UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FRANCIANI CÁSSIA SENTANIN

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO₂:Sb PELO PROCESSO SOL-GEL

São Carlos

2008

FRANCIANI CÁSSIA SENTANIN

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO₂:Sb PELO PROCESSO SOL-GEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais. Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule.

São Carlos

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Sentanin, Franciani Cassia

Preparação e caracterização de filmes finos de SnO₂:Sb pelo processo sol-gel./ Franciani Cássia Sentanin; orientadora Agnieszka Pawlicka Maule. -- São Carlos, 2008. 85p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Filmes finos. 2. Sol-gel. 3. Dip-coating. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Franciani Cássia Sentanin

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Santicle

Aprovada em: 30/07/2008

Comissão Julgadora

Profa. Dra. Agniezka Joanna Pawlicka Maule

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Profa. Dra. Sandra Regina de Moraes

Instituição: IQSC/USP

Assinatura andra

Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

A Deus pela vida e saúde, a meus pais Rubens Irineu Sentanin e Fátima Aparecida Ferreira Sentanin pelo incentivo, confiança e amor incondicionais, ao meu irmão Rodrigo César Sentanin pela amizade e carinho, e ao meu noivo Áureo Prestridge Júnior pelo apoio, compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me guiar e proteger durante toda minha vida.

Aos meus pais Rubens e Fatima, pelo apoio, incentivo, dedicação, carinho e amor durante toda a minha vida.

Ao meu irmão Rodrigo César Sentanin pelo carinho e pela amizade.

Ao meu noivo Áureo Prestridge Júnior, pela dedicação, compreensão, incentivo e amor ao longo destes anos.

A Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka, pela orientação, colaboração, amizade e paciência desde a iniciação científica e sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

Ao César O. Avellaneda pela disposição em ajudar em tudo que foi necessário desde a iniciação científica e também por ter se tornado um grande amigo.

A amiga Ritamara Matos por toda a ajuda recebida para este trabalho e pelo apoio recebido.

A Fabiana Martins de Andrade pela amizade e carinho.

As amigas Gilmara Machado e Juliana de Andrade pela ajuda recebida.

Aos amigos do laboratório de Físico-Química Orgânica.

A todos os técnicos do IQSC em especial ao Luisão, Mauro, Marcio, Márcia, Renata, Cidinha e Edson.

Aos secretários da Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelas orientações burocráticas em especial a Wladerez, Silvio e Victor.

A todos os professores do IQSC e da Interunidades que de alguma maneira ajudaram na minha formação.

As bibliotecárias do IQSC e do IFSC pela atenção, correções, e ajuda nas buscas bibliográficas, em especial a Maria Cristina Cavarette Dziabas.

A todos os que não constam nesta nota, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida, possibilitando a realização deste trabalho.

Resumo

No presente trabalho foram obtidos e caracterizados filmes finos de SnO₂ e SnO₂:Sb preparados pelo processo sol-gel. Estes filmes foram estudados através da influência do número de camadas nas suas propriedades ótico-eletroquímicas. Foi observado que a densidade de carga para um filme de SnO2:Sb de 5 camadas foi de 40 mC/cm², tornando-se um excelente candidato como contra-eletrodo para aplicação em janelas eletrocrômicas. Os filmes de SnO₂ e SnO₂:Sb também foram estudados utilizando técnicas eletroquímicas: cronoamperometria e voltametria cíclica cujo o enfoque na análise foi o de intercalação de lítio em função da carga inserida. As medidas de transmissão ótica na região de ultravioleta-infravermelho próximo revelaram que estes filmes possuem leve coloração azul, evidenciadas pela mudança do espectro UV-Vis em 8% entre estado colorido e descolorido; Por espectroscopia no infravermelho dos sóis, foi possível observar bandas características dos grupos de moléculas presentes em alcóxido, confirmando a formação do alcóxido de estanho enquanto dos precipitados apenas evidências da formação do óxido de estanho. As morfologias dos filmes estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM) demonstraram que o filme apresenta pequenos riscos, provavelmente devido a presença de Sb, e por AFM obtidas informações da rugosidade e do tamanho de grão, sendo estes valores de 100 nm e 104 nm respectivamente. A partir do espectro do filme por EDX foi possível confirmar a presença de estanho e antimônio nos filmes. A estrutura dos xerogéis e dos sóis para deposição dos filmes estudada por difração de raios-X é a casseterite. Por fim Análises Térmicas (DSC/TGA) demonstram que à 60°C um pico endotérmico correspondendo à liberação de água e uma perda da massa de 6,3 %, e na faixa de 450°C um pequeno aumento da linha de base no sentido exotérmico atribuído a cristalização do SnO₂:Sb na fase *casseterite*, com perda de massa de 33%.

Palavras-chave: Filmes finos. Sol-gel. Dip-coating.

Abstract

In this study were obtained and characterized thin films of SnO₂ and SnO₂: Sb prepared by the sol-gel process. These films were studied through the influence of the number of layers in its optical-electrochemical properties. It was observed that the density of charge for a film of SnO₂: Sb, 5 layers was 40 mC/cm², making it an excellent candidate as counter-electrode for use in electrochromic windows. The films of SnO₂ and SnO₂: Sb also were studied using electrochemical techniques: chronoamperometry and cyclic voltammetry with a focus on analysis of intercalation of lithium according to load inserted. Measures of optical transmission in the ultraviolet region of near-infrared revealed that these films have light blue colour, highlighted by the changing spectrum of UV-Vis by 8% between state and colorful discolour; In the infrared spectroscopy, in solution has been possible to see bands characteristics groups of molecules present in alkoxide, confirming the formation of alkoxide of tin while the precipitated only evidence of the formation formation of tin oxide. The morphologies of the films studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) showed that the film presents little risk, probably because the presence of Sb, and the information obtained by the AFM roughness and the size of grain, and these values of 100 nm and 104 nm respectively. From the spectrum of the film by EDX were unable to confirm the presence of tin and antimony in the films. The structure of xerogel and solution for deposition of films studied by Xrays diffraction is the cassiterite. Finally Thermal Analysis (DSC / TGA) show that the 60°C a peak endothermical corresponding to the release of water and a loss of the mass of 6.3%, and in the 450°C a small increase from baseline in the sense attributed range of exothermically the crystallization of SnO₂:Sb during casseterite, with mass loss of 33%.

Keywords: Thin films.Sol-gel. Dip-coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura	1. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais.	19
Figura	 Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas poliméricos 	20
Figura	3. Aparelho utilizado para deposição de filmes pelo processo	
	"dip-coating" (12)	24
Figura	4: Esquema ilustrativo das etapas da técnica "dip-coating"	25
Figura	5. Esquema de uma janela eletrocrômica	29
Figura	6. Preparação do sol e do filme de SnO2:Sb	38
Figura	7. Densidade de carga catódica/anódica em função do número de camadas do filmes de SnOo:Sh	49
Figura	8 Voltametria cíclica dos filmes finos de SnOc:Sh. de 5 camadas no	
riguia	ciclo 1 para soluções dopadas (a) 1,5%, (b) 2%, (c) 2,5%, (d) 3%, (e)	50
Figuro	3,370, (1) 470 e (9) 370	
Figura	9. voltametria ciclica do filme fillo de SilO ₂ .So dopados a 5,5 % em	
	do 50 mV/c	52
Figuro	10. Voltametrica ofolicas para diferentes volocidades de verredure	
Figura	do filmo do SpQ (Sp do 2.5% om volume do optimônio do	
	do nime de Sh O_2 .Sb de 3,5% em volume de antimonio de	51
-	5 camadas.	
Figura	11. Voltametria ciclica dos filmes finos de SnO ₂ de 1 a 10 camadas,	
<u>-</u> .	com velocidades de varredura de 50mV/s.	
Figura	12. Voltametria ciclica do filme fino de SnO_2 , de 9 camadas no ciclo	
<u> </u>	100 com velocidade de varredura de 50 mV/s.	57
Figura	13. Densidade de carga catodica/anodica do filme de SnO ₂ :Sb de	
	5 camadas para soluções de dopadas a 1,5%, 2%, 2,5%, 3%,	
	3,5%, 4% e 5%	59
Figura	14. Densidade de carga catódica/anódica do filme de SnO ₂ :Sb	
	de 5 camadas	61
Figura	 Densidade de carga versus concentração de lítio (x) para o 	
	filme SnO ₂	62
Figura	16. Densidade de carga catódica/anódica dos filmes finos de	
	SnO ₂ de 1 a 10 camadas.	64
Figura	17. Densidade de carga catódica/anódica do filme de SnO ₂	
	de 9 camadas	65
Figura	18. Densidade de carga catódica/anódica em função do número	
	de camadas dos filmes de SnO2	66
	Figura 19. Transmitância do filme de SnO ₂ :Sb dopado com 3,5%	
	em mols de antimônio e de 5 camadas.	67
Figura	20. Densidade ótica do filme de SnO2:Sb de 5 camadas	
0	para $\lambda = 550$ nm	69
Figura	21. Eficiência eletrocrômica do filme de SnO ₂ :Sb.	
Figura	22. Espectros no infravermelho para o álcool, os sóis para	
rigara	deposição de filmes de SnO_2 e SnO_2 :Sh e de precipitados de	
	SnO_2 puro e dopados com Sh	71
Figura	23 Difração de Rajos-X do verogel de Sn Ω_0 :Sh a 3.5% em	/ 1
	volume de antimônio	71
Figure	21 Estrutura cristalina do So Ω_{2} (casedarita) (20)	/4 7/
Figure	24. Louinina unitalina un on \mathcal{O}_2 (casselence) (58)	/4
Figura	20. Resultatus das analises de DOC e TGA du precipitadu do SpO -Sh	75
	UE JIU2.JU	13

Figura 26. Micrografias de MEV do filme de SnO ₂ :Sb a 3,5% em volume de	
antimonio e 5 camadas	77
Figura 27. Resultado de EDX do filme de SnO ₂ .Sb a 3,5% em volume	
de antimônio e 5 camadas	77
Figura 28. Micrografias de AFM do filme de SnO ₂ :Sb a 3,5% em volume de	
antimônio e 5 camadas	78
Figura 29. Micrografias de MEV dos filmes de SnO ₂ (a) e SnO ₂ :Sb de	
5 camadas para soluções dopadas (b) 1,5%, (c) 2,5%, (d) 3%,	
(e) 3,5%, e (f) 5%	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ORMOLITAS: Eletrólitos orgânicos modificados

- ITO: Óxido de estanho óxido de índio
- FTO: Óxido de estanho óxido de flúor
- ATO: Óxido de estanho dopado com antimônio
- UV: Ultravioleta
- TGA: Análise Térmica Gravimétrica
- DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- AFM: Microscopia de Força Atómica
- **ΔOD**: Variação de Densidade Ótica
- IR: Radiação Infravermelha
- CT: Condutor transparente
- CE: filme eletrocrômico
- CI: Condutor iônico
- RI: Filme reservatório dos íons ou contra eletrodo
- η: Eficiência eletrocrômica
- c: Concentração molar
- e: Carga do elétron
- F: Constante de Faraday
- k: Constante
- t: Tempo
- T: Transmissão ótica
- v: Velocidade de mergulho
- λ : Comprimento de onda
- θ: Angulo de Bragg
- σ : Condutividade
- E: Energia
- h: Constante de Planck
- y: Freqüência

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO......17

1.1 O processo sol-gel	17
1.2 Géis poliméricos e coloidais	18
1.3 Descrição química do processo sol-gel	20
1.4 A Técnica dip-coating	23
1.5 Materiais cromogênicos	26
1.6 Dispositivos eletrocrômicos	27
1.7 Materiais eletrocrômicos e contra-eletrodos	29
1.8 Comentários sobre o SnO ₂	
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	36
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 Preparação dos sóis de SnO ₂ e de SnO ₂ :Sb	
3.2. Preparação dos filmes de SnO ₂ e de SnO ₂ :Sb	
3.3 Caracterização dos filmes de SnO ₂ e de SnO ₂ :Sb	
3.4. Voltametria cíclica e Cronoamperometria.	39
3.5 Medidas óptico-eletroquimicas.	40
3.6 Espectroscopia no infravermelho	42
3.7. Difração de Raios X	43
3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AF	FM)
	45
3.9 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).	47
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Análise de cargas inseridas/extraídas do filme de SnO ₂ :Sb	49
4.2 Voltametria cíclica	50
4.2.1 Voltametria cíclica a diferentes velocidades	53
4.2.2. Voltametria cíclica do filme de SnO ₂	55
4.3 Cronoamperometria	
4.3.1 Cronoamperometria do filme de SnO ₂	62
4.4 Análise de cargas inseridas/extraídas do filme de SnO ₂	65
4.5 Medidas ótico-eletroquímicas	66
4.5.1 Espectro de transmissão na região do ultravioleta ao infravermelho próximo	66
4.5.2 Densidade ótica e eficiência de coloração	67
4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho	70
4.6 Difração de Raios-X	73
4.7 Analises térmicas	75
4.8 Análises por MEV, AFM e EDX	76
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS	82

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Filmes finos podem ser preparados por várias técnicas como deposição química de vapor, deposição metalorgânica, sputtering, sol-gel e spray pirolise (1,2). De todas estas técnicas, spray pirolise e sol-gel são as mais economicamente atrativas. Entretanto, o processo sol-gel tem-se tornado um método interessante e promissor na preparação e deposição de filmes finos, uma vez que possibilita o processamento a baixas temperaturas e permite um melhor controle de cada uma das etapas do processo (3, 4).

1.1 O processo sol-gel

Há essencialmente duas diferentes metodologias para a obtenção de materiais via processo sol-gel. A primeira é o método coloidal que envolve a dispersão de pequenas partículas (5 nm – 0,2 μm) em um líquido para formar um sol que leva a formação de um gel. O segundo método envolve a polimerização de compostos orgânicos, tais como alcóxidos para produzir géis com uma rede continua (5). O presente trabalho foi restrito ao processo sol-gel para obtenção de filmes finos de óxidos baseados em precursores organometálicos. Os filmes finos sol-gel podem ser preparados a partir de soluções contendo compostos metálicos tais como alcóxidos metálicos, acetilacetonatos metálicos, sais etc., como fonte de cátions, a água como componente para promover a reação de hidrólise e álcoois como solventes.

Devido à baixa temperatura de reação, a síntese sol-gel oferece muitas possibilidades para introduzir moléculas inorgânicas nas matrizes de polímeros

orgânicos, sendo possível à síntese de materiais híbridos, do tipo orgânico/inorgânico com propriedades, por exemplo, de condução iônica como é o caso de ormolitas (eletrólitos orgânicos modificados-ormolytes). Usando-se o processo sol-gel, os filmes sempre contêm água e apresentam estrutura porosa, facilitando a difusão de íons e melhorando a performance do material (6). Por estes motivos o processo sol-gel vem sendo utilizado na obtenção de filmes finos e de condutores iônicos para dispositivos eletrocrômicos.

1.2 Géis poliméricos e coloidais

Colóides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases diferentes, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás), denominada fase dispersa, misturada com a fase contínua (sólido, líquido ou gás), denominada meio de dispersão (7). A ciência dos colóides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros. Aerosol é uma suspensão coloidal que consiste em partículas de um sólido ou um líquido dissolvido em um gás; espuma consiste em um gás disperso em sólido ou líquido; emulsão são colóides formados por líquido disperso em outro líquido ou sólido como por exemplo a maionese, o queijo e a manteiga; O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão coloidal de partículas sólidas em um fluido. Não obstante, o termo gel pode designar o sistema formado pela dispersão coloidal, em que o disperso apresenta-se no estado líquido e o dispersante no estado sólido. Os géis apresentam estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios (8). Deste modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Fig.1), que só ocorre pela alteração apropriada das condições físicoquímicas da suspensão.

Já os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções nas quais se promove a reação de polimerização. Neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Fig. 2). Portanto, a expressão processo sol-gel refere-se à formação de uma fase sólida amorfa, o gel, a partir de um líquido homogêneo, uma dispersão molecular ou uma suspensão coloidal (9).

Finalmente, é válido ressaltar que a transição sol-gel é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida (8).



Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais.



Figura 2. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas poliméricos.

1.3 Descrição química do processo sol-gel

A química do processo sol-gel está baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores empregados são, usualmente, soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos (8,10).

Alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, onde grupos orgânicos encontram-se ligados a átomos de metais. Os alcóxidos metálicos apresentam uma propriedade muito notável que é a facilidade de reagir com água, ou seja, hidrolisar (11). Essa propriedade é muito importante no processo sol-gel, pois, a condução dos reagentes (precursores) aos produtos finais (sóis), inicia-se por reações de hidrólise (10).

Após as reações de hidrólise e subseqüente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares.

As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira (8,10,12):

I – Reações de hidrólise:

A hidrólise de alcóxidos metálicos (precursores inorgânicos) do tipo $M(OR)_z$ onde (M=Ti, V, Nb, W, etc. e OR é um grupo alcóxi do tipo OC_nH_{2n+1}) é realizada pela presença de água, havendo a formação de ligações do tipo M-OH (13).

Para centros metálicos com a esfera de coordenação saturada, a reação de hidrólise se baseia no mecanismo de substituição nucleofílica. Primeiramente ocorre a adição nucleofílica de uma molécula de água no átomo de oxigênio, do centro metálico da molécula do alcóxido (8). Em seguida, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio, proveniente da molécula atacante, neste caso a de H₂O, para o ligante alcóxi (-OR). Desta forma ocorre a eliminação de uma molécula de álcool (ROH), conforme a reação (1):

$$M - (OR)_n + H_2O \rightarrow HO - M - (OR)_{n-1} + ROH$$
(1)

II – Reações de condensação

Devido à alta reatividade dos grupos hidroxila, haverá então reações de condensação, que poderão se processar por olação ou por oxolação:

- Olação:

A condensação via olação tem como produto, a formação de ligações hidroxo entre centros metálicos. O mecanismo envolvido na reação é o de um ataque nucleofílico pelo átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula, que contém os ligantes (- H_2O + ou –RO+H) (10). Ocorre, portanto, a remoção destes ligantes da esfera de coordenação, o que resulta na formação de ligações hidroxo entre centros metálicos; como exemplificam as equações de reação (2) e (3):

$$M-OH + M-OH_2 \rightarrow M-O-M + H_2O \quad (2)$$

. .

$$M - OH + M - \acute{Q} - R \rightarrow M - \acute{Q} - M + ROH (3)$$

- Oxolação:

A condensação via oxolação tem como produto, a formação de ligações de oxigênio entre centros metálicos. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica (8). Neste caso, os ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente.

No caso em que a esfera de coordenação do metal está completamente saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica, e em uma primeira etapa, uma adição do átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula (M-OH ou M-OR) ocorre formação de ligações OH instáveis. Em seguida ocorre a eliminação do grupo de saída (H₂O ou ROH), o que leva à formação de ligações de oxigênio entre os dois centros metálicos (8). O que pode ser observado pelas equações (4) e (5):

$M - OH + M - OH \rightarrow M - O - M + H_2O$ (4)

$M - OH + M - OR \rightarrow M - O - M + ROH$ (5)

As reações de hidrólise e condensação se processam de tal maneira que ao alcançar dimensões macroscópicas e isso se estender através da solução, temos a formação do gel (10).

Cabe ainda ressaltar, que a elevada reatividade dos alcóxidos com a água torna-se indesejável quando não controlada. Logo, a fim de que as soluções utilizadas mantenham estabilidade são adicionados compostos orgânicos hábeis de se comportarem como quelatos e que sejam capazes de controlar a taxa de hidrólise ao se incorporarem no centro metálico do alcóxido (14). Segundo Judeinstein; Sanchez (15), grupos acetato (-OAc) comportam-se como quelatos (ligantes bidentados) e não são removidos imediatamente pela hidrólise ou condensação.

Assim, a reatividade de um composto do tipo $M(OR)_2(OAc)_2$ é menor quando comparada a de um composto do tipo $M(OR)_4$ (15). Quanto maior a quantidade de grupos acetato ao redor do metal, menor será a reatividade do alcóxido, portanto menor será a taxa de gelatinização.

1.4 A Técnica dip-coating

Para a obtenção das camadas dos filmes no processo sol-gel em substratos específicos, várias técnicas são utilizadas, como por exemplo: molhamento ("dip-

coating"), rotação ("spin coating"), "spray coating". Sendo que as duas primeiras são as mais utilizadas.

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de "*dip-coating*", cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma. Essa técnica consiste em cinco etapas: imersão, retirada, deposição, drenagem e evaporação. O substrato que pode ser uma lâmina de vidro é preso na garra do aparelho, Figura (3). Então, se faz a imersão e retirada do substrato da solução sob velocidade e temperatura controladas.



Figura 3. Aparelho utilizado para deposição de filmes pelo processo "dip-coating" (12).

A evaporação do solvente ocorre simultaneamente à deposição e à drenagem

(16). Estas etapas podem ser melhor visualizadas na Figura (4).





A hidrólise ocorre à medida que o filme fica exposto ao ar, onde a umidade controlada do ar é aproveitada.

A eliminação dos componentes orgânicos, bem como a maior aderência ao substrato é realizada por sinterização (densificação) do sistema (substrato mais filme), em temperaturas que podem variar de 100°C a 400°C. Temperaturas mais elevadas permitem o controle da porosidade do filme e conduzem a materiais cristalinos (17).

"Dip-coating" é um método que permite a deposição de mais de uma camada de deposição, desde que o filme esteja densificado em elevadas temperaturas. O processo de deposição pode ser repetido para aumentar a espessura do filme. Adicionalmente esta técnica permite também a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato, além de envolver simplicidade e baixo custo de instalação: apresenta a vantagem de obtenção de filmes com grandes dimensões (aproximadamente 10 - 12m²) (18).

1.5 Materiais cromogênicos

Materiais cromogênicos são materiais capazes de mudar suas propriedades óticas (absorção, transmissão ou reflexão), devido a uma mudança nas condições do meio. O eletrocromismo, efeito cromógeno, é uma propriedade característica que alguns materiais ou sistemas apresentam de mudar de cor (absorção e/ou reflexão espectral) reversivelmente, em resposta a um potencial externo aplicado. Os materiais cromógenos são classificados em relação aos diferentes tipos de efeitos, sendo (3):

- *materiais fotocrômicos*: são materiais que mudam sua coloração quando expostos a luz visível ou ultravioleta (U.V.), por exemplo, vidros dopados com cádmio ou prata, polímeros dopados com corantes orgânicos e alguns óxidos de metais polivalentes;

- *materiais termocrômicos*: são materiais que mudam sua coloração quando aquecidos a uma determinada temperatura, por exemplo, VO₂;

 materiais barocrômicos: são materiais que mudam sua coloração quando expostos a uma alteração na pressão ambiente, por exemplo, sulfeto de samário (SmS₃);

 materiais eletrocrômicos: materiais que mudam a sua coloração reversivelmente quando se aplica um campo elétrico, por exemplo, WO₃ ou Nb₂O₅. Há também os cristais líquidos ou materiais poliméricos dispersos incorporados a um líquido, que por aplicação de um campo elétrico alteram a orientação de suas moléculas mudando a absorção óptica ou o espalhamento das camadas.

Dentre estes diversos materiais cromógenos o nosso interesse foi atraído pelos materiais eletrocrômicos, que se destacam dentre os outros pela possibilidade de aplicação em dispositivos.

A vantagem que difere os dispositivos eletrocrômicos dos outros sistemas, como por exemplo, cristais líquidos, bastante comuns na nossa vida cotidiana é que uma vez que se tornam coloridos, a voltagem aplicada pode ser desligada e a cor permanece, o chamado efeito memória, tornando o dispositivo eletrocrômico mais econômico em relação ao consumo de energia.

Os materiais eletrocrômicos cujo mais popular representante é o WO₃, mudam sua coloração devido à aplicação de um campo elétrico, numa reação eletroquímica, envolvendo dupla injeção de cátions (M⁺) do eletrólito e de elétrons (e⁻) do circuito externo da célula. O processo de coloração e descoloração pode ser descrito pela seguinte equação (6).

WO₃(transparente) + xM^+ + $xe^- \Leftrightarrow MxWO_3$ (azul) (6) onde $M^+ = Li^+$, Na⁺ ou H⁺.

1.6 Dispositivos eletrocrômicos

Eletrocromismo é o fenômeno de mudança de propriedades ópticas tais como transmissão, absorção, reflexão (mudança de cor) de certos materiais pela inserção de íons (H⁺, Li⁺, Na⁺) na sua camada, sob aplicação de um campo elétrico (19).

Os dispositivos eletrocrômicos vêm sendo muito estudados por apresentarem múltiplas vantagens em relação às janelas ou visores de cristais líquidos. Estas vantagens seriam: alto contraste óptico com contínua variação de transmitância e independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta, além de ampla operação nas mais variadas faixas de temperatura (3, 20). As principais aplicações na área de dispositivos eletrocrômicos são: janelas eletrocrômicas, displays, retrovisores com reflexão variável, superfícies com emissão térmica variável, células solares e sensores químicos (21, 22). Há muito interesse no desenvolvimento desses dispositivos, especialmente nas janelas eletrocrômicas, que são dispositivos nos quais os dois condutores eletrônicos são transparentes, permitindo que a luz atinja o filme eletrocrômico colorido proporcionando uma mudança na transmissão óptica do dispositivo, sendo que o tempo de resposta pode ser de ordem de alguns segundos até alguns minutos. Assim, ocorre um controle da transmissão, aos ambientes internos, de comprimentos de ondas que variam desde o ultravioleta ao infravermelho próximo (18).

Os dispositivos eletrocrômicos típicos geralmente são constituídos de cinco camadas denominadas na seqüência: vidro/CT/CE/CI/RI/CT/vidro (figura 5). As abreviações significam: CT – um condutor transparente/ ITO (óxido de estanho dopado com índio), ATO (óxido de estanho dopado com antimônio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor)/ CE – filme eletrocrômico (eletrodo de trabalho), CI – condutor iônico e RI – filme reservatório dos íons ou contra eletrodo. A montagem deste dispositivo é feita geralmente pela deposição separada das camadas CE e RI sobre os substratos que são constituídos de vidro recoberto com CT. No final as duas partes são juntadas ao condutor iônico e seladas a fim de isolar do ambiente e umidade externas.



Figura 5. Esquema de uma janela eletrocrômica.

Dependendo dos materiais utilizados os dispositivos eletrocrômicos podem trabalhar no modo de reflexão, como no caso de displays e espelhos retrovisores ou no modo de transmissão como as janelas (19).

1.7 Materiais eletrocrômicos e contra-eletrodos

Os materiais eletrocrômicos podem ser classificados da seguinte forma: (1) óxidos de metais de transição, (2) materiais orgânicos e (3) materiais intercalados. Todavia, existe uma outra classificação para os materiais eletrocrômicos que é baseada no mecanismo de coloração: (1) materiais de inserção de íons, como por exemplo, o óxido de tungstênio (WO₃) e (2) sistemas de eletrodeposição reversível, exemplos: viológenos e a prata (3).

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

materiais de coloração catódica (coloração devida à inserção dos cátions),
 como por exemplo, WO₃, Nb₂O₅, TiO₂, MoO₃ e Fe₂O₃ – TiO₂;

materiais de coloração anódica (coloração devida à inserção dos anions),
 como por exemplo, IrO₂, NiO e Ni(OH)₂;

- materiais de coloração anódica e catódica (coloração devida à inserção dos cátions ou dos anions), como por exemplo, V₂O₅, Rh₂O₃, CoO_x e V₂O₅-TiO₂.

Geralmente estes materiais são usados como eletrodo de trabalho ou eletrocrômos primários. No caso de um deles ser usado como contra eletrodo, seria o eletrocrômo secundário e trabalharia de modo complementar ao eletrocrômo primário.

Então a coloração dos materiais eletrocrômicos, como por exemplo, WO₃, é provocada pela aplicação de potencial numa célula eletroquímica devido à dupla injeção de íons e elétrons na sua camada (5). Existem algumas explicações para este fenômeno dentre os quais, pode ser citado o trabalho do Deb (23) que observa, que nos filmes amorfos de WO₃ a mudança de coloração é mais pronunciada do que em filmes cristalinos e que quanto mais úmido era o ambiente mais forte era a coloração. Ele conclui que a mudança de coloração do material é devido à criação de centros de cor, provavelmente devido à presença de elétrons em vacâncias de oxigênio.

Do ponto de vista prático as propriedades eletrocrômicas do WO₃ são muito sensíveis ao método de preparação. Pelo processo sol-gel, os filmes de WO₃

sempre contêm água e apresentam estrutura porosa. Assim à difusão dos íons é provavelmente favorecida melhorando com isso a performance do material (6).

Várias rotas sol-gel foram desenvolvidas para obtenção de filmes finos de WO₃. Entre elas destacam-se: acidificação de tungstato de sódio (24,25), via ácido peroxotungstênico (26,27), reação entre oxocloreto de tungstênio (WOCl₄) e isopropanol (28) ou rota peroxotungstênica descrita por Cronin et al. (29,30).

Além de filmes eletrocrômicos primários, os dispositivos eletrocrômicos necessitam dos contra-eletrodos, chamados também de reservatório dos íons que são constituídos também por filmes finos (31). Os filmes do contra-eletrodo devem proporcionar o equilíbrio das cargas que se intercalam durante o processo de coloração/descoloração num dispositivo eletrocrômico. Sua capacidade de armazenamento de íons lítio, seu coeficiente de difusão e estabilidade eletroquímica devem ser comparáveis àquela do filme eletrocrômico para assim compensar as reações de inserção/extração de íons lítio que ocorrem na camada eletrocrômica.

Dependendo da aplicação final estes filmes podem mudar sua coloração ou permanecer transparentes durante processos eletroquímicos de inserção e extração dos íons. Filmes finos mencionados na literatura, que possuem a propriedade de permanecerem transparentes geralmente são compostos por CeO₂ (27), mas o desempenho eletroquímico destes não é suficientemente bom, portanto eles são modificados resultando em CeO₂-TiO₂ e CeO₂-SnO₂, sendo que ambos podem ser preparados pelo processo sol-gel (32,33) ou sputttering (34). Estes filmes combinam a transparência óptica em condições eletroquímicas com habilidade de inserção/extração de elevados valores de densidade de carga. Estes filmes mostram também boa compatibilidade com filmes de WO₃ quando aplicados em dispositivos eletrocrômicos (35,36). Por outro lado o filme fino de SnO₂:Sb apresenta

propriedades de armazenamento de íons lítio. Orel et al (37) preparou filmes de SnO_2 :Sb utilizando o processo sol-gel por da rota aquosa, obtendo filmes porosos com uma densidade de carga de 8 mC/cm². Com o intuito de melhorar as propriedades eletroquímicas do SnO_2 , em outro trabalho Orel et al. (38) doparam os sais com Mo e Sb, o que resultou em um incremento da densidade de carga a 11 mC/cm².

1.8 Comentários sobre o SnO₂

O dióxido de estanho é um óxido obtido das combinações de Sn⁴⁺ e O²⁻, que apresenta propriedades semicondutoras. As equações 7 e 8 mostram como esta combinação é estabelecida. Na equação 7 , Sn sólido quando reage com ar ou oxigênio, produzindo SnO₂. Da mesma forma que se aquecido com vapor d'água, reage com moléculas de H₂O, formando SnO₂ e hidrogênio, conforme equação 8 (39).

$$Sn_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SnO_{2(s)}$$
(7)

$$Sn_{(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow SnO_2 + 2H_2$$
(8)

Nos últimos anos muitos estudos têm sido realizados com o intuito de entender as propriedades ópticas e elétricas de filmes de dióxido de estanho. Filmes de SnO₂ são caracterizados por alta condutividade elétrica e transparência na região do visível combinada com uma alta reflectividade na região do infravermelho (40).

Sua transparência em luz visível é em torno de 80-90% e sua resistência superficial é menor que 10 ohms (41). Aproveitando estas propriedades, filmes de SnO₂ podem ser utilizados como eletrodos transparentes.

Dióxido de estanho é conhecido como um semicondutor de banda larga, sendo que sua banda de valência é composta principalmente de orbitais O_{2p} e a banda de condução consiste de orbitais Sn_{5s} e Sn_{6s} (42). A energia de "gap" intrínseca é aproximadamente 3,6 eV, assim SnO_2 estequiométrico é um condutor pobre à temperatura ambiente. As propriedades elétricas dependem de desvios da composição estequiométrica e da concentração de átomos de Sn intersticiais [40]. Alta condutividade tipo–n em SnO_2 é observada pela introdução de dopantes tais como Sb, F, ou pela dessorção de oxigênio do contorno de grão (40).

Vacâncias de oxigênio ou Sn intersticial são sítios doadores em SnO₂, o qual pode ser usado como eletrodo transparente ou um sensor de gás (O₂, H₂, CO, C₃H₈). No caso de dopagem, o dopante pode ser uma impureza, um átomo diferente de Sn ou oxigênio que pode ser um doador ou um receptor. Por exemplo, no caso do Sb⁵⁺, este é um típico doador quando entra substitucional num sítio de Sn⁴⁺, pois ele doa um elétron para a banda de condução. Como o estanho faz quatro ligações, quando é substituído pelo antimônio com cinco elétrons de valência, o átomo de Sb além de fazer as quatro ligações que o Sn fazia, deixará um saldo de um elétron, o qual é doado para a banda de condução (40).

Além dos átomos dopantes, o próprio oxigênio tem um papel muito importante na condutividade dos filmes, pois além das vacâncias, quando esta presente no contorno de grão, o oxigênio reduz a concentração de portadores livres, visto que aprisiona elétrons; e depois a camada de depleção ao redor da barreira de potencial do contorno de grão torna-se larga (40). Devido à estas influências de oxigênio, algumas variações nas propriedades ópticas e elétricas ocorrem nestes filmes. Alterações no transporte elétrico decorrentes de tratamentos em ar ou em vácuo são observados (40). O oxigênio interfere na condutividade do material, pois sua adsorção de oxigênio na superfície e contorno de grão remove elétrons da banda de condução, aumentando a resistividade. Por outro lado, a presença de vacâncias de oxigênio na rede é responsável por níveis doadores em SnO₂ tipo-n. Considerando a estrutura de SnO₂ obtido por sol-gel como um aglomerado de cristalitos, cada um se comporta como um semicondutor tipo-n com vacâncias de oxigênio agindo como doadores de elétrons. Quando átomos de oxigênio são adsorvidos sobre a superfície dos cristalitos eles removem elétrons do SnO₂, formando então um espaço de carga associado a uma barreira de potencial, prejudicando a condução. Assim, a eliminação de oxigênio da superfície e do contorno de grão propicia um aumento na concentração de portadores livres, aumentando a condutividade no material. Portanto, com a produção de filmes de SnO₂ e realização de experimentos sob atmosfera em vácuo, um aumento na condutividade deve ser observado (40).

Entre os materiais óxidos de condutores transparentes, o SnO₂ é um dos mais utilizados, devido

à sua excelente performance associada a sua alta estabilidade mecânica, química além do baixo custo. Vários estudos mostram uma alta transparência na região do visível (entre 80 e 90%) (44) e reflectividade no infravermelho. Pode ser usado como células eletrocrômicas, eletroluminescentes, tubos de imagem, assim como dispositivos fotovoltaícos e mostradores de cristal líquido. É usado também na proteção de células fototérmicas, realizando a conversão da radiação solar em aquecimento. A melhor eficiência depende de alta absorção e baixa emissão de radiação térmica. Isto é alcançado quando se deposita filmes finos transparentes de óxidos sobre metais. No entanto, camadas muito finas são deterioradas mais rapidamente, daí a dopagem ser importante para melhorar a estabilidade química, mecânica e térmica (43). Estes são alguns exemplos de aplicações relacionadas às suas propriedades óticas. Um outro exemplo são filmes finos de SnO₂ dopados com Sb obtidos por sol-gel pela técnica "dip-coating", no qual os estudos mostram a possibilidade de aplicação como guias de ondas, como contra eletrodos em janelas inteligente, dentre outras (40).

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram:

- 1) Preparar os sóis de SnO₂ e SnO₂:Sb.
- 2) Preparar os filmes finos de SnO₂ e SnO₂:Sb.
- 3) Caracterizar os filmes finos de SnO₂ e SnO₂:Sb e estudar estes filmes como possíveis candidatos a contra-eletrodo para janelas eletrocrômicas.
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos sóis de SnO₂ e de SnO₂:Sb

O sol de SnO₂ foi preparado utilizando a rota proposta por Terrier et al. (45). O sol foi obtido misturando 8,37g de SnCl₂.2H₂O em 100 ml de etanol absoluto e subseqüente agitação magnética. O sol de SnO₂:Sb foi obtido misturando 8,41g de SbCl₃.2H₂O em 100 ml de etanol absoluto e subseqüente agitação magnética. Finalmente o sol de SnO₂ foi dopado com a solução de antimônio. A Figura 6 ilustra a forma de preparação do sol e do filme de SnO₂:Sb.

3.2. Preparação dos filmes de SnO₂ e de SnO₂:Sb

Antes de serem usadas, as lâminas de ITO foram cuidadosamente limpas com acetona e etanol, sendo posteriormente submetidas à irradiação ultra-sônica respectivamente em solução de extran, em água destilada e finalmente em álcool. As lâminas foram secas em estufas à uma temperatura de 50°C. Depois de secas, as laminas foram mergulhadas e retiradas verticalmente no sol (técnica "dip-coating") a uma velocidade de 12 cm/min. Os filmes obtidos assim foram tratados termicamente a 500 °C durante 5 min. A espessura do filme de uma camada é em torno de 100 nm. Para obter filmes com espessuras maiores o processo de deposição foi repetido várias vezes.



Figura 6. Preparação do sol e do filme de SnO₂:Sb.

3.3 Caracterização dos filmes de SnO₂ e de SnO₂:Sb

Estudo sobre o efeito do número de camadas dos filmes finos de SnO2 e de SnO₂:Sb frente respostas de densidades de carga catódica/anódica foi realizado sendo observado que o melhor resultado para o filme de SnO₂ foram 9 camadas, e filme de SnO₂:Sb foram 5 camadas. Os para processos de 0 intercalação/deintercalação foram realizados para os potenciais de -1,3V e +1,5V durante 30s respectivamente. É importante notar que o filme de SnO2:Sb de 5 camadas foi utilizado para todas as caracterizações óptico-eletroquímicas.

Também foi realizado um estudo com diferentes porcentagens em volume de antimônio nas dopagens das soluções de óxido de estanho, com o propósito de se conhecer a melhor porcentagem de antimônio a ser utilizada.

3.4. Voltametria cíclica e Cronoamperometria

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica muito usada para estudar os processos de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificados (46). A análise geralmente é realizada em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência. A técnica de voltametria cíclica consiste na aplicação do potencial (E) no eletrodo de trabalho, obtendo-se como resposta a corrente em função do potencial (E) aplicado, sendo que o potencial aplicado é repetido ciclicamente entre dois valores determinados previamente.

A partir dos voltamogramas cíclicos obtêm-se importantes parâmetros do processo de óxido-redução: potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial do pico anódico (E_{pa}), corrente de pico catódico (i_{pc}) e corrente de pico anódico (i_{pa}). Outra informação que pode ser obtida dos voltamogramas cíclicos são as cargas anódicas e catódicas do processo e a partir destas calcular a razão entre as cargas anódica e catódica (q_a / q_c); para um sistema reversível esta razão deve ser igual a um, independente da velocidade de varredura.

É importante destacar que a altura do pico em um voltamograma cíclico depende de vários fatores, tais como velocidade de varredura, espessura do filme, coeficiente de difusão das espécies iônicas presentes no filme (50).

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de potenciais em saltos durante um intervalo de tempo no eletrodo de trabalho, obtendo-se um gráfico de corrente em função do tempo.

As medidas eletroquímicas foram obtidas com um potenciostato/galvanostato Solartron 1286, controlado pelo CorWare Electrochemical software. Foi utilizada uma cela convencional de três eletrodos, onde como contra eletrodo foi utilizada uma lâmina de platina de 1 cm² de superfície, e como eletrodo de referência, um fio de prata. Como solução eletrolítica foi utilizada uma solução 0.1Mol/L de LiClO₄ em carbonato de propileno.

3.5 Medidas óptico-eletroquimicas

Um espectro de absorção consiste em um gráfico de intensidade da absorção (transmitância ou absorbância) de uma amostra na forma líquida (solução) ou sólida em função do comprimento de onda (ou de freqüência) da luz incidente (47).

Transmitância (T) de uma amostra é a fração da radiação incidente transmitida pela mesma e pode ser expressa em porcentagem como mostra a equação (9):

$$T = I / I_o$$
 ou $T\% = (I / I_o) \times 100$ (9)

onde I_o é a intensidade da energia radiante que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra.

A absorbância (A), também chamada de densidade ótica (ΔOD) é definida pela lei de Lambert-Beer expressa pela seguinte equação (10):

$$A = -log(T) = log (I_o / I) = a . b. c$$
 (10)

No qual a é uma constante chamada de absortividade,

b é comprimento do caminho ótico através da amostra,

c é a concentração do soluto,

A é absorbância.

As medidas ótico-eletroquímicas foram feitas para estudar as diferenças na transmitância dos filmes de SnO₂:Sb entre o estado dopado e não-dopado em função do comprimento de onda (λ), desde a região do ultravioleta (350 nm) ao infravermelho próximo (2200 nm) do espectro eletromagnético. Para isso, conectouse a célula eletroquímica com filmes de SnO₂:Sb ao potenciostato/galvanostato Solartron 1286, controlado pela CorWare Electrochemical software e aplicou aos filmes um potencial de –1,3V (estado dopado). Desconectou-se a célula e a adaptou a um espectrofotômetro Varian 5G medindo a transmissão ótica. O mesmo procedimento foi feito para o estado não dopado, no qual um potencial de +1,5V foi aplicado.

Também foram feitas medidas de densidade óptica (absorbância) em função do potencial aplicado.

3.6 Espectroscopia no infravermelho

Espectroscopia é o estudo da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares e compreende a técnica de absorção no infravermelho (48).

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas (47).

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, por observação do espectro e comparações a tabelas, de informações estruturais úteis, e é desta forma que se baseia a identificação das estruturas (47).

As bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 400cm⁻¹, são as mais utilizadas. A freqüência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas e da geometria dos átomos, e das constantes de força das ligações (47).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: estiramento (E) e as deformações angulares (ω). A vibração de estiramento é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente, de forma semelhante ao comportamento de um sistema massamola.

As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, ou deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo (47).

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional (47).

Para a realização das medidas de espectroscopia no infravermelho de precipitados de SnO₂, puro e dopados com Sb, foi utilizado o equipamento BOMEN MB-SERIES.

As amostras dos precipitados foram previamente tratadas termicamente em atmosfera de ar, à temperatura de 500°C por 5 minutos. As amostras foram prensadas com KBr e colocadas perpendicularmente ao feixe de infravermelho.

3.7. Difração de Raios X

O método de difração de raios X é muito importante na análise microestrutural. Mediante esta técnica podemos obter uma análise qualitativa ou quantitativa das fases cristalinas, determinar a orientação dos cristais, assim como dos parâmetros da cela unitária.

Raios-X são radiações eletromagnéticas com alta energia e baixo comprimento de onda, cuja relação é descrita pela equação (11):

$$\mathbf{E} = \mathbf{h}\mathbf{v} = \mathbf{h}\mathbf{c}/\lambda \tag{11}$$

Onde: E = energia;

h = constante de Planck (6,63 x 10^{-34} J. s);

v = freqüência;

c = velocidade da luz (3,00 x 108 m/s);

 λ = comprimento de onda.

Se um feixe de raios-X com uma determinada freqüência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma freqüência do feixe incidente emitindo raios-X em todas direções e com a mesma freqüência do feixe incidente (49).

Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros (49). O processo de difração só acontece quando a lei de Bragg mostrada na equação (12) é cumprida .

$$n\lambda = 2dsen\Theta$$
 (12)

onde: λ : comprimento da onda da radiação,

- d: distância entre os planos,
- θ: ângulo de Bragg,
- n: número inteiro correspondente à ordem de difração.

A estrutura dos materiais sintetizados foi determinada por difração de raios X de xerogéis de SnO₂:Sb, utilizando-se um difratrómetro Rigaku com radiação CuK_{α} (λ = 1,5405 Å). A amostra foi previamente tratada termicamente em ar à temperatura de 500 °C durante 5 minutos para estudar o efeito desta variável na estrutura do filme de SnO₂:Sb.

3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM)

O desenvolvimento da microscopia eletrônica teve como principal desafio conseguir ultrapassar a barreira de resolução imposta pela luz visível. Por volta de 1942 foi desenvolvido o primeiro microscópio eletrônico de varredura por Zworykin e colaboradores, imagens com contraste topográfico foram geradas a partir da detecção de elétrons secundários. Muitos avanços foram conseguidos com o desenvolvimento de instrumentação específica para detecção de sinais, sistemas à vácuo e com a introdução de registro digitalizado (48).

A microscopia eletrônica e a microscopia de força atômica fornecem informações morfológicas e topográficas necessárias para se analisar a superfície do sólido.

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão (TEM), de varredura (SEM) e de transmissão com varredura (STEM) (48).

Diferentemente do microscópio óptico (OM), que usa luz para formação de imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. Várias são as vantagens em se utilizar o microscópio eletrônico em relação ao óptico. A principal delas é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos na imagem (48).

O tamanho da estrutura a ser analisada geralmente determina o tipo de instrumento a ser utilizado. Microscópios eletrônicos de varredura, cujo feixe é produzido por emissão de campo, podem resolver detalhes menores que 1

nanômetro. A técnica de microscopia é baseada nos sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra, pois os elétrons primários emitidos pela fonte, atingem a amostra e os mesmos elétrons, ou diferentes, escapam para formar a imagem (48).

Para se obter uma imagem por MEV, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente focalizado ou com uma sonda apropriada. O rastreamento é um padrão de varredura no qual um feixe de elétrons é deslocado sobre a superfície em linha reta (direção x); depois retorna à posição inicial e finalmente é deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão. Esse processo é repetido até que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z), é armazenado num computador e convertido em imagem (46).

A microscopia de força atômica possibilita o estudo das superfícies com resolução superior à obtida na microscopia eletrônica de varredura. Principalmente devido à possibilidade de se realizar medidas sem necessidade de recobrimento com metal ou uso de vácuo. Isto reduz as alterações decorrentes destes métodos de preparação de amostras, além de propiciar a obtenção de dados adicionais como força magnética, força elétrica, rugosidade.

O microscópio de força atômica trabalha como se fosse um toca discos antigo, onde no lugar da agulha encontra-se o cantilever, que consiste numa haste flexível cuja parte inferior contém uma ponta com dimensões de microns. Para percorrer a amostra e formar a imagem é utilizado um sistema de cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz) com precisão de ângstrons (Å). Durante a varredura emprega-se um sistema de alimento com feixe de laser que incide sobre o cantilever e reflete em um sensor de quatro quadrantes. O sensor fornece informações de localização que permitem ao sistema corrigir a posição do cantilever para manter o contao com a amostra durante toda a varredura. Deste contato do cantilever com a amostra surgem forças de atração ou repulsão que podem ter origem tanto em fatores físicos, como a capilaridade, ou químicos, como a afinidade entre o cantilever e a amostra. A imagem é obtida da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha do cantilever (48).

Para as medidas de MEV utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura-LEO-440, com um aumento de 1000, 5000 e 20000 vezes.

3.9 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Análise térmica é definida como um grupo de técnicas nas quais propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação são medidas em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada.

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc (48).

A Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor nas substâncias (amostra) são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada. A diferença básica entre a Calorimetria Diferencial Exploratória e a Análise Termogravimétrica é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças em energia, e a TGA possibilita estudos sobre a perda de massa em função da temperatura e decomposição dos materiais. A DSC permite caracterizar ponto de fusão, pureza, polimorfismo, cristalização e transição vítrea de matérias-primas (46).

As medidas de análises térmicas foram realizadas usando um aparelho Shimadzu-50 Instrument. Os experimentos foram feitos a partir da temperatura ambiente até 700° C a uma taxa de aquecimento de 5° C/min.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise de cargas inseridas/extraídas do filme de SnO₂:Sb

A Figura 7 apresenta o efeito da influência de número de camadas do filme fino de SnO₂:Sb nas respostas de densidades de carga catódica/anódica, quando os mesmos foram submetidos as medidas eletroquímicas. Os processos de intercalação/deintercalação foram realizados durante 30s para os potenciais de – 1,3V e +1,5V respectivamente. Com o incremento no número de camadas há um aumento nos valores das densidades de carga, sendo o máximo valor de 40 mC/cm² atingido para o filme de 5 camadas. É importante notar que este filme foi utilizado para todas as caracterizações óptico-eletroquímicas.



Figura 7. Densidade de carga catódica/anódica em função do número de camadas do filmes de SnO₂:Sb.

Segundo Avellaneda (17), a espessura dos filmes eletrocrômicos pode ter implicações diretas em suas performances eletroquímicas. Se a espessura for pequena, pode ocorrer inserção de cargas na camada do filme condutor (ITO, presente no substrato) quando o potencial externo for aplicado, comprometendo a performance eletroquímica (e eletrocrômica) do filme, devido à necessidade de tempos maiores destinados à inserção das cargas na estrutura do óxido, conseqüentemente, haverá um comprometimento na mudança perceptível da coloração do material. No caso de espessuras grandes há possibilidade de aumento de resistência do filme o que pode explicar a diminuição nos valores de densidade de carga inserida/extraída dos filmes SnO₂:Sb de 6 camadas.

4.2 Voltametria cíclica

Voltametria cíclica foi utilizada para investigar o possível uso do filme de SnO₂:Sb como contra-eletrodo numa janela eletrocrômica.

A Figura 8 apresenta diferentes voltamogramas, onde cada voltamograma corresponde a um filme obtido em solução com uma determinada porcentagem de antimônio.

Todos os voltamogramas foram realizados com filmes de 5 camadas a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Observa-se que o voltamograma obtido para o filme preparado com a solução dopada com 3,5% em volume de antimônio apresentou melhores valores de corrente quando comparado com outros, além de apresentar também melhor reversibilidade .





Figura 8. Voltamogramas cíclicos dos filmes finos de SnO_2 :Sb, 5 camadas para soluções dopadas (a) 1,5%, (b) 2%, (c) 2,5%, (d) 3%, (e) 3,5%, (f) 4% e (g) 5%.

A Figura 9 apresenta o voltamograma, 1º ciclo de um filme fino de SnO₂:Sb (3,5% em volume de antimônio), 5 camadas a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. A evolução dos processos de redução/oxidação durante a varredura dos potenciais aplicados entre +1,5V e -1,3V. Também, observa-se que existem dois picos anódicos definidos a -0,8 e +0,3V correspondendo à extração de íons lítio. Entretanto, não foi observado nenhum pico catódico, mas um aumento da corrente catódica. A inexistência de picos catódicos nos voltamogramas apresentados é justificada com base no fato de que esses picos têm sua ocorrência restrita a potenciais menores que -2,0V (56). Contudo, potenciais desta magnitude, conduzem a um aumento repentino da corrente catódica, o que, conseqüentemente, pode implicar em processos indesejados, como: o escurecimento do substrato (decorrente da redução da camada de ITO) e a degradação do eletrólito utilizado. É importante

salientar que durante os processos de intercalação observou-se uma ligeira coloração azul, podendo-se usar este filme como uma cor complementar ao WO₃.



Figura 9. Voltametria cíclica do filme fino de SnO₂:Sb dopados a 3,5% em volume de antimônio de 5 camadas , velocidade de varredura de 50 mV/s.

4.2.1 Voltametria cíclica a diferentes velocidades

A Figura 10 apresenta as voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (de 10 até 500 mV/s) entre +1,5 e -1,3V dos filmes finos de SnO_2 :Sb (3,5% em volume de antimônio, 5 camadas) e tratamento térmico a 500 °C, durante 5 min.

Para o mesmo intervalo de potencial de +1,5V e -1,3V observa-se dois regimes diferentes, a baixa velocidades de 5 a 20 mV/s, picos catódico e anódico são observados sendo localizadas nos potencias de -0,73 V e -0,8V

respectivamente, em velocidades maiores (de 50 a 500 mV/s) os voltamogramas são totalmente diferentes, ou seja, para velocidades menores o pico de inserção desloca-se para potenciais mais catódicos, e os picos de extração podem ser observados para todas as velocidades de varredura.



Figura 10. Voltamogramas cíclicos para diferentes velocidades de varredura do filme de SnO₂:Sb de 3,5% em volume de antimônio de 5 camadas.

4.2.2. Voltametria cíclica do filme de SnO₂

Foi realizado um estudo com o filme de SnO₂ para a posterior comparação com o filme dopado com Sb, possibilitando assim o conhecimento das propriedades do Sb como dopante.

A Figura 11 apresenta diferentes voltamogramas cíclicos, cada voltamograma corresponde a um determinado número de camadas de filme.

Pelos voltamogramas cíclicos foi observado que o processo é pouco reversível, melhor perfil voltamétrico foi obtido para o filme com 9 camadas, pois este apresentou a melhor reversibilidade. Comparando estes resultados com os obtidos para os filmes dopados, observa-se que o dopante ajuda a melhorar a reversibilidade dos filmes, e também aumenta a condutividade do filme, pois as análises dos filmes dopados demonstram maiores valores de densidade de corrente do que dos filmes não dopados.





Figura 11. Voltamogramas cíclicos dos filmes finos de SnO_2 de 1 a 10 camadas, com velocidades de varredura de 50mV/s.

A Figura 12 apresenta o voltamograma cíclico para o centésimo ciclo de um filme fino de SnO₂ de 9 camadas a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Observa-se a evolução dos processos de redução/oxidação durante a varredura dos potenciais aplicados de +1,5V e -1,3V. Também, observa-se que existe um pico anódico definido a -0,3V correspondendo à extração de íons lítio, e um pico catódico em -0,9V que corresponde à inserção dos íons lítio. Comparando este resultado com o resultado obtido para o filme dopado, observamos que o dopante ajuda a melhorar a reversibilidade do filme, e aumenta a condutividade do filme, pois a análise do filme dopado apresenta maior valor de corrente do que do filme não dopado.



Figura 12. Voltamograma cíclico do filme fino de SnO_2 , de 9 camadas no ciclo 100 com velocidade de varredura de 50 mV/s.

4.3 Cronoamperometria

A Figura 13 apresenta os resultados de densidade de carga catódica/anódica dos filmes de SnO_2 :Sb de 5 camadas obtidas a partir das soluções contendo dopante a 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5%, 4% e 5%.

Observa-se que o melhor resultado obtido foi para o filme preparado com a solução dopada com 3,5% em volume de antimônio, pois é o que apresenta melhor reversibilidade, ou seja, a razão de carga catódica/anódica é quase igual a 1, sendo de 0,999.



Figura 13. Densidade de carga catódica/anódica do filme de SnO_2 :Sb de 5 camadas para soluções dopadas a 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 3,5%, 4% e 5%.

A partir destes resultados obtidos, pode ser constatado que o melhor filme é o dopado com 3,5% em volume de antimônio, 5 camadas e todas as análises descritas em seqüência foram realizadas com este filme.

A Figura 14 mostra o resultado da densidade de carga catódica/anódica do filme de SnO₂:Sb a 3,5% em volume de antimônio e de 5 camadas obtida das medidas de cronoamperometria, no qual a corrente foi registrada durante a aplicação de um pulso quadrado de +1,5V (processo de deintercalação) até –1,3V (processo de intercalação). A densidade de carga foi de 40 mC/cm², sendo este valor muito maior do que reportado por Orel et al. (38). A cinética do filme é muito rápida, sendo que 80% da carga total foi atingida em 15 segundos (metade de todo o processo de intercalação) e a razão de carga catódica/anódica é quase igual a 1 sendo de 0,999, indicando uma ótima reversibilidade eletroquímica.



Figura 14. Densidade de carga catódica/anódica do filme de SnO₂:Sb de 5 camadas.

A Figura 15 apresenta a densidade de carga como uma função da fração molar de lítio x (x no filme SnO₂:Sb). Os valores de inserção dos íons lítio (x) do filme estudado foi calculada com a equação

$$x = \frac{q_{ins}M}{\rho_{film}FV}$$
(10)

Onde: M é a massa molar

 q_{ins} é a carga inserida por unidade de área ρ é a densidade do filme ($\rho_{filme} = 6,38 \text{ g/cm}^3$) V é o volume molar do filme (cm³) F é a constante de Faraday (96487 C/mol).

Para os cálculos de x foi considerado que o filme consiste de uma única fase, SnO₂. Os valores calculados de x foram de 0,28 for SnO₂ para uma densidade de carga de 40 mC/cm². Para a Figura 15 pode ser observado que quanto maior a carga, maior é a concentração de íons lítio no filme.





4.3.1 Cronoamperometria do filme de SnO₂

A Figura 16 apresenta diferentes resultados de densidade de carga catódica/anódica do filme de SnO₂ de 1 a 10 camadas de filme. O melhor resultado obtido foi para o filme com 9 camadas, o qual apresenta a melhor reversibilidade eletroquímica.





Figura 16. Densidade de carga catódica/anódica dos filmes finos de SnO₂ de 1 a 10 camadas.

A Figura 17 mostra os resultados da densidade de carga catódica/anódica do filme de SnO_2 de 9 camadas obtidos das medidas de cronoamperometria onde a corrente foi registrada durante a aplicação de um pulso quadrado de +1,5V (processo de deinserção) até -1,3V (processo de intercalação). A densidade de carga foi de 17,8 mC/cm², sendo bem menor quando comparada com os valores dos filmes de SnO_2 ;Sb de 5 camadas, porém, a razão de carga catódica/anódica é igual a 1,01, apresentando uma ótima reversibilidade eletroquímica.



Figura 17. Densidade de carga catódica/anódica do filme de SnO₂ de 9 camadas.

4.4 Análise de cargas inseridas/extraídas do filme de SnO₂

A Figura 18 apresenta o efeito da influência do número de camadas do filme fino de SnO₂ sobre as densidades de carga catódica/anódica, quando os mesmos foram submetidos medidas as eletroquímicas. Os processos de intercalação/deintercalação foram realizados durante 30s para os potenciais de -1,3V e +1,5V durante 30s respectivamente. O filme de 9 camadas apresenta melhor reversibilidade, mesmo não tendo alcançado maior valor de densidade de carga, que foi de 17,8 mC/cm². Este pode ser considerado o melhor filme devido a sua propriedade de reversibilidade. O máximo valor de densidade de carga (27,9 mC/cm²) foi apresentado pelo filme de 10 camadas, porém, este não foi considerado um bom filme devido à sua reversibilidade.



Figura 18. Densidade de carga catódica/anódica em função do número de camadas dos filmes de SnO₂.

4.5 Medidas ótico-eletroquímicas

4.5.1 Espectro de transmissão na região do ultravioleta ao infravermelho próximo

A Figura 19 apresenta o espectro de transmissão do filme de SnO₂:Sb de 5 camadas. As medidas foram realizadas para potenciais fixos de –1,3 V (processo de inserção) e +1,5V (processo de deinserção) durante 30 segundos variando o comprimento de onda de 300 a 1100 nm. Do gráfico observa-se que para λ = 550 nm a variação entre os estados colorido e descolorido foi de 8%, confirmando os resultados apresentados pelo Giraldi (44).



Figura 19. Transmitância do filme de SnO₂:Sb dopado com 3,5% em volume de antimônio e de 5 camadas.

4.5.2 Densidade ótica e eficiência de coloração

Um dos parâmetros da avaliação de um material eletrocrômico é a chamada eficiência de coloração ou eficiência eletrocrômica (η). A η é definida pela razão entre a variação da densidade óptica (Δ OD) e a variação da densidade de carga conforme a equação:

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q} \tag{14}$$

onde Q e a densidade de carga inserida correspondente a variação da densidade óptica, ou variação da absorbância ∆OD definida por:

$$\Delta OD = -\log\left(\frac{T_c}{T_d}\right) \tag{15}$$

No qual:

T_d = transmitância no estado transparente (descolorido)

T_c = transmitância no estado colorido

O conhecimento destes parâmetros é fundamental para verificar a possibilidade do uso de um material eletrocrômico em dispositivos, pois esses estão diretamente relacionados à sua eficiência e capacidade de modulação óptica.

Os valores de Δ OD foram calculados a partir das medidas de variação da transmitância no $\lambda = 550$ nm, realizadas durante a aplicação de um salto de potencial entre –1,3V (estado colorido) e +1,5V (estado descolorido) durante 30 s. O valor de Δ OD calculado foi de 0,05 e o valor da eficiência eletrocrômica (η) foi de 1,24 cm²/C.

As Figuras 20 e 21 apresentam as respostas das medidas de densidade óptica e eficiência eletrocrômica do filme de SnO₂:Sb.

Os valores de Δ OD e η encontrados podem ser considerados bons, levandose em consideração que o filme não é considerado eletrocrômico. Por outro lado os valores de η para os filmes eletrocrômicos variam conforme as técnicas utilizadas na preparação e caracterização dos mesmos (57,58). O maior valor de η em 632 nm, reportado até o momento foi de 260 cm²/C, para filmes obtidos por anodização. Este valor parece ser difícil de ser obtido para filmes depositados por outras técnicas, pois filmes obtidos por evaporação térmica ou *sputtering* (reativo ou não), mostram valores máximos de η em torno de 50 cm²/C. Em filmes depositados à partir de precursores químicos, obtem-se valores máximos de η de 70 cm²/C. Em 550 nm, eficiências eletrocrômicas entre 20 a 40 cm²/C foram medidas para filmes de óxidos de W depositados por *sputtering* reativo em O_2 , e valores máximos de 47cm²/C foram obtidos para filmes depositados por *dip coating* (56).



Figura 20. Densidade óptica do filme de SnO₂:Sb de 5 camadas para λ = 550 nm.



Figura 21. Eficiência eletrocrômica do filme de SnO₂:Sb.

4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 22 mostra os espectros no infravermelho para o etanolálcool, para os sóis para obtenção de filmes de SnO₂ e SnO₂:Sb e os espectros de infravermelho de precipitados de SnO₂, puro e dopados com Sb. A análise de espectroscopia no infravermelho para o etanol, foi realizada com o intuito de comparar posteriormente com os resultados dos filmes, pois as soluções de SnO₂ e SnO₂:Sb foram preparadas utilizando etanol.



Figura 22: Espectros no infravermelho para o etanol, os sóis para deposição de filmes de SnO_2 e SnO_2 :Sb e de precipitados de SnO_2 , puro e dopados com Sb.

Bandas observadas no espectro do etanol: uma larga banda em 3343 cm⁻¹ característica de vibrações do grupo O-H axial, em 1085 cm⁻¹ e 1049 cm⁻¹ observamse bandas referentes à vibrações do grupo C-O, em 2971 cm⁻¹ e 2895 cm⁻¹ bandas referentes ao grupo C-H alifático axial, em 1452 cm⁻¹ é observada uma banda característica de um grupo C-H alifático angular, e em 1376 cm⁻¹, observa-se uma banda referente as vibrações de CH₃ angular.

Bandas observadas no espectro do sol de Sn:

Além de algumas bandas que já apareceram no etanol, tem-se: em 1722 cm⁻¹ uma banda característica de um grupo C=O de ácido acético, em 1256 cm⁻¹ observa-se uma banda referente às vibrações do grupo O-C=O. As bandas características dos compostos inorgânicos são localizadas na faixa espectral entre 1000 e 300cm⁻¹. Essas bandas são bastante largas e sobrepostas dificultando em muitos casos suas distinções (16). Em 699 cm⁻¹ e 640 cm⁻¹ são observadas bandas referentes ao SnO₂ (51, 55).

Bandas observadas no espectro do precipitado de SnO₂:

Pode-se observar uma larga banda em 3343 cm⁻¹ característica de vibrações do grupo O-H axial, em 623 cm⁻¹ trata-se de uma banda referente ao Sn.

Bandas observadas no espectro do sol de Sn e Sb:

As bandas se posicionam em comprimentos de onda idênticos aos do sol de Sn. Contudo uma banda em 1630 cm⁻¹ atribuída á vibrações da água.

A banda referente ao Sb provavelmente deve estar na região de 860 a 900 cm⁻¹ segundo Geraldo (52), porém há grande dificuldade em ser visualizada, pois a região onde é localizada é uma região de bandas largas e que se sobrepoem (16).
Bandas observadas no espectro do precipitado de SnO₂:Sb:

Espectro similar ao do precipitado de SnO₂. A banda referente ao Sb não se evidencia, pois, é sobreposta por outras bandas largas (16).

4.6 Difração de Raios-X

O resultado das análises de difração de raios X do xerogel de SnO₂:Sb está apresentado na Figura 23. O difratograma apresentado é típico de uma estrutura policristalina. A disposição dos principais picos de difração nos planos (110), (101) e (211) são característicos de uma estrutura tetragonal. Os picos observados em (110), (101) e (211), foram identificados ao da estrutura *casseterite* (39). A Figura 24 apresenta a estrutura cristalina do SnO₂.



Figura 23. Difratograma de Raios-X do xerogel de SnO₂:Sb a 3,5% em volume de antimônio.



Figura 24. Estrutura cristalina do SnO₂ (*casseterite*) (39).

4.7 Analises térmicas

A Figura 25 mostra uma curva típica de DSC (azul) e TGA (vermelho) do precipitado de SnO₂:Sb (3,5% em volume de antimônio). A partir de 60 °C observase um pico endotérmico correspondendo a liberação de água (39). Na faixa de 350 a 450°C observa-se um pequeno aumento do calor específico caracterizando o fenômeno exotérmico que foi atribuído a cristalização do SnO₂:Sb na fase *casseterite*, em seguida uma perda de massa (53).



Figura 25. Resultados das análises de DSC e TGA do precipitado de SnO₂:Sb.

4.8 Análises por MEV, AFM e EDX

A micrografia do filme de SnO₂:Sb está apresentada na Figura 26 obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Pelas micrografias observa-se que o filme apresenta pequenos riscos, provavelmente devido a presença de pequenas partículas que se formaram durante a obtenção de sol e escorregaram durante a deposição do filme sobre o substrato . A análise por EDX do filme de SnO₂:Sb, apresentada na Figura 27, evidenciam as presenças de estanho e antimônio.

Pela imagem de AFM do mesmo filme (Figura 28) pode ser obtido informações sobre a rugosidade e o tamanho do grão no filme, sendo que estes valores foram de 100 nm e 104 nm, respectivamente.

Também foi realizado um estudo da morfologia dos filmes de SnO₂ e de SnO₂:Sb, com diferentes concentrações de antimônio dopante. E este é apresentado na figura (29). O objetivo deste estudo foi o de observar o efeito do dopante na morfologia dos filmes. A partir das micrografias dos filmes pode ser observado que o filme dopado com 3,5% em volume de antimônio é o que apresenta a melhor superfície, por ser mais lisa e se apresentar com menos riscos.



Figura 26. Micrografias de MEV do filme de SnO₂:Sb a 3,5% em volume de antimônio e 5 camadas.



Figura 27. Resultado de EDX do filme de SnO₂.Sb a 3,5% em volume de antimônio e 5 camadas.



Figura 28. Micrografias de AFM do filme de SnO_2 :Sb (3,5% em volume de antimônio e 5 camadas).



Figura 29. Micrografias por MEV dos filmes de SnO_2 (a) e SnO_2 :Sb de 5 camadas para soluções dopadas (b) 1,5%, (c) 2,5%, (d) 3%, (e) 3,5%, e (f) 5%.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

O filme fino de SnO₂ de 9 camadas preparado pelo processo sol-gel apresenta excelentes propriedades ótico-eletroquímicas. Das medidas de cronoamperometria foi observado que a densidade de carga foi de 17,77 mC/cm², e a razão de carga catódica/anódica é quase igual a 1, o que mostra que o filme é reversível. As análises por voltametria cíclica demonstraram que o processo de inserção/deinserção é reversível, apresentando um pico anódico definido a -0,3V correspondente à extração de íons lítio, e um pico catódico em -0,9V que corresponde à inserção dos íons lítio.

O filme fino de SnO₂:Sb de 5 camadas preparado pelo processo sol-gel apresentou excelentes propriedades óptico-eletroquímicas. A partir das medidas de densidade de carga foi observado o aumento no valor da Q com aumento de número de camadas de 7 mC/cm² para 1 camada para 40 mC/cm² para 5 camadas. Análises por voltametria cíclica demonstram que o processo de inserção/deinserção é reversível. Adicionalmente, medidas cronoamperométricas mostram que o processo de intercalação atinge 40 mC/cm² em 30 s à -1,3V. O processo de extração é muito mais rápido sendo ±2s. Estes filmes demonstram também uma leve coloração azul, evidenciada pela mudança no espectro UV-Vis em 8% entre estado colorido e descolorido.

A densidade óptica do filme foi de 0,05 a 550 nm e a eficiência eletrocrômica foi de 1,24 cm²/C. Os xerogéis provenientes do sol preparado para obtenção de SnO₂:Sb apresentaram uma estrutura cristalina bem definida determinada como *casseterite*. Mediante as análises térmicas, DSC e TGA, observa-se à 60° C um pico endotérmico correspondendo a liberação de água. Na faixa de 350 a 450°C observase um pequeno aumento do calor específico caracterizando o fenômeno exotérmico que foi atribuído a cristalização do SnO₂:Sb na fase *casseterite*, em seguida uma perda de massa de 33%. A análise de espectroscopia no infravermelho dos sóis mostrou as bandas características dos grupos de moléculas presentes no alcóxido formado, confirmando a formação do alcóxido de estanho. A mesma análise para os precipitados tratados termicamente evidenciam a formação do óxido de estanho. Da morfologia do filme de SnO₂:Sb analisado por MEV, observa-se que o filme apresenta pequenos riscos, provavelmente devido a presença de Sb. Das análises por AFM do filme foram obtidas informações da rugosidade (em rms) e o tamanho de grão do filme, sendo estes valores de 100 nm e 104 nm respectivamente, e das análises por EDX do filme de SnO₂:Sb observa-se a presença de estanho e antimônio.

Do estudo da porcentagem de antimônio utilizada para preparar a solução, foi observado que a melhor concentração de antimônio é de 3,5% em volume.

Concluindo o filme de 5 camadas de SnO₂:Sb demonstra-se um ótimo candidato como contra-eletrodo para aplicação em janelas eletrocrômicas.

REFERÊNCIAS

- ELANGOVAN, E.; SHIVASHANKAR, S.A.; RAMAMURTHI, K. Studies on Structural and electrical properties of sprayed SnO₂:Sb films. Journal of Crystal Growth, v.276,n.1-2, p.215-21, 2005.
- (2) THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films SnCl₂ precursor. **Thin Solid Films,** v.402,n.1-2, p.71-78, 2002.
- (3) OLIVEIRA, S. C; TORRESI, R. M. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novo materiais e desenhos mais simples . Química Nova, v.23, n.1, p.79-87, 2000.
- (4) GERALDO, V. et al. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO₂ thin films deposited by sol-gel. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n.12, p.4265-68, 2007.
- (5) CRANDALL, R.S.; FAUGHNAN, B.W. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages. **Applied Physics Letters, v.**28, n.2, p.95-97, 1976.
- (6) ZOPPI, R, A.; MORTEAN, N.H.R. Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocrômico. **Química Nova**, v.23, n.6, p.727-732, 2000.
- (7) O MUNDO dos colóides. Disponível em <<u>(http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/quimsoc.pdf</u> >. Acesso em :07/06/2008.
- (8) HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, n.2, p.171, 1995.
- (9) REUTER, H. Sol-gel processing. Angewandte Chemie International Edition, v.28, n 10, p.1437, 1989.
- (10) BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990. p.912.
- (11) CLAYDEN, J.; WARREN, S.; GREEVES, N.; WOTHERS, P. Organic Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2000. 1508p.

- (12) MELO, Luciana de Oliveira. Preparação e caracterização de filmes finos solgel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura. 2001. 81p. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos,Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- (13) BANK fits climate-control windows. Opto&Laser Europe, n.68, p.6, 1999.
- (14) YI, G.; SAYER, M. Sol-gel processing of complex oxide films. **Ceramic Bulletin**, v.70, n.7, p.1173, 1991.
- (15) JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinarity. Journal of Materials Chemistry, v.6, n.4, p.511, 1996.
- (16) COSTA, E. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂.1998. 83p. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- (17) AVELLANEDA, César Antônio Oropesa. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅. 1995. 88p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- (18) MACEDO, Marcelo Andrade. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocrômicos. 1994. 93p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
- (19) AVELLANEDA, César Antônio Oropesa. Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas preparadas pelo processo sol-gel. 1999. 102p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- (20) YING, L.et al. Fine pattern fabrication on SnO₂:Sb thin films formed by sol-gel process. **Surface an Interface Analysis**, v.38, n.9, p.1291-95, 2006.
- (21) LEE, SEUNG-YUP; PARK, BYUNG-OK. Structural, electrical and optical characteristics of SnO₂:Sb thin films by ultrasonic spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v.510, n.1-2, p.154-58, 2006.

- (22) MA, J.et al. UV-violet photoluminescence emitted from SnO₂:Sb thin films at different temperature. **Materials Letters**, v.59, n.17, p.2142-45, 2005.
- (23) DEB, S.K. A Novel Electrophotographic System, **Applied Optics Suppl,** n.3, p.192-95,1969.
- (24) CHEMSEDDINE, A.; MORRINEAU, R., LIVAGE, J. Electrochromism of colloidal tungsten oxide. **Solid State Ionics**, v.9-10, p.357-362, 1983.
- (25) XU, G.; CHEN, L. Lithium diffusion in WO₃ films. **Solid State Ionics,** v.28-30, n.8, p.1726,1988.
- (26) YAMANAKA, K. The electrochromic properties of thermally decomposed film of an organic tungsten compound. Japanese Journal Applied Physics, v.20, p.1307, 1981.
- (27) OI, J.; KUDO, A. Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxopolytungstote and reversible lithium eletro-intercalation into its framework. **Journal Solid State Chemistry,** v.96, n.1, p.13-19,1992.
- (28) LIVAGE, J. Sol-gel ionics. Solid State Ionics, v.50, n.3-4, p.307-313, 1992.
- (29) CRONIN, J.P.; TARICO, D.J.; TONAZZI, J.C.I.; AGRAWAL, A.; Kennedy, S.R. Microstructure and properties of sol-gel deposited WO₃ coatings for large area electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.29, p.237. 1993.
- (30) CRONIN, J.P.et al. Method for depositing high performing electrochromic layers. US Patent n.5277986, 01 nov.1994.
- (31) GRANQVIST, C.G. et al. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v.63, n.4, p.199-216,1998.
- (32) AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; Preparation of transparent CeO2-TiO2 coatings for electrochromic devices. Thin Solid films, v.335, n.1-2, p.245, 1998.

- (33) KEÓMANY, D.; PETIT, J. P.; DEROO, D. Electrochemical insertion in sol-gel made CeO₂-TiO₂ from lithium conducting polymer electrolyte: relation with the material structure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.36, n.4, p.397-408, 1995.
- (34) AZENS, A. et al. Optical and electrochemical properties of dc magnetron sputtered Ti-Ce oxide films. **Applied Physics Letters**, v.68, n.26, p.3701-03, 1996.
- (35) MACEDO, M.A. et al. Electrochromic Smart Windows. Journal Non-Crystalline Solids, v.147-8, p.792-798, 1992.
- (36) MUNRO, B. et al. All sol-gel electrochromic system for plate glass. **Journal Non-Crystalline Solids**, v.218, p.185-188, 1997.
- (37) OREL, B. et al. Amorphous Nb/Fe-Oxide ion-storage films for counter electrode applications in electrochromic devices. Journal of.Electrochemical Society, v.145, n.5, p. 1607-14, 1998.
- (38) OREL, B. et al. Preparation and characterization of Mo- and Sb: Mo-doped SnO₂ sol-gel-derived films for counter-electrode applications in electrochromic devices. **Journal of Materials Chemistry**, v.5, n.4, p.617-24, 1995.
- (39) WEBELEMENT. Disponível em <<u>www.webelements.com</u>>, Acesso em :12/06/2008.
- (40) MORAIS, Evandro Augusto de. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via solgel: uma análise de xerogéis e filmes finos. 2002. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- (41) DIEN, E.; LAURENT, J.M.; SMITH, A. Comparison of optical and electrical characteristics of SnO₂-based thin films deposited by pyrosol from different tin precursors. Journal of the European Ceramic Society, v.19, n.6, p.787-89, 1999.
- (42) FONTANESI, C. et al. Characterisation of the Surface Conductivity of Glassy Materials by Means of Impedance Spectroscopy Measurements **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, n.11, p.1593, 1998.

- (43) OLIVEIRA, M. M. et al. Influência de vários doadores nas características varistoras de cerâmicas à base de SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA,51, 2007, Salvador. Anais...Salvador: 2007. v. 1. p. 2-11.
- (44) GIRALDI, T. R. et al. Transport and sensors properties of nanostructured antimony-doped tin oxide films. **Thin Solid Films**, v.515, p. 2678-85, 2006.
- (45) TERRIER, C., CHATELON, ROGER, J.A, Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films**,v.295, n.1,p.95-100, 1997.
- (46) SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN,T.A. **Principles of instrumental analysis**. 5.ed. New York: Saunders College Publishing, 1998. 849p.
- (47) SILVERSTAIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Trad. de Ricardo Bicca de Alencastro. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A,1994. 387p.
- (48) CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora,2004.
- (49) PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia:** microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1997. 349p.
- (50) COSTA, E. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂. 1998. 83p. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- (51) HUANG, z; CHAI, C. Water-assisted growth and characterization of SnO₂ nanobelts. **Materials Letters**, v.61, n. 1, p. 5113-16, 2007.
- (52) GERALDO, V.et al. Drude's model calculation rule on electrical transport in Sbdoped SnO₂ thin films, deposited via sol–gel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67,n.7, p. 1410-15, 2006.
- (53) MELO, D. S. de et al. Thermal and structural investigation of SnO2/Sb2O3 obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analisys and Calorimetry**, v.87, p. 697-701, 2007.

- (54) ELANGOVAN, E. et al. Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO2:Sb thin films as a function of substrate temperature. **Review Solid State Communicatios**, v. 130, n.8, p. 523-527. 2004.
- (55) FREITAS, F. E. Célula solar de SnO2/TiO2 preparada por 'spray' pirólise ativada com corante orgânico. 2006. 106p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- (56) ROCHA, A. S. da et al. Respostas óticas de filmes eletrocrômicos de óxido de tungstênio, depositados da solução precursora HWO₃. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v.19, n 2, 2000.
- (57) FONSECA, Carla Maria Nascimento Pólo da. Eletrocromismo em filmes finos de oxi-hidróxido de cobalto.1992. 141p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas,1992.
- (58) TOSTA, Leandro Martins. Comportamento eletrocrômico de filmes de azul da Prússia em carbonato de propileno. 2008. 127p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) Instituto de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba,2008.