UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE FILMES FINOS SOL-GEL
PARA DISPOSITIVOS
ELETROCRÔMICOS**

Marcelo Andrade Macêdo

Tese apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, Universidade
de São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Ciências Física
Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - São Paulo
1994

107

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCELO ANDRADE MACEDO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14/10/1994

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Michel André Hegerter

Prof. Dr. Flávio Horowitz

Prof. Dr. Luiz Otávio de Sousa Bulhões

Prof. Dr. Devaldo Novais de Oliveira Junior

Prof. Dr. Luis Carlos Barbosa

***"Buscai primeiro o reino de Deus e a sua justiça,
e tudo mais vos será acrescentado."***

(Mateus 6,33)

À minha esposa,

Ana Paula,

que com amor e dedicação
esteve ao meu lado durante
este trabalho, incentivando-
me e dando-me preciosas
sugestões.

AGRADECIMENTOS

À Jesus, meu Senhor e Salvador, que em todos os momentos esteve ao meu lado, dando-me forças para seguir adiante.

Ao professor Michel Aegerter, pela orientação segura e objetiva no decorrer deste trabalho.

Aos pesquisadores Juan Carlos Tonazzi e Bruno Valla e ao professor Luís Bulhões, pelas valiosas discussões e contribuições.

Aos professores Juan Carlos (pelas medidas de RBS - USP - São Paulo) e Sandra Castro (pelas medidas de XPS - Unicamp - Campinas).

Aos estudantes Cácio Pagliuso, Leonardo e Luís Dall'Antônia, pela ajuda na preparação e análise de diversas amostras.

Aos técnicos do grupo de materiais Cláudio Kakuda, Geraldo Frigo, Jorge Novi, Marcelo da Silva, Marcos Semenzato e aos técnicos das oficinas de eletrônica, baixa temperatura, mecânica e ótica, sem os quais este trabalho não teria sido possível ser realizado.

Às secretárias Isabel Constantino e Maria Amália Strassalano, pela disponibilidade e dedicação com que me atenderam quando recorri a elas.

A todos os professores, colegas e amigos do grupo de materiais, pelas discussões, amizade e bom ambiente de trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, FINEP e FAPESP pelo financiamento.

SUMÁRIO

Lista de símbolos	I
Lista de figuras	III
Lista de tabelas	VI
Resumo	VII
Abstract	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Referências	05
2. OBJETIVO.....	08
3. FILMES FINOS SOL-GEL.....	10
3.1 Introdução	10
3.2 Técnicas para obtenção de filmes	12
3.2.1 Técnica "dip coating"	13
3.2.2 Técnica "spin coating"	14
3.3 Filmes sol-gel para armazenamento de íons	16
3.4 Filmes sol-gel condutores	20
3.4.1 Condutores eletrônicos	20
3.4.2 Condutores iônicos	22
3.5 Filmes sol-gel eletrocromicos	24
3.6 Referências	27
4. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS.....	31
4.1 Introdução	31
4.2 Filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para armazenamento de íons	31
4.2.1 Preparação do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	31
4.2.1.1 Características físico-químicas do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$...	32
4.2.2 Preparação dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	39

4.2.3	Caracterização eletroquímica.....	40
4.2.3.1	Voltametria cíclica	41
4.2.3.2	Transmissão ótica	48
4.2.3.3	Coeficiente de difusão	49
4.2.4	Análise de raio-x	51
4.2.5	Análise de calorimetria diferencial	55
4.2.6	Análise de RBS.....	56
4.2.7	Análise de XPS	60
4.3	Filmes condutores	63
4.3.1	Preparação de filmes condutores protônicos	64
4.3.1.1	Sol de TiO_2	64
4.3.1.2	Poli-acetato de celulose	64
4.3.2	Preparação de filmes condutores de Li^+	65
4.4	Filmes eletrocrômicos de WO_3 e Nb_2O_5	65
4.4.1	Preparação de filmes de WO_3	65
4.4.2	Preparação de filmes de Nb_2O_5	66
4.5	Referências	69
5.	APLICAÇÃO: JANELAS ELETROCRÔMICAS.....	72
5.1	Introdução	72
5.2	Preparação	72
5.3	Caracterização ótico-eletroquímica.....	73
5.3.1	Janela com condutor de lítio POE- $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	73
5.3.2	Janela com condutor protônico poli-acetato de celulose	76
5.3.3	Janela com o condutor protônico sol de TiO_2	77
5.4	Referências	81
6.	CONCLUSÕES	82
6.1	Sol de CeO_2 - TiO_2	82
6.2	Filme fino de CeO_2 - TiO_2	82
6.3	Sol e filme de Nb_2O_5	83

6.4 Janelas eletrocromicas	83
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
 APÊNDICE A - Técnica de titulação galvanostática intermitente.....	85
Referência	91
APÊNDICE B - Publicações referentes a este trabalho	92
B.1 Artigos	92
B.2 Resumos	94

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área da interface eletrodo/eletrólito
a	parâmetro de reticulado
ABS	absorção no ultra violeta
BE	energia de ligação do elétron
c	concentração molar
$\tilde{D}$	coeficiente de difusão químico
DE	dispositivo eletrocromico
e	carga do elétron
ECS	eletrodo de calomelano saturado
E	energia do átomo incidente
E	potencial elétrico
e	taxa de evaporação
F	constante de Farady
g	aceleração gravitacional
hν	energia do fóton
I	densidade de corrente
I₀	pulso de corrente aplicado
k	constante
KE	energia cinética do elétron
l	comprimento do caminho ótico
L	espessura do filme
L₀	espessura inicial do filme
m_B	massa do filme
M_B	peso atômico médio dos sítios ativos
M₁	massa do átomo incidente
M₂	massa do átomo alvo

N_A	número de Avogrado
Q	densidade de carga
t	tempo
T	transmissão ótica
UV	ultra violeta
v	velocidade de mergulho
V_M	volume molar
Z_A	valência da espécie A que compõe o eletrólito
Z_i	valência da espécie i que difunde na fase inicial do eletrodo
Z_1	número atômico do átomo incidente
Z_2	número atômico do átomo alvo
α	átomos de ^4He
$\Delta\delta$	mudança de estequiometria
ΔE_s	potencial no estado estacionário
ΔE_t	potencial no estado transiente
ε	auto valor de energia
ε	coeficiente de distinção molar
η	viscosidade da solução
λ	comprimento de onda
θ	ângulo de Bragg
ρ	densidade da solução
ρ	resistividade
ρ_o	densidade inicial da solução
σ	condutividade
τ	tempo de pulso
ω	velocidade angular

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	- Esquema de um dispositivo eletrocromico	01
Figura 3.1	- Formação da ligação química entre o filme e o substrato (Sakka e Yoko, 1992).....	11
Figura 3.2	- Procedimento da deposição de uma solução sobre um substrato utilizando alcóxidos metálicos	12
Figura 3.3	- Estágios da técnica "dip-coating": (a) - (e) batelada; (f) contínua (Scriven (1988))	13
Figura 3.4	- Estágios da técnica "spin-coating" (Bornside <i>et al.</i> (1987)) ..	15
Figura 3.5	- Voltamograma cíclico de um filme xerogel de $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ (Nabavi <i>et al.</i> (1989))	18
Figura 3.6	- Voltamograma cíclico do filme de $WO_3 \cdot nH_2O$ em função da função da quantidade de água (Judeinstein e Livage (1990))	26
Figura 4.1	- Transmissão ótica da solução $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ -etanol em função do comprimento de onda para tempos de envelhecimento de 1, 2, 3, 4 e 5 dias.....	33
Figura 4.2	- Espectro de absorção do Ce^{4+} no UV nas concentrações de (a) 0.085 mM, (c) 0,25 mM e (e) 0,42 mM.....	34
Figura 4.3	- Concentração de Ce^{4+} <i>versus</i> tempo de envelhecimento do sol de CeO_2 - TiO_2 . (*) absorção UV e (□) titulação potenciométrica	35
Figura 4.4	- Espectro de absorção do sol de CeO_2 - TiO_2 <i>versus</i> tempo de envelhecimento para 0 e 33 horas	36
Figura 4.5	- Variação do potencial <i>versus</i> volume de solução titulante	37

Figura 4.6 - Transmissão ótica dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. (.....) obtido a 0 h e (—) obtido a 30 h	40
Figura 4.7 - Densidade de carga inserida do Li^+ em função do tempo de envelhecimento no filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ durante o 30º ciclo voltamétrico	42
Figura 4.8 - Voltametria cíclica do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ a 10 mV/s	43
Figura 4.9 - Densidade de carga dos íons Li^+ no filme $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ durante o 30º ciclo voltamétrico em função da temperatura de densificação após 30 horas de envelhecimento do sol	44
Figura 4.10 - Densidade de carga dos íons Li^+ no filme $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ durante o 30º ciclo voltamétrico em função do tempo de tratamento térmico a 450 °C	45
Figura 4.11 - Densidade de carga inserida do íon Li^+ no filme $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ em função do número de camadas	46
Figura 4.12 - Densidade de carga inserida do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ em função do número de ciclos voltamétricos	47
Figura 4.13 - Transmissão ótica do sistema vidro/ITO/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. (—) sem lítio e (----) com lítio	49
Figura 4.14 - Coeficiente de difusão ($\bar{D}$) em função da mudança de estequiometria $\Delta\delta$	51
Figura 4.15 - Difrátogramas do pó de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	53
Figura 4.16 - Variação do tamanho dos grãos de CeO_2 na direção [220]	54
Figura 4.17 - Calorimetria diferencial do pó de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	55
Figura 4.18 - Esquema do processo de retro-espalhamento numa amostra com espessura L	57
Figura 4.19 - Espectro de RBS do filme fino de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ depositado sobre silício cristalino	59

Figura 4.20 - Perfil de profundidade em função da percentagem atômica do filme fino de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ depositado sobre silício cristalino	60
Figura 4.21 - Esquema típico de um espectrômetro de elétrons	61
Figura 4.22 - Transmissão ótica do filme de Nb_2O_5 sol-gel no estado transparente (—) e no estado colorido (---)	67
Figura 5.1 - Resposta potencioestática da janela eletrocromica com condutor (a), onde (---) é transmissão ótica a $\lambda = 750 \text{ nm}$ e (—) resposta da corrente	73
Figura 5.2 - Resposta da janela com diferentes limites do degrau de potencial	74
Figura 5.3 - Voltametria cíclica opto-eletrônica da janela com condutor (a) medida a 750 nm	75
Figura 5.4 - Resposta potencioestática da janela com condutor (b); resposta da corrente (—) depois de 25 ciclos, (---) depois de 400 ciclos e a transmissão ótica à 750 nm	76
Figura 5.5 - Tempo de resposta da janela simétrica para voltagem de $\pm 0,8 \text{ V}$ com período de 40 s para o 29.340° ciclo.....	77
Figura 5.6 - Transmissão no infravermelho e visível de uma janela completa com condutor (c) no estado transparente e colorido. (—) 1° ciclo, (....) 360° ciclo	78
Figura 5.7 - Variação da densidade de corrente para uma voltagem de onda quadrada ($\pm 1.5 \text{ V}$ e período de 60 s). (—) 1° ciclo, (....) 360° ciclo.....	79
Figura A.1 - Esquema da cela galvânica. A interface eletrólito/amostra é $x=0$. A espessura da amostra é L	85
Figura A.2 - Pulso de corrente na cela. ΔE_t é a mudança do potencial devido a I_0 . ΔE_s é o novo potencial da cela	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades otimizadas do filme de ITO sol-gel para aplicações em "displays" (a,c) e para sistemas de janelas (b).....	21
Tabela 4.1 - Energias de ligação (em eV) no filme fino de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	62

RESUMO

Os dispositivos eletrocromicos permitem regular continuamente a reflexão ou transmissão da energia radiante quando uma pequena voltagem é aplicada nos seus eletrodos. Nos últimos anos, o estudo destes dispositivos tem sido intensificado, ao ponto de já haver algumas aplicações industriais. O processo sol-gel tem-se revelado promissor para obtenção dos filmes finos que compõem tais dispositivos.

Utilizando o processo sol-gel foram obtidos diversos filmes finos que constituem estes dispositivos. Devido a escassez de publicações a respeito das propriedades fisico-químicas do contra eletrodo $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, este filme foi estudado com maiores detalhes. Os estudos apontaram que a melhor resposta opto-eletroquímica foi obtida com filme fino com espessura em torno de 210 nm com temperatura de densificação de 500 °C. Este filme fino apresentou uma estabilidade eletroquímica acima de 2000 ciclos e coeficiente de difusão químico do íons Li^+ em torno de $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. As medidas de espectroscopia foto-eletrônica de raio-x indicaram que tanto o cério como o titânio se reduziram quando os íons Li^+ foram inseridos. A difração de raio-x mostrou que a estrutura é formada de pequenos cristalitos de CeO_2 inseridos em uma matriz amorfa de TiO_2 .

Foi feito também um estudo com o filme fino de Nb_2O_5 , o qual apresentou-se como um excelente material eletrocromico devido a sua reversibilidade e densidade ótica devido a redução no número de oxidação.

Alguns dispositivos eletrocromicos de transmissão foram montados, inclusive um via processo sol-gel, o qual apresentou qualidades óticas satisfatórias, com transmissão em torno de 60% para o estado transparente e em torno de 8% para o estado colorido (azul escuro) com $\lambda = 750 \text{ nm}$.

ABSTRACT

An electrochromic device allows continuous control of the reflection or transmission of radiant energy when a small voltage is applied at its electronic conducting electrodes. In the last years, the study of such device has been intensified, so that today some industrial applications are already commercialized. The sol-gel process is quite promising for obtaining thin films used in this device.

For this purpose, several thin films have been developed using this process. Due to the lack of publications with regard to the physico-chemical properties of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, this film was studied in greater detail. This study showed that the best opto-electrochemical response was obtained with a film about 210 nm thick at a densification temperature of 500 °C. This film presented electrochemical stability for more than 2000 cycles and the chemical diffusion coefficient of Li^+ ions was found to be of the order of $4 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$. X-ray photoelectron spectroscopy showed that Ce and Ti were reduced when Li^+ ions were inserted. The x-ray diffraction pattern indicated that the structure consisted of small CeO_2 crystallites inserted in an amorphous TiO_2 matrix.

A study was also made on a thin film of Nb_2O_5 , which appeared as an excellent electrochromic material due to its reversibility and high optical density variation in the presence of Li^+ ions.

Some transmission electrochromic devices were made, including one having all its layers prepared by the sol-gel process. This device showed a satisfying optical quality, with transmission of about 60% in the bleached state and about 8% in the colored state (dark blue) at $\lambda = 750 \text{ nm}$.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O processo sol-gel é um dos meios mais promissores para obtenção de filmes finos, não só pelo baixo custo de produção, mas sobretudo pela possibilidade de um controle rigoroso das propriedades morfológicas e óticas e da obtenção de filmes finos de grandes dimensões. Por estes motivos, este processo vem sendo cada vez mais empregado na obtenção de filmes finos para dispositivos eletrocromicos ("displays", janelas, óculos e retrovisores).

Os dispositivos eletrocromicos permitem regular a reflexão ou transmissão da luz quando uma pequena voltagem é aplicada nos seus condutores eletrônicos. Um típico sistema feito de cinco filmes finos prensados entre dois substratos de vidro é apresentado na Figura 1.1.

Figura 1.1 - Esquema de um dispositivo eletrocromico.

Em tais dispositivos tem-se dois condutores eletrônicos, os quais são requeridos para estabelecer a distribuição do campo elétrico, um filme fino eletrocromico, um condutor iônico e um filme fino armazenador de íon H^+ ou Li^+ (contra eletrodo). Quando uma pequena corrente é passada através do dispositivo, os íons armazenados no contra eletrodo difundem através do filme fino eletrocromico e mudam continuamente as propriedades óticas do dispositivo. Quando os dois condutores eletrônicos são transparentes há uma mudança na transmissão ótica, que pode ser aproveitado para realizar janelas ou óculos eletrocromicos que permitem atenuar a transmissão da luz ambiente de maneira contínua e controlada; quando um dos condutores eletrônicos é um material refletivo (espelho), podem ser fabricados, por exemplo, retrovisores com reflexão variável e quando um dos condutores eletrônicos ou um dos vidros é opaco, tais sistemas podem ser aproveitados como "displays". Estes dispositivos têm um tempo de resposta que pode variar de alguns segundos a minutos e podem manter suas propriedades óticas por várias horas quando a voltagem é desligada (efeito memória). Quando o processo é reversível, o estado original é obtido através da aplicação de uma voltagem reversa.

Nos últimos anos, o estudo de dispositivos eletrocromicos tem sido intensificado. Já existe aplicação em escala industrial destes sistemas: a indústria Donnelly nos Estados Unidos produz retrovisores eletrocromicos de segurança que diminuem a reflexão da luz automaticamente quando uma luz alta incide nos olhos do motorista (Lynam e Agrawal (1988)) e a indústria Nikon no Japão produz óculos eletrocromicos que servem tanto para ambientes claros como escuros, graças a um sistema de baterias embutido na haste dos óculos (Mizuno *et al.* (1989)). Estes produtos são obtidos pelo processo de evaporação. No campo da arquitetura, há a possibilidade da aplicação destes sistemas em janelas eletrocromicas que regulam a luminosidade e o calor para ambientes fechados, diminuindo o consumo de energia gasta pelas lâmpadas e ar condicionados.

Vários materiais inorgânicos têm sido propostos para cada filme fino específico do dispositivo eletrocromico, como foi relatado em recentes artigos de revisão por Lampert e Grandqvist (1990) e Agrawal *et al.* (1993). Atualmente, os condutores eletrônicos são usualmente feitos do óxido de índio e estanho ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ITO}$) (Arfsten (1984)), de baixa resistividade elétrica.

O óxido de tungstênio (WO_3) (Judeinstein e Livage (1989)), óxido de molibidênio (MoO_3) (Donnadieu (1990)), óxido de nióbio (Nb_2O_5) (Reichman e Bard (1980)) são conhecidos como materiais eletrocromicos catódicos, o óxido de irídio (IrO_2) (Hackwood *et al.* (1982)), óxido de níquel (NiO) (Agrawal *et al.* (1992)), hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) (Lampert *et al.* (1985)) como materiais eletrocromicos anódicos. O óxido de rutênio (Rh_2O_3) (Gottesfeld *et al.* (1980)) e o óxido de vanádio (V_2O_5) (Talledo *et al.* (1990)) são coloridos em ambos os estados. O V_2O_5 , IrO_2 , óxido de cério (CeO_2) (Baudry (1989)) e óxido de cério e titânio ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$) (Baudry *et al.* (1990)) têm sido propostos como contra eletrodo, sendo que o $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ tem mostrado uma melhor cinética de inserção de Li^+ .

Materiais semelhantes aos hidratados de óxido de tântalo (Ta_2O_5) (Hajimoto *et al.* (1979)), óxido de zircônio (ZrO_2) (Hajimoto *et al.* (1979)), óxido de silício (SiO_2) (Sata *et al.* (1982)) e óxido de titânio (TiO_2) (Judeinstein *et al.* (1988)) têm sido usados como condutores de H^+ , enquanto que o nitreto de lítio (Li_3N) (Huggins (1977)), fluoreto aluminato de lítio (LiAlF_4) (Oi e Miyauchi (1981)), niobato^(v) de lítio (LiNbO_3) (Goldner *et al.* (1988)), titanato de lítio (LiTiO_3) (Goldner *et al.* (1988)) e silicato aluminato de lítio (LiAlSiO_4) (Raistrick *et al.* (1976)) têm sido propostos como condutores de Li^+ . Entretanto, nenhum deles exibe alta condutividade iônica como a obtida com condutores poliméricos ou líquidos, os quais, até o momento, são os materiais preferidos comercialmente. Segundo Agrawal *et al.* (1993) vários desses compostos foram obtidos via processo sol-gel. Entretanto, vários parâmetros físico-químicos ainda

precisam ser investigados, principalmente quando estes compostos estão conjugados no mesmo dispositivo eletrocromico.

Referências

- AGRAWAL, A., HABIBI, H.R., AGRAWAL, R.K., ROBERTS, D.M., POPWICH, R.C., LAMPERT, C.M., CRONIN, J.P. Thin Solid Films, v. 221, p.239, 1992.
- AGRAWAL, A., CRONIN, J.P., ZHANG, R. Review of solid state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques. Solar Energy Materials and Solar Cells, v.31, p.9-21, 1993.
- ARFSTEN, N.J. Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future applications. Journal of Non-Crystalline Solids, v.63, p.243-249, 1984.
- BAUDRY, P., RODRIGUES, A.C.M., AEGERTER, M.A., BULHÕES, L.O. Dipcoated TiO₂-CeO₂ films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic devices. Journal of Non-Crystalline Solids, v.121, p.319-322, 1990.
- BAUDRY, P. Etude de vitrages électrochromes à électrolyte polymère. Grenoble, França, Impr. Institut National Polytechnique de Grenoble, 1989. 101p. (Tese Ph.D.)
- DONNADIEU, A. Studies of polycrystalline WO₃ and MoO₃ coatings prepared by chemical vapor deposition. In: Large-area chromogenics: materials and devices for transmittance control., Hamburg, 1988. Proceedings. SPIE, 1990. p. 191-214.
- GOLDNER, R.B., HAAS, T.E., SEWAD, G., WONG, K.K., NORTON, P., FOLEY, G., BERERA, G., WEI, G., SCHULZ, S., CHAPMAN, R. Thin film solid state ionic materials for electrochromic smart window glass. Solid State Ionics, v. 28-30, p.1715-1721, 1988.
- GOTTESFELD, S. The anodic rhodium oxide film: a two-color electrochromic system. Journal Electrochemical Society, v.127, p.272-277, 1980.
- HACKWOOD, S., DAYEM, A.H., BENI, A. Amorphous-nonmetal-to-crystalline-metal transition in electrochromic iridium oxide films. Physical Review B, v.26, p.471-478, 1982.

- HAJIMOTO, Y., MATSUSHIMA, M., OGURA, S. Journal Electronics Materials, v.8, p.301, 1979.
- HUGGINS, R.A. Recent results on lithium ion conductors. Electrochimica Acta, v.22, p.773-781, 1977.
- JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J., ZARUDIANSKY, A., ROSE, R. An all gel electrochromic device. Solid State Ionics, v. 28-30, p.1722-1725, 1988.
- JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J. Role of the water content on the electrochromic properties of $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thin films. Materials Science and Engineering, v.B3, p.129-132, 1989.
- LAMPERT, C. M., GRANDQVIST, C. G. Introduction to chromogenics. In: Large-area chromogenics: materials and devices for transmittance control., Hamburg, 1988. Proceedings. SPIE, 1990. p.2-19.
- LAMPERT, C. M., OMSTEAD, T.R., YU, P.C. Chemical and optical properties of electrochromic nickel oxide films. In: OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR ENERGY CONVERSION IV, Proceedings. SPIE, 1985, p.15-22.
- LYNAM, R. N., AGRAWAL, A. Automotive applications of chromogenic materials. In: Large-area chromogenics: materials and devices for transmittance control., Hamburg, 1988. Proceedings. SPIE, 1990. p.46-84.
- MIZUNO, M., NIWA, T., ENDO, T. Light modulating electrochromic device applied to eyeglasses. Japan Display, v.P1-13, p.110-113, 1989.
- OI, T., MIYAUCHI, K. Amorphous thin film ionic conductors of $\text{mLiF} \cdot n\text{AlF}_3$. Mat. Res. Bull., v.16, p.1281-1289, 1981.
- RAISTRICK, I.D., HO, C., HUGGINS, R.A. Lithium ion conduction in Li_5AlO_4 , Li_5GaO_4 and Li_6ZnO_4 . Mat. Res. Bull., v.11, p.953, 1976.
- REICHMAN, B., BARD, A.J. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions. Journal Electrochemical Society, v.127, p.241-242, 1980.
- SATO, Y., FUJIWARA, R., SCHIMIZU, I., INOUE, E. Improvement in open-circuit memory, current efficiency and response speed of an amorphous WO_3

solid-state electrochromic device Japanese Journal Applied Physics, v. 21, p.1642-1646, 1980.

TALLEDO, A., ANDERSSON, A.M., GRANQVIST, C.G. Electrochemically lithiated V_2O_5 films: an optically passive ion storage for transparent electrochromic devices. Journal Material Research, v.5, p.1253-1256, 1990.

CAPÍTULO 2

OBJETIVO

Como exposto no Capítulo 1, o estudo de filmes finos para dispositivos eletrocromicos obtidos via processo sol-gel é um campo em aberto para pesquisa. Este trabalho teve, pois, como objetivo o estudo dos seguintes filmes finos obtidos via processo sol-gel:

- O contra eletrodo de óxido de cério e titânio ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$);
- Os eletrocromicos de óxido de tungstênio (WO_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_5);
- O condutor iônico de óxido de titânio (TiO_2).

O filme fino de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foi o principal objeto de estudo deste trabalho, uma vez que pouco se havia publicado a respeito de suas propriedades fisico-químicas. Buscando a otimização deste filme fino, estudou-se a evolução cinética do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, a influência do substrato, temperatura de densificação, número de camadas (espessura), coeficiente de difusão, perfil de profundidade e concentração do Ce, Ti e O₂, estabilidade eletroquímica e transmissão ótica.

Os demais filmes finos foram obtidos com o intuito de viabilizar a montagem de um dispositivo eletrocromico totalmente via processo sol-gel.

O terceiro capítulo discorre sobre as propriedades fisico-químicas e a importância do processo sol-gel. Faz-se uma revisão da literatura das principais

técnicas utilizadas para obtenção de filmes finos e dos compostos inorgânicos obtidos via processo sol-gel.

O quarto capítulo descreve as técnicas experimentais utilizadas neste estudo. São apresentados os resultados e discussões de cada filme fino obtido.

O quinto capítulo apresenta aplicações desses filmes finos a dispositivos eletrocrômicos de transmissão (DET) tais como janelas eletrocrômicas.

O sexto capítulo mostra as principais conclusões deste trabalho.

No sétimo capítulo são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

O Apêndice A apresenta a Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente utilizada para determinação do coeficiente de difusão químico.

No Apêndice B são relacionadas as publicações feitas em forma de artigos e resumos originados deste trabalho.

CAPÍTULO 3

FILMES FINOS SOL-GEL

3.1 Introdução

O processo sol-gel para obtenção de filmes finos consiste basicamente na síntese de uma rede inorgânica a partir de uma reação química a baixas temperaturas (geralmente a temperatura ambiente). Este processo envolve a transição de uma solução em um sol coloidal ou polimérico, o qual é depositado sobre um substrato formando, assim, um filme fino gel, o qual após a densificação transforma-se em um filme fino de óxido.

Os alcóxidos metálicos são os precursores mais usados para formar uma rede inorgânica devido a sua facilidade em reagir com a água quando são dissolvidos num solvente hidratado. A hidrólise, a desalcoholização e a condensação de um alcóxido M-OR (M = metal, O = oxigênio e R = radical alquilo) produzem uma rede inorgânica do tipo M-O-M (Mehrotra, 1992). Estes processos podem ser representados de maneira bastante simplificada pelas seguintes equações:

Em muitos casos, as reações representadas pelas Equações (3.1) a (3.3) ocorrem simultaneamente, mas podem ser controladas pela adição de complexantes tais como a acetilacetona, permitindo obter um sol estável que possa ser usado por um longo tempo.

Quando o sol é aplicado sobre um substrato, ocorre uma reação com os grupos OH ou H_2O que estão sempre presentes na superfície do substrato. O sol secará e formará uma cadeia inorgânica sobre o substrato (Equação 3.3) que dará origem a um óxido metálico após a secagem. A ligação química da formação do filme é representada esquematicamente na Figura 3.1, onde M' é o metal do substrato.

Figura 3.1 - Formação da ligação química entre o filme e o substrato (Sakka e Yoko, 1992).

De acordo com Schroeder (1969), para se obter camadas homogêneas a partir de soluções, é necessário que algumas condições sejam satisfeitas:

1-Compostos iniciais com boa solubilidade que não se cristalizem durante a evaporação do solvente, pois a cristalização pode provocar quebras no filme.

2-A superfície do substrato tem que estar suficientemente limpa com detergente e o ambiente deve estar livre de poeira.

3-Adequada durabilidade da solução.

4-Transformabilidade do filme gel em uma camada de sólido homogênea (óxido) sem apresentar quebras e esbranquiçados.

O procedimento simplificado da formação de uma camada de óxido a partir de uma mistura de alcóxidos metálicos é apresentada na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Procedimento da deposição de uma solução sobre um substrato utilizando alcóxidos metálicos.

Através de uma boa preparação do sol de partida e um adequado tratamento térmico é possível se ter um controle sobre a morfologia e textura do óxido que se deseja obter. Além disto, o processo sol-gel permite hoje obter filmes finos de grandes dimensões (0,05 a 2 m²) com custos similares aos obtidos com os métodos mais usuais de deposição de filmes.

3.2 Técnicas para obtenção de filmes

Várias técnicas são utilizadas para deposição de camadas a partir de soluções: "dip coating", "spin coating", pulverização, eletroforese e termoforese.

As técnicas "dip coating" e "spin coating" são as mais usadas e são brevemente descritas a seguir:

3.2.1 Técnica "dip coating"

Segundo Scriven (1988), a técnica "dip coating" divide-se em dois tipos: a técnica contínua e a técnica por batelada. A técnica contínua (Figura 3.3f) consiste no mergulho de uma fita fina de grande comprimento que passa por um cilindro localizado dentro da solução a uma velocidade constante. O filme forma-se na fita quando esta emerge da solução. A técnica por batelada é dividida em cinco estágios (Figura 3.3a-3.3e): imersão, retirada, deposição, drenagem e evaporação. Os três primeiros são essencialmente sequenciais; o terceiro e o quarto são realizados simultaneamente. A evaporação pode ocorrer ao mesmo tempo que a deposição e a drenagem. Os estágios de imersão e retirada são feitos na mesma velocidade.

Figura 3.3 - Estágios da técnica "dip-coating": (a) a (e) batelada; (f) contínua (Scriven (1988)).

Segundo Sakka e Yoko (1992), vários fatores afetam a espessura do filme depositado, tais como:

1-A viscosidade da solução: quanto maior a viscosidade, maior a espessura do filme.

2-A velocidade de retirada: a espessura cresce com o aumento da velocidade, pois ela é diretamente proporcional a raiz quadrada da velocidade.

3-Temperatura e tempo de aquecimento: os filmes géis são porosos e sinterizados quando aquecidos; conseqüentemente, a espessura do filme decresce com o aumento da temperatura e tempo de aquecimento.

A espessura do filme (L) é relacionada com a velocidade de mergulho (v) através da equação (Landau e Levich (1942)):

$$L = k \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

onde η é a viscosidade da solução, ρ é a densidade da solução, g é a aceleração da gravidade e k é uma constante. A Equação (3.4) não foi comprovada para os filmes utilizados neste trabalho.

3.2.2 Técnica "spin coating"

Bornside *et al.* (1987) dividiram a técnica "spin coating" em quatro estágios, a saber: deposição, "spin-up", "spin-off" e evaporação (Figura 3.4). Da mesma maneira que na técnica "dip coating", a evaporação geralmente acompanha os outros estágios. Inicialmente um excesso de líquido é depositado sobre a superfície do substrato durante o estágio de deposição. No estágio "spin-up", o líquido flui radialmente para fora, devido a força centrífuga. No estágio "spin-off", o excesso de líquido flui para a periferia e abandona o substrato em forma de gotas. A evaporação acontece como mecanismo primário de diminuição da espessura do filme.

Figura 3.4 - Estágios da técnica "spin-coating" (Bornside *et al.* (1987)).

Emslie *et al.* (1958), desenvolveram um modelo que fornece a espessura de um filme uniforme durante o spin-off desprezando a taxa de evaporação:

$$L(t) = L_0 / (1 + 4\rho\omega^2 L_0^2 t / 3\eta)^{1/2} \quad (3.5)$$

onde L_0 é a espessura inicial, t é o tempo, ω é a velocidade angular, η é a viscosidade e ρ é a densidade; ρ e ω são tomados como constantes. Mais cedo ou mais tarde, filmes que não são inicialmente uniformes tendem monotonicamente para uniformidade, conforme a Equação (3.5).

Meyerhofer (1978) elaborou um modelo mais preciso que levasse em conta a taxa de evaporação durante o processo de deposição da camada, separando os estágios de "spin-off" e evaporação. A espessura e o tempo transcorrido são dados por:

$$L_{\text{final}} = (1 - \rho_o / \rho) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_o \omega^2} \right)^{1/3} \quad (3.6)$$

$$t_{\text{final}} = \frac{3\eta}{4\rho\omega^2} \left[\left(\frac{2\rho_o \omega^2}{3\eta e} \right)^{2/3} - \frac{1}{L_o^2} \right] + \left(\frac{3\eta e}{2\rho_o \omega^2} \right)^{1/3} \frac{\rho_o}{e\rho} \quad (3.7)$$

onde ρ é a massa do solvente volátil por unidade de volume, ρ_o o valor inicial e "e" a taxa de evaporação.

Os fatores já descritos para a técnica "dip coating" que influenciam na espessura da camada também são válidos aqui.

Ambas as técnicas têm sido empregadas com sucesso na obtenção de filmes sol-gel. No entanto, a técnica "dip coating" tem uma grande vantagem em relação à técnica "spin coating", pois ela permite obter filmes de maiores dimensões.

3.3 Filmes sol-gel para armazenamento de íons

Em um dispositivo eletrocromico (DE) o filme armazenador de íons é chamado de contra-eletrodo. Quando os íons são inseridos na sua estrutura, o DE deve apresentar a maior transmissão ou reflexão ótica possível, desde que o filme eletrocromico fique colorido catodicamente. Os contra-eletrodos também podem ficar coloridos anodicamente, pois nesta situação, o material eletrocromico estará também colorido.

Poucos filmes que servam para este fim foram obtidos via processo sol-gel. Podemos citar o óxido de vanádio (V_2O_5) (Yoshino *et al.* (1987), Nabavi *et al.* (1989)), o bronze de óxido de vanádio ($Na_{0.33}V_2O_5$) (Pereira-Ramos *et al.* (1988), Znaidi *et al.* (1989)), o óxido de cério (CeO_2) (Stangar *et al.* (1992)) e o óxido misto de cério e titânio (CeO_2-TiO_2) (Baudry *et al.* (1990)).

O filme de óxido de vanádio (V_2O_5) é eletrocromico. Entretanto, a mudança de cor no espectro ótico entre o estado reduzido e oxidado não é tão grande quanto no óxido de tungstênio (WO_3):

Por este motivo, normalmente o V_2O_5 é usado como contra-eletródo e não como material eletrocromico em um DE. Não é, porém, o contra-eletródo ideal, pois quando usado em conjunção com o WO_3 , esta camada dá uma coloração amarela ao DE no estado transparente, reduzindo a sua transmissão ou reflexão ótica. Por outro lado, como este filme tem mostrado uma boa reversibilidade e capacidade de armazenamento de íons Li^+ , esta camada pode ser uma boa alternativa de contra-eletródo em DE (Livage *et al.* (1988)).

Yoshino *et al.* (1987) depositaram V_2O_5 via processo sol-gel utilizando um sol coloidal de ácido polivanádico, enquanto que Nabavi *et al.* (1989) o fez via um sol coloidal obtido a partir de um oxo-alcóxido de vanádio ($VO(OAm^t)_3$) hidrolisado com excesso de água (100 H_2O : Vanádio).

Neste último trabalho, o sol foi depositado sobre ITO ($In_2O_3-SnO_2$) via "spin coating". Uma camada amarela transparente com 0,5 μm de espessura foi seca a temperatura ambiente produzindo o xerogel $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ em forma de tiras separadas por moléculas do solvente. A Figura 3.5 apresenta uma voltametria cíclica do $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ em perclorato de lítio ($LiClO_4$) e carbonato de propileno ($C_4H_6O_3$) à velocidade de 2mV/s. Dois picos são observados na inserção e extração do Li^+ , os quais são semelhantes aos encontrados no V_2O_5 cristalino obtido via "sputtering" (Cogan *et al.* (1989)), indicando que a inserção do Li^+ ocorre em sítios bem definidos e não aleatoriamente como em óxidos amorfos. Contudo, quando a velocidade de varredura da voltametria cíclica aumenta, os picos desaparecem progressivamente. Segundo Nabavi *et al.*

(1989), isto sugere que a difusão do Li^+ é determinada pela velocidade de varredura. A mudança de amarelo para verde e vice e versa, ocorreu em torno de 1 s, consumindo uma carga de 10 mC/cm^2 e fornecendo uma densidade ótica de 0,5 quando uma voltagem de + 2 V ou - 2 V foi aplicada, mostrando que o V_2O_5 possui uma rápida cinética.

Figura 3.5 - Voltamograma cíclico de um filme xerogel de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ à 2 mV/s (Nabavi *et al.* (1989)).

Os trabalhos de Pereira-Ramos *et al.* (1988) e Znaidi *et al.* (1989) apresentam um método de obtenção do filme bronze de óxido de vanádio ($\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$). Ele foi preparado pela acidificação do NaVO_3 , o qual gerou o

ácido vanádico ($H_6V_{10}O_{28}$). Após a policondensação este último ácido forma o $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Este sol foi pulverizado sobre o substrato formando o filme $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$, que após ser mergulhado em NaCl para intercalação do Na, foi transformado em $Na_{0,33}V_2O_5$ por tratamento térmico entre 350 °C e 550 °C. Este filme apresenta túneis tridimensionais perpendiculares à superfície do substrato, facilitando a inserção de íons, uma vez que no V_2O_5 a inserção eletroquímica provoca uma mudança na estrutura para que os íons inseridos sejam acomodados entre as camadas.

Segundo Agrawal *et al.* (1993), tanto o $Na_{0,33}V_2O_5$ como o V_2O_5 são boas alternativas como contra-eletródo em DE.

Os filmes de CeO_2 e CeO_2 - TiO_2 são os mais promissores contra-eletródos para DE, visto que a inserção de íons nas suas estruturas não provocam mudança de cor. Stangar *et al.* (1992) obtiveram o filme de CeO_2 através de um sol resultante da decomposição térmica do $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Este filme apresentou uma boa transmissão ótica (~80%), boa reversibilidade eletroquímica para os íons Li^+ e boa densidade de carga (~11 mC/cm²), mas uma cinética lenta.

Baudry *et al.* (1990) sintetizaram o filme de CeO_2 - TiO_2 através de um sol preparado da mistura do nitrato de cério amônia $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ e isopropóxido de titânio $Ti(OPr_i)_4$ em etanol (C_2H_5OH). O CeO_2 - TiO_2 , além de ter as qualidades eletro-óticas do CeO_2 , apresenta uma cinética mais rápida quanto a inserção de Li^+ . Até o momento, não foram relatados resultados sobre:

- 1-A influência da composição do sol.
- 2-A influência do número de camadas.
- 3-A reversibilidade para um número grande de ciclos.

Essas e outras questões serão analisadas neste trabalho no Capítulo 4.

3.4 Filmes sol-gel condutores

Todo DE, de um modo geral, é composto por três condutores, sendo dois eletrônicos e um iônico. Os condutores eletrônicos têm a função de fazer o contato elétrico entre a DE e a fonte externa (bateria), enquanto que o condutor iônico tem a função de unir o filme eletrocromico e o contra-eletrodo, fazendo com que somente os íons migrem entre eles.

3.4.1 Condutores eletrônicos

De acordo com Arfsten (1984), para que um condutor eletrônico seja usado em um DE com um bom desempenho, é necessário que este possua algumas propriedades: alta reflexão no infra-vermelho, alta transmissão da energia solar e da luz visível, alta homogeneidade, boa adesão no substrato, alta estabilidade contra arranhões, longa estabilidade térmica e baixo custo de produção.

Em geral, sabe-se que a transmissão solar e a refletividade do infra-vermelho dependem da concentração de transportadores de cargas livres, da espessura do filme e da mobilidade do transportador de carga. Quando a condutividade aumenta, cresce a refletância no infra-vermelho enquanto que a transmitância solar decresce, devido ao crescimento da absorção no filme. A absorção na região do visível é devida a densidade de transportadores de carga livre e defeitos na rede. A transmissão na região do visível pode ser maximizada com filmes bastante finos, porém, a espessura não pode ser abaixo de uma espessura crítica, pois, a refletividade no infra-vermelho decresce. Entretanto, é necessário que o filme tenha mobilidade e condutividade altas para assegurar apropriada refletividade.

Segundo Arfsten (1984), as propriedades descritas acima podem ser alcançadas quando o filme é obtido via processo sol-gel, desde que determinados parâmetros sejam convenientemente controlados, tais como: estequiometria, contaminação, impurezas, defeitos no filme, espessura dos filmes, trajetória de cristalização e estrutura cristalina.

O mais usado condutor eletrônico em DE é o ITO (Arfsten (1984), Arfsten *et al.* (1984) e Takahashi *et al.* (1992)). Segundo Takahashi *et al.* (1992), vários materiais de partida podem ser usados no processo sol-gel, tais como: sais, acetilacetatos e carboxilatos.

O método utilizado por Arfsten *et al.* (1984) não foi descrito em detalhes. Apenas foi relatado que as camadas de ITO foram obtidas a partir de uma solução contendo compostos reativos de índio (In) e estanho (Sn), que a deposição foi feita por "dip coating" e o tratamento foi realizado entre 400 e 500 °C em atmosfera reduzida (N₂, H₂, O₂ e H₂O). A Tabela 1 sumariza as propriedades otimizadas dos filmes de ITO obtido por este método.

Tabela 3.1 - Propriedades otimizadas do filme de ITO sol-gel para aplicações em "displays" (a,c) e para sistemas de janelas (b).

	(a)	(c)	(b)
Espessura do filme (nm)	20-30	~80-100	270
Densidade de transportadores de carga (cm ⁻³)	4x10 ²⁰	5-6x10 ²⁰	5-6x10 ²⁰
Mobilidade (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	15-20	60-70	35-40
Condutividade (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	800-1200	5000-6000	3000-3500
Resistência de folha (Ωcm ⁻²)	500	~25	10

Fonte: Arfsten (1984).

Recentemente, Takahashi *et al.* (1992) conseguiram resultados tão bons quanto os descritos na Tabela 3.1, através da estabilização do isopropóxido de estanho (Sn(OPr_i)₄) com dietanolamina ((HOCH₂CH₂)₂NH) em isopropanol

$((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$. O índio foi adicionado em forma de acetato para se obter o sol final. Os filmes foram depositados por "dip coating" a 6 cm/min. A condutividade, a densidade e a mobilidade ficaram em torno de $300 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, $9,10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $20,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

3.4.2 Condutores iônicos

Um condutor iônico é um eletrólito que pode conduzir vários tipos de íons, tais como H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- , Ag^+ e outros. Em geral, em um DE, os condutores de íons H^+ e Li^+ são os mais usados, pois eles têm uma maior mobilidade. Dentre esses dois, o condutor de Li^+ é o melhor, por causa da corrosão que o H^+ causa nas camadas que compõem o DE.

Segundo Grandqvist (1993), são cinco os requisitos para se ter um bom condutor iônico:

- 1-Alta condutividade de íons, entre 10^{-4} e $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, dependendo da aplicação;
- 2-Conductividade eletrônica menor do que $10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$;
- 3-Durabilidade por vários ciclos eletroquímicos na temperatura de operação;
- 4-Boa aderência com os materiais adjacentes;
- 5-Transparência na faixa de operação espectral, $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1500 \text{ nm}$, aproximadamente.

A literatura sobre filmes condutores iônicos é bastante vasta, entretanto, há poucas publicações sobre filmes condutores iônicos sol-gel. Provavelmente isto acontece devido à dificuldade para se montar sistemas sólidos de multicamadas via sol-gel, pois, estes podem apresentar uma grande resistência elétrica entre camadas e problemas de aderência entre elas.

Alguns condutores de H^+ (AMINOSILS (Charbouillot *et al.* (1988), óxido de tântalo- Ta_2O_5 (Ling *et al.* (1986)) e óxido de titânio- TiO_2 (Judeinstein *et al.*

(1988))) e condutores de Li^+ (niobato de lítio- LiNbO_3 (Eichorst *et al.* (1988), Joshi *et al.* (1992) e Hirano e Kato (1989)), tantalato de lítio- LiTaO_3 (Hirano e Kato (1989)) e silicato aluminato de lítio- $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Ogasawara (1993))) foram obtidos via processo sol-gel.

Judeinstein *et al.* (1988) foram os primeiros a montar um dispositivo eletrocromico de transmissão (janela eletrocromica) totalmente sol-gel utilizando como condutor protônico um sol de TiO_2 . Este sol foi obtido a partir da mistura do butóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$), ácido acético glacial (CH_3COOH) e glicerol ($\text{CH}_2\text{OHCH}-\text{OHCH}_2\text{OH}$); em seguida, antes da gelificação, o sol foi prensado entre o filme contra-eletrodo e o eletrocromico. Foi encontrada uma alta condutividade protônica à temperatura ambiente ($\sigma \cong 10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Infelizmente a hidrólise e a condensação do sol de TiO_2 continuaram mesmo após o fechamento do DE, provocando a liberação de produtos voláteis inviabilizando o seu uso por um longo tempo.

Charbouillot *et al.* (1988) sintetizaram via processo sol-gel, uma nova e promissora família de condutores protônicos, chamado AMINOSIL, a partir da hidrólise e condensação de organo-tri-alcóxidos-silanos na presença de um ácido mineral forte (HX) e água:

Estes pesquisadores obtiveram os AMINOSILS sob forma de filmes transparentes monolíticos, com espessura em torno de 10 μm , não porosos e estáveis sob condições atmosféricas. Estes filmes são termicamente estáveis até

180 °C com condutividade protônica em torno de $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente. São solúveis em água e álcool, podendo se recompor. Como são obtidos de uma transformação quase total de sol para sólido, podem ser aplicados em um DE com certa vantagem em relação ao sol de TiO_2 .

Até recentemente nenhuma informação foi encontrada na literatura a respeito das propriedades físico-químicas dos filmes sol-gel condutores de Li^+ .

3.5 Filmes sol-gel eletrocromicos

Em um DE, o filme eletrocromico é o responsável pela coloração. Quando os íons são inseridos na estrutura do filme eletrocromico, ocorre uma mudança na sua coloração, provocando uma absorção ótica na faixa do visível.

Diversos óxidos de metal de transição apresentando eletrocromismo foram obtidos via processo sol-gel: óxido de tungstênio (WO_3), óxido de nióbio (Nb_2O_5), óxido de titânio (TiO_2), óxido de molibidênio (MoO_3) (Agrawal *et al.* (1993)). Dentre estes, o WO_3 e o Nb_2O_5 são os que apresentam melhor densidade ótica e reversibilidade eletroquímica.

O WO_3 é um dos óxidos de metal de transição mais usados em DE devido a sua forte absorção ótica no visível. Quando íons são inseridos na sua estrutura, a banda de energia proibida passa de 3,5 eV para 1,4 eV, favorecendo o salto de elétrons entre os íons de tungstênio com diferentes estados de valência, isto é $\text{W}^{6+} \Leftrightarrow \text{W}^{5+}$. O processo de inserção e extração envolve duas cargas. Para cada íon inserido, um elétron é injetado no óxido vindo do circuito externo para a compensação de carga. A Equação 3.10 representa este processo:

A compensação de carga proporciona a formação de íons de tungstênio num estado de valência reduzida (W^{5+}), correspondendo a uma coloração azul.

Utilizando o processo sol-gel, o filme de WO_3 já foi depositado através de diferentes sóis de partida: acidificação do tungstato de sódio (Chemseddine *et al.* (1983), Xu e Chen (1988) e Judeinstein e Livage (1989)), ácido peroxopolitungístico (Yamanaka *et al.* (1986) e Oi *et al.* (1992)), reação do cloreto ou oxo-cloreto de tungstênio com alcoois (Judeinstein e Livage (1990) e Habib e Glueck (1989)) e hidrólise de alcóxidos (Unuma *et al.* (1986) e Yamanaka (1981)).

Segundo Livage (1992), a reação do oxo-cloreto de tungstênio ($WOCl_4$) com isopropanol é o melhor método, por ser mais barato e fornecer um sol estável por vários meses, pois, um precursor molecular oligomérico é formado produzindo uma espécie coloidal estável.

Judeinstein e Livage (1990), usando este método, obtiveram camadas hidratadas ($WO_3 \cdot nH_2O$) com espessura em torno de 0,5 μm . Através do tratamento térmico foi possível controlar a quantidade de água e a morfologia. Logo após a deposição do filme xerogel a quantidade de água encontrada foi de 1,8 moles. Quando este filme foi aquecido à 120 °C a quantidade de água passou para 0,5 mol e para 0,3 mol à 320 °C e à 400 °C o filme ficou desidratado, apresentando a estrutura cristalina ortorrômbica do WO_3 . A cristalização também ocorre quando o filme amorfo é deixado a atmosfera ambiente por longo tempo, produzindo o $WO_3 \cdot 2H_2O$, que exibe uma estrutura laminar com moléculas de água intercaladas entre os planos de WO_3 . A desidratação ocorre quando estes filmes são aquecidos à 120 °C produzindo um filme $WO_3 \cdot 1H_2O$ cristalino transparente. A melhor estabilidade eletroquímica para inserção de íons Li^+ foi encontrada para filmes com $n = 0,5$ (Figura 3.6).

Para filmes com $n = 1,8$, aconteceu rapidamente um decréscimo na intensidade de corrente quando este foi submetido a uma varredura de potencial,

característico de um processo irreversível. Por outro lado, em filmes com $n = 0,5$, o crescimento da intensidade de corrente com o passar do tempo indica a presença de um sistema reversível.

Figura 3.6 - Voltamograma cíclico do filme de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em função da quantidade de água (Judeinstein e Livage (1990)).

Adicionando de 10 a 15% em mol de TiO_2 , Götsche *et al.* (1992) conseguiram obter boa estabilidade eletroquímica do filme de WO_3 . O sol foi preparado pela mistura de cloreto de tungstênio (WCl_6) e isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OPri})_4$) em etanol. Entretanto, a adição do TiO_2 diminuiu os sítios ativos de tungstênio, decrescendo assim a absorção ótica.

Um filme tão bom quanto o WO_3 é o Nb_2O_5 . Este último tem algumas vantagens, pelo menos no que diz respeito ao método de preparação. O eletrocromismo do Nb_2O_5 ocorre para filmes com estrutura cristalina, significando que ele deve ser densificado em altas temperaturas sem a necessidade de preocupação com o controle da quantidade de água na sua estrutura. Detalhes de preparação e propriedades físico-químicas dos filmes de Nb_2O_5 serão descritas nos Capítulo 4.

3.6 Referências

- AGRAWAL, A., CRONIN, J.P., ZHANG, R. Review of solid state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques. Solar Energy Materials and Solar Cells, v.31, p.9-21, 1993.
- ARFSTEN, N.J. Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future applications. Journal of Non-Crystalline Solids, v.63, p.243-249, 1984.
- ARFSTEN, N.J., KAVFMAN, R., DISLICH, H. Sol-gel derived indium-tin-oxide coatings. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R. Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites. New York: Wiley-Interscience Publishers, 1984, p.189-196.
- BAUDRY, P., RODRIGUES, A.C.M., AEGERTER, M.A., BULHÕES, L.O. Dipcoated TiO_2 - CeO_2 films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic devices. Journal of Non-Crystalline Solids, v.121, p.319-322, 1990.
- BORNSIDE, D.E., MACOSKO, C.W., SCRIVEN, L.E. J. Imaging Tech., v.13, p.122-129, 1987.
- CHARBOUILLOT, Y., RAVAINÉ, D., ARMAND, M., POINSIGNON, C. Aminosils: New solid state protonic materials by the sol-gel process. Journal Non-Crystalline Solids, v.103, p.325-330, 1988.
- CHEMSEDDINE, A., MORINEAU, R., LIVAGE, J. Electrochromism of colloidal tungsten oxide. Solid State Ionics, v. 9-10, p.357-362, 1983.
- COGAN, S.F., RAUH, R.D., PLANTE, T.D., NGUYEN, N.M., WESTWOOD, J.D. Morphology and electrochromic properties of V_2O_5 films. In: SYMPOSIUM ON ELECTROCHROMIC MATERIALS, Flórida, 1989. Proceedings. p.99-115.
- EICHORST, D.J., PAYNE, D.A. Sol-gel processing of lithium niobate thin-layers on silicon. In: BETTER CERAMICS THROUGH CHEMISTRY, 3., Reno, 1988. Proceedings. MRS, 1988. p.773-778.

- EMSLIE, A.G., BONNER, F.T., PECK, L.G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. Journal of Applied Physics, v. 29, p. 858-862. 1958.
- GÖTTSCHE, J., HINSH, A., WITTEWER, V. Electrochromic and optical properties of mixed $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ thin films produced by sputtering and the sol-gel technique. Proceedings. SPIE, 1992, v. 1728, p.13-25.
- GRANDQVIST, C.G. Electrochromics and smart windows. Solid State Ionics, v.60, p.213-214, 1993.
- HABIB, M.A., GLUECK, D. The electrochromic properties of chemically deposited tungsten oxide films. Solar Energy Materials, v. 18, p.127-141, 1989.
- HIRANO, S.I., KATO, K. Processing of crystalline Li(Nb,Ta)O_3 films with preferred orientation through metal alkoxides. In: SCIENCE OF ADVANCED CERAMICS, San Diego, 1989. Proceedings. MRS, 1989, p.181-190.
- JOSHI, V., GOO, G.K., MECARTNEY, M.L. Microstructural variations in sol-gel processed lithium niobate thin films. In: BETTER CERAMICS THROUGH CHEMISTRY, 5., San Francisco, 1992. Proceedings. MRS, 1992. p.377-382.
- JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J., ZARUDIANSKY, A., ROSE, R. An all gel electrochromic device. Solid State Ionics, v. 28-30, p.1722-1725, 1988.
- JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J. Role of the water content on the electrochromic properties of $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thin films. Materials Science and Engineering, v.B3, p.129-132, 1989.
- JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J. Electrochromic properties of sol-gel derived WO_3 coatings. Sol-gel Optics, San Diego, 1990. Proceedings. SPIE, 1990, v.1328, p. 344-351.
- LANDAU, L.D., LEVICH, V.G. Acta Physica Chim. USSR, v.17, p.42-54, 1942.
- LING, H.C., YAN, M.F., RHODES, W.W. Preparation of bulk and thin film Ta_2O_5 by the sol-gel process. In: MENCH, L.L., ULRICH, D.R. Science of Ceramic Chemical Processing. John Wiley and Sons, 1986, p.285-303.

- LIVAGE, J. Sol-gel ionics. Solid State Ionics, v.50, p.307-313, 1992.
- LIVAGE, J., BARBOUX, P., BADOT, J.C., BAFFIER, N. Ionic properties of vanadium pentoxide gels. In: BETTER CERAMICS THROUGH CHEMISTRY, 3., Reno, 1988. Proceedings. MRS, 1988. p.167-177.
- MEHROTRA, R.C. Present status and future potencial of the sol-gel process. In: REISFELD, R., JORGENSEN, C.K. Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses. Germany: Springer Verlag, 1992, p.1-36. (Structure and Bonding 77).
- MEYERHOFER, S. Characteristics of resist films produced by spinning. J. Appl. Phys., v.49, p.3993-3997, 1978.
- NABAVI, M., DOEUFF, S., SANCHEZ, C., LIVAGE, J. Sol-gel synthesis of electrochromic films. Materials Science and Engineering, v.B3, p.203-207, 1989.
- OGASAWARA, T. Considerações sobre eletrólito sol-gel de alumínio-silicato de lítio em baterias de lítio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 37. Curitiba, 1993. Anais. p. 702-709.
- OI, J., KISHIMOTO, A., KUDO, T. Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-polytungstate and reversible lithium electro-intercalation into its framework. Journal of Solid State Chemistry, v.96, p.13-19, 1992.
- PEREIRA-RAMOS, J.P., MESSINA, R., ZNAIDI, L., BAFFIER, N. Electrochemical lithium intercalation in $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze prepared by sol-gel process. Solid State Ionics, v.28-30, p.886-894, 1988.
- SAKKA, S., YOKO, T. Sol-gel-derived coatings films and applications. In: REISFELD, R., JORGENSEN, C.K. Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses. Germany: Springer Verlag, 1992, p. 89-118. (Structure and Bonding 77).
- SCHROEDER, H. Oxide layers deposited from organic solutions. In: HASS, G., THUN, R.E. Physics of Thin Films. New York: Academic Press, 1969, v.5, p.87-141.
- SCRIVEN, L.E. Physics and applications of dip coating and spin coating. In: BETTER CERAMICS THROUGH CHEMISTRY, 3., Reno, 1988. Proceedings. MRS, 1988. p.717-729.

- STANGAR, U.L., OREL, B., GRABEC, I., OGORVEC, B. Optical and eletrochemical properties of CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ coatings. Proceedings. SPIE, 1992, v.1728, p.118-129.
- TAKAHASHI, Y., HAYASHI, H., OHYA, Y. Application of ethanolamine method for the preparation of indium oxide based sols and films. In: BETTER CERAMICS THROUGH CHEMISTRY, 5., San Francisco, 1992. Proceedings. MRS, 1992. p.401-406.
- UNUMA, H., TONOOKA, K., SUZUKI, Y., FURUSAKI, T., KODAIRA, K., MATSUSHITA, T. Preparation of transparent amorphous tungsten trioxide thin films by a dip-coating method. Journal of Materials Letters, n.5, p.1248-1250, 1986.
- XU, G., CHEN, L. Lithium diffusion in WO_3 films. Solid State Ionics, v.28-30, p.1726-1728, 1988.
- YAMANAKA, K. The electrochromic properties of thermally decomposed films of an organic tungsten compound. Japanese Journal of Applied Physics, v.20, p.1307-1308, 1981.
- YAMANAKA, K., OAKAMOTO, H., KIDOU, H., KUDO, T. Peroxotungstic acid coated films for electrochromic display devices. Japanese Journal of Applied Physics, v.25, p.1420-1426, 1986.
- YOSHINO, T., BABA, N., KOUDA, Y. Electrochromic properties of V_2O_5 thin films colloid-chemically deposited onto ITO glasses. Japanese Journal of Applied Physics, v.26, p.782-783, 1987.
- ZNAIDI, L., BAFFIER, N., HUBER, M. Synthesis of vanadium bronzes $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ through sol-gel processes. I-monoclinic bronzes ($\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$). Mat. Res. Bull., v.24, p.1501-1514, 1989.

CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

4.1 Introdução

Neste capítulo serão descritos os métodos de preparação e caracterização dos filmes finos que compõem os dispositivos eletrocromicos (DE) em estudo: o contra-eletrodo de óxido de cério e titânio ($\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$), os eletrocromicos de óxido de tungstênio (WO_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_5), os condutores protônicos gel de óxido de titânio (TiO_2) e acetato de celulose e o condutor de lítio POE- $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

O $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ será estudado em detalhe por ser o assunto principal deste trabalho. Além do mais, os demais filmes já foram parcialmente caracterizados por outros pesquisadores.

4.2 Filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para armazenamento de íons

4.2.1 Preparação do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, na razão molar $\text{Ce/Ti} = 1$, foram preparados a partir de um sol composto de nitrato de cério amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$), isopróxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OPr}_i)_4$) e um solvente. Inicialmente o $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ foi dissolvido em um solvente (etanol, isopropanol ou 2-metoxi-etanol) através

de agitação magnética por 30 minutos e em seguida foi acrescentado o $\text{Ti}(\text{OPr}_i)_4$. Verificou-se que a concentração máxima (limite de solubilidade) do sal de cério foi de 0,25 M no etanol, 0,12 M no isopropanol e superior a 1 M no 2-metoxi-etanol.

4.2.1.1 Características físico-químicas do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

O sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ apresentou logo após a sua preparação a cor era amarelo escuro e com o passar do tempo tornou-se amarelo claro. Para cada tipo de solvente usado, a mudança de cor ocorreu em tempos diferentes. Quando utilizou-se o isopropanol, a mudança de cor ocorreu em 30 horas, com o etanol em 5 dias e com o 2-metoxi-etanol em 7 dias. Os tempos podem ser alterados a depender basicamente da umidade e da temperatura ambiente: quanto maior os valores destas duas grandezas, menor o tempo da mudança de cor do sol.

A Figura 4.1 mostra a mudança na transmissão ótica na região do visível em função do comprimento de onda para vários tempos de envelhecimento de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ - etanol 0,25 M em uma cubeta de quartzo de 1 mm de espessura. Observa-se que para períodos de tempo maiores, a janela de transmissão ótica cresce, indicando que na solução ocorreu uma mudança de cor bastante significativa. Veremos na seção 4.2.2 que a cor do sol é importante na obtenção de um filme de boa qualidade ótica.

O processo de gelificação do sol ocorreu aproximadamente 2 dias após a mudança de cor. Iniciou-se, então, um processo de floculação, já observado por Maniya et al. (1986), levando o sol a ficar com aparência leitosa. A gelificação foi controlada quando o sol foi armazenado à 5°C. O sol preparado com isopropanol permaneceu estável por mais de 4 meses e com o 2-metoxi-etanol por mais de 1 ano; entretanto, com o etanol, mesmo à baixa temperatura, a gelificação ocorreu rapidamente.

Medidas de absorção no ultravioleta (UV) e titulação potenciométrica (descritas a seguir) em um sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ tendo como solvente o isopropanol, indicaram que o Ce^{4+} se reduz para Ce^{3+} enquanto o sol envelhece mudando de amarelo escuro para amarelo claro.

Figura 4.1 - Transmissão óptica da solução $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ -etanol em função do comprimento de onda para tempos de envelhecimento de (a)1, (b)2, (c)3, (d)4 e (e)5 dias.

A absorção (A) no UV de uma substância é descrita pela Lei de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon c l \quad (4.1)$$

onde c é a concentração (M), l é o comprimento do caminho ótico (cm) e ϵ é o coeficiente de extinção molar ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). O gráfico A versus c é uma linha reta com inclinação ϵ , o qual é característico de cada substância em um determinado

solvente e comprimento de onda. Para determinar a constante ϵ é necessário conhecer a concentração.

Uma vez que o Ce^{4+} apresenta um pico de absorção em torno de 317 nm (Weybrew et al. (1948)), utilizou-se este comprimento de onda na determinação de ϵ com várias soluções de diferentes concentrações de Ce^{4+} . Usou-se um espectrofotômetro de feixe duplo (Hitachi U2000) onde a referência foi uma solução de isopropanol 6,5 mM em H_2SO_4 0,2 M. A solução contendo Ce^{4+} foi preparada da dissolução do $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ em isopropanol 85 mM. Em seguida, esta solução foi dissolvida em H_2SO_4 0,2 M para obtenção de várias soluções contendo Ce^{4+} em concentrações de (a) 0,085 mM, (b) 0,17 mM, (c) 0,25 mM, (d) 0,34 mM e (e) 0,42 mM. Adicionou-se isopropanol a estas soluções até que a concentração de isopropanol de referência (6,5 mM) fosse alcançada. A variação da absorção *versus* o comprimento de onda é apresentada na Figura 4.2 para algumas concentrações de Ce^{4+} . O coeficiente angular da reta da absorção (em 317 nm) *versus* a concentração de Ce^{4+} foi $\epsilon = 5839 \text{ ABS.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Figura 4.2 - Espectro de absorção do Ce^{4+} no UV nas concentrações de (a) 0,085 mM, (c) 0,25 mM e (e) 0,42 mM.

Conhecendo-se o valor de ϵ do Ce^{4+} em isopropanol, foi possível determinar a concentração do Ce^{4+} para diversos tempos de envelhecimento do sol através da extração de (a) 0,3 ml e (b) 0,4 ml do sol estoque a cada quatro horas, os quais foram dissolvidos em 100ml de H_2SO_4 0,2 M. Adicionou-se isopropanol às soluções (a) e (b) até que a concentração de isopropanol da referência (6,5 mM) fosse igualada. Mediu-se a absorção de (a) e (b) em 317 nm; as concentrações foram, então, calculadas via Equação 4.1 e a média destas concentrações foi extraída. Os resultados são apresentados na Figura 4.3, onde observa-se a diminuição da concentração de Ce^{4+} e, conseqüentemente, o aumento da concentração de Ce^{3+} .

Figura 4.3 - Concentração de Ce^{4+} *versus* tempo de envelhecimento do sol de CeO_2 - TiO_2 medidas por (*) absorção UV e ($\square$) titulação potenciométrica.

Isto também pode ser observado na Figura 4.4, onde compara-se o espectro obtido a 0 e 33 horas. Nota-se nesta figura um pico em torno de 250 nm, indicando a presença do Ce^{3+} de acordo com a análise de Stewart e Kato (1958) para uma solução de CeCl_3 .

Figura 4.4 - Espectro de absorção do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ *versus* tempo de envelhecimento para 0 h (amarelo escuro) e 33 h (amarelo claro).

Resultados semelhantes ao da absorção de UV também foram encontrados quando usou-se a técnica de titulação potenciométrica. Esta técnica permite medir a variação dos potenciais das espécies iônicas na solução. Utilizou-se um sistema de dois eletrodos: uma referência (eletrodo de calomelano saturado -

ECS) e um eletrodo de trabalho (platina) conectados a um voltímetro digital. Os íons Ce^{4+} foram titulados com íons Fe^{2+} de acordo com a equação:

O Fe^{2+} cede um elétron para o Ce^{4+} , fazendo com que este reduza-se a Ce^{3+} . O ponto de equivalência da reação descrita na Equação 4.2 foi determinado pela variação do potencial E (V versus ECS) versus volume de solução titulante. Este ponto corresponde ao ponto onde a derivada é máxima. A Figura 4.5, mostra o resultado da titulação do sol $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para o tempo zero, indicando a posição da derivada máxima.

Figura 4.5 - Variação do potencial do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ no tempo zero versus volume de solução titulante. A linha vertical indica a localização da derivada máxima.

No ponto de equivalência da reação, o número de moles de Fe^{2+} é igual ao número de moles do Ce^{4+} , sendo a concentração de Ce^{4+} dada por:

$$C_{\text{Ce}^{4+}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} V_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{Ce}^{4+}}} \quad (4.3)$$

onde $C_{\text{Fe}^{2+}}$ e $V_{\text{Fe}^{2+}}$ são respectivamente a concentração e o volume titulante e $V_{\text{Ce}^{4+}}$ é o volume do sol reduzido. A medida de concentração do Ce^{4+} em função do tempo de envelhecimento foi feita retirando-se 0,5 ml do sol e dissolvendo-o em 5 ml de H_2SO_4 0,2 M. Em seguida, esta mistura foi titulada com solução de FeSO_4 10 mM em H_2SO_4 0,2 M. Este procedimento era repetido a cada 4 horas. A Figura 4.3 mostra o resultado da variação da concentração de Ce^{4+} *versus* o tempo de envelhecimento. Observou-se, depois de trinta horas, um decréscimo por um fator de três na concentração de Ce^{4+} . Existe uma pequena diferença no valor da concentração de Ce^{4+} entre estas duas técnicas, porque as medidas para não foram realizadas exatamente no mesmo tempo, houve uma diferença temporal em torno de 15 minutos.

Segundo Mathur *et al.* (1985), a reação do $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ com isopropanol produz acetona, pois, a redução do Ce^{4+} para o Ce^{3+} oxida o isopropanol, conforme:

A acetona e H^+ formados, provavelmente, devem ser os responsáveis pela estabilização do sol.

4.2.2 Preparação dos filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foram obtidos via a técnica "dip-coating". O sol precursor foi preparado com isopropanol e com 2-metoxi-etanol, uma vez que estes solventes proporcionam uma melhor estabilidade dos sóis com o passar do tempo. O isopropanol foi o mais usado devido a sua baixa toxicidade. Doravante, se nenhum comentário for feito a respeito do solvente utilizado é porque preparou-se o sol com isopropanol.

Inicialmente o substrato foi mergulhado e retirado no sol com velocidade de 20 cm/min formando um filme xerogel. Em seguida, secou-se o filme a 70 °C por 15 min e densificou-lo em ar a alta temperatura (entre 300 e 550 °C). O processo foi repetido para obter filmes mais espessos. A espessura de cada camada variou de 70 nm a 100 nm.

Como foi visto anteriormente, há uma evolução cinética e uma mudança ótica no sol durante o envelhecimento. Portanto, foi necessário investigar a influência destes fatores na formação do filme fino.

Na Figura 4.6 apresenta-se a transmissão ótica de dois filmes obtidos sobre vidro para tempos de envelhecimento de 0 e 30 horas. Entre 400 e 800 nm o filme de 0 hora teve uma diminuição bastante significativa em relação àquela obtida com o filme de 30 horas.

Portanto, os filmes que apresentaram melhor transmissão ótica foram aqueles produzidos depois de 30 horas de envelhecimento do sol. Verificou em seguida se haveria uma evolução na densidade de carga iônica inserida (H^+ ou Li^+) em função do tempo de envelhecimento como aconteceu com a transmissão ótica. Estas medidas serão apresentadas na seção 4.2.3.

Figura 4.6 - Transmissão ótica dos filmes de CeO₂-TiO₂. (---) obtido a 0 h e (—) obtido a 30 h.

4.2.3 Caracterização eletroquímica

Os filmes para medidas eletroquímicas foram depositados sobre um substrato de ITO/VIDRO. Três tipos foram utilizados: Balzers (Baltracon Z20, $\rho = 2,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$), Donnelly (FW 5005, $\rho = 2,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) e Asahi Glass ("plasma assisted evaporation", $\rho = 3,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$). As medidas foram realizadas com uma Interface Eletroquímica Solartron 1286 conectada a uma

cela de três eletrodos localizada em uma câmara seca em atmosfera de nitrogênio.

VIDRO / ITO / $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ / $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 - \text{LiClO}_4$ 0,1M / Pt

|
Ag / $\text{Ag}^+ - (\text{Et}_4\text{N})\text{ClO}_4$ 0,2M (Referência)

4.2.3.1 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação de uma varredura de potencial entre a referência (Ag/Ag^+) e a amostra. A corrente é medida entre o contra-eletrodo (Pt) e a amostra.

Através da integração da voltametria cíclica à 50 mV/s entre -1,8V e 0,5V, durante o 30º ciclo determinou-se a densidade de carga inserida de íons Li^+ em função do tempo de envelhecimento do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ depositado sobre ITO Baltracon com espessura de 70 nm. Verificou-se que a densidade de carga cresce (Figura 4.7), enquanto a concentração de íons Ce^{4+} decresce (Figura 4.3). A carga máxima é alcançada em torno de 30 horas, a qual corresponde a melhor transmissão ótica, vindo depois a decrescer devido ao início da gelificação e floculação do sol.

Provavelmente, o aumento de íons Ce^{3+} no sol favorece uma melhor formação estrutural do CeO_2 , facilitando, assim, a inserção de íons Li^+ . Por outro lado, Baudry *et al.* (1990) usando um sol preparado a partir do CeCl_3 , onde o cério tem número de oxidação igual a +3, verificaram que a resposta eletroquímica dos filmes é pior do que a resposta daqueles preparados com

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Esta é uma questão para a qual falta ainda uma explicação plausível.

Figura 4.7 - Densidade de carga inserida de Li^+ em função do tempo de envelhecimento no filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ durante o 30º ciclo voltamétrico.

A Figura 4.8 apresenta uma voltametria típica do filme do $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ com 70 nm de espessura medida com uma velocidade de 10 mV/s. Observa-se a existência de dois picos de redução, os quais estão associados aos dois sítios ativos do material. O potencial de redução para titânio é igual a - 0,85 V e para o cério é igual a -1,55 V. Medidas de espectroscopia foto-eletrônica de raios-x indicaram que tanto o titânio como o cério sofrem processo de redução (seção

4.2.7). Nesta voltametria, vê-se também, que os picos correspondentes a redução e oxidação, não estão bem definidos. Isto indica que, provavelmente, os sítios ativos estão distribuídos aleatoriamente no filme, como nos sistemas totalmente amorfos (Judeinstein e Livage (1990)).

Figura 4.8 - Voltametria cíclica do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ à 10 mV/s.

Medidas para potenciais abaixo de -1,8V indicaram que o filme não suporta a densidade de carga inserida, ocorrendo assim, um processo irreversível, provocado provavelmente pela injeção de Li^+ no ITO.

A Figura 4.9 mostra a influência do tratamento térmico sobre a densidade de carga inserida dos filmes depositados de um sol envelhecido por 30 horas (pico da Figura 4.7). Foi feito um tratamento térmico de 15 minutos para cada

temperatura. Verificou-se que a carga mais alta corresponde à temperatura de 450 °C. O decréscimo da carga para temperaturas mais altas é atribuído ao fechamento dos poros e/ou ao aumento da resistividade do ITO.

Figura 4.9 - Densidade de carga dos íons Li^+ no filme $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ durante o 30º ciclo voltamétrico à 50 mV/s em função da temperatura de densificação após 30 horas de envelhecimento do sol.

A Figura 4.10 mostra a influência do tempo de tratamento térmico a 450 °C sobre a densidade de carga do filme preparado após 30 horas de envelhecimento do sol. Uma rápida variação é observada para tempos curtos, a qual é atribuída à nucleação e ao crescimento de pequenos cristalitos de CeO_2 .

Figura 4.10 - Densidade de carga dos íons Li^+ no filme $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ durante o 30º ciclo voltamétrico em função do tempo de tratamento térmico a 450 °C.

Uma cuidadosa análise dos resultados indica que outros parâmetros têm um papel importante nos valores máximos das Figuras 4.7, 4.9 e 4.10, destacando-se entre eles, a umidade relativa durante a deposição e a resistividade do filme de ITO.

A influência da espessura do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e do ITO foi testada preparando-se filmes finos contendo até cinco camadas (Figura 4.11). Os filmes foram depositados sobre quatro diferentes tipos de ITO. Todas as curvas passam através de um máximo e a carga inserida diminui à medida que os filmes ficam mais espessos. A carga mais alta ($\sim 8,5 \text{ mC/cm}^2$) foi encontrada em ITO

fornecido pela Donnelly e Asahi Glass. O decréscimo da carga é atribuído ao aumento da resistividade do filme de ITO e/ou à estrutura compacta do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Figura 4.11 - Densidade de carga inserida do íon Li^+ no filme $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ em função do número de camadas. Os filmes foram depositados sobre ITO fornecido pela (●) Balzers, (*) Asahi Glass, (▲) Asahi Glass previamente aquecido a 450 °C por 15 minutos em ar e (■) Donnelly.

Diversas medidas foram feitas com os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para testar as suas estabilidades durante vários ciclos na presença de H^+ e Li^+ . Concluiu-se que uma pequena mudança no tratamento térmico aumenta a carga inserida e

proporciona boa estabilidade eletroquímica até 2000 ciclos. A Figura 4.12 apresenta os resultados de dois filmes feitos com isopropanol e 2-metóxi-etanol.

Figura 4.12 - Densidade de carga inserida do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ em função do número de ciclos voltamétricos. (O) - filme feito com isopropanol, íon inserido Li^+ ; (◆) - filme feito com 2-metóxi-etanol, íon inserido Li^+ e (■) - filme foi feito com isopropanol, íon inserido H^+ .

Nas medidas feitas na presença de íons Li^+ , foi utilizado o sistema descrito na seção 4.2.3 aplicando uma varredura de potencial de $\pm 1,6$ V a 50 mV/s. Na presença de íons H^+ utilizou-se como eletrólito um sol de TiO_2 , como referência o eletrodo de calomelano saturado e como contra-eletrodo uma placa de platina. Aplicou-se uma varredura de potencial entre - 2,0 V e 3,4 V à 50 mV/s. Estes

filmes foram secos à 70 °C por 15 minutos e densificados à 500 °C por 5 minutos. Fez-se um tratamento final por 120 minutos à 500 °C.

O filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ apresentou uma excelente estabilidade eletroquímica acima de 500 ciclos, tanto para os íons Li^+ como para os íons H^+ com carga em torno de 10 mC/cm^2 e 12 mC/cm^2 , respectivamente, mostrando assim que é viável o seu uso em dispositivos eletrocromicos. A carga inserida no filme feito com 2-metoxi-etanol foi menor do que aquele para o filme feito com isopropanol, provavelmente devido ao tamanho da cadeia orgânica, precisando então, de um maior tempo de tratamento térmico para retirar todos os carbonos.

4.2.3.2 Transmissão ótica

Verificou-se que a transmissão ótica do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ é semelhante ao WO_3 (em torno de 80% no visível). A inserção de íons Li^+ (10 mC/cm^2) não modificou o espectro, indicando assim, a possibilidade do uso deste filme como contra-eletrodo em janelas eletrocromicas. Na Figura 4.13 é apresentada a transmissão ótica do sistema vidro/TTO/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. A espessura do $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ fora em torno de 210 nm.

Figura 4.13 - Transmissão óptica do sistema VIDRO/ITO/CeO₂-TiO₂. (—) sem lítio e (---) com lítio.

4.2.3.3 Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão dos íons Li⁺ nos filmes de CeO₂-TiO₂ foi determinado utilizando a técnica de titulação galvanostática intermitente desenvolvida por Wepper e Huggins (1977). Esta técnica combina medidas de estados transiente e estacionário, possibilitando a obtenção das propriedades cinéticas e termodinâmicas de condutores mistos. Ela elimina o problema de interferência devido a resistência de polarização que comumente ocorre no uso

de técnicas potenciostáticas e é capaz de detectar pequenas variações na estequiometria do composto estudado.

O coeficiente de difusão ($\tilde{D}$) e a mudança na estequiometria causada ($\Delta\delta$) pela inserção de íons lítio no filme fino foram determinados através das equações (4.5) e (4.6), respectivamente (demonstrações apresentadas no Apêndice A):

$$\tilde{D} = \frac{4L^2}{\pi\tau} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (\tau \ll L^2 / \tilde{D}) \quad (4.5)$$

$$\Delta\delta = \frac{I_0 \tau M_B}{Z_A m_B F} \quad (4.6)$$

onde τ é o tempo do pulso, L é a espessura do filme, ΔE_s é o potencial no estado estacionário, ΔE_t é o potencial no estado transiente, I_0 é o valor do pulso de corrente aplicado, M_B é o peso atômico médio dos sítios ativos, m_B é a massa do filme, Z_A é a valência da espécie A que compõe o eletrólito e F é a constante de Faraday. Foi utilizado o peso molecular médio, porque tanto o CeO_2 como o TiO_2 sofrem mudanças nas suas estequiometrias quando o íon lítio é inserido.

Na Figura 4.14 graficou-se o coeficiente de difusão ($\tilde{D}$) em função da mudança de estequiometria para um filme fino de CeO_2 - TiO_2 com 210 nm de espessura.

Pode-se observar que $\tilde{D}$ cai rapidamente para pequenos valores de $\Delta\delta$ e permanece constante para $\Delta\delta > 0,005$ com valor em torno de 4×10^{-12} cm²/s. Estes resultados são similares àqueles encontrados por Xu e Chen (1988) para o WO_3 obtido via processo sol-gel. Entretanto, o valor de $\tilde{D}$ do CeO_2 - TiO_2 na região de saturação é bem maior do que o do WO_3 ($\tilde{D} = 4.76 \times 10^{-13}$ cm²/s).

Medidas potenciostáticas feitas em janelas eletrocrômicas com CeO_2 - TiO_2 e WO_3 , obtidos via processo sol-gel, também indicaram que o CeO_2 - TiO_2 tem uma cinética para o íon lítio bem maior do que o WO_3 (Capítulo 5).

Figura 4.14 - Coeficiente de difusão ($\tilde{D}$) em função da mudança de estequiometria $\Delta \delta$.

4.2.4 Análise de raio-x

Para análise de raio-x do pó de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ obtido do sol gelificado, utilizou-se um difratômetro (Rigaku - RU 200B) com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O pó foi obtido através da secagem do gel à 80°C por 24 horas e em seguida, foi separado em vários lotes, os quais foram densificados por 2 horas em temperaturas que variaram de 200 a 800°C .

Na Figura 4.15 são apresentados os difratogramas do pó de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ para várias temperaturas de densificação. Observou-se que para os pós não tratado e o tratado à 200 °C por duas horas apresentaram alta cristalinidade, devido a presença de nitrato de cério amônia. Acima de 200 °C, o pó apresentou uma estrutura policristalina do CeO_2 e amorfa do TiO_2 anatase. O TiO_2 anatase foi convertido em rutilo quando aquecido acima de 700 °C. A transformação do pó entre 200 e 300 °C também foi verificada com a medida de análise de calorimetria diferencial com um pico endotérmico em torno de 250 °C (discutido na seção 4.2.5). Verificou-se que o parâmetro de reticulado a foi igual a $5,45 \pm 0,019$ Å. Segundo Makishima *et al.* (1986), a estrutura do CeO_2 corresponde à "cerianite" com rede cúbica.

Os grãos dos cristalitos de CeO_2 crescem com o aumento da temperatura. As medidas feitas nos grãos com orientação [220] indicaram que o raio médio dos grãos ficou em torno de 160 Å entre 300 e 400 °C; acima de 400 °C o raio médio dos grãos cresceu até atingir 440 Å quando a temperatura era de 800 °C (Figura 4.16). A 500 °C, temperatura utilizada para densificar os filmes, o tamanho médio dos grãos foi de 174 Å, valor bastante próximo ao tamanho médio dos grãos medidos no filme fino (~200 Å) através da microscopia eletrônica de varredura. Este resultado não é apresentado neste trabalho, devido a impossibilidade de reprodução da fofografia..

Figura 4.16 - Variação do tamanho dos grãos de CeO_2 na direção [220].

Estes resultados indicaram que na temperatura de 500 °C (temperatura utilizada para densificação dos filmes), tem-se pequenos cristaltos de CeO_2 distribuídos em uma solução sólida amorfa de TiO_2 . A inserção do íon (H^+ ou Li^+) se deu em duas estruturas, uma amorfa (TiO_2) e uma cristalina (grãos de CeO_2). A inserção em ambas estruturas é perfeitamente possível, pois, em uma estrutura amorfa tem-se bastante defeitos por onde o íon pode se difundir e nos grãos cristalinos se tem um parâmetro de reticulado capaz de abrigar facilmente íons como o Li^+ que tem raio atômico igual a 0,68 Å. Num recente artigo Kéomany *et al.* (1994) verificaram também que o lítio é inserido em ambos os óxidos. A comprovação disto é apresentada na seção 4.2.7, através da análise dos filmes via espectroscopia foto-eletrônica de raios-x.

4.2.5 Análise de calorimetria diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial (DSC) permite determinar com boa precisão as temperaturas onde ocorrem as transformações em um determinado composto, através do ganho ou perda de calor.

Esta técnica consiste na medida do fluxo de calor em função da varredura de temperatura. Uma quantidade de amostra é colocada em um cadinho de alumínio e este é aquecido. A medida é feita em relação a um cadinho vazio. A Figura 4.17 apresenta a calorimetria diferencial do pó de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizada em ar com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 4.17 - Calorimetria diferencial do pó de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizada em ar com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O primeiro pico à 70 °C corresponde à perda de água absorvida, o segundo pico à 130 °C corresponde à perda de água de cristalização, provavelmente do nitrato de cério, e o terceiro pico a 250 °C corresponde a decomposição térmica do nitrato de cério em óxido de cério, como foi visto no resultado de raios-x (seção 4.2.4). Acima de 300 °C nenhuma mudança foi verificada, visto que todo o nitrato foi transformado em óxido acima desta temperatura.

4.2.6 Análise de espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford (RBS)

O retro-espalhamento de Rutherford é uma das técnicas quantitativas usadas para determinar o perfil dos elementos que compõem um filme e sua espessura. É uma técnica não destrutiva onde os limites de detecção são em torno de ppm para elementos pesados e alguns percentos para elementos leves. A resolução da profundidade é da ordem de 20 a 30 nm, mas em torno da superfície da amostra pode atingir de 2 a 3 nm. A análise de profundidade pode chegar até 2000 nm, mas com o uso de prótons no lugar de partículas α , a profundidade analisada pode crescer uma ordem de magnitude. A resolução lateral é da ordem de 1 a 2 μm , mas alguns sistemas de micro feixe tem uma resolução da ordem de 1 a 10 μm . A técnica de RBS é comumente usada na análise quantitativa de perfil de profundidade de filmes finos, medidas de concentração (átomos/ cm^2), qualidade cristalina e impurezas na rede.

A técnica de RBS consiste basicamente em bombardear a amostra com feixe mono-energético de partículas de alta energia, tipicamente o hélio, em torno de alguns MeV. A grande maioria das partículas são implantadas dentro do material e não saem, já que o diâmetro de um núcleo atômico é $\sim 10^{-4}$ Å, enquanto que, o espaço entre os núcleos é ~ 1 Å. Uma pequena fração de partículas incidentes colidem diretamente com o núcleo atômico de um dos

átomos a uma certa profundidade da amostra. Esta colisão acontece devido à força Coulombiana presente entre os dois núcleos na proximidade um do outro.

A energia detectada da partícula retro-espalhada em um determinado ângulo depende de dois processos:

(i) da perda de energia da partícula devido a transferência de momento para o átomo alvo (amostra) durante o evento de retro-espalhamento;

(ii) da perda de energia da partícula durante a transmissão através do material.

A Figura 4.18 mostra o esquema do processo de retro-espalhamento ocorrido na superfície e em uma certa profundidade L da amostra.

Figura 4.18 - Esquema do processo de retro-espalhamento numa amostra com espessura L (Brundle *et al.* (1993)).

Quando o espalhamento acontece na superfície da amostra, a única energia perdida é aquela devido a transferência de momento para o átomo alvo. Quando a partícula penetra em alguma profundidade na amostra, a energia é

perdida de duas formas: em colisões oblíquas com os núcleos dos átomos alvos e através de interações com os elétrons. Para átomos de ^4He com 2 MeV, a perda energética varia de 100 a 800 eV/nm e depende da composição e da densidade da amostra. Portanto, a partícula retro-espalhada de alguma profundidade da amostra terá energia medida menor do que a partícula retro-espalhada de algum elemento da superfície. Este fenômeno permite então o uso da técnica de RBS na determinação da espessura de filmes finos e perfil de profundidade dos elementos.

O número relativo de partículas retro-espalhadas de um átomo alvo sobre um dado ângulo sólido para um dado número de partículas incidentes é relacionada com a seção de choque de espalhamento diferencial (Brundle *et al.* (1993):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right) \frac{4 \left(\sqrt{1 - ((M_1 / M_2) \sin \theta)^2} + \cos \theta \right)^2}{(\sin \theta)^2 \sqrt{1 - ((M_1 / M_2) \sin \theta)^2}} \quad (4.7)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do átomo incidente e do átomo alvo, respectivamente, M_1 e M_2 são as massas do átomo incidente (tipicamente o ^4He) e do átomo alvo, respectivamente, E é a energia do átomo incidente imediatamente antes do espalhamento e " e " é a carga do elétron.

A Figura 4.19 mostra o resultado da análise do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ depositado sobre silício cristalino bombardeado com partículas α com 2 MeV. A análise de RBS indicou a presença de Ce, Ti, O e Si-substrato (Figura 4.20). Obteve-se um bom ajuste entre o resultado experimental e o modelo teórico. Abaixo de 1 MeV houve uma pequena diferença entre o modelo e o experimento, devido a canalização das partículas de hélio no substrato de silício cristalino.

Através do ajuste da curva experimental (Figura 4.19) calculou-se o perfil de profundidade em função da percentagem atômica (Figura 4.20). Verificou-se que a razão atômica $Ce/Ti = 1$ e que $Ce/O = Ti/O = 2$, conforme previsto pelo procedimento experimental para preparação do filme. O perfil de profundidade forneceu uma espessura de $\sim 2300 \text{ \AA}$, a qual é um pouco diferente da obtida com um perfilômetro ($\sim 2100 \text{ \AA}$), onde foi usado o vidro como substrato. Esta diferença foi atribuída aos diferentes substratos usados em cada experimento. Até a profundidade de $\sim 250 \text{ \AA}$ a percentagem atômica do Ti foi maior do que a do Ce. Isto está associado à facilidade do Ti se difundir para superfície da amostra quando aquecido a altas temperaturas. Este mesmo fenômeno foi observado por Aegerter *et al.* (1990) para o $PbO-TiO_2$.

Figura 4.19 - Espectro de RBS do filme fino de CeO_2-TiO_2 depositado sobre silício cristalino.

Figura 4.20 - Perfil de profundidade em função da percentagem atômica do filme fino de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ depositado sobre silício cristalino.

4.2.7 Análise de espectroscopia foto-eletrônica de raios-x (XPS)

A técnica de XPS é baseada no efeito foto-elétrico. Um fóton de alta energia (i.e. comprimento de onda curta) pode ionizar um átomo, produzindo a retirada de elétrons. A energia cinética **KE** do elétron (foto-elétron) depende da energia do fóton $h\nu$ expressa pela lei foto-elétrica de Einstein:

$$\text{KE} = h\nu - \text{BE} \quad (4.8)$$

onde BE é a energia de ligação do elétron ao átomo. Como $h\nu$ é conhecida, mede-se KE e determina-se BE . O número de elétrons em um átomo neutro é igual ao número de prótons no núcleo. Os elétrons, arrumados em orbitais em torno do núcleo, são ligados a este por atração eletrostática. Unicamente dois elétrons, de spin opostos, podem ocupar cada orbital. Os auto-valores ϵ de cada orbital são discretos e são diferentes para o mesmo orbital em diferentes átomos porque a atração eletrostática para núcleos diferentes (i.e. para um número diferente de prótons) não é igual. Para uma primeira aproximação, a BE de um elétron, determinada pela quantidade de energia requerida para removê-lo do átomo, é igual ao valor de ϵ (isto poderá ser verdade se, quando um elétron for removido, todos os outros elétrons não responderem da mesma maneira). Então, determinando-se BE , aproximadamente determina-se o valor de ϵ , o qual é específico para o átomo em questão, desta maneira identificando o átomo.

Um esquema de um espectômetro de XPS é mostrado na Figura 4.21.

Figura 4.21 - Esquema típico de um espectrômetro de elétrons (Brundle *et al.* (1993)).

O feixe de excitação de raio-x é normalmente proveniente da excitação do AlK_{α} (1486,6 eV) ou MgK_{α} (1256,6 eV) com largura de linha ~ 1 eV. A área de análise está em torno de $0,5\text{ cm}^2$.

Inicialmente a amostra é bombardeada por um feixe de raio-x. Devido a energia utilizada, o feixe de raio-x é capaz de arrancar elétrons da superfície da amostra. Os elétrons são colimados através de lentes magnéticas para entrada do analisador hemisférico. Este tipo de analisador é normalmente usado quando a amostra é analisada em diferentes ângulos. O espectro de XPS é produzido por variação da voltagem sobre as lentes e pela análise das trajetórias dos elétrons retirados da amostra com diferentes energias. Um detector é ligado na saída do analisador e ao contador de pulso eletrônico. Um computador é usado para controlar a voltagem nas lentes e no analisador. Um registrador é usado para graficar o espectro. A câmara é mantida em alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ Torr).

A Tabela 4.1 apresenta as energias de ligação dos átomos no filme fino de CeO_2 - TiO_2 depositado sobre ITO/VIDRO com e sem Li^+ inserido eletroquimicamente.

Tabela 4.1 - Energias de ligação (em eV) no filme fino de CeO_2 - TiO_2 .

Amostra	Ce ($3d_{5/2}$)	Ti ($2p_{3/2}$)	O 1s	Li 1s
CeO_2 - TiO_2	882,6	458,4	529.8	
$Li_x(CeO_2$ - $TiO_2)$	882.4	458.1	529.6	55.4

Observou-se que a inserção de íons Li^+ no filme provoca um deslocamento nos níveis de energia dos elétrons, indicando uma mudança para estados de oxidação mais baixos. Para o átomo de Ce a energia de ligação sofreu

uma redução de 0,2 eV, a qual está associada a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} . Para o Ti a redução foi de 0,3 eV, correspondendo a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} . Assim, como nos metais, ocorreu uma mudança na estrutura eletrônica devido a inserção de íons Li^+ , no átomo de oxigênio ocorreu uma redução na energia de ligação de 0,2 eV.

Desses resultados, conclui-se que tanto o Ce como o Ti sofreram redução de número de oxidação com a inserção de íons Li^+ . Portanto a reação catódica e anódica pode ser representada por:

Da Equação (4.9) tem-se que para cada "x" lítios inseridos no filme, são injetados "x" elétrons vindos do circuito externo para compensação de carga. O processo foi indicado como reversível ($\leftrightarrow$), baseado nas medidas de densidade de carga em função do número de ciclos (Figura 4.13). A constatação de que tanto o Ce como o Ti sofreram mudanças nas suas estruturas eletrônicas, vem confirmar que os picos que aparecem na voltametria a 10 mV/s são de ambos os metais (Figura 4.9).

4.3 Filmes condutores

Nesta seção, serão descritos os métodos de preparação dos condutores protônicos gel de óxido de titânio (TiO_2) e acetato de celulose e o condutor de lítio POE- $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ usados na montagem das janelas eletrocrômicas.

4.3.1 Preparação de filmes condutores protônicos

4.3.1.1 Sol de TiO_2

O condutor protônico TiO_2 foi preparado segundo o método proposto por Judeinstein *et al.* (1988), porém o butóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$) foi substituído por isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OPri})_4$). O alcóxido foi misturado com ácido acético glacial na razão molar 1:2 e, em seguida, o glicerol (G) ou etileno glicol (EG) foi adicionado na razão molar G/Ti ou EG/Ti = 20. De acordo com a literatura, esta mistura reativa fornece derivados glicolatos, onde os grupos orgânicos podem comportar-se como pontes ligantes entre os átomos metálicos de titânio (Puri e Mehrotra (1967)). Nenhuma água foi acrescentada. O material resultante é um líquido orgânico-inorgânico viscoso. Para as razões molares de glicerol e etileno glicol citadas, foram obtidos géis depois de 15 e 10 dias, respectivamente.

O mesmo procedimento foi usado com a mistura do acetilacetona e $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ na razão molar 2:1, resultando também em um líquido orgânico-inorgânico com fraca viscosidade para o qual a estabilidade é bem melhor, pois, mesmo na presença de água, não observou-se gelificação por vários meses.

O filme foi formado no DE quando o sol viscoso foi depositado com um pincel sobre o contra-eletrodo (CE) e prensado com o material eletrocromico (ME), formando um sanduíche do tipo CE/filme condutor/ME.

4.3.1.2 Poli-acetato de celulose

O poli-acetato de celulose condutor de H^+ foi preparado através da dissolução de 0,5g de mono-acetato de celulose em 2 ml de acetona. Foram acrescentados a esta mistura 2 ml de ácido acético a 80%. Obteve-se desta

maneira, um líquido bastante viscoso. O filme foi obtido de maneira idêntica ao do sol de TiO_2 .

4.3.2 Preparação de filmes condutores de Li^+

O eletrólito foi preparado dissolvendo o poli-óxido de etileno (POE) com massa molar igual a 9×10^6 e um sal de lítio $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ em acetonitrila (CH_3CN). A razão molar usada foi $\text{O} : \text{Li} = 10:1$ e corresponde ao máximo de condutividade deste sistema (Armand *et al.* (1983)). O líquido viscoso obtido foi depositado diretamente sobre o contra-eletrodo e em seguida evaporado à 50°C durante 48 horas. Foi feito um tratamento sob vácuo para eliminar o solvente e a água residual. A espessura dos filmes assim preparados variaram de 50 a 200 nm. Filmes com boa homogeneidade e sem bolha foram obtidos com a técnica "spin-coating" a 3000 rpm durante 15 segundos.

4.4 Filmes eletrocromicos de WO_3 e Nb_2O_5

4.4.1 Preparação de filmes de WO_3

Os filmes de WO_3 foram preparados segundo o método desenvolvido por Judeinstein e Livage (1990) e Judeinstein *et al.* (1992). O oxo-tetracloreto de tungstênio (WOCl_4) foi dissolvido em isopropanol (0,1 M) em atmosfera seca. Uma violenta reação exotérmica ocorreu liberando o gás HCl . Obteve-se uma solução amarela clara, a qual permaneceu estável por vários meses quando armazenada em um recipiente fechado à 5°C . De acordo com Judeinstein e Livage (1990), a reação ocorre da seguinte maneira:

onde as espécies oligoméricas $[\text{WOCl}_2(\text{OR})_2]_n$ são formadas ($x = 2$ e $n < 4$) com $\text{ROH} = \text{isopropanol}$.

Os filmes foram depositados sobre vidro recoberto com ITO utilizando a técnica "dip-coating" com velocidade de retirada de 20 cm/min em uma umidade relativa ambiente de 30%. A espessura de cada camada ficou em torno de 50 nm. O procedimento foi repetido até que filmes de 200 nm fossem obtidos. Cada camada foi seca à 80 °C por 15 minutos. A densificação final foi feita a 120 °C durante 24 horas.

4.4.2 Preparação de filmes de Nb_2O_5

Os filmes finos de Nb_2O_5 foram preparados através da hidrólise do butóxido de nióbio ($\text{Nb}(\text{OBu}^n)_5$) segundo o método do sódio metálico (Mehrotra (1988)). Inicialmente o cloreto de nióbio (NbCl_5 , CBMM-Brasil) foi dissolvido em butanol e logo após, a solução foi misturada com butóxido de sódio $[\text{Na}(\text{OBu}^n)]$ sob refluxo. Durante este processo ocorreu uma forte reação exotérmica levando a formação de $\text{Nb}(\text{OBu}^n)_5$ e cloreto de sódio (NaCl). O NaCl foi separado por centrifugação resultando em uma solução amarela transparente. O sol final foi preparado pela mistura do $\text{Nb}(\text{OBu}^n)_5$ e ácido acético glacial (CH_3COOH) com razão molar 1:2. Este sol ficou estável por vários meses. A técnica "dip-coating" foi usada para depositar os filmes. O substrato, um vidro recoberto com um filme ITO transparente, foi mergulhado neste sol e retirado à velocidade de 4 cm/min. Em seguida, seco à 80 °C por 15 minutos e densificado à 600 °C durante 60 minutos. O procedimento foi repetido para obter filmes mais espessos.

A transmissão ótica de um filme de Nb_2O_5 é mostrada na Figura 4.22. Estes espectros foram medidos depois de aplicar um potencial de $-2,8 \text{ V}$ *versus* Ag/Ag^+ (inserção de Li^+) e $-0,5 \text{ V}$ *versus* Ag/Ag^+ (extração de Li^+). A transmissão no visível é superior a 70% no estado transparente e menor do que 20% no estado colorido. A reversibilidade eletroquímica e a densidade ótica indicam que o Nb_2O_5 pode ser usado como material camada eletrocromico em dispositivos eletrocromicos.

Figura 4.22 - Transmissão ótica do filme de Nb_2O_5 (obtido via processo sol-gel) no estado transparente (—) e no estado colorido (---).

A continuidade desta pesquisa (obtenção de filmes de Nb_2O_5 via processo sol-gel) originou um trabalho de dissertação de mestrado, no qual está sendo

pesquisada a influência da temperatura, do substrato e do oxigênio no tratamento térmico e o número de camadas na inserção de íons Li^+ . Resultados preliminares já foram publicados (Avellaneda *et al.* (1994-a), Avellaneda *et al.* (1994-b) e Avellaneda *et al.* (1994-c)).

4.5 Referências

- AEGERTER, M.A. 1990, Proceedings. SPIE v. 1328, p. 391.
- ARMAND, M.B. Polymer Solid Electrolytes-An Over View. Solid State Ionics, v.9-10, p.745-754, 1983.
- AVELLANEDA, C.O., MACÊDO, M.A., AEGERTER, M.A. Eletrocromismo em filmes sol-gel de pentóxido de nióbio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38., Blumenau-SC, 1994-a. Anais.
- AVELLANEDA, C.O., MACÊDO, M.A., FLORENTINO, A.O., AEGERTER, M.A. Sol-gel coatings for optoelectronic devices. In: OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR ENERGY CONVERSION XIII, Freiburg, 1994-b. Proceedings. SPIE - a ser publicado.
- AVELLANEDA, C.O., MACÊDO, M.A., FLORENTINO, A.O., FILHO, D.A.B., AEGERTER, M.A. Niobia sol-gel: a new material for electrochromic and photoelectric applications. In: SOL-GEL OPTICS III, San Diego, 1994-c. Proceedings. SPIE - a ser publicado.
- BAUDRY, P., RODRIGUES, A.C.M., AEGERTER, M.A., BULHÕES, L.O. Dipcoated $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic devices. Journal Non-Crystalline Solids, v.121, p.319-322, 1990.
- BRUNDLE, C.R., EVANS, C.A., WILSON, S. Encyclopedia of materials characterization - surfaces, interfaces, thin films. Boston: Butterworth-Heinemann, 1993.
- JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J., ZARUDIANSKY, A., ROSE, R. An all gel electrochromic device. Solid State Ionics, v. 28-30, p.1722-1725, 1988.
- JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J. Electrochromic properties of sol-gel derived WO_3 coatings. Sol-Gel Optics, San Diego, 1990. Proceedings. SPIE, 1990, v.1328, p.344-351.

- JUDEINSTEIN, P., MORINEAU, R., LIVAGE, J. Electrochemical degradation of $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ thin films. Solid State Ionics, v.51, p. 239-247, 1992.
- KÉOMANY, D., PETIT, J.P., DEROO, D. Structure of sol-gel made CeO_2 - TiO_2 and relation with electrochemical insertion of lithium. In: OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR ENERGY CONVERSION XIII, Freiburg, 1994. Proceedings. SPIE - a ser publicado.
- MAKISHIMA, A., KUBO, H., WADA, K., KITAMI, Y., SHIMOHIRA, T. Yellow coatings produced on glasses and aluminum by the sol-gel process. Journal of the American Ceramic Society, v.69, p. 127-129, 1986.
- MANIYA, K., TANIMOTO, K., YOKO, T. Preparation of TiO_2 fibres by hydrolysis and polycondensation of $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$. Journal Materials Science Letters, v.5, p.402-404, 1986.
- MATHUR, D.L., AGARWAL, A., BANERJI, K.K. Kinetics and mechanism of oxidation of alcohols by ceric ammonium nitrate. Journal Indian Chemistry Society, v.62, p.519-522, 1985.
- MEHROTRA, R.C. Synthesis and reactions of metal alcoxides. Journal Non-Crystalline Solids, v.100, p.1-15, 1988.
- PURI, D.M., MEHROTRA, R.C. Ethylene glycol derivatives of titanium. Indian Journal of Chemistry, v.5, p.448-450, 1967.
- STEWART, D.C., KATO, D. Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer. Analytical Chemistry, v.30, p.164-172, 1958.
- WEPPNER, W., HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb . Journal of the Electrochemistry Society, v.124, n.10, p.1569-1578, 1977.
- WEYBREW, J.A., MATRONE, G., BAXLEY, H.M. Spectrophotometric determination of serum calcium. Analytical Chemistry, v.20, p.759-762, 1948.

XU, G., CHEN, L. Lithium diffusion in WO_3 films. Solid State Ionics, v.28-30, p.1726-1728, 1988.

CAPÍTULO 5

APLICAÇÃO: JANELAS ELETROCRÔMICAS

5.1 Introdução

Será descrita neste capítulo a montagem de alguns dispositivos eletrocrômicos. Os condutores iônicos utilizados foram o polímero POE (polióxido de etileno) dopado com $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ como condutor de Li^+ e o acetato de celulose e o sol de TiO_2 como condutores protônicos. O $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ foi usado como contra-eletrodo e o $\text{WO}_3\text{-sol-gel}$ e o $\text{WO}_3\text{-evaporado}$ foram utilizados como material eletrocrômico.

5.2 Preparação

Inicialmente, o condutor iônico foi depositado sobre o contra-eletrodo. Para que o condutor tivesse uma boa uniformidade usou-se a técnica "spin-coating". Em seguida, o material eletrocrômico foi prensado sobre o condutor. A força aplicada foi mantida enquanto a janela era lacrada com uma cola especial de baixa porosidade, como por exemplo, o "Torr-Seal". Após 24 horas, a força foi retirada e a janela estava pronta para o uso.

5.3 Caracterização ótico-eletroquímica

5.3.1 Janela com o condutor de lítio POE-LiN(CF₃SO₂)₂

A janela montada com este condutor teve a seguinte configuração:

VIDRO / ITO / Li_xWO₃ / POE – LiN(CF₃SO₂)₂ / CeO₂ – TiO₂ / ITO / VIDRO

onde o filme de WO₃ usado foi evaporado do pó de óxido de tungstênio.

A Figura 5.1 sumariza a sua transmissão ótica (em $\lambda = 750$ nm) e resposta elétrica. A curva da corrente apresenta uma rápida mudança na sua curvatura para uma polarização catódica (-2,5 V) em torno de 20 s, *i.e.*, quando os íons Li⁺ são transferidos da camada eletocrômica para a camada armazenadora. Entretanto quando um polarização anódica (3,0 V) é aplicada os íons voltam para camada eletocrômica. Este processo é mais lento do que o anterior, como pode ser visto pela comparação das curvas entre 0 e 50 s e entre 50 e 100 s.

Figura 5.1 - Resposta potencioestática da janela eletocrômica com condutor POE-LiN(CF₃SO₂)₂, onde (---) é a transmissão ótica a $\lambda = 750$ nm e (—) é a resposta da corrente.

Um comportamento similar foi observado no estudo eletroquímico do $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ em LiClO_4 - carbonato de propileno 0,1 M. Isto indica que o determinante do processo é a inserção de Li^+ no $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Esta rápida variação da corrente está associada ao decréscimo do coeficiente de difusão do lítio quando a concentração de Li^+ alcança um certo valor.

As afirmações acima puderam ser comprovadas quando os limites dos potenciais foram variados (Figura 5.2). Observou-se que quanto menor o potencial (x elevado) mais rápida é a queda da corrente. Confirmou-se, então, a hipótese de que o aumento do conteúdo de lítio no filme acelera o decréscimo

Figura 5.2 - Resposta da janela com condutor $\text{POE-LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ com diferentes limites do degrau de potencial.

do coeficiente de difusão (como foi visto na seção 4.2.3.3). Este fenômeno não ocorre durante a extração, pois, a concentração de lítio na frente da reação é máxima, reduzindo-se durante o processo.

A Figura 5.3 apresenta o comportamento dinâmico da janela onde registrou-se simultaneamente a voltametria cíclica e a transmissão ótica à 750 nm. Dessa maneira, foi obtido uma opto-voltametria que mostra o acompanhamento real das características óticas da janela com os fenômenos elétricos. Inicialmente a corrente cresceu positivamente acompanhada do aumento da transmissão (inserção no contra-eletrodo), até 60 %, em seguida a corrente começou a diminuir e conseqüentemente ocorreu a diminuição da transmissão (< 25 %), correspondendo a inserção na camada eletrocrômica.

Figura 5.3 - Voltametria cíclica opto-eletrônica da janela com condutor POE + $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ medida à $\lambda = 750 \text{ nm}$.

5.3.2 Janela com o condutor protônico poli-acetato de celulose

A janela montada com este condutor iônico teve a seguinte configuração:

VIDRO / ITO / H_xWO_3 / poli – acetato de celulose / $CeO_2 - TiO_2$ / ITO / VIDRO

As características da janela com este condutor são similares às aquelas com o condutor de POE + $LiN(CF_3SO_2)_2$, como pode ser visto na Figura 5.4. A variação ótica com o poli-acetato de celulose foi mais rápida, mas o tempo de vida foi menor por causa da corrosão da camada de WO_3 pelo condutor ácido.

Figura 5.4 - (a) resposta potencioestática da janela com condutor protônico poli-acetato de celulose onde (—) é a resposta da corrente depois de 25 ciclos e (---) depois de 400 ciclos; (b) transmissão ótica à $\lambda = 750$ nm.

5.3.3 Janela com o condutor protônico sol de TiO_2

Utilizando o sol de TiO_2 foram montadas duas janelas: uma simétrica e outra completa. A simétrica teve a seguinte configuração:

VIDRO / ITO / $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_2 - \text{sol}$ / $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ / ITO / VIDRO

Este tipo de janela não apresenta coloração. As curvas de voltametria obtidas são praticamente simétricas e nenhuma degradação foi observada, pelo menos via inspeção visual na cela até 30.000 ciclos. O tempo de resposta da densidade de corrente quando uma voltagem de onda quadrada de $\pm 0,8$ V foi aplicada por um período de 40 s para o 29.340º ciclo, é mostrado na Figura 5.5.

Figura 5.5 - Tempo de resposta da janela simétrica para voltagem de $\pm 0,8$ V com período de 40 s para o 29.340º ciclo.

Um rápido tempo de chaveamento ($\sim 2,5$ s) é observado para os estados de inserção e extração de íons H^+ , mostrando que o sistema sol-gel $TiO_2/CeO_2-TiO_2/ITO/VIDRO$ funciona muito bem.

A janela completa teve a seguinte configuração:

VIDRO / ITO / H_xWO_3 / TiO_2 – sol / CeO_2 – TiO_2 / ITO / VIDRO

onde a camada de WO_3 foi obtida via processo sol-gel. A Figura 5.6 mostra a transmissão óptica típica medida na região do infra-vermelho e visível nos estados transparente e colorido. Os resultados obtidos com o 1º ciclo são totalmente comparáveis com aqueles obtidos de janelas com camadas preparadas através de outros métodos (Goldner *et al.* (1988)).

Figura 5.6 - Transmissão no infravermelho e visível de uma janela completa com condutor protônico so de TiO_2 no estado transparente e colorido. (—) 1º ciclo, (---) 360º ciclo.

A resposta temporal da densidade de corrente é mostrada na Figura 5.7. Foi aplicada uma onda quadrada de voltagem de ± 1.5 V por 60 s. As cinéticas de coloração e transparência são rápidas (< 10 s). A resposta no estado transparente teve uma mudança de curvatura em torno de 20 s; um comportamento semelhante foi observado nas janelas com os condutores POE-LiN(CF₃SO₂)₂ e poli-acetato de celulose (ver Figura 5.1 e 5.4).

Figura 5.7 - Variação da densidade de corrente para uma voltagem de onda quadrada (± 1.5 V e período de 60 s). (—) 1º ciclo, (---) 360º ciclo.

O tempo de vida, da janela com condutor protônico sol de TiO₂, é um parâmetro que ainda precisa ser melhorado, necessitando pois, de mais pesquisa. Observou-se claramente que a janela eletocrômica com este condutor sofreu

uma degradação (ver Figura 5.6 e 5.7). Uma inspeção visual no sistema mostrou uma falta de aderência entre as duas camadas. Ainda não se conhece a origem deste fenômeno. Como nenhuma degradação ocorreu na janela simétrica até 30.000 ciclos, é altamente provável que o problema esteja na interface WO_3/TiO_2 . A reação química entre estes materiais pode provocar tensões ou evoluir gases na interface forçando as camadas a se separarem. Por outro lado, Judeinstein *et al.* (1988) conseguiram uma estabilidade acima de 40.000 ciclos para uma janela simétrica tendo a configuração: $\text{SnO}_2/\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{SnO}_2$.

A mudança do butóxido de titânio por isopropóxido de titânio e a dificuldade no controle da quantidade de água na obtenção da camada de WO_3 podem, então, ser os responsáveis pela degradação. Provavelmente, o controle desses dois parâmetros proporcionará uma janela com tempo de vida maior. Entretanto, a geração de hidrogênio gasoso não pode ser descartada como um fator redutor do tempo de vida, já que este gás provoca corrosão e a separação das camadas da janela eletrocrômica (Ho *et al.* (1990)).

5.4 Referências

GOLDNER, R.B., SEWARD, G., WONG, K., HAAS, T., FOLEY, G.H., CHAPMAN, R., SCHULZ, S. Solar Energy Materials, v. 19, p. 17, 1988.

HO, K.C., SINGLETON, D.E., GREENBERG, C.B. The influence of terminal effect on the performance of electrochromic windows. Journal of the Electrochemistry Society, v.137, p.3858-3864, 1990.

JUDEINSTEIN, P., LIVAGE, J., ZARUDIANSKY, A., ROSE, R. An all gel electrochromic device. Solid State Ionics, v. 28-30, p. 1722-1725, 1988.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

6.1 Sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

- Os sóis apresentaram uma evolução cinética que se estabilizou depois de 30 horas, 5 dias e 7 dias quando o solvente usado foi o isopropanol, etanol e 2-metoxi-etanol, respectivamente.
- Os sóis preparados com etanol, isopropanol e 2-metoxi-etanol, permaneceram estáveis por 2 dias, 4 meses e acima de 1 ano, respectivamente, quando armazenados à 5 °C.

6.2 Filme fino de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

- É um armazenador de íons H^+ ou Li^+ .
- A melhor resposta opto-eletroquímica foi encontrada com 210 nm de espessura quando densificado à 500 °C por 2 horas em ar.
- Permaneceu estável perante a inserção de íons H^+ ou Li^+ por mais de 2000 ciclos.
- O coeficiente de difusão químico dos íons Li^+ foi de $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

- A inserção dos íons Li^+ ocorreu em pequenos cristalitos de CeO_2 e no amorfo TiO_2 .
- Quando os íons Li^+ foram inseridos, ocorreu redução do Ce e do Ti e oxidação quando eles foram extraídos.
- A equação de oxi-redução encontrada foi
$$\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \Leftrightarrow \text{Li}_x(\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2)$$
- A transparência ótica no visível ficou em torno de 80%, tanto para o estado reduzido como para o oxidado.
- Diante do exposto, conclui-se que o $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ é um excelente armazenador de íons H^+ ou Li^+ .

6.3 Sol e filme fino de Nb_2O_5

- O sol permaneceu estável por mais de 4 meses.
- A reversibilidade eletroquímica e a variação da densidade ótica indicaram que o filme fino de Nb_2O_5 pode ser usado como material electrocrômico em dispositivos electrocrômicos.

6.4 Janelas electrocrômicas

- As janelas que trabalharam com condutores de íons Li^+ tiveram uma maior durabilidade do que àqueles com H^+ .
- A janela electrocrômica sol-gel teve qualidades óticas satisfatórias, com transmissão em torno de 60% para o estado transparente e em torno de 8% para o estado colorido (azul escuro) à $\lambda = 750 \text{ nm}$.
- O processo sol-gel mostrou-se viável para obtenção de filmes finos que compõem os dispositivos electrocrômicos, porque ele é econômico e permite obter filmes de grandes dimensões com um controle rigoroso da sua morfologia.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante das conclusões, sugere-se para trabalhos futuros:

- Obter via processo sol-gel, um filme fino condutor iônico de Li^+ , que tenha alta condutividade iônica à temperatura ambiente, boa transparência e boa adesão ao material eletrocômico e contra eletrodo.
- Montagem de dispositivos que tenha o Nb_2O_5 como material eletrocômico e o $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra-eletrodo
- Testar os filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e Nb_2O_5 em outros tipos de dispositivos; tais como contra eletrodos em baterias de lítio e como material foto-eletroquímico em células solares para geração de energia elétrica.

APÊNDICE A

TÉCNICA DE TITULAÇÃO GALVANOSTÁTICA INTERMITENTE

Weppner e Huggins (1977) desenvolveram a técnica de titulação galvanostática intermitente que permite determinar a difusão química de íons em condutores sólidos mistos. Esta técnica combina medidas de estados transiente e estacionário possibilitando a obtenção das propriedades cinéticas e termodinâmicas de condutores mistos. Ela elimina o problema de interferência devido a resistência de polarização que comumente ocorre no uso de técnicas potencioestáticas e é capaz de detectar pequenas variações na estequiometria do composto estudado. A Figura (A.1) mostra o arranjo experimental utilizado.

Figura A.1 - Esquema de uma cela galvânica. A interface eletrólito/amostra está em $x = 0$. A espessura da amostra é L .

Partindo com a amostra com composição conhecida (no caso $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$) e com a cela galvânica em equilíbrio termodinâmico e supondo que as concentrações de todas as espécies são homogêneas através do eletrodo $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, correspondendo a voltagem da cela E_0 , uma corrente I_0 é aplicada entre a fase A e a fase B no intervalo de tempo τ (Figura A.2).

Figura A.2 - Pulso de corrente na cela. ΔE_t é a mudança do potencial devido a I_0 . ΔE_s é o novo potencial da cela.

Esta corrente produz um gradiente de concentração $\partial c_i / \partial x$ na interface $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ / eletrólito, representando pela primeira lei de Fick:

$$I_o = - AZ_i e \tilde{D} \left[\frac{\partial c_i}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (A.1)$$

onde A = área de interface eletrodo/eletrólito, Z_i = valência da espécie "i" que difunde na fase inicial do eletrodo, e = carga do eletrón e $\tilde{D}$ = coeficiente de difusão química da espécie "i". Depois do intervalo de tempo τ , o fluxo de corrente é interrompido fazendo com que a composição $Li_8(CeO_2-TiO_2)$ tenda novamente a ficar homogênea por difusão das espécies móveis. Durante o processo de equilíbrio ocorre uma mudança na composição da superfície da amostra. A cela passa a ter um novo potencial E_1 no estado estacionário, correspondendo a uma nova atividade do lítio na amostra como um resultado da mudança da estequiometria $\Delta\delta$ causada pela titulação coulométrica, dado por:

$$\Delta\delta = \frac{I_o \tau M_B}{Z_A m_B F} \quad (A.2)$$

onde M_B , m_B , I_o e F são, respectivamente, o peso atômico, a massa da fase B, a corrente (constante) e a constante de Faraday. Após o eletrodo atingir o equilíbrio, o procedimento pode ser repetido iniciando com o novo potencial E_1 . Este processo pode ser continuado até que ocorra uma mudança de fase no eletrodo, ou até que o eletrólito decomponha-se ou torne-se condutor eletrônico.

A dependência da concentração c_i em função do tempo na interface eletrodo/eletrólito é determinada resolvendo a equação da segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c_i(x, t)}{\partial x^2} \quad (A.3)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$c_i(x, t = 0) = c_0 \quad (0 < x < L) \quad (A.4)$$

$$-\tilde{D} \left[\frac{\partial c_i}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{I_0}{AZ_i e} \quad (t \geq 0) \quad (A.5)$$

$$\left[\frac{\partial c_i}{\partial x} \right]_{x=L} = 0 \quad (t \geq 0) \quad (A.6)$$

A Equação (A.4) é a condição inicial do processo no eletrodo, ou seja, em $t=0$ a concentração da espécie "i" na interface $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ / eletrólito é igual a desta espécie em solução. Esta condição de contorno representa o equilíbrio termodinâmico alcançado sem pulso de corrente aplicado. A Equação (A.5) é a primeira lei de Fick (a aplicação do pulso de corrente I_0 no sistema produz um gradiente de concentração da espécie "i" na interface). A Equação (A.6) é a condição de contorno que limita a reação, significando que nenhuma reação ocorre além da interface $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ / ITO, já que L é a espessura do filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. A solução da Equação A.3 sob as condições de contorno (A.4), (A.5) e (A.6) é expressa da seguinte forma:

$$c_i(x=0, t) = c_0 + \frac{2I_0 \sqrt{t}}{AZ_i e \sqrt{\tilde{D}}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\text{ierfc} \left(\frac{nL}{\sqrt{\tilde{D}t}} \right) + \text{ierfc} \left(\frac{(n+1)L}{\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] \quad (A.7)$$

com $\text{ierfc}(\lambda) = \pi^{1/2} \exp(-\lambda^2) - \lambda + \lambda \text{erf}(\lambda)$

Para termos $t \ll L^2/\tilde{D}$, a soma infinita pode ser aproximada pelo primeiro termo. Com filme de espessura em torno de 210 nm, o coeficiente de difusão do Li^+ no $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ varia entre 36×10^{-11} a $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ com $t \ll 20\text{s}$. Assim, a variação de c_i com a raiz quadrada do tempo fornece:

$$\frac{dc_i(x=0, t)}{d\sqrt{t}} = \frac{2I_0}{AZ_i e \sqrt{\tilde{D}} \pi} \quad (t \ll L^2 / \tilde{D}) \quad (A.8)$$

Considerando que o volume molar não varia com o aumento da concentração de íons da fase B, a variação da concentração e a estequiometria estão relacionadas através de:

$$dc_i = \frac{N_A}{V_M} d\delta \quad (A.9)$$

onde N_A é o número de Avogrado e V_M é o volume molar da amostra. Inserindo (A.9) em (A.8) e multiplicando ambos os lados por dE , obtem-se a seguinte expressão para a dependência do potencial da cela com o tempo:

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} = \frac{2V_m I_0}{AFZ_i \sqrt{\tilde{D}} \pi} \frac{dE}{d\delta} \quad (t \ll L^2 / \tilde{D}) \quad (A.10)$$

onde $dE/d\delta$ é a inclinação da curva de titulação coulométrica. Este valor é determinado pelo gráfico do potencial no estado estacionário medido após cada pulso de corrente em função da composição. Finalmente, de (A.10) temos o coeficiente de difusão química dado por:

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M}{AFZ_i} \right)^2 \left(I_0 \frac{dE/d\delta}{dE/d\sqrt{t}} \right)^2 \quad (t \ll L^2 / D) \quad (A.11)$$

Entretanto, se for usado uma corrente suficientemente pequena, a mudança do potencial no estado estacionário torna-se pequena (no equilíbrio, $E_1 - E_0 = E_S$); a quantidade $dE/d\delta$ é considerada constante e pode ser representada pela razão de quantidades finitas $\Delta E_S/\Delta\delta$. Outra transformação pode ser feita, desde que E versus $\sqrt{t}$ possa ser substituído por $\Delta E_t/\sqrt{t}$, onde ΔE_t é a mudança total do potencial E da cela durante o pulso de corrente, desprezando a queda ohmica IR . Desta forma, a Equação (A.11) torna-se:

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B A} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (t \ll L^2 / \tilde{D}) \quad (A.12)$$

Substituindo $m_B V_M / M_B A$ por L , a Equação (A.12) torna-se:

$$\tilde{D} = \frac{4L^2}{\pi\tau} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (t \ll L^2 / \tilde{D}) \quad (A.13)$$

Referência

WEPPNER, W., HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb . Journal of the Electrochemistry Society, v.124, n.10, p.1569-1578, 1977.

APÊNDICE B

PUBLICAÇÕES REFERENTES A ESTE TRABALHO

Neste apêndice são relacionadas as publicações feitas em forma de artigos e resumos originados deste trabalho.

B.1 Artigos

TONAZZI, J. C. L., VALLA, B., MACÊDO, M. A., BAUDRY, P., AEGERTER, M. A., RODRIGUES, A. C. M., BULHÕES, L. O. Characterization of an all solid-state electrochromic window. In: SOL-GEL OPTICS, San Diego, 1990. Proceedings. SPIE, 1990, v. 1328, p.375-390.

VALLA, B., MACÊDO, M. A., DALL'ANTONIA, L. H., TONAZZI, J. C. L., AEGERTER, M. A., BULHÕES, L. O. Preparação e caracterização de uma janela eletrocromica. In: III CONGRESSO INTERNACIONAL IBERO-AMERICANO DE CERÂMICA - ABC, Belo Horizonte, 1991, p. 457-464. Anais.

VALLA, B., TONAZZI, J. C. L., MACÊDO, M. A., DALL'ANTONIA, L. H., AEGERTER, M. A., GOMES, M. A. B., BULHÕES, L. O. Transparent storage layers for H⁺ and Li⁺ ions prepared by sol-gel technique. In: OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY

AND SOLAR ENERGY CONVERSION X, San Diego, 1991. Proceedings. SPIE, 1991, v. 1536.

VALLA, B., TONAZZI, J. C. L., MACÊDO, M. A., DALL'ANTONIA, L. H., AEGERTER, M. A., GOMES, M. A. B., BULHÕES, L. O. Prototype of electrochromic smart window. In: IV Simpósio Técnico Latino Americano sobre Fabricação de Vidro, São Paulo, 1991, código D6. Anais.

MACÊDO, M. A., DALL'ANTONIA, L. H., AEGERTER, M. A. Sol-gel coatings for electrochromic devices. In: SMART MATERIALS FABRICATION, San Francisco, 1992. Proceedings. Material Research Society, 1992, v. 276, p. 125-130.

MACÊDO, M. A., DALL'ANTONIA, L. H., AEGERTER, M. A. Sol-gel coatings for electrochromic devices. In: SOL-GEL OPTICS II, San Diego, 1992. Proceedings. SPIE, 1992, v. 1758, p. 320-329.

MACÊDO, M. A., DALL'ANTONIA, L. H., VALLA, B., AEGERTER, M. A. Electrochromic smart windows. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 147&148, p. 792-798, 1992.

MACÊDO, M. A., AEGERTER, M. A. Sol-gel electrochromic device. Journal Sol-Gel Science Technology, a ser publicado, 1994.

AVELLANEDA, C.O., MACÊDO, M.A., AEGERTER, M.A. Eletrocromismo em filmes sol-gel de pentóxido de nióbio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38., Curitiba, 1994. Anais.

AVELLANEDA, C.O., MACÊDO, M.A., FLORENTINO, A.O., AEGERTER, M.A. Sol-gel coatings for optoelectronic devices. In: OPTICAL MATERIALS TECHNOLOGY FOR ENERGY EFFICIENCY AND

SOLAR ENERGY CONVERSION XIII, Freiburg, 1994. Proceedings. SPIE - a ser publicado.

AVELLANEDA, C.O., MACÊDO, M.A., FLORENTINO, A.O., FILHO, D.A.B., AEGERTER, M.A. Niobia sol-gel: a new material for electrochromic and photoelectric applications. In: SOL-GEL OPTICS III, San Diego, 1994. Proceedings. SPIE - a ser publicado.

B.2 Resumos

MACÊDO, M. A., DALL'ANTONIA, L. H., BULHÕES, L. O., AEGERTER, M. A., VALLA, B., TONAZZI, J. C. L., CASTRO, S. C. Caracterização física do filme de $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ obtido pelo método sol-gel dip-coating. III Cron-gresso Internacional Iberoamericano de Cerâmica - ABC, 1991.

MACÊDO, M. A., VALLA, B., DALL'ANTONIA, L. H., PAGLIUSO, C. J., AEGERTER, M. A. Uma janela eletrocromica via processo sol-gel. I Simpósio Franco Brasileiro de Ciências dos Materiais, 1992.

MACÊDO, M. A., AEGERTER, M. A., GUZMÁN-MARTEL, G. Preparação via processo sol-gel e caracterização de filmes de Nb_2O_5 . XV Encontro Nacional de Física da Materia Condensada - SBF, 1992.

MACÊDO, M. A., DALL'ANTONIA, L. H., AEGERTER, M. A. Estudo da cinética do envelhecimento do sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. XVI Encontro Nacional de Física da Materia Condensada - SBF, 1993.

MACÊDO, M. A., AEGERTER, M. A. Influência do tratamento térmico e da espessura na inserção do Li^+ no filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. XVI Encontro Nacional de Física da Materia Condensada - SBF, 1993.

MACÊDO, M. A., AEGERTER, M. A. Influência do tratamento térmico e da espessura na inserção do Li^+ no filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica - ABC, 1993.

DALL'ANTONIA, L. H., MACÊDO, M. A., AEGERTER, M. A. Estudo da cinética de evolução de um sol de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1993.