

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais**



**Dissertação**

**Propriedades fotocromáticas e eletrocromáticas  
dos filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$**

**Daiane Mendes Landarin**

**Daiane Mendes Landarin**

**“PROPRIEDADES FOTOCRÔMICAS E ELETROCRÔMICAS  
DOS FILMES DE WO<sub>3</sub> E WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> e WO<sub>3</sub>: Li<sup>+</sup>:ZrO<sub>2</sub>”**

Dissertação apresentado 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, Área de Concentração Materiais Nanoestruturados.

Orientador: Prof. Dr. César O. Avellaneda

Pelotas, 2014

Banca Examinadora:

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

Prof. Dra. Aline Joana R. Wohlmuth A. dos Santos, UFPel

Prof. Dra. Silvana Da Dalt, UFPel

Suplente: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño, UFPel

## Resumo

LANDARIN, Daiane Mendes. **Propriedades eletrocromicas e fotocromicas dos filmes de  $WO_3$ ,  $WO_3:Li^+$  e  $WO_3:Li^+:ZrO_2$**  – Projeto de dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

A questão energética é um dos pontos de maior relevância na atualidade. Estudos mostram as implicações e o impacto tanto ambiental, quanto social e econômico causado pelo consumo de energia. E a principal alternativa para suprir essa possível crise energética são as fontes alternativas, assim como a criação de novas tecnologias que venham reduzir o consumo. É devido a este cenário que os materiais cromogênicos estão sendo amplamente estudados e é neste contexto que o projeto está inserido, tendo como finalidade estudar, preparar e caracterizar filmes finos com propriedades eletrocromicas e fotocromicas, especificamente filmes finos de óxido de tungstênio dopados e não dopados com óxido de zircônio e íons lítio, que farão parte do eletrodo de trabalho de um dispositivo eletrocromico, tendo como objetivo a obtenção de propriedades foto e eletrocromicas satisfatórias, como: reversibilidade, memória óptica, estabilidade e durabilidade. A preparação dos óxidos foi realizada pelo processo sol-gel, onde os sóis foram obtidos a partir do tungstênio metálico, tendo como precursores o sal de lítio ( $LiCF_3SO_3$ ) e alcóxido de zircônio (isopropóxido de zircônio), 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 eletrocromicas e fotocromicas desejadas. Os filmes depositados após rápida hidrólise no ar foram submetidos ao tratamento térmico a  $240\text{ }^\circ\text{C}$  durante uma hora em atmosfera de ar. Os filmes finos eletrocromicos de  $WO_3$  e  $WO_3$  dopados foram estudados através de técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, cronocoulometria e impedância), estruturais (raios X), morfológica (AFM) e ainda óptica (transmitância). Já os filmes fotocromicos de  $WO_3$  dopados e não dopados foram estudados a partir de medidas ópticas (UV-Vis) para estudar os processos de coloração.

**Palavras-chave:** filmes finos; eletrocromismo; fotocromismo;  $WO_3$ ;  $Li^+$ ,  $ZrO_2$ .

## Abstract

LANDARIN, Daiane Mendes. **Photochromic and electrochromic properties of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  and  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  films** – Master Research Project – Post graduation Program of Material Science and Engineering. Federal University of Pelotas.

The energy issue is one of the points of greatest relevance. Studies show the implications and influences both environmentally, and socially and economically. And the main alternative to overcome this energy crisis are the possible alternative sources of energy as well as the creation of new technologies that will reduce energy consumption. Chromogenic materials are being widely studied and is this project is inserted with the purpose to study, prepare and characterize thin films with electrochromic properties. Specifically thin films of tungsten oxide doped and non-doped, which will be part of the working electrode of an electrochromic device, with the objective of obtaining satisfactory photo and electrochromic properties, such as reversibility, optical memory, stability and durability. The preparation of the oxides was performed by the Sol-gel process, where the sols were obtained from tungsten metal precursors having as the lithium salt ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) and zirconium alkoxide (zirconium 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). A systematic study was conducted to obtain films with photochromic and electrochromic properties desired. The deposited films after rapid hydrolysis in the air were submitted to heat treatment at  $240^\circ\text{C}$  for one hour in air atmosphere. The electrochromic thin films of  $\text{WO}_3$  and  $\text{WO}_3$  doped were studied by electrochemical techniques (cyclic voltammetry, chronocoulometry and impedance), structural (X-rays), morphological (AFM) and also optical (transmittance). Have the photochromic films of  $\text{WO}_3$  doped and undoped were studied from optical measurements (UV-Vis) in order to study the coloration process.

**Keywords:** thin films; electrochromism; photochromism;  $\text{WO}_3$ ;  $\text{Li}^+$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do dispositivo eletrocromico. (GRANQVIST, AZENS, <i>et al.</i> , 1998) .....	19
Figura 2 – Estrutura e funcionalidade do dispositivo eletrocromico. Adaptado. (GRANQVIST, AZENS, <i>et al.</i> , 1998) .....	21
Figura 3 – Princípio de Funcionamento de diferentes tipos de dispositivos eletrocromicos. (GRANQVIST, AZENS, <i>et al.</i> , 1998) Adaptado.....	21
Figura 4 – Esquema demonstrando o fotocromismo .....	26
Figura 5 – Esquema do mecanismo de injeção de prótons e elétrons para o interior de um filme de WO <sub>3</sub> : (a) Adsorção da molécula de formaldeído na superfície do filme, (b) Decomposição dessa molécula adsorvida quando o filme é exposto a radiação UV. (GALVÃO, 2001).....	28
Figura 6 – Processo Sol-gel .....	31
Figura 7 – (a) Géis Coloidais; (b) Géis Poliméricos. Adaptado. (HIRATSUKA, 1994). .....	32
Figura 8 – Diagrama em blocos do processo sol-gel .....	34
Figura 9 – Representação do processo de deposição pela técnica <i>dip-coating</i> : (a) imersão; (b) emersão; (c) deposição e drenagem; (d) drenagem e evaporação. Adaptado. (MESSIAS, 1998).....	35
Figura 10 – Processo de deposição do filme no substrato .....	36
Figura 11 – Diagrama em blocos da preparação dos sois de WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> e WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> :ZrO <sub>2</sub> . .....	37
Figura 12 – Preparação dos filmes de WO <sub>3</sub> dopados e não dopados.....	38
Figura 13 – Difração de raios X do precipitado de: WO <sub>3</sub> à temperatura de 240 e 450°C; (b) WO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> : Li <sup>+</sup> e WO <sub>3</sub> : Li <sup>+</sup> :ZrO <sub>2</sub> à 240°C .....	43
Figura 14 – Voltametria cíclica para o filme de WO <sub>3</sub> de 1, 2 e 3C à (a) 240°C e (b) 450°C. ....	44
Figura 15 – Densidade de carga para o filme de WO <sub>3</sub> de 1, 2 e 3C à (a) 240°C e (b) 450°C. ....	45
Figura 16 – Densidades de carga para os filmes de WO <sub>3</sub> de 1, 2 e 3 camadas. ....	46
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos para os filmes de WO <sub>3</sub> de 1, 2 e 3 camadas. ..	47

Figura 18 – Densidade de carga dos filmes de duas camadas de $WO_3$ e $WO_3: Li^+$ e $WO_3:Li^+:ZrO_2$ à $240^\circ C$ . .....	48
Figura 19 – Voltametria dos filmes de duas camadas de $WO_3$ e $WO_3: Li^+$ e $WO_3:Li^+:ZrO_2$ à $240^\circ C$ .....	48
Figura 20 – Difração de raios X do precipitado de: $WO_3$ , $WO_3: Li^+$ e $WO_3: Li^+:ZrO_2$ à $240^\circ C$ .....	49
Figura 21 – Impedância do filme de duas camadas de (a): $WO_3$ à $240^\circ C$ , (b) $WO_3: Li^+$ à $240^\circ C$ e (c) $WO_3:Li^+:ZrO_2$ à $240^\circ C$ .....	50
Figura 22 – Micrografia de AFM do filme de duas camadas de $WO_3$ à $240^\circ C$ .....	51
Figura 23 – Micrografia de AFM do filme de duas camadas de $WO_3: Li^+$ à $240^\circ C$ ....	51
Figura 24 – Micrografia de AFM do filme de duas camadas de $WO_3: Li^+:ZrO_2$ à $240^\circ C$ .....	51
Figura 25 - Transmitância dos filmes finos de $WO_3$ dopado e não dopado para tratamento térmico a $240^\circ C$ durante 1hr. ....	52
Figura 26 – Medidas de transmitância para filmes de $WO_3$ de 3 camadas para as temperaturas de: (a) $100^\circ C$ ; (b) $120^\circ C$ ; (c) $150^\circ C$ , e <i>dip-coating</i> de $v= 20$ cm/min....	544
Figura 27 – Medidas de transmitância para filmes de $WO_3:ZrO_2$ de 3 camadas para as temperaturas de: (a) $100^\circ C$ ; (b) $120^\circ C$ ; (c) $150^\circ C$ , e <i>dip-coating</i> de $v= 20$ cm/min .	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Respostas eletrocromicas do filme $\text{WO}_3$ de duas camadas .....	53
Tabela 2 – Respostas fotocromicas do filme $\text{WO}_3$ de três camadas.....	544
Tabela 3 – Respostas fotocromicas do filme $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$ de três camadas .....	56
Tabela 4 – Respostas fotocromicas de filmes de duas e três camadas de $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ e $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$ .....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM – Microscopia de Força Atômica  
CRT – Tubos de Raios Catódicos  
DE – Dispositivos Eletrocromicos  
DO – Densidade Óptica  
Eg – Energia de Band Gap  
EO – Potencial de Oxidação  
ER – Potencial de Redução  
FTO – Óxido de Estanho dopado com Flúor  
IFSul – Instituto Federal Sul-Rio-grandense  
IQSC – Instituto de Química de São Carlos  
ITO – Óxido de Estanho dopado com Índio  
LCD – Cristal Líquido  
LED – Diodos Emissores de Luz  
T<sub>c</sub> – Transmissão no Estado Colorido  
T<sub>t</sub> – Transmissão no Estado Transparente  
UFPEl – Universidade Federal de Pelotas  
UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa Campus Bagé  
USP – Universidade de São Paulo  
UV-Vis – Ultravioleta visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta T$  – Variação da transmissão entre o estado colorido e o estado transparente

$^+\delta$  – Carga parcial positiva

$^-\delta$  – Carga parcial negativa

Ag – Prata

CO – Monóxido de Carbono

CH<sub>2</sub>O – Formaldeído

Cr – Cromo

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de Cromo (III)

H<sup>+</sup> – Íon de hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

Li<sup>+</sup> – Íon de lítio

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

MoO<sub>3</sub> – Óxido de molibdênio (VI)

Nb – Nióbio

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

NiO – Óxido de níquel (II)

Ti – Titânio

TiO<sub>2</sub> – Óxido de titânio (IV)

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Óxido de vanádio (V)

WO<sub>3</sub> – Óxido de tungstênio (VI)

Zr - Zircônio

ZrO<sub>2</sub> - Óxido de zircônio (IV)

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	11
1.1	Objetivos .....	12
1.1.1	Objetivo geral.....	13
1.1.2	Objetivos específicos .....	13
2	Revisão Bibliográfica .....	14
2.1	Cromismo .....	14
2.2	Eletrocromismo e Fotocromismo.....	14
2.2.1	Histórico do eletrocromismo e fotocromismo .....	14
2.2.3	Eletrocromismo .....	16
2.3	Materiais eletrocromicos.....	16
2.3.1	Dispositivo Eletrocromico.....	18
2.3.2	Óxidos de metais de transição.....	22
2.2.2	Fotocromismo .....	26
2.4	Processo sol-gel.....	29
2.4.1	Breve histórico do processo sol-gel: .....	29
2.4.2	Processo sol-gel .....	30
2.4.3	Géis poliméricos e coloidais.....	31
2.4.4	Descrição química do processo Sol-gel.....	32
2.4.5	Filmes finos obtidos pelo processo Sol-gel.....	33
2.4.6	Técnicas de deposição de filmes finos Sol-gel .....	34
3	Materiais e Métodos.....	37
3.1	Preparação dos sois e filmes para caracterização eletrocromica.....	37
3.1.1	Preparação dos sois de $WO_3$ , $WO_3:Li^+$ e $WO_3:Li^+:ZrO_2$ .....	37
3.1.2	Preparação dos filmes eletrocromicos de $WO_3$ , $WO_3:Li^+$ e $WO_3:Li^+:ZrO_2$ .....	37
3.2	Preparação dos sois e filmes para caracterização fotocromica.....	38

3.2.1	Preparação dos sois $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3\text{:Li}^+$ e $\text{WO}_3\text{:ZrO}_2$ .....	38
3.2.2	Preparação dos filmes fotocromicos de $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3\text{:Li}^+$ e $\text{WO}_3\text{:ZrO}_2$ .....	38
3.3	Caracterização dos filmes finos eletrocromicos de $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3\text{:Li}^+$ e $\text{WO}_3\text{:Li}^+\text{:ZrO}_2$ .....	38
3.3.1	Difração de raios X.....	39
3.3.2	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	39
3.3.3	Cronocoulometria e voltametria cíclica .....	40
3.3.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	41
3.3.5	Transmitância óptica.....	42
3.4	Caracterização dos filmes finos fotocromicos de $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3\text{:Li}^+$ e $\text{WO}_3\text{:ZrO}_2$ .....	42
3.4.1	Transmitância óptica dos filmes fotocromicos.....	42
4	Resultados e Discussões.....	43
4.1	Caracterizações Eletrocromicas .....	43
4.1.1	Influência da Temperatura .....	43
4.1.2	Influência do número de camadas .....	45
4.1.3	Influência da dopagem dos filmes com íons $\text{Li}^+$ e $\text{ZrO}_2$ .....	47
4.2	Caracterizações fotocromicas .....	53
4.2.1	Medidas de transmitância óptica de filmes dopados e não dopados de três camadas.....	53
	Conclusões: .....	57
	BIBLIOGRAFIA .....	58

## 1 Introdução

O uso de forma descontrolada das reservas esgotáveis de combustíveis fósseis e os danos ambientais causados pela exploração desses recursos energéticos conjectura um cenário preocupante para anos futuros. Diversos estudos apontam para esta situação, tendo ainda como agravante o aumento crescente da demanda energética por parte da população mundial.

Devido a este cenário que ocorre a busca por fontes alternativas de energia, assim como por novas tecnologias que consigam otimizar o consumo energético, afim de atender as demandas energéticas da sociedade, assegurando qualidade e abundância de energia assim como redução nos prejuízos causados ao meio ambiente.

Uma das fontes renováveis de energia que tem grande destaque é a energia oriunda do sol, esta é inesgotável na escala terrestre de tempo, como fonte de luz e calor, além de não ser poluente sendo considerada por muitos estudiosos a alternativa mais promissora do milênio (OLIVEIRA, 2000).

Hoje é notório o interesse em se desenvolver tecnologias para o aproveitamento da luz solar, assim como a maximização da eficiência em seus processos de aproveitamento. No entanto, esta renovada preocupação se deve também, ao grande interesse por outros mercados especializados tais como o automobilístico, aeroespacial, militar, de diversão, entre outros, os quais parecem muito promissores em curto prazo, podendo haver grande movimentação financeira (TORRESI, 2000) (CAI, 2013).

É com o intuito de otimizar o consumo de energia e aproveitar a luz solar que surgem ideias, pesquisas e estudos relacionados ao vidro já que este está presente com bastante frequência na arquitetura e construção civil moderna. O vidro apesar de proporcionar uma estética elegante, boa luminosidade, aproximação ao ambiente externo devido sua transparência (vista para o exterior), causa certo desconforto térmico, já que é muito dependente das condições climáticas externas devido a sua propriedade de condutância térmica, que por ser um bom condutor, faz com que o ambiente interno aqueça e resfrie mais intensamente em um período de tempo mais curto.

As janelas representam a principal fonte de ganho de calor no verão e significativa perda de calor no inverno, porém o desenvolvimento de novos produtos

e tecnologias está alterando o desempenho energético destas de uma forma bastante significativa, mudando a forma de selecioná-las e utilizá-las. Como exemplos dessa inovação têm-se: os vidros coloridos, os termorreletores, os filmes de controle solar, as micropersianas, as janelas de caixilhos duplos e triplos, vidros dicróicos e, mais recentemente, os vidros eletrocromicos (CARMODY, 1996). Porém, incontestavelmente, o uso indiscriminado de grandes áreas transparentes em fachadas, sem elementos de proteção solar, deve ser questionado, devido aos problemas gerados pelo excessivo ganho de calor que ocorre através dessas superfícies.

Neste trabalho será dado destaque aos materiais cromogênicos, ou seja, materiais capazes de mudar suas propriedades ópticas como: absorção, transmissão ou reflexão, devido a uma mudança nas condições do meio, mais especificamente os materiais eletrocromicos e fotocromicos, sendo que o primeiro altera sua coloração quando se aplica um campo elétrico e o outro quando exposto a luz visível. Estes materiais têm sido estudados para aplicação em dispositivos eletrocromicos, como nas janelas eletrocromicas, com o intuito de se controlar a transmissão de energia óptica, já que quando submetidos a aplicações de corrente elétrica ou potencial elétrico, possuem a capacidade de alterar estas propriedades (TORRESI, 2000).

O representante mais amplamente utilizado dos materiais fotocromicos e eletrocromicos para a confecção das janelas inteligentes são os filmes de óxido de tungstênio (VI) (LI, 2014). A preparação destes filmes deve ser realizada com muito cuidado e eficiência, para que o filme resultante apresente as propriedades ópticas necessárias para as aplicações, como, por exemplo, na janelas inteligentes. Por esse motivo que foi escolhido o processo sol-gel e a técnica *dip-coating* como métodos de preparação, já que juntos possuem vantagens sobre outras técnicas.

Essa tecnologia desperta interesse devido a diversas formas de aplicações seja em carros, em que o motorista poderia alterar a cor do espelho ou teto solar com um simples clique em um botão, ou em prédios onde seria permitido escurecer ou clarear o ambiente a qualquer momento para torná-lo mais privativo, elegante, ou ainda como uma forma de evitar o calor em excesso dentro deste ambiente.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar filmes finos de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  e avaliar as propriedades eletrocromicas e fotocromicas destes óxidos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Preparar sois e filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  pelo processo sol-gel e pela técnica de *dip-coating* para caracterização eletrocromica;
- b) Preparar sois e filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e de  $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$  pelo processo sol-gel e pela técnica de *dip-coating* para caracterização fotocromica;
- c) Caracterizações eletrocromicas:
  - Difração de raios X;
  - Medidas de voltametria cíclica;
  - Medidas de cronocoulometria;
  - Medidas de cronoamperometria;
  - Microscopia de Força Atômica (AFM);
  - Medida de transmitância.
- d) Caracterizações fotocromicas:
  - Medida de transmitância.

## **2 Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Cromismo**

O cromismo é um processo que induz uma mudança reversível nas cores de compostos, em que a mudança de cor baseia-se em uma mudança nos estados dos elétrons e das moléculas, assim este fenômeno é induzido por vários estímulos externos, os quais podem determinar o surgimento de determinadas bandas no espectro e o desaparecimento de outras, assim como mudanças na intensidade de bandas já existentes (BAMFIELD, 2010). Assim, materiais em que este fenômeno está presente são capazes de alterar suas propriedades ópticas, como absorção, transmissão ou reflexão, devido a uma mudança nas condições do meio (TORRESI, 2000).

Este processo compreende uma série de fenômenos que podem ser classificados de acordo com a perturbação externa, como: o ionocromismo, o solvatocromismo, o termocromismo, o fotocromismo e o eletrocromismo, entre outros (GEORG, 2008).

O ionocromismo é bastante conhecido na área da química analítica, pois está presente nos clássicos indicadores, podendo ser observado em uma alteração de pH ou pela presença de íons metálicos. O solvatocromismo ocorre quando o composto químico altera sua cor devido à mudança de solvente. Já o termocromismo se sucede de forma reversível, quando há uma mudança de temperatura em uma pequena faixa. No fotocromismo a mudança de cor é causada pela incidência de radiação visível ou ultravioleta sobre o sistema. Já o eletrocromismo, por sua vez, é a alteração gerada pela aplicação de uma diferença de potencial ao sistema. Estes dois últimos fenômenos serão estudados mais detalhadamente na sequência do trabalho (BAMFIELD, 2010) (LAMPERT, 2004) (EL-AYAAN, 2001).

### **2.2 Eletrocromismo e Fotocromismo**

#### **2.2.1 Histórico do eletrocromismo e fotocromismo**

Uma das primeiras observações referentes à alteração de cor de um material contendo características eletrocromicas foi mencionada em 1951 (TORRESI, 2000). O estudo foi realizado com o bronze de sódio - tungstênio ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ) onde percebeu-

se que este composto, quando utilizado como eletrodo em uma célula eletroquímica, alterava sua coloração quando utilizado como cátodo ou ânodo.

Mais tarde descobriu-se que um filme de  $\text{WO}_3$  depositado a vapor sobre uma camada metálica semitransparente (Cr, Ag) alterava sua cor para azul-escuro quando polarizado catodicamente em solução 0,1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A partir desta descoberta foram feitas algumas considerações importantes, como que o espectro de absorção de certos corantes pode ser deslocado em centenas de Angstroms quando é aplicado um forte campo elétrico, e analogamente ao termocromismo e fotocromismo (que descrevem respectivamente mudança de coloração devido à temperatura e à luz), denominou tal fato de eletrocromismo (PLATT, 1961).

Somente após o ano de 1968 um verdadeiro dispositivo eletrocromico foi observado em filmes amorfos de  $\text{WO}_3$  evaporados termicamente. Observou-se que os filmes mudavam suas colorações de transparentes para azuis, com uma banda de absorção centrada em 910 nm. Foi também nesta mesma época que o efeito do fotocromismo foi percebido pela primeira vez para filmes de  $\text{MoO}_3$  depositados pela técnica de evaporação térmica e em 1973, para filmes de  $\text{WO}_3$ , também obtidos por esta técnica, percebeu-se que quando esses filmes eram expostos à radiação ultravioleta (UV) eles escureciam, e quando retirada a fonte de luz UV retornavam a sua coloração original (DEB, 1995).

Posteriormente observaram o efeito de eletrocromismo para um filme de  $\text{WO}_3$  imerso em ácido sulfúrico diluído com uma diferença de potencial aplicada entre um fio de índio preso no filme de  $\text{WO}_3$  e um eletrodo de platina na solução. Os autores atribuíram esta coloração à injeção de elétrons pelo contato de índio e ao transporte simultâneo de prótons da solução, que promovem a eletroneutralidade no filme de óxido. Posteriormente, os autores introduziram o conceito de reação eletrocromica, baseado na dupla injeção de íons monovalentes ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , etc.) (FAUGHNAN, 1975) (COSTA, 1998).

Este tipo de propriedade, denominada de eletrocromismo é encontrada em vários óxidos de metais de transição tais como,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Os íons de metais de transição possuem vários estados de oxidação e propriedades ópticas específicas que ocorrem por causa de saltos ativados de elétrons desemparelhados com baixo nível de valência para níveis mais altos. A energia de ativação sendo da ordem de 1 eV resulta na presença de uma banda larga de

absorção no intervalo de luz visível do espectro óptico. Assim, estes materiais apresentam uma cor típica azul.

Estes óxidos são interessantes por causa de suas diversas aplicações em dispositivos eletrocromáticos tais como: “displays”, janelas, óculos e espelhos retrovisores entre outros (WARD, 1995).

### **2.2.3 Eletrocromismo**

O eletrocromismo é uma propriedade cromogênica bastante promissora que alguns materiais possuem. Essa propriedade é definida como uma variação óptica reversível, ou seja, capacidade em exibir uma nova coloração devido à indução de um potencial externo. Esta alteração na cor deverá ser reversível quando a tensão é removida ou quando a polaridade da tensão ou corrente é invertida (TORRESI, 2000) (CAI, 2013).

A aplicação do fenômeno do eletrocromismo atualmente é muito ampla, sendo utilizado principalmente na arquitetura (janelas inteligentes) e na indústria automotiva (espelhos retrovisores e tetos solares). Mas inicialmente este fenômeno era desenvolvido para substituir visores de dispositivos de tubos de raios catódicos (CRT), cristal líquido (LCD) e diodos emissores de luz (LED), já que apresentam vantagens sobre estes, tais como: cores de forma combinada, potenciais de trabalho com valores baixos e ainda relativa simplicidade na montagem dos dispositivos (BALAJI, 2009) (LIN, 2014) (KUBO, TANIMOTO, et al., 2003).

## **2.3 Materiais eletrocromáticos**

Os materiais eletrocromáticos apresentam uma característica bastante interessante, pois uma vez que esses materiais se tornam coloridos, a tensão aplicada pode ser desligada e a cor conservada, tornando o dispositivo eletrocromático mais eficiente em energia (GALIOTE, 2010).

A mudança de coloração de um material eletrocromático é controlada pela variação de carga envolvida nas reações eletroquímicas. Os materiais eletrocromáticos possuem diferentes formas de classificação uma delas é baseada no mecanismo de coloração, como sendo materiais que mudam a coloração via inserção rápida e reversível de íons e elétrons na sua estrutura. Estes também podem ser classificados em três classes, segundo (LAMPERT, 1984): (1) a dos óxidos de metais de transição,

(2) a dos materiais orgânicos e (3) a dos materiais intercalados, ou seja, materiais orgânicos e inorgânicos. Nesses materiais, reações provocadas por técnicas eletroquímicas alteram características ópticas e elétricas e, então, a absorvância ou densidade óptica (DO) pode ser modulada, controlando-se a inserção dos elétrons e contra-íons para o interior do material.

No caso dos materiais de intercalação iônica, os eletrodos exibem coloração quando os sítios eletroativos são reduzidos e/ou oxidados. Esses processos de oxirredução ocorrem simultaneamente com a entrada/saída de íons dentro da matriz hospedeira para compensar o elétron injetado/removido na banda de condução.

Quando ocorre coloração por inserção de íons (cátions), esta é chamada de coloração catódica, neste caso o material que apresenta a propriedade electrocrômica é chamado de espécie electrocrômica catódica. Por outro lado, quando a coloração ocorre após a extração de ânions, esta é chamada coloração anódica e a espécie é chamada de espécie electrocrômica anódica (RAISTRICK, 1980).

Quando dois materiais são combinados, um de coloração anódica e um de coloração catódica (quando um deles se oxida, o outro se reduz e seus estados coloridos e descoloridos coincidem), pode-se dizer que esses materiais são materiais electrocrômicos complementares. O processo de coloração e descoloração no electrocromismo está associado com o processo de inserção e extração de íons que pode ser representado pela equação seguinte (GALIOTE, 2010) (LI, 2014):



Onde:

Me = metal;

I<sup>+</sup> = íon pequeno (H<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>);

e<sup>-</sup> = elétron;

n = depende do tipo do óxido.

Os materiais do tipo inserção de íons, dentre os quais estão os óxidos de metais de transição, podem possuir propriedades de coloração devido à inserção dos cátions, ânions ou ambos dependendo do metal de transição, como mostrado a seguir (TORRESI, 2000) (GALIOTE, 2010):

- Materiais de coloração catódica (coloração devida à inserção de íons), como por exemplo: WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>;

- Materiais de coloração anódica (coloração devida à extração de íons), como por exemplo:  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{Ni(OH)}_2$ ;
- Materiais de coloração anódica e catódica (coloração devida à inserção de cátions ou de ânions), como por exemplo:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}_x$  e  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ .

### **2.3.1 Dispositivo Eletrocrômico**

Nas últimas décadas tem sido notório o renovado e crescente interesse pelos dispositivos eletrocrômicos. Estes dispositivos possuem grande variedade em suas aplicações tais como espelhos retrovisores, displays, óculos eletrocrômicos e ainda a de maior destaque que é a janela eletrocrômica (AVELLANEDA, 1998) (KUBO, 2003).

A partir das janelas eletrocrômicas, também conhecidas como janelas inteligentes, o vidro será capaz de trazer maiores benefícios ao usuário, pois além de suas utilidades comuns, como proporcionar a vista para o exterior, dar estilo ao ambiente, também proporcionará ao usuário a possibilidade de controlar a passagem de radiação solar, trazendo um maior conforto térmico, redução da utilização de climatizadores e ainda tornando a utilização de cortinas e persianas desnecessárias.

#### **2.3.1.1 Estrutura de um dispositivo eletrocrômico**

Os dispositivos eletrocrômicos (DE), utilizados em janelas inteligentes, possuem estrutura conhecida como de sanduíche. Composto por filmes finos que alteram sua coloração conforme a aplicação de potencial elétrico em seus condutores eletrônicos. São compostos por multicamadas, mais precisamente cinco camadas funcionais, as quais se encontram localizadas entre dois painéis (substrato) de vidro ou plástico. Cada painel é revestido por uma fina camada de um eletrodo condutor transparente, neste caso FTO, sendo ainda um deles coberto por uma camada eletrocrômica (eletrodo) e o outro por uma camada de contra-eletrodo. Estes sistemas são separados por um eletrólito, conforme a Figura 1.

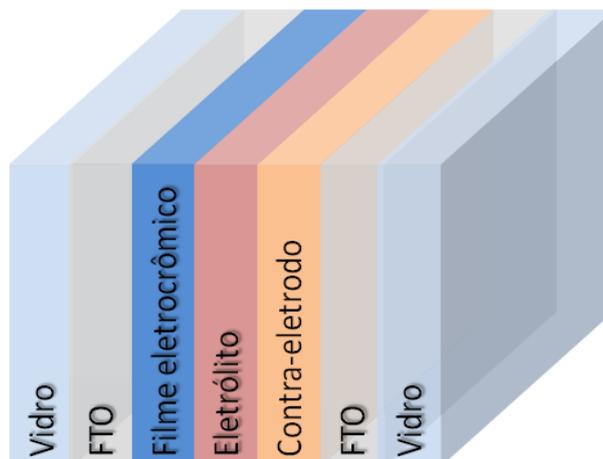


Figura 1 – Esquema do dispositivo eletrocromico. (GRANQVIST, AZENS, *et al.*, 1998)

O fenômeno de mudança de coloração está ligado à inserção de íons lítio ( $\text{Li}^+$ ) ou hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) que vêm do eletrólito para a camada de filme eletrocromico, geralmente formado por óxidos de tungstênio, nióbio ou vanádio.

O eletrodo condutor transparente geralmente é composto de óxido de estanho dopado com índio (ITO:  $\text{Sn}_2\text{O}_3:\text{In}$ ), flúor (FTO:  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), podendo ser também óxido de zinco dopado com alumínio ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ), gálio ( $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ), índio ( $\text{ZnO}:\text{In}$ ) e “polyethylene terephthalate” PET e óxidos ternários, que podem ser utilizados também como revestimento condutor (HOEL *et al.*, 2010). Os contatos eletrônicos estão ligados ao revestimento dos condutores transparentes (GRANQVIST, 1995) (LIN, 2014).

O eletrodo de trabalho contém camadas eletrocromicas que mudam de cor com a intercalação de espécies iônicas, como íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ , os quais são recomendados devido a serem pequenos o que facilita o trabalho do eletrólito. O contra-eletrodo é o material com propriedade de armazenamento de íons, o qual pode ser também um material eletrocromico, chamado de eletrodo secundário, aumentando o contraste ótico entre os estados transparente e colorido, ou fornecendo mais de um estado colorido ao dispositivo.

Já o eletrólito é usado como condutor para os filmes finos do dispositivo eletrocromico, deve ser um condutor iônico de baixa condutividade eletrônica, possuir alto coeficiente de difusão e rápida cinética, (por isso a necessidade de utilização de íons pequenos, como  $\text{Li}^+$  e  $\text{H}^+$ ) (GESHEVA, 2012). Ele pode ser líquido, gel, um polímero ou um filme fino. Dispositivos eletrocromicos com eletrólitos líquidos não são úteis para a produção de grandes áreas devido à deformação do vidro, risco de vazamento e dificuldade de selagem do dispositivo (AEGERTER, 2004). Em

contrapartida, geralmente, os dispositivos montados com eletrólito líquido possuem melhores propriedades que os montados com eletrólito sólido, devido à maior mobilidade iônica na fase líquida.

Além de filmes eletrocromicos primários, os dispositivos eletrocromicos necessitam de contra-eletrodos, chamados também de reservatório de íons que são constituídos também por filmes finos (GRANQVIST, 1998). Os filmes do contra-eletrodo devem proporcionar o equilíbrio das cargas que se intercalam durante o processo de coloração/descoloração em um dispositivo eletrocromico. Sua capacidade de armazenamento de íons lítio, seu coeficiente de difusão e estabilidade eletroquímica devem ser comparáveis àquela do filme eletrocromico para compensar as reações de inserção/extração de íons lítio que ocorrem na camada eletrocromica.

### 2.3.1.2 Modo de operação de um dispositivo eletrocromico.

Durante a aplicação de um potencial ocorre uma reação eletroquímica envolvendo dupla inserção de cátions ( $M^+$ ) do eletrólito e de elétrons ( $e^-$ ) do circuito externo da célula, mudando, portanto, o estado de oxidação do eletrodo de trabalho e conseqüentemente sua coloração (GRANQVIST, 1998) (CAI, 2013).

O modo de operação pode ser melhor entendido a partir do exemplo de dispositivo eletrocromico a seguir (Figura 2): [vidro - eletrodo condutor transparente (FTO) – óxido de tungstênio ( $WO_3$ )] [eletrólito] [ óxido de cério ( $CeO_2$ ) – eletrodo condutor transparente (FTO) - vidro]. Inicialmente o sistema é transparente. Após a aplicação de uma tensão com polaridade negativa no lado em que se encontra o  $WO_3$ , este irá se reduzir e simultaneamente os íons  $M^+$  ( $M^+ = H^+, Li^+$ ) serão difundidos pelo eletrólito, do contra-eletrodo, para a camada de  $WO_3$  formando um composto intercalado de cor azul  $M_xWO_3$ , conforme a reação (9) reversível abaixo:



Neste caso, em que ocorreu redução e formação de cor, o material é chamado de material catódico. Com a reversão da polaridade,  $M_xWO_3$  é oxidado e simultaneamente os íons  $M^+$  difundem-se de volta para o contra-elétrodo, fazendo com que o sistema volte a ser transparente.

A camada de contra-eletrodo pode ser tanto uma camada armazenadora de íons, a qual não muda de cor durante o processo de intercalação e deintercalação dos íons  $M^+$  (como óxido de cério (IV) e óxido de titânio (IV)), como uma camada

eletrocrômica anódica complementar, que muda de cor no estado de oxidação, de forma que a coloração possa se intensificar na operação do dispositivo electrocrômico (GESHEVA, 2012) (LIN, 2014).

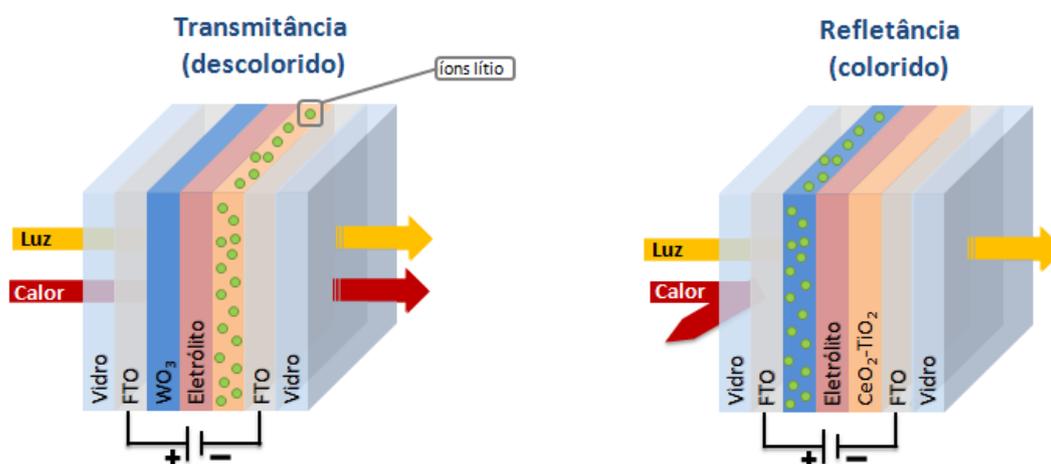


Figura 2 – Estrutura e funcionalidade do dispositivo electrocrômico. Adaptado. (GRANQVIST, AZENS, *et al.*, 1998)

### 2.3.1.3 Funcionalidade de um dispositivo electrocrômico

Existem outras configurações das estruturas para um dispositivo electrocrômico, tais como estruturas em fase de solução ou estruturas híbridas, que têm outro modo de operação. Contudo, essas configurações, para as diferentes aplicações, podem ser divididas em três categorias principais: janelas, espelhos e displays, Figura 3 (GRANQVIST, 1998) (BAMFIELD, 2010).

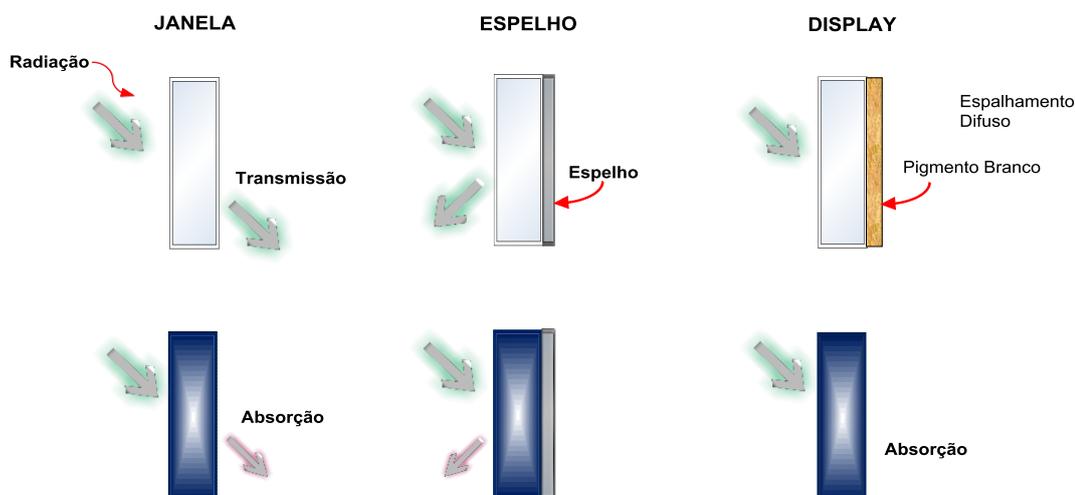


Figura 3 – Princípio de Funcionamento de diferentes tipos de dispositivos electrocrômicos. (GRANQVIST, AZENS, *et al.*, 1998) Adaptado.

Sob uma perspectiva funcional, as janelas eletrocromicas têm como função principal modular ou diminuir a intensidade de transmissão luminosa visível ou infravermelha em ambientes fechados, diminuindo, dessa forma, o consumo de energia elétrica gasta com lâmpadas e climatizadores. O espelho eletrocromico funciona de modo a atenuar a intensidade luminosa por ele refletida e que, no caso da aplicação automotiva oferece maior segurança ao motorista para dirigir, evitando ofuscamento de sua visão. No caso do display, o princípio de funcionamento é semelhante ao espelho, sendo que, neste caso, a radiação incidida se reflete de modo difuso e o material eletrocromico tem como função variar a cor nele observada, de modo que este possa ser utilizado, por exemplo, em painéis eletrônicos indicativos.

Para avaliar a eficiência de um material eletrocromico é necessário que alguns parâmetros sejam considerados:

- Eficiência eletrocromica, a qual relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida; sendo que, quanto maior a relação entre variação óptica e variação de carga, melhor a eficiência eletrocromica do sistema;
- Memória óptica, que diz respeito à persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico;
- Tempo de resposta, definido como o tempo que o material leva para alterar sua coloração em resposta ao estímulo elétrico;
- Estabilidade e durabilidade.

É difícil obter valores satisfatórios para todos os parâmetros ao mesmo tempo. Mas continuamente são realizados estudos de novos métodos de preparação de filmes eletrocromicos, novos materiais e componentes para os dispositivos, buscando a otimização dos materiais (ARGUN, 2004).

### **2.3.2 Óxidos de metais de transição**

Uma classe de materiais que tem destaque devido às propriedades eletrocromicas e fotocromicas que apresentam são os óxidos de metais de transição. Estes materiais, devido estas propriedades, possuem grande potencial de aplicações tecnológicas, tais como em displays, janelas inteligentes, espelhos retrovisores, teto solar, por essa razão há um grande interesse em estudá-los e desenvolvê-los.

### 2.3.2.1 Óxido de tungstênio (VI): $WO_3$

Dentre os óxidos de metais de transição, está o óxido de tungstênio (VI), o qual tem recebido crescente atenção devido às suas propriedades electrocrômicas e fotocrômicas, que fornecem a ele grande potencial nas aplicações. Ou seja, este material exhibe tanto o eletrocromismo (mudança de cor devido a um campo elétrico aplicado) como o fotocromismo (alteração na coloração quando sob iluminação). Como resultado este óxido e especialmente filmes finos dele, tem sido objeto de muita pesquisa, estando sob grande interesse, tanto pela sua grande aplicabilidade graças as suas propriedades, como por ser considerado um dos melhores materiais electrocrômicos inorgânicos, para serem utilizados em janelas comutáveis, devido à sua alta eficiência na coloração e preço relativamente baixo (AVELLANEDA, 2003) (BAMFIELD, 2010).

O óxido de tungstênio (VI) tem sido o material electrocrômico mais estudado. E é considerado um material viável para uso em dispositivos electrocrômicos, tais como janelas inteligentes, tetos solares, espelhos retrovisores traseiros e laterais (DEB, 1969) (CREMONESI, 2004).

A estrutura de óxido de tungstênio (VI) é constituída pelo compartilhamento dos vértices do octaedro  $WO_6$ . Esta estrutura apresenta espaços livres que permitem 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  $M_xWO_3$  como mostrado anteriormente na reação (6). 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) (LI, 2014).

Dependendo da condição de deposição ou técnicas, os filmes podem apresentar consideráveis diferenças estruturais, óptica e comportamentos elétricos, ou seja, dependendo do método de preparação utilizado podem ser amorfo ou policristalino. Estes filmes podem ser elaborados por diferentes técnicas tais como: evaporação térmica, sputtering e o método de Sol-gel, as quais serão detalhadas abaixo:

Evaporação térmica: o  $WO_3$  é aquecido a vácuo sob temperaturas maiores que  $927^\circ\text{C}$  (utiliza-se este valor de temperatura, pois as espécies químicas como o  $WO_2$ ,

$WO_3$ ,  $W_2O_6$ ,  $W_3O_9$ ,  $W_4O_{12}$  sublimam a esta temperatura). 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 (ROUXINOL, 2003);

*Sputtering*: nesta técnica o filme de óxido de tungstênio (VI) é formado, na superfície do substrato ou no próprio plasma, a partir da reação de tungstênio metálico com o oxigênio do plasma (ROUXINOL, 2003);

Processo sol-gel: esta metodologia é bastante atraente devido ao seu baixo custo e à formação de películas homogêneas. Há pelo menos 4 rotas Sol-gel desenvolvidas para a preparação de sois de  $WO_3$ , tais como: acidificação de tungstato de sódio, uso de ácido peroxopolitungstênico, hidrólise de alcóxido e reação de cloreto e oxocloreto de tungstênio em alcoóis. Abaixo uma descrição mais detalhada de cada uma delas:

Acidificação de tungstato de sódio: A utilização de ácido de tungstato de sódio foi uma das primeiras tentativas de desenvolver o processo sol-gel de  $WO_3$ , apresentando como vantagem a formação do sol à temperatura ambiente, porém sua aplicação industrial torna-se inviável devido à solução ser pouco estável (MAKISHIMA, 1990) (KEÓMANY, 1995).

Uso de ácido peroxopolitungstênico: Neste método ocorre a dissolução dos pós de tungstênio e carbeto de tungstênio em solução aquosa de peróxido de hidrogênio. O ácido formado (peróxido de tungstênio) é separado e dissolvido em um solvente polar, tais como água ou álcool. Após a dissolução faz-se um tratamento térmico do filme a uma temperatura de 100 a 200°C quando ocorre a decomposição ácida em óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) (KÉOMANY, 1995) (MACEDO, 1994).

Hidrólise de Alcóxido: esta rota é utilizada para qualquer tipo de óxido, porém requer grandes investimentos, sendo inviável industrialmente (KÉOMANY, 1995).

Reação de Cloreto e Oxocloreto de Tungstênio em Alcoóis: esta rota não requer grandes investimentos e os sóis obtidos possuem estabilidade por vários meses, sendo considerada por alguns pesquisadores o melhor método de preparo do filme (AVELLANEDA, 1998) (OREL, 1995).

Mais recentemente duas novas rotas foram desenvolvidas com resultados interessantes e que foram escolhidas para serem utilizadas no trabalho. Em uma das rotas a preparação de camadas eletrocromicas ocorre a partir da reação de tungstênio

metálico em presença de peróxido de hidrogênio e ácido acético, a uma temperatura de 0°C durante 24h, tendo como resultado filmes homogêneos (CRONIN, 1993). No outro método adicionaram à proposta anterior 32 mol% de ácido oxálico anidro, obtendo um filme não homogêneo com uma estrutura híbrida amorfo/cristalina (DENESUK, 1994).

### 2.3.2.2 Outros óxidos

O óxido de molibdênio (VI) ( $\text{MoO}_3$ ), é um material electrocrômico catódico e pode apresentar duas fases, a fase ortorrômbica ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) e a fase  $\beta$  que é do tipo perovskita. O interesse pelo estudo de reações de inserção em filmes de  $\text{MoO}_3$  vem sendo pesquisado pelas características que o filme de  $\text{MoO}_3$  apresenta, tais como: i) a existência de fases ortorrômbicas ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) com estrutura lamelar bidimensional, ii) alta atividade eletroquímica, e iii) sua estabilidade eletroquímica. São muito conhecidas as diferentes aplicações do filme de  $\text{MoO}_3$  tais como em catálises, dispositivos electrocrômicos, sensores de gás etc. Filmes de  $\text{MoO}_3$  também apresentam um electrocromismo bastante pronunciado e as suas propriedades são similares ao do  $\text{WO}_3$ , e em alguns casos até superiores. A resposta electrocrômica do  $\text{MoO}_3$  apresenta absorção da luz mais intensa e mais uniforme no estado colorido e possui uma excelente memória electrocrômica. Por outro lado, o  $\text{MoO}_3$  apresenta aparentemente uma maior eficiência de coloração isto porque o bronze de molibdênio é similar a sensibilidade do olho humano (GRANQVIST, 1995).

O óxido de nióbio (V) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é um material electrocrômico catódico, logo, este apresenta certa coloração, através de cargas inseridas em sua estrutura, quando potenciais catódicos (negativos) são aplicados, o que é semelhante ao  $\text{WO}_3$ . Na primeira preparação de filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para propósitos electrocrômicos foi utilizado um sol preparado a partir deste óxido dissolvido em etanol (LEE, 1991). Outra forma de preparação realizada para este filme foi a partir do precursor  $[\text{NH}_4\text{H}_2(\text{NbO}_4\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em uma solução de ácido cítrico e etileno glicol (FARIA, 1994). Além disso, filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram também preparados pelo método sonocatalítico, onde se utiliza um sol preparado a partir do etóxido de nióbio para as deposições de filmes finos (PAWLICKA, 1994) (OHTANI, 1994).

## 2.2.2 Fotocromismo

A palavra fotocromismo deriva das palavras gregas phos, photos e khroma, cuja tradução literal é luz e cor (HE e YAO, 2006). Portanto, este fenômeno se refere à mudança na coloração do material quando exposto a radiação eletromagnética (ultravioleta, infravermelha ou visível), ou seja, esta exposição gera mudanças em suas propriedades ópticas (GEORG, 2008). Este fenômeno é reversível, isso quer dizer que quando se retira a radiação eletromagnética o material retorna ao seu estado óptico inicial como pode ser observado na Figura 4 (COELHO, 2006) (LEFTHRIOTIS, 2010).

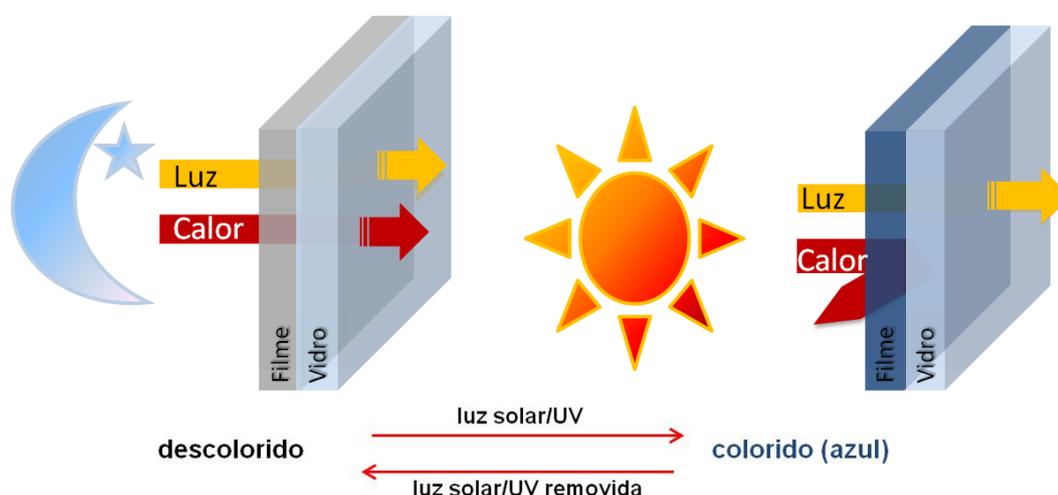


Figura 4 – Esquema demonstrando o fotocromismo

Inicialmente este fenômeno foi observado, como já mencionado anteriormente, em óxidos de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$ , hoje já há estudos do fenômeno em outros óxidos de metais de transição, como:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  e em materiais orgânicos ou em compostos orgânicos-inorgânicos. Sendo que a grande maioria dos estudos do efeito fotocromico nos óxidos de metais de transição tem sido realizada em materiais sólidos e quase sempre na forma de filmes (GALVÃO, 2001). Os óxidos de transição que foram apresentados no item 2.3.2 como materiais electrocromicos também podem ser utilizados como materiais fotocromicos, pois também apresentam alteração na cor devido a radiação eletromagnética.

Na maioria dos materiais fotocromicos o efeito tem sido observado usando-se luz UV como fonte de radiação de luz visível, em filmes de  $\text{WO}_3$  e de  $\text{MoO}_3$ , bem como a formação de centros absorvedores ópticos em filmes de  $\text{MoO}_3$ , sob a irradiação de raios X (YAO, 1992). Nos estudos com luz UV têm sido usadas lâmpadas de xenônio

e de mercúrio, com potências variando entre 75 a 500 W, como fonte de irradiação (GAVRILYUK, 1982) (GALVÃO, 2001).

É devido à capacidade de alterar contínua e reversivelmente a coloração entre estados escuros e claros, quando irradiados com algum tipo de radiação eletromagnética, que estes materiais têm despertado grande interesse, pois permitem a construção de diversos outros materiais como lentes fotocromicas, esmaltes que mudam de cor quando expostos ou não a luz solar, painéis de escrita e como mais promissor os dispositivos inteligentes (GALVÃO, 2001) (CANNAVALE, 2013).

### **2.2.2.1 Inserção de íons e injeção de elétrons**

Atualmente já é possível entender os princípios que regem os efeitos fotocromicos, assim como os mecanismos pelos quais a absorvância dos óxidos que possuem estes fenômenos é alterada.

A partir do tipo do mecanismo utilizado é possível classificar o fotocromismo em anódico ou catódico, sendo que o primeiro está relacionado à extração de íons, utilizando mais comumente materiais como os óxidos de níquel crômio, ferro e cobalto. E o catódico refere-se à injeção de íons, tendo os óxidos de tungstênio, nióbio, molibdênio, etc., como exemplo de material aplicado (SCROSATI, 1993) (LEFTHRIOTIS, 2010).

As variações no espectro de absorção óptica dos filmes de óxidos de metais de transição, que podem ocorrer devido a estes estarem expostos a um campo magnético, são provocadas pela injeção fotoativada de dupla carga (prótons  $H^+$  e de elétrons) para o interior do material fotocromico. Esta injeção ocorre quando moléculas orgânicas contendo oxigênio e hidrogênio encontram-se adsorvidas na superfície do filme. São exemplos destas moléculas orgânicas: os aldeídos, os alcoóis, os ácidos orgânicos, etc (GALVÃO, 2001) (GEROG, 2008).

Para um maior entendimento de como esse processo de inserção de íons ocorre será utilizado como exemplo a inserção de elétrons e prótons  $H^+$  para o interior do óxido de tungstênio ( $WO_3$ ), a partir do formaldeído ( $CH_2O$ ). Quando a molécula de formaldeído é adsorvida na superfície do óxido, reação (1) se estabelece uma ligação de coordenação (doador-receptor), ou seja, os elétrons do par desemparelhado do orbital p do oxigênio (átomo pertencente ao aldeído) e o orbital d incompleto do tungstênio ligam-se, resultando em cargas parciais, ou seja, a superfície do óxido adquire uma carga  $\delta^-$ , enquanto que a molécula de formaldeído adquire uma carga  $\delta^+$ ,

Figura 5 (a), enfraquecendo as ligações intramoleculares no composto orgânico (GALVÃO, 2001) (HUANG, 2012).



O  $\text{WO}_3$  é um semicondutor e os filmes formados a partir deste óxido possuem bandas proibidas com larguras variando de 2,6 eV para os filmes cristalinos, a 3,3 eV para os amorfos correspondendo então a fótons com comprimento de onda no intervalo de 375 a 475 nm (GRANQVIST, 1995) (HUANG, 2012).

Quando a superfície do composto é iluminada por fótons com energia maior que a energia de sua banda proibida forma-se par elétron-buraco no filme (reação (2) e Figura 5(b)).



O buraco gerado oxida o composto orgânico e um elétron do par desemparelhado do oxigênio é inserido no filme (HUANG, 2012). Neste instante, um próton  $\text{H}^+$  desprende-se da molécula orgânica e difunde-se para o interior do filme (reação (3) e Figura 5 (b)) compensando assim as cargas no composto orgânico e no óxido. A reação (4) evidencia a decomposição do complexo doador-receptor com liberação de monóxido de carbono (CO).

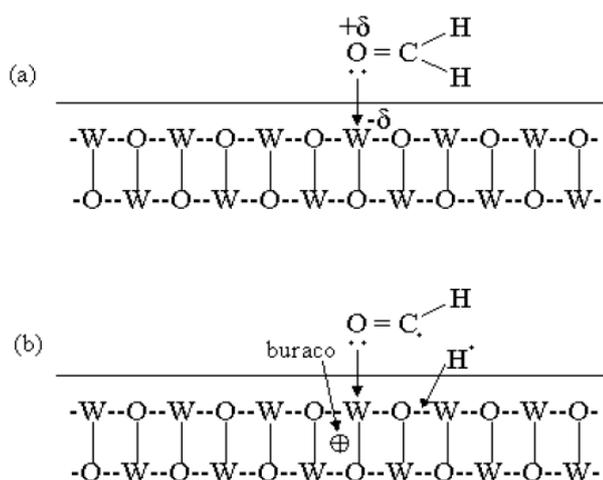
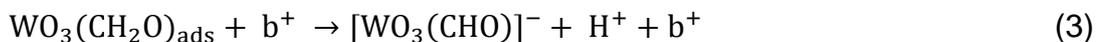


Figura 5 – Esquema do mecanismo de injeção de prótons e elétrons para o interior de um filme de  $\text{WO}_3$ : (a) Adsorção da molécula de formaldeído na superfície do filme, (b) Decomposição dessa molécula adsorvida quando o filme é exposto a radiação UV. (GALVÃO, 2001)

O elétron gerado difunde-se para o interior do óxido reduzindo  $\text{WO}_3$  (reação (5)).



A difusão de prótons  $\text{H}^+$  na estrutura do filme, representadas pelas reações (3) e (4), bem como a redução do íon metálico de VI para V, representada pela reação (5), resulta na formação de compostos de óxido de tungstênio (VI) hidrogenado  $\text{H}_x\text{WO}_3$ , como exposto na reação (6) abaixo:



O íon  $\text{WO}_3^-$  formado pela redução do  $\text{WO}_3$  pelo elétron fotogerado, gera um centro de cor com seu vizinho (próton  $\text{H}^+$  fotoinserido), ou seja, ocorre o efeito fotocromico. Portanto o processo de absorção óptica, que dá origem a coloração dos óxidos é uma transição eletrônica entre  $\text{WO}_3^-$  e  $\text{WO}_3$  vizinhos, conforme a reação geral (7):



Assim, a eficiência fotocromica, definida aqui como a capacidade de se alterar a densidade óptica do filme, depende de fatores como: a eficiência de retirada das cargas  $e^-$  e  $\text{H}^+$  a partir de moléculas orgânicas adsorvidas em sua superfície e do tempo de irradiação UV, visto que o número de centro de cores produzido pelo mecanismo discutido acima aumenta com o tempo de irradiação UV (LEFTHRIOTIS, 2010) (HUANG, 2012).

## 2.4 Processo sol-gel

### 2.4.1 Breve histórico do processo sol-gel:

O método sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para deposição de camadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época, mostrou-se que a estrutura do gel não era destruída quando se efetuava a secagem em condições planejadas. Isto permitiu demonstrar a existência da estrutura sólida no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico (HIRATSUKA, 1994).

Este método foi popularizado e reconhecido pelo seu grande potencial de aplicação, sendo obtidos altos níveis de homogeneidade em géis coloidais, sendo que nas décadas de 50 e 60 foram obtidas cerâmicas formadas a partir de óxidos de Al,

Si, Ti, Zr e muitos outros metais que não eram utilizados tradicionalmente (HIRATSUKA, 1994).

Posteriormente, descobriu-se a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel, possibilitando a síntese de corpos monolíticos de sílica utilizados como moldes para a fabricação de fibras ópticas em diversos grupos de pesquisa, ou na preparação de fibras diretamente dos géis. Entretanto houve um notável desenvolvimento na área a partir da preparação de materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas (DISLICH, 1971).

O interesse pelo processo sol-gel aumentou significativamente nas últimas décadas devido à variedade de novos materiais preparados e também pelo fato de envolver grande interdisciplinaridade entre a química e as ciências dos materiais, interligando inúmeras áreas. Além disso, o processo facilita o controle estequiométrico, a porosidade, a estrutura cristalina e o tamanho e forma das partículas, os quais são fatores que influenciam nas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final, sendo uma alternativa eficiente para preparação de catalisadores, óxidos homogêneos inorgânicos, adsorventes, biossensores, materiais ópticos e vidros.

#### **2.4.2 Processo sol-gel**

A técnica do processo sol-gel trata-se da conversão de um líquido viscoso em sólido elástico, onde a fase líquida fica aprisionada nos interstícios da rede sólida. É um método simples e importante via para a fabricação de materiais ópticos, ferroelétricos, dielétricos, entre outros. Uma grande variedade de parâmetros pode ser usada para o desenvolvimento do produto, pois é fácil fazer o controle da composição e da viscosidade do sol e a preparação de filmes finos sobre superfícies extensas e complexas (FERREIRA, 2003).

O processo sol-gel é uma via menos dispendiosa para a produção de filmes finos de grande área quando comparado com outros métodos, além disso, com esta técnica é possível controlar a microestrutura do filme, sendo esta vantagem bastante significativa, pois a microestrutura exerce grande influência sobre a cinética de durabilidade e eficiência de coloração, resultando em um material com alta pureza e

homogêneo. E ainda, é um processo interessante e promissor por possibilitar o processamento a temperatura ambiente, permitir um melhor controle de cada etapa e possuir curto tempo de processamento (MORITA, 1994) (MONDELAERS, 2002) (LIN, 2014).

### 2.4.3 Géis poliméricos e coloidais

A técnica sol-gel pode ser desenvolvida de duas maneiras, uma utilizando géis poliméricos e a outra, géis coloidais, Figura 6. Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão Figura 7 (a). Já os géis poliméricos são preparados a partir de soluções que promovem as reações de polimerização ou simplesmente devidos o entrosamento das cadeias poliméricas. Neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares Figura 7(b). (HIRATSUKA, 1994).

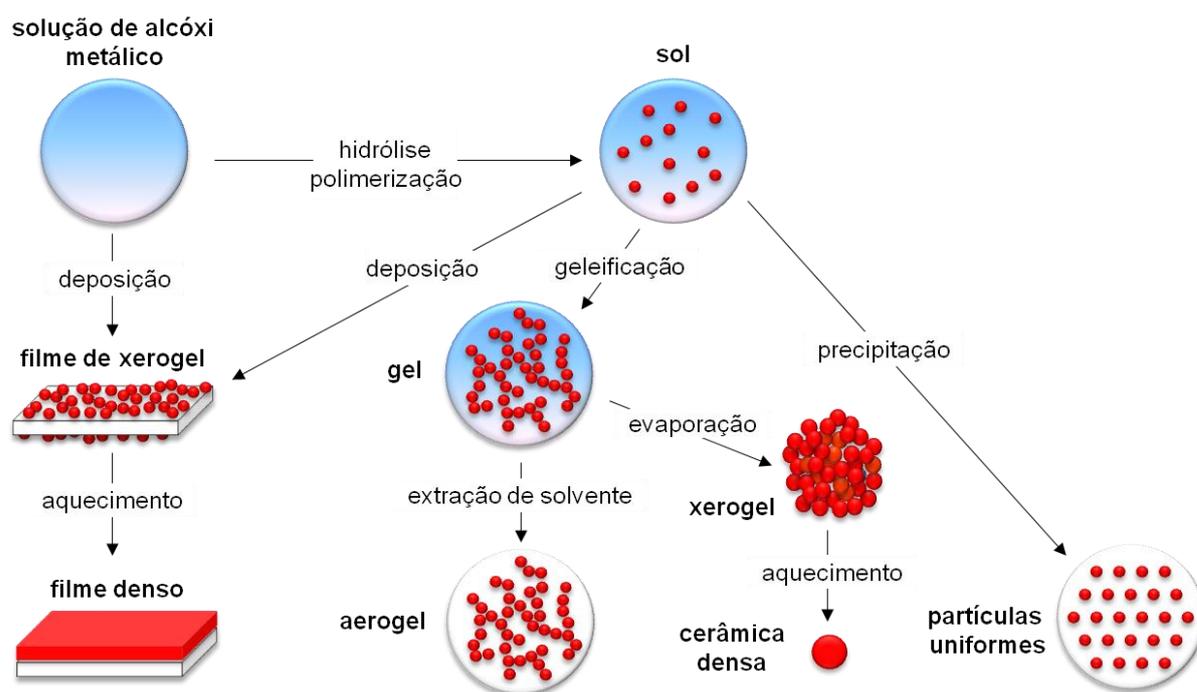


Figura 6 – Processo Sol-gel  
Fonte: (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1994)

Portanto, a transição Sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução, transformam-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um

caráter de um líquido. Na realidade, após a transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida (HIRATSUKA, 1994).

O termo sol é definido como uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 100nm) estável em um fluido. Já o termo gel é definido como o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), as quais imobilizam a fase líquida nos seus interstícios(HIRATSUKA, 1994). Portanto, os sistemas coloidais são o resultado da agregação de partículas primárias, as quais só ocorrem pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão, conforme Figura 7(a).

Por outro lado, os géis poliméricos são preparados a partir de soluções nas quais se promove as reações de polimerização das cadeias poliméricas, de acordo com Figura 7(b). Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (BRINKER, 1990).

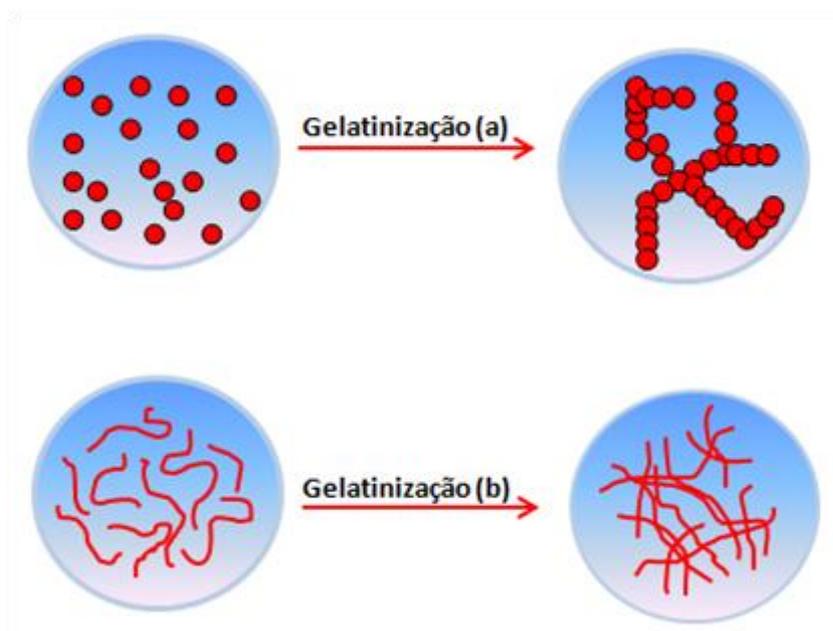
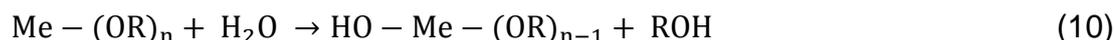


Figura 7 – (a) Géis Coloidais; (b) Géis Poliméricos. Adaptado. (HIRATSUKA, 1994).

#### 2.4.4 Descrição química do processo Sol-gel

A química da via Sol-gel fundamenta-se nas reações de polimerização inorgânica. Utilizam-se como precursores: soluções aquosas de sais inorgânicos ou mais comumente alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos (BRINKER e SCHERER, 1990) (DILICH, 1983).

A reação de obtenção do produto final, sol-gel, inicia-se com a hidrólise dos reagentes (precursores  $\text{Me}(\text{OR})_n$ ).



Onde:

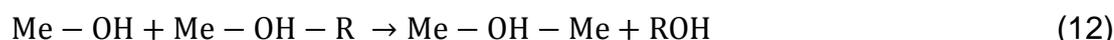
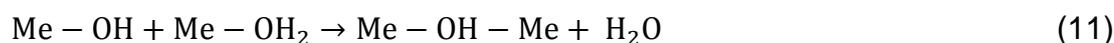
Me = Ti, V, Nb, W

OR: grupo alcóxi do tipo  $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$

Ocorre então a reação entre os grupos hidroxil reativos formados, através da policondensação, que acontece em duas etapas: olação ou oxolação:

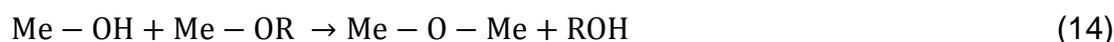
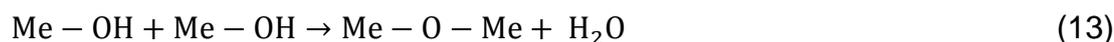
Olação:

A condensação via olação tem como produto a formação de pontes de hidroxilo entre centros metálicos.



Oxolação:

A condensação via oxolação tem como produto a formação de pontes de oxigênio entre centros metálicos.



As reações de hidrólise e condensação se processam de tal maneira que ao alcançar dimensões macroscópicas se estendem através da solução e há a formação do gel (BRINKER, 1990).

#### 2.4.5 Filmes finos obtidos pelo processo Sol-gel

Os filmes Sol-gel podem ser preparados a partir de soluções contendo compostos metálicos, como fontes de cátions, tais como: alcóxidos metálicos, acetilacetatos metálicos, sais, entre outros, além da água como componente para promover a reação de hidrólise e alcoóis como solventes.

O processo Sol-gel possibilita a fabricação de filmes eletrocromáticos, armazenadores de íons (contra-eletrodo) e materiais híbridos orgânico/inorgânicos com condutividade iônica.

Ao combinar este processo com a técnica de deposição *dip-coating* além de ter uma metodologia de preparação de filmes de baixo investimento de capital e fácil processamento, tem-se a obtenção de filmes bastante homogêneos, alto grau de pureza, propriedades bem definidas e controláveis, tendo grande vantagem sobre os outros métodos tradicionais (COSTA, 1998) (WANG, 2013).

A transformação da suspensão coloidal em gel é iniciada quando ocorre a exposição do sistema (sol depositado sobre o substrato) ao ar com umidade controlada. Neste momento ocorre o estabelecimento de ligações entre partículas (gel coloidal) ou espécies moleculares (gel polimérico). Depois de realizada a exposição ao ar por alguns minutos, no caso de géis coloidais ocorre a formação de uma rede sólida tridimensional mediante sucessivas reações de hidrólise e condensação, conseqüentemente, o sistema inicialmente viscoso adquire caráter elástico (BRINKER, 1990) (HIRATSUKA, 1994)..

Com a sinterização (densificação) a uma temperatura apropriada, os solventes orgânicos e moléculas de água são eliminados, permitindo a formação do óxido. Logo, o filme passa por um tratamento térmico final, a fim de se obter um controle da estrutura, amorfa ou cristalina, que se deseja (COSTA, 1998).

Esquemáticamente a formação do filme ocorre como descrita na Figura 8:

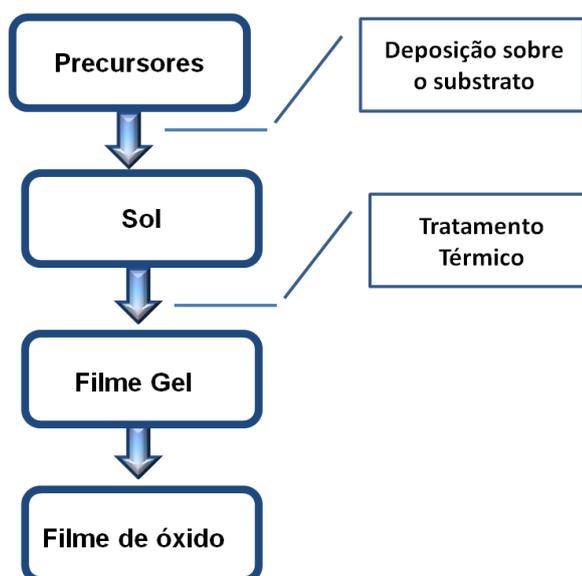


Figura 8 – Diagrama em blocos do processo sol-gel

#### 2.4.6 Técnicas de deposição de filmes finos Sol-gel

Várias técnicas de deposição do filme em substratos específicos são utilizadas juntamente com o processo Sol-gel, sendo as mais comumente utilizadas a técnica de: molhamento (“*dip-coating*”) e a de rotação (“*spin coating*”), neste trabalho escolheu-se utilizar a primeira devido apresentar vantagens como razoável controle de espessura, custo operacional baixo, reprodutibilidade dos filmes obtidos e a principal delas que é produção em escala industrial (WANG, 2013).

### 2.4.6.1 Dip-Coating

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de “*dip-coating*” também conhecida como “molhamento”, técnica da imersão vertical, cujo método consiste em cinco etapas, as quais são: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação, estas etapas serão descritas de uma forma mais detalhada a seguir.

Primeiramente o substrato (pode ser uma lâmina de vidro) é preso na garra do aparelho Figura 9. Então se faz a imersão deste em uma solução química contendo o material a ser depositado. Posteriormente, retira-se o substrato da solução (emersão), sendo que estas duas etapas ocorrem sequencialmente a velocidade constante, temperatura ambiente, com umidade controlada. À medida que o substrato vai sendo retirado da solução vai ocorrendo a evaporação do solvente e simultaneamente a ela ocorre também a terceira e quarta etapa, ou seja, a deposição e drenagem, resultando na formação de uma fina camada na superfície do substrato. Abaixo está a representação esquemática destes estágios de formação, Figura 9:

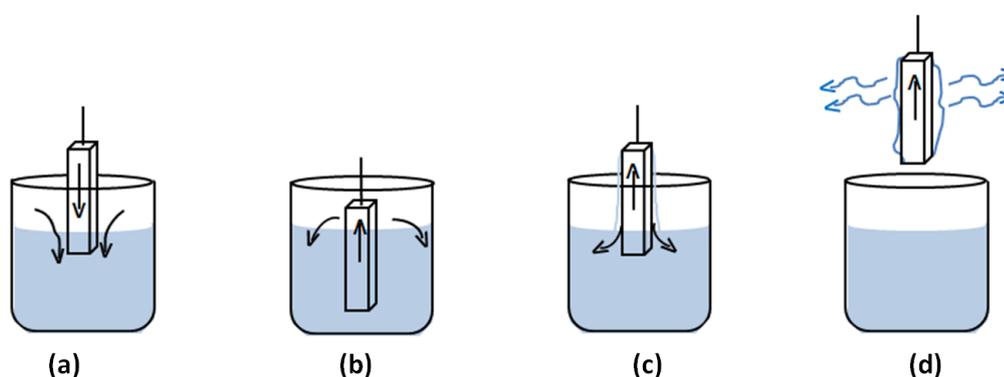


Figura 9 – Representação do processo de deposição pela técnica *dip-coating*: (a) imersão; (b) emersão; (c) deposição e drenagem; (d) drenagem e evaporação. Adaptado. (MESSIAS, 1998)

De uma forma mais detalhada a Figura 10 representa o processo detalhado de deposição da solução no substrato. Na medida em que ocorre o processo de emersão as moléculas da solução vão agregando-se ao substrato e vai ocorrendo o processo de gelatinização devido à hidrólise. Por isso a importância em manter o sistema com a umidade controlada. Posteriormente ainda sucede-se o processo de sinterização (densificação), ou seja, o filme é colocado em uma mufla à temperatura que pode variar de 100 a 400 °C é nesse processo que finalmente será formado o filme sol-gel, nesta fase também ocorrerá a eliminação dos produtos orgânicos e uma maior aderência ao substrato (AVELLANEDA, 1995).

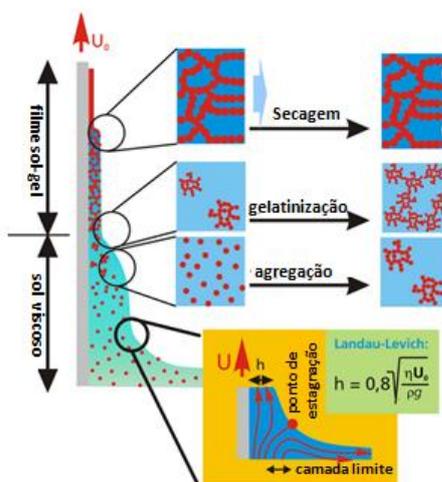


Figura 10 – Processo de deposição do filme no substrato

É de extrema relevância a constância com que as etapas de imersão e emersão, do substrato, são realizadas, pois caso a execução destas etapas sejam realizadas de qualquer forma, incostantes, provocarão irregularidades na superfície do filme depositado e isto implicará em um deslizamento não homogêneo da camada de filme líquido aderida sobre a superfície do substrato.

Este método permite a deposição de mais de uma camada, ou seja, a espessura do filme pode ser controlada pelo número de mergulhos do substrato na solução. Porém o filme só pode ser imerso novamente na solução após a densificação. Adicionalmente esta técnica também permite a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato (MACEDO, 1994).

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Preparação dos sois e filmes para caracterização eletrocromática

##### 3.1.1 Preparação dos sois de $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ e $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$

O sol de  $\text{WO}_3$  foi preparado usando a rota proposta por Cronin e colaboradores (1991). Tungstênio metálico foi dissolvido na presença de peróxido de hidrogênio (30%) e ácido acético glacial a uma temperatura de  $0^\circ\text{C}$  durante 24 horas. A solução foi misturada, filtrada e evaporada obtendo-se um pó amarelo, este pó foi finalmente dissolvido em etanol.

Para a preparação do sol de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ , o sol de  $\text{WO}_3$  foi dopado com 5% mol de  $\text{Li}^+$  ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ). E para a preparação de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  foi realizada a mesma dopagem de 5% mol de  $\text{Li}^+$  ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) e ainda 3% mol de isopropóxido de zircônio. A Figura 11 mostra a preparação dos sois de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$ .

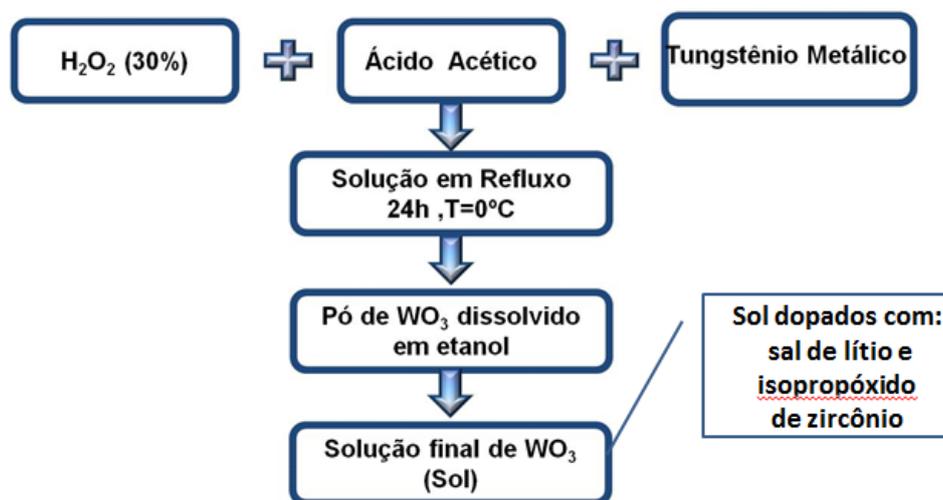


Figura 11 – Diagrama em blocos da preparação dos sois de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$ .

##### 3.1.2 Preparação dos filmes eletrocromáticos de $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ e $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$

Os filmes eletrocromáticos de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  a serem caracterizados foram depositados pela técnica *dip-coating* sendo preparados a uma velocidade de 20 cm/min e calcinados a diferentes temperaturas (240 e  $450^\circ\text{C}$ ) ambos durante uma hora para futura comparação, Figura 12.

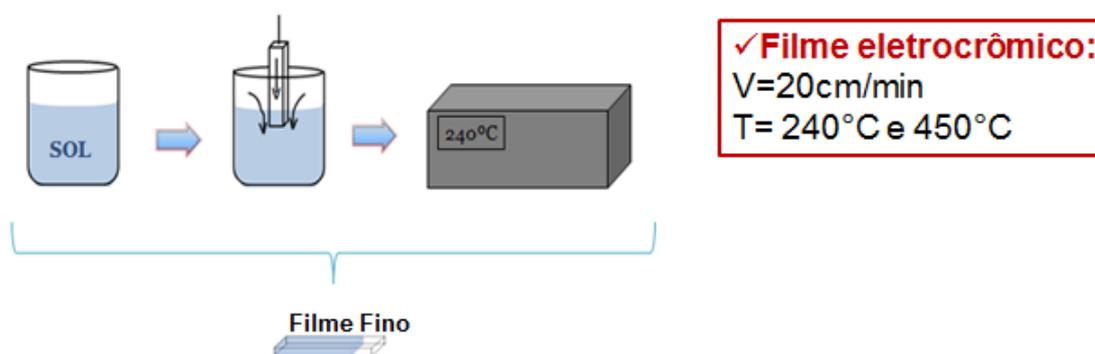


Figura 12 – Preparação dos filmes de  $\text{WO}_3$  dopados e não dopados

## 3.2 Preparação dos sois e filmes para caracterização fotocromica

### 3.2.1 Preparação dos sois $\text{WO}_3$ e $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$

O sol de  $\text{WO}_3$  para a caracterização fotocromica foi preparado da mesma forma que o da caracterização eletrocrômica. Já o sol de  $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$  não foi dopado com lítio como na caracterização anterior, apenas dopou-se o sol de  $\text{WO}_3$  com 3%mol de isopropóxido de zircônio, sendo o motivo desta diferença explicado posteriormente nos resultados.

### 3.2.2 Preparação dos filmes fotocromicos de $\text{WO}_3$ e $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$

Os filmes fotocromicos de  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$  a serem caracterizados foram depositados pela técnica *dip-coating* sendo preparados a uma velocidade de 20 cm/min e calcinados a diferentes temperaturas (100, 120, 150°C) durante uma hora para posterior comparação.

## 3.3 Caracterização dos filmes finos eletrocrômicos de $\text{WO}_3$ e $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$

Os filmes eletrocrômicos foram caracterizados através de técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, cronocoulometria e impedância), estruturais (raios X), morfológica (AFM) e ainda óptica (transmitância). Onde primeiramente analisou-se a estrutura dos xerogéis a tratamento térmico de 240°C e 450°C (medidas de raios X), ou seja, se são amorfas ou cristalinas a estas temperaturas. Após essa análise verificou-se a partir de medidas de voltametria cíclica e cronocoulometria qual dessas temperaturas apresentaram propriedades eletrocrômicas mais pronunciadas nos

filmes de  $\text{WO}_3$ . Com a determinação da melhor temperatura e conseqüentemente da melhor estrutura passou-se para outra etapa - analisar a influência do número de camadas - que foi realizada a partir de medidas eletroquímicas. Determinado o número de camadas ideal, passou-se a analisar a influência da dopagem, primeiramente com  $\text{Li}^+$  (5% em mol) e depois além dos  $\text{Li}^+$  (5% em mol) acrescentou-se  $\text{ZrO}_2$  (3% em mol) nos sois de  $\text{WO}_3$ . Foram então preparados os filmes a partir destes sois dopados e realizadas várias análises para comparar os resultados de filmes dopados e não dopados. Foram realizadas medidas eletroquímicas, medidas de MEV para verificar a homogeneidade, medidas de AFM para analisar a rugosidade dos filmes e ainda medidas de transmitância para ver o quão transparente e colorido ficam os filmes. Estas avaliações foram realizadas em laboratório do curso de Engenharia de Matérias da Universidade Federal de Pelotas e também através de parcerias estabelecidas pelo grupo de trabalho. Foram realizadas as seguintes caracterizações:

### **3.3.1 Difração de raios X**

Basicamente esta técnica consiste na difração dos raios X que ocorrem devido à colisão de um feixe monocromático de fótons de raios X com a amostra pulverizada e cristalina.

A técnica de difração por raios X utiliza-se da relação da radiação eletromagnética de raios X com a matéria, e implica a análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por planos adjacentes da estrutura cristalina (CALLISTER JR., 2001).

Utilizou-se esta técnica para analisar o grau de cristalinidade dos materiais (FERREIRA, 2003). Para isto foi utilizado um difratômetro universal, modelo XRD 6000, marca SHIMADZU, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  monocromada com um filtro de níquel. Esta medida foi realizada com o auxílio do Prof. Wladimir Hernandez Flores na UNIPAMPA, campus Bagé.

### **3.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

A microscopia de força atômica (AFM) é composta basicamente por uma ponta, que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície e utilizando recursos computacionais, os

resultados são transformados em imagens da superfície da amostra, onde pode-se obter o valor de rugosidade da amostra. As medidas de AFM foram realizadas com o auxílio do Prof. André Gündel na UNIPAMPA, campus Bagé, utilizando-se um microscópio de força atômica da marca AGILENT serie 5500 no modo TIP sendo que a área estudada foi de 2 x 2  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.3 Cronocoulometria e voltametria cíclica

A partir da cronocoulometria é possível se obter a carga em função do tempo ( $Q \times t$ ), ou seja, o quanto de carga foi inserida/extraída em um material com a aplicação de um potencial em determinado tempo, ela é obtida pela integração da corrente dos cronoamperogramas que por sua vez são curvas obtidas a partir de medidas de cronoamperometria. A cronoamperometria é uma das técnicas eletroquímicas tradicionais e consiste no registro da corrente gerada ( $I$ ), pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado (EO, de oxidação ou ER, de redução), em função do tempo  $t$ , sendo que o potencial é aplicado em saltos no eletrodo de trabalho (BRETT, 1993).

A técnica de voltametria cíclica é utilizada para a obtenção de informações qualitativas das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos, ou seja, a partir dela é possível determinar os potenciais de oxidação e redução das espécies eletroativas. Esta técnica consiste em variar linearmente o potencial aplicado a um eletrodo estacionário imerso num eletrólito estático. Tal variação ocorre sempre em relação ao eletrodo de referência e pode ser repetida continuamente gerando vários ciclos. 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.

A varredura de potencial ocorre na direção de potenciais negativos para que seja possível identificar a faixa de potencial em que ocorrerá redução de íons metálicos no eletrodo. Essa redução ocorre somente a partir de um potencial inicial  $E_0$ . À medida que o potencial se torna mais negativo e atinge o potencial  $E_0$  a corrente faradaica (corrente catódica) aumenta abruptamente devido à reação de redução dos íons no eletrodo. Os íons próximos à superfície do eletrodo são consumidos na reação de redução, e supridos pelos processos de difusão emigração na solução, embora o regime seja dominado pela difusão (NECKEL, 2009).

As medidas de cronocoulometria e voltametria cíclica foram obtidas através de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N e um potenciostato/galvanostato Micro Autolab III, com velocidades de varredura de 50 mV/s e potências de -0.7 V e +0.9 V, foram realizadas com o auxílio de uma célula eletroquímica, composta por: um contra-eletrodo (placa de platina), eletrodo de trabalho (amostra de interesse) e eletrodo de referência (fio de prata). Estas caracterizações foram efetuadas no laboratório da Engenharia de Materiais da UFPEL e também no IFSUL.

### **3.3.4 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. Esta técnica 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 e NYICOS, 1986).

O princípio da técnica consiste em aplicar na célula eletroquímica, um potencial alternado de pequena magnitude e em uma faixa de frequências.

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. Os diagramas de impedância foram obtidos através de um potenciostato/galvanostato Autolab, em um intervalo de frequência de 0,1Hz a  $10^6$  Hz, com voltagens aplicadas em amplitude de 5mV. Para isso, as medidas foram realizadas com o auxílio de uma célula eletroquímica, composta por: um contra-eletrodo (placa de platina), eletrodo de trabalho (amostra de interesse) e eletrodo de referência (fio de prata). Estas medidas foram realizadas no laboratório da Engenharia de Materiais da UFPEL.

### 3.3.5 Transmitância óptica

Transmitância é a fração da luz incidente com um comprimento de onda específico que atravessa uma amostra da matéria, portanto o motivo para realizar esta medida é q a partir dela é possível determinar o quão colorido e descolorido fica o filme. Os filmes eletrocromicos foram caracterizados através de seus espectros de transmitância óptica de 300 a 2100 nm (faixa de luz visível), mas escolheu-se o comprimento de onda de 633 nm para se fazer um comparativo entre os filmes dopados e não dopados, utilizou-se este comprimento de onda para que seja possível observar a mudança de coloração das amostras a olho nu. 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. Para isso utilizou-se de um espectrofotômetro de transmitância óptica da marca Agilent Instruments. As medidas foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos, USP-IQSC.

### 3.4 Caracterização dos filmes finos fotocromicos de $WO_3$ e $WO_3:ZrO_2$

Para filmes fotocromicos foram realizados estudos sistemáticos relacionados ao número de camadas e a influência do tratamento térmico a partir de medidas de transmitância óptica.

#### 3.4.1 Transmitância óptica dos filmes fotocromicos

Assim como os filmes eletrocromicos os filmes fotocromicos foram caracterizados através de seus espectros de transmitância óptica de 300 a 2100 nm (faixa de luz visível) e também se utilizou o comprimento de onda de 633nm como fator de comparação dos resultados. Diferentemente do eletrocromismo não é aplicado potenciais externo ao filme, pois o fenômeno do fotocromismo ocorre devido com o material é exposto a radiação eletromagnética, portanto para realizar estas medidas, primeiramente mediu-se o filme no seu estado transparente e depois este filme foi exposto a luz solar por 2h e então fez-se a medida no estado colorido. Utilizou-se um espectrofotômetro de transmitância óptica da marca Agilent Instruments e as medidas foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos, USP-IQSC.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterizações Eletrocrômicas

#### 4.1.1 Influência da Temperatura

Primeiramente analisou-se a influência das diferentes temperaturas utilizadas no tratamento térmico, (240 e 450°C), a partir de medidas de raios X e medidas eletroquímicas de densidade de carga e voltametria cíclica.

##### 4.1.1.1 Medidas de raios X

Nesta análise foram utilizados xerogéis com tratamento térmico de 240 e 450°C. Analisando o difratograma do xerogel, Figura 13, observa-se claramente a diferença entre as estruturas geradas pelas temperaturas utilizadas durante a calcinação. Sendo que os filmes tratados à temperatura de 240°C possuem estrutura amorfa e àqueles tratados à 450°C são cristalinos (JCPDS 33-1387) (CREMONESI, 2004).

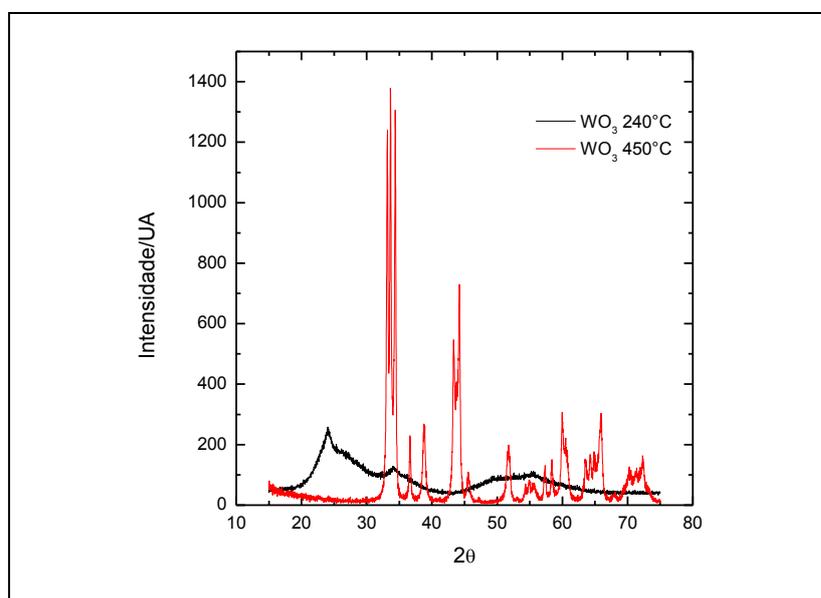


Figura 13 – Difração de raios X do precipitado de: WO<sub>3</sub> à temperatura de 240 e 450°C; (b) WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>: Li<sup>+</sup> e WO<sub>3</sub>: Li<sup>+</sup>:ZrO<sub>2</sub> à 240°C

##### 4.1.1.2 Medidas de voltametria cíclica e cronocoulometria

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em dois grupos de filmes de WO<sub>3</sub> de 1, 2 e 3 camadas cada, os grupos (a) e (b), Figura 14, foram submetidos a tratamento térmico entre camadas de 240°C e 450°C respectivamente.

Analisando-se os gráficos da Figura 14 verifica-se que a partir do potencial zero começa a ocorrer uma variação de corrente catódica devido à inserção de  $\text{Li}^+$  na camada eletrocromica ocorrendo a redução do  $\text{WO}_3$ . A coloração máxima (azul) ocorre no potencial de  $-0,7\text{V}$ , (valor máximo do potencial aplicado), representada por um aumento máximo da corrente catódica. Por outro lado os potenciais anódicos estão relacionados com a extração de cargas do filme, oxidação de  $\text{WO}_3$  e descoloração do filme.

É possível perceber que tanto a corrente catódica como anódica são mais elevadas nos filmes tratados a  $240^\circ\text{C}$  (Figura 14 (a)), independentemente do número de camadas, estes ainda possuem picos anódicos bem definidos e com valores superiores aos tratados a  $450^\circ\text{C}$ .

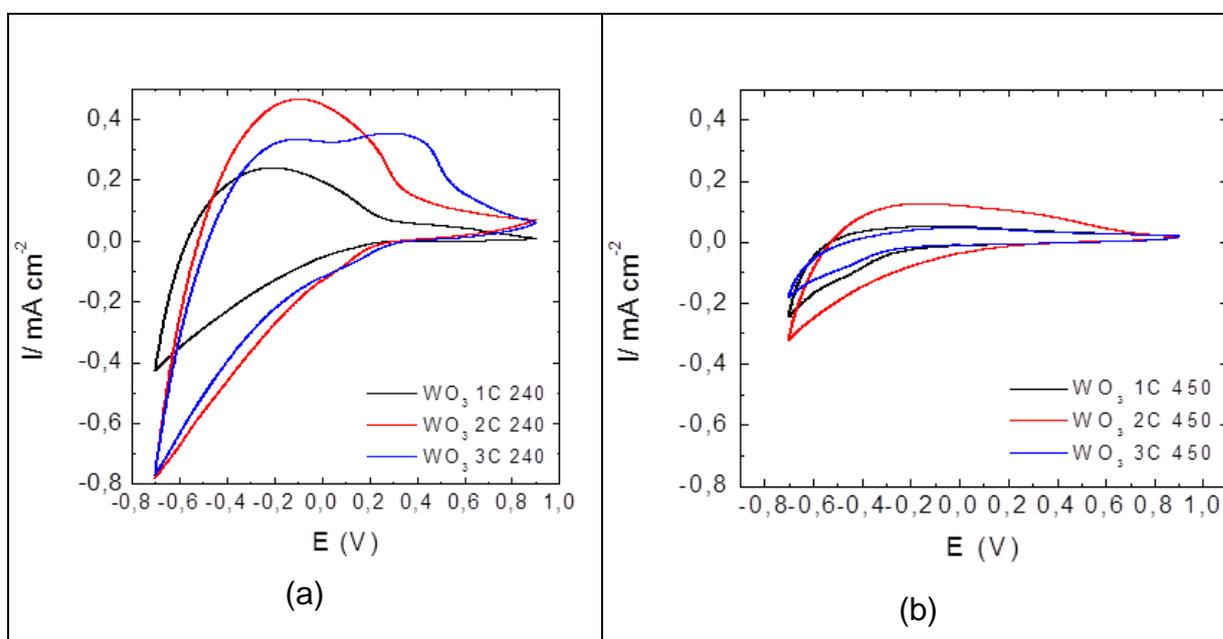


Figura 14 – Voltametria cíclica para o filme de  $\text{WO}_3$  de 1, 2 e 3C à (a)  $240^\circ\text{C}$  e (b)  $450^\circ\text{C}$ .

Na Figura 15 estão os resultados da densidade de carga para os mesmos grupos de filmes que foi realizada a voltametria cíclica. Conforme ilustra a Figura 15(a) os filmes tratados a  $240^\circ\text{C}$  apresentaram valores de carga catódica e anódica alta, ou seja, inseriram e extraíram maior quantidade de íons lítio quando comparados aos tratados a  $450^\circ\text{C}$ , Figura 15 (b), independentemente do número de camadas.

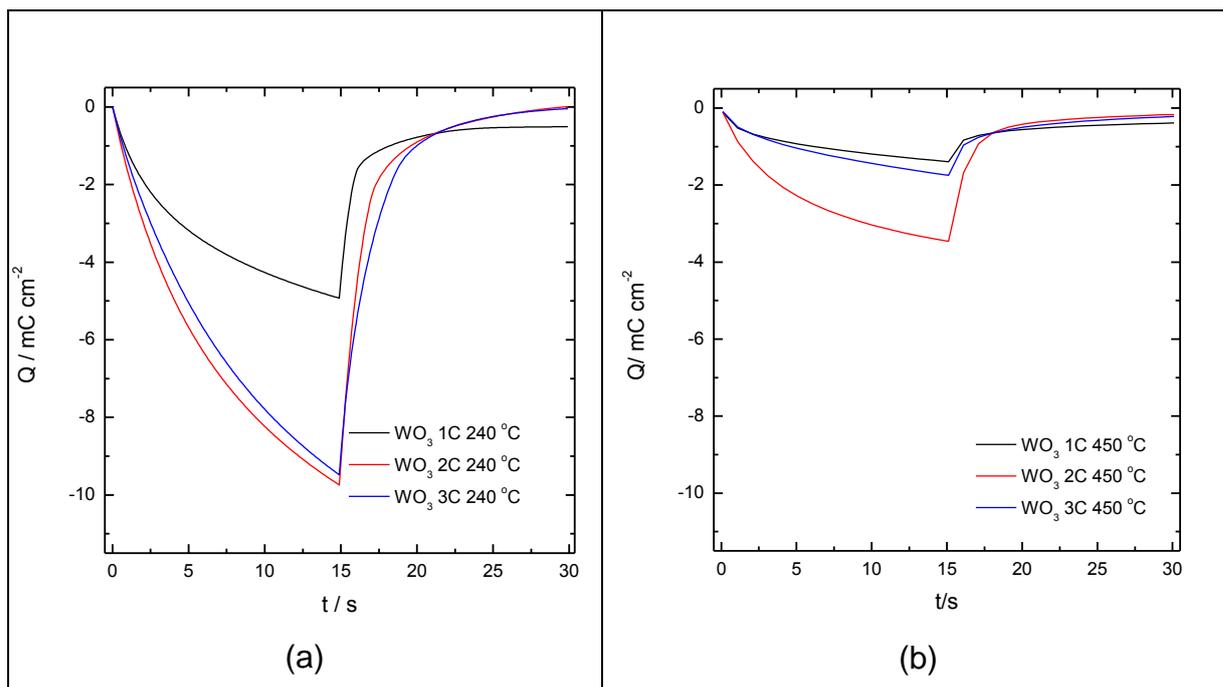


Figura 15 – Densidade de carga para o filme de  $\text{WO}_3$  de 1, 2 e 3C à (a)  $240^\circ\text{C}$  e (b)  $450^\circ\text{C}$ .

Os resultados encontrados na voltametria cíclica e na densidade de carga mostraram que os filmes tratados a  $240^\circ\text{C}$ , ou seja, aqueles que possuem estrutura amorfa são os que apresentam melhores propriedades eletrocromáticas, por esse motivo as demais análises eletrocromáticas foram todas realizadas a  $240^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.2 Influência do número de camadas

Após a determinação da temperatura utilizada no tratamento térmico,  $240^\circ\text{C}$ , se realizou um estudo em relação ao número de camadas.

Na Figura 16 pode-se observar que os valores das densidades de carga variam com o número de camadas. As cargas catódica e anódica obtidas para os filmes de  $\text{WO}_3$  de uma, duas e três camadas foram  $4,93$  e  $4,42$   $\text{mC/cm}^2$ ,  $9,74$  e  $9,69$   $\text{mC/cm}^2$  e  $9,48$  e  $9,43$   $\text{mC/cm}^2$ , respectivamente. O filme de duas camadas apresentou os melhores resultados, maior carga inserida e maior reversibilidade (razão de carga anódica/catódica próxima de 1) quando comparado ao filme de uma camada e apresentou valores semelhantes ao de três camadas. E, ainda, a cinética do filme de duas camadas é pouco superior ao de três, verifica-se na Figura 16 que o primeiro extrai maior quantidade de carga em menor tempo.

Esses resultados se devem a espessura dos filmes que tem implicações diretas em suas performances eletroquímicas, segundo Avellaneda. Com o aumento da espessura incrementa-se o número de sítios onde os íons lítios podem ser inseridos

e, conseqüentemente, a carga inserida. No entanto, há um limite, pois o aumento da espessura leva ao aumento da resistência do filme prejudicando o desempenho deste.

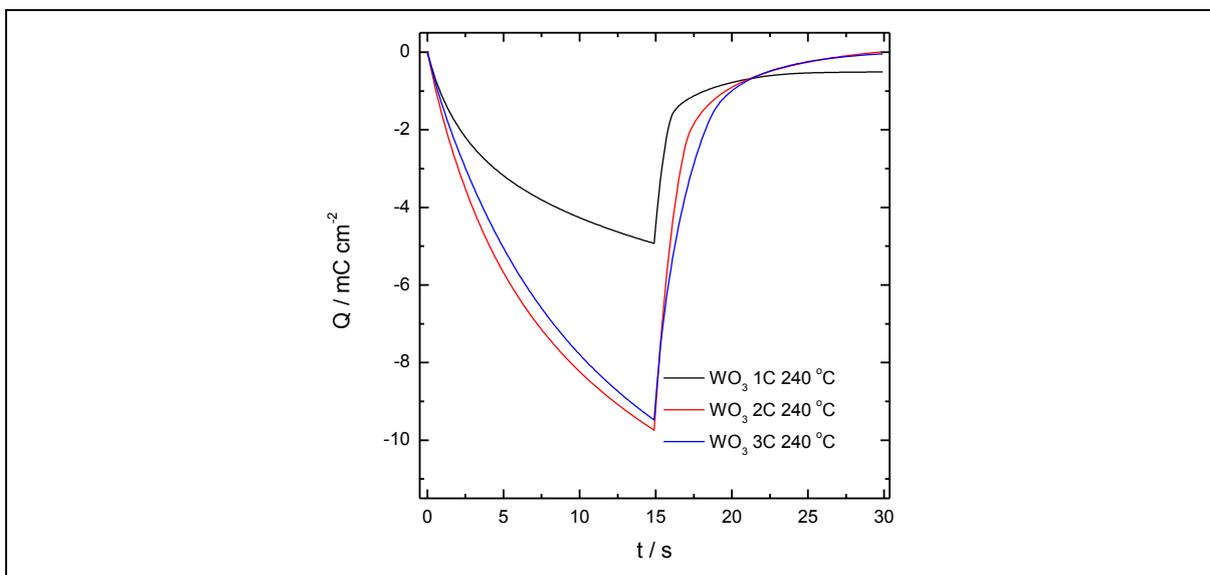


Figura 16 – Densidades de carga para os filmes de  $\text{WO}_3$  de 1, 2 e 3 camadas.

A Figura 17 apresenta voltamogramas cíclicos para os filmes de  $\text{WO}_3$  de 1, 2 e 3 camadas, nos quais se utilizou potenciais entre -0,7 e +0,9 V, sob uma velocidade de 50 mV/s.

Analisando o gráfico percebe-se que o filme de duas camadas apresenta uma corrente catódica superior ao filme de uma camada e igual ao de três camadas, mas sua corrente anódica é superior aos dois outros filmes, possuindo um pico anódico bem definido em -0,1 V onde se observa o valor máximo de corrente, em torno de 0,5 mA/cm<sup>2</sup>. Esta é mais uma constatação de que o filme de duas camadas de  $\text{WO}_3$  se destaca em relação aos outros, já que este insere uma quantidade maior de carga, possui o pico anódico e catódico mais elevados e é o filme mais reversível. Sendo ainda mais atrativo que o de três camadas por gastar menor quantidade de material e demandar menor tempo para seu preparo.

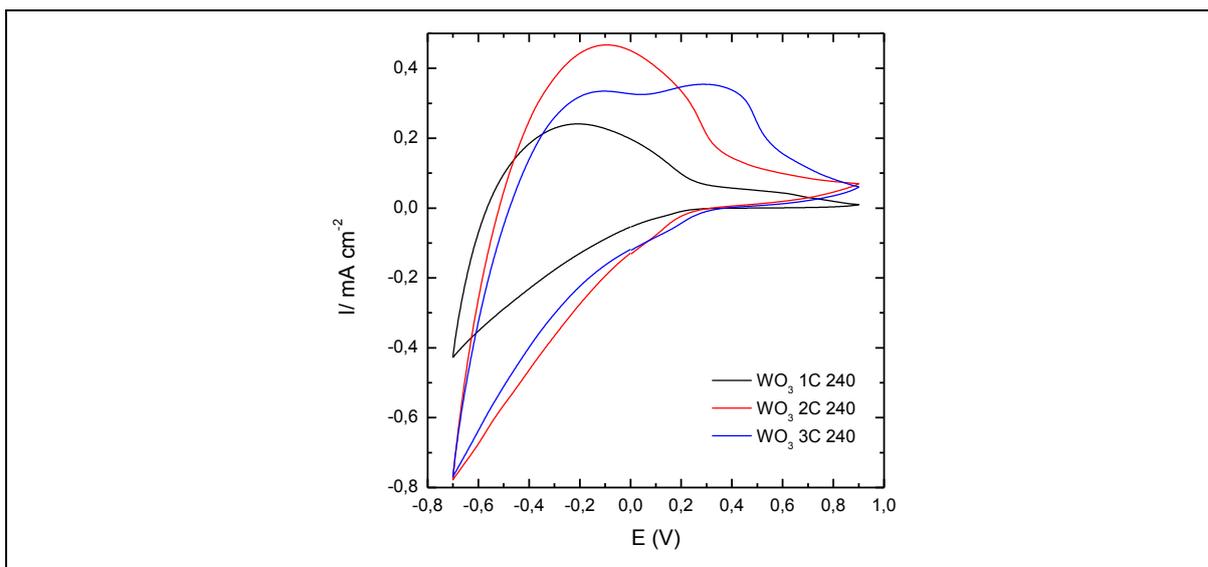


Figura 17 – Voltamogramas cíclicos para os filmes de  $\text{WO}_3$  de 1, 2 e 3 camadas.

#### 4.1.3 Influência da dopagem dos filmes com íons $\text{Li}^+$ e $\text{ZrO}_2$

Com a realização das primeiras medidas concluiu-se que a temperatura utilizada no tratamento térmico durante a preparação dos filmes de  $\text{WO}_3$  deveria ser de  $240^\circ\text{C}$ , e que os filmes deveriam possuir duas camadas. A partir destas definições passou-se para uma nova etapa, encontrar uma forma de melhorar ainda mais as propriedades dos filmes. Para isto surgiu a ideia de dopá-los com íons  $\text{Li}^+$  (5% mol) com a intenção de se obter um aumento na densidade de carga e também dopar filmes com íons  $\text{Li}^+$  (5%mol) e  $\text{ZrO}_2$  com o objetivo de melhorar outras propriedades. Sempre realizando todas as medidas eletroquímicas para cada um deles para analisar quais as mudanças que ocorrem devido a dopagem e ao final obter o melhor filme, ou seja, aquele que apresentar as propriedades electrocrômicas mais pronunciadas.

##### 4.1.3.1 Medidas de Cronocoulometria de filmes dopados e não dopados

A Figura 18 representa a cronocoulometria (densidade de carga) dos filmes de duas camadas de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  à  $240^\circ\text{C}$ , nas mesmas condições anteriores (mesmos potenciais). Verifica-se que realmente dopando-se com íons  $\text{Li}^+$  há uma melhora na densidade de carga, sendo que o filme puro de  $\text{WO}_3$  resultou em uma carga catódica de  $9 \text{ mC/cm}^2$  enquanto no filme de  $\text{WO}_3$  dopado com 5% mol de  $\text{Li}^+$  obteve-se  $14 \text{ mC/cm}^2$ . Já o filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  apresentou um desempenho inferior aos demais. Portanto pode-se perceber que a adição de 5% em mol de  $\text{Li}^+$  melhorou o desempenho do filme em relação à inserção de carga, já a com a adição de 3% mol de  $\text{ZrO}_2$  houve uma diminuição neste desempenho.

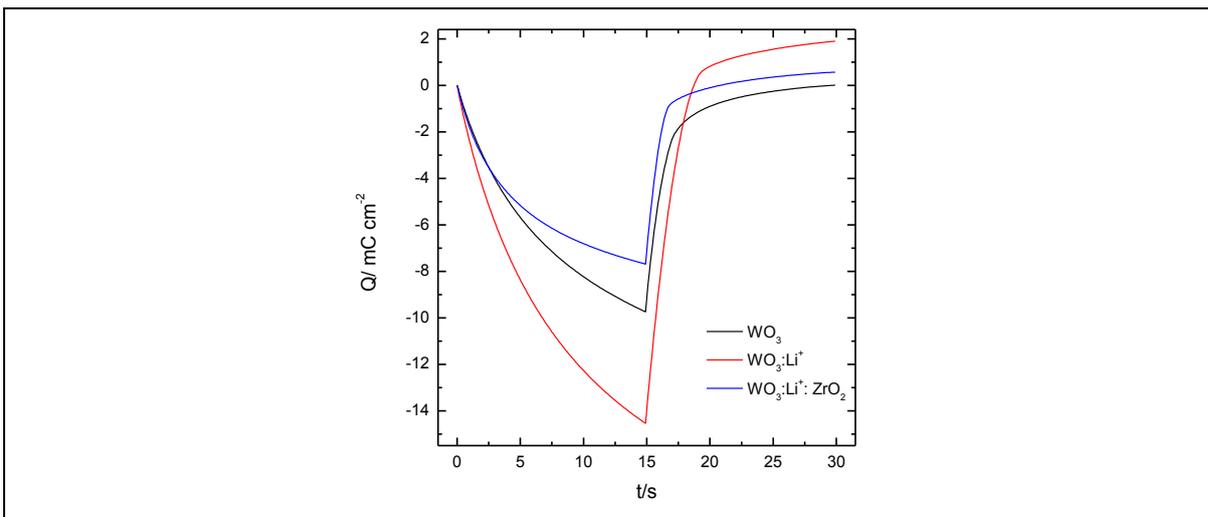


Figura 18 – Densidade de carga dos filmes de duas camadas de  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  à  $240^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.3.2 Medidas de voltametria cíclica para filmes dopados e não dopados

Na Figura 19 têm-se as medidas de voltametria cíclica dos filmes de duas camadas de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  à  $240^\circ\text{C}$ . Pode-se observar que houve melhora do filme dopado com  $\text{Li}^+$  em relação ao não dopado, pois este primeiro apresenta valores superiores tanto de corrente catódica quanto de corrente anódica. Porém assim como na cronocoulometria, na voltametria cíclica, o filme dopado com  $\text{ZrO}_2$  também resultou em uma diminuição de desempenho, sendo que neste caso apresentou uma menor corrente tanto catódica quanto anódica em relação aos demais.

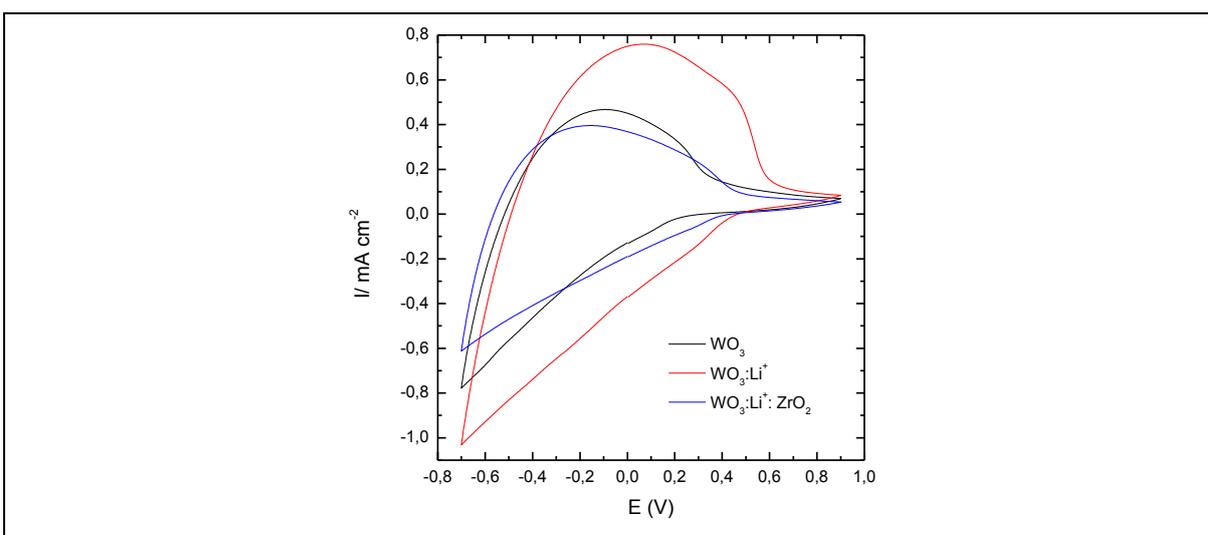


Figura 19 – Voltametria dos filmes de duas camadas de  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  à  $240^\circ\text{C}$

#### 4.1.3.3 Medidas de raios X para filmes dopados e não dopados

Foram realizadas medidas de raios X nos filmes dopados ( $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$ ) com o intuito de comprovar que suas estruturas continuam sendo amorfas. O resultado obtido pode ser observado na Figura 20 a qual mostra que mesmo dopados os xerogéis a  $240^\circ\text{C}$  possuem estrutura semelhante ao não dopado discutido anteriormente na Figura 13.

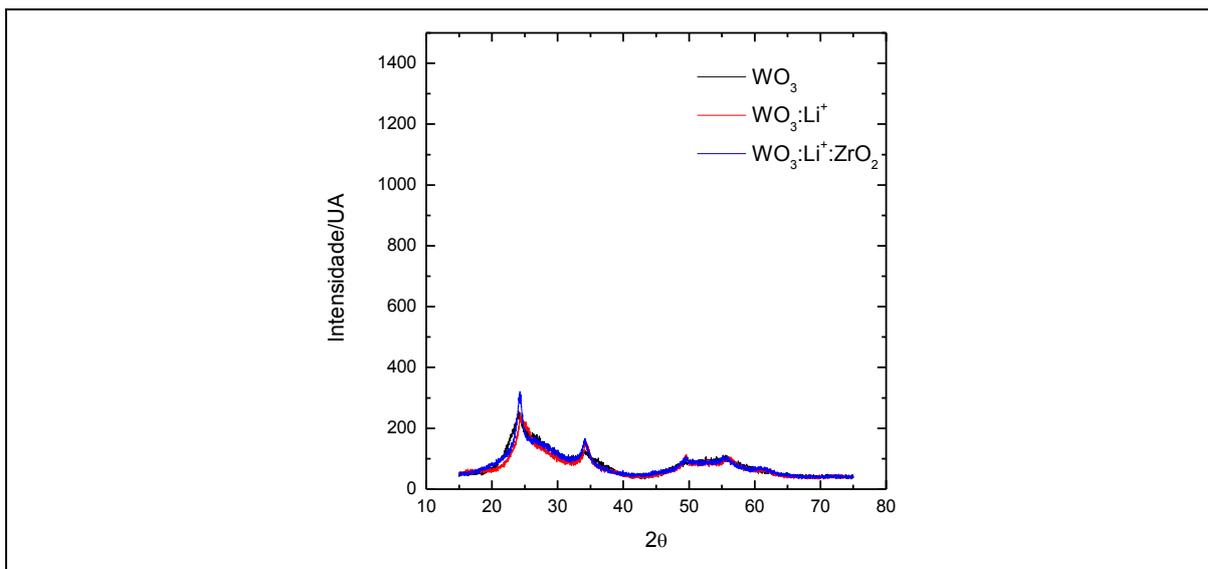


Figura 20 – Difração de raios X do precipitado de:  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  à  $240^\circ\text{C}$

#### 4.1.3.4 Medidas de impedância para filmes dopados e não dopados

As medidas de impedância foram realizadas nos filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  à  $240^\circ\text{C}$  para uma polarização de  $-0.7\text{V}$ . Esta medida permite observar o processo cinético eletroquímico, mostra como o processo difusional ocorre no sistema, ou seja, mostra os íons  $\text{Li}^+$  que se encontram no eletrólito se difundindo no eletrodo de trabalho.

Através do gráfico de Nyquist da Figura 21 é possível verificar que o processo difusional ocorre em baixas frequências tanto para os filmes dopados quanto para o não dopado. Onde em todos observa-se um valor máximo de resistência e após os íons difundem-se para o eletrodo de trabalho. Um comportamento quase Warburg (com uma inclinação de  $45^\circ$  no plano complexo) é observado para o filme em questão.

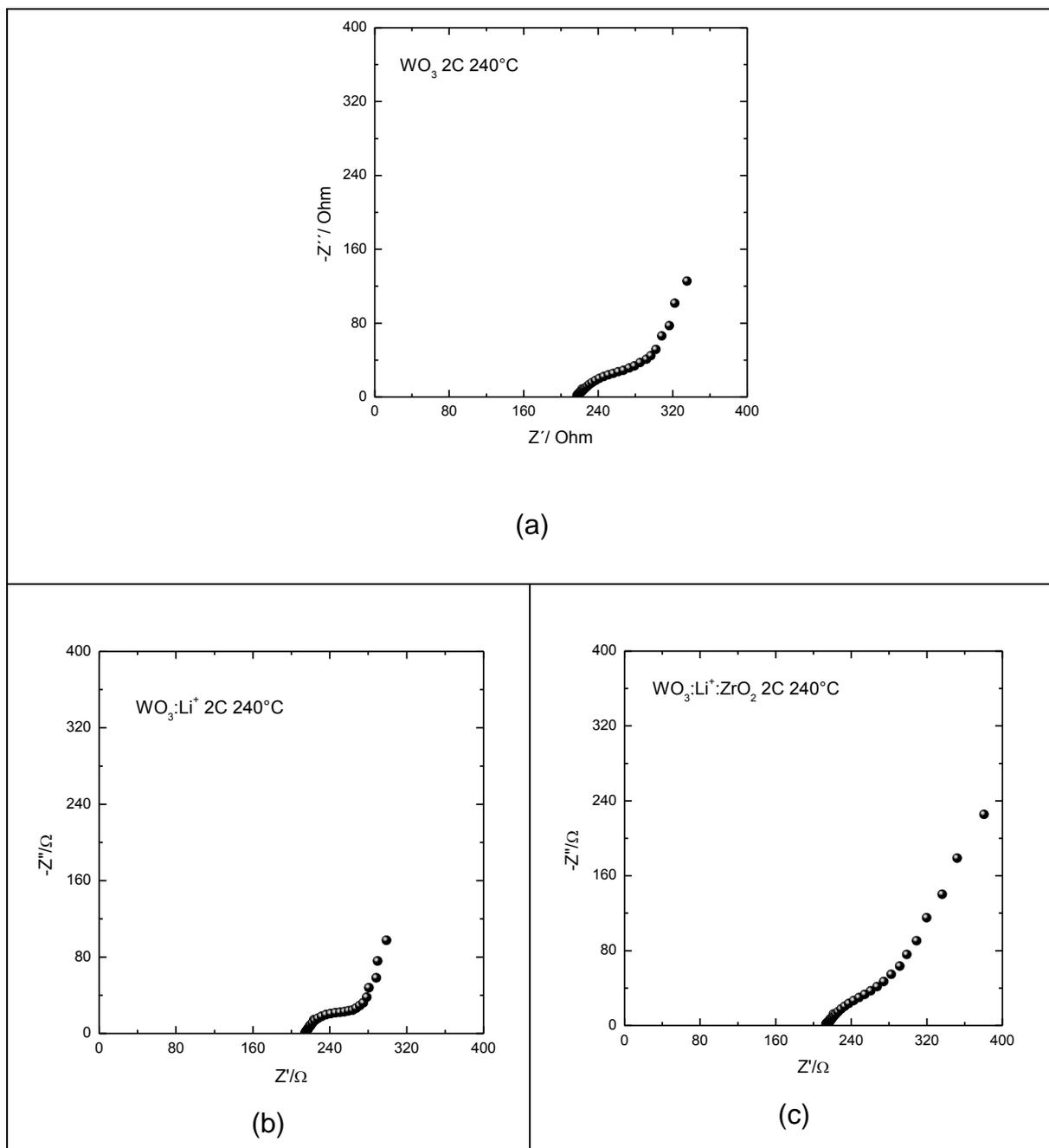


Figura 21 – Impedância do filme de duas camadas de (a): $\text{WO}_3$  à  $240^\circ\text{C}$ , (b)  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  à  $240^\circ\text{C}$  e (c)  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  à  $240^\circ\text{C}$

#### 4.1.3.5 Medidas de AFM para filmes dopados e não dopados

Com o intuito de analisar e comparar as rugosidades dos filmes dopados e não dopados, realizaram-se medidas de AFM, conforme as 22, 23 e 24;

Comparando as medidas foi possível perceber a variação da rugosidade à medida que a composição do filme é alterada, sendo que o filme de  $\text{WO}_3$  apresenta a menor rugosidade, 4,19 nm, o filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  4,42nm e o filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  11,50nm, ou seja, com a adição de íons  $\text{Li}^+$  houve um pequeno aumento na

rugosidade do filme, já com a adição do dopante  $ZrO_2$  o filme teve um grande aumento de rugosidade.

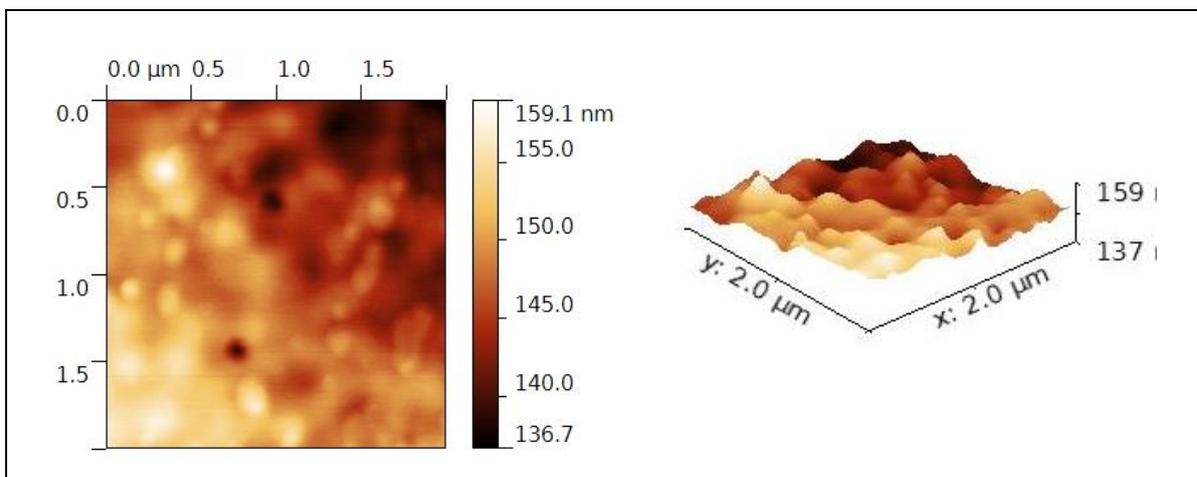


Figura 22 – Micrografia de AFM do filme de duas camadas de  $WO_3$  à 240°C

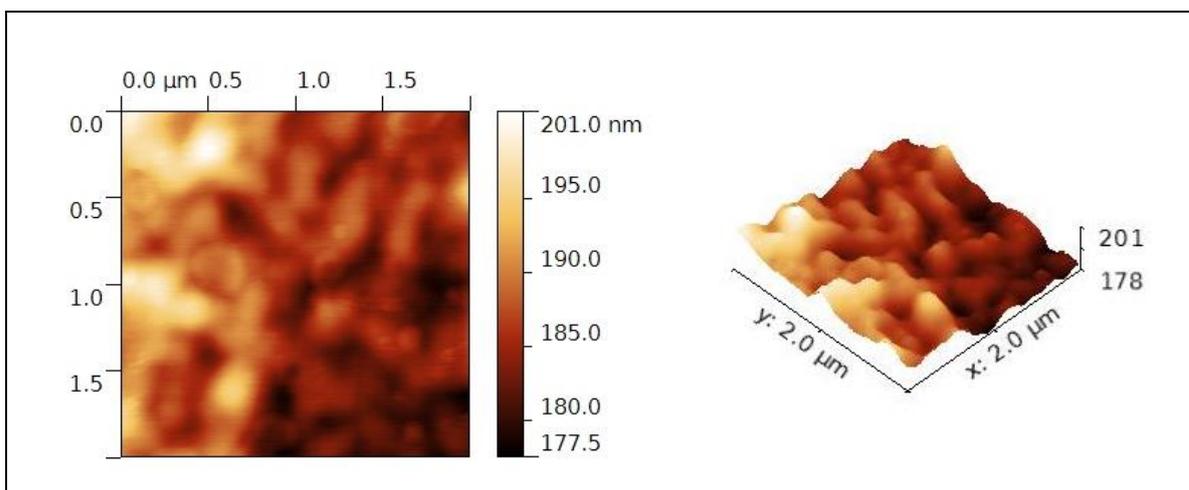


Figura 23 – Micrografia de AFM do filme de duas camadas de  $WO_3:Li^+$  à 240°C

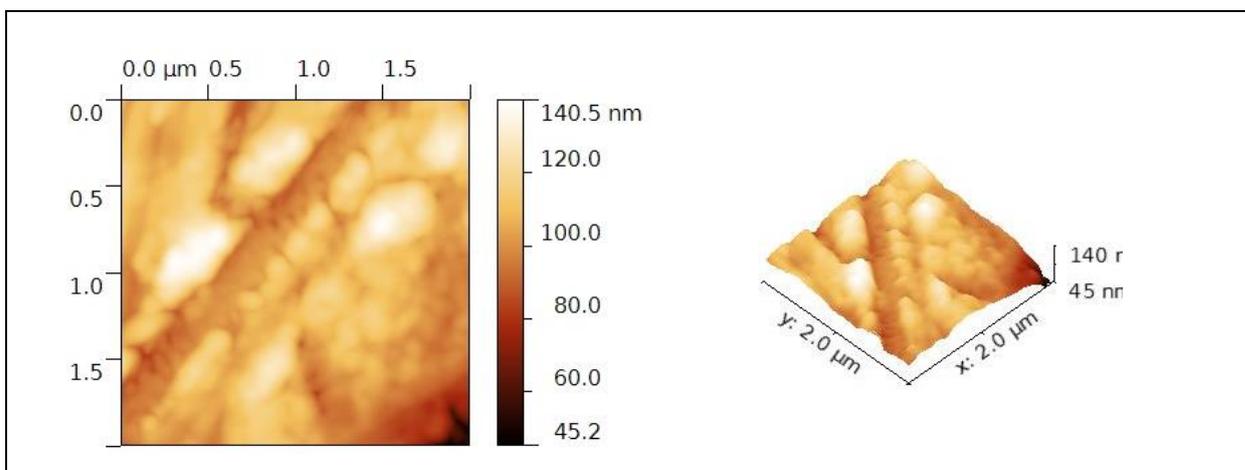


Figura 24 – Micrografia de AFM do filme de duas camadas de  $WO_3:Li^+:ZrO_2$  à 240°C

#### 4.1.3.6 Medidas de transmitância óptica

As medidas de transmitância óptica foram realizadas em filmes de  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  à  $240^\circ\text{C}$ . Os espectros UV-Vis foram registrados *in situ* nos estados reduzido e oxidado, para potenciais fixos de  $+0,9\text{ V}$  (estado descolorido) e  $-0,7\text{ V}$  (estado colorido), para um tempo de polarização de 60 segundos.

Pode-se visualizar na Figura 25 (a) que para o filme de  $\text{WO}_3$ , considerando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de  $\sim 633\text{ nm}$ , a transmissão é de  $\sim 83\%$  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  $20\%$  (representada pelo tracejado em verde). Lembrando que se escolheu esse comprimento de onda para efetuar comparações, pois nele conseguimos visualizar a olho nu a mudança de coloração quando polarizado e despolarizado.

Para o caso do filme de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  Figura 25 (b) no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de  $\sim 633\text{ nm}$  a transmissão é de  $\sim 87\%$  no caso do filme sem polarização, e de  $63\%$  para o estado colorido (polarizado) durante os mesmos 60s, originando uma variação de transmitância de  $24\%$  (representada pelo tracejado em verde).

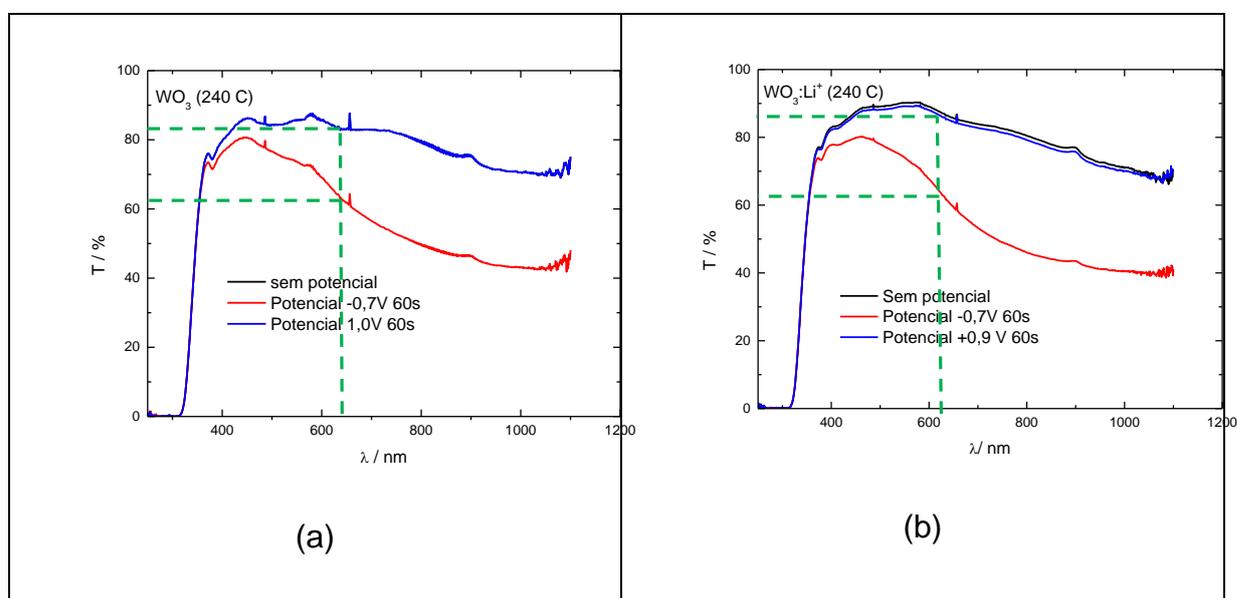


Figura 25 - Transmitância dos filmes finos de  $\text{WO}_3$  dopado e não dopado para tratamento térmico a  $240^\circ\text{C}$  durante 1hr.

Na Tabela 1 constam os valores da variação de transmitância ( $\Delta T$ ), onde é possível comparar os dois filmes (dopado e não dopado) e perceber que o filme com íons  $\text{Li}^+$  apresentou uma melhora em relação ao filme de  $\text{WO}_3$  puro, isto é, o filme de

WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> apresenta uma intensidade de coloração mais intensa, ou seja, há maior quantidade de íons Li<sup>+</sup> entrando no filme, garantindo melhor desempenho fotocromico.

Tabela 1 – Respostas eletrocromicas do filme WO<sub>3</sub> de duas camadas

Tratamento Térmico (°C/1h)	%ΔT	
	WO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup>
240	20	24

## 4.2 Caracterizações fotocromicas

As caracterizações fotocromicas foram realizadas a partir de medidas de transmitância óptica. Estas medidas foram realizadas em filmes de WO<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub> às diferentes temperaturas. Os espectros UV-Vis foram registrados *in situ* nos estados transparente (sem exposição à radiação eletromagnética) e colorido (exposto por 2h à radiação eletromagnética).

As temperaturas escolhidas para o tratamento térmico entre camadas foram mais baixas que para o eletrocromismo (100, 120 e 150°C) já que quanto mais baixa a temperatura mais amorfo é o filme e melhor é a resposta fotocromica. Foram estudados filmes fotocromicos de 2 e 3 camadas, sendo estudada em detalhe de 3 camadas pelas respostas fotocromicas.

### 4.2.1 Medidas de transmitância óptica de filmes dopados e não dopados de três camadas

A Figura 26 apresenta as respostas de transmitância óptica dos filmes de três camadas de WO<sub>3</sub> depositados à velocidade de 20 cm/min e com tratamento térmico a temperaturas de: (a)100, (b)120 e (c)150 °C.

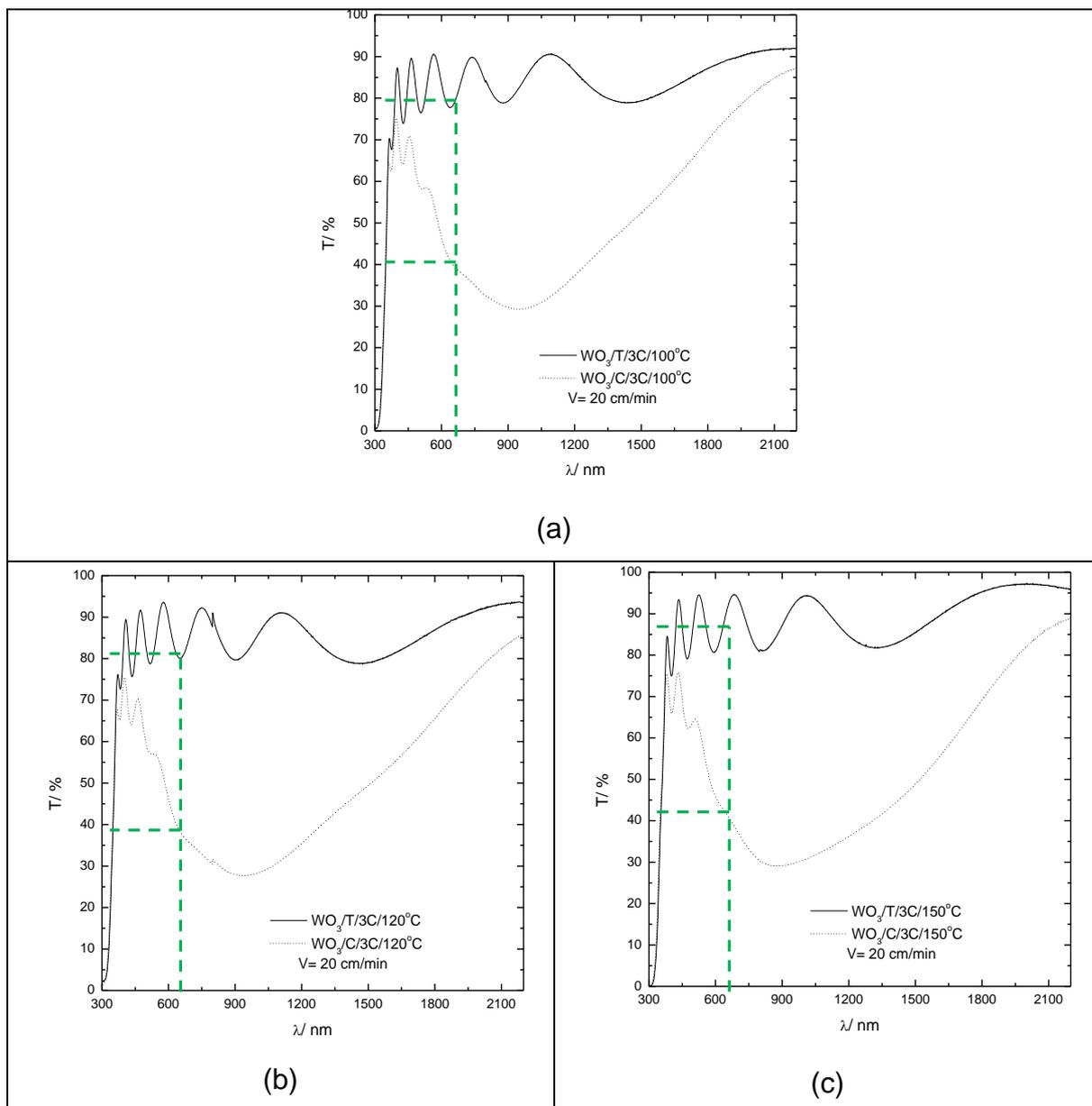


Figura 26 – Medidas de transmitância para filmes de  $\text{WO}_3$  de 3 camadas para as temperaturas de: (a)  $100^\circ\text{C}$ ; (b)  $120^\circ\text{C}$ ; (c)  $150^\circ\text{C}$ , e *dip-coating* de  $v=20$  cm/min

A partir dos gráficos foram retirados os valores das variações de transmitância, no comprimento de onda de 633nm, das três diferentes temperaturas de tratamento térmico gerando a Tabela 2. Nesta tabela observou-se que o filme de  $\text{WO}_3$  de três camadas (3C) que apresentou maior variação de transmitância foi o tratado à  $150^\circ\text{C}$ , apresentando o valor de 43,73%.

Tabela 2 – Respostas fotocromicas do filme  $\text{WO}_3$  de três camadas

Treatment Thermal ( $^\circ\text{C}/1\text{h}$ )	$\% \Delta T$ of $\text{WO}_3$
100	36,42
120	41,11
150	43,73

Os resultados referentes aos filmes de três camadas (3C) de  $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$  depositados a velocidade de 20 cm/min e com tratamento térmico a temperaturas de: (a)100, (b)120 e (c)150 °C, se encontram na figura Figura 27.

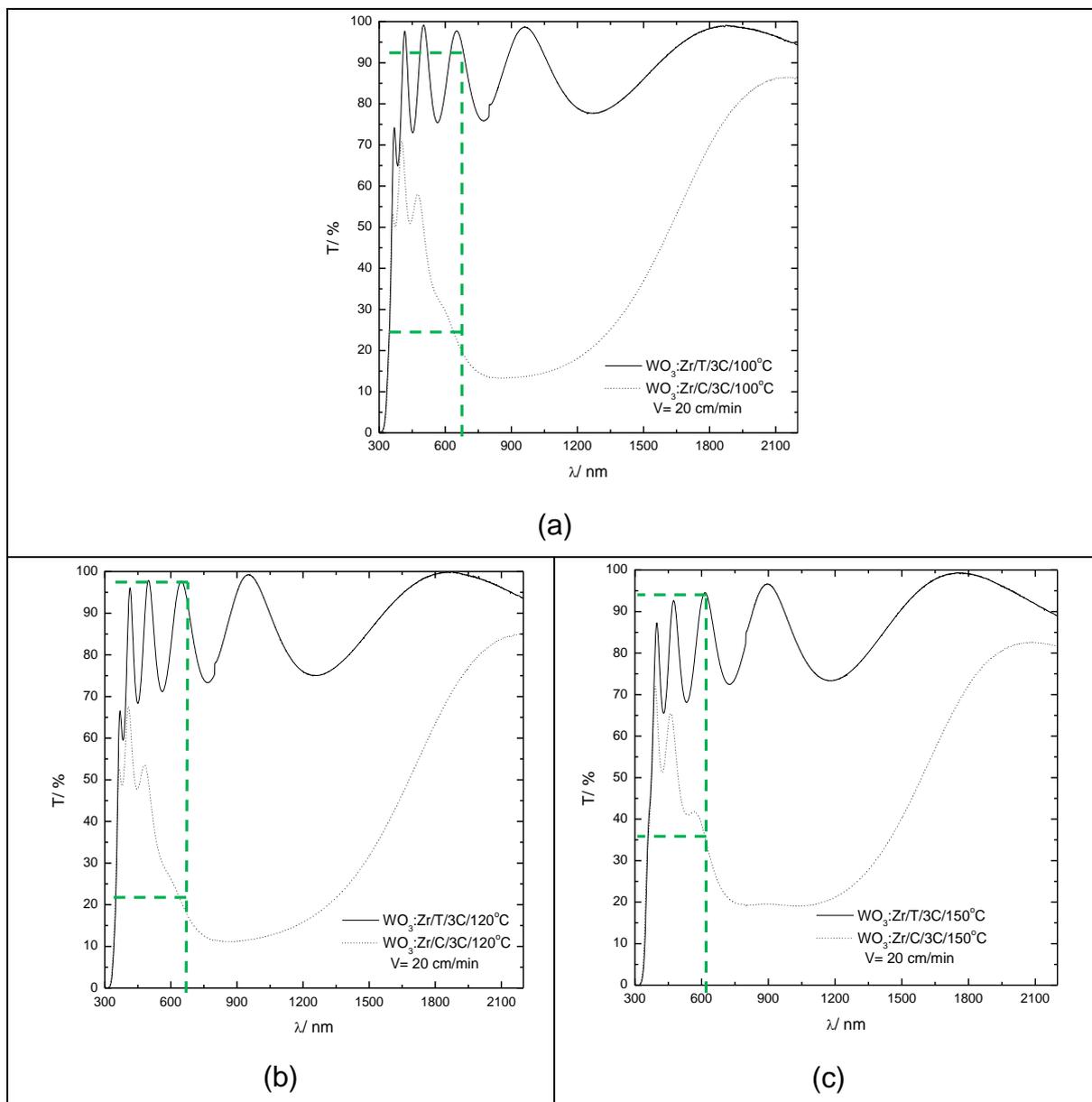


Figura 27 – Medidas de transmitância para filmes de  $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$  de 3 camadas para as temperaturas de: (a)100°C; (b)120°C; (c)150°C, e *dip-coating* de  $v=20$  cm/min

Os valores de  $\Delta T$ , no comprimento de onda de 633nm, para as diferentes temperaturas de tratamento térmico foram extraídos e reunidos na Tabela 3 abaixo. A partir dela pode-se dizer que o filme de três camadas de  $\text{WO}_3:\text{ZrO}_2$  que apresentou melhor resposta fotocromica foi o tratado a temperatura de 120°C apresentando um valor de 73,44% de variação de transmitância.

Tabela 3 – Respostas fotocromicas do filme WO<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub> de três camadas

Tratamento Térmico (°C/1h)	%ΔT do WO <sub>3</sub> :ZrO <sub>2</sub>
100	70,11
120	73,44
150	60,35

Para uma melhor análise das medidas de transmitância óptica para os filmes fotocromicos foram reunidas todas as respostas encontradas na Tabela 4, abaixo:

Tabela 4 – Respostas fotocromicas de filmes de duas e três camadas de WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> e WO<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub>

Tratamento Térmico (°C/1h)	%ΔT					
	WO <sub>3</sub>		WO <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup>		WO <sub>3</sub> :ZrO <sub>2</sub>	
	2C	3C	2C	3C	2C	3C
100	56,29	36,42	34,91	17,86	59,35	70,11
120	51,99	41,11	43,99	31,07	58,32	73,44
200	57,31	43,73	47,84	36,37	48,45	60,35

Analisando esta tabela percebe-se que os filmes de WO<sub>3</sub> puro e WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> tiveram um melhor desempenho fotocromico quando preparados em duas camadas. Porém também se percebe que a dopagem com íons Li<sup>+</sup> neste caso não favoreceu na melhoria das propriedades ópticas, apresentando resultados inferiores aos filmes de WO<sub>3</sub> puro. Já a dopagem com ZrO<sub>2</sub> resultou numa melhora significativa do desempenho fotocromico, destacando-se os filmes preparados em três camadas.

#### 4 Conclusões:

O processo sol-gel juntamente com a técnica de preparação de *Dip-Coating* foi satisfatório na preparação dos filmes, pois todos apresentaram propriedades electrocrômicas e fotocrômicas.

Quanto aos filmes electrocrômicos percebeu-se a influência da temperatura no tratamento térmico entre camadas nas propriedades do filme, sendo 240°C a ideal, a qual corresponde a uma estrutura amorfa comprovada através das medidas de raios X. Com as medidas de voltametria e cronocoulometria foi possível verificar que os filmes de 2 camadas foram superiores aos demais, sendo os filmes de  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  os melhores, devido a inserção/extração de íons serem em maior porcentagem, atingindo o seu valor máximo de intercalação em ( $\sim 14\text{mC}/\text{cm}^2$ ) em 15s à -0,7V. Através da transmitância provou-se que os filmes possuem considerável variação quando coloridos e descoloridos sendo o melhor deles o  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  ( $\Delta T = 24\%$ ). A Impedância mostrou que o processo é difusional, ou seja, os íons  $\text{Li}^+$  presentes no eletrólito realmente se difundem no eletrodo de trabalho. Das análises por AFM dos filmes de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+:\text{ZrO}_2$  foram obtidas informações da rugosidade (nm), onde os valores encontrados estão entre 4,19 nm, 4,42 nm e 11,50 nm, respectivamente.

Em relação ao fotocromismo foram realizados estudos sistemáticos relacionados ao número de camadas e a influência do tratamento térmico. A influência do  $\text{ZrO}_2$  nas propriedades fotocrômicas foram satisfatórias e superior no filme de  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_3:\text{Li}^+$ . Aliás, comprovou-se que a dopagem com íons  $\text{Li}^+$  não melhora as propriedades fotocrômicas.

Filmes finos sol-gel de  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_3$  dopados com sal de lítio (5% mol) mostraram bons resultados para possível aplicação em arquitetura através das janelas electrocrômicas, já filmes de  $\text{WO}_3$  dopados com zircônio (3% mol) mostrou-se o melhor para aplicação em janelas fotocrômicas. Ambos também são promissores e excelentes candidatos a aplicações electroquímicas.

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

**BIBLIOGRAFIA**

- AEGERTER, M. A. Sol-gel Chromogenic Materials and Devices. **Optical and Electronic Phenomena in Sol-gel Glasses and Modern Application**. Berlin: Springer, v. 85, 1996. Cap. 10, p. 149-194.
- ARGUN, A. A. et al. **Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices**. **Chemical Materials**, v. 16, n. 23, p. 4401-4412, 2004.
- AVELLANEDA, C. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 88. 1995.
- AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. **Electrochromic properties of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>:P thin films**. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 7, p. 183-186, 7 Março 2003.
- AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, O. S. **Intercalation in WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>:Li<sup>+</sup> films**. *Solid State Ionics*, São Carlos- SP, v. 165, p. 59-64, December 2003.
- AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. **Preparation of transparent CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings for electrochromic devices**. *Thin Solid Films*, v. 335, n. 1-2, p. 245-248, 1998.
- BALAJI, S. A. et al. **Micro-Raman spectroscopic characterization of a tunable electrochromic device for application in smart windows**. *Journal Raman Spectroscopy*, v. 40, p. 92-100, Janeiro 2009.
- BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M. G. **Chromic Phenomena Involving the Manipulation of Light**. *The Technological Applications of Colour Chemistry*. 2<sup>a</sup> Edição. ed. [S.I.]: RSC Publishing, 2010. Cap. 5, p. 471-547.
- BRETT, C. M. A. B. A. A. M. O. **ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications**. New York: Oxford, v. 1, 1993.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**. Sol Gel Science. San Diego: Academic Press, 1990. 908p p.
- CAI, G.F.; ZHOU, D.; XIONG, Q.Q.; ZHANG, J.H.; WANG, X.L.; GU, C.D.; TU, J.P. **Efficient electrochromic materials based on TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub> core/shell nanorod arrays**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v 117, p 231-238, 2013.
- CALLISTER JR., W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5<sup>a</sup> Edição. ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 2001.

- CANNAVALE, A.; FIORITO, F.; RESTA, D.; GIGLI, G. **Visual comfort assessment of smart photovoltachromic windows**. *Energy and Buildings*, v 65, p 137-145, 2013.
- CANTÃO, M. P. **Eletro-inserção de Li<sup>+</sup> em filmes de óxido de titânio: Relação entre Eletrocromismo e Propriedades Fisicoquímicas do Material**. Tese de Doutorado- Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 140. 1993.
- CARMODY, J.; SELKOWITZ, S.; HESCHONG, L. **Residential Windows. A guide to New Technologies and Energy Performance**. 2ª Edição. ed. New York - London: W. W. Norton & Co Incorporated, 1996.
- COELHO, P. J. **Estudo do comportamento fotocromico de um naftopirano: uma experiência simples ilustrativa do fotocromismo**. *Química Nova*, v. 29, n. 3, Junho 2006.
- COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>**. Dissertação Mestrado- Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física São Carlos. São Carlos, p. 83. 1998.
- CRANDALL, R. S.; FAUGHNAN, B. W. **Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO<sub>3</sub> at low voltages**. *Applied Physics Letters*, New Jersey, v. 28, p. 95-97, 1976.
- CREMONESI, A.; BERSANI, D.; LOTTICI, P.P.; DJAOUED, Y.; ASHRIT, P.V. **WO<sub>3</sub> thin films by sol-gel for electrochromic applications**. *Journal of Non- Crystalline Solids*, v 345-346, p 500-504, 2004.
- CRONIN, J. P. et al. **Microestruure and properties of sol-gel deposited WO<sub>3</sub> coatings for large area electrochromic windows**. *Solar Energy Materials and Solar cells*, v. 29, p. 371-386, 1993.
- DEB, S. K. **A Novel Electrophotographic System**. *Applied Optics*, v. 8, p. 192-195, Janeiro 1969.
- DEB, S. K. **Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 39, p. 191-201, 1995.
- DENESUK, M. et al. **Coloration behavior of hibrid electrochromic films**. *Optical Materials for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII*, V. Wittwer, C.G. Granqvist, C.M. Lampert. Freiburg: [s.n.]. 1994. p. 52.

- DILICH, H. **Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 57, p. 371-388, Setembro 1983.
- DISLICH, H. **New routes to multicomponent oxide glasses.** Angewandte Chemie International Edition in English, v. 10, p. 363-370, Junho 1971.
- EL-AYAAN, U.; MURATA, F.; FUKUDA, Y. **Thermochromism and Solvatochromism in Solution.** Monatshefte für Chemie/ Chemical Monthly, v. 132, p. 1279-1294, Novembro 2001.
- FARIA, R. C. ; BULHÕES, L. O. D. **A novel synthetic route to Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for electrochromic devices.** Journal of Electrochemical Society, v. 141, n. 3, p. L29-L30, Janeiro 1994.
- FAUGHNAN, B. W.; CRANDALL, R. S.; LAMPERT, M. A. **Model for the bleaching of WO<sub>3</sub> electrochromic films by an electric field.** Applied Physics Letters, v. 27, p. 275-277, 1975.
- FERREIRA, F. F. **Eletrocromismo em filmes finos compósitos.** Tese de Doutorado- Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 156. 2003.
- GALIOTE, N.A.; PARREIRA, R.L.T.; ROSOLEN, J.M.; HUGUENIN, F. **Self-assembled films from WO<sub>3</sub>: Eletrocromismo and lithium ion diffusion.** Electrochemistry Communications, v 12, p 7330736, 2010.
- GALVÃO, J. R. **Fotocromismo em filmes de óxidos de tungstênio.** Dissertação de Mestrado- Instituto de Física, Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR, p. 50. 2001.
- GAVRILYUK, A. I.; PROKHAVILOV, V. G.; CHUDNOVSKII, F. A. **Structural changes during electrochromic and photochromic processes in tungsten trioxide.** Sov. Physics Solid State, v. 24, p. 558-563, 1982.
- GEORG, A.; GRAF, W.; WITTEW, V. **Switchable windows with tungsten oxide.** Vacuum, v 82, p 730-735, 2008.
- GESHEVA, K. A.; IVANOVA, T. M.; BODUROV, G. **Transition metal oxide films: Technology and "Smart Windows" electrochromic device performance.** Progress in Organic Coatings, v. 74, p. 635-639, Agosto 2012.
- GRANQVIST, C. G. **Tungsten Oxide Films: Theoretical Models for the Optical Properties.** In: GRANQVIST, C. G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 1995. Cap. 10, p. 175-177.

GRANQVIST, C. G. **Tungsten oxide films: ultraviolet absorption and semiconductor bandgap.** In: GRANQVIST, C. G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 1995. Cap. 8, p. 139-146.

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

HE, T.; YAO, J. **Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates.** Progress in Materials Science, Beijing, China, v. 51, p. 810-879, Agosto 2006.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. **O processo sol-gel: uma visão físico-química.** Química nova, Araraquara-SP, Agosto 1994, v. 18, n. 2, p. 171-80.

KEÓMANY, D.; PETIT, J. P.; DEROO, D. **Electrochemical insertion in sol-gel made CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> from lithium conducting polymer electrolyte: relation with the material structure.** Solar Energy Materials and Solar Cells, Abril, v. 36, p. 397-408, 1995.

KEÓMANY, D.; POINSIGNON, C.; DEROO, D. **Sol-gel preparation of mixed cerium-titanium oxide thin films.** Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 33, p. 429-441, Agosto 1994.

KUBO, T. et al. **Performance and durability of electrochromic windows with carbon-based counter electrode and their application in the architectural and automotive fields.** Solid State Ionics, v. 165, p. 97-104, Dezembro 2003.

LAMPERT, C. M. **Electrochromic materials and devices for energy efficient windows.** Solar Energy Materials, v. 11, n. 1-2, p. 1-27, 1984.

LAMPERT, C. M. **Chromogenic smart materials.** Materials Today, v. 7, p. 28-35, Março 2004.

LEE, G. R. . C. J. A. **Electrochromic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> silicone composite thin-films prepared by sol-gel processing.** Journal of Materials Chemistry, v. 1, p. 381-186, 1991.

LEFTHERIOTIS, G.; SYRROKOSTAS, G.; YIANOULIS, P. **Development of photoelectrochromic devices for dynamic solar control in buildings.** Solar Energy Material and Solar Cells, v 94, p 2304-2313, 2010.

LI, C.; HSIEH, J.H.; HUNG, M.; HUANG, B.Q. **Electrochromic study on amorphous tungsten oxid films by sputtering.** Thin Solid Films, 2014.

- LIN, C.; CHEN, Y.; CHEN, E. **Preparation and characterization of electrochromic tungsten oxide-titania composite thin films with different tungsten/titanium ratios.** Thin Solid Films, v 556, - 48-53, 2014.
- MACEDO, M. A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromicos.** Tese Doutorado- Instituto de Física, Unuversidade de São Paulo. São Carlos. 1994.
- 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. 310-314, Maio 1990.
- MESSIAS, F. R. **Uma contribuição para a caracterização elétrica e ótica de filmes finos de SnO<sub>2</sub> preparados a partir de soluções coloidais.** Dissertação Mestrado- Área Interunidade em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 78. 1998.
- MONDELAERS, D. et al. **Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method.** Materials Research Bulletin, v. 37, p. 901-914, Abril 2002.
- MORITA, K.; HU, Y.; MACKENZIE, J. D. **The Effects of Ultrasonic Irradiation on the Preparation and Properties of Ormosils.** Journal of Sol-gel Science and Technology, v. 3, p. 109-116, 1994.
- NECKEL, I. T. **Crescimento e Morfologia de ligas de CoxFe100-x eletrodepositadas sobre Si(11) tipo-n.** Dissertação Mestrado- Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 108. 2009.
- OHTANI, B. et al. Electrochromism of niobium oxide thin films prepared by the sol-gel process. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, p. 2439-2442, Maio 1994.
- OI, J.; KUDO, A. **Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxopolytungstote and reversible lithium eletro-intercalation into its framework.** Journal Solid State Chemistry, v. 96, p. 13-19, 1992.
- OLIVEIRA, A. M. A importância da Energia Solar, 2000.
- OREL, B.; LAVRENCIC-STANGAR, U.; PIHLAR, B. **Amorphous Nb/Fe-Oxide ion-storage films for counter electrode applications in electrochromic devices.** Journal of Electrochemical Society, v. 145, p. 1607-1614, 1998.
- OREL, B.; STANGAR, U.; OPARA, U. **Preparation and characterization of Mo-and Sb: Mo-doped SnO<sub>2</sub> sol-gel-derived films for counter-electrode applications in electrochromic devices.** Journal of Materials Chemistry, v. 5, p. 617-624, 1995.

- PAJKOSSY, T.; NYICOS, L. **Impedance of Fractal Blocking Electrodes**. Journal of The Electrochemical Society, v. 133, p. 2061-2064, 1986.
- PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M. A. **Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for electrochromic devices**. Journal of Materials Science Letters, p. 1568-1570, 1994.
- PLATT, J. **Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field**. The Journal of Chemical Physics, v. 34, p. 862-863, 1961.
- RAISTRICK, C.; HO, D.; HUGGINS, R. A. **Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films**. Journal of The Electrochemical Society, v. 127, n. 2, p. 343-350, 1980.
- RIOS, E. C. **Dispositivo eletrocromico baseado no poli(3-metiltofeno)**. Dissertação de Mestrado- Ciências exatas, Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 92. 2007.
- ROUXINOL, F. P. M. **Estudo do processo de deposição e propriedades de filmes de óxido de tungstênio obtidos por uma nova técnica de deposição**. Dissertação de Mestrado- Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 68. 2003.
- SCROSATI, B. Applications of Electroactive Polymers 1ed. New York: Campman & Hall, 1993. p. 354p.
- SENTANIN, F. C. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:Sb pelo processo Sol-gel**. Dissertação de Metrado-Ciências e Engenharia de Materiais, Instituto de Química, Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 87. 2008.
- TORRESI, S. I. C.; OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. **Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples**. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.
- WARD, I. M. et al. **NMR-studies of Tonic Mobility and Molecular Mobility in Polymer Electrolytes**. *Electrochimica Acta*, v. 40, n. 13-14, p. 2071-2076, 1995.
- WANG, X.; SHI, F.; GAO, X.; FAN, C.; HUANG, W.; FENG, X. **A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films**. Thin Solid Films, v 548, p 34-49, 2013.
- YAO, J. N.; HASHIMOTO, K.; FUSHIMA, A. **Photochromism induced in an electrolytically pretreated MoO<sub>3</sub> thin film by visible light**. Nature, Fevereiro, v. 355, p. 624-626, 1992.