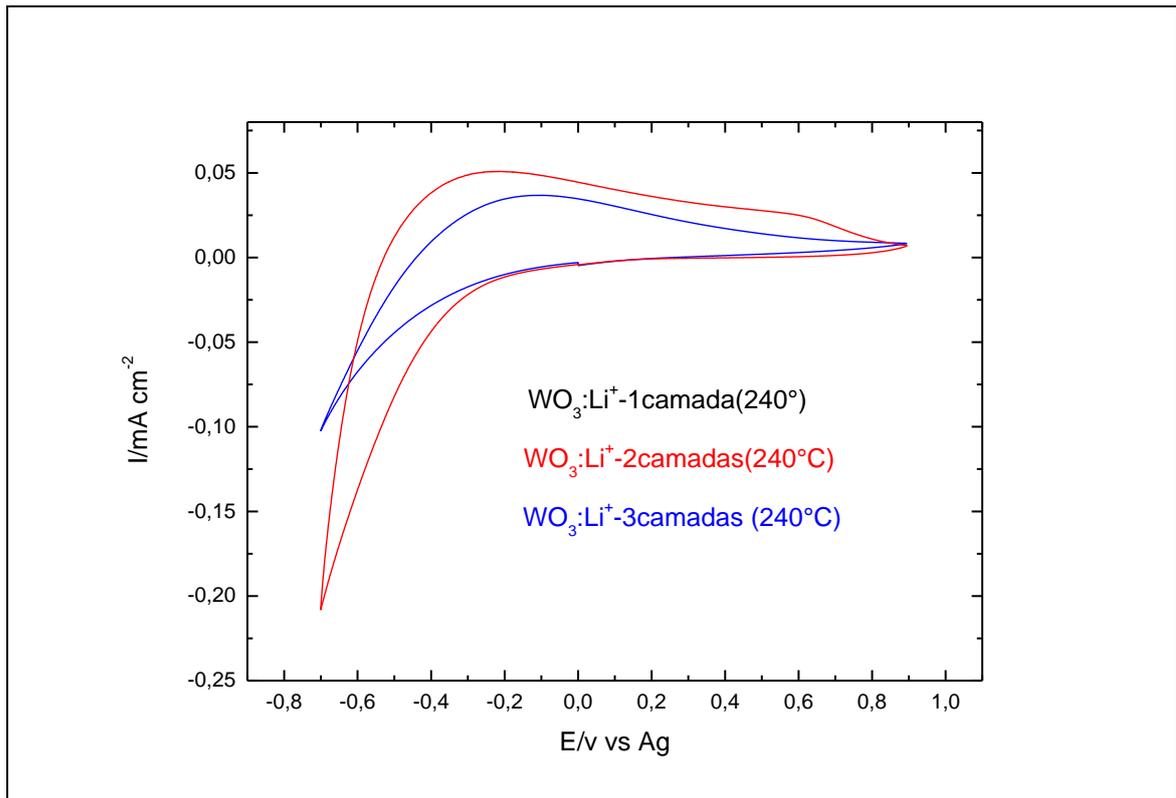


Figura 24- Voltametria cíclica do filme fino de  $WO_3:Li^+$  com tratamento térmico a  $240^\circ\text{C}$  em função do número de camadas

Fonte: Autora, 2013

#### 8.7.4 Voltametria Cíclica dos Filmes Finos de $WO_3:Li^+:TiO_2$ com tratamento térmico a $240^\circ\text{C}$

A Figura 25 apresenta as voltametrias cíclicas do filme de  $WO_3:Li^+:TiO_2$  de 1, 2 e 3 camadas, respectivamente. Observa-se que o filme 3 camadas apresenta melhor resposta nas densidades de corrente em relação ao filme de  $WO_3$  e  $WO_3:Li^+$ . Espera-se que a adição de  $TiO_2$  no filme melhore não somente na parte de densidades de carga, senão também nas propriedades óticas.

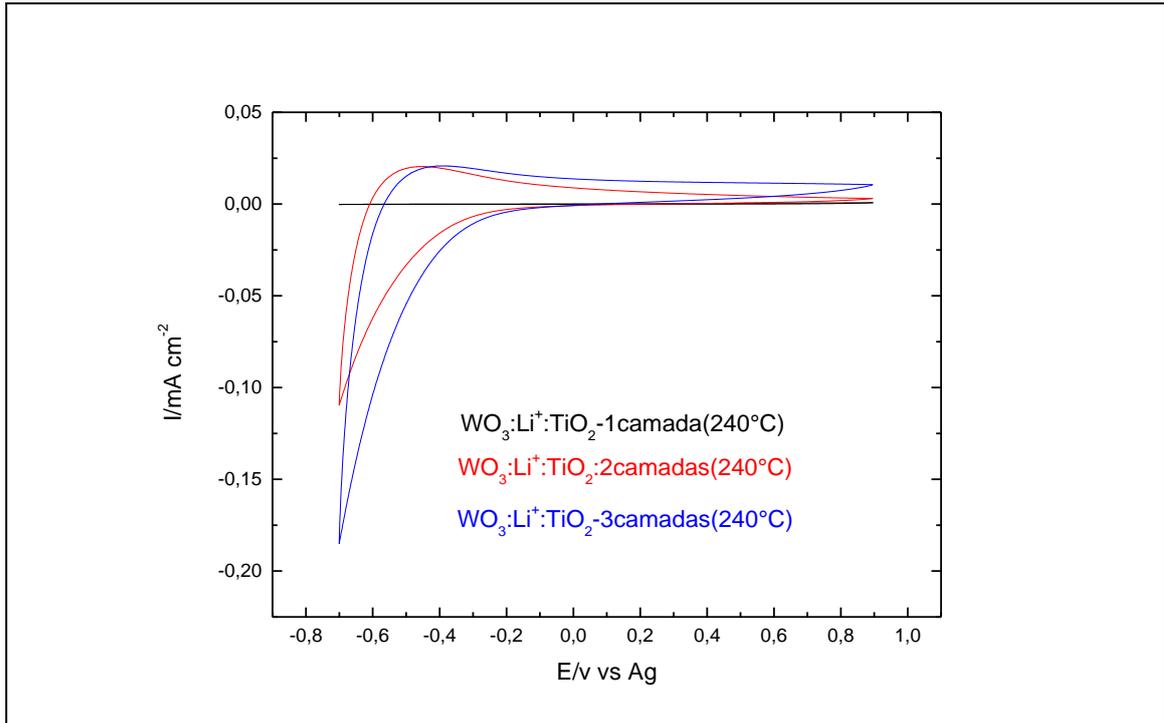


Figura 25- Voltametria cíclica do filme fino de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  com tratamento térmico a  $240^\circ\text{C}$  em função do número de camadas  
Fonte: Autora, 2013

### 8.7.5 Cronoamperometria dos Filmes Finos de $\text{WO}_3$ com tratamento térmico a $240^\circ\text{C}$

A Figura 26 apresenta as cronoamperometrias dos filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  para potências catódicas de  $-0,7\text{V}$  (colorido) e potências  $+0,9\text{V}$  (descolorido) aplicados durante 60 s. Observa-se que existe um aumento nas densidade de corrente para filmes litiado e filmes com dopagem de lítio e  $\text{TiO}_2$ . Importante também se observar que os processos de deintercalação de íons são mais rápidos que a intercalação. Esta propriedade é muito importante para se trabalhar com dispositivos eletrocromicos especialmente displays

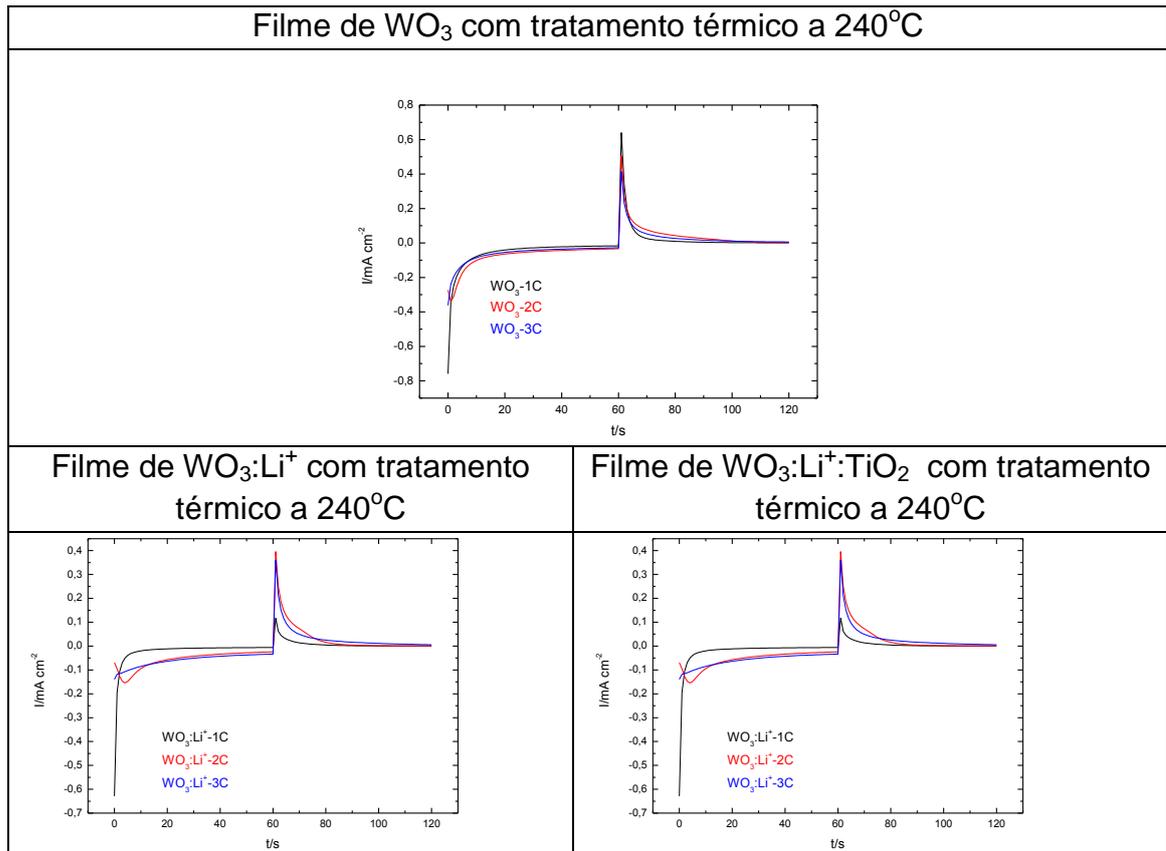


Figura 26-Cronoamperometria do filme fino de  $\text{WO}_3$  dopado e não dopado em função do número de camadas  
 Fonte: Autora, 2013

### 8.7.6 Cronocoulometria dos Filmes Finos de $\text{WO}_3$ com tratamento térmico a $240^\circ\text{C}$

A Figura 27 apresenta as cronocoulometrias dos filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  em função do número de camadas. As medidas foram realizadas para potencias catódicos de  $-0,7\text{V}$  (colorido) e potencias  $+0,9\text{V}$  (descolorido) aplicados durante 60 s. Observa-se que existe um aumento nas densidade de carga para filmes litiado e filmes com dopagem de lítio e  $\text{TiO}_2$ . Importante também se observar que os processos de deintercalação de íons são mais rápidas que a intercalação. Esta propriedade é muito importante para se trabalhar com dispositivos electrocrômicos especialmente displays. As densidade de carga foram 4,5, 5,2 e  $\sim 6,0$   $\text{mC}/\text{cm}^2$  para os filmes  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ , respectivamente.

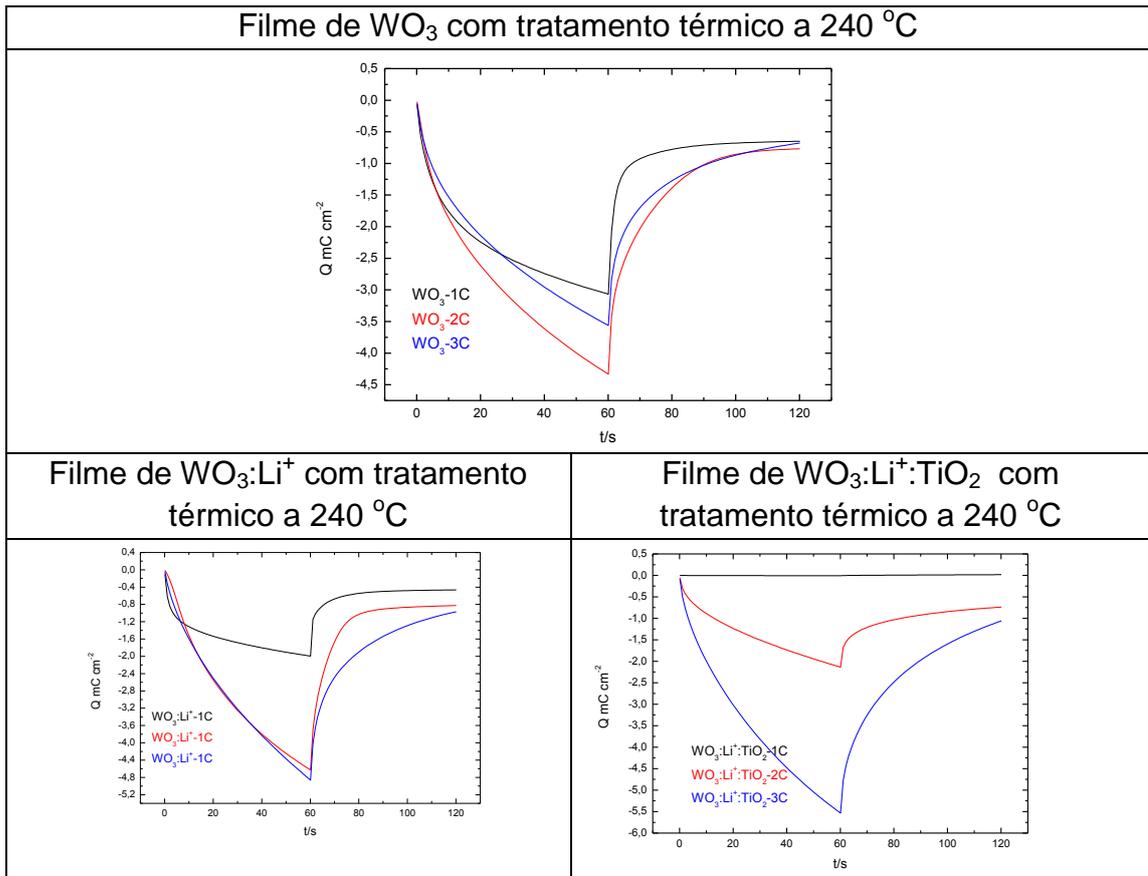


Figura 27- Cronocoulometria do filme fino de WO<sub>3</sub> dopado e não dopado com tratamento térmico a 240 °C em função do número de camadas  
Fonte: Autora, 2013

### 8.7.7 Medidas de transmitância

A Figura 28 mostra as medidas de transmissão óptica do filme de de WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> e WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup>:TiO<sub>2</sub>. Os espectros UV-Vis foram registrados *in situ* nos estados reduzido e oxidado, para potenciais fixos de +0,9 V (estado descolorido) e – 0.7V (estado colorido), para um tempo de polarização de 60 segundos.

Percebe-se que para o filme de WO<sub>3</sub>, considerando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de ~633 nm a transmissão é de ~83% no caso do filme sem polarização, e de 63% para o estado colorido depois do filme ser polarizado durante 60s, originando uma variação de transmitância de 20 %.

Para o caso do filme de WO<sub>3</sub>litiado se consideramos considerando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de ~633 nm a transmissão é de ~87% no caso do filme sem polarização, e de 63% para o estado colorido depois do filme ser polarizado durante 60s, originando uma variação de transmitância de 24 %.

Para o caso do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  se consideramos considerando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de  $\sim 633$  nm a transmissão é de  $\sim 87\%$  no caso do filme sem polarização, e de  $58\%$  para o estado colorido depois do filme ser polarizado durante 60s, originando uma variação de transmitância de  $\sim 30\%$ . Das medidas óticas podemos evidenciar a influencia do lítio e do  $\text{TiO}_2$  nos estados coloridos. Importante salientar que em todos os casos os processos são reversíveis

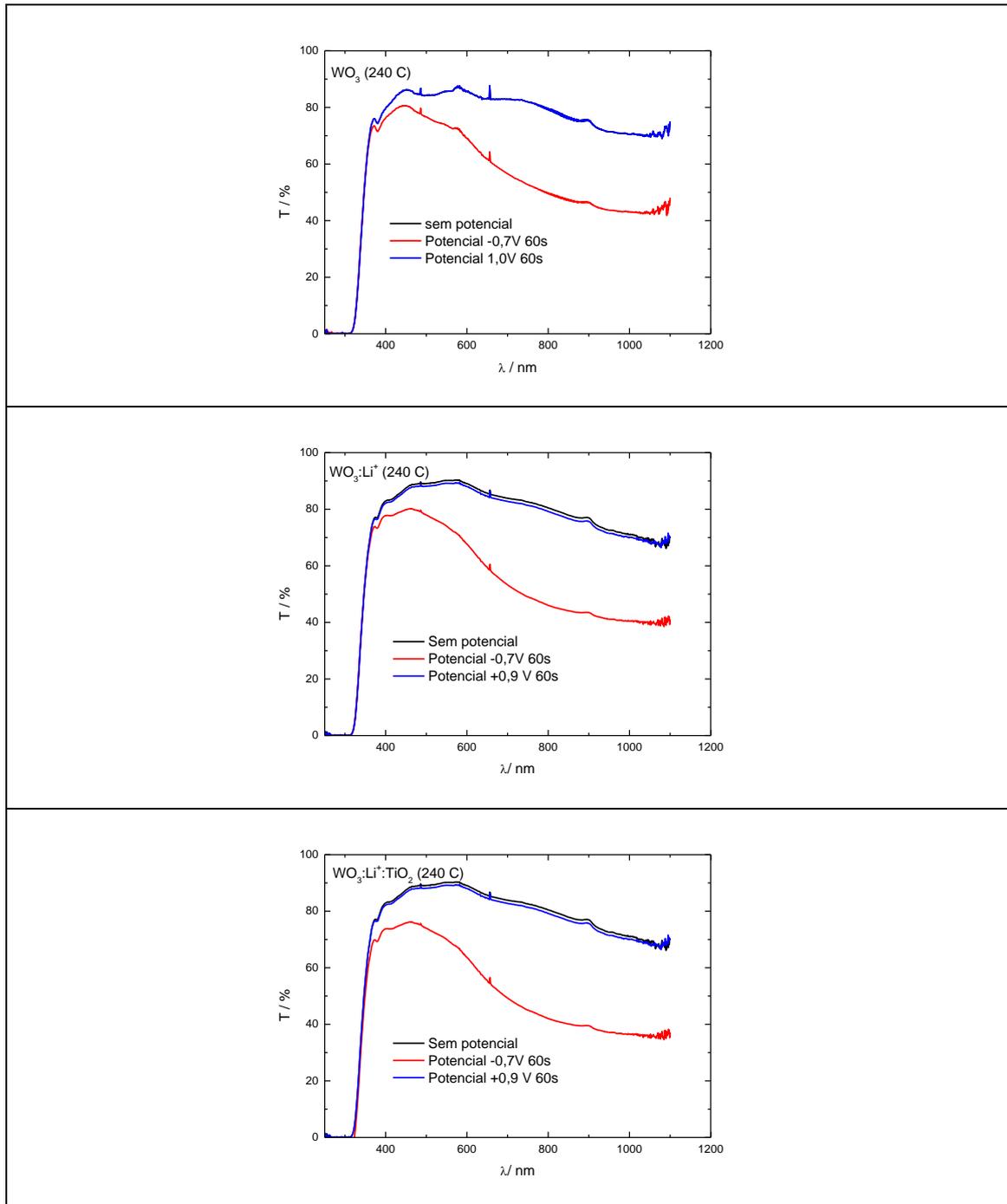


Figura 28- Transmitância dos filmes finos de  $\text{WO}_3$  dopado e não dopados para tratamento térmico a  $240^\circ\text{C}$  durante 1hr.

Fonte: Autora, 2013

### 8.7.8 Medidas de impedância (EIE)

Uma maneira comum para ilustrar espectro de impedância de um sistema é plotar um gráfico do plano real versus imaginário em um sistema complexo. Se a parte real ( $Z'$ ) é plotada no eixo X e a parte imaginária ( $Z''$ ) é traçada no eixo Y de um gráfico, temos um gráfico de Nyquist.

É bom lembrar que a linha Warburg indica sistemas de controle de transferência de massa. Em outras palavras, a forma do gráfico é devido a uma combinação de cinética e os processos de difusão, senão assim, na região de altas frequências, observam-se os processos controlados pela cinética das reações, enquanto que, para baixas frequências, são observados os processos de transporte de massa (difusão de íons). Esta região pode, às vezes, apresentar duas outras sub-regiões: uma de difusão semi-infinita (primeira reta do gráfico) e outra onde a difusão é limitada pelo acúmulo de cargas (reta vertical) e o comportamento é o de um capacitor puro (RANDLE, 1947).

As medidas de impedância mostradas abaixo correspondem ao filme de  $WO_3$  dopados e não dopados. Os gráficos de Nyquist mostrados nas, 30 e 31 têm um comportamento muito similar para filmes de óxido de titânio para regiões de baixa frequência.

Um comportamento quase Warburg (com uma inclinação de  $45^\circ$  no plano complexo) é claramente observado para o filme em questão. Neste filme uma difusão CPE-blocked aparece para regiões de frequências maiores comparadas a de outros filmes, isto quer dizer que os processos de relaxação estão mudando com as quantidades de  $Li^+$  presentes na rede dos filmes.

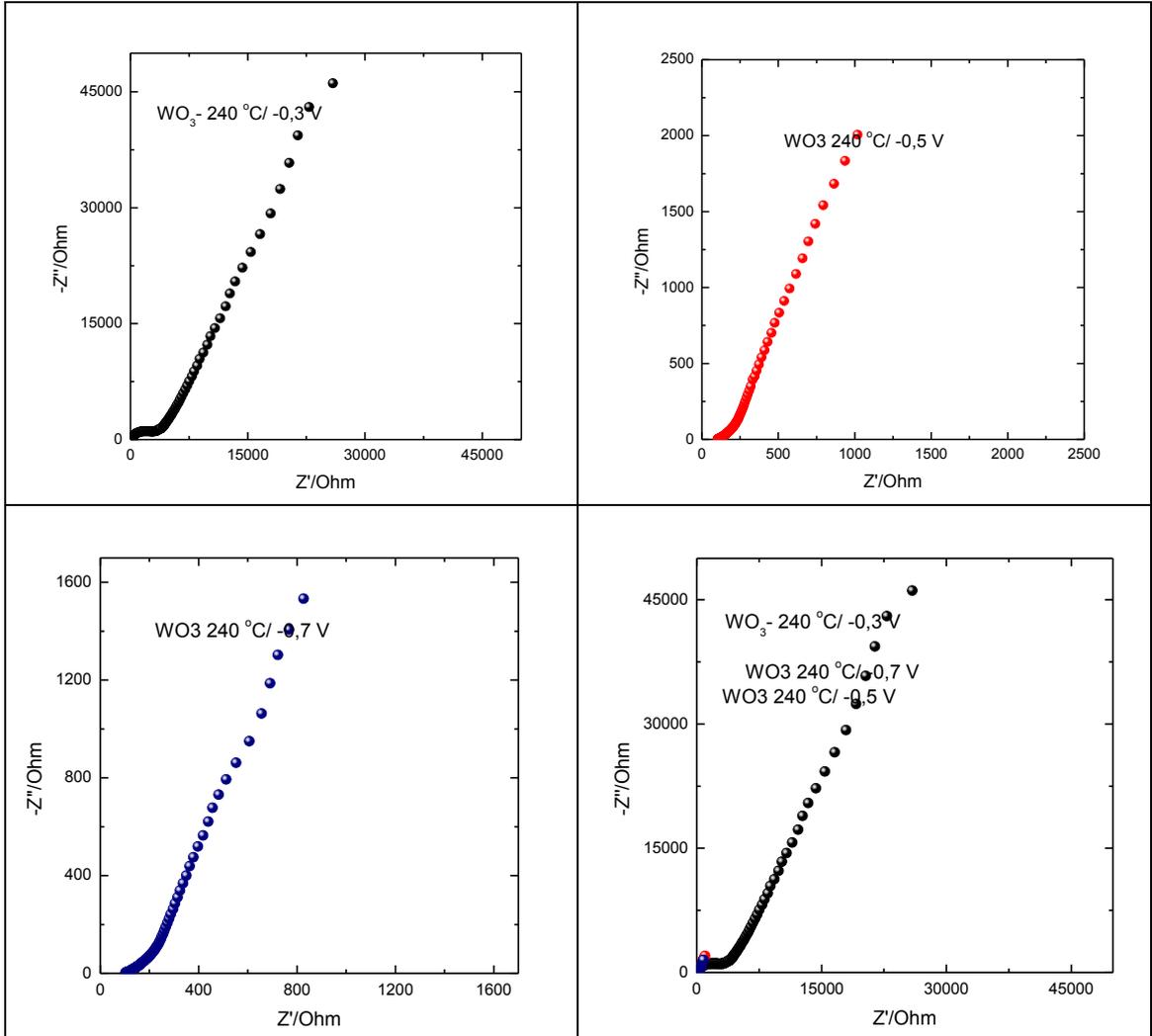


Figura 29 - Medidas de Impedância do filme de  $\text{WO}_3$  a diferentes potenciais  
 Fonte: Autora, 2013

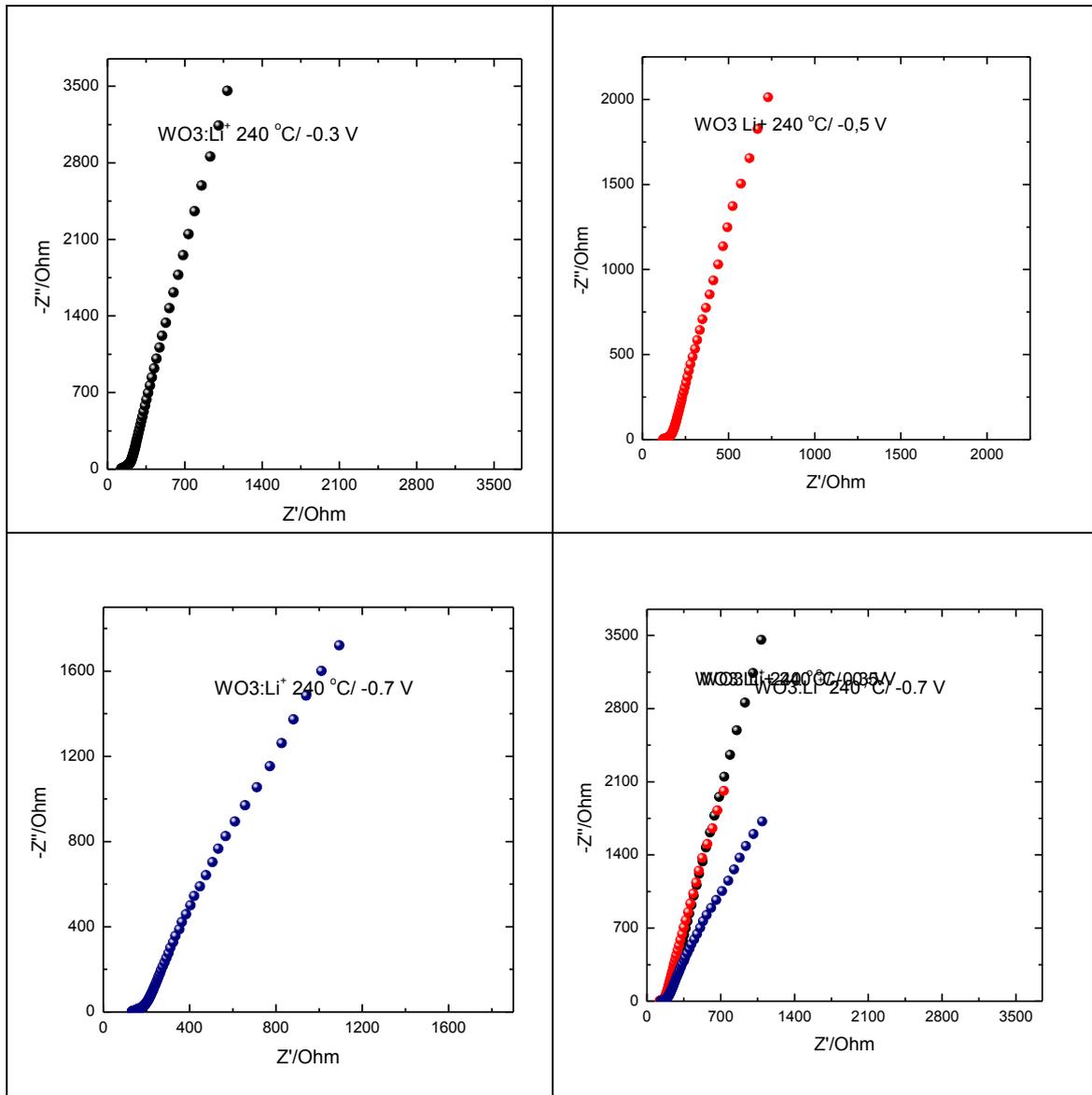


Figura 30- Medidas de Impedância do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  com as condições  
 Fonte: Autora, 2013

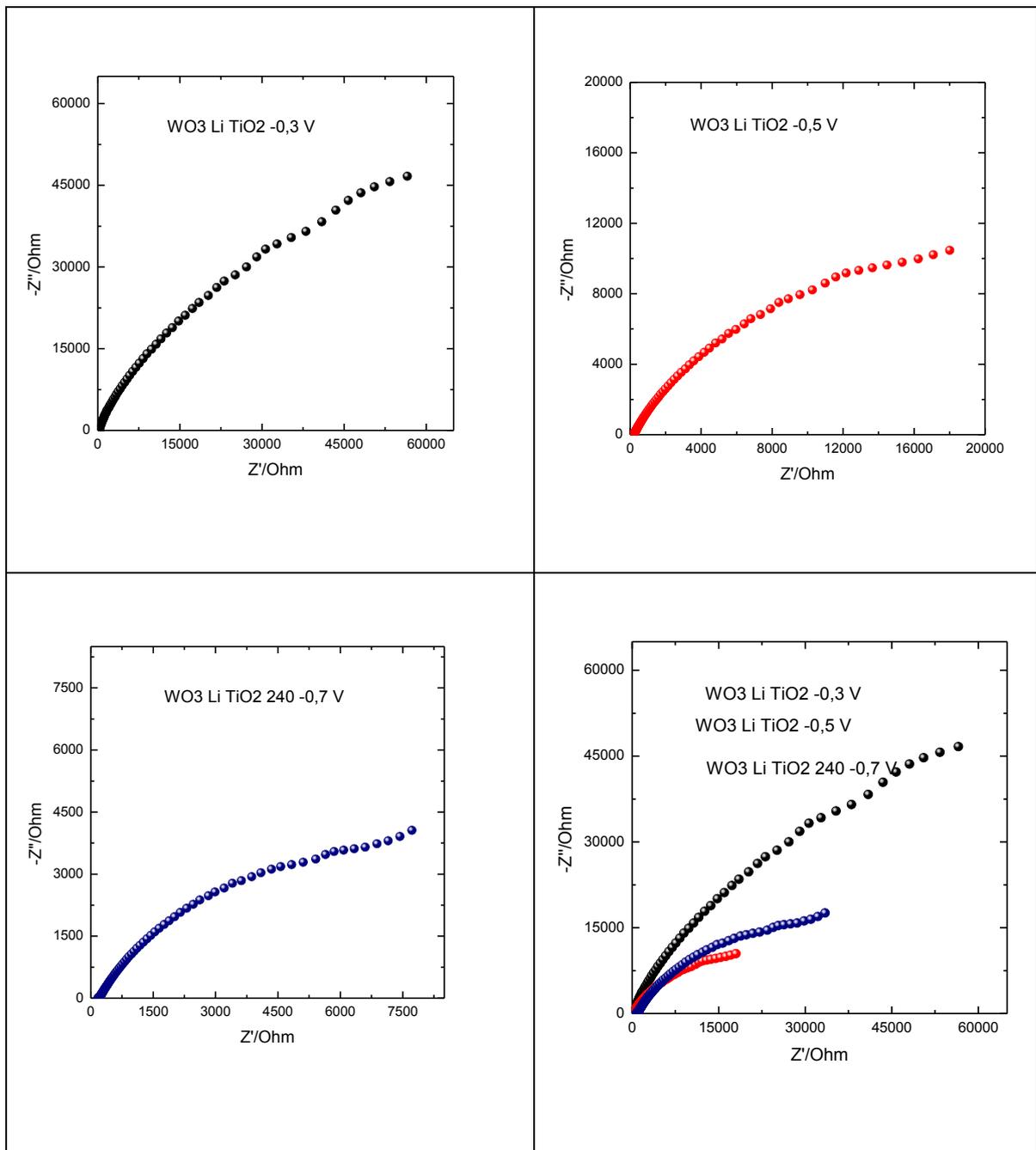


Figura 31 - Medidas de Impedância do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  a diferentes potenciais  
 Fonte: Autora, 2013

## 8.8 FILME DE $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ DEPOSITADO SOB ITO

Com o intuito de otimizar as propriedades eletroquímicas do filme  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  foram realizados os seguintes estudos:

- a) aumentar a espessura através da velocidade da deposição do filme, para este fim foram utilizadas a uma velocidade de 20 cm/min;
- b) mudar de substrato, usar ITO no lugar de FTO.

### 8.8.1 Medidas voltametria cíclica do filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+$

As medidas de voltametria do filme de  $\text{WO}_3$  dopados com lítio a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s, variando os potenciais entre  $-0,7\text{V}$  e  $+0,9$ . A Figura 32 mostra a voltametria cíclica do filme de  $\text{WO}_3$  dopado com 5 % de lítio. Observa-se uma mudança visível na forma da curva de potencial em função da corrente e esta mudança está associada a inserção de íons de  $\text{Li}^+$  na região de potenciais mais negativos de  $E=-0,1\text{V}$  até  $-0,7\text{V}$ . Após a inversão do sentido de varredura de potenciais inicia o processo de extração dos íons  $\text{Li}^+$  tendo um máximo anódico localizada a  $E=0,1\text{V}$ , a melhor resposta de descoloramento foi observada para o filme dopado com 5% de  $\text{CF}_3\text{LiO}_3\text{S}$ , filmes preparados em outras condições não apresentam a reversibilidade, permanecendo uma coloração azul no filme.

Se observamos os resultados anteriores, concluímos que a espessura e influencia do substrato foi o fator dessas mudanças significativas. Estes resultados são compatíveis aos da literatura

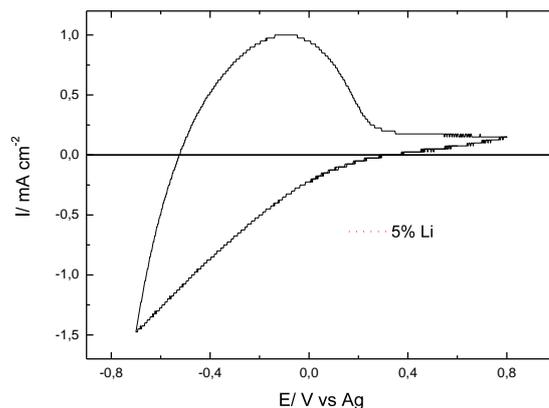


Figura 32 - Voltametria cíclica dos filmes de  $\text{WO}_3$  com lítio, velocidade de varredura de potencial de 50 mV/s.  
Fonte: Autora, 2013

### 8.8.2 Medidas óticas do filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+$

A mudança das propriedades óticas dos filmes de  $\text{WO}_3$  dopados (5% mol de  $\text{Li}^+$ ) foram realizados *in situ* variando o comprimento de onda de 350nm até 800nm (Figura 33). Onde o filme litiado exibe maior contraste ótico, apresentando 25% para o estado colorido e 80% para o estado descolorido.

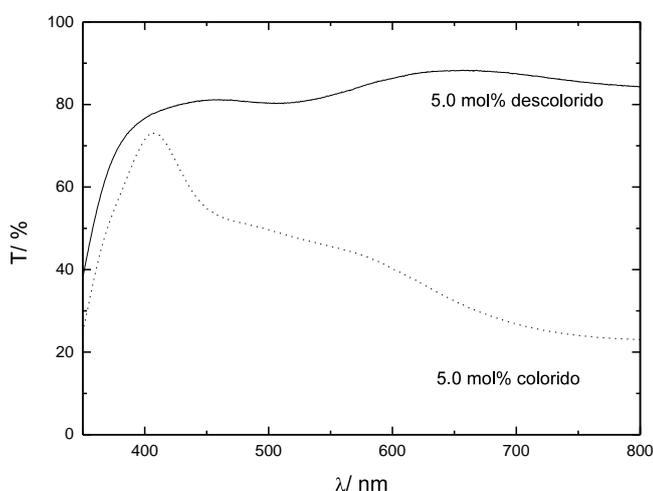


Figura 33 - Transmitância em função do comprimento de onda do filme de  $\text{WO}_3$  litiado 5 % mol e não litiado.

Fonte: Autora, 2013

### 8.8.3 Medidas de voltametria cíclica do filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$

As medidas de voltametria cíclica do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  estão apresentada na Figura 34, para os filmes de uma camada que foram calcinados a uma temperatura e  $240^\circ\text{C}$  durante 1 hora. O voltamograma cíclico foi obtido a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV/s, variando os potenciais entre  $-0,7$  V e  $+0,9$  V. Observa-se que comparando com o filme de  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  há uma diferença nas densidades de carga. Estes resultados tanto na voltametria e nas propriedades óticas evidencia a influencia do lítio e  $\text{TiO}_2$  nas propriedades eletrocrômicas

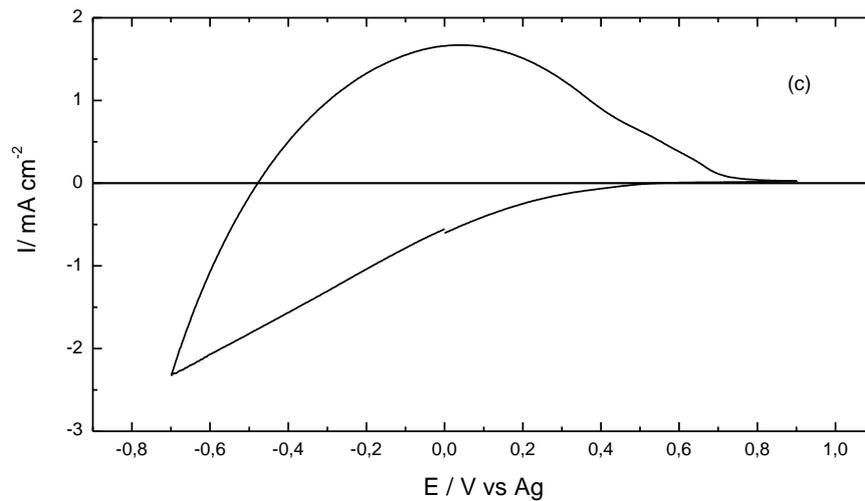


Figura 34- Voltametrias cíclicas de filmes de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$   
Fonte: Autora, 2013

#### 8.8.4 Medidas do filme de $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$

As medidas das propriedades óticas-eletróquímicas do filme de  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  apresentou em  $\lambda=550\text{nm}$  uma transmissão de 6.30% (estado colorido) e 83,34% (estado descolorido). Todos os filmes apresentaram excelentes propriedades ótica-eletróquímicas, como é observado na Figura 35.

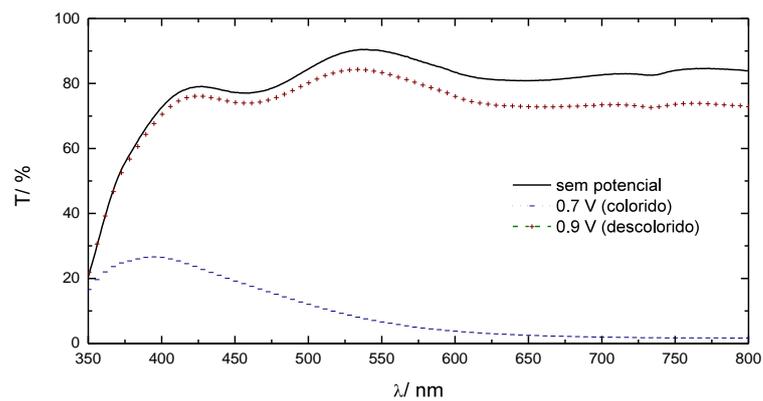


Figura 35- Medidas de transmitância do filme  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$ , para os estados coloridos e descoloridos.  
Fonte: Autora, 2013

## 9 CONCLUSÕES

O processo sol-gel para obtenção de filmes finos de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  mostrou resultados satisfatórios em relação às propriedades oxirredução.

Em relação ao número de camadas os filmes com três camadas apresentaram as melhores respostas eletroquímica e ótica. Já em relação à dopagem com vanádio a melhor proporção foi de 5 % mol.

As medidas de voltametria cíclica demonstraram que, no caso dos filmes dopados com lítio, o processo de inserção/extração é reversível, enquanto medidas cronoamperométricas, demonstraram que o processo de intercalação atinge o seu valor máximo ( $\sim 8\text{mC}/\text{cm}^2$ ) em 60s à  $-0,7\text{V}$ , para filmes dopados numa razão molar de 5% de titânio, com tratamento térmico entre camada e camada de  $240^\circ\text{C}$  por 60 minutos. As mesmas medidas mencionadas sugerem uma relação direta entre a estrutura do óxido (amorfa ou cristalina) e os valores de densidade de carga.

Os filmes de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  dopados com  $\text{Li}^+$  apresentaram uma maior reversibilidade, em relação aos filmes sem lítio, e a razão de carga catódica/anódica é igual a aproximadamente 1,04.

As análises de difração de raios-X para os precipitados e filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  mostraram a estrutura cristalina correspondente para os filmes com tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$  e amorfo a  $240^\circ\text{C}$  onde os filmes mostraram um bom comportamento eletrocromático.

As análises microscópicas dos filmes mostraram boa homogeneidade e ausência de rachaduras.

Das análises por AFM dos filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{TiO}_2$  foram obtidas informações da rugosidade (nm), onde os valores encontrados estão entre 7.61 nm, 14.2 nm e 17.8 nm, respectivamente

Filmes finos sol-gel de  $\text{WO}_3$  dopados com sal de lítio (5% mol) e titânio (5% mol) mostraram bons resultados para possível aplicação em arquitetura através das

janelas eletrocromicas, também são promissores e excelentes candidatos a aplicações eletroquímicas.

Como trabalho futuro pensa-se em obter os modelos matemáticos dos dispositivos eletrocromicos caracterizados com o objetivo de simular o comportamento destes dispositivos.

## REFERÊNCIAS

- AEGERTER, M.A. Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices, v.85, R. Reisfeld and C.K. Jorgensen (eds), **Structure and Bonding**, Berlin, p.149, 1996.
- ARMAROLI, N.; BALZANI, V.; **ANGEW.Chem. Int.**, v. 46, n. 2, 2007.
- ARMELAO, L. R. et al. **Chem**, v. 4, p. 407, 1994.
- AVELLANEDA, C. A. O. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. 1995. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- AEGERTER, M. A., PAWLICKA, A. et al. Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 8, n. 1-3, p. 689-96, 1997.
- AEGERTER, M. A. Two methods of obtaining sol-gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film for electrochromic devices. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 2181-5, 1998.
- AVENDAO, E.; RENSAMO, H.; AZENS, A. et al. Coloration mechanism in proton-intercalated electrochromic hydrated NiO<sub>y</sub> and Ni<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 8, p. 132-8, 2009.
- BALAJI, S. A.; ALBERT, S. Y.; DJAOUED, R. Brüning. Micro-Raman spectroscopic characterization of a tunable electrochromic device for application in smart windows. **J. Raman Spectrosc**, v. 40, p. 92-100, 2009.
- BANGE, K. Sol. Energy Mater. **SolarCells**, v. 58, p. 1, 1999.
- BECHINGER, C.; WIRTH, E.; LEIDERER, P. **Appl. Phys. Lett**, v. 20, p. 2834, 1996.
- BENSON, D.K.; TRACY, C.E. **Proc. Spie**, v. 562, p. 46, 1985.
- BENSON, J. et al. **Proc. Spie**, v. 1016, p. 19, 1988.
- BISWAS, P. K. Sol-gel thin films for optics and photonics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 59, n. 3, p. 456-74, 2011.
- BUENO, P.R.; BULHÕES, L.O.S. Synthesis and electrochromic behavior of lithium-doped WO<sub>3</sub> films. **Journal of Non Crystalline Solids**, v. 290, p. 115-21, 2001.

BULHÕES, L. O. S. Photochromic properties of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>:X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) thin films. **Solid State Ionics**, v. 165, n. 1-4, p. 117-21, 2003.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2009**: Ano base 2008. Rio de Janeiro: EPE, 2008. 244p.

BRINKER, C.J.; SCHERES, G.W. **Sol-gel Science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, Inc, 1990.

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

COLEMAN, J. P. et al. Solar Energy Mater. **Solar Cells**, v. 56, p. 395-418, 1999.

COLTON, R. J.; GUZMAN, A. M.; RABALAIS, J. X. **J. Appl.Phys**, v. 49, p. 409, 1978.

COSTA, E. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>**, 1998. 83f. Dissertação (Mestrado Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Paulo, Instituto de Física São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

D. DAVAZOGLU, G. LEVEQUE, A. Donnadieu. **Sol. Energy Mater**, v. 17, p. 379, 1988.

DEB, S. K. **Appl. Opt. Suppl**, v. 3, p. 192, 1969.

DENESUK, M. et al. **Coloration Behavior of HibridElectrochromic Films**, Optical Materials for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, V. Wittwer, C.G. Granqvist, C.M. Lampert (eds), 2255, p. 52, SPIE, Bellingham, 1994.

DENEUVILLE, A.; GERARD, P. J. **Electron.Mater**, v. 7, p. 559, 1978.

Dioxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocromico. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 727-32, 2000.

ELANGOVAN, E.; SCHIVASHANKAR, S.A.; RAMAMURTHI, K. Studies on Structural and electrical properties of sprayed SnO<sub>2</sub>: Sb films. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 1-2, p. 215-21, 2005.

ELLIOT, S.R. **Physics of Amorphous Materials**, Longman Scientific & Technical. New York: 1990.

EYEGLOSS FRAME. Nikon Corporation, Patente USD392667.

Eletrochromic oxides: a bandstructure approach. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 32, p. 369-82, 1994.

FERREIRA, Ernandão Silva. **Filmes Finos de Brometo de Tálcio (TlBr) Produzidos por Spray Pyrolysis**. Dissertação de Mestrado. Ribeirão Preto, 2005.

FERREIRA, Nilson dos Santos. **Morfologia e Propriedades Estruturais de Nanopartículas de ZnO Sintetizadas pelo Processo Sol-Gel Protéico**. 2010.

FLEISCH, T. H.; MAINS, G. J.; **J. Chem. Phys**, v. 76, p. 780, 1982.

FORNARO, L. et al. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 458, p. 406, 2001.

FUJITA, Y. et al. **J. Appl. Phys**, v. 24, p. 1082, 1985.

GAVRIYUK, A. I. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 3027, 1999.

GERALDO, V. et al. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 12, p. 4265-8, 2007.

G. R Gu, Zhi He, Yan-chun Tao, Ying-ai Li, Jun-Jie, Hong Yin, Wei Qin Li and Yon-nian Zhao, *Vacuun* 70 (2003).

GRANQVIST, C. G. Electrochromic materials: microstructure, electronic bands, and optical properties. **Appl. Phys. A**, v. 57, p. 3-12, 1993.

GREEN, S.; JONSON, E. K. et al. Electrochromic foil-based devices: Optical transmittance and modulation range, effect of ultraviolet irradiation, and quality assessment by 1/f current noise. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 17, p. 5921-26, 2008.

GRÄTZEL, M. PhotoElectrochemical Cells. **Nature**, v. 414, p. 338, 2001.

**Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**. Amsterdam: Elsevier: 1995.

HELMUT, D. Sol-gel: Science, processes and products. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 80, n. 1-3, p. 115-21, 1986.

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

HICHWA, B.P. et al. **J. Vac. Sci. Technol**, A 5, p. 1775, 1987.

HUTCHINGS, P. B. A. M. G. Chromic Phenomena Technological Applications of Colour Chemistry. **RSC Publishing**, v. 2nd Edition, p. 583, 2010.

IEA-International Energy Agency. **World Energy Outlook**, 2004.

INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2009. Disponível em:  
<<http://www.eia.doe.gov>>. Acesso em: 11 fev. 2010.

JUDEISTEIN, P. et al. Mobility range in hybrid materials. **MRS Symposium Proc.** San Francisco, v. 346, p. 937, 1994.

JUDEISTEIN, P.; TITMAN, J.; STAMM, M. et al. Investigation of ion-conducting polymers: structure-property relationships. **Chemical Materials**, v. 6, p. 127, 1994.

K. Balsubramanian, X. F. Peck and K. H. Guenther, *Appl. Opt.* 32 (1993).

KEÓMANY, D.; PETIT, J.P.; DEROO, D. Electrochemical insertion in sol-gel made  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  from lithium conducting polymer electrolyte: Relation with the material structure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 36, p. 397, 1995.

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

KIKUCHI, E.; IDA, K.; FUJISHIMA, A. J. *Electroanal. Chem*, v. 351, p. 105, 1993.

KUBO, T. et al. **Solid State Ionics**, v. 165, p. 209, 2003.

LEE, G.R., CRAYSTON, J. A. Electrochromic  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{NbO}_5$  silicone composite thin-films prepared by sol-gel processing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 381-6, 1991.

LEE, S. H.; DESHPANDE, R.; PARILLA, P. A. et al. Crystalline  $\text{WO}_3$  nanoparticles for highly improved electrochromic applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 763-66, 2006.

LIN, S.Y. et al. **Sol-Gel SciTechnol**, v. 53, p. 51-8, 2010.

M. Nakamura, D. Korzec, T. Aoki, J. Engemann,

MACEDO, M. A. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-gel para Dispositivos Eletrocromicos**. 1994. 93 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

MACEDO, M.A. Tese de Doutorado, IFSC-USP, 1994.

MAČEK, M.; OREL, B.; OPARA KRAŠOVEC, U. The effect of lithiation on the electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 9, p. 3002-10, 1997.

MACHIDA, N.; TATSUMISAGO, M.; MINAMI, T. Electrochromic Properties of Sputtered Amorphous Films in the Systems  $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Li}_2\text{O-WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, n. 9, p. 1963-6, 1986.

MAIA, A. **Balanço Mineral Brasileiro**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/legis/Balan%2001/pdf/titanio.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2005.

MAKISHIMA, A.; ASAMI, M.; WADA, K. Preparation and properties of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> coatings by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 310, 1990.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica e termogravimetria. In: CANEVAROLO JUNIOR, S.V. (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 209-28.

MELO, L. O. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Dopados com Li<sup>+</sup> Visando Possível Aplicação na Arquitetura**. 2001. 81f. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

MONDELAERS, D. et al. Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 5, p. 901-14, Apr. 2002.

MONK, P.M.S.; MORTIMER, R.J.; ROSSEINSKY, D.R. **Electrochromism Fundamentals and Applications**, VCH, Weinheim, 1995.

Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2012.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 53, p. 737-40, 1991.

OHZUKU, T.; HIRAI, T. **Electrochimica Acta**, v. 27, p. 1263, 1982.

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

OPARA, K. U.; OREL, B.; BUKOVEC, N.; REISFELD, R. Electrochromism of CeVO<sub>4</sub> and Ce/V-oxide ion storage films prepared by the sol-gel route. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 1, n. 2, p. 104, 1998.

OREL, B. et al. Solar Energy Mater. **Solar Cells**, v. 56, n. 343-73, 1999.

OREL, Z.C.; OREL, B. Ion storage properties of CeO<sub>2</sub> and mixed CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> coatings. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 2284, 1995.

PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M. A. Synthesis of multicolor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 301, p. 236-41, 1997.

PAWLICKA, A. The CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol-gel film: A counter-electrode for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v. 471, n. 1-2, p. 100-4, 2005.

PAWLICKA, A. Filmes finos sol-gel de CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, **Anais 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. I, p. 169, 1997.

PEREDNIS, Dainius. **Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solide Oxide Fuel Cells**.14p. Tese (Doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.

Preparation of transparent CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings for eletrochromicdevices. **Thin Solid Films**, v. 335, p. 245, 1998.

PURUSHOTHAMAN, K. K.; MURALIDHARAN, G. The effect of annealing temperature on the electrochromic properties of nanostructured NiO films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 8, p. 1195-1201, 2009.

**Philos. Mag**, v. 27, p. 801, 1973.

RAPHAEL, E. **Estudo de Eletrólitos Poliméricos à Base de Agar para Aplicação em Dispositivos Eletrocrômicos**.2010. 138p. Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

REINHART, C. F.; WIENOLD, J. The Daylighting Dashboard: a simulation-based design analysis for daylit spaces. **Building and Environment**, v. 46, n. 2, p. 386-96, 2011.

Remisniscences on the discovery of eletrochromic phenomena in transition metal oxides. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 39, p. 191-201, 1995.

Recent advences in electrochromics for smart windows application. **Sol. Energy**, v. 63, n. 4, p. 199-216, 1998.

SAKKA, S. **Handbook of Sol-gel Science and Technology: Processing, Characterization And Applications**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.

SANCHEZ, C.; RIBOT, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New Journal of Chemistry**, v. 18, p.1007, 1994.

**Solid State Ionics**, v. 479, p. 53-6, 1992.

SCARMINIO, J.; LOURENÇO, A.; GORENSTEIN, A. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films. **Thin Solid Films**, v. 302, n. 1-2, p. 66-70, 1997.

SCROSATI, B. **Applications of Electroactive Polymers**, Chapman & Hall. Londres: 1993.

SOMASUNDARAM, S. et al. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 539, 2006.

SU, L.; LU, Z. J. Photochem. **Photobiol.**, v. 107, p. 245, 1997.

TIRADENTES, Átalo Antônio Rodrigues. **Uso da Energia Solar para Geração de Eletricidade e para Aquecimento de Água**. Universidade Federal de Lavras – MG, Curso de Pós-Graduação Latu-Sensu – Fontes Alternativas de Energia – FAE. Lavras, Minas Gerais, 2007.

TITANIUM, a Technical Guide. Ed. ASM International, 1989.

THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films SnCl<sub>2</sub> precursor. **Thin Solid Films**, v. 402, n. 1-2, p. 71-8, 2002.

Thermodynamic study of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> thin films. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 138, n. 2, p. 123-7, 2007.

VALLA, B. et al. Transparent storage layers for H<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup> ions prepared by sol-gel technique. **Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion X**, v. 1536, 1991

VARIABLE reflectance automobile mirror. Gentex, Patente US5751467.

VIDOTTI, M.; TORRESI, R. Eletrodos Modificados por Hidróxido de Níquel: Um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, electrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2176-86, 2010.

WANG, J.; BELL, J.M. Solar Energy Mater. **Solar Cells**, v. 43, p. 377-91, 1996.

WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. p. 1. (Chemical analysis, v. 19).

WITHAM, H.S. et al. **Sci. Technol. A**, v. 11, n. 4, p. 1818-87, 1993.

**World Energy Statistics**, 2006.

WHITTINGHAM, M. S.; BULL, M. R. S. v. 9, p. 31, 1989.

YANG, Y. A. et al. **Phys. Chem. Solids**, v. 59, p. 1667, 1998.

YAO, J. N. et al. J. Electroanal. **Chem**, v. 290, p. 263, 1990.

**Phys. Chem**, v. 13, p. 1990, 1994.

YI, G.; SAYER, M. Sol-gel processing of complex oxide films. **Ceramic Bulletin**, v. 70, n. 7, p. 1173, 1991.

Y. DIMITRIEV, Y. I.; R. IORDANOVA. History of Sol-Gel Science and Technology (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181-92, 2008.

Y. Hatanaka; *Appl. Surf. Sci.* 175-176 (2006) 697.

ZELAYA-ANGEL, et al. **J. Appl. Phys**, v. 51, p. 6022, 1980.

ZOPPI, R. A.; MORTEAN, N. H. R. Sol-gel titanium dioxide: Properties and electrochromic behavior. **Dióxido de titânio sol-gel: Propriedades e comportamento eletrocromico**, v. 23, n. 6, p. 727-32, 2000.

ZHENG, M. P. et al. **J. Mater. Sci. Lett**, v. 20, p. 485, 2001.