

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DA FASE ÓXIDO E ESTUDO DA
INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA NAS
PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS DE
 Nb_2O_5**

Adriane Viana do Rosário

Tese apresentada como parte integrante
dos requisitos para a obtenção do título
de DOUTOR EM QUÍMICA (área de
concentração Físico-Química).

São Carlos

2002

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R789if

Rosário, Adriane Viana do.

Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb_2O_5 / Adriane Viana do Rosário. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

148 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2002.

1. Eletroquímica. 2. Eletrocromismo. 3. Óxido de nióbio. 4. Intercalação. 5. Dopagem. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

*À minha família, em especial, à
minha mãe Dirce, meu avô Idavino (in
memorian) e meu irmão Adriano pelo
exemplo, carinho e principalmente
pelo apoio. Divido, agora, com vocês
este momento.*

“Completo-se a jornada, chegar é cair na inércia de um ponto final. Na euforia da chegada há um convite irrecusável para uma nova partida”

Helena Kolody

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ernesto C. Pereira, pela orientação, amizade e, em especial, pela oportunidade e liberdade concedidas para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luís Otávio de Sousa Bulhões, pela cooperação e pelas discussões.

À Profa. Dra. Maria Aparecida Biason Gomes da UFPR, pela amizade e por toda experiência transmitida e de grande valia para a realização deste trabalho. Foi lá, que tudo começou.

Ao Chiquinho, à Inês, à Elaine, à Sandra, pelas análises de MEV e difração de raios-X.

Ao Prof. Dr. P. S. Pizani e seus alunos, pela colaboração para a realização das medidas de Raman.

À Bete, pela amizade, pelo auxílio com as medidas de Raman e pelas discussões científicas ou não.

Ao Paulo Bueno, pelas discussões sobre impedância.

Ao Ademir, pela confecção de célula e eletrodos, ao Edilson e ao Tubo, pela disponibilidade na realização dos serviços da oficina.

À Maria Rita, pela amizade e pelo apoio técnico e moral.

À “Lesinha”, minha irmã científica, agradeço pelo apoio e amizade incondicionais.

Aos colegas do laboratório pelo companheirismo e colaboração, em especial aos amigos da “velha guarda”, Alexandra, Alessandra, Inês, Ailton, Jorge, Donizette, Célia, Miyuki, Bete, Carla, Ronaldo, Tati e Márcia.

À FAPESP pela bolsa concedida.

RESUMO

INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DA FASE ÓXIDO E ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA NAS PROPRIEDADES ELETROCRÔMICAS DE FILMES FINOS DE Nb₂O₅. O Nb₂O₅ é conhecido por sua capacidade de variação da absorção ótica, que ocorre em função de um duplo processo de redução e intercalação de íons pequenos, como o Li⁺. Neste trabalho, filmes eletrocromicos de Nb₂O₅ foram produzidos através do método de Pechini e depositados por “dip-coating”. Inicialmente o efeito das variáveis de composição da solução precursora no processo de formação do óxido, foi investigado por medidas de análise térmica. As técnicas de TG e DSC foram utilizadas para monitorar o processo de degradação da matéria orgânica até a formação do óxido. Foi observado que ambas as variáveis exercem grande influência na formação do complexo polimérico precursor. As variáveis de composição, juntamente com a variável temperatura de calcinação foram estudadas por diferentes técnicas, tais como: voltametria cíclica em solução de LiClO₄/CH₃CN, espectrofotometria UV-Vis “in situ”, MEV e XRD. Este estudo foi realizado com base na metodologia de planejamento fatorial, e nos permitiu direcionar as etapas seguintes do trabalho. Foi observado que alterações nas três variáveis estudadas, apresentam reflexo sobre as propriedades morfológicas e estruturais do óxido e, conseqüentemente, nas propriedades eletro-óticas dos filmes de Nb₂O₅. Sendo que a variável que mostrou maior efeito, foi a razão molar entre o ácido cítrico e o etileno glicol, os quais são responsáveis pela formação da rede polimérica. A influência da cristalinidade dos filme foi investigada em mais detalhes e, surpreendentemente, foi observada uma estreita relação entre a estrutura cristalina e a reversibilidade do processo de intercalação/extração de Li⁺. Uma grande perda da resposta eletroquímica foi observada em função

da ciclagem para os filmes tratados a 400 e 450°C. Contudo, à medida que a temperatura de calcinação aumenta este efeito praticamente deixa de existir. Os estudos de XRD mostraram que a 400°C o material apresenta caráter totalmente amorfo, evoluindo para a fase hexagonal (500°C), sendo que, a 600°C predomina a fase ortorrômbica. A variação de transmitância, bem como, a eficiência eletrocromica aumentam com o aumento da temperatura. Outra importante etapa deste trabalho, foi o estudo do efeito da adição de diferentes dopantes sobre o eletrocromismo dos filmes. O Nb₂O₅ foi dopado com TiO₂, SnO₂, ZrO₂ e CeO₂ em concentrações entre 0,1 e 10 mol%. Em todos os casos foi observado um aumento das propriedades eletroquímica e ótica dos filmes. Entretanto, para altas concentrações dos dopantes, provavelmente deve ocorrer a segregação de uma segunda fase, uma vez que os valores de carga de intercalação e de eficiência eletrocromica decrescem. Os filmes que apresentaram maiores valores de eficiência eletrocromica foram os filmes dopados com 0,5 mol% de TiO₂ e 2 mol% de ZrO₂.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE OXIDE PHASE FORMATION AND STUDY OF MICROSTRUCTURE AND MORPHOLOGY INFLUENCE ON ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF Nb₂O₅ THIN FILMS - Nb₂O₅ is known by your capacity of optical absorption variation, which it happens due to reduction and small ions intercalation, such as Li⁺, double process. In this work, Nb₂O₅ electrochromic films were produced by Pechini method and deposited by dip-coating. Firstly, the composition variables effect of the oxide precursor solution it was investigated by thermal analysis measure. TG and DSC techniques were used to monitoring the organic part degradation process until to the oxide formation. It was observed that both variables, citric acid concentration and niobium concentration, to exercise great influence in the polymeric precursor complex. The composition variables and the calcination temperature effects were studied by different techniques, such as: cyclic voltammetry in LiClO₄/CH₃CN solution, “in situ” UV-Vis spectrophotometry, MEV and XRD. This study was realized based to Factorial Design methodology, and us allowed to direction the following stages of work. It was observed that changes in the variables, leads to important changes in the morphological and structural properties and, consequently, in the Nb₂O₅ films electro-optical properties. The variable that showed largest effect was the citric acid/ethylene glycol molar ratio, which is responsible for the polymeric net formation. The film crystallinity influence was investigated in more details and one was observed the relationship between the crystalline structure and the Li⁺ intercalation/extraction process reversibility. A great decrease of electrochemical answer was observed in function of the cyclicity for films treated to 400 °C and 450°C. However, with the calcination temperature increases this effect practically does not

occur. XRD studies showed that to 400°C the material is amorphous, evolving to hexagonal phase (500°C), and, to 600°C the orthorhombic phase prevails. The transmittance variation, as well as, the coloration efficiency increases with the temperature increase. Another important stage of this work was the study of addition of different dopants effect on film electrochromic properties. Nb₂O₅ was doped with TiO₂, SnO₂, ZrO₂ and CeO₂ in concentrations between 0.1 and 10 mol%. In all cases, it was observed an increase of electrochemical and optical properties. However, for higher dopant concentration, it should probably happen the segregation of a second phase, once the intercalation charges and coloration efficiency values decrease. ZrO₂ showed be the best dopant in 2.0 mol% concentration.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO.....	01
<i>1.1 - O Eletrocromismo e os Materiais Eletrocromicos.....</i>	<i>01</i>
<i>1.2 - Pentóxido de Nióbio.....</i>	<i>07</i>
<i>1.3 - Síntese de Filmes Finos</i>	<i>11</i>
<i>1.4 – O Método do Complexo Polimerizado.....</i>	<i>15</i>
<i>1.5 – Dopagem, defeitos eletrônicos e atômicos em sólidos.....</i>	<i>18</i>
<i>1.6 – A Intercalação e o Mecanismo de Coloração.....</i>	<i>23</i>
<i>1.7 - Dispositivos Eletrocromicos.....</i>	<i>35</i>

CAPÍTULO 2

2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
<i>2.1 – Reagentes.....</i>	<i>43</i>
2.1.1– Preparação do eletrólito LiClO ₄	43
2.1.2 – Preparação do citrato de estanho.....	44
<i>2.2 - Técnicas de Análise e Caracterização.....</i>	<i>44</i>
2.2.1 – Análise Térmica.....	44
2.2.2 – Difração de Raios-X.....	44
2.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
2.2.4 – Espectroscopia Raman.....	45
2.2.5 – Técnicas Eletroquímicas.....	46
2.2.5.1 – Eletrodos e célula eletroquímica.....	46
2.2.6 – Técnicas Eletro-ópticas.....	46
<i>2.3 – Obtenção do Nb₂O₅ pelo Método de Pechini.....</i>	<i>49</i>
2.3.1 – Preparação das Resinas Precursoras de Nb ₂ O ₅	49

2.3.2 – Preparação do Nb ₂ O ₅ na Forma de Pó e de Filme.....	49
2.3.3 – Preparação dos Filmes de Nb ₂ O ₅ Dopados.....	50
2.4 - Planejamento Fatorial.....	52
2.4.1 - Planejamento Fatorial 2 ³ Empregado para o Sistema Nb ₂ O ₅	53

CAPÍTULO 3

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
3.1 – Estudo do mecanismo de degradação da porção orgânica.....	57
3.1.1 – Caracterização térmica da resina precursora sem metal.....	57
3.1.2 – Caracterização térmica da resina precursora com nióbio.....	64
3.2 – Preparação de filmes finos de Nb₂O₅ e otimização de suas propriedades eletrocrômicas utilizando planejamento fatorial.....	77
3.2.1 – Caracterização eletroquímica.....	77
3.2.2 – Caracterização Morfológica e Estrutural.....	81
3.2.3 – Caracterização Eletrocrômica.....	84
3.2.4 – Resolução do planejamento fatorial 2 ³	89
3.3 – Efeito da cristalinidade no processo de intercalação de íons Li⁺	94
3.3.1 – Caracterização estrutural e morfológica.....	94
3.3.2 – Caracterização eletroquímica.....	102
3.3.3 – A cristalinidade e a estabilidade eletrocrômica dos filmes de Nb ₂ O ₅	106
3.3.4 – Análise por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	114
3.4 – Filmes de Nb₂O₅ dopados.....	119
3.4.1 Caracterização eletroquímica.....	120
3.4.2. Caracterização Eletrocrômica.....	125
3.4.3 Caracterização Morfológica.....	127
3.4.4. Caracterização Estrutural.....	130

CAPÍTULO 4

4 – CONCLUSÕES..... 138

CAPÍTULO 5

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA..... 140

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - O Eletrocromismo e os Materiais Eletrocromicos

O eletrocromismo é um fenômeno relacionado à variação ótica reversível induzida eletroquimicamente, cujo efeito macroscópico é a mudança de cor. Este efeito tem sido verificado em materiais orgânicos e inorgânicos, tais como, biperidinas, carbazóis, pirazolinas, tetratilfulvalenos, antraquinóides, polímeros condutores, ftalocianinas, azul da prússia e óxidos metálicos^{1,2}.

Os óxidos de metais de transição são, sem dúvida, os mais explorados entre os materiais eletrocromicos. Normalmente, estes óxidos são transparentes e tornam-se coloridos quando polarizados anódica ou catódicamente sendo, deste modo, classificados como anódicos ou catódicos. Na Figura 1.1 são apresentados os metais conhecidos por formar óxidos eletrocromicos.

ÓXIDOS ELETROCRÔMICOS

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac																		

coloração catódica
 coloração anódica

FIGURA 1.1 - Tabela periódica dos elementos, excluindo os lantanídeos e actinídeos³.

Estes óxidos podem ainda ser divididos em três grupos, dependendo de suas estruturas cristalinas. Eles podem ser do tipo perovskita, do tipo rutilo ou podem pertencer a uma terceira categoria que engloba estruturas lamelares e em bloco⁴.

A fórmula geral da estrutura perovskita é $CMeO_3$, onde “C” e “Me” são cátions e “O” é o ânion. Os íons metálicos (Me) ocupam os vértices de uma estrutura cristalina cúbica, e os ânions (O) encontram-se coordenados octaedricamente ocupando as posições $\frac{1}{2} 0 0$, como pode ser observado na Figura 1.2⁵. Sempre o cátion maior (C), ocupa a posição central, contudo ele está ausente nos óxidos eletrocromicos mais importantes. A estrutura do chamado defeito perovskita, MeO_3 , pode ser visualizada como um arranjo infinito de octaedros com vértices adjacentes, contendo um íon metálico rodeado por 6 íons oxigênio equidistantes. Entre esses octaedros se estendem túneis que podem servir para o transporte e sítios de intercalação para íons pequenos⁶.

O óxido de tungstênio (WO_3), foi o primeiro óxido a ter sua propriedade eletrocromica descoberta na década de 70⁷ e é, até hoje, o óxido eletrocromico mais estudado⁸⁻¹¹. Este fato deve-se ao grande contraste de coloração e rápida cinética de intercalação. A reação de coloração tem como base um duplo mecanismo de inserção de íons e elétrons no material, segundo a reação:



onde $A = H^+$ ou Li^+ .

A estrutura do WO_3 é do tipo perovskita, mas algumas distorções atômicas e rotações do octaedro WO_6 geralmente ocorrem, sendo que, dependendo da temperatura, simetrias tetragonal, ortorrômbica, monoclinica ou triclinica são observadas⁴.

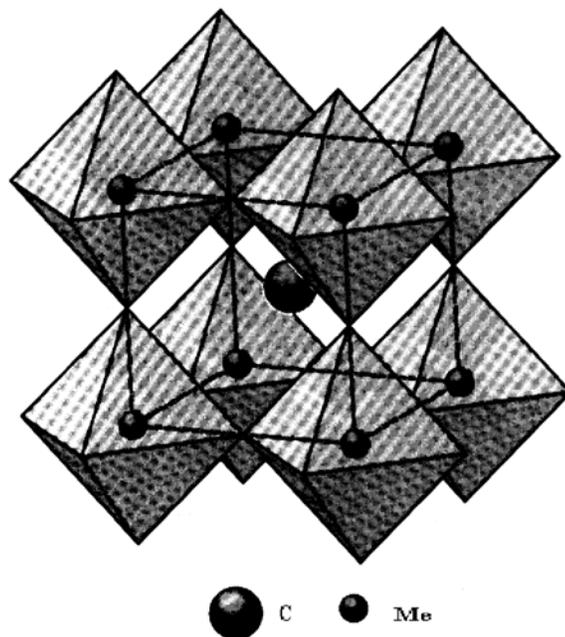


FIGURA 1.2 – Estrutura da perovskita. Os átomos de oxigênio localizam-se nos vértices dos octaedros.

O óxido de molibdênio (MoO_3), é um óxido catódico como o WO_3 e pode existir em duas fases. A fase β , que é um análogo metaestável do WO_3 , que é do tipo perovskita, e a fase ortorrômbica ($\alpha\text{-MoO}_3$) com estrutura lamelar bidimensional, composta por duas cadeias de octaedros MoO_6 dispostos num arranjo alternado, e unidas por forças de van der Waals⁴.

A estrutura rutilo caracteriza-se por unidades quase octaédricas MeO_6 . Esses octaedros são ligados pelos vértices e geram infinitos canais na direção c.

O óxido de titânio (TiO_2) pode apresentar três estruturas diferentes: rutilo, anatase e brookita (Figura 1.3). Para a fase brookita, a cela unitária é ortorrômbica e tanto para a fase anatase como para a rutilo, a cela unitária é tetragonal, embora a fase anatase possua uma estrutura mais aberta. Segundo AEGERTER et al.¹², filmes de TiO_2 na forma anatase e altamente porosos

têm mostrado intensa mudança de coloração do transparente para o azul, contudo, os filmes deste óxido geralmente possuem uma eficiência de coloração muito inferior ao WO_3 ¹³. A reação electrocrômica descrita para a intercalação de espécies iônicas no TiO_2 pode ser representada por¹⁴:

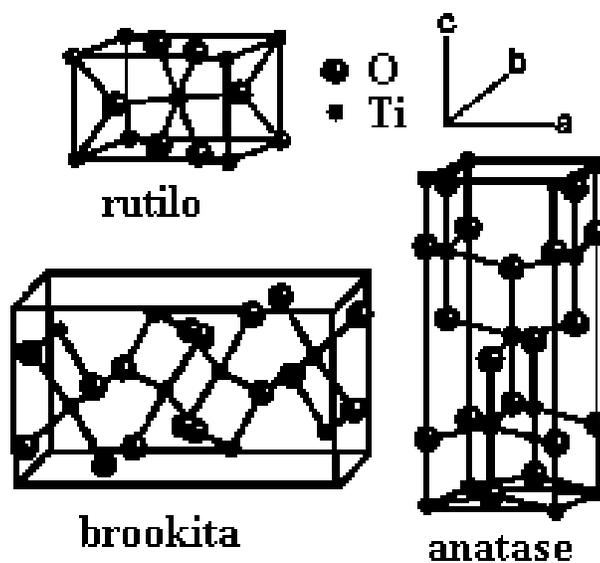
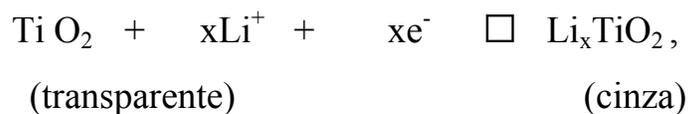
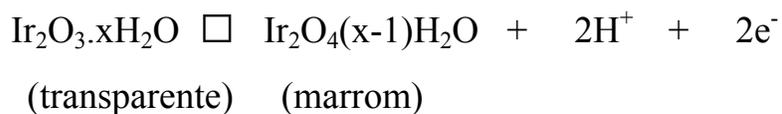


FIGURA 1.3 - Estruturas cristalinas do TiO_2 .

Os óxidos de manganês (MnO_2), irídio (IrO_2) e ródio (RhO_2) são outros compostos pertencentes a classe da estrutura rutilo. O IrO_2 é um cristal hidratado. Quando o próton é removido da molécula de H_2O , a carga elétrica

do irídio é alterada. A cor do óxido então muda de transparente para marrom¹⁵:



As estruturas lamelares e em bloco quase não são discutidas na literatura. Fazem parte deste grupo o óxido de nióbio (Nb_2O_5), o óxido de tântalo (Ta_2O_5), o óxido de cobalto (CoO_x), o óxido de níquel (NiO_x) e o óxido de vanádio (V_2O_5).

Devido à alta complexidade do sistema V/O são esperados óxidos de vanádio com valências mistas e formação de multi-fases. Os possíveis estados de oxidação do vanádio variam de V^{2+} a V^{5+} e a composição estequiométrica é dada por VO, V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 , respectivamente. A estrutura mais provável do V_2O_5 , consiste de unidades VO_5 piramidais de base quadrada (Figura 1.4), formadas por cadeias duplas paralelas ao eixo b. Estas lamelas paralelas ou estão isoladas umas das outras ou encontram-se ligadas através dos oxigênios do poliedro. No primeiro caso, o íon inserido localiza-se entre as lamelas em sítios formados por quatro átomos de vanádio (fase α -ortorrômbica). No segundo caso (fase β -monoclínica), eles localizam-se em túneis. A estrutura consiste em cadeias duplas de octaedros de VO_6 na forma de zig-zag, formando lamelas paralelas ao plano (a,c)¹⁶.

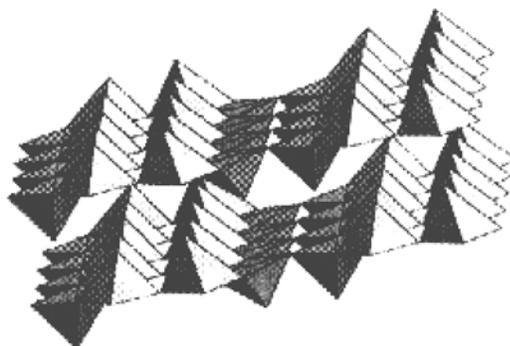
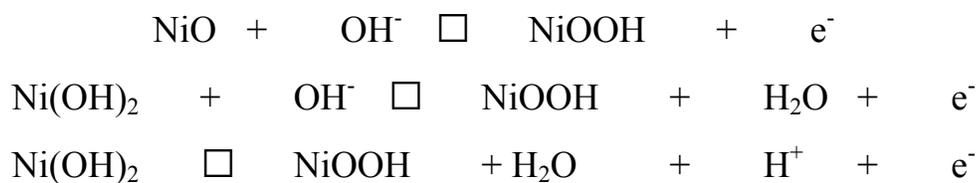
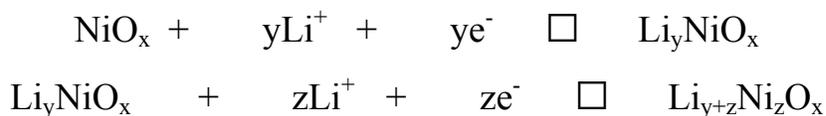


FIGURA 1.4 - Estrutura tridimensional do V_2O_5 ¹⁷.

O NiO apresenta eletrocromismo anódico, o que viabiliza sua utilização, não apenas como eletrodo ativo, mas também, como contra eletrodo para dispositivos onde o eletrodo eletrocromático principal é um material catódico, visto que ambos os eletrodos tornam-se coloridos e descoloridos simultaneamente. Neste caso, o eletrodo de NiO é chamado de eletrodo eletrocromático complementar¹⁸. Os estudos com NiO, geralmente são realizados em meio aquoso, uma vez que, filmes de óxido de níquel hidratados costumam apresentar melhores propriedades eletro-ópticas do que filmes anidro. O mecanismo de coloração destes filmes ainda não foi bem compreendido. Segundo NAGAI¹⁹, os três mecanismos prováveis propostos para a reação em meio aquoso são:



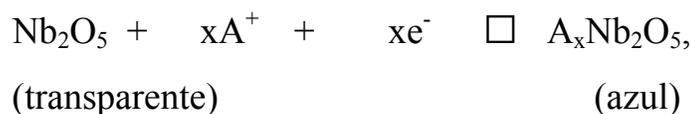
Por outro lado, PASSERINI et al.^{20,21} propuseram as seguintes reações para o processo de injeção de íons lítio em eletrólitos anidros a base de solventes apróticos:



Onde, de uma forma simplificada, a primeira reação descreve a ativação do filme e a segunda reação representa o subsequente processo reversível de intercalação/desintercalação do íon.

1.2 - Pentóxido de Nióbio

O óxido de nióbio apresenta eletrocromismo catódico, semelhante ao WO_3 , e é, sem dúvida, o candidato mais promissor na substituição do WO_3 no mercado de dispositivos eletro-óticos. A equação que descreve o eletrocromismo no Nb_2O_5 é dada por:



onde $\text{A} = \text{H}^+$ ou Li^+ .

O Nb_2O_5 possui morfologia cristalina complexa, com pelo menos 12 isômeros estruturais identificados. As fases mais encontradas são denominadas de T, TT, B, M e $\text{H}^{22,23}$, cujas estruturas são indicadas na Tabela 1.1. A Figura 1.5 mostra a evolução das fases em função da temperatura. É importante ressaltar que a escala é apenas um indicativo e os valores não são absolutos. A formação das estruturas é dependente não apenas da temperatura

e tempo de tratamento térmico, mas também de fatores, tais como: material de partida, taxa de aquecimento e níveis de impurezas.

TABELA 1.1 – Estruturas das principais fases cristalinas do Nb_2O_5

	rede cristalina	parâmetros de rede	
TT- Nb_2O_5	Hexagonal	$A=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
T- Nb_2O_5	Ortorrômbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
B- Nb_2O_5	Tetragonal	$A=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
M- Nb_2O_5	Tetragonal	$A=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
H- Nb_2O_5	Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$

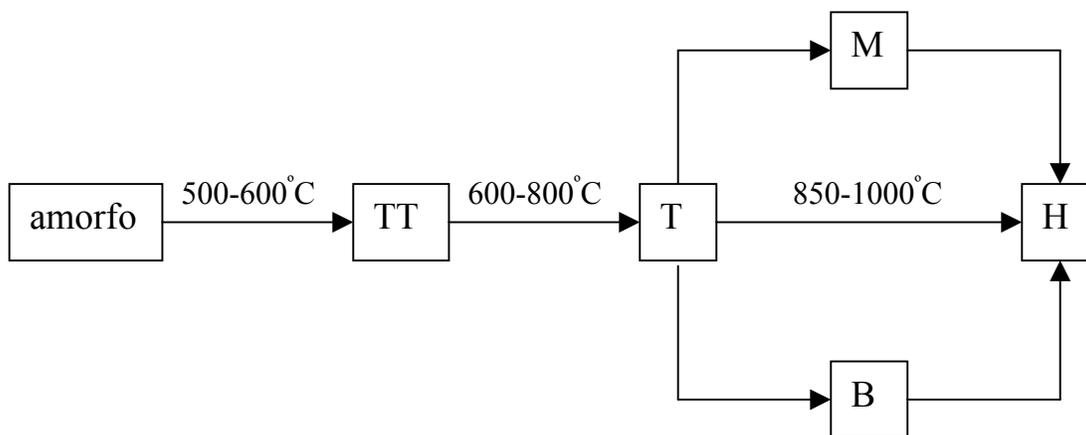


FIGURA 1.5 – Evolução das mais importantes fases cristalinas do Nb_2O_5 com a temperatura.

A fase T é formada por uma cela unitária ortorrômbica. A projeção num plano ab é mostrada na Figura 1.6(a). Cada átomo de Nb é rodeado por 6 ou 7 átomos de oxigênio, formando um octaedro distorcido ou uma bipirâmide pentagonal, respectivamente. Esses poliedros são ligados uns aos outros pelas arestas e vértices no plano ab e exclusivamente pelos vértices ao longo do eixo c ^{24,25}.

Segundo IKEYA et al²⁵, a cela unitária da estrutura hexagonal da fase TT contém somente a metade da fórmula equivalente ($NbO_{2,5}$), com um defeito constitucional de um átomo de oxigênio por cela unitária (Figura 1.6 (bii)). Uma cadeia de estrutura Nb-O-Nb-O é observada ao longo do eixo c , sendo que cada átomo de Nb é rodeado por 4, 5 e 6 átomos de O no plano. Os poliedros são distorcidos pela deficiência de oxigênio. Na estrutura tridimensional, cada átomo de Nb é rodeado por 6, 7 ou 8 átomos de O, produzindo celas unitárias tetra-, penta- ou hexa-bipiramidal. Para WACHS et al.²⁶, ao contrário do V_2O_5 , cuja fase volume consiste principalmente de unidades VO_4 , o óxido de nióbio raramente mostra unidades NbO_4 e apresenta preferencialmente a coordenação NbO_6 , uma vez que o tamanho do Nb^{5+} dificulta a coordenação NbO_4 .

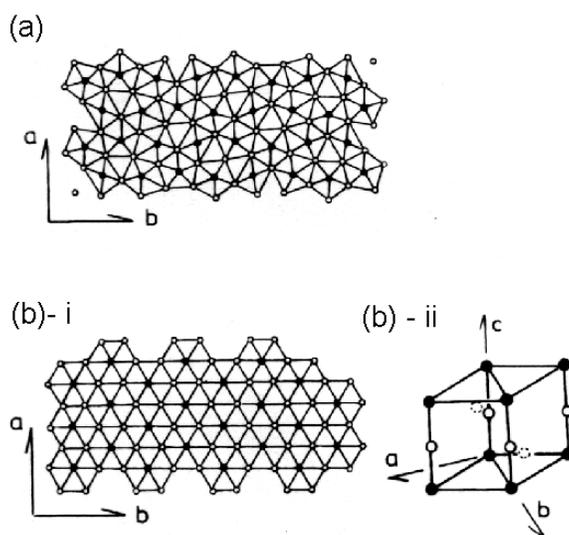


FIGURA 1.6 – Estrutura química do Nb_2O_5 : a) fase T e b) fase TT. • átomo de Nb e ○ átomo de O.

A fase H-Nb₂O₅ é monoclinica e a fase M-Nb₂O₅ é tetragonal, considerada como uma variante da fase H-Nb₂O₅ ordenada bidimensionalmente. Ambas as fases consistem de átomos de Nb coordenados octaedricamente²⁷.

O Nb₂O₅ estequiométrico é isolante, $\sigma=3 \times 10^{-6}$ S/cm para o monocristal H- Nb₂O₅, e assume caráter semicondutor do tipo-n quando possui deficiência de oxigênio (para Nb₂O_{4,978}, $\sigma=3 \times 10^3$ S/cm). A banda de condução provém dos orbitais 3d do Nb e a banda de valência dos orbitais 2p do oxigênio. Seu bandgap varia de 3,2 a 4 eV e o índice de refração e a densidade dependem da fase cristalina²².

Os filmes de Nb₂O₅ têm mostrado excelentes propriedades eletrocromicas com rápida e reversível coloração quando íons Li⁺ são inseridos em sua estrutura. Contudo, têm-se observado uma forte dependência de suas propriedades com o método de preparação e temperatura de tratamento.

FU et al.²⁸, obtiveram filmes depositados por laser pulsado com uma variação de transmitância de 25% e eficiência de coloração entre 8 e 21 cm²/C. Um simples tratamento térmico a temperatura de 550°C, levou a uma eficiência de coloração da ordem de 40 cm²/C. YOSHIMURA et al.²⁹, também observaram o efeito da temperatura sobre as propriedades eletrocromicas de filmes Nb₂O₅ obtidos pelo método de sputtering. Os melhores resultados foram observados para as amostras obtidas com o substrato aquecido a 500°C. Neste caso, a variação de transmitância foi de 45% e permaneceu estável para 1000 ciclos de intercalação/desintercalação.

SCHMITT e AEGERTER³⁰, estudaram não só o efeito da temperatura, mas também da adição de dopantes, sobre filmes preparados por método sol-gel. Segundo os autores, os filmes amorfos mostraram coloração marrom durante o processo de intercalação, enquanto que as amostras tratadas em

temperaturas maiores, apresentaram coloração azul. E a eficiência de coloração variou entre 16 e 28 cm²/C.

Uma eficiência de coloração da ordem de 38 cm²/C, em solução de ácido fórmico, foi obtida por OHTANI et al.³¹, para filmes de Nb₂O₅ preparados por sol-gel com 20 camadas calcinadas à temperatura de 460°C. Este valor é relativamente alto para um filme amorfo, quando comparado aos resultados mostrados acima. Contudo, deve-se levar em consideração que a mobilidade do próton é muito superior a mobilidade do Li⁺.

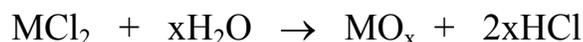
Embora existam vários trabalhos que evidenciem os efeitos estruturais sobre as propriedades do material, em nenhum caso, foi observada uma preocupação em entender a origem deste efeito. Neste sentido, este trabalho procura dar uma pequena contribuição para uma maior compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de coloração do óxido de nióbio.

1. 3 – *Síntese de Filmes Finos*

As propriedades eletroquímicas e óticas de filmes de óxidos metálicos estão diretamente relacionadas às suas características físicas e químicas. A estequiometria, a presença de impurezas e defeitos, o processo de nucleação e coalescência dos cristais, assim como, a morfologia, o grau de cristalinidade e a estrutura do cristal são os principais responsáveis por estas propriedades. Por este motivo, diferentes métodos de deposição ou alterações em um único método podem resultar em grandes modificações das propriedades do filme. Várias tecnologias de deposição têm sido utilizadas na fabricação de filmes finos de óxidos metálicos. Em geral, estes métodos são classificados em dois grupos. O primeiro, inclui os processos à seco como: evaporação à vácuo, “sputtering”, deposição química à vapor e oxidação térmica (CVD). O segundo grupo engloba os processos em via úmida como o “dip-coating” e o

“spin coating” de alguns precursores, quase sempre reagentes sol-gel. A deposição eletroquímica também pode ser incluída nesta categoria.

A deposição química a vapor engloba uma grande variedade de técnicas e aparelhos para reações químicas gasosas. As duas principais formas de deposição à vapor são através de hidrólise e pirólise. A hidrólise de cloretos metálicos ocorre segundo a reação:



Os filmes são formados por “spray” ou “dipping” dos reagentes no substrato aquecido (400-800°C). Na deposição por pirólise ocorre a decomposição térmica de um reagente organometálico em presença de oxigênio, sobre um substrato aquecido. Um gás de arraste, como argônio, juntamente com o aquecimento do substrato são usados para regular a velocidade da reação³². Esta técnica foi utilizada por BOHNKE et al.³³ para preparar filmes de WO₃ sobre SnO₂ a partir de W(CO)₆ à 400°C e também por BROUSSE et al.³⁴ na preparação de eletrodos de SnO₂.

A evaporação a vácuo, por sua vez, é um processo largamente empregado na deposição de filmes de óxidos. Neste método, o material é evaporado e condensado numa superfície resfriada sob pressões de até 10⁻⁴ Torr. Filmes de In₂O₃³⁵, WO₃³⁶ e NiO_x¹⁹, SnO₂ dopado com molibdênio³⁷ e MoO₃³⁸ são alguns dos óxidos já preparados através desta técnica.

O “sputtering” é, sem dúvida, a mais utilizada das técnicas de deposição a seco. Diversos autores têm utilizado o “sputtering” para produzir filmes de: LiCoO₂³⁹, NiO_x^{40,41}, MoO₃^{42,43}, Nb₂O₅^{29,44-47}, SnO₂⁴⁸ e ITO⁴⁹ (óxido de estanho e índio). A maioria dos tipos de “sputtering” enquadra-se nas categorias de descarga luminosa ou feixe de íons. Existem duas configurações para o “sputtering” de descarga luminosa: o tipo diodo e o tipo triodo, podendo utilizar uma fonte de potência dc ou rf. Potenciais rf são empregados

em “sputtering” de sólidos não condutores³². O equipamento para “sputtering” consiste basicamente de uma câmara contendo argônio, ou qualquer outro gás inerte, sob alto vácuo (10^{-7} - 10^{-9} Torr). Os íons Ar são acelerados na forma de um plasma contra um alvo do metal de interesse e são usados para ejetar os átomos do metal. Este material atravessa o plasma e deposita-se no substrato. A voltagem aplicada, o formato do alvo, a pureza do gás, à distância entre o alvo e o substrato, a pressão do gás, o campo do “sputtering” e a temperatura do substrato, são todos fatores importantes na preparação do óxido.

Das técnicas de deposição a seco, a oxidação térmica é a mais simples. A formação do óxido ocorre por tratamento térmico do metal de interesse. Este método foi utilizado por REICHMAN e BARD⁵⁰ no primeiro artigo publicado sobre filmes eletrocromáticos de Nb_2O_5 . Neste trabalho, um disco de nióbio metálico foi aquecido à aproximadamente 500°C por 10 min, resultando na formação de uma camada do óxido sobre o metal.

Todas as técnicas citadas acima, com exceção da oxidação térmica, apresentam a desvantagem da necessidade de sistemas complexos e equipamentos de alto custo. Este é um dos motivos, pelos quais as técnicas sol-gel têm ganhado projeção. Os processos sol-gel são mais baratos, mais simples e produzem filmes finos de diversas composições sobre uma grande variedade de superfícies. Outras vantagens oferecidas pelo método é o controle da microestrutura, a possibilidade de deposição de filmes de óxidos mistos e a facilidade de introdução de uma variedade de dopantes que podem ser adicionados em diferentes concentrações. Esta tecnologia têm sido usada com sucesso, não só na produção de filmes finos, mas também na preparação de cerâmicas, vidros e fibras.

O processo sol-gel, mostrado esquematicamente na Figura 1.7, consiste na síntese de uma rede polimérica a baixas temperaturas (normalmente a temperatura ambiente). Ocorre então a transição da solução em um sol

coloidal, que quando depositado sobre um substrato forma um filme fino gel, o qual, após tratamento térmico transforma-se no filme fino de óxido.

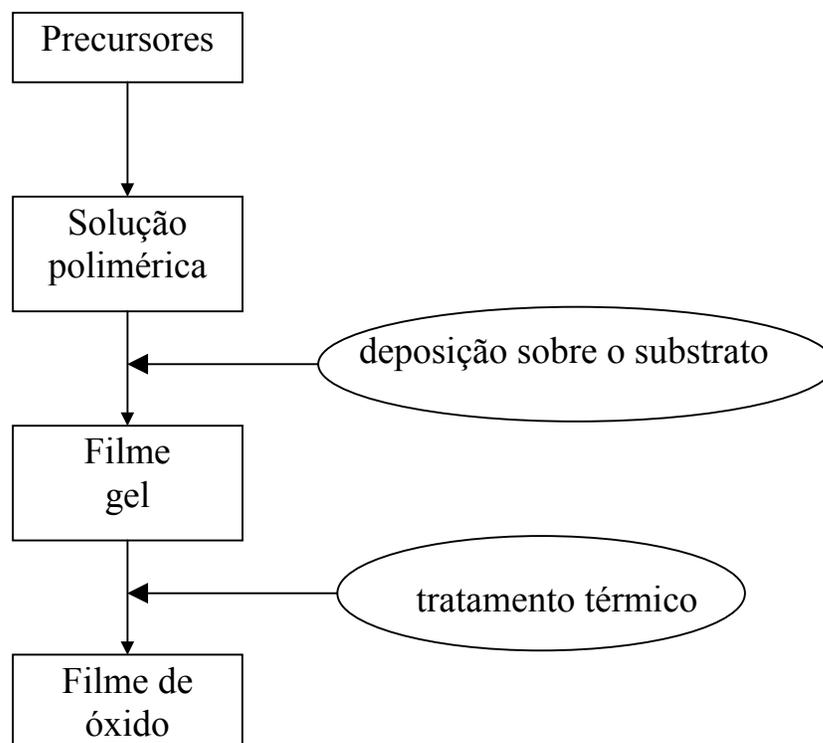


FIGURA 1.7 - Preparação de um filme fino sol-gel.

Existem vários processos sol-gel utilizados na preparação de filmes finos, os quais foram classificados em três grupos por KAKIHANA⁵¹:

a) sol-gel coloidal, envolvendo a dispersão de partículas coloidais em meio líquido;

b) gel polimérico inorgânico derivado de organometálicos. Este processo é o mais empregado. Os precursores mais utilizados são os alcóxidos metálicos ($M(OR)_x$), onde R é um grupo alquil e M o íon metálico, Filmes de diferentes óxidos têm sido obtidos a partir destes alcóxidos^{52,53};

c) rotas gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos. A preparação de filmes via precursores poliméricos, a partir de ácido cítrico

(AC) e etileno glicol (EG), foi proposta inicialmente por PECHINI⁵⁴. Este método será mais bem descrito na próxima seção.

Processos sol-gel combinados à técnicas de deposição tipo “spin-coating” e “dip coating” apresentam muitas vantagens sobre os métodos convencionais. Alto grau de homogeneidade e pureza, propriedades bem definidas e controladas e, principalmente, o baixo custo do método e a simplicidade do processo de “dip coating”, têm levado vários pesquisadores a estudar filmes e dispositivos eletrocromicos obtidos via processo sol-gel, como forma alternativa. OREL, et al.⁵⁵, em um estudo bastante extenso, obtiveram dispositivos totalmente produzidos via processo sol-gel a base de WO_3 e Nb_2O_5 . Os valores de eficiência de coloração observados variaram entre 16,1-34,8 cm^2C e 14,2 - 42,4 cm^2C , para os filmes de WO_3 e Nb_2O_5 , respectivamente.

1. 4 – O Método do Complexo Polimerizado

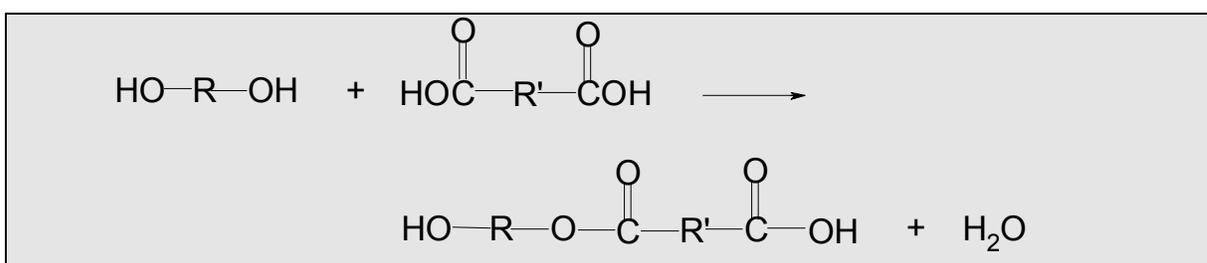
Este método de preparação de óxidos é baseado na formação de um poliéster obtido a partir de citratos metálicos. Patentado por Pechini⁵⁴ na década de 60, foi proposto, inicialmente, como método de preparação de titanatos e niobatos de chumbo e metais alcalino terrosos na forma de cerâmicas densas e de filmes finos. Atualmente este método tem sido amplamente empregado na obtenção de materiais cerâmicos para os mais diversos fins, como: filmes piezoelétricos⁵⁶, materiais para eletrodos em baterias^{57,58} e eletrocatalise^{59,60}.

Faria e Bulhões⁶¹, num trabalho pioneiro, empregaram o método de Pechini como uma rota alternativa e tão eficiente quanto os métodos sol-gel convencionais na preparação de filmes eletrocromicos de Nb_2O_5 . Desde então, este método vem sendo empregado, em nosso laboratório, na obtenção, não só

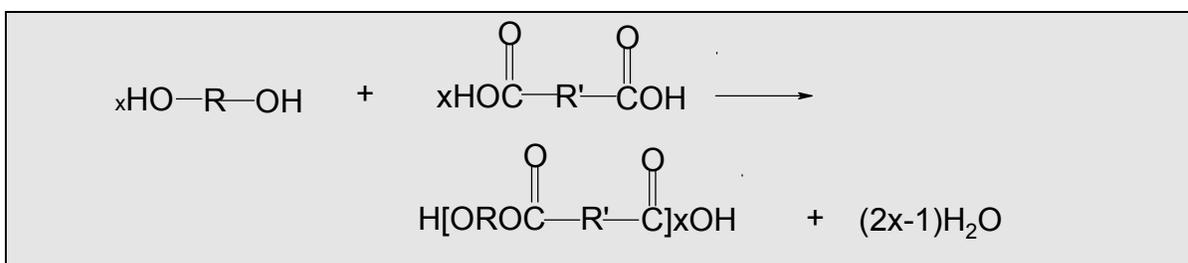
de eletrodos cromogênicos, mas também de contra eletrodos para utilização em dispositivos eletrocrômicos.

O método de Pechini é baseado na quelação ou complexação de cátions por um ácido α -hidrocarboxílico, tal como o ácido cítrico. Este complexo é misturado a um glicol, normalmente o etileno glicol. A polimerização ocorre em torno de 110°C através da reação de poliesterificação entre o citrato metálico e o etileno glicol.

A reação de esterificação é dada por:



O dímero obtido possui grupos (OH-) e (C-COOH) terminais que podem reagir com outras moléculas do ácido di-carboxílico e do di-álcool para formar o tetrâmero, e assim sucessivamente, levando a formação da molécula polimérica:



Problemas quanto à heterogeneidade e a pobre estequiometria de óxidos obtidos via métodos convencionais são minimizados com o método de Pechini, uma vez que, o principal objetivo deste método é a obtenção de uma distribuição randômica dos cátions a nível atômico na solução e na matriz

polimérica, sem segregação de fase. Num estágio seguinte, a matriz polimérica é termicamente decomposta para eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion para formar a fase estequiométrica desejada.

Segundo LESSING⁶² a cadeia polimérica pode ser formada por monômeros como mostrado na Figura 1.8, podendo ocorrer a polimerização entre AC-EG, EG-EG e AC-AC. O polímero pode ainda ser linear ou ramificado, caso ocorra reação do grupo carboxila ligado ao carbono 3. Este tipo de ligação cruzada aumenta a energia de ligação da cadeia polimérica, de modo que a decomposição térmica é dependente do grau de entrecruzamento.

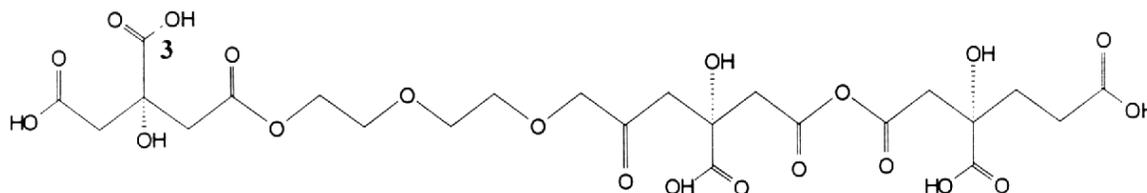


FIGURA 1.8 – Estrutura planar do poliéster formado pela reação entre ácido cítrico e etileno glicol.

Os estudos de RMN de ¹³C realizados por Bueno⁶³ consideram que a cadeia polimérica é formada por monômeros de acordo com a Figura 1.9, sendo que a polimerização ocorre preferencialmente no carbono da ponta, assinalado com sinal (+). À medida que o tempo de reação aumenta, ocorre, não só, um aumento na polimerização como também um aumento do pico referente ao carbono marcado com o asterisco, responsável pelas ligações cruzadas no polímero.

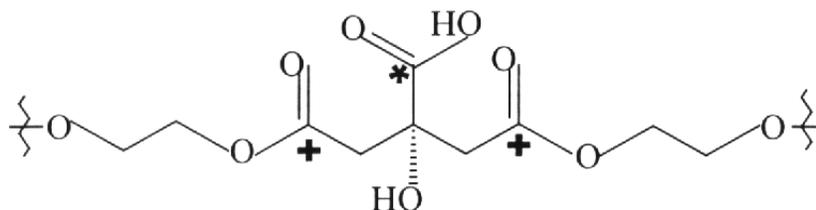


FIGURA 1.9 – Estrutura planar do monômero formador do poliéster.

Além de solucionar os problemas de homogeneidade, o método de Pechini permite ainda uma distribuição homogênea de dopantes em níveis de concentração muito baixos.

1.5 – Dopagem, defeitos eletrônicos e atômicos em sólidos

A interação dos orbitais atômicos de átomos isolados em um sólido leva à formação de orbitais moleculares com níveis de energia muito próximos, originando bandas contínuas. Os orbitais ligantes preenchidos formam a banda de valência (BV) e os orbitais antiligantes não preenchidos formam a banda de condução (BC). Nos metais, estas bandas se sobrepõem e isto lhes confere uma boa condutividade. Por outro lado, nos materiais semicondutores e isolantes as bandas de valência e de condução são separadas por uma região de energia proibida ou “band gap”, E_g , como mostra a Figura 1.10.

A energia do “band gap”, E_g , é a diferença entre o nível de menor energia desocupado da banda de condução (E_c) e o nível de maior energia ocupado da banda de valência (E_v). Nos semicondutores o “band gap” é menor que 5 eV, acima deste valor o material é considerado isolante.

Um semicondutor intrínseco, no zero absoluto é um isolante, uma vez que, a banda de valência encontra-se completamente preenchida por elétrons, enquanto que a banda de condução permanece vazia. Neste caso, portadores

de carga podem ser criados através de três mecanismos: excitações térmica, ótica ou elétrica. Durante estes processos, elétrons são removidos da banda de valência (deixando portadores de carga positiva, chamados de buracos) e adicionados à banda de condução (gerando portadores de carga negativa, que são os elétrons).

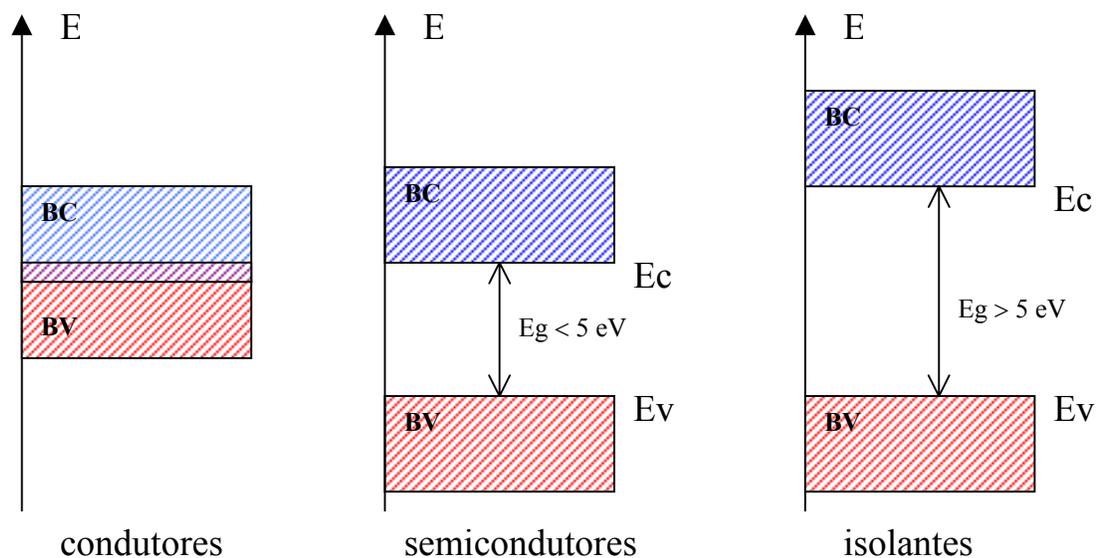


FIGURA 1.10 – Representação esquemática do diagrama de bandas para sólidos condutores, semicondutores e isolantes. E_c = nível de menor energia da banda de condução, E_v = nível de maior energia da banda de valência e E_g = energia do “band gap”.

O aumento da condutividade de um sólido também pode ocorrer com a utilização de dopantes. A dopagem caracteriza-se principalmente pela introdução de defeitos eletrônicos, através da adição de impurezas. Tais impurezas contribuem para a densidade de portadores de carga do semicondutor, e podem ser chamadas de doadoras ou receptoras dependendo da valência do átomo dopante em relação ao matriz do sólido.

A Figura. 1.11 mostra esquematicamente o efeito da dopagem na configuração de bandas de um semiconductor extrínseco. Nos semicondutores tipo n a dopagem ocorre devido à adição de átomos com maior número de elétrons de valência do que o semiconductor. A dopagem resulta na formação de um nível doador localizado próximo a BC. Por outro lado, em um semiconductor do tipo p, o dopante com menor número de elétrons do que o semiconductor, da origem a formação de um nível receptor de elétrons próximo a BV. Em ambos os casos a introdução de níveis intermediários de energia leva a uma diminuição no “band gap”, alterando as propriedades elétricas do material.

Um parâmetro extremamente importante na descrição de semicondutores é o chamado nível de Fermi (E_f), que é definido como a energia onde a probabilidade de existir um nível ocupado por um elétron é 1/2. A probabilidade aumenta com energias abaixo do nível de Fermi e diminui com energias acima do nível de Fermi, de acordo com a função de distribuição de Fermi – Dirac⁶⁴:

$$f(E) = [1 + \exp(E - E_f) / kT]^{-1} \quad (1.1)$$

onde, k é constante de Boltzman e T a temperatura em Kelvin.

A posição do nível de Fermi está relacionada com a concentração dos portadores de carga por:

$$[n] = N_c \exp[(E_c - E_f) / kT] \quad (1.2)$$

$$[p] = N_v \exp[(E_f - E_v) / kT] \quad (1.3)$$

sendo que N_c e N_v são as densidades de níveis de energia das bandas de condução e de valência, respectivamente.

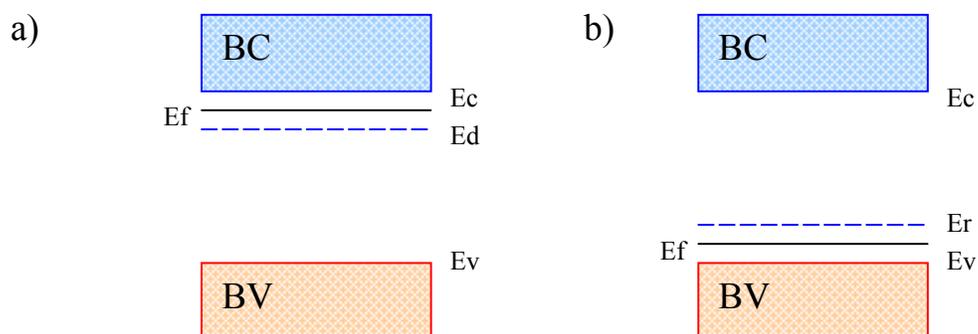


FIGURA 1.11 – Configuração de bandas para semicondutores: a) semicondutor tipo n, b) semicondutor tipo p. E_c = nível de menor energia da banda de condução, E_v = nível de maior energia da banda de valência, E_d = energia do nível doador, E_r = energia do nível receptor e E_f = nível de Fermi.

Nos materiais semicondutores o nível de Fermi encontra-se dentro da região do “band gap”. Para um semicondutor intrínseco, E_f situa-se aproximadamente na metade do intervalo entre a banda de condução e a banda de valência. No caso dos semicondutores extrínsecos, para uma dopagem tipo n, o nível de Fermi desloca-se para uma região próxima a banda de condução, enquanto que para a dopagem tipo p o nível de Fermi encontra-se próximo à banda de valência⁶⁵.

Além dos defeitos eletrônicos, defeitos de outra natureza podem também originar alterações nas propriedades elétricas dos sólidos. Embora os sólidos cristalinos possuam estruturas cristalinas altamente ordenadas, nem sempre eles apresentam um arranjo atômico perfeito. Imperfeições de rede são comuns e exercem influência sobre as propriedades dos materiais. Nos óxidos os defeitos mais importantes são os chamados defeitos pontuais e caracterizam-se pela ausência (vacâncias) ou presença (intersticiais, substitucionais) de átomos em relação a configuração normal da estrutura cristalina^{5,66-68}.

As vacâncias formadas pela ausência tanto de cátions, como de ânions são designadas como defeitos de Schottky⁶⁷. Tal desordem da rede aumenta as taxas de difusão de átomos no interior dos sólidos cristalinos. A criação de um par entre uma vacância e um átomo intersticial (defeito de Frenkel) é considerada como sendo simplesmente um deslocamento de átomos ou íons de seus sítios da rede para posições intersticiais, sendo que o balanço eletrônico total é mantido no interior do cristal⁶⁸. Por outro lado, a substituição de um átomo da matriz, consiste em um tipo de defeito pontual, que por sua vez, é controlado por dois aspectos, o geométrico e o eletrônico.

A dopagem em óxidos metálicos tem sido empregada amplamente com os mais diversos dopantes, a fim de melhorar propriedades tais como: densificação, tamanho de grão e condutividade. Contudo, ainda é pouco expressivo o número de publicações a respeito do efeito de dopantes em filmes finos para aplicações eletroquímicas.

Paraguai et al.⁶⁹ investigaram o efeito de dopantes nas propriedades estruturais e morfológicas de filmes finos de ZnO. Os autores observaram um crescimento fortemente orientado no eixo c para dopagens de até 1 % at. Acima deste valor os filmes perdem este crescimento orientado. Cao et al.⁷⁰, estudaram o efeito dos dopantes Sb, In e Pd sobre o nível de Fermi de filmes de SnO₂. Através de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) os autores demonstraram que o Sb aumenta o nível de Fermi, enquanto que In e Pd movem o nível de Fermi para baixo.

Com relação a sistemas electrocrômicos, filmes de V₂O₅ dopados com TiO₂ em concentrações entre 5 e 20 mol% foram preparados por Özer et al.⁷¹. Os autores observaram um aumento na variação de transmitância, bem como, na eficiência de coloração em comparação com os filmes sem dopante. Özer e Lampert⁷², também prepararam filmes de WO₃ dopados com V₂O₅ na faixa de concentração de dopante de 0,5 à 10 mol%. A máxima eficiência de coloração foi de 47cm²C⁻¹, obtida para o filme contendo 3,5 mol% de V₂O₅, acima desta

concentração foi observada uma diminuição da propriedade de coloração. Filmes de Nb_2O_5 dopados com diferentes razões de CeO_2 foram preparados por Oliveira et al.⁷³ usando o método de Pechini. Um aumento das propriedades eletroquímica e ótica foi observado, sendo que para estes filmes o melhor nível de dopagem foi de 0,1 mol% de CeO_2 .

1.6 – A Intercalação e o Mecanismo de Coloração

O processo de intercalação é definido como a inserção de átomos na matriz de um sólido que, em princípio, não deveria produzir alterações significativas na estrutura do material hospedeiro.

A possibilidade de aplicação de materiais intercalantes em sistemas como baterias de alta densidade de energia^{74,75} e dispositivos eletrocromáticos^{76,77} tem gerado um grande número de trabalhos que buscam a compreensão deste processo. Contudo, os estudos de intercalação de íons em óxidos eletrocromáticos têm mostrado que estes sistemas possuem uma cinética de intercalação extremamente complexa, cujas implicações são muito maiores do que se tem especulado até o momento.

É importante, portanto, manter-se atento a alguns aspectos do sistema de intercalação, antes da construção de qualquer modelo que possa vir a explicar os mecanismos envolvidos nos processos de eletroinserção, como por exemplo:

- As propriedades eletrônica e estrutural da matriz;
- As mudanças que ocorrem durante a intercalação;
- O tipo de sítios ocupados pelos átomos intercalados;
- A distribuição dos átomos nos sítios;
- A mobilidade da espécie intercalante na matriz;

- As composições nas quais as fases, intercalada e não intercalada, coexistem.

Tanto a condutividade quanto o comportamento ótico do material eletrocromico são determinados pela injeção de elétrons que ocorre simultaneamente com a intercalação de íons, geralmente H^+ e Li^+ na estrutura do óxido segundo a reação:



FARIA et al.⁶¹, citam que a intercalação de átomos na matriz promove uma variação no volume, provocada por uma tensão mecânica. Íons como, Na^+ e K^+ , também podem ser intercalados, porém a entrada destes cátions maiores no retículo cristalino, pode levar a deformação do mesmo, bem como à irreversibilidade do processo de intercalação/desintercalação.

Segundo GOMES et al.⁷⁸, utilizando estudos voltamétricos realizados para o Nb_2O_5 em meio de ácido sulfúrico, durante a eletrorredução do filme de Nb_2O_5 , os íons $Nb(V)$ são reduzidos a $Nb(IV)$ e íons H^+ da solução difundem através da interface eletrólito/ Nb_2O_5 produzindo ligações químicas com o oxigênio da matriz do óxido.

Vários modelos têm sido propostos para explicar o fenômeno eletrocromico em óxidos de metais de transição. Alguns autores atribuem esta propriedade à formação de centros de cor⁷⁹, que ocorre com a excitação elétrica, pelo aprisionamento de elétrons nas vacâncias de oxigênio. Um forte indício da formação destes centros é o descoloramento do filme quando ele é submetido ao aquecimento em presença de oxigênio⁸⁰.

Outro fator importante a ser considerado em se tratando de materiais intercalantes, refere-se à presença de estados eletrônicos localizados no band gap, devido a distorções de rede (relaxação) ocasionadas pela entrada de íons

na estrutura do sólido, que levam à formação dos chamados polarons. Os polarons são defeitos duplos do tipo íon radical associado a uma distorção de rede. Este modelo baseado nas transições entre sítios não equivalentes do metal é bastante consistente e tem sido empregado por vários autores^{6,81,82}.

A seguir, será mostrada uma pequena revisão a respeito dos modelos que vêm sendo utilizados para descrever o mecanismo de intercalação em óxidos de metais de transição.

NAGAI et al.⁸³ e BOHNKE et al.³³ ilustraram o processo de eletrocoloração para o WO₃ da seguinte forma (Figura 1.12). Elétrons são injetados no óxido através da interface condutor eletrônico/WO₃ e os íons através da interface WO₃/eletrólito. Primeiramente, ocorre uma reação de transferência de carga na interface WO₃/eletrólito induzida pela corrente que passa através do eletrodo condutor, formando espécie (M⁺, e⁻), considerada como um cátion preso pela carga negativa do WO₃ e blindado por um campo elétrico. Estas espécies (M⁺, e⁻) difundem-se pelo óxido para reagir com os íons W⁶⁺ levando à coloração do eletrodo.

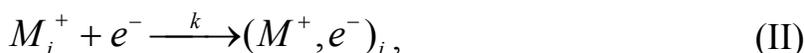
O modelo para o processo pode ser resumido nas seguintes etapas:

1º) difusão dos íons M⁺ (Li⁺ ou H⁺) do eletrólito para a interface com o WO₃:



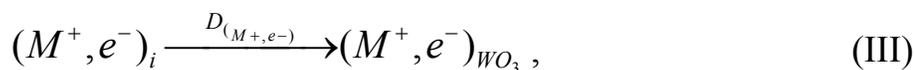
onde, D_{M⁺} é o coeficiente de difusão da espécie M⁺ na solução.

2º) processo de manutenção da eletroneutralidade do sistema:



onde, k é a constante de velocidade da reação.

3º) difusão das espécies (M⁺, e⁻) no óxido:



onde, $D_{(M^+, e^-)}$ caracteriza-se como o coeficiente de difusão de (M^+, e^-) no óxido.

4º) reação química entre a espécie difundida e os íons W^{6+} no óxido:

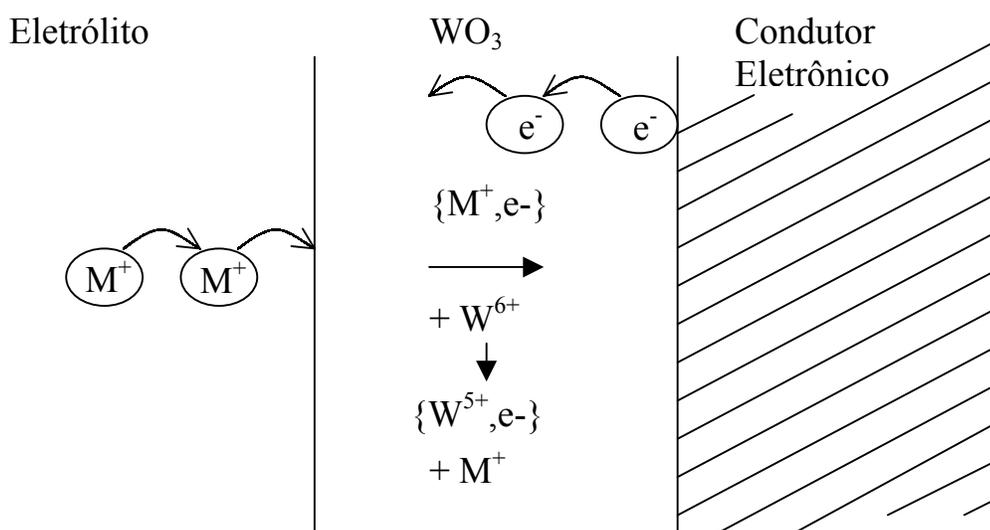
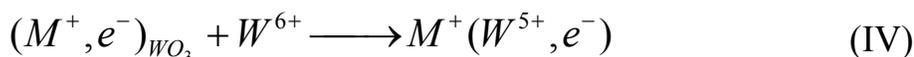


FIGURA 1.12 – Representação esquemática do processo de intercalação do WO_3 ³³.

Sabendo-se que a reação (IV) é muito mais rápida do que a (III), então o processo é limitado pela difusão do íon dentro da matriz do óxido. A difusão que pode ser expressa pelo valor do coeficiente de difusão químico (D), ocorre quando as espécies difundem devido à presença de um gradiente de concentração⁶⁴. Neste modelo, como está explícito na etapa III, só é considerada a difusão dos íons intercalados. Deste modo, os autores

empregaram a Lei de Fick para caracterizar o processo num modelo bastante simplificado.

Contudo, antes disso em 1980, HO et al⁸⁴ já haviam desenvolvido um modelo muito mais elaborado com base nos conceitos da espectroscopia de impedância.

Neste momento, é necessário um esclarecimento a respeito da técnica. A resposta de uma análise de impedância de um eletrodo é geralmente interpretada com base em circuitos elétricos equivalentes. Contudo, quando existem processos que não podem ser descritos por elementos de circuitos elétricos ideais, ou quando os mecanismos de transporte mudam com a inserção de carga no eletrodo, fica difícil encontrar a relação entre o modelo físico e o circuito equivalente. Apesar disto, a impedância é, sem dúvida, uma ferramenta importante para investigar as mudanças que ocorrem no eletrodo com o processo de intercalação/desintercalação, bem como, determinar parâmetros como, por exemplo, o coeficiente de difusão.

Retornando, portanto, ao modelo de HO⁸⁴, pode-se afirmar que ele foi um grande “approach” para os estudos subsequentes. O modelo de Ho é chamado de modelo de difusão bloqueada e corresponde basicamente a um circuito do tipo Randles, como mostra a Figura 1.13. A resistência da solução (R_e) através da qual os íons são transportados até a interface do eletrodo surge na região de alta frequência. O semicírculo ainda na região de alta frequência está associado à reação de transferência de carga na interface, cuja constante de tempo é dada pelo produto da resistência de transferência de carga (R_{ct}) e da capacitância da dupla camada (C_{dl}). Na região de baixa frequência é analisado o processo de transporte de massa por difusão. Duas regiões distintas são observadas. A primeira, uma região linear com ângulo de fase $\pi/4$ (45°), a qual corresponde à difusão semi-infinita, representada pela chamada impedância de Warburg (Z_w). E a segunda, também linear com ângulo de fase $\pi/2$ (90°) (Figura 1.13).

Considerando-se que a difusão do íon é muito mais rápida na solução do que dentro do óxido, pode-se assumir que o transporte de massa é determinado pela transferência iônica através do sólido, logo a resposta é puramente capacitiva. Neste caso, o processo de difusão é limitado pelo acúmulo de carga no eletrodo, levando a uma capacitância limite (C_L), ou também chamada capacitância de difusão, a qual pode ser determinada por:

$$C_L = L^2 / 3DR_L \quad (1.4)$$

onde, L é a espessura do filme, D o coeficiente de difusão do íon através da estrutura do eletrodo e R_L é a resistência limite determinada pela interseção com o eixo real (Z'). A frequência característica que corresponde a essa mudança de inclinação é dada por :

$$\omega_d = D / L^2 \quad (1.5)$$

Com base na equação de difusão, $\partial n / \partial t = D \partial^2 n / \partial x^2$, e considerando a interface bloqueante como condição de contorno chega-se a seguinte equação para descrever este processo:

$$Z = R_w (\omega_d / i\omega)^{1/2} \cot g[(i\omega / \omega_d)^{1/2}] \quad (1.6)$$

onde, a resistência de Warburg é dada por $R_w = L / FAD(dE/Dn)_0$, sendo L a espessura do filme, A a área do eletrodo, F a constante de Faraday e $(dE/dn)_0$ a derivada da voltagem dc com a concentração molar do filme. Então para $\omega > \omega_d$ a função da impedância caracteriza-se pela impedância de Warburg com difusão semi-infinita, e se $\omega < \omega_d$, a função corresponde a um capacitor perfeito.

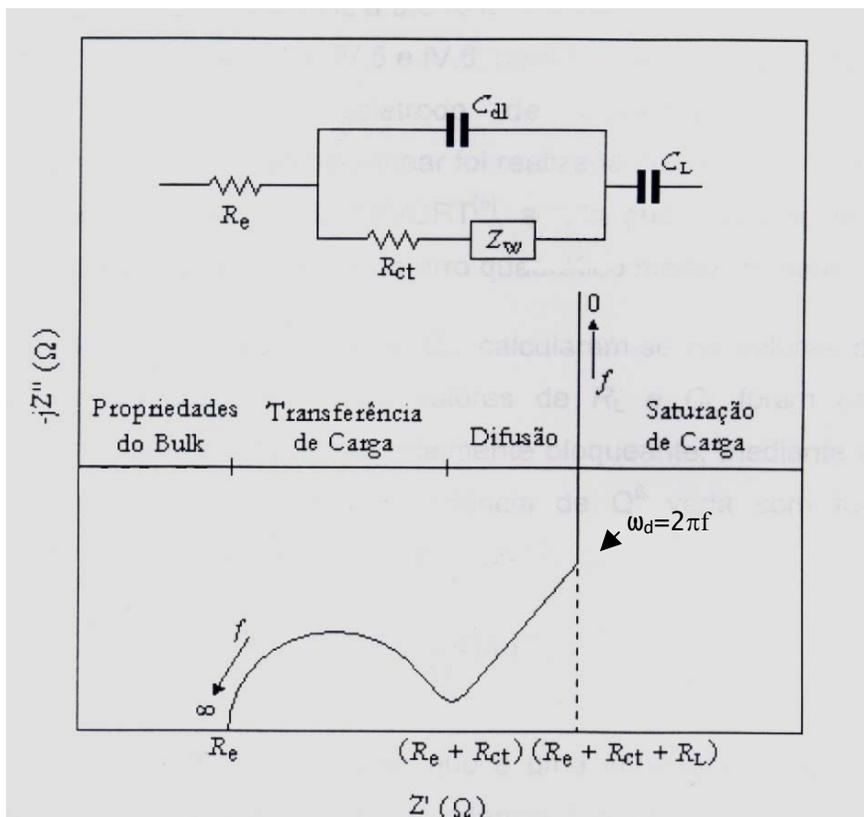


FIGURA 1.13 – Circuito do tipo Randles e sua resposta idealizada no plano da impedância, f =frequência do sinal ac⁶³.

Obviamente que os sistemas reais não apresentam um comportamento absolutamente idêntico ao esquema da Figura 1.13, contudo o modelo mostrou boa concordância com os resultados obtidos por diversos pesquisadores^{44,76,85-88}. A Figura 1.14 mostra o diagrama de impedância obtido por CABANEL et al.⁴⁴ para o Nb_2O_5 . Os autores dividiram o diagrama de Nyquist nas três regiões. Na região de baixa frequência (LF), existe um comportamento capacitivo, onde Z'' varia linearmente com $\omega^{-1}=(2\pi f)^{-1}$. Foram realizadas medidas para diferentes potenciais e observou-se que a inclinação das retas da parte imaginária da impedância pela frequência diminui com a diminuição do potencial. Para a região de frequência intermediária (MF) Z'' e Z' são função linear de $\omega^{-1/2}$ (ângulo de fase 45° - impedância de Warburg). A inclinação das retas de Z'' vs. $\omega^{-1/2}$ também diminui com o potencial. Na

interseção da extrapolação das regiões de LF e MF é obtido a frequência característica, a qual aumenta a medida que o eletrodo é polarizado em potenciais mais positivos. E, finalmente, na região de alta frequência (HF), é observado um semicírculo relativo a reação de transferência de carga.

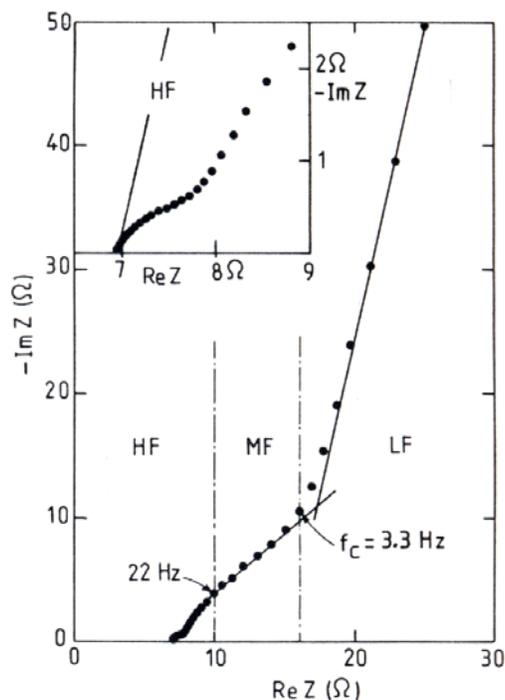


FIGURA 1.14 – Diagrama de Nyquist para o filme de Nb_2O_5 . O detalhe mostra a região de alta frequência⁴⁴.

O comportamento puramente capacitivo na região de baixa frequência mostrado na Figura 1.13, dificilmente é observado nos sistemas filmes de óxidos, como se pode notar na Figura 1.14. Normalmente é observada uma dispersão de frequências, e deste modo, os autores passaram então, a incluir em seus modelos um elemento de fase constante (CPE). A existência de defeitos microscópicos presentes na interface dos eletrodos, tais como: dobras, saliências, trincas, cargas locais não homogêneas, regiões com duas ou três fases, espécies adsorvidas e variação na composição e estequiometria podem levar a variação da contribuição dos elementos R e C em função da posição do eletrodo, porém apenas o efeito médio pode ser observado. Neste

sentido, os modelos mais atuais apresentam um CPE como condição de contorno representando a interface filme/substrato⁸⁹⁻⁹¹. Para o modelo bloqueado com CPE a função da impedância de difusão é dada por:

$$Z = R_w \frac{\alpha \left(\frac{i\omega}{\omega_d} \right)^n + \sqrt{\frac{i\omega}{\omega_d}} \cot g \sqrt{i\omega / \omega_d}}{\frac{i\omega}{\omega_d} + \alpha \left(\frac{i\omega}{\omega_d} \right)^{n+1/2} \cot g \sqrt{i\omega / \omega_d}} \quad (1.7)$$

onde, a condição de contorno que corresponde ao comportamento da superfície na interface filme/substrato é :

$$Z_{fs} = \frac{1}{Q_{fs} (i\omega)^n} \quad (1.8)$$

e o parâmetro α é dado por:

$$\alpha = \frac{Q_{fs} \omega_d^{n-1}}{C_w} \quad (1.9)$$

onde, Q_{fs} e $0 < n < 1$ são o pré- fator do CPE com dimensão Fs^{n-1} e o expoente, respectivamente.

Novamente, para maiores valores de ω ($\omega > \omega_d$) o sistema comporta-se como Warburg ($Z = R_w (i\omega / \omega_d)^{-1/2}$) e para baixos valores de frequência ($\omega < \omega_d$) obedece a equação:

$$Z = R_s + \frac{1}{Q_{fs} (i\omega)^n + C_w i\omega} \quad (1.10)$$

e descreve a linha inclinada que corresponde à resposta da capacitância de difusão C_w e a interface CPE. Sendo que R_s é a resistência em série. Para $\alpha \ll 1$, o comportamento da resposta de impedância tende à inclinação de 90° .

BISQUERT et al.⁹¹, introduziu além do CPE uma linha de transmissão para caracterizar a impedância de uma interface bloqueada não absolutamente lisa, mas que apresenta algum tipo de rugosidade ou porosidade, cuja representação é mostrada na Figura 1.15. A linha de transmissão consiste em um arranjo repetitivo de resistências $r=R_w/L$ e capacitores ideais $c=C_w/L$, finalizada pelo CPE. Logo, a equação (1.6) fica:

$$Z = (r_m \zeta_m)^{1/2} \cot[L(r_m / \zeta_m)^{1/2}] \quad (1.11)$$

onde ζ_m é a impedância transversal na linha e tem-se que:

$$\zeta_m^{-1} = c_m i \omega \quad (1.12)$$

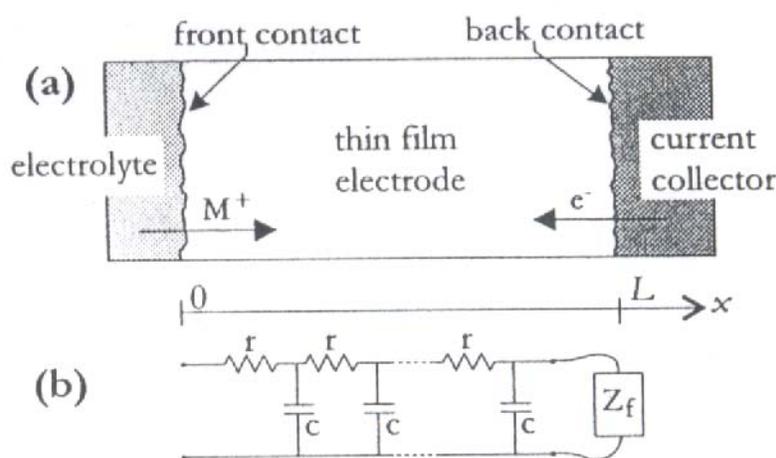


FIGURA 1.15 – (a) Esquema do processo de intercalação. (b) linha de transmissão de comprimento finito L com resistência e capacitância por unidade de comprimento r e c . A linha termina numa impedância arbitrária Z_f do CPE⁹¹.

Muito embora o modelo proposto por BISQUERT et al⁹¹. tenha se mostrado bastante consistente e tenha permitido a obtenção de ajustes dos resultados de impedância de filmes de Nb₂O₅ e WO₃ bastante precisos, evidências experimentais mostraram que a dispersão a baixas frequências poderia ser atribuída a processos que ocorrem na fase volume do óxido. Por esta razão, BISQUERT⁹¹ atualmente esta desenvolvendo uma nova abordagem, não mais considerando um comportamento capacitivo em mais alta frequência, seguido de uma dispersão a baixas frequências como um efeito de rugosidade da interface do filme/eletrodo, mas sim considerando um processo difusional acoplado a ocupação de múltiplos estados de aprisionamento (“traps”) presentes na fase volume do filme. Sendo assim, o modelo que vem sendo desenvolvido considera um processo cinético adicional, acoplado a difusão, trata-se da reação de estado sólido dos íons inseridos com a rede cristalina do óxido. Estas reações são dependentes da cinética de transição entre estados ‘estendidos’ nos quais o íon intercalado pode difundir-se livremente, e estados ‘aprisionados’ nos quais o íon permanece imobilizado.

Este efeito leva à introdução de uma resistência r_k em paralelo a capacitância de difusão. Deste modo a equação 1.12 fica:

$$\zeta m^{-1} = c_m i \omega + \frac{1}{r_k} \quad (1.13)$$

onde $r_k = \frac{1}{k c_m}$,

sendo que k é a constante de reação que descreve a cinética da redução do metal em um sítio do óxido pela inserção de um elétron e um íon Li⁺.

Para que um elemento capacitivo pudesse ser adicionado na região de baixas frequências, foi realizada a seguinte generalização:

$$\zeta_m^{-1} = c_m i\omega + y_t \quad (1.14)$$

onde y_t é a admitância distribuída que representa a inserção de Li^+ em um sítio fixo. Além disso, y_t poderia caracterizar um processo capacitivo ou um elemento pseudoresistivo. Assim, y_t foi associado a um CPE, com uma componente capacitiva e outra resistiva, então:

$$y_t = q_t (i\omega)^\alpha \quad (1.15)$$

Logo, a resposta de impedância é fortemente dependente do número de diferentes níveis de trapeamento presentes no material, sendo que cada um destes níveis introduz um processo RC em série no elemento y_t .

A cinética do processo de difusão com reação foi associada a uma nova linha de transmissão cuja impedância é dada por:

$$\zeta_m^{-1} = c_m i\omega + q_t (i\omega)^\alpha \quad (1.16)$$

onde q_t e α são constantes que caracterizam reações de estado sólido, sendo que $0 \leq \alpha \leq 1$. A linha de transmissão correspondente a esta nova função é mostrada na Figura 1.16.

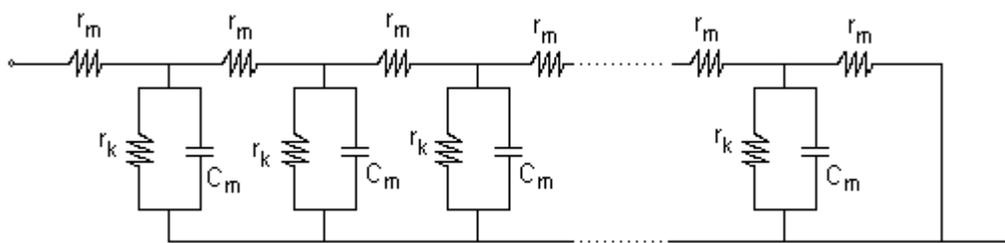


FIGURA 1.16 – Representação da linha de transmissão que caracteriza o processo de difusão com reação.

Desta forma o modelo pode abranger uma série de comportamentos dependendo dos parâmetros q_t e α que não eram previstos pelo modelo de difusão bloqueada com CPE. Com este novo modelo é possível inclusive prever e descrever comportamentos anômalos muitas vezes observados em materiais dopados.

Os modelos apresentados nesta seção foram descritos de forma bastante simplificada, uma vez que, neste momento, a intenção é apenas de nos situarmos a respeito da dinâmica do processo de intercalação.

1.7 - Dispositivos Eletrocromicos

Os dispositivos eletrocromicos (DEs) são caracterizados por sua habilidade em mudar a absorção ou reflexão da luz. Este efeito é obtido pela incorporação de um material cromogênico no dispositivo, na maioria dos casos, na forma de um filme fino.

Várias aplicações têm sido propostas para o emprego de sistemas eletrocromicos, principalmente na indústria automotiva e na arquitetura, como: vidros privativos, divisórias, janelas com rendimento de energia, clarabóias, vidros automotivos, tetos solares e espelhos retrovisores^{93,94}. Entretanto, o interesse comercial no eletrocromismo tem estado mais direcionado para três tipos de produtos: displays, espelhos e janelas. Estes três DEs são representados esquematicamente na Figura 1.17.

Janelas eletrocromicas, também chamadas de “janelas inteligentes” são capazes de modular a luz incidente na região do visível e infravermelho próximo. Um material inteligente, por suas várias definições, é aquele que tem a habilidade para sentir ou responder a um estímulo externo de modo predeterminado e controlado. A função primária de um vidro, particularmente na arquitetura, é transmitir luz. As “janela inteligentes”, por sua vez, em

resposta a um estímulo externo (pulso elétrico), permitem modular a luminosidade e o fluxo de calor em ambientes fechados, minimizando o consumo de energia elétrica utilizada por lâmpadas e aparelhos de ar condicionado, além da possibilidade de conversão e armazenamento da energia absorvida em energia elétrica⁹⁵⁻⁹⁷. Este quadro, faz dos DEs uma tecnologia bastante promissora na conservação de energia.

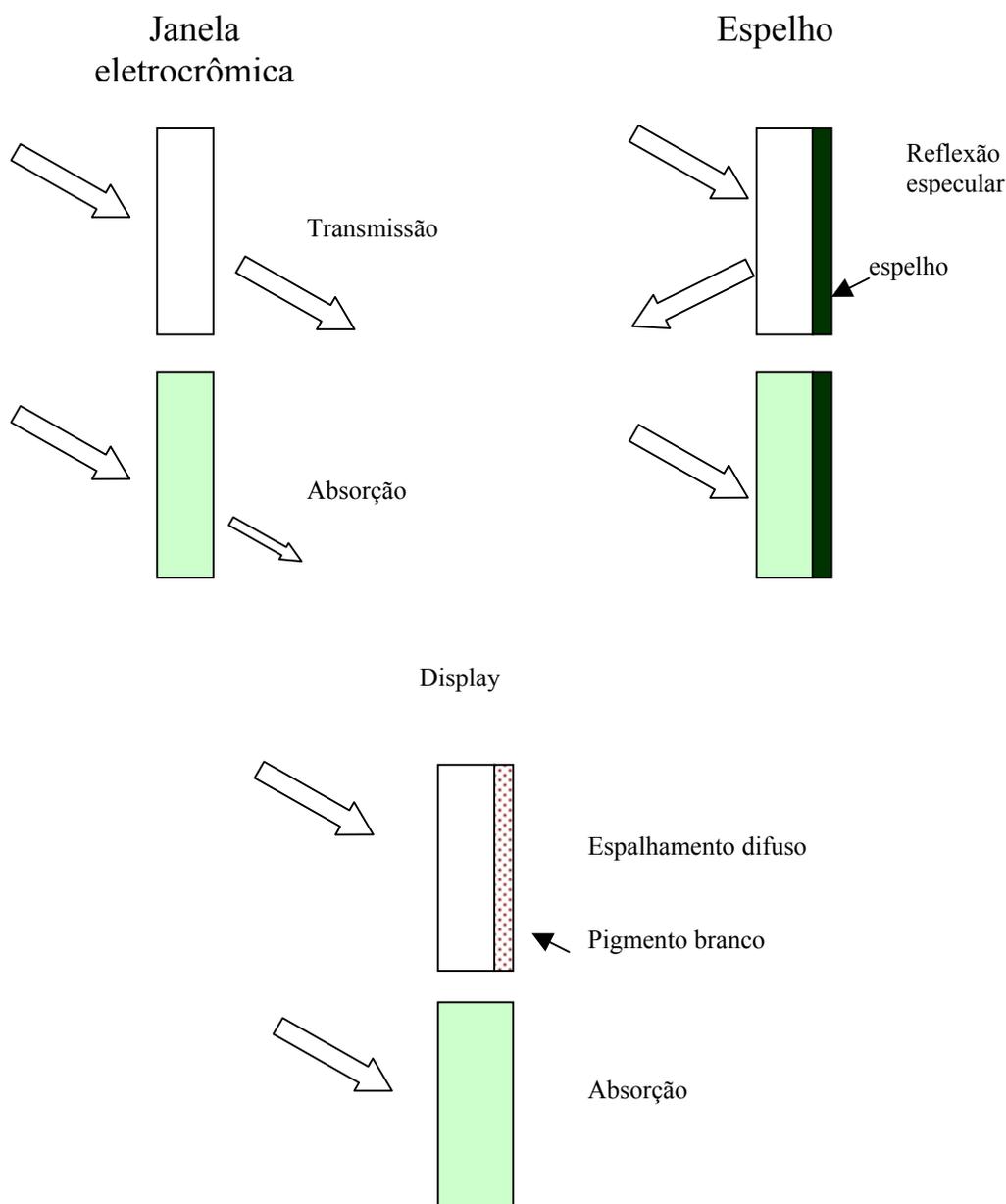


FIGURA 1.17 – Princípio das três diferentes aplicações dos DEs. As setas indicam a entrada e saída da radiação eletromagnética.

A mais convencional das janelas eletrocromicas é um sistema de cinco segmentos cobertos dos dois lados por substratos de vidro, conforme mostra a Figura. 1.18. Os segmentos são:

i) Duas camadas de óxido condutor transparente. Geralmente óxido de estanho e índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com fluor (FTO) depositados por sputtering ou CVD, com uma resistência superficial em torno de $10\Omega/\square$. Tais materiais são comercialmente disponíveis sobre vidro (ITO, FTO) e plástico (ITO). Eles também podem ser produzidos através de rotas químicas⁹⁸, mas embora as propriedades óticas sejam excelentes, as propriedades elétricas dos filmes depositados por sol-gel não são tão boas quanto dos materiais comerciais.

ii) Camada eletrocromica (EE)- A coloração resulta da deslocalização de elétrons entre diferentes estados de valência. Materiais eletrocromicos devem possuir uma resposta ótica que possibilite alta transmitância no estado descolorido (transparência) e alta atenuação no estado colorido. Além disso, a transição entre estes estados deve ser reversível sob uma região bem definida de potencial.

iii) Camada armazenadora de íons (CE)- O contra-eletrodo é o responsável pelo fornecimento de íons para o eletrodo eletrocromico. Ele pode ser óticamente passivo ou atuar como um eletrodo eletrocromico secundário. No caso onde o eletrodo principal é composto por um material eletrocromico catódico, o material do contra eletrodo deve ser um material eletrocromico anódico, por exemplo, NiO ⁹⁹ e Ir_2O_3 ¹⁵. Pois, ambos os eletrodos, cátodo e ânodo, ficarão coloridos ao mesmo tempo.

iv) Eletrólito ou condutor iônico (CI) – É o responsável pelo transporte dos íons entre os dois eletrodos. Geralmente estes eletrólitos são líquidos ou semi-sólidos, uma vez que, a velocidade de difusão de íons através de fluídos é maior, Contudo, eletrólitos líquidos causam danos as camadas EE e CE.

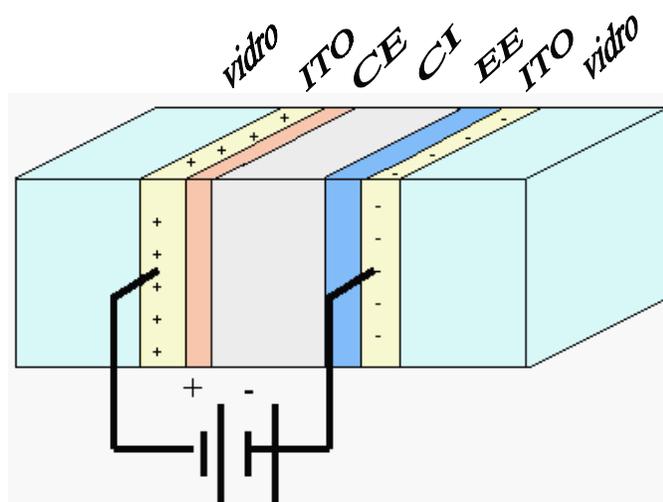
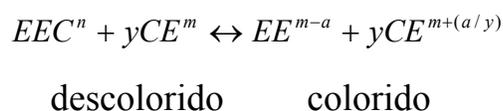


FIGURA 1.18 – Representação esquemática de um dispositivo eletrocromático: EE=eletrodo eletrocromático, CI= condutor iônico CE= contra eletrodo e CT=condutor transparente.

A estequiometria de operação da janela eletrocromática é a mesma para todos os dispositivos. É necessário um balanço de carga entre os eletrodos, tal que a carga inserida durante a semi-reação catódica é exatamente balanceada pela carga extraída do lado anódico do dispositivo. A reação geral pode ser descrita por:



onde EE e CE são o eletrodo eletrocromático e o contra eletrodo, respectivamente e n e m representam os estados de oxidação¹⁰⁰.

Os espelhos eletrocromáticos automotivos atenuam a luminosidade da radiação que chega aos olhos do motorista. A Figura 1.19 mostra a seção transversal de um espelho retrovisor eletrocromático. Os componentes são

basicamente os mesmos de uma janela, porém é necessário o uso de um material refletor. Um foto-sensor é o responsável pela detecção da radiação que chega ao espelho e aciona o sistema de modulação.

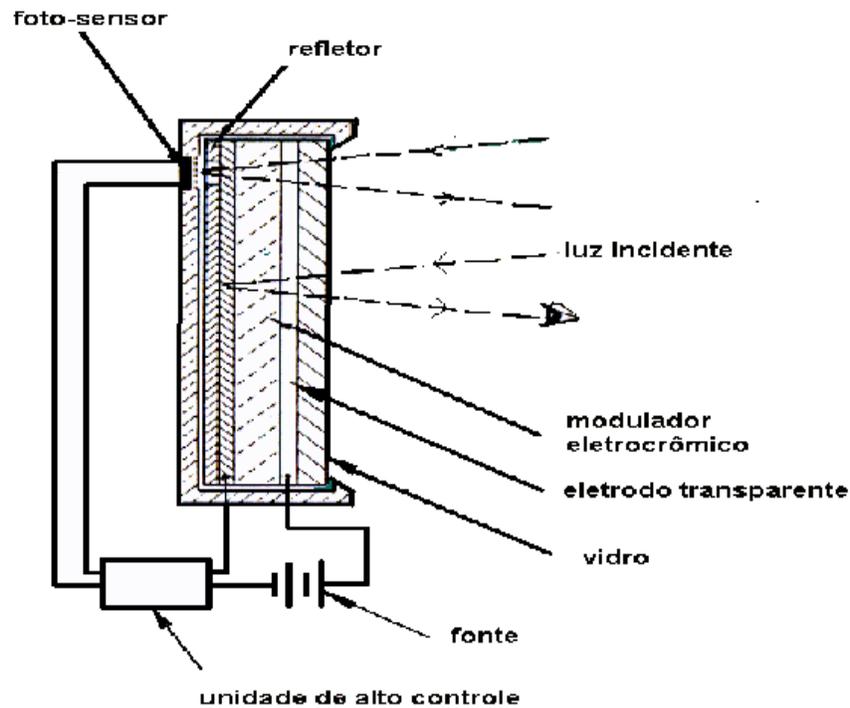


FIGURA 1.19 – Seção transversal de um espelho retrovisor eletrocromático⁷.

No caso dos displays a montagem é um pouco mais complexa, como mostra a Figura 1.20. Cada segmento do display funciona como uma pequena célula independente, cuja configuração é observada na Figura 1.20a.

A qualidade de um DE é dependente dos seguintes fatores: eficiência de coloração, tempo de resposta, reversibilidade eletroquímica, estabilidade térmica e química e ciclabilidade. Todos estes fatores são dependentes, principalmente, da microestrutura e morfologia do material⁷. A Tabela 1.2 mostra algumas condições que devem ser atendidas pelo DE para as três aplicações mostradas até o momento.

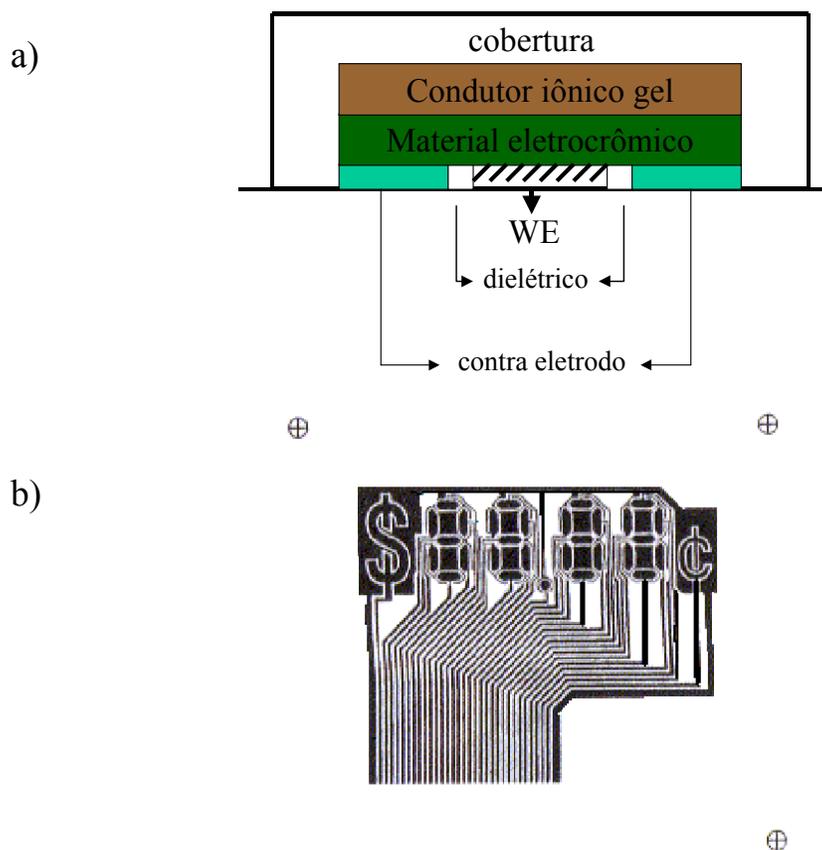


FIGURA 1.20 –a) Seção transversal de um display, b) display com componentes de sete segmentos.

TABELA 1.2 – Comparação das características de dispositivos eletrocromáticos

	Display	Espelho	Janelas
Área (cm ²)	1-50	150	10 ⁴ -10 ⁸
Ciclos	10 ⁶ -10 ⁸	10 ⁵	10 ⁴
Velocidade de ativação (s)	0,1-10	1-10	10-10 ⁴
Carga/ciclo (mCcm ⁻²)	2-20	2-20	20-40
Vida (anos)	>5	>5	10-20
Região espectral (nm)	400-700	400-700	350-2000
Memoria de circuito aberto (s)	>10 ⁴	>10 ⁴ a 5	>10 ⁴ a 0
Temperatura (°C)	0 a 50	-40 a 80	-20 a 80

Os fatores que influenciam a eficiência e o tempo de vida de um DE, podem ser divididos em duas categorias¹⁰¹:

i) Os materiais e o modo de construção do dispositivo:

- eficiência na selagem
- estabilidade individual de cada camada
- estabilidade da interface com o eletrólito
- fatores operacionais, etc.

ii) Condições ambientais:

- região de temperatura ambiente
- razão de aquecimento e resfriamento
- efeito da exposição a radiação UV dos raios solares
- chuva, umidade e outros fatores ambientais

A performance dos DEs depende primordialmente da estabilidade do filme eletrocromico e do contra-eletrodo no dispositivo. Existem várias maneiras possíveis de degradação destes materiais, incluindo o aprisionamento de cargas devido a reações químicas irreversíveis entre o material do filme e os íons injetados^{93,102,103}. Além disso, a falta de integridade estrutural no filme se manifesta através da deslaminação e trincas do filme produzidos pela tensão imposta pela intercalação dos íons injetados¹⁰⁴.

Progressos têm sido realizados na produção de DEs de pequena área, como óculos e espelhos retrovisores automotivos. A Nikon produz óculos eletrocromicos que podem ser utilizados tanto em ambientes claros como escuros, que funciona com um sistema de baterias embutido na haste dos óculos. Nos Estados Unidos, a Donnelly desenvolveu e comercializa espelhos retrovisores eletrocromicos com o nome de SPMTM (Solid Polymer Matrix)¹⁰⁵. Já os dispositivos de grande área, têm apresentado alguns problemas, como: o alto custo da preparação dos materiais pelos métodos de deposição física

(sputtering ou evaporação térmica), dificuldades técnicas para realizar sputtering em grandes áreas, e a baixa performance associada a grande área que é limitada pela resistência da superfície dos eletrodos óticamente transparentes.

Dentro deste contexto, será descrita neste trabalho, a utilização de uma rota de síntese alternativa para a preparação de filmes eletrocromicos, a relação das propriedades eletro-ópticas destes filmes com as variáveis do método de preparação, bem como, a otimização das propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb_2O_5 com a incorporação de dopantes. Além disso, uma nova abordagem foi dada com relação aos aspectos cinéticos do processo de coloração do Nb_2O_5 .

2- MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Reagentes

O ácido cítrico (Synth), o etileno glicol (p.a. Merck), o complexo $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]3\text{H}_2\text{O}$ – oxo-tris(oxalo)niobato de amônia e hidrogênio (CBMM), e os dopantes $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ – nitrato cérico amoniacal (BDH), $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$ - isopropóxido de titânio (IV) (Hulls-AG) e $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$ - isopropóxido de zircônio (IV) (Aldrich) utilizados na preparação das resinas precursoras dos óxidos, assim como o solvente acetonitrila (p.a. Merck) foram usados conforme recebidos.

2.1.1 – Preparação do eletrólito LiClO_4

O LiClO_4 utilizado como eletrólito foi sintetizado a partir de LiCO_3 (Synth) e HClO_4 (p.a. Merck). A preparação consistiu na adição de alguns mililitros de água Milli-Q a 0,018 mol de Li_2CO_3 . Em seguida, foi feita a adição lenta de 0,037 mol de HClO_4 sob constante agitação. O ácido foi adicionado até a dissolução completa do sal e o pH final foi mantido entre 3 e 4. Após o término da reação foram adicionados 30 mL de água e procedeu-se com a cristalização em banho maria. Durante a cristalização do sal, as impurezas menos solúveis (formam uma nata sobre a solução) foram retiradas com o auxílio de uma espátula de vidro. As impurezas mais solúveis foram eliminadas vertendo-se o copo de béquer quando restavam algumas gotas de líquido no fundo do béquer. Novamente, o sal foi diluído em água e realizou-se uma recristalização. Em seguida, o material foi seco à vácuo durante 33 horas e então armazenado em dessecador.

2.1.2 – Preparação do citrato de estanho

O citrato de estanho - $C_6H_6O_7Sn_2.H_2O$, utilizado também como dopante foi preparado a partir de cloreto de estanho (Merck), ácido cítrico (Merck) e hidróxido de amônia (Merck). 0,5 mols de $SnCl_2$ foram dissolvidos em uma solução de ácido cítrico 0,25 mol/L. O citrato de estanho formado foi, então, precipitado com NH_4OH (1 mol/L). Em seguida, o precipitado foi filtrado com água Milli-Q gelada, e após sua secagem em estufa a $100^\circ C$ por 1 hora foi armazenado em dessecador.

2.2 - Técnicas de Análise e Caracterização

2.2.1 – Análise Térmica

As técnicas de análise termogravimétrica (TG) e análise calorimétrica exploratória (DSC) foram utilizadas para acompanhar a evolução dos processos de polimerização e decomposição das resinas precursoras para a formação dos óxidos. Para a realização destas medidas foi utilizado um equipamento NETZCH STA modelo 409C. Os experimentos foram realizados em cadinhos de alumina com taxa de aquecimento de $10^\circ C/ min$ em atmosfera de ar sintético com fluxo de $50cm^3/min$.

2.2.2 – Difração de Raios-X

Os óxidos obtidos na forma de pó ou filme tiveram suas estruturas caracterizadas através de medidas de difração de raios-X (XRD). Tais medidas foram realizadas por um difratômetro SIEMENS modelo D5000, com radiação incidente $CuK\alpha$ e $\lambda=1,5406\text{Å}$.

O tamanho de cristalito médio das amostras foi estimado através do pico de maior intensidade pela equação de Scherrer:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (2.1)$$

onde D é o tamanho de cristalito na direção hkl , λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), K é uma constante empírica (0,9) e β é a largura a meia altura do pico. β é corrigido através de um padrão externo de SiO_2 segundo a equação:

$$\beta = (\beta^2_{\text{amostra}} - \beta^2_{\text{SiO}_2})^{1/2} \quad (2.2)$$

onde β_{amostra} e β_{SiO_2} são a largura a meia altura do pico da amostra e do padrão, respectivamente.

2.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a análise da morfologia da superfície dos filmes, bem como para a determinação das espessuras dos mesmos. Foi utilizado um microscópio digital de varredura ZEISS modelo 940A.

2.2.4 – Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos através de um espectrômetro JOBIN YVON-SPEX modelo T64000, com laser de 514,5nm (luz verde) e potência de 10mW.

2.2.5 – Técnicas Eletroquímicas

Os estudos de voltametria cíclica dos filmes de Nb₂O₅ puros e dopados depositados sobre ITO foram realizados através de um potenciostato/galvanostato EG & G PARC modelo 263, no intervalo de potencial compreendido entre 0,5 e -1,5 V. Saltos cronoamperométricos foram realizados entre estes potenciais durante as medidas espectrofotométricas.

Para as medidas de espectroscopia de impedância foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT20. A amplitude de sinal foi de 0,1 V r.m.s., e a faixa de frequência utilizada foi de 50 kHz à 1 mHz.

2.2.5.1 – Eletrodos e célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de um compartimento e três eletrodos: o eletrodo de trabalho (óxido/ITO), o contra-eletrodo (lâmina de platina) e o eletrodo de referência (eletrodo de prata), como mostra a Figura 2.1. O eletrólito LiClO₄ (0,1M)/CH₃CN foi desoxigenado através do borbulhamento de nitrogênio super seco.

2.2.6 – Técnicas Eletro-ópticas

Para a determinação das propriedades electrocrômicas dos filmes foram realizadas medidas de transmitância ótica “in situ” durante a polarização anódica e catódica dos eletrodos. Para estas análises a célula eletroquímica foi substituída por uma célula ótica com janelas planas (Figura 2.2). Os espectros de transmitância dos filmes foram obtidos através de um espectrofotômetro UV-Vis-NIR CARY modelo 5G, na região de comprimento de onda entre 300 e 800nm. Além dos espectros na região do visível, foram realizadas medidas

cinéticas com λ fixo em 620nm durante saltos cronoamperométricos para a determinação da eficiência electrocrômica dos materiais, bem como para os testes de ciclabilidade para longos períodos de tempo.



FIGURA 2.1 – Células electroquímica utilizada: ET= eletrodo de trabalho – Nb_2O_5 / ITO/ vidro, ER= eletrodo de referência – fio de prata, CE= contra eletrodo – placa de platina e N= entrada para N_2 .

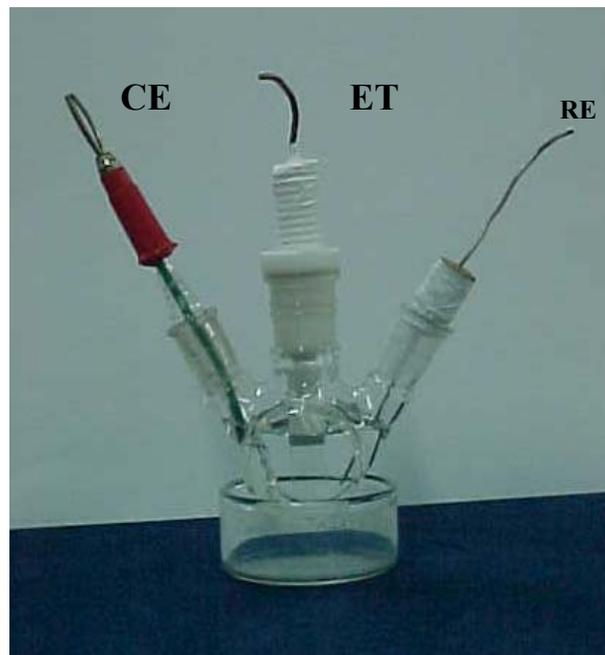


FIGURA 2.2 – Células eletroquímica utilizada: ET= eletrodo de trabalho – Nb_2O_5 / ITO/ vidro, ER= eletrodo de referência – fio de prata e CE= contra eletrodo – placa de platina.

2.3 – Obtenção do Nb_2O_5 pelo Método de Pechini

2.3.1 – Preparação das Resinas Precursoras de Nb_2O_5

Para a preparação das resinas, o ácido cítrico foi adicionado ao etileno glicol sob constante agitação e temperatura de aproximadamente 70°C. Após total dissolução do ácido cítrico, fez-se a adição do complexo de nióbio, lentamente. Tanto a agitação quanto a temperatura foram mantidos até a dissolução completa do complexo.

2.3.2 – Preparação do Nb_2O_5 na Forma de Pó e de Filme

Para as amostras preparadas na forma de pó, as resinas foram depositadas em cápsulas de porcelana, calcinadas em temperaturas e tempo pré-determinados e em seguida foram pulverizadas em almofariz de ágata.

No caso dos filmes, uma vez obtida a resina, estes foram depositados sobre lâminas de vidro cobertas com ITO (Donnelly, 20 Ω/\square) pela técnica de “dip-coating”. O processo consiste na imersão do substrato na resina e sua retirada a velocidade constante, conforme mostra a Figura 2.3. As velocidades de retirada do substrato de 0,5 cm/min e 2,0 cm/min foram empregadas para os filmes preparados com 3 e 1 camada, respectivamente. Após a deposição da camada de resina, o material era tratado termicamente à 110°C durante 60 min e posteriormente calcinado.

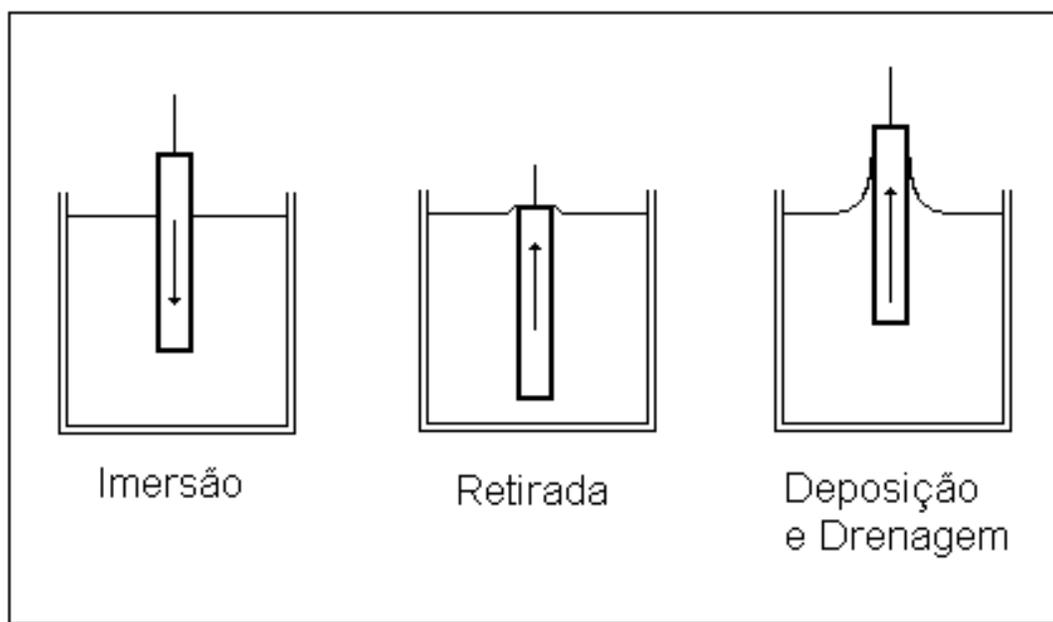


FIGURA 2.3 – Preparação de filmes pela técnica de “dip-coating”.

2.3.3 – Preparação dos Filmes de Nb_2O_5 Dopados

Para a preparação dos filmes dopados foi feita inicialmente a adição dos dopantes $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$, $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$ ou $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Sn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ao etileno glicol. Foram preparados filmes com concentrações de dopantes entre 0,1 e 10 mol% em relação ao Nb_2O_5 . Os filmes dos óxidos foram produzidos por “dip-coating” a velocidade de 2 cm/min. Em seguida, eles foram tratados termicamente a 110°C por 60 min e 500°C durante 120 min. A Figura 2.3 mostra o processo total de preparação dos filmes.

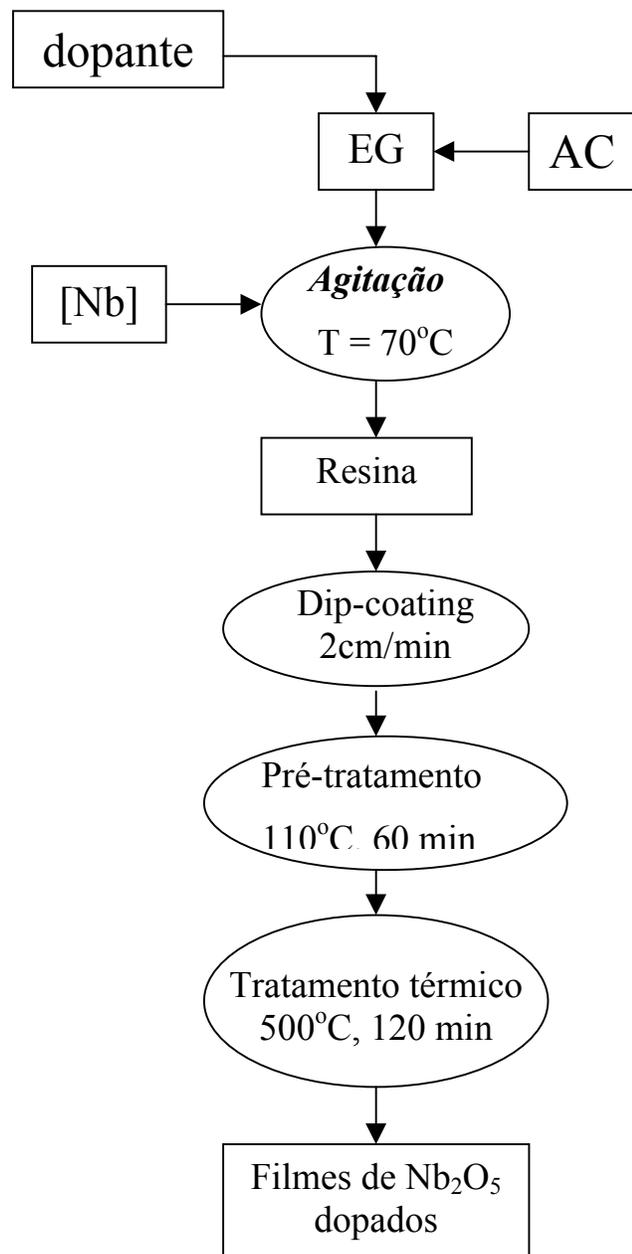


FIGURA 2.4 – Preparação de filmes de Nb₂O₅ dopados pelo método de Pechini. AC= ácido cítrico, EG= etileno glicol e [Nb]= NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃]3H₂O.

2.4 - Planejamento Fatorial

A crescente utilização de métodos quimiométricos reflete a preocupação de toda classe científica em projetar seus experimentos de forma que eles sejam capazes de fornecer exatamente a informação que procuram, no menor tempo e ao menor custo.

Na etapa inicial do trabalho, buscou-se avaliar o efeito de algumas variáveis sobre a resposta ótica e eletroquímica dos filmes do óxido de nióbio, através da metodologia de planejamento fatorial.

O planejamento fatorial (PF) baseia-se na relação fator/resposta, onde são chamados de fatores todas as variáveis que, em princípio, atuam sobre a resposta de um dado sistema, sendo que os valores dos fatores são denominados níveis^{106,107}.

O primeiro passo na realização de um planejamento fatorial é a especificação dos níveis (valor superior e valor inferior) em que cada fator (k) será estudado. A execução de um PF consiste em realizar experimentos em todas as combinações possíveis dos fatores em todos os seus níveis. Uma matriz é montada a partir dessas combinações. Os resultados dos experimentos, são adicionados à matriz, que após a resolução, indica quais os fatores principais e quais os efeitos de interação de fatores que influenciam na resposta desejada. Mas do que isto, os planejamentos fatoriais permitem estimar quantitativamente os efeitos principais (relativos aos fatores), bem como os efeitos de interação entre eles.

Considerando um PF contendo k fatores, e que todos eles são estudados em n níveis, então o número total de experimentos a serem realizados será igual a n^k . O estudo de qualquer variável sobre uma dada resposta implica na realização de experimentos em pelo menos dois níveis desta variável. Portanto, o planejamento fatorial em dois níveis é a forma mais simples de

observar o resultado de uma variação, e foi a metodologia escolhida para investigar este sistema contendo três variáveis, como será mostrado a seguir.

2.4.1 - Planejamento Fatorial 2^3 Empregado para o Sistema Nb_2O_5

As variáveis escolhidas para serem investigadas empregando o planejamento fatorial foram: a razão molar entre o ácido cítrico (AC) e o etileno glicol (EG), a razão molar entre o ácido cítrico e o precursor de nióbio(Nb) e a temperatura de calcinação. As variáveis com seus respectivos níveis superior e inferior são mostrados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Variáveis de preparação para os filmes de Nb_2O_5 .

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
C- AC/EG (M/M)	1:4	1:16
M- AC/Nb (M/M)	20:1	10:1
T- temperatura de calc.(°C)	500	580

Para a realização do planejamento fatorial é necessária a construção de uma matriz na qual são especificados cada um dos experimentos. Esta matriz foi montada segundo a ordem padrão, onde cada fator corresponde a uma coluna, sendo atribuídos os sinais dos níveis inferior (-) e superior (+) da seguinte forma: todas as colunas iniciam com o nível (-) e depois os sinais são alternados. Para a 1ª coluna alternam-se um a um, para a segunda dois a dois e para a terceira coluna quatro a quatro, e assim sucessivamente, caso existam mais variáveis. O número de linhas corresponde ao número total de experimentos, no caso, $2^3=8$. A matriz para o planejamento fatorial 2^3 é mostrada na Tabela 2.2:

TABELA 2.2 – Matriz do planejamento fatorial 2^3

Ensaio	Amostra	C	M	T
1	Nb ₂ O ₅ (01)	-	-	-
2	Nb ₂ O ₅ (02)	+	-	-
3	Nb ₂ O ₅ (03)	-	+	-
4	Nb ₂ O ₅ (04)	+	+	-
5	Nb ₂ O ₅ (05)	-	-	+
6	Nb ₂ O ₅ (06)	+	-	+
7	Nb ₂ O ₅ (07)	-	+	+
8	Nb ₂ O ₅ (08)	+	+	+

O efeito principal de uma variável é, por definição, a média dos efeitos da variável nos dois níveis das outras variáveis, e é calculado pela diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior para todos os experimentos, portanto, neste caso, para a variável C temos:

$$C = \bar{a}_+ - \bar{a}_- \quad (2.3)$$

onde, \bar{a}_+ e \bar{a}_- são as respostas médias observadas para os níveis superior e inferior da variável.

Além dos valores dos efeitos principais, tem-se também os efeitos de interação de variáveis, os quais medem o quanto duas ou mais variáveis interagem, isto é, o quanto o efeito de uma variável depende do nível da outra. Neste caso,. Os efeitos de interação são dados pelos produtos: C x M, C x T, M x T e C x M x T.

Deste modo, a resposta da matriz \mathbf{X} pode ser calculada por:

$$\mathbf{X} = \begin{array}{c|cccccccc} & \text{I} & \text{C} & \text{M} & \text{T} & \text{CM} & \text{CT} & \text{MT} & \text{CMT} \\ \hline & + & - & - & - & + & + & + & - \\ & + & + & - & - & - & - & + & + \\ & + & - & + & - & - & + & - & + \\ \mathbf{X} = & + & + & + & - & + & - & - & - \\ & + & - & - & + & + & - & - & + \\ & + & + & - & + & - & + & - & - \\ & + & - & + & + & - & - & + & - \\ & + & + & + & + & + & + & + & + \end{array}$$

sendo que, a coluna I corresponde a média global de todos os experimentos, e os efeitos serão dados pela coluna resultante do produto de \mathbf{X} pelo vetor resposta \mathbf{a} , dividido por 4. No caso da média, seu valor é dado pelo produto \mathbf{Xa} dividido por 8.

Cada amostra foi preparada em duplicata para a realização da estimativa do erro experimental associado à determinação de uma resposta individual. O erro foi calculado segundo as equações mostradas abaixo:

$$s_i^2 = \frac{\sum d_i^2}{n-1} \quad (2.4)$$

onde, a variância, s_i^2 , é dada pela somatória dos quadrados das diferenças d_i , ou desvios, de cada valor individual em relação a média de todos os valores da amostra, dividido por $n-1$, sendo que n representa o número de repetições do experimento.

A variância de cada efeito (S^2) é dada por:

$$S^2 = \frac{\sum s_i^2}{N} \quad (2.5)$$

onde, N representa o número de experimentos do planejamento fatorial.

Portanto, o erro padrão de cada efeito é obtido pela raiz quadrada da variância dos efeitos dividida por dois (eq. 2.6), e o erro da média corresponde a metade desse valor.

$$V(\text{efeito}) = \left(\frac{S^2}{2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

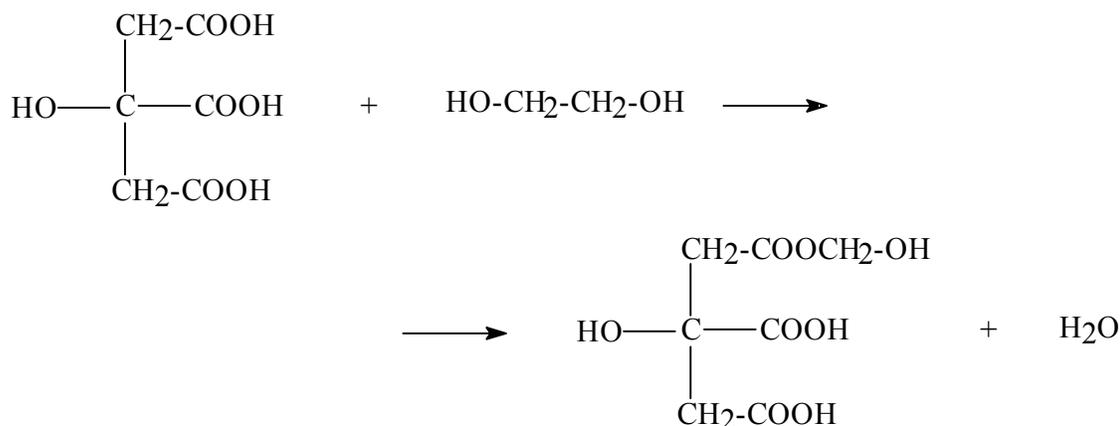
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Estudo do mecanismo de degradação da porção orgânica

3.1.1 – Caracterização térmica da resina precursora sem metal

O processo de decomposição térmica do polímero formado pelo método de Pechini foi acompanhado por medidas de análise termogravimétrica (TG) e análise calorimétrica exploratória (DSC). Inicialmente foram estudadas as resinas precursoras na ausência do metal. Foram preparadas quatro diferentes resinas nas seguintes razões molares entre ácido cítrico e etileno glicol, AC/EG: 1/2, 1/4, 1/10 e 1/16.

Nas Figuras 3.1 a 3.4 são apresentadas as curvas de TG e DTG para as diferentes composições. As informações quantitativas extraídas dos termogramas estão sumarizadas na Tabela 3.1. Os processos de perda de massa para temperaturas de até 170°C observadas inicialmente, surgem devido a evaporação de água, um subproduto da reação de esterificação entre o ácido cítrico e o etileno glicol, de acordo com a seguinte equação:



Este processo caracteriza-se por um pico endotérmico na curva de DSC, como mostra a Figura 3.5.

De um modo geral, as resinas apresentaram quatro processos principais de perda de massa, após os processos iniciais de eliminação de água. O primeiro destes processos ocorre em temperaturas entre 140 e 230°C e deve estar relacionado à evaporação do etileno glicol que não reagiu, cujo ponto de ebulição é de 198°C. A perda de massa relacionada ao EG em temperaturas menores do que a temperatura de ebulição do composto ocorre por evaporação devido ao fluxo de ar sintético sobre a célula de medida. Como a panela é aberta (através de um orifício) a perda de massa por evaporação ocorre. Pode-se observar que para as amostras contendo maior quantidade de ácido cítrico (1:2 e 1:4), estão presentes dois picos sobrepostos nesta região nas curvas de DTG.

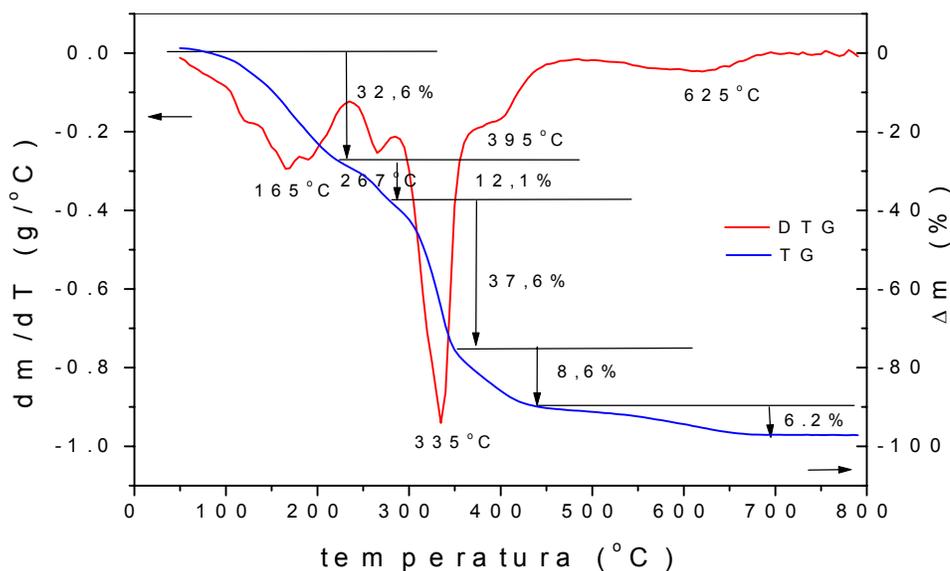


FIGURA 3.1 - Curvas de TG e DTG da decomposição das resinas contendo razão molar AC/EG= 1:2. Taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³ min⁻¹.

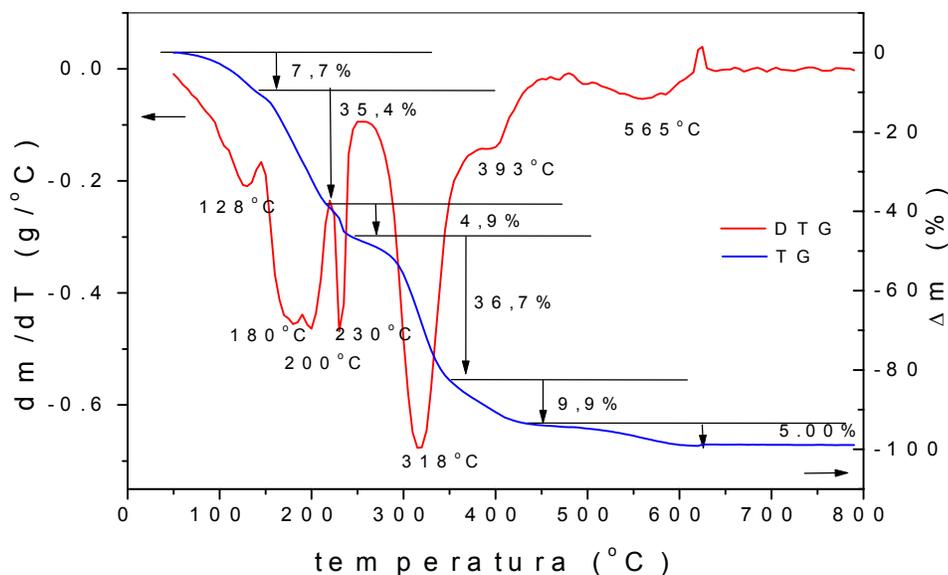


FIGURA 3.2 - Curvas de TG e DTG da decomposição das resinas contendo razão molar AC/EG= 1:4. Taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

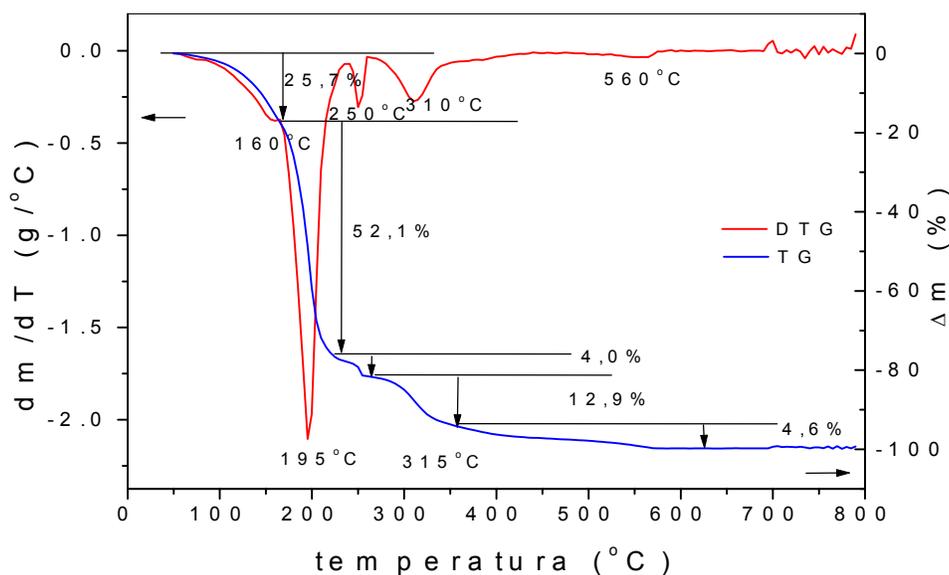


FIGURA 3.3 - Curvas de TG e DTG da decomposição das resinas contendo razão molar AC/EG= 1:10. Taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

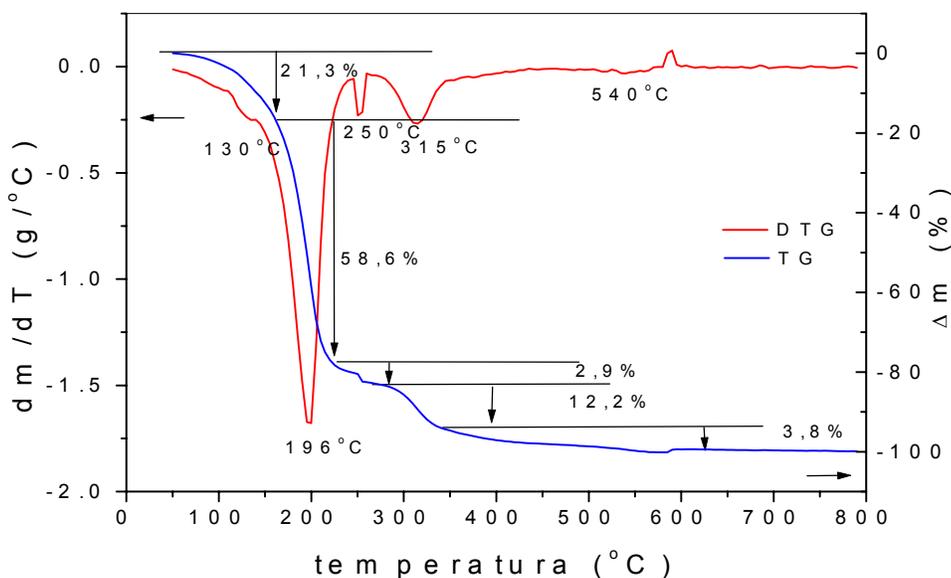


FIGURA 3.4 - Curvas de TG e DTG da decomposição das resinas contendo razão molar AC/EG= 1:16. Taxa de aquecimento de $10^\circ C$ em atmosfera de ar sintético com fluxo de $50\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

O terceiro processo de perda de massa, caracteriza-se por um único pico com temperaturas de máxima velocidade de decomposição de 267 e $230^\circ C$ para as resinas de composição 1:2 e 1:4, e $250^\circ C$ para as resinas de composição 1:10 e 1:16. Este processo pode estar ocorrendo devido à evaporação de etileno glicol retido dentro da rede do polimérica, ou à decomposição inicial das cadeias do polímero. Em qualquer uma das hipóteses é esperado um aumento da perda de massa nesta região, em função do aumento da concentração de ácido cítrico. Este efeito foi observado e os valores de perda de massa são mostrados na Tabela 3.1. As curvas de DSC (Figura 3.5) mostram um pico agudo endotérmico nesta região de temperatura, indicando a evaporação do etileno glicol puro. Além disso, ocorre um aumento substancial da perda de massa a medida que a concentração de AC diminui, o que é razoável, uma vez que a quantidade de EG que não reage aumenta. Uma análise quantitativa dos resultados obtidos

indica que, apesar da grande variação de concentração de AC, não ocorrem variações do mecanismo do processo de polimerização, uma vez que a quantidade de EG liberado nestes processos é sempre proporcional à razão AC/EG, conforme apresentado na Figura 3.6.

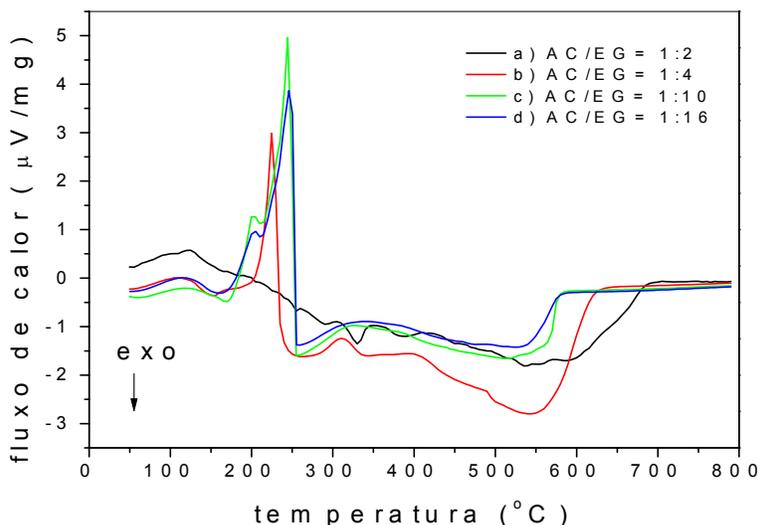


FIGURA 3.5 – Curvas de análise calorimétrica exploratória (DSC) da decomposição das resinas contendo diferentes razões AC/EG: a) 1:2, b) 1:4, c) 1:10 e d) 1:16. Taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³ min⁻¹.

Os processos de perda de massa observados entre as temperaturas de 260 e 460°C podem estar relacionados à quebra das ligações químicas do polímero, levando à formação de CO₂, CO e H₂O. Um pico adjacente é observado para as resinas com maior concentração de ácido cítrico. Isto deve ocorrer devido à presença de polímeros com diferentes tamanhos de cadeia e graus de entrecruzamento.

Finalmente, na região entre 500 e 700°C são observadas pequenas perdas de massa, as quais devem estar associadas à combustão da matéria orgânica remanescente.

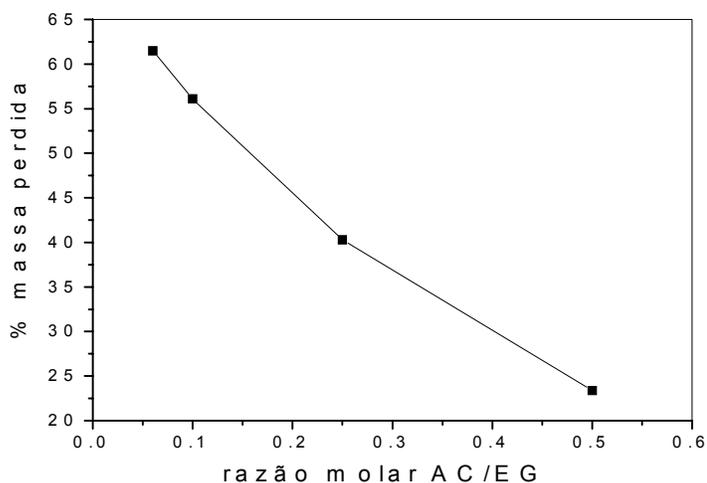


FIGURA 3.6 – Perda de massa durante o 2° e 3° processos em função da concentração de ácido cítrico.

A Tabela 3.1 mostra as perdas de massa, bem como, a temperatura de máxima velocidade dos principais processos de decomposição. Embora os picos das curvas de DTG sejam assimétricos, a função gaussiana foi empregada na deconvolução dos picos para a obtenção de uma aproximação dos valores de perda de massa associados aos processos.

Observa-se que quanto maior a quantidade de ácido cítrico adicionado à solução, maior é a perda de massa associada aos 3°, 4° e 5° processos. Por outro lado, quanto maior a razão AC/EG, menor é a perda de massa associada ao processo de decomposição do etileno glicol, como esperado. Segundo TAI e LESSING¹⁰⁶ o excesso de EG não evapora, ficando confinado no interior da rede polimérica e isto acaba impedindo a expansão do volume da solução durante o tratamento térmico. Contudo, uma alta concentração de etileno glicol é de fundamental importância no processo de densificação de filmes de óxidos neste método de preparação. Desta forma, os resultados indicam ainda que o EG pode estar localizado tanto entre as cadeia poliméricas como atuando como solvente das mesmas, uma vez que o processo de evaporação ocorreu em duas etapas.

TABELA 3.1 – Processos de decomposição para a diferentes composições de resina

	Razão AC/EG							
	1:2		1:4		1:10		1:16	
	T_{max} (°C)	% de perda						
1 ^o processo								
<i>pico 1</i>	89	3,1	-	-	-	-	108	6,1
<i>pico 2</i>	122	4,5	128	7,7	-	-	-	-
<i>pico 3</i>	151	6,1	-	-	-	-	141	15,2
<i>pico 4</i>	167	7,6	-	-	160	25,7	-	-
2 ^o processo								
<i>pico 1</i>	191	6,9	180	22,6	195	52,1	196	58,6
<i>pico 2</i>	210	4,4	200	12,8	-	-	-	-
3 ^o processo								
	267	12,1	230	4,9	250	4,0	250	2,9
4 ^o processo								
<i>pico 1</i>	335	37,6	318	36,7	310	12,9	315	12,2
<i>pico 2</i>	395	8,6	393	9,9	-	-	-	-
5 ^o processo								
	615	6,2	565	4,7	560	4,6	540	3,8
Total		97,1		99,3		99,3		98,8

As curvas de DSC apresentadas na Figura 3.5 mostram, além do pico endotérmico, referente à evaporação de água, outro pico endotérmico em 224°C para a resina de composição 1:4 e em 245°C para as resinas 1:10 e 1:16. Estas duas últimas composições também apresentam um outro pico endotérmico em torno de 200°C. Em correlação com os dados de TG nota-se que os picos endotérmicos estão relacionados à evaporação do EG. Para a resina 1:2 não se observa nenhum pico endotérmico entre 150 e 250 °C indicando que a ebulição do EG ocorre abaixo do nível detectável, isto é, a maior parte do EG é consumido na reação de esterificação.

Por fim, para a região de temperatura relacionada à quebra das ligações químicas do polímero e a decomposição da matéria orgânica, são observados

processos exotérmicos. Os picos exotérmicos em 335 e 395°C na resina 1:2 estão associados aos dois processos de perda de massa devido à degradação do polímero. Para a resina 1:4, o DSC mostra apenas uma banda larga e para as demais composições o processo não se define na curva de DSC, devendo estar sobreposto ao processo seguinte. As entalpias associadas aos processos de degradação do polímero não foram determinadas, mas é possível observar-se que para a resina de razão molar igual a 1:4 este processo é mais pronunciado, indicando um aumento na energia de ligação da cadeia polimérica, devido à existência de um grau maior de polimerização e provavelmente maior número de ligações cruzadas para esta composição da resina.

Uma observação importante está relacionada à temperatura final da banda exotérmica correspondente ao processo de combustão da matéria orgânica remanescente. Nota-se que quanto maior a quantidade de ácido cítrico, isto é, maior taxa de polimerização, maior é o tempo de duração deste processo.

3.1.2 – Caracterização térmica da resina precursora com nióbio

As Figuras 3.7 a 3.14 mostram as curvas de TG-DTG e DSC para as resinas contendo diferentes razões de AC/Nb em diferentes razões AC/EG.

Em princípio, esperava-se que a variação da concentração do sal precursor metálico apenas estivesse relacionada a concentração de núcleos de crescimento do óxido. Contudo, os resultados de análise térmica revelaram um outro efeito da presença do metal.

Em seguida é realizada uma discussão sobre cada uma das resinas e, ao final, uma discussão geral.

Os valores de perda de massa, bem como as temperaturas dos processo para cada composição de resina são mostrados nas Tabela 3.2 a 3.4.

Para as resinas de composição AC/EG=1:16 (Figura 3.3 e 3.4), as curvas de DTG são bastante semelhantes à curva da resina sem metal, inclusive, os valores de perda de massa de cada processo são bastante próximos, com exceção do pico em 250°C (etileno glicol confinado), o qual aparece com menor intensidade nas resinas contendo nióbio.

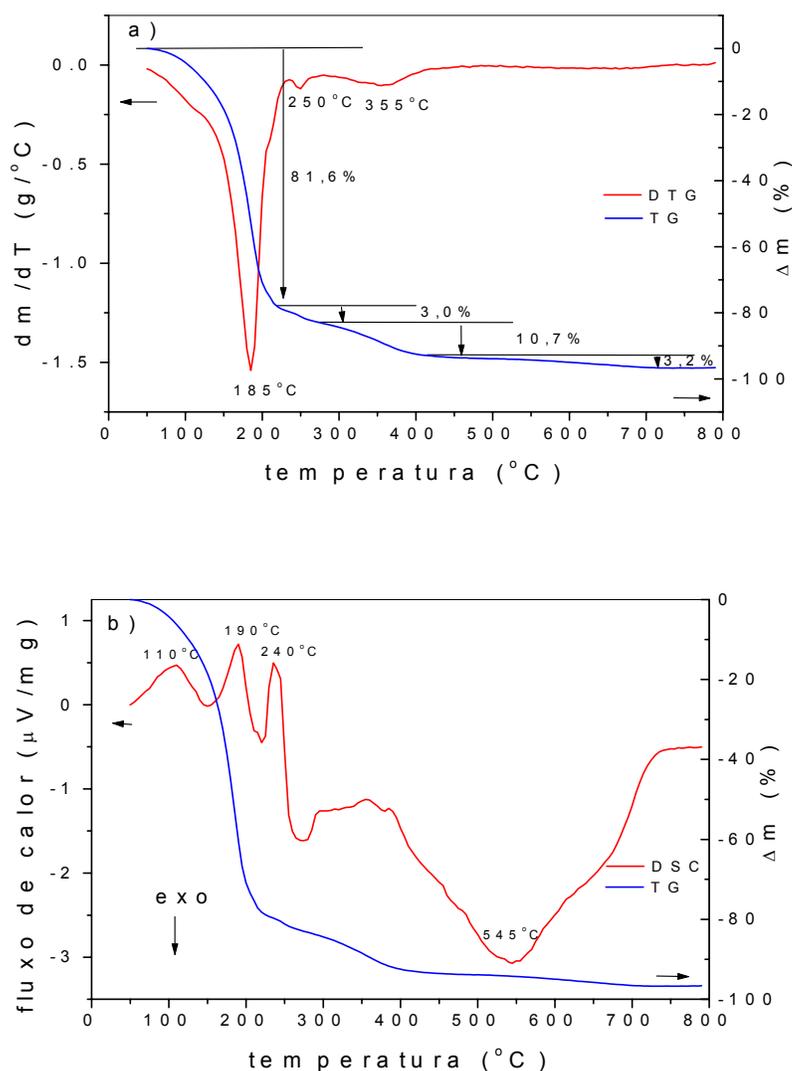


Figura 3.7 - a) Análise termogravimétrica (curva de TG e DTG) e b) análise calorimétrica exploratória (curva de DSC e TG) da decomposição da resina contendo AC/EG= 1:16 e AC/Nb=10:1, taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³min⁻¹.

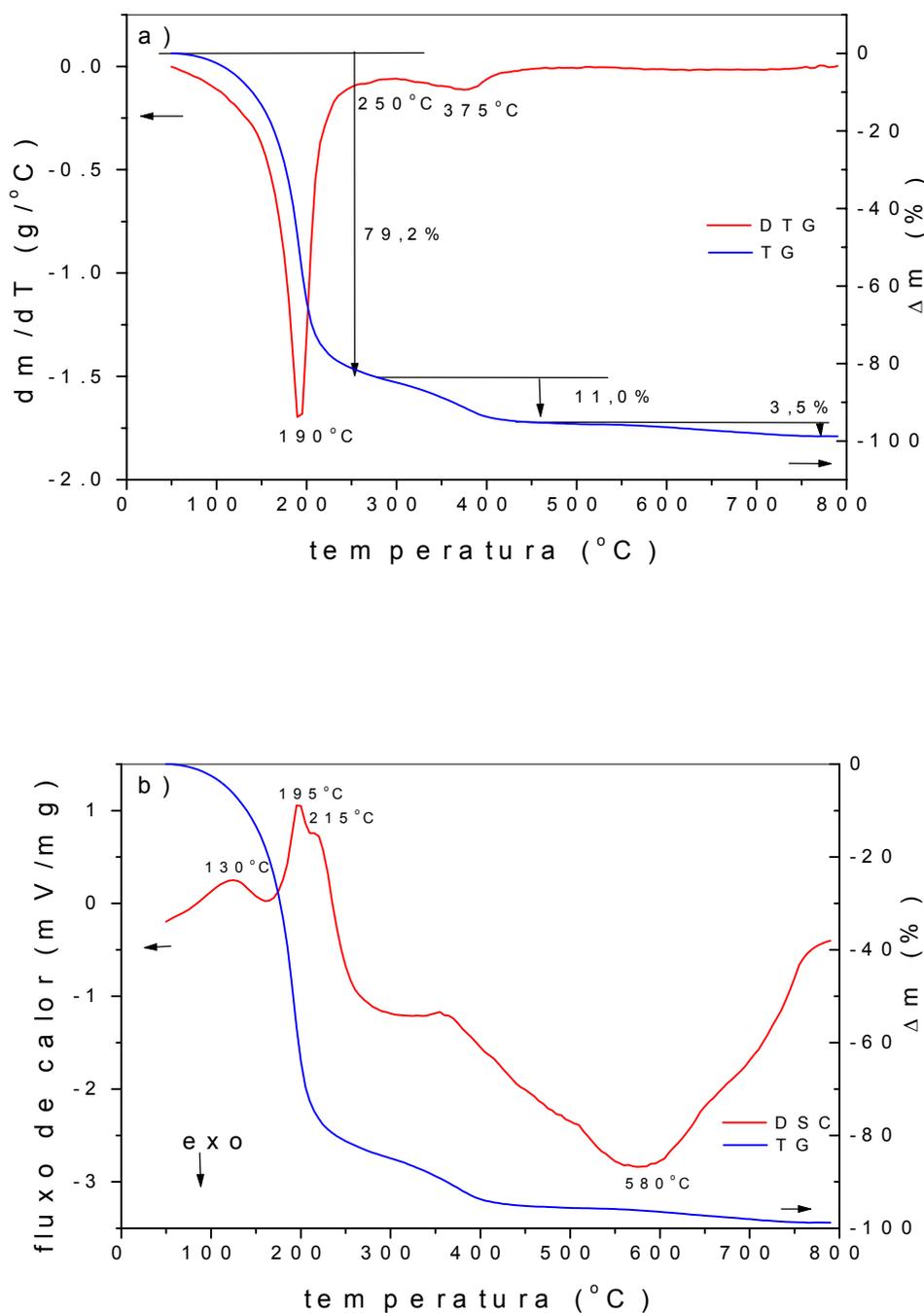


FIGURA 3.8 - a) Análise termogravimétrica (curva de TG e DTG) e b) análise calorimétrica exploratória (curva de DSC e TG) da decomposição da resina contendo AC/EG= 1:16 e AC/Nb=20:1, taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de $50\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

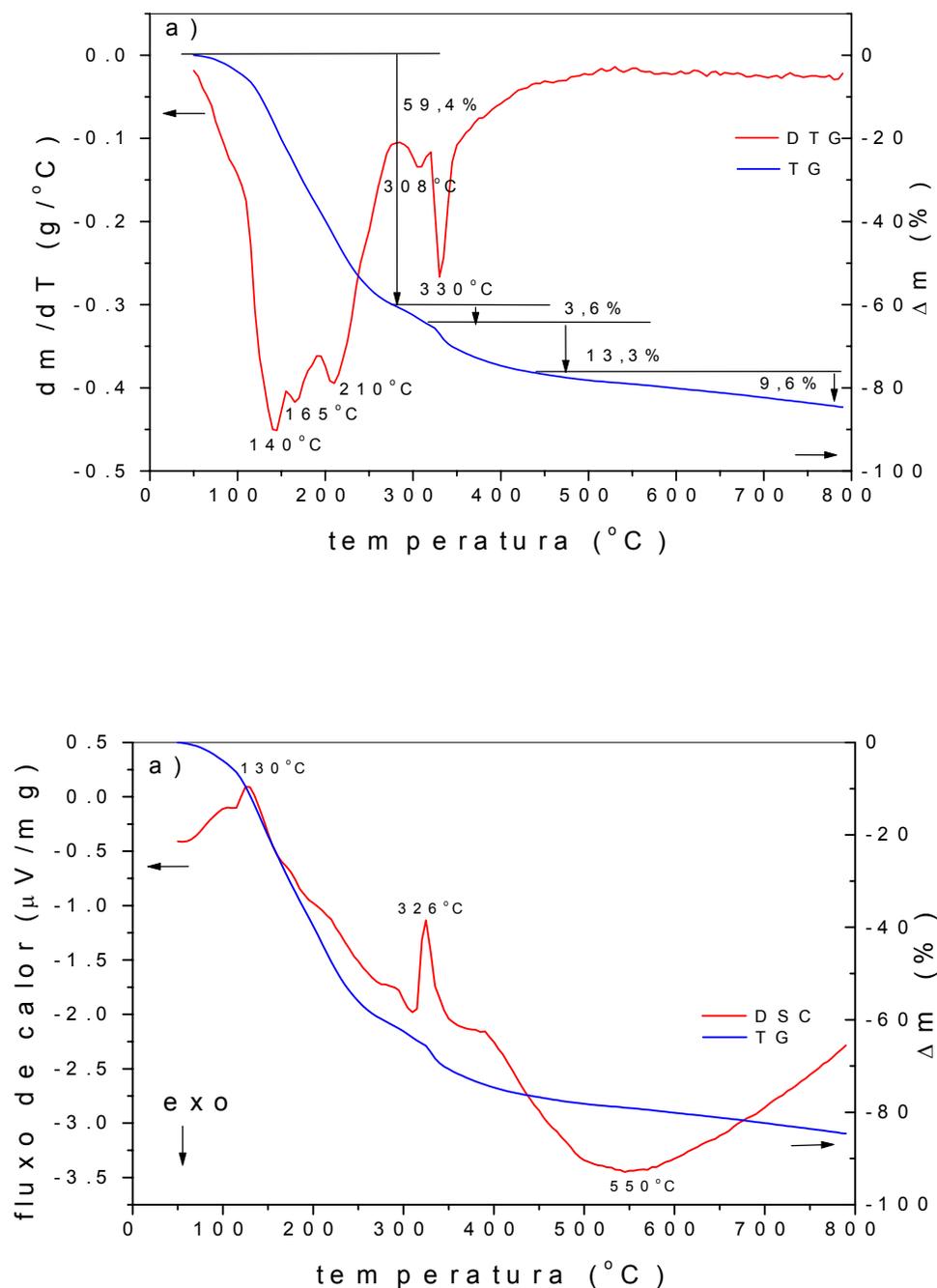


FIGURA 3.9 - a) Análise termogravimétrica (curva de TG e DTG) e b) análise calorimétrica exploratória (curva de DSC e TG) da decomposição da resina contendo AC/EG= 1:4 e AC/Nb=2:1, taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³ min⁻¹.

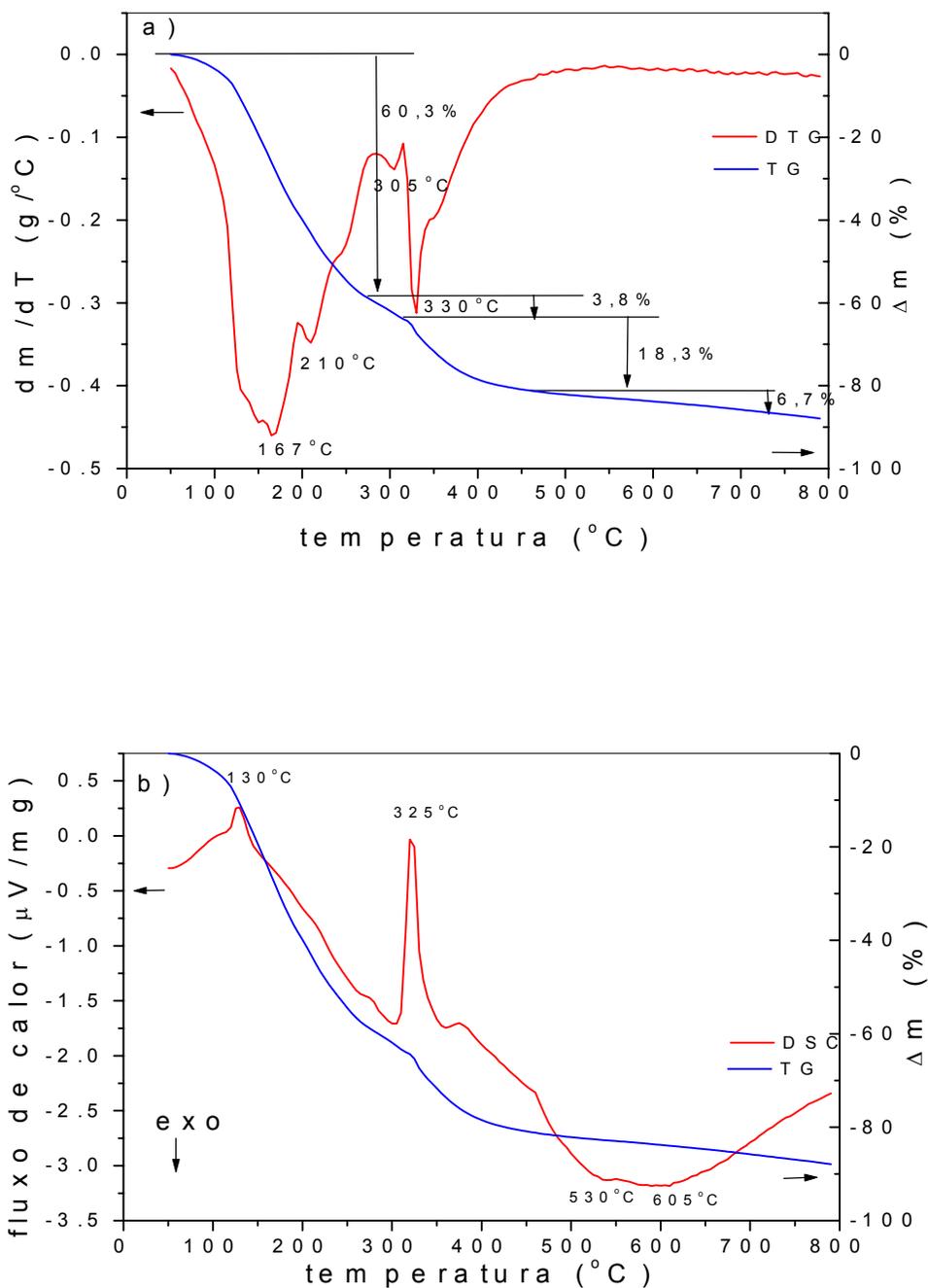


FIGURA 3.10 - a) Análise termogravimétrica (curva de TG e DTG) e b) análise calorimétrica exploratória (curva de DSC e TG) da decomposição da resina contendo AC/EG= 1:4 e AC/Nb=4:1, taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³min⁻¹.

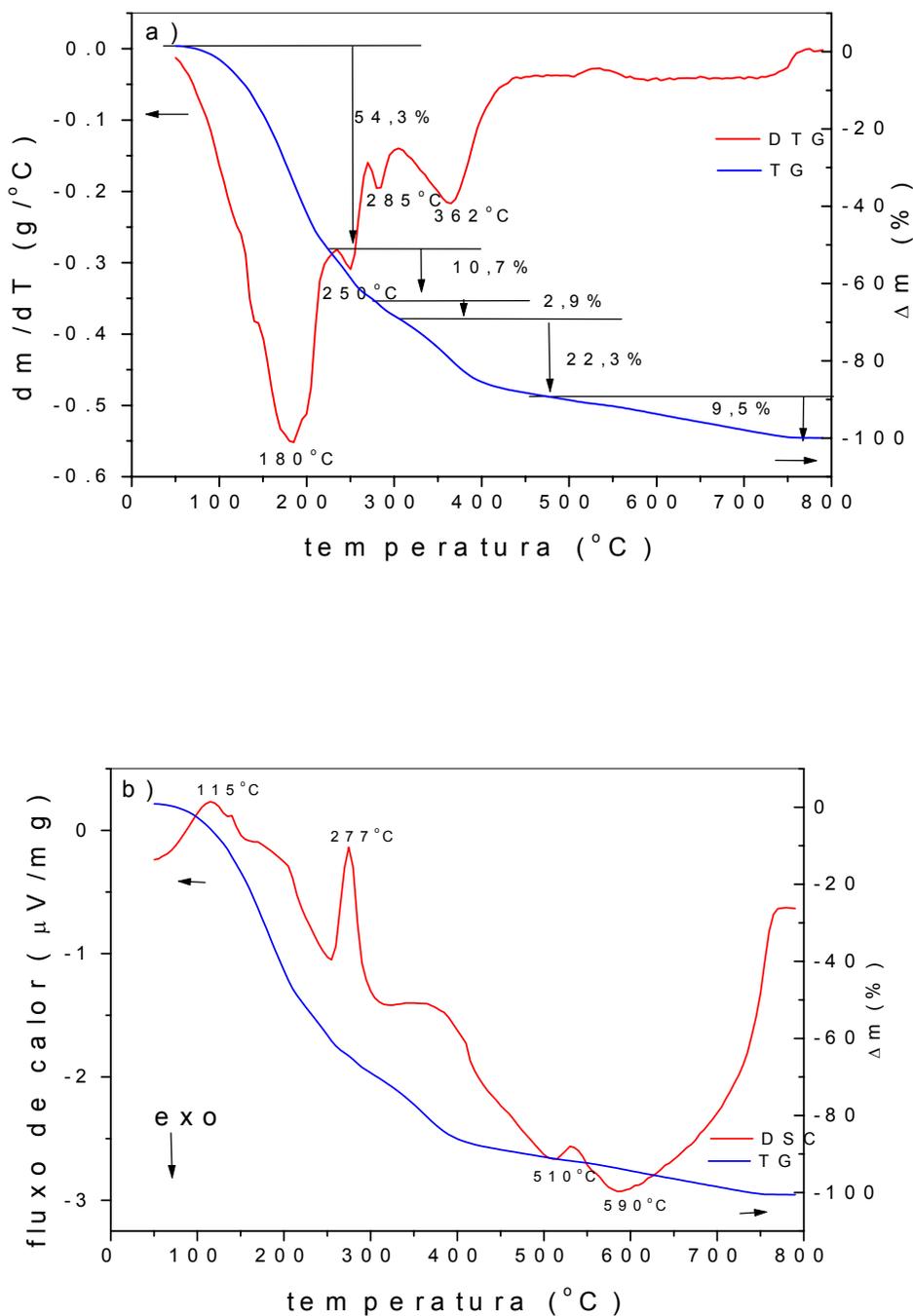


FIGURA 3.11 - a) Análise termogravimétrica (curva de TG e DTG) e b) análise calorimétrica exploratória (curva de DSC e TG) da decomposição da resina contendo AC/EG= 1:4 e AC/Nb=10:1, taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³min⁻¹.

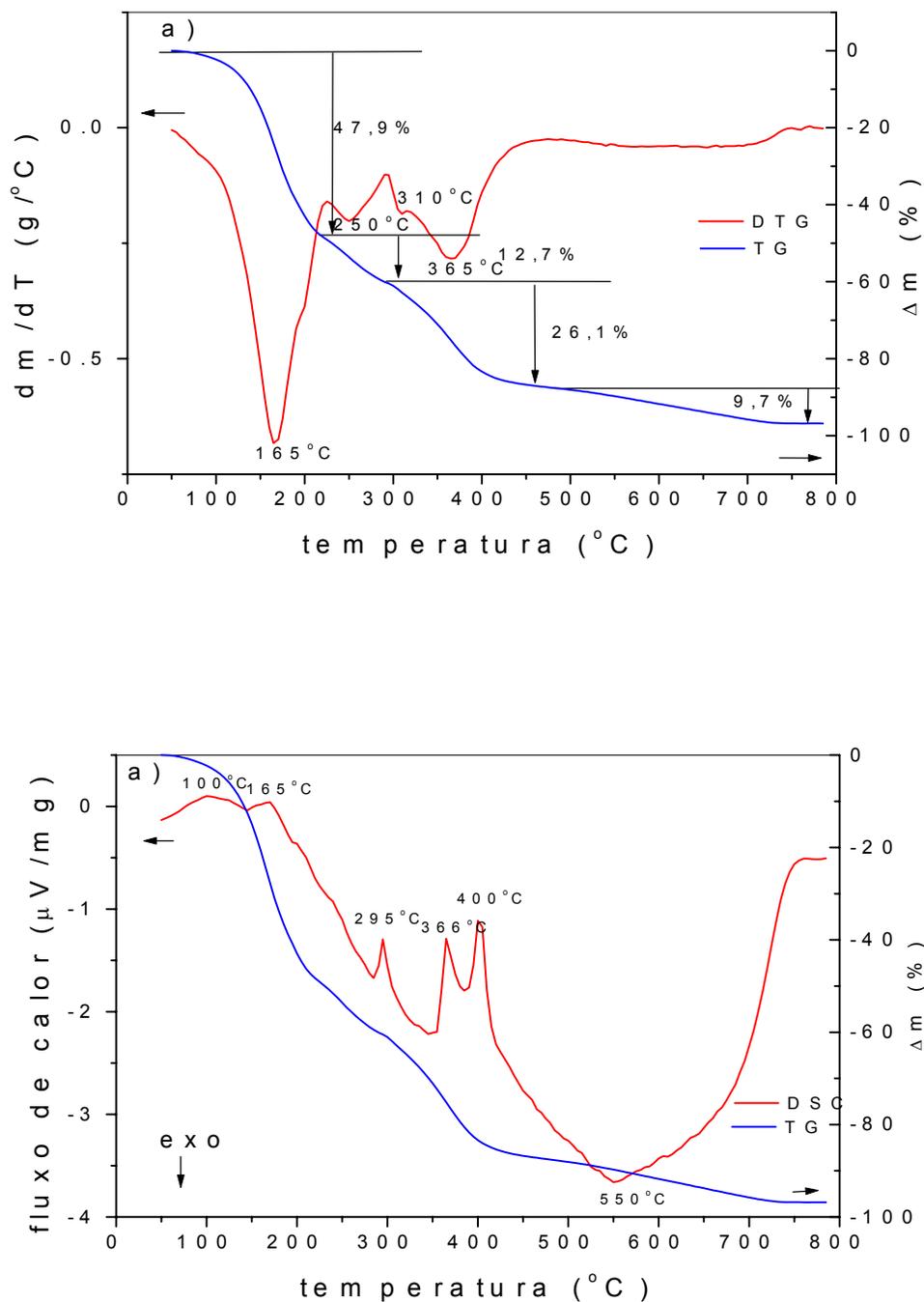


FIGURA 3.12 - a) Análise termogravimétrica (curva de TG e DTG) e b) análise calorimétrica exploratória (curva de DSC e TG) da decomposição da resina contendo AC/EG= 1:4 e AC/Nb=20:1, taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³min⁻¹.

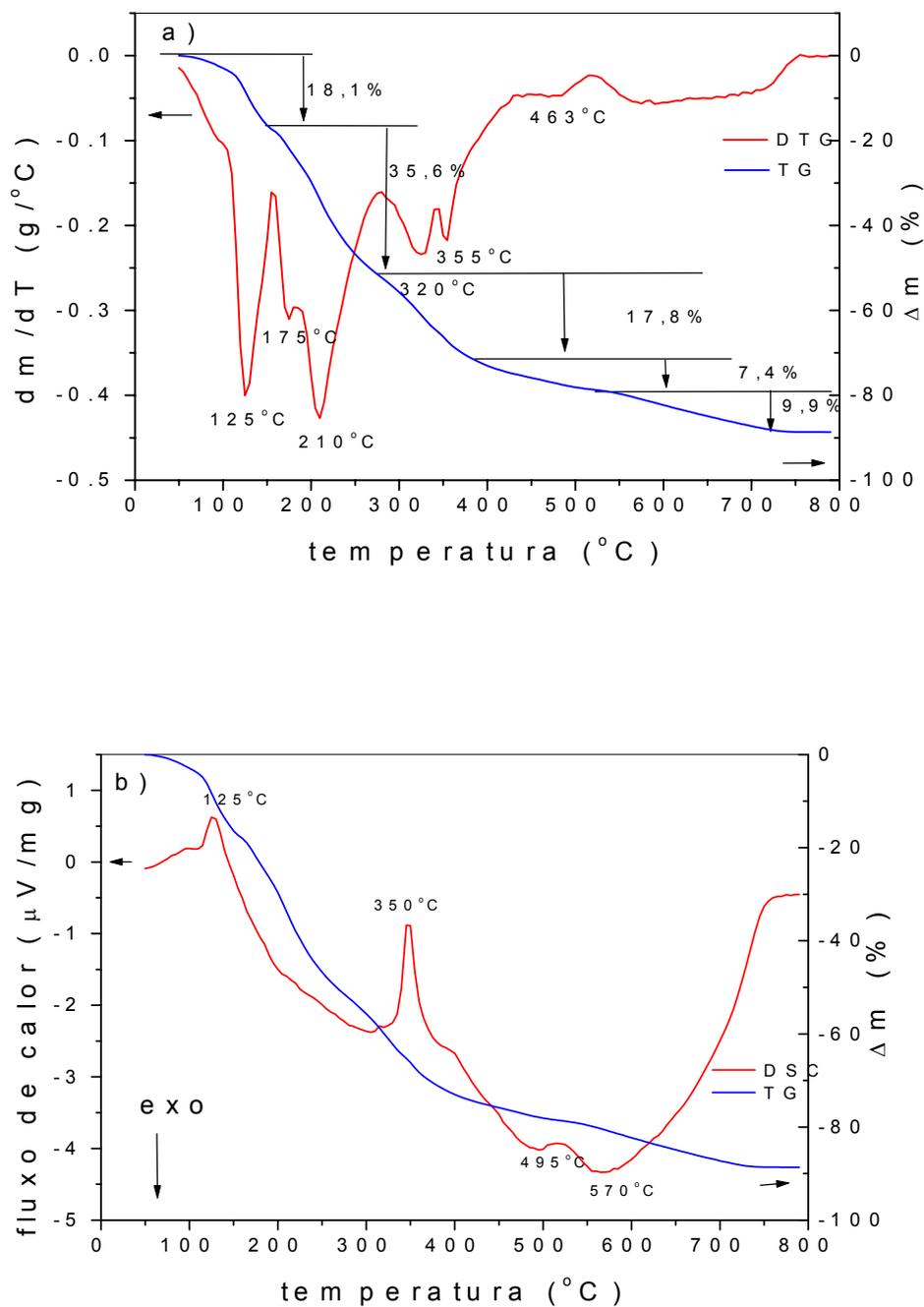


FIGURA 3.13 - a) Análise termogravimétrica (curva de TG e DTG) e b) análise calorimétrica exploratória (curva de DSC e TG) da decomposição da resina contendo AC/EG= 1:2 e AC/Nb=4:1, taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³min⁻¹.

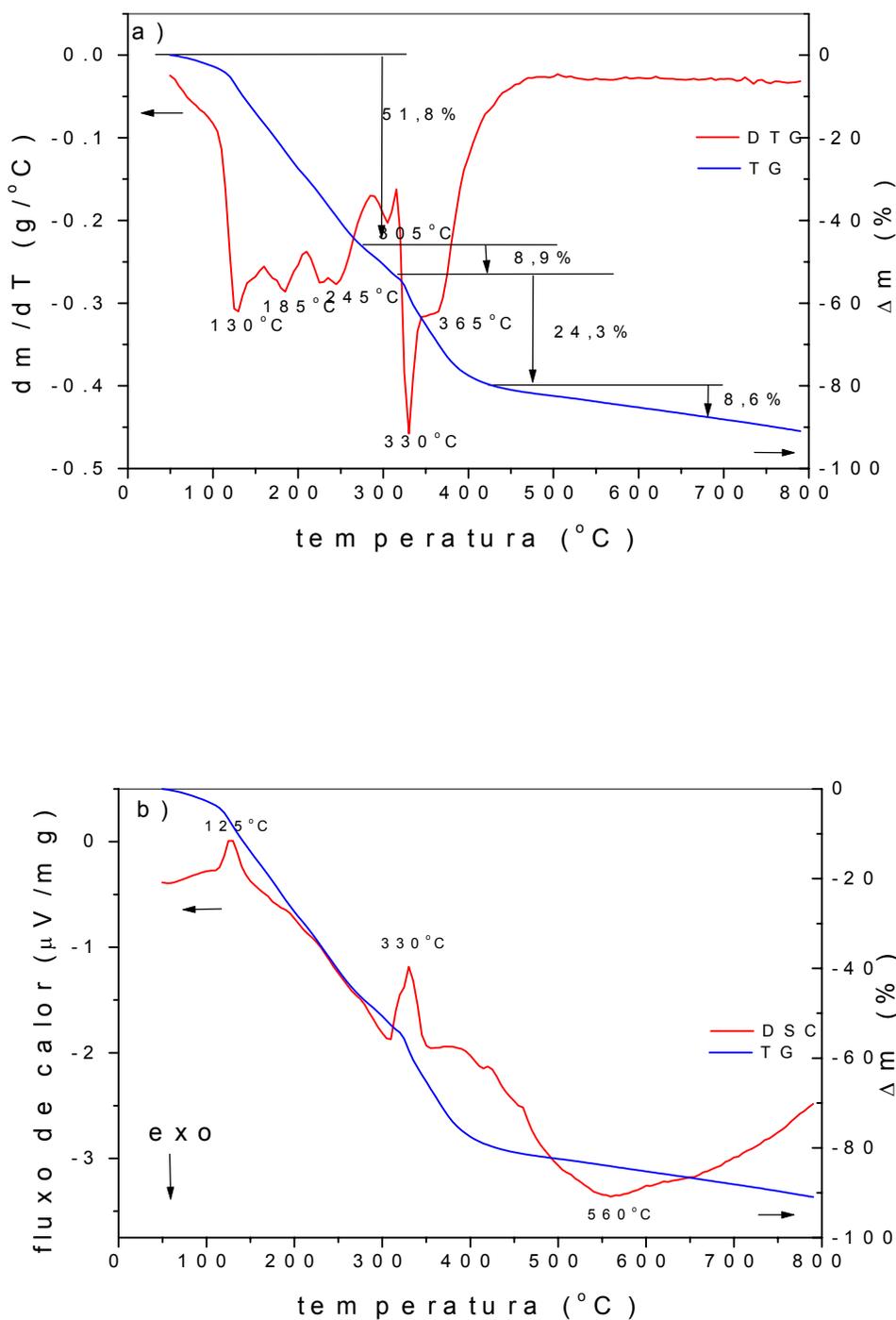


FIGURA 3.14 - a) Análise termogravimétrica (curva de TG e DTG) e b) análise calorimétrica exploratória (curva de DSC e TG) da decomposição da resina contendo AC/EG= 1:2 e AC/Nb=10:1, taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 cm³min⁻¹.

Tabela 3.2 - Processos de decomposição para diferentes concentrações de metal para a resina de razão AC/EG= 1:16

	AC/Nb= 10:1		AC/Nb= 20:1	
	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)
1° processo	160	45,3	145	23,2
2° processo	184	36,3	190	56,0
3° processo	250	3,0	250	2,4
4° processo	355	10,7	375	11,0
5° processo	-	3,2	-	3,5
Total		98,5		96,1

Tabela 3.3 - Processos de decomposição para diferentes concentrações de metal para a resina de razão AC/EG= 1:2

	AC/Nb= 4:1		AC/Nb= 10:1	
	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)	T_{max} (°C)	Perda de massa (%)
1° processo	98	5,5	101	5,8
2° processo	133	12,6	131	11,3
3° processo	180	8,0	184	15,2
4° processo	215	27,6	226	8,7
5° processo	-	-	246	10,8
6° processo	320	13,1	305	8,9
7° processo	355	4,7	330	10,2
8° processo	-	-	364	14,1
9° processo	463	7,4	-	-
10° processo	-	9,9	-	8,6
Total		88,8		93,6

Tabela 3.4 - Processos de decomposição para diferentes concentrações de metal para a resina de razão AC/EG= 1:4

	AC/Nb= 2:1		AC/Nb=4:1		AC/Nb= 10:1		AC/Nb=20:1	
	T_{max} (°c)	Perda massa (%)	T_{max} (°c)	Perda massa (%)	T_{max} (°c)	Perda massa (%)	T_{max} (°c)	Perda massa (%)
1° processo	100	9,8	102	7,0	113	10,9	100	4,2
2° processo	141	16,4	128	6,8	123	3,2	-	-
3° processo	-	-	151	9,9	138	1,4	-	-
4° processo	167	13,7	169	17,4	160	12,2	-	-
5° processo	211	19,5	208	10,3	195	26,6	168	45,3
6° processo	-	-	246	8,9	248	10,7	253	12,7
7° processo	308	3,6	305	3,8	285	2,9	310	1,5
8° processo	330	13,3	330	8,1	362	22,3	362	24,6
9° processo	367	3,6	351	10,2	-	-	-	-
10° processo	-	-	-	-	505	2,7	-	-
11° processo	-	6,0	-	6,7	-	6,8	-	9,7
Total		85,9		89,1		99,7		98,0

Para as resinas com AC/EG= 1:4 e AC/EG= 1:2, com diferentes concentrações de metal, são observadas, principalmente, variações na região de temperatura entre 50 e 300°C. Nota-se nesta região a sobreposição de quatro ou seis picos. Para temperaturas inferiores a 190 °C estes picos foram atribuídos ao processo de evaporação de água até 150 °C e à evaporação do EG.

A grande diferença entre as curvas de DSC apresentadas nas Figuras 3.5 e 3.9b-3.14b é o deslocamento do pico endotérmico, relacionado a

liberação do etileno glicol que permanecia retido dentro da rede polimérica. Este processo, de um modo geral, ocorre em maiores temperaturas do que para as resinas sem metal. Para a resina AC/EG=1:4 sem metal, o pico que era observado em 224°C desloca-se para 320°C com as resinas contendo AC/Nb igual a 2:1 e 4:1, e para 274°C para a razão AC/Nb= 10:1. De forma inesperada, para a resina de razão AC/Nb= 20:1, além do deslocamento do pico para 295°C, são observados outros dois picos endotérmicos em 367 e 403°C, que também podem estar relacionados ao EG confinado. Já para a resina com razão AC/EG= 1:16 e AC/Nb=10:1, o pico permanece em 244°C e desloca-se para 215°C na resina com menor concentração de metal (AC/Nb=20:1). Por outro lado, o processo endotérmico que não era visível para a resina com razão AC/EG=1:2, agora aparece nas temperaturas de 350°C e 330°C para as resinas contendo razão AC/Nb de 4:1 e 10:1, respectivamente.

Outra característica observada com relação à eliminação do etileno glicol confinado é que para as resinas mais diluídas (Figura 3.9, 3.10 e 3.13) a temperatura máxima do pico endotérmico corresponde ao pico de baixa intensidade das curvas de DTG, localizados entre os processos de eliminação do EG que não reage e o de degradação da cadeia do polimérica. Por outro lado, com o aumento da concentração do metal este processo passa a ocorrer na temperatura próxima do processo de decomposição do polímero. É importante considerar que a concentração de polímero em cada resina é diferente. Isto é, a quantidade de polímero é maior à medida que a concentração de AC aumenta. Por esta razão, seria de se esperar um aumento na área integrada do pico de evaporação de EG confinado, mas não um deslocamento significativo da temperatura deste processo. Os resultados obtidos, por outro lado, mostram claramente um aumento nesta temperatura e, portanto, a razão deve ser outra. Uma possível explicação é um aumento na complexidade na estrutura terciária do polímero devido a um aumento de cadeia do mesmo, isto é, o polímero estaria mais enovelado dificultando a

saída de EG. No entanto, até o momento, não existe uma evidência direta desta proposta.

Outra informação retirada das curvas de DSC é que a banda exotérmica associada à combustão dos resíduos orgânicos sofre um alargamento com o aumento da concentração do metal. A pequena perda de massa associada a banda larga exotérmico neste processo dá indícios de que nesta faixa de temperatura, não existe apenas um processo de perda de massa devido a decomposição da matéria orgânica remanescente, mas também um outro processo, sem consumo de massa, provavelmente, referente à cristalização do óxido, que também deve caracterizar-se por um processo exotérmico.

Fica claro que, quando comparadas às curvas de TG e DSC para resinas com a mesma razão molar AC/EG, porém com diferentes quantidades de metal (para AC/EG=1:2, Figuras 3.9 e 3.10 e para AC/EG=1:4, Figuras 3.5-3.8), observa-se que quanto maior a concentração do precursor metálico, maior é a perda de massa nos estágios iniciais do processo de queima, devido a maior eliminação de H₂O produzida durante a reação de esterificação, comprovando o aumento na taxa de polimerização em função da maior quantidade de metal. Estes resultados mostram claramente que as características do polímero precursor determinam o processo de decomposição térmica e, portanto, determinam conseqüentemente as propriedades morfológicas do óxido.

3.2 – Preparação de filmes finos de Nb₂O₅ e otimização de suas propriedades eletrocrômicas utilizando planejamento fatorial

As oito resinas precursoras preparadas em diferentes concentrações e analisadas termicamente foram utilizadas na deposição dos filmes de Nb₂O₅. Contudo, ambas as resinas com composição de AC/EG= 1:2 e AC/EG= 1:4 com razão molar AC/Nb= 2:1 ou 4:1 mostraram-se inadequadas para a preparação de filmes. Os filmes obtidos nestas composições apresentaram trincas e opacidade, características estas, indesejáveis para a aplicação em dispositivos óticos.

Deste modo, para o estudo da otimização do sistema pelo planejamento fatorial, foram escolhidos os seguintes níveis AC/EG= 1:4 e 1:16, AC/Nb=10:1 e 20:1 e T_{calcinação}= 500 e 580°C, como mostra a Tabela 2.1. Os oito filmes foram preparados em duplicata de acordo com a matriz do planejamento 2³ (Tabela 2.2) e os resultados dos filmes obtidos com este planejamento experimental serão apresentados nas seções seguintes.

3.2.1 – Caracterização eletroquímica

A fim de investigar as propriedades eletroquímicas dos filmes, foram realizadas medidas de voltametria cíclica. A Figura 3.15 mostra os voltamogramas obtidos à v= 50 mV/s, no intervalo de potencial entre 0,5 V e -1,5 V vs. eletrodo de prata. Pode-se observar que os voltamogramas apresentam basicamente o mesmo formato. Durante o processo de redução do filme foi observada a mudança de coloração (transparente-azul), que é atribuída a simultânea redução dos sítios Nb⁵⁺ para Nb⁴⁺ e intercalação dos íons Li⁺. Na varredura reversa, um pico anódico surge com potencial de pico máximo entre -1,1 e -0,9 V.

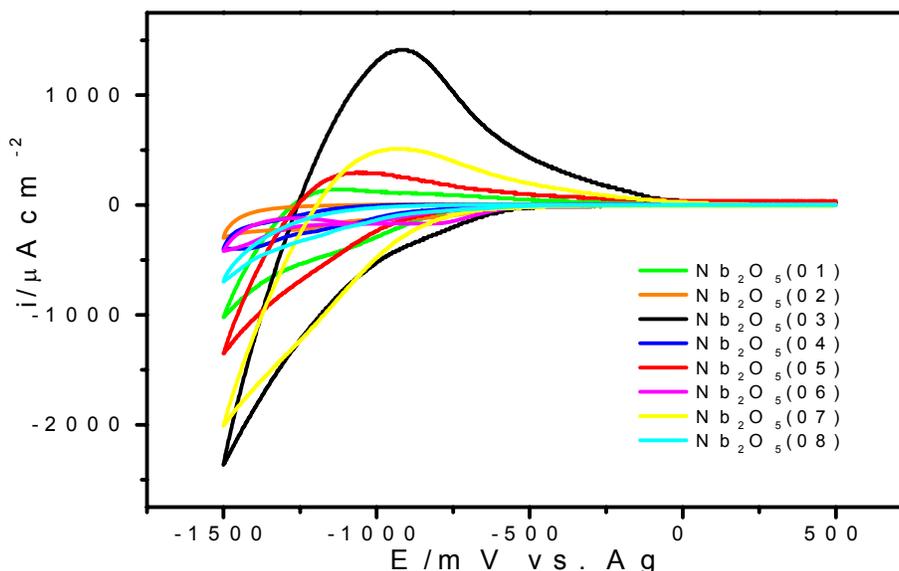


FIGURA 3.15 – Voltamogramas cíclicos dos filmes de Nb_2O_5 em solução de LiClO_4 (0,1 mol/L) em acetonitrila, $v=50$ mV/s, $T=25^\circ\text{C}$.

As amostras obtidas a partir das resinas de razão molar AC/EG= 1:16 apresentaram menores valores de corrente catódica máxima, em relação às resinas onde a razão AC/EG foi de 1:4.

A Tabela 3.5 mostra os valores de densidade de carga catódica (Q_c) obtidos pela integração das curvas voltamétricas, para $v= 50$ mV/s. Nesta tabela também constam as espessuras dos filmes (l). Os valores das espessuras foram obtidos através de medidas de microscopia eletrônica de varredura, como mostra a Figura 3.16.

Os maiores valores de Q_c foram observados para os filmes produzidos com a resina nas seguintes razões: AC/EG= 1:4 e AC/Nb= 1:10. Isto indica previamente que, esta composição deve ser a mais apropriada para a preparação de filmes com maior eficiência no processo de intercalação.

TABELA 3.5 – Densidade de carga catódica e espessura dos filmes

Amostra	Qc (mCcm ⁻²)	l (nm)	Qc/l (mCcm ⁻² nm ⁻¹)
Nb ₂ O ₅ (01)	14,46	220	0,066
Nb ₂ O ₅ (02)	3,41	63	0,054
Nb ₂ O ₅ (03)	21,94	518	0,042
Nb ₂ O ₅ (04)	3,48	100	0,035
Nb ₂ O ₅ (05)	10,10	400	0,025
Nb ₂ O ₅ (06)	6,08	60	0,101
Nb ₂ O ₅ (07)	15,97	440	0,036
Nb ₂ O ₅ (08)	5,54	60	0,092

É importante observar que, embora o número de camadas de deposição tenha sido o mesmo para todas as amostras, ocorre uma grande diferença de espessura entre as amostras. Este efeito está relacionado principalmente à variável AC/EG.

Por outro lado, deve-se ressaltar que, o efeito das variáveis de preparação sobre Qc não é unicamente um efeito de espessura, visto que, na normalização das cargas pelas espessuras mostradas na Tabela 3.5 observa-se também uma variação de Qc/l para filmes de mesma espessura.

A Figura 3.17 mostra a razão entre as cargas anódica e catódica (Qa/Qc) para o 2º ciclo voltamétrico, e através dela é possível verificar mais claramente o quão reversível é o processo de intercalação/ extração de Li⁺ nestes filmes. Observa-se que os filmes preparados com a resina de composição AC/EG= 1:16 (experimentos 2, 4, 6 e 8) são praticamente irreversíveis. Por outro lado, os filmes preparados a partir das resinas de composição AC/EG=1:4 apresentaram reversibilidade superior a 21%. Os

filmes mais reversíveis foram obtidos nos ensaios $\text{Nb}_2\text{O}_5(03)$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5(07)$, cujos valores de Q_a/Q_c foram de 78% e 67%, respectivamente.

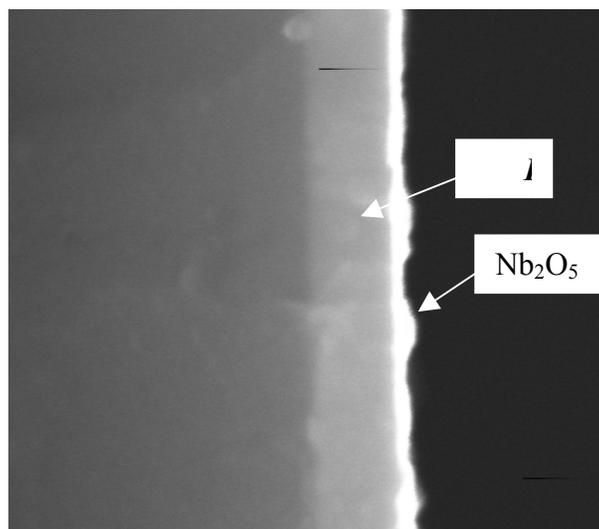


FIGURA 3.16 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra $\text{Nb}_2\text{O}_5(06)$. Ampliação de 50000X.

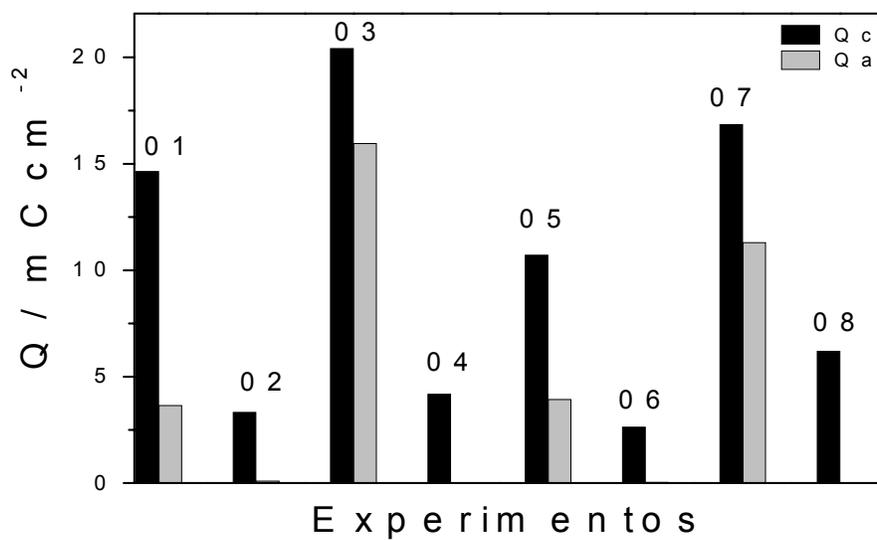


FIGURA 3.17 – Relação das densidades de carga anódica (Q_a) e catódica (Q_c) para os diferentes filmes de Nb_2O_5 , $v=50$ mV/s.

3.2.2 – Caracterização Morfológica e Estrutural

As variações nas superfícies dos filmes provocadas pelas diferentes condições de preparo das amostras podem ser observadas nas Figuras 3.18 e 3.19. As amostras produzidas com as resinas diluídas, AC/EG=1:16, (Figura 3.18), de um modo geral, apresentaram superfícies lisas, com morfologia granular fina. Por outro lado, as amostras das resinas contendo maior quantidade de ácido cítrico (Figura 3.19) apresentaram aglomerados de partículas. Provavelmente, este efeito é uma consequência da cinética do processo de formação do óxido. TAI e LESSING¹⁰⁸ já haviam verificado uma variação da expansão do volume do óxido após tratamento térmico em função da razão AC/EG. Outra possibilidade é um efeito de espessura, uma vez que, os filmes produzidos com a resina 1:4 possuem espessuras pelo menos quatro vezes superiores às aquelas preparadas com a resina 1:16.

O efeito da variável AC/EG também é claramente observado com a análise estrutural dos filmes, como mostra a Figura 3.20 e 3.21. Observa-se que os filmes preparados na razão molar AC/EG= 1:16 apresentaram grande caráter amorfo (Figura 3.20). Por outro lado, picos referentes à fase Nb₂O₅ são observados na maioria das amostras preparadas com a razão molar AC/EG= 1:4 (Figura 3.21).

Segundo padrões fornecidos pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) os picos em $2\theta=22,6^\circ$, $2\theta=28,4^\circ$ e $2\theta=28,9^\circ$ são atribuídos a fase ortorrômbica do Nb₂O₅. Contudo, observa-se nos difratogramas uma inversão na intensidade dos picos em $28,4^\circ$ e $28,9^\circ$, bem como, o deslocamento do pico em $28,9^\circ$ atribuído ao plano (2 0 0). Este efeito pode estar relacionado a um crescimento com orientação preferencial devido à presença do substrato.

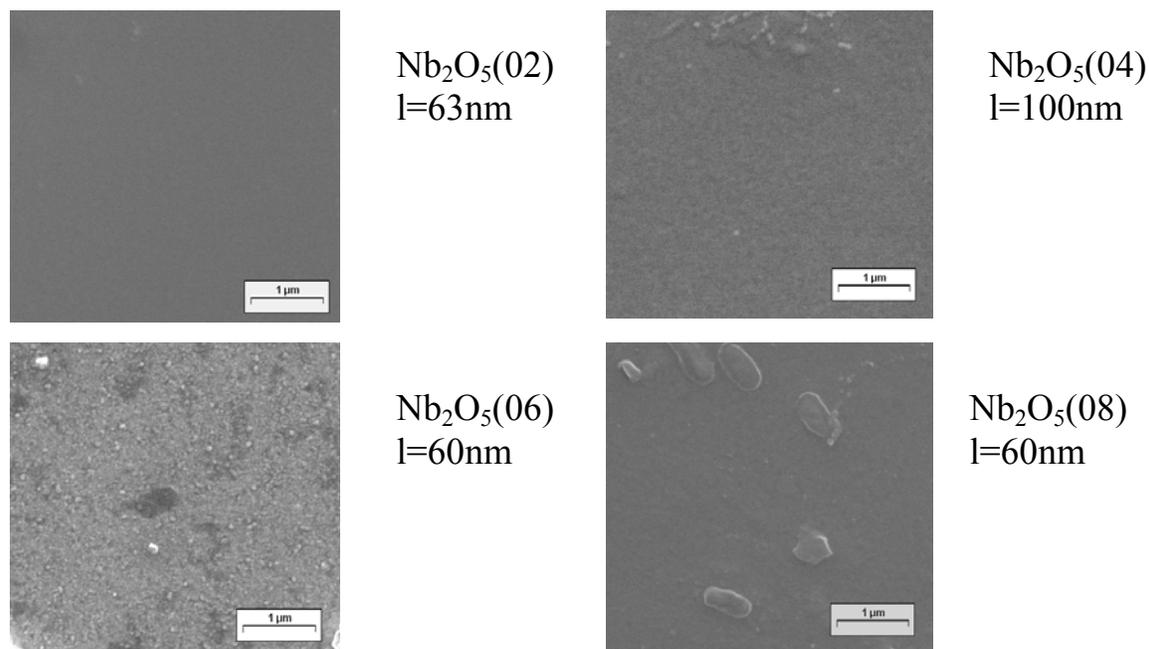


FIGURA 3.18 - Micrografias das superfícies dos filmes de Nb₂O₅: razão molar AC/EG= 1:16. Ampliação 20000X.

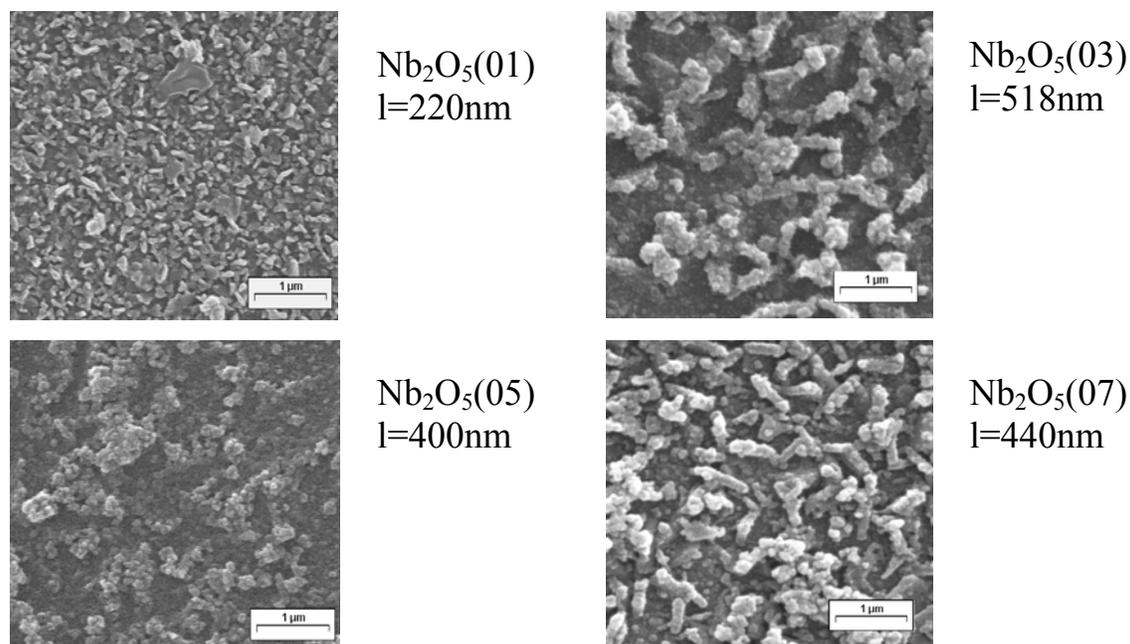


FIGURA 3.19 - Micrografias das superfícies dos filmes de Nb₂O₅: razão molar AC/EG= 1:4. Ampliação 20000X.

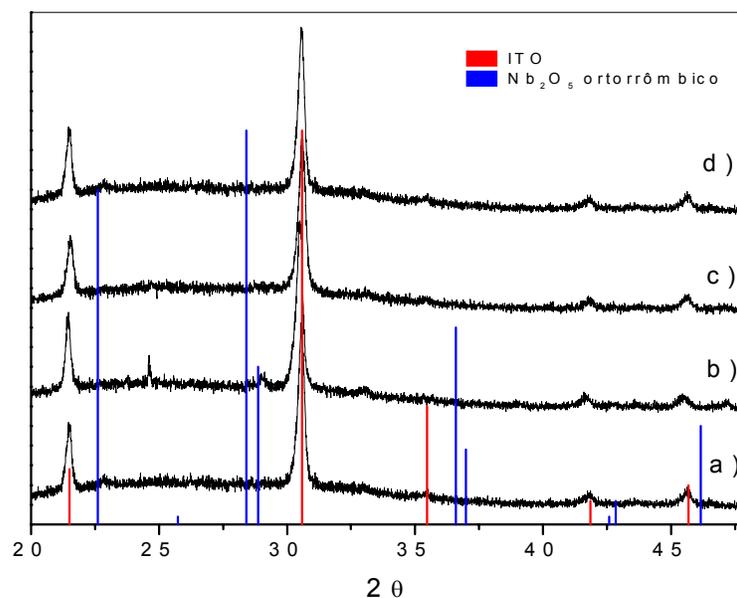


FIGURA 3.20 – Difratoigramas de raios-X para os filmes preparados com as resinas de composição AC/EG= 1:16: a) Nb₂O₅(02), b) Nb₂O₅(04), c) Nb₂O₅(06) e d) Nb₂O₅(08).

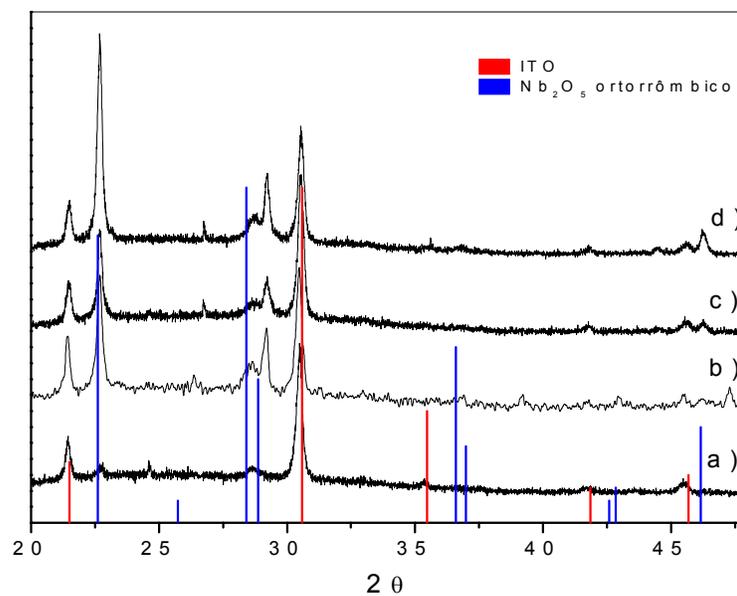


FIGURA 3.21 – Difratoigramas de raios-X para os filmes preparados com as resinas de composição AC/EG=1:4: a) Nb₂O₅(01), b) Nb₂O₅(03), c) Nb₂O₅(05) e d) Nb₂O₅(07).

3.2.3 – Caracterização Eletrocrômica

Os dados de variação de transmitância foram obtidos durante a polarização dos filmes eletrocrômicos. Este procedimento faz-se necessário, uma vez que, o processo de coloração/descoloração é reversível, e quando o potencial catódico deixa de ser aplicado no filme, este retorna ao estado transparente espontaneamente. A Figura 3.22, mostra os espectros de transmitância dos eletrodos de Nb₂O₅/ITO/vidro nos estados oxidado (não polarizado), reduzido (polarizado em -1,5 V durante 300 s) e oxidado (polarizado em 0,5 V durante 300 s). Inicialmente o filme não polarizado é transparente. Quando o potencial de -1,5 V é aplicado, o filme torna-se azul e, portanto, a transmitância diminui. Quando o eletrodo é oxidado novamente no potencial de 0,5 V, a transmitância aumenta e o filme volta a ser transparente. Os valores de variação de transmitância (ΔT), são dados pela diferença entre as transmitâncias do estado descolorido (T_d) e colorido (T_c). Estes dados são mostrados na Tabela 3.6, e foram medidos no comprimento de onda, $\lambda=620\text{nm}$.

Os dados na Tabela 3.6 revelam um excelente contraste de coloração para as amostras obtidas a partir da resina de composição AC/EG=1:4 e AC/Nb=10:1. O melhor valor de $\Delta T\%$ médio foi de 84,57%, observado para as amostras do experimento Nb₂O₅(03). Alguns filmes mostraram baixos valores de $\Delta T\%$, sendo que a amostra Nb₂O₅(06), não apresentou nenhuma variação eletrocrômica.

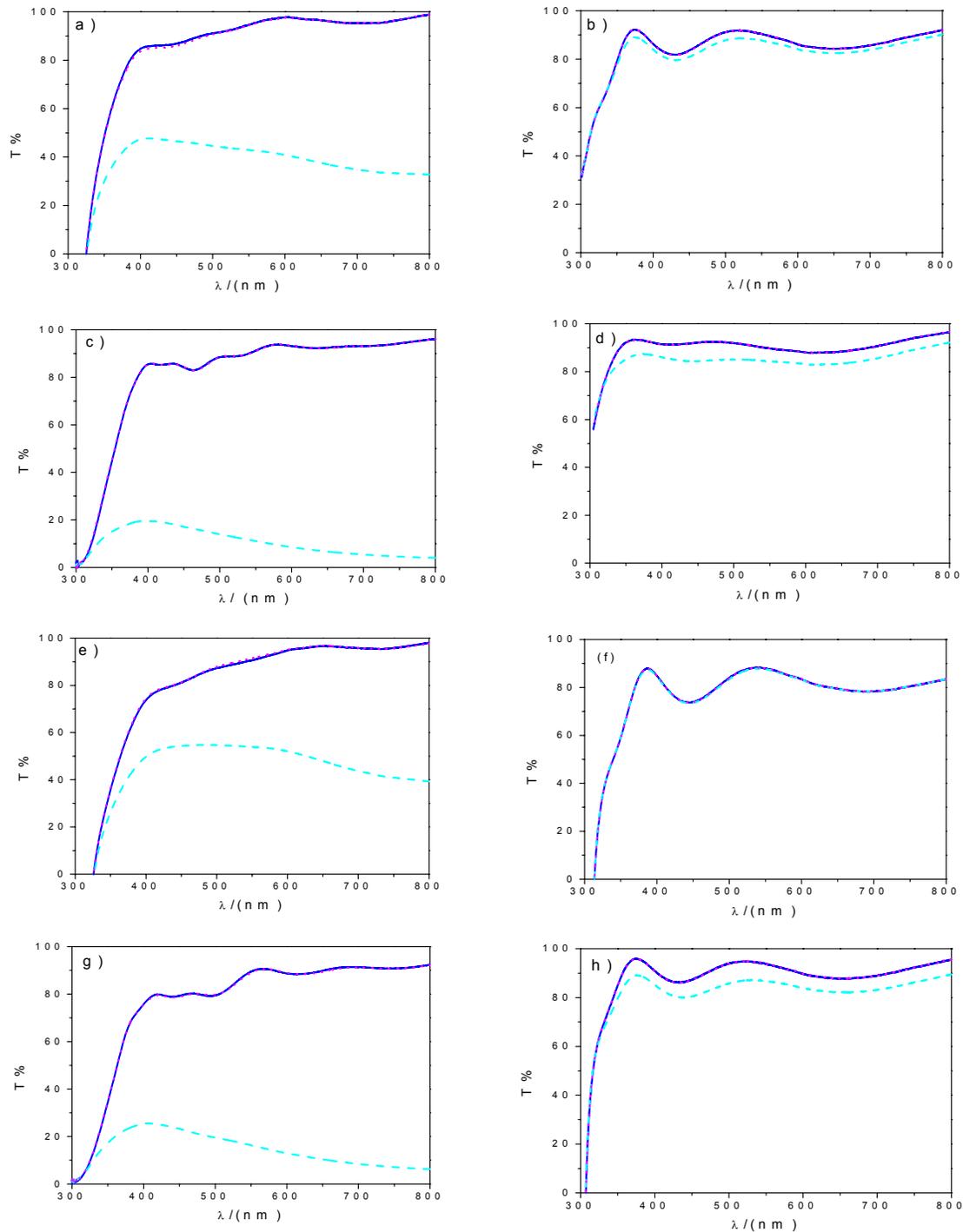


FIGURA 3.22 – Espectros de transmitância na região de comprimento de onda do visível dos filmes de Nb_2O_5 : a) $\text{Nb}_2\text{O}_5(01)$, b) $\text{Nb}_2\text{O}_5(02)$, c) $\text{Nb}_2\text{O}_5(03)$, d) $\text{Nb}_2\text{O}_5(04)$, e) $\text{Nb}_2\text{O}_5(05)$, f) $\text{Nb}_2\text{O}_5(06)$, g) $\text{Nb}_2\text{O}_5(07)$ e h) $\text{Nb}_2\text{O}_5(08)$. (—) não polarizado, (- - -) polarizado em $-1,5 \text{ V} / 300 \text{ s}$ e (· · ·) polarizado em $0,5 \text{ V} / 300 \text{ s}$.

Outro parâmetro empregado na avaliação de um material electrocrômico é a eficiência de coloração ou eficiência electrocrômica (EC). A EC é definida pela razão entre a variação ótica e a variação de carga, através da seguinte equação:

$$EC = \frac{\Delta DO}{Q} \quad (3.1)$$

onde, Q é a densidade de carga injetada correspondente à variação da densidade ótica ou variação de absorbância, ΔDO . Esta por sua vez é dada por:

$$\Delta DO = -\log\left(\frac{T_c}{T_d}\right) \quad (3.2)$$

onde, T_d = transmitância no estado descolorido e T_c = transmitância no estado colorido.

Os valores de ΔDO foram obtidos através de medidas de variação de transmitância cinéticas, no comprimento de onda fixo de 620 nm, realizadas durante saltos de potencial. Os valores de densidade de carga foram obtidos pela integração das curvas cronoamperométricas. Os saltos foram realizados entre os potenciais de 0.5 V e -1,5 V, com tempos iguais a 30 s. A Figura 3.23 mostra os saltos de potenciais juntamente com a resposta de corrente e a resposta ótica para uma dada amostra. A eficiência de coloração, portanto, é dada pelo coeficiente angular da região linear do gráfico de ΔDO em função de Q. Os valores de eficiência de coloração calculados para as diversas amostras são mostrados também, na Tabela 3.6. O maior valor de EC foi de $23,45 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$, obtido com o experimento $\text{Nb}_2\text{O}_5(03)$.

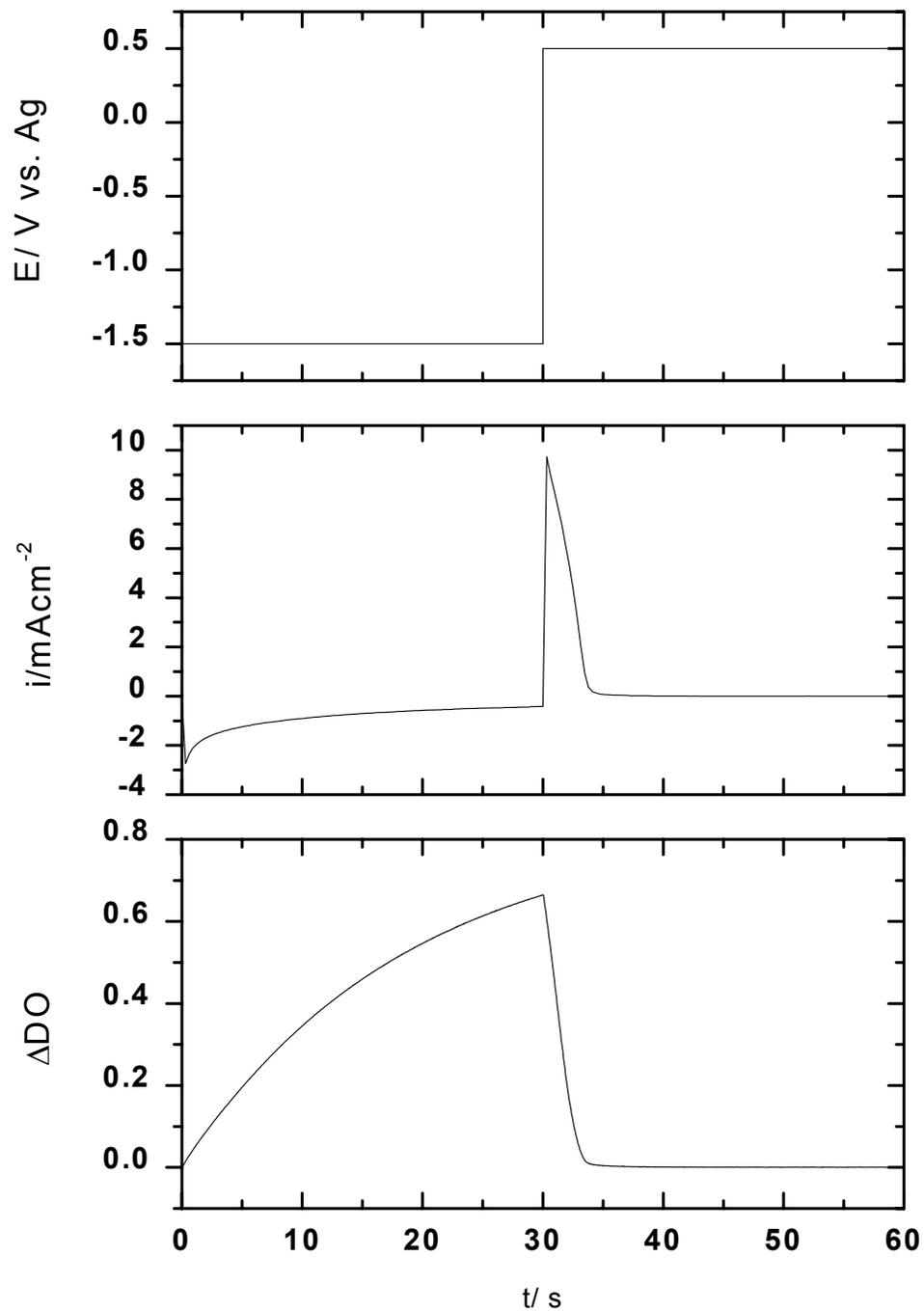


FIGURA 3.23 – Representação da medida cinética. Variação de densidade de corrente e variação de densidade ótica vs. tempo, durante saltos de potencial de 30 s entre o intervalo de 0,5 V e -1,5 V para a amostra $Nb_2O_5(03)$.

TABELA 3.6 – Variações de transmitâncias e eficiência de coloração para os filmes de Nb₂O₅, ($\lambda=620\text{nm}$).

Amostra	l (nm)	$\Delta T\%_{\text{média}}$	EC_{média} (cm²C⁻¹)	EC/l (cm²C⁻¹nm⁻¹)
Nb ₂ O ₅ (01)	220	59,86 ± 2,29	8,38 ± 0,03	0,0381
Nb ₂ O ₅ (02)	63	3,31 ± 0,93	6,83 ± 1,77	0,1084
Nb ₂ O ₅ (03)	518	84,57 ± 0,18	23,45 ± 2,57	0,0453
Nb ₂ O ₅ (04)	100	4,41 ± 0,88	5,49 ± 0,19	0,0549
Nb ₂ O ₅ (05)	400	44,49 ± 1,06	7,76 ± 1,84	0,0194
Nb ₂ O ₅ (06)	60	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,0000
Nb ₂ O ₅ (07)	440	70,98 ± 0,70	13,36 ± 0,40	0,0304
Nb ₂ O ₅ (08)	60	5,11 ± 0,52	4,14 ± 0,01	0,0690

Estes dados concordam com os baixos valores de carga observados no voltamograma e com os pequenos valores de espessura dos filmes preparados com a resina AC/EG= 1:16. No entanto é importante ressaltar que a espessura não é único fator importante, como já foi visto na Tabela 3.5. Para efeito de comparação, na Tabela 3.6, são apresentadas as EC normalizadas pela espessura e pode-se observar uma variação importante neste parâmetro, indicando que o comportamento do filme deve ser influenciado por outros fatores.

3.2.4 – Resolução do planejamento fatorial 2^3

A análise da influência das variáveis de preparação foi realizada com base nas respostas de variação de transmitância ($\Delta T\%$) e eficiência de coloração (EC).

O efeito das variáveis sobre as respostas de $\Delta T\%$ e EC são mostrados na Tabela 3.7. A letra I corresponde a uma estimativa da média de todos os experimentos. Os efeitos principais são representados pelas letras C (razão AC/EG), M (razão AC/Nb) e T (temperatura). C x M, C x T, M x T e C x M x T correspondem aos efeitos de interação de duas e três variáveis. Como regra geral, quanto maior a ordem de interação dos efeitos, menor é seu valor, sendo assim, muitas vezes, estes efeitos de interação podem ser desconsiderados.

Os resultados apresentados na Tabela 3.7 mostram uma importante influência das variáveis de composição sobre as propriedades do eletrodo. É importante enfatizar que, os valores não correspondem a uma resposta (propriedade), mas sim, ao efeito, positivo ou negativo, produzido sobre uma dada propriedade do material quando a variável é modificada de um nível inferior para um nível superior.

A variável razão molar AC/EG é a que exerce maior influência sobre o sistema, os valores dos efeitos foram $-61,77 (\pm 1,18)$ e $-9,12 (\pm 0,74)$ para $\Delta T\%$ e EC, respectivamente. O sinal negativo indica que estas propriedades diminuem quando a razão AC/EG varia de 1:4 para 1:16. Do mesmo modo, quando a quantidade de metal na composição da resina aumenta, a resposta eletro-ótica aumenta de 14,35 na variação de transmitância e de $5,87 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ na eficiência eletrocromica. Um efeito negativo, porém menos significativo, é também observado para a temperatura ($-7,89$ para $\Delta T\%$ e $-4,72$ para EC). Os altos valores observados para o efeito cruzado C x M, para ambas as repostas, denotam que as variáveis C e M devem ser analisadas em conjunto.

TABELA 3.7 – Estimativa dos efeitos das variáveis de preparação para o planejamento fatorial 2^3

	Estimativa para	
	$\Delta T\%$	EC (cm^2C^{-1})
I (média)	$34,09 \pm 1,03$	$8,68 \pm 0,65$
Efeitos principais		
C (AC/EG)	$-61,77 \pm 2,06$	$-9,12 \pm 1,29$
M (AC/Nb)	$14,35 \pm 2,06$	$5,87 \pm 1,29$
T (temperatura)	$-7,89 \pm 2,06$	$-4,72 \pm 1,29$
Interação de dois fatores		
C x M	$-11,25 \pm 2,06$	$-4,47 \pm 1,29$
C x T	$6,59 \pm 2,06$	$0,63 \pm 1,29$
M x T	$1,45 \pm 2,06$	$-1,00 \pm 1,29$
Interação de três fatores		
C x M x T	$0,56 \pm 2,06$	$3,74 \pm 1,29$

O efeito cruzado C x T apresenta um valor significativo para $\Delta T\%$, porém está abaixo do erro para a resposta de eficiência de coloração. Por outro lado, é observado que os efeitos M x T e C x M x T encontram-se abaixo do erro (exceto o efeito C x M x T para a resposta de EC) e podem ser, portanto, desconsiderados.

Os diagramas fatoriais mostrados na Figura 3.24 permitem uma análise mais clara do planejamento. Cada vértice do cubo equivale a um experimento, o qual tem sua posição na figura geométrica definida pelos níveis em que cada variável foi utilizada. Cada face do cubo corresponde ao efeito de uma

variável, portanto, o efeito de uma variável principal é dado pelo contraste entre duas faces opostas, uma que representa o nível inferior (-) e outra que representa o nível superior (+). Já os efeitos de interação de duas variáveis correspondem ao contraste entre seus planos diagonais.

A análise dos cubos revela que tanto para a variação de transmitância, quanto para a eficiência eletrocromica, os melhores resultados encontram-se na face do cubo que corresponde ao nível inferior da variável AC/Nb. Mais do que isto, observa-se que os melhores resultados ocorrem para os experimentos preparados sob as seguintes condições: AC/EG = 1:4, AC/Nb= 10:1 e T=500°C. Um aumento na concentração de AC produz um aumento nas respostas de $\Delta T\%$ e EC e, este efeito é mais pronunciado quando a razão molar AC/Nb é de 10:1 (-80,16 vs. -56,86 para $\Delta T\%$ e -17,96 vs. -1,55 para CE à 500°C). O mesmo efeito é também observado na face do cubo que compreende o nível + da variável temperatura. Do mesmo modo, uma diminuição da temperatura, em geral, produz um aumento nos valores de $\Delta T\%$ e EC, e este efeito é mais evidenciado nas amostras preparadas com a resina de razão AC/EG= 1:4.

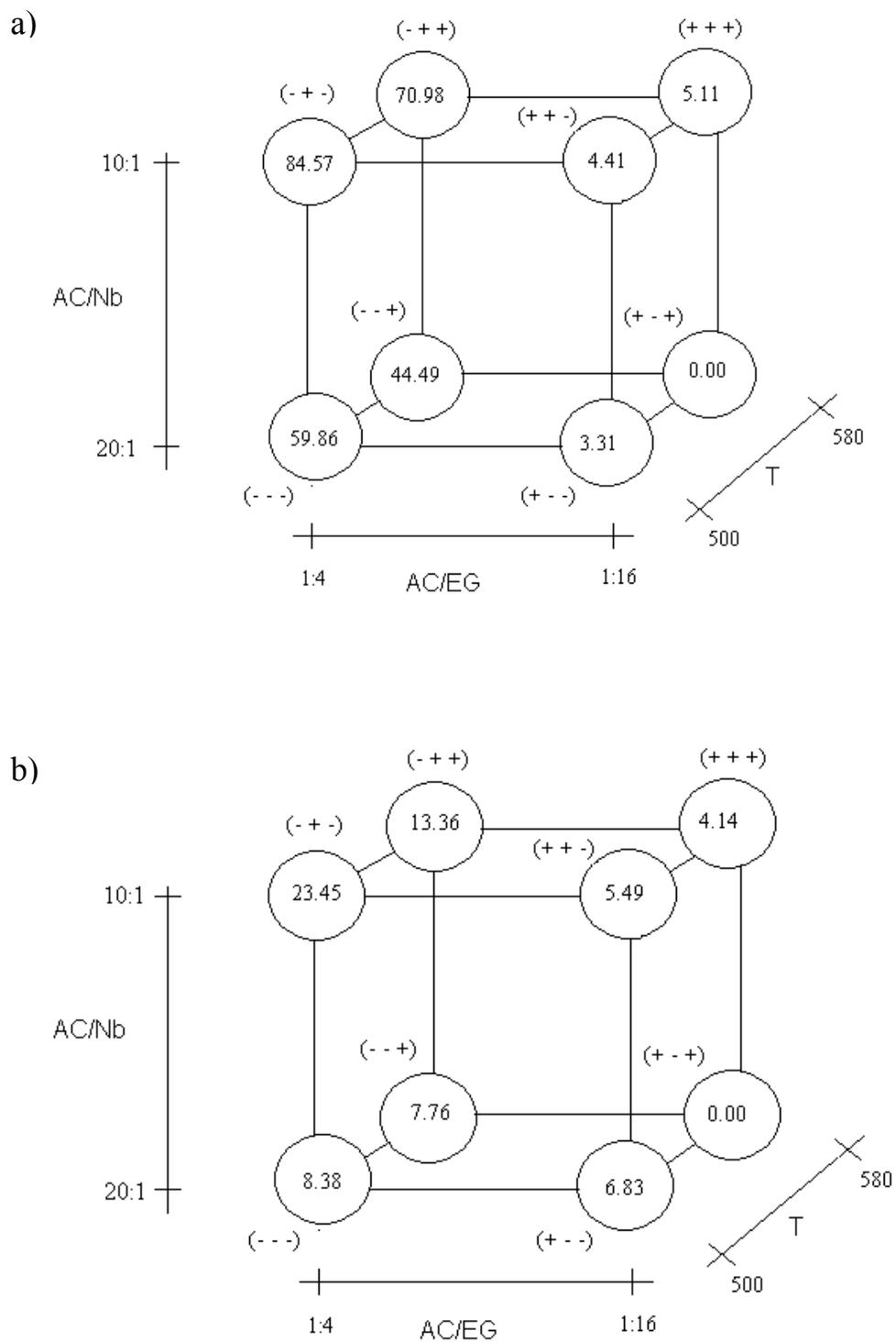


FIGURA 3.24 – Representação geométrica dos efeitos das variáveis: a) para $\Delta T\%$ e b) para EC.

Com relação às duas variáveis de composição da resina, a resposta obtida através do planejamento fatorial é bastante consistente com os resultados das medidas de análise térmica. A melhoria das propriedades electrocrômicas do Nb_2O_5 preparado pelo método de Pechini está relacionada ao maior grau de polimerização do precursor polimérico, assim como, à maior concentração de átomos do metal distribuídos pela rede do poliéster. Os resultados de difração de raios-X mostram que a razão molar AC/EG determina a cristalinidade do filme do óxido dentro das condições de preparação analisadas. Por outro lado, o efeito da variável AC/Nb pode ser observado na análise por microscopia eletrônica de varredura. Comparando-se filmes preparados nas mesmas condições, variando-se apenas a concentração de nióbio (Figuras 3.14 e 3.15), nota-se que a maior concentração do metal tende a resultar em um aumento do tamanho de grão. Mesmo não tendo determinado este parâmetro, o efeito é bastante visível nas micrografias.

Quanto à variável temperatura, embora o planejamento fatorial indique para a temperatura de 500°C , seu efeito sobre as propriedades estrutural e morfológica do óxido não é evidente. É bastante provável que os altos valores dos efeitos das variáveis de composição da resina estejam mascarando o efeito da temperatura, uma vez que, a relação entre temperatura e propriedades físicas é bem conhecida.

Sendo assim, um estudo mais detalhado foi realizado com a resina de melhor composição para a investigação do efeito da temperatura de tratamento térmico dos filmes, como será demonstrado na próxima seção.

3.3 – Efeito da cristalinidade no processo de intercalação de íons Li^+

3.3.1 – Caracterização estrutural e morfológica

Para o estudo do processo de cristalização do óxido de nióbio foi escolhida a resina de razões molares AC/EG=1:4 e AC/Nb=10:1, uma vez que, esta foi a composição que permitiu a obtenção dos filmes de óxido com as melhores respostas eletroquímica e ótica como mostrado pelo planejamento fatorial. Contudo, os filmes apresentados nesta etapa foram depositados com uma única camada, ao contrário daqueles preparados para a análise pelo planejamento fatorial. As amostras foram preparadas também na forma de pó, e em ambos os casos, os materiais foram calcinação em temperaturas compreendidas entre 400 e 650°C.

A Figura 3.25 mostra o efeito da temperatura no processo de cristalização do Nb_2O_5 na forma de pó. Observa-se que à temperatura de 400°C o material apresenta um caráter totalmente amorfo. Para a amostra preparada a 450°C já é possível identificar o início do processo de cristalização e a partir de 500°C observa-se que o material é cristalino. Verifica-se que as amostras tratadas a 500 e 550°C mostram um caráter policristalino com a presença das fases hexagonal (TT- Nb_2O_5) e ortorrômbica (T- Nb_2O_5). Por outro lado, observa-se a predominância da fase ortorrômbica nas amostras tratadas a 600 e 650°C, caracterizada pela separação dos picos referentes aos planos (180) e (200) e (181) e (201).

De forma análoga, observa-se que os difratogramas dos filmes (Figura 3.26) também apresentaram o mesmo processo de evolução de cristalização, contudo, os filmes tratados em 600 e 650°C mostraram um deslocamento dos picos referentes aos planos (180) e (200).

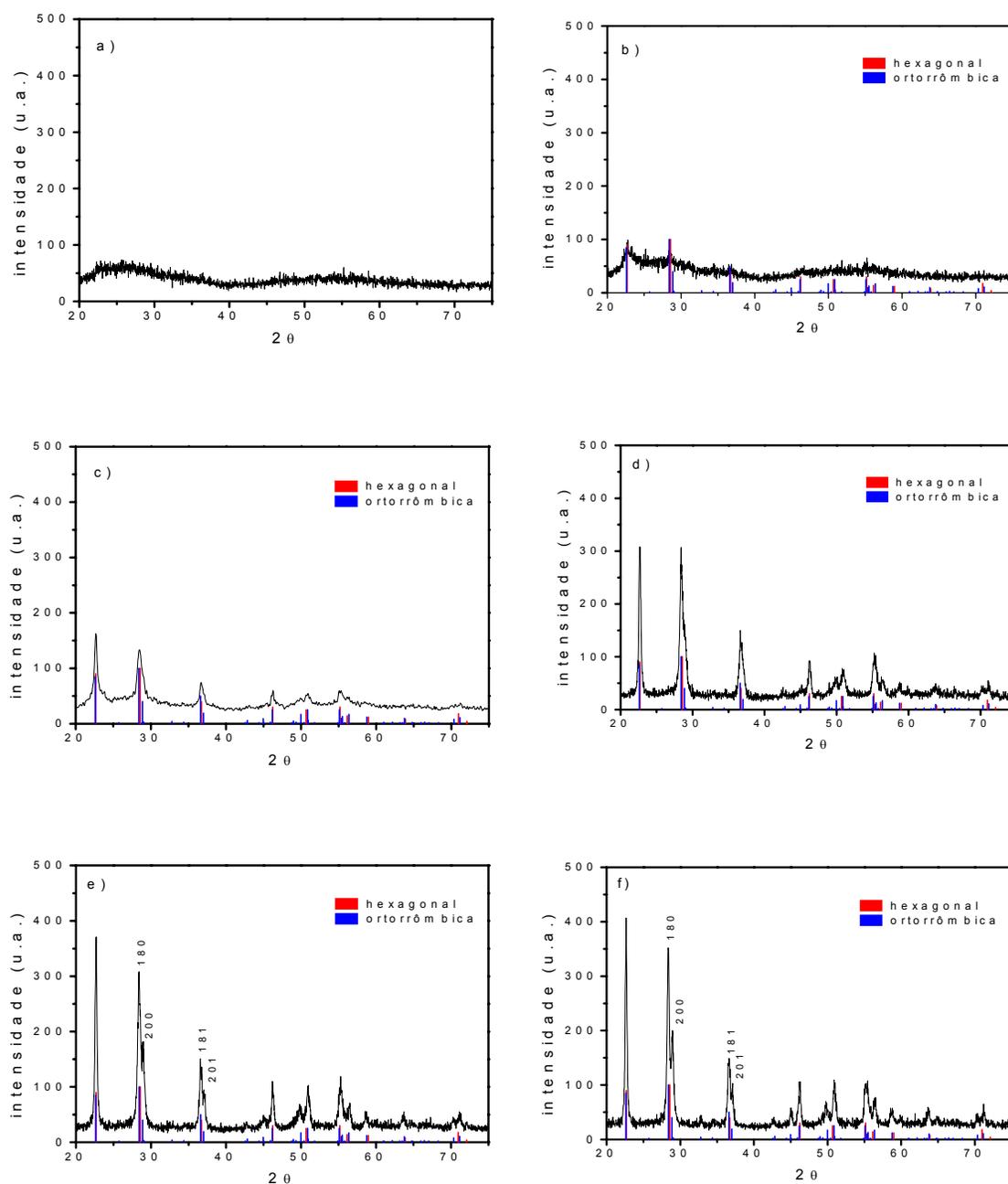


FIGURA 3.25 – Difrato gramas de raios-X para os pós preparados a partir da resina AC/EG= 1:4, AC/Nb= 10:1 tratados durante 2h sob diferentes temperaturas: a) 400°C, b) 450°C, c) 500°C, d) 550°C, e) 600°C e f) 650°C.

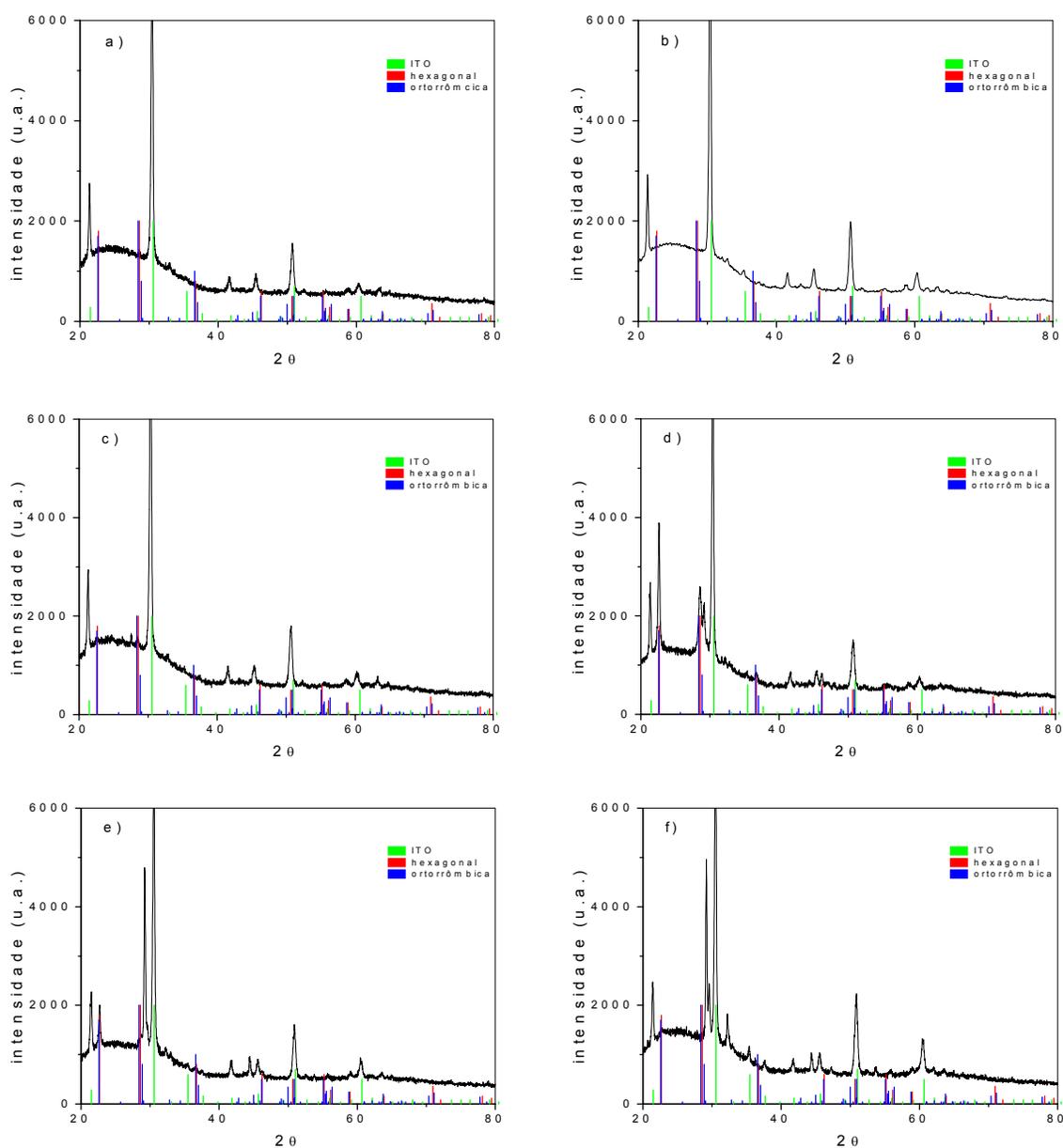


FIGURA 3.26 – Difratomogramas de raios-X para os filmes preparados a partir da resina AC/EG= 1:4, AC/Nb= 10:1 tratados durante 2h sob diferentes temperaturas: a) 400°C, b) 450°C, c) 500°C, d) 550°C, e) 600°C e f) 650°C.

É importante ressaltar que a grande maioria dos filmes de Nb_2O_5 encontrados na literatura apresenta-se na forma da fase hexagonal. Nos estudos realizados por BARROS FILHO et al¹⁰⁹, por exemplo, em filmes preparados pelo método sol-gel convencional via alcóxidos, a fase ortorrômbica só é evidenciada à temperatura de 800°C. A facilidade de obtenção de alguns materiais a temperaturas mais baixas do que as exigidas por outros métodos de preparação, consiste em uma das vantagens apresentadas pelo método de Pechini.

Os valores de tamanho de cristalito médio estimados através dos difratogramas são apresentados na Tabela 3.8. Os dados mostram o aumento do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação. Este comportamento já era esperado, uma vez que o transporte de massa é mais efetivo à temperaturas maiores. Por outro lado, verifica-se que o tamanho de cristalito é maior para o Nb_2O_5 na forma de filme e que, a partir da temperatura de 600°C, o tamanho de cristalito do filme aumenta abruptamente. Esta deve ser a razão para o deslocamento dos picos referente os planos (180) e (200). Uma possível explicação para este efeito recai sobre um crescimento orientado preferencialmente pelo substrato.

TABELA 3.8 – Tamanho de cristalito médio referente ao plano (180)

Nb_2O_5	<i>Tamanho de cristalito (Å)</i>					
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
Pó	-	-	84	103	169	252
Filme	-	-	152	176	524	647

Se considerarmos que a cinética de crescimento do cristalito segue a equação empírica¹¹⁰:

$$D^n - D_o^n = kt \quad (3.3)$$

onde, D é o tamanho de cristalito, D_o é o tamanho do núcleo inicial, k é uma constante dependente da temperatura, t é o tempo e n o expoente da cinética de crescimento.

Para um processo ativado termicamente e se D>>D_o, é possível então expressar a equação 3.3 na forma da equação de Arrhenius:

$$D^n = k_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)t \quad (3.4)$$

sendo, k_o= constante independente de T

R= constante dos gases

T= temperatura absoluta

E= energia de ativação para o processo de transporte de massa

A Figura 3.27 mostra o gráfico de lnD em função de 1/T. Um comportamento linear foi observado para as amostras na forma de pó, enquanto que no caso dos filmes ocorre uma mudança na inclinação da reta. Este comportamento, no caso dos filmes, sugere uma mudança do mecanismo de transporte de massa, que pode estar relacionado com o crescimento orientado.

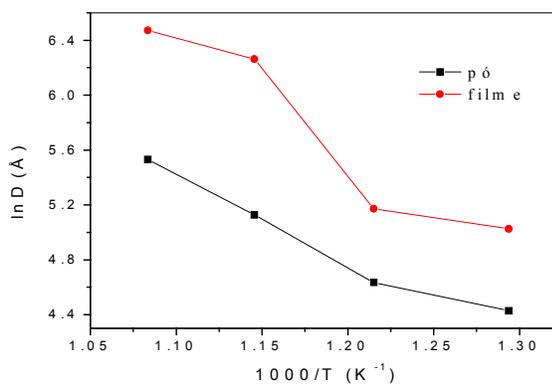


FIGURA 3.27 – Dependência do tamanho de cristalito com a temperatura.

A Tabela 3.9 mostra os parâmetros de rede e o volume da célula unitária calculados para os pós e filmes nas diferentes temperaturas. Os valores dos parâmetros de rede calculados apresentam, de um modo geral, certo desvio em relação aos padrões, contudo estes desvios são bastante expressivos para os filmes tratados a 550 e 600°C, como mostra a Figura 3.28. Para estes filmes, o volume da célula unitária é inferior ao volume da célula unitária da fase ortorrômbica, evidenciando deste modo, o efeito do substrato, o qual deve favorecer a estrutura hexagonal para esta faixa de temperatura.

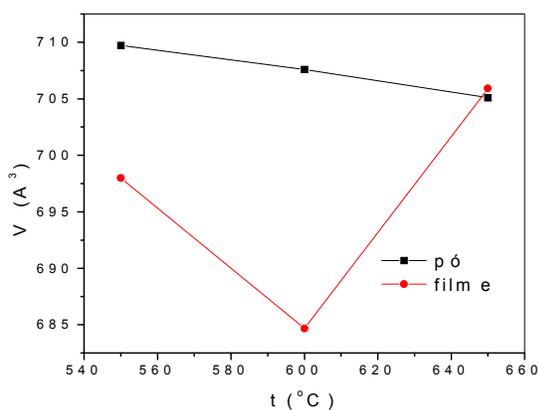


FIGURA 3.28 – Volume da célula unitária em função da temperatura.

TABELA 3.9 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária do Nb₂O₅ para as fases hexagonal e ortorrômbica

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Padrão hexagonal ^a		3,607	3,607	3,925	51,07
500°C	pó	3,586	3,586	3,922	50,51
	filme	3,600	3,600	3,924	50,86
Padrão ortorrômbico ^b		6,175	29,175	3,930	707,99
550°C	pó	6,216	29,126	3,920	709,71
	filme	6,116	29,099	3,922	697,99
600°C	pó	6,170	29,204	3,927	707,60
	filme	6,027	28,921	3,928	684,68
650°C	pó	6,160	29,202	3,920	705,10
	filme	6,236	29,349	3,857	705,91

^aJCPDS- 7-61 e ^bJCPDS- 30-873

A Figura 3.29 demonstra a evolução da morfologia superficial dos filmes com a temperatura. Para as amostras tratadas a menores temperaturas, observa-se a presença de formações cilíndricas, que diminuem com o aumento da temperatura. Estas estruturas possivelmente podem estar relacionadas as cadeias do poliéster remanescentes, uma vez que, nos estudos de análise térmica mostrados anteriormente foi verificado que o processo de cristalização segue simultaneamente com a decomposição final da matéria orgânica do precursor. Para temperaturas superiores a 550°C estas formações não são mais observadas. A partir desta temperatura os filmes mostram morfologia isotrópica com partículas bem definidas.

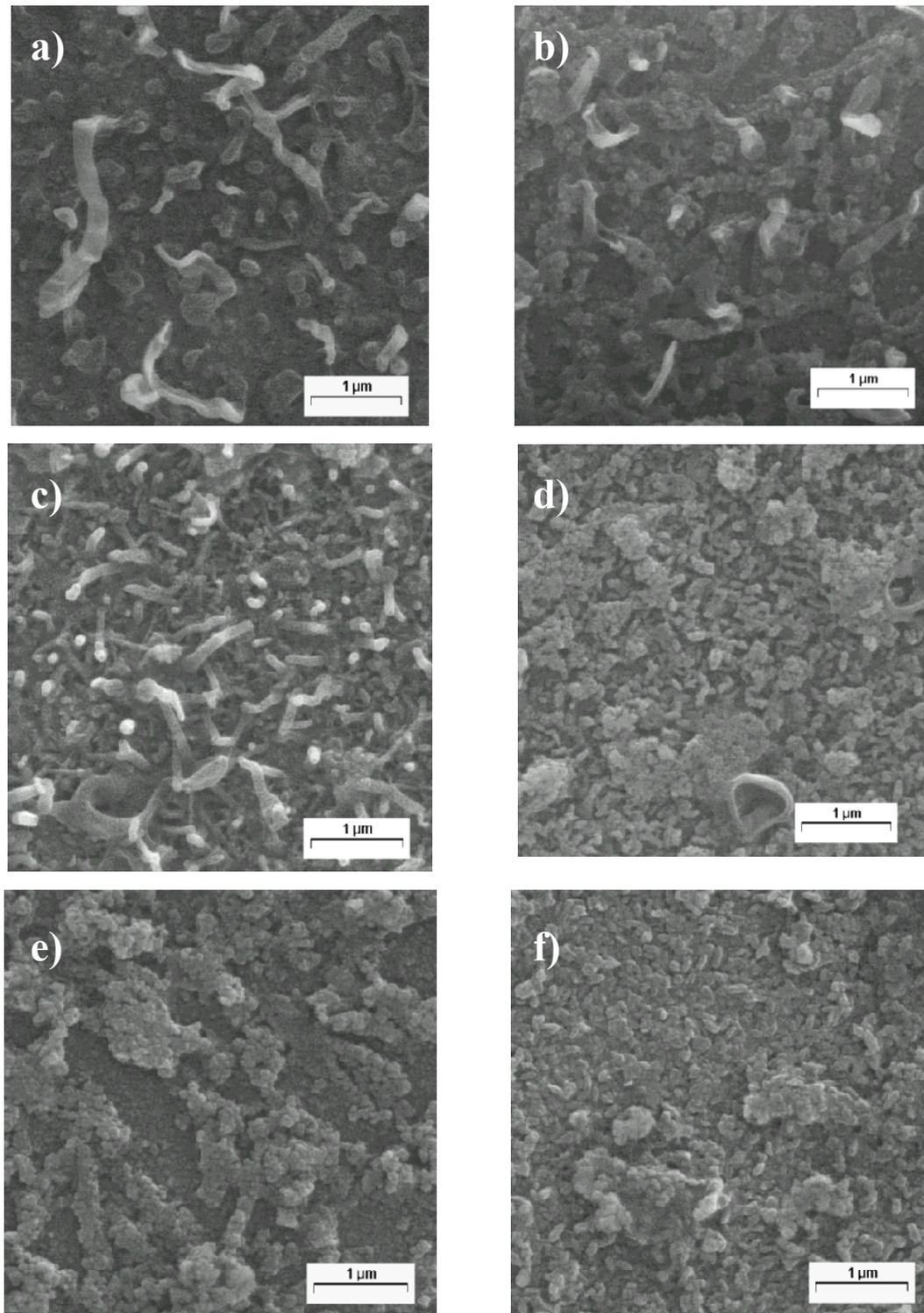


FIGURA 3.29 – Micrografias das superfícies dos filmes de Nb₂O₅: a) 400°C, b) 450°C, c) 500°C, d) 550°C e) 600°C e f) 650°C. Amplificação de 20000X.

3.3.2 – Caracterização eletroquímica

A análise das medidas eletroquímicas evidencia o efeito da cristalinidade nas propriedades do óxido.

Acompanhando-se a seqüência dos voltamogramas mostrados na Figura 3.30 várias informações puderam ser extraídas.

A primeira delas é referente ao efeito da ciclabilidade sobre as respostas de corrente catódica e anódica. Observa-se que os filmes tratados a 400°C apresentam uma perda da resposta de corrente em função da ciclagem. Este efeito também é bastante acentuado para a amostra preparada a 450°C. Contudo, a medida que a temperatura de calcinação aumenta este efeito é praticamente dissipado.

A Tabela 3.10 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas voltamétricas. É observado um aumento nas densidades de corrente e carga catódica (i_c e Q_c) bem como nas densidades de corrente e carga anódica (i_a e Q_a) até a temperatura de 500°C. A partir de 550°C esses valores tendem a diminuir, sendo que a amostra tratada a 650°C chegou a apresentar valores inferiores, até, à amostra tratada a 400°C.

Outro ponto importante diz respeito à reversibilidade do processo redox. Nota-se que o potencial de pico anódico (E_{p_a}) torna-se mais negativo com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Para os filmes tratados em menores temperaturas este potencial também decresce com a ciclagem do eletrodo, enquanto que, para os filmes tratados nas temperaturas entre 550 e 650°C ele permanece praticamente constante. Além disso, observa-se também, que a relação Q_a/Q_c decresce com a ciclagem para os filmes tratados nas temperaturas entre 400 e 550°C (em menores proporções para esta última) e ao contrário, aumenta para os filmes calcinados em 600 e 650°C como mostra a Figura 3.31.

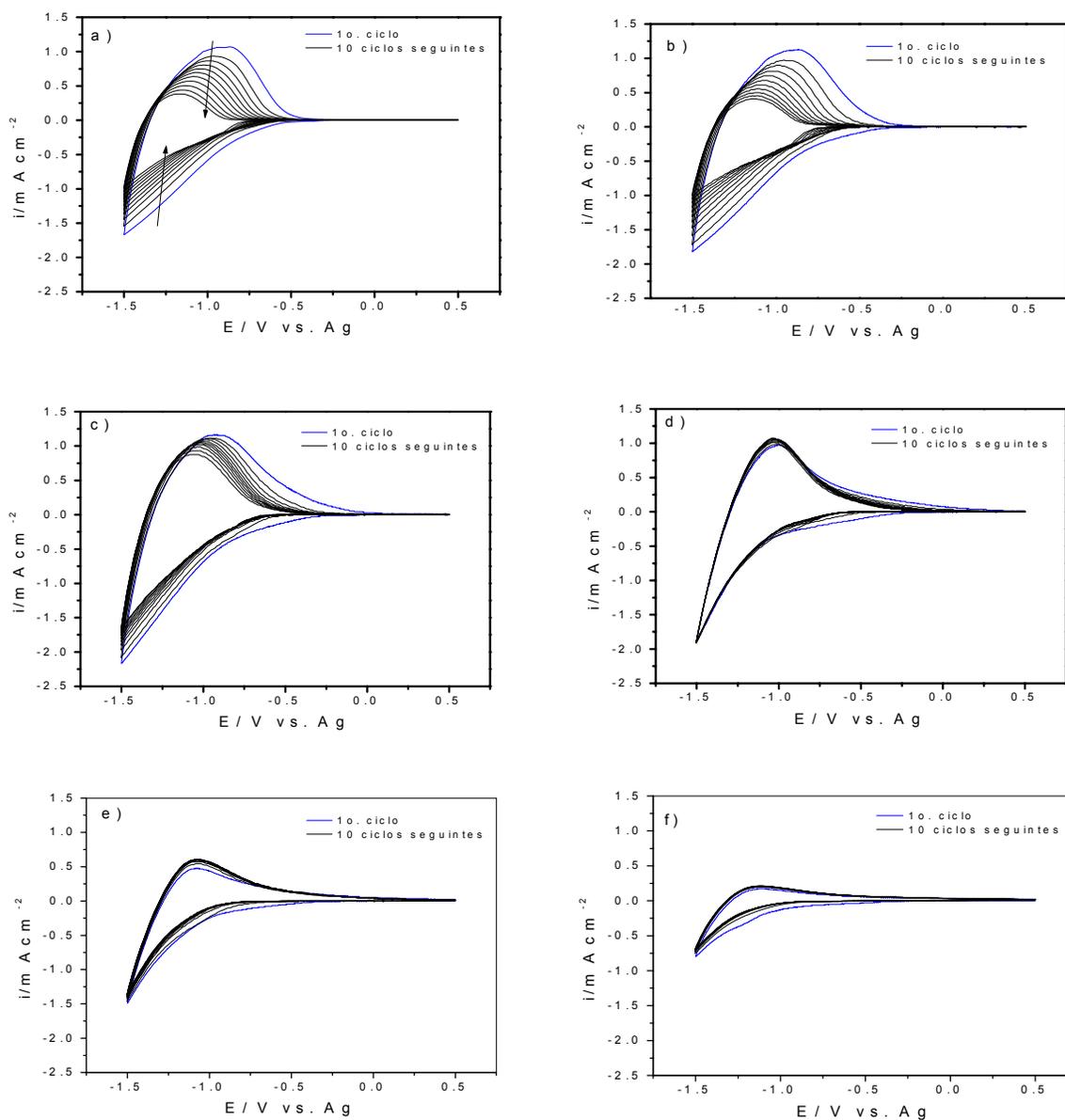


FIGURA 3.30 – Voltamogramas cíclicos dos filmes tratados a: a) 400°C, b) 450°C, c) 500°C, d) 550°C, e) 600°C e f) 650°C, $v = 50 \text{ mV/s}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Esta última constatação indica que o processo de redução e intercalação de Li^+ é favorecido pela estrutura do óxido, e não pela área superficial, visto que a área superficial diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico em óxidos, em função do processo de crescimento do grão com o aumento da temperatura.

TABELA 3.10 - Densidades de corrente e carga dos processos, relação entre as cargas catódica e anódica e potencial de pico anódico para o 1° e 10° ciclos

T(°C)	i_c (mAcm ⁻²)	i_a (mAcm ⁻²)	Qc (mCcm ⁻²)	Qa (mCcm ⁻²)	Qa/Qc (%)	Ep _a (V)
400						
1° ciclo	-1,67	1,06	-16,03	11,71	73,1	-0,88
10° ciclo	-1,04	0,44	-7,89	2,96	32,5	-1,15
450						
1° ciclo	-1,82	1,12	-18,43	13,37	72,50	-0,89
10° ciclo	-1,06	0,50	-9,27	3,90	42,09	-1,14
500						
1° ciclo	-2,17	1,17	-21,21	14,82	69,9	-0,93
10° ciclo	-1,68	0,93	-13,63	8,72	64,01	-1,07
550						
1° ciclo	-1,89	0,96	-15,19	11,36	74,8	-1,01
10° ciclo	-1,91	1,06	-13,55	9,93	73,25	-1,02
600						
1° ciclo	-1,49	0,48	-11,62	5,76	49,6	-1,08
10° ciclo	-1,37	0,60	-8,32	6,88	82,64	-1,06
650						
1° ciclo	-0,79	0,18	-6,03	2,41	40,0	-1,11
10° ciclo	-0,70	0,21	-3,63	2,91	80,3	-1,13

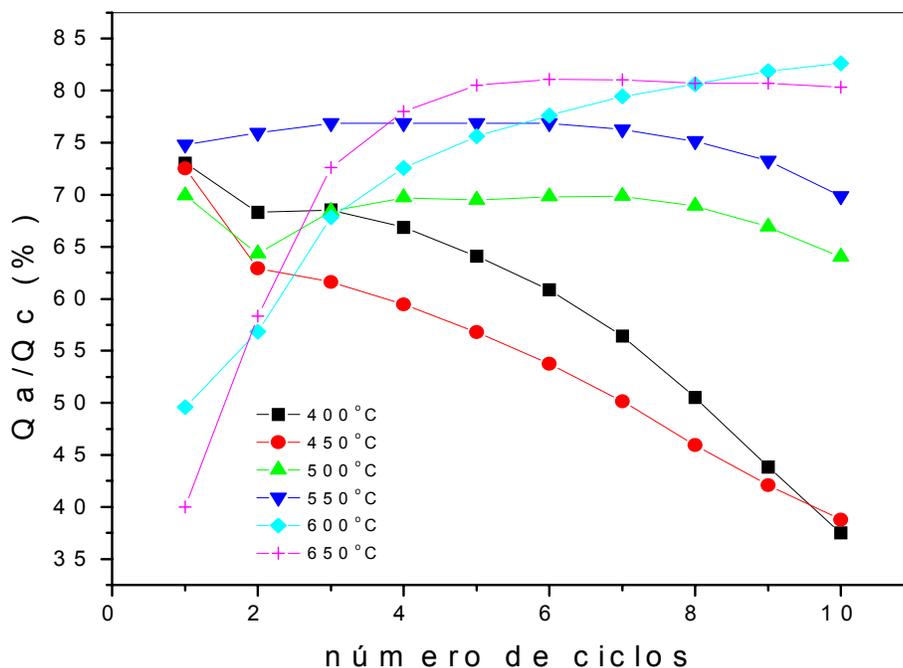


FIGURA 3.31 – Relação entre as cargas anódica e catódica em função da ciclagem.

Em princípio, era esperado que um material amorfo, possuiria uma estrutura mais aberta, o que facilitaria, a entrada da espécie intercalante. Esta premissa se cumpre no caso dos filmes de WO_3 . Como tem sido mostrado na literatura^{111,112}, os filmes cristalinos de WO_3 têm uma performance eletrocromômica bastante inferior a de um filme amorfo. Por outro lado, o que estes resultados mostram para os filmes de Nb_2O_5 é que embora para o 1º ciclo tenha sido observada uma resposta de carga relativamente alta, ocorre uma grande diminuição na carga para os ciclos subsequentes. Este efeito diminui a medida que o material apresenta uma estrutura mais ordenada (maior cristalinidade).

BUENO, et al.¹¹³, demonstraram em estudo recente que a adição de pequenas quantidades de $LiCF_3SO_3$ durante a síntese de filmes de Nb_2O_5 pelo método dos alcóxidos pode melhorar as propriedades eletroquímicas do filme.

Os autores verificaram um aumento da reversibilidade eletroquímica do óxido e atribuíram este efeito à formação de um arranjo cristalino mais aberto, devido a presença dos átomos de lítio na estrutura, de modo que, a entrada de uma maior quantidade de Li^+ durante a eletroredução do filme seria facilitada.

Por outro lado, os resultados mostrados na Figura 3.30 nos permitem uma outra proposição. Deste modo, é possível considerar que o material amorfo utiliza uma boa parte do lítio intercalado nos ciclos iniciais para estabilizar sua estrutura, mantendo-os na rede.

3.3.3 – A cristalinidade e a estabilidade electrocrômica dos filmes de Nb_2O_5

Nesta seção serão mostrados os resultados obtidos para as seis diferentes temperaturas de preparação do óxido, os quais foram submetidos aos testes de ciclabilidade em condições padrão¹¹⁴.

As amostras foram submetidas a 500 saltos sequenciais de potencial entre 0,5 e $-1,5\text{V}$ com duração de 100s e as respostas de transmitância em função do tempo são mostradas na Figura 3.32. A variação de transmitância aumenta com o aumento da temperatura de calcinação dos filmes até 600°C , já para 650°C ocorre uma diminuição nos valores de $\Delta T\%$, como pode se observado na Figura 3.33. Para todas as temperaturas é observada uma perda mais acentuada de variação de transmitância nos 30 primeiros ciclos, e esta perda é maior ainda para os filmes tratados entre 400 e 550°C .

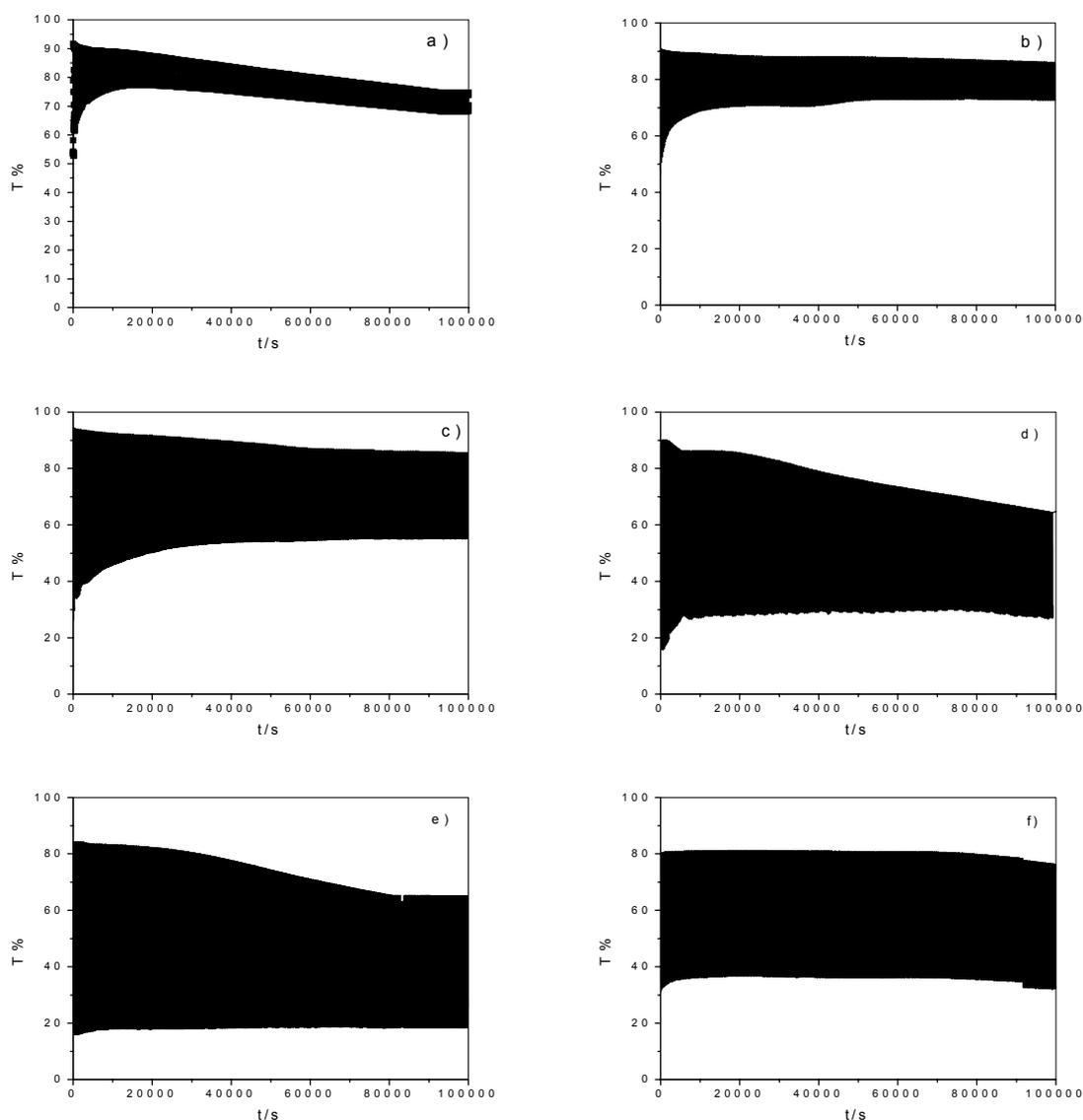


FIGURA 3.32 – Transmitância ótica referente aos saltos cronoamperométricos consecutivos (0,5 V/100s à -1,5 V/100) para os filmes de Nb₂O₅ tratados em diferentes temperaturas : a) 400°C, b) 450°C, c) 500°C, d) 550°C, e) 600°C e f) 650°C.

Como pode-se observar na Figura 3.34, embora as amostras tratadas a 550 e 600°C tenham atingido maiores valores de $\Delta T\%$, a amostra tratada à 650°C apresentou uma variação de transmitância razoavelmente alta ($\Delta T \cong 45\%$) e além disso, mostrou uma boa estabilidade em função do tempo.

Nota-se que para as amostras calcinadas em 400, 550 e 600°C a transmitância do filme no estado descolorido (T_d) também diminui com a ciclagem, porém para as duas últimas temperaturas a transmitância no estado colorido (T_c) mantêm-se quase que constante. O mesmo não ocorre com o filme calcinado a 400°C, pois observa-se que a transmitância T_c também diminui. Este comportamento deve conduzir a uma perda da atividade eletrocromica, para tempos bastante curtos, comprometendo a vida útil do filme.

O fato das amostras amorfas apresentarem os menores valores de ΔT poderia ser atribuído ao efeito de espalhamento de luz devido a defeitos estruturais. Entretanto, este mecanismo não é possível, uma vez que, estas amostras apresentaram valores de transmitância no estado descolorido tão altos quanto os obtidos para os filmes com maior variação ótica. Esta característica, portanto, deve estar associada ao fato de que os filmes tratados em menores temperaturas continuaram coloridos após o término das medidas, indicando a permanência de íons Li^+ na estrutura do óxido. É por este motivo que é observada uma diminuição no valor de transmitância máxima (estado não intercalado), com o aumento do número de ciclos.

Os resultados de XRD apresentados nas Figuras 3.25 e 3.26, já haviam demonstrado que nas duas primeiras temperaturas o óxido apresenta caráter amorfo, em 500°C é caracterizado por estrutura hexagonal ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$) e a partir de 550°C evolui para a fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ com estrutura ortorrômbica. Logo, ao contrário do WO_3 , quanto maior a cristalinidade do Nb_2O_5 maior é sua variação ótica e também mais estável é esta propriedade.

Yoshimura et al.⁴⁵ já havia verificado que, ao contrário dos filmes de WO_3 , os filmes de Nb_2O_5 apresentam um aumento da variação ótica com o aumento da cristalinidade do filme. Este efeito foi observado com filmes de Nb_2O_5 depositados por magnetron sputtering, onde o filme preparado com substrato aquecido a 500°C possuía boa cristalinidade e fase hexagonal,

enquanto que a amostra preparada com substrato não aquecidos era totalmente amorfa. Muito embora o efeito da estrutura tenha sido relacionado à propriedade ótica nenhuma explicação foi dada a respeito por parte dos autores.

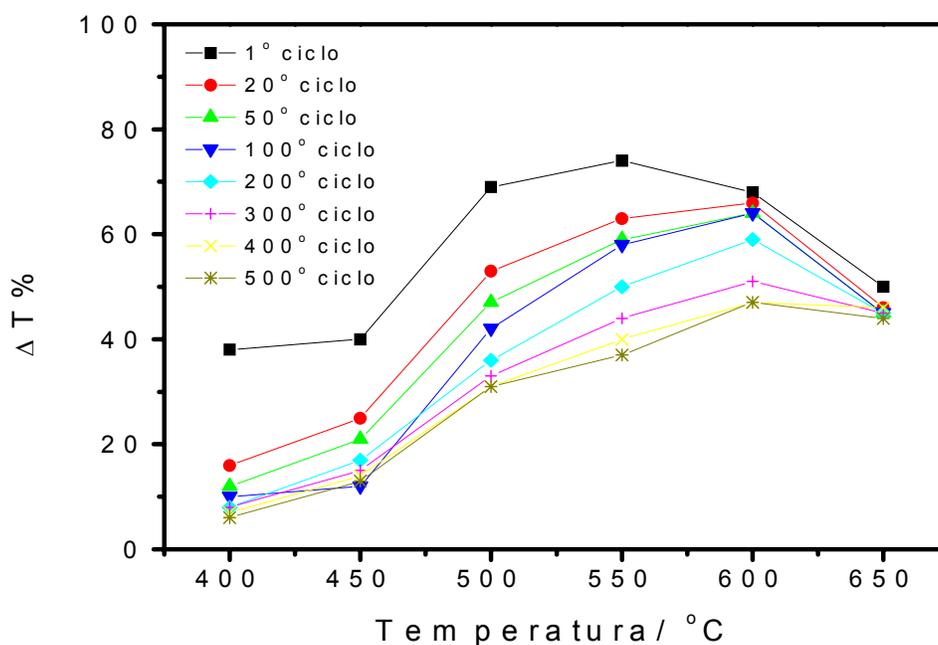


FIGURA 3.33 – Perfil da variação de transmitância em função da temperatura de calcinação para polarizações entre $-1,5$ e $0,5$ V com $t=100$ s durante diferentes ciclos.

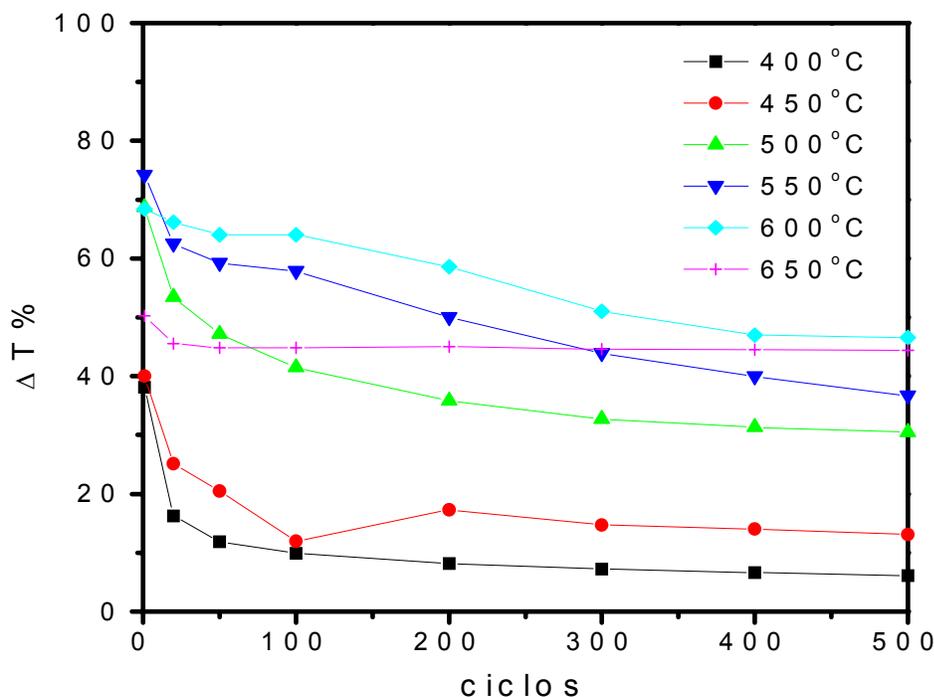


FIGURA 3.34 – Perfil da variação de transmitância em função do número de ciclos.

A relação da variação ótica com a carga de intercalação é mostrada na Tabela 3.11, através dos resultados de eficiência de coloração. De um modo geral, a EC tende a aumentar com o aumento da temperatura. A eficiência de coloração também aumenta após o primeiro ciclo. Observa-se que embora as amostras tratadas a 650°C e 600°C tenham apresentado os menores valores de carga de intercalação durante as medidas voltamétricas, estas amostras possuem altos valores de EC, entre 50 e 65 cm^2C^{-1} para a amostra tratada a 650°C e entre 40 e 50 cm^2C^{-1} para a amostra tratada a 600°C. Estes resultados são mais um indício de que nem todo Li^+ que entra na estrutura do óxido contribui para sua coloração. Parte dos íons servem apenas para estabilizar o óxido, principalmente para os filmes amorfos.

TABELA 3.11 – Valores de eficiência de coloração, EC (cm^2/C), das diferentes amostras em diferentes tempos de ciclagem

	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
1° ciclo	4,4	14,2	13,5	14,5	23,9	40,1
20° ciclo	9,4	16,2	25,2	17,5	48,6	50,7
50° ciclo	7,6	16,4	22,6	17,6	47,7	57,9
100° ciclo	7,5	16,4	23,0	18,0	50,9	50,0
200° ciclo	8,3	17,5	20,2	16,9	43,1	59,0
300° ciclo	8,1	17,3	20,0	17,2	44,7	63,8
400° ciclo	8,7	16,5	20,4	17,4	40,2	54,9
500° ciclo	8,8	16,5	21,0	17,4	40,7	65,9

Para que as repostas eletro-ópticas dos filmes pudessem ser melhor analisadas e comparadas entre si, fez-se a normalização das curvas de carga dos saltos cronoamperométricos e também das curvas de densidade ótica, lembrando que $\text{DO} = -\log T$.

As curvas normalizadas para os filmes tratados a 600°C são apresentados na Figura 3.35. São mostrados os 10°, 20° e 500° ciclos de intercalação (coluna da esquerda) e extração (coluna da direita) do Li^+ . Foi observado que para o filme tratado a 400°C no processo de intercalação as curvas de carga e densidade ótica são bastante diferentes. O processo eletroquímico é mais lento do que o processo de coloração do filme, visto que, o filme atinge seu limite de coloração logo no início do processo de eletro-redução.

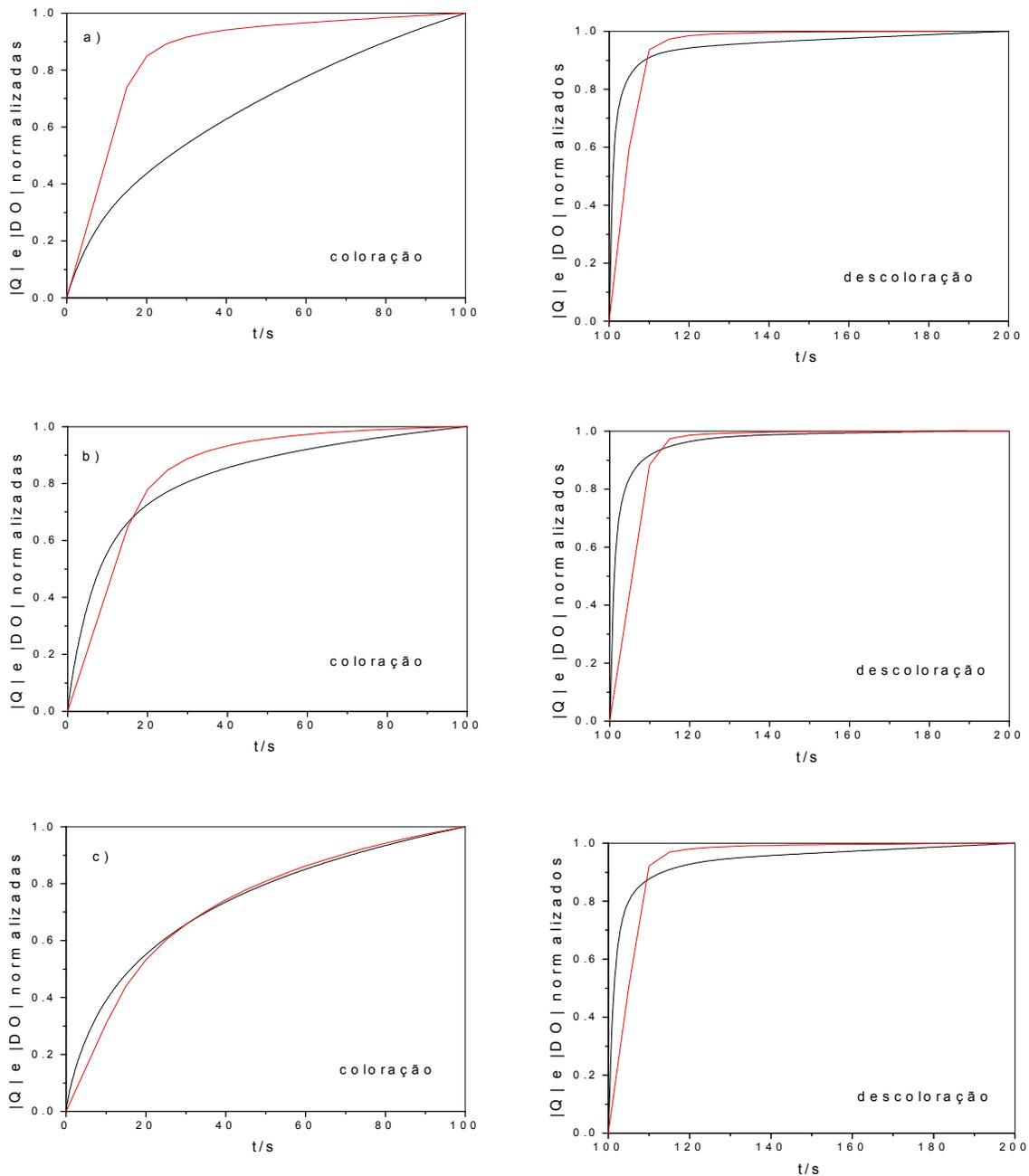


FIGURA 3.35 – Densidade de carga e densidade ótica em função do tempo de polarização para filmes tratados a 600°C em diferentes tempos de ciclagem. (—) densidade de carga e (—) densidade ótica, a) 1° ciclo de coloração/descoloração, b) 20° ciclo de coloração /descoloração e c) 500° ciclo de coloração/ descoloração.

Por outro lado, durante a polarização anódica do filme, observa-se que o processo eletroquímico é mais rápido para tempos muito curtos, isto é, o filme atinge sua condição de máxima transparência ótica antes que toda a carga inserida no processo de redução seja extraída.

De forma análoga ao filme de 400°C, os filmes tratados nas outras temperaturas também mostraram a defasagem entre os processos eletroquímico e ótico, contudo, observou-se que esta diferença diminui com a ciclagem do filme e também com o aumento da temperatura de tratamento. Finalmente, para a amostra tratada a 600°C, a diferença entre os dois processos ocorre apenas para o ciclo inicial, sendo que, uma boa sincronia é observada para os ciclos posteriores.

Embora uma discussão aprofundada destes resultados seja bastante difícil, fica claro que nem toda a carga catódica está relacionada com a coloração do filme. Este fato pode explicar porque, apesar da grande diferença Q_a/Q_c em todos os filmes, a reversibilidade do processo eletrocromático é muito maior do que a esperada. Uma possibilidade para esclarecer este fenômeno é a existência de uma componente capacitiva durante o processo de intercalação, além da componente faradáica. Esta componente poderia existir devido às diferenças de velocidade de Li^+ na estrutura, visto que o coeficiente de difusão (D) varia com o grau de coloração do filme, como será mostrado na próxima seção.

Utilizando-se a carga anódica, na suposição de que esta possui somente uma componente faradáica, devido a maior semelhança nas variações das curvas de Q e DO normalizadas e empregando-se os valores de densidade do óxido, $d_{Nb_2O_5}=4,98 \text{ g cm}^{-3}$, espessura e área do filme, $l = 250 \text{ nm}$ (medida por MEV) e $A= 1 \text{ cm}^2$, respectivamente, e considerando a lei de Faraday, é possível chegarmos a uma estimativa da quantidade de Nb^{5+} reduzido. Estimamos que apenas 33% do Nb^{5+} é reduzido à Nb^{4+} . Mesmo utilizando o valor de densidade de carga catódica, a quantidade de Nb^{5+} reduzida à Nb^{4+}

seria de 55%. Logo, apenas uma camada externa do filme seria reduzida. Deste modo, para tempos maiores do que 20s (no primeiro ciclo) ocorreria somente um acúmulo de carga na interface $\text{Li}_x\text{Nb}_{2-x}\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e na interface óxido/ solução, devido a baixa mobilidade do Li^+ .

Como já foi dito anteriormente, esta é apenas uma proposta inicial, que deverá ser verificada no futuro.

3.3.4 – Análise por espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 3.36 são apresentados os diagramas de Nyquist durante a intercalação em seis potenciais fixos para o filme tratado a 500°C . Estas medidas também foram realizadas para as amostras tratadas a 400°C e 600°C . Para todos os filmes, no domínio de frequências extremamente baixas observou-se uma grande dispersão de frequência. Este comportamento ainda não está descrito na literatura, mas acredita-se que deve estar associado a um processo de difusão anômala. Verifica-se que esse processo se modifica a medida que as amostras são submetidas a potenciais mais negativos.

O semi-círculo na região de alta frequência que, segundo os modelos de difusão mostrados no capítulo 1, caracteriza o processo de transferência de carga não é observado para os potenciais mais positivos, onde ocorre o início do processo de intercalação. Ele surge e torna-se mais significativo a medida que o filme vai sendo colorido, isto é, a medida que o potencial aplicado é deslocado para valores mais negativos (Figura 3.37). Além disso, eles começam a se definir em potenciais menos negativos nas amostras tratadas a mais baixa temperatura. Verifica-se também que as resistências associadas à transferência de carga tornam-se maiores a medida que maior quantidade de Li^+ é inserida no óxido.

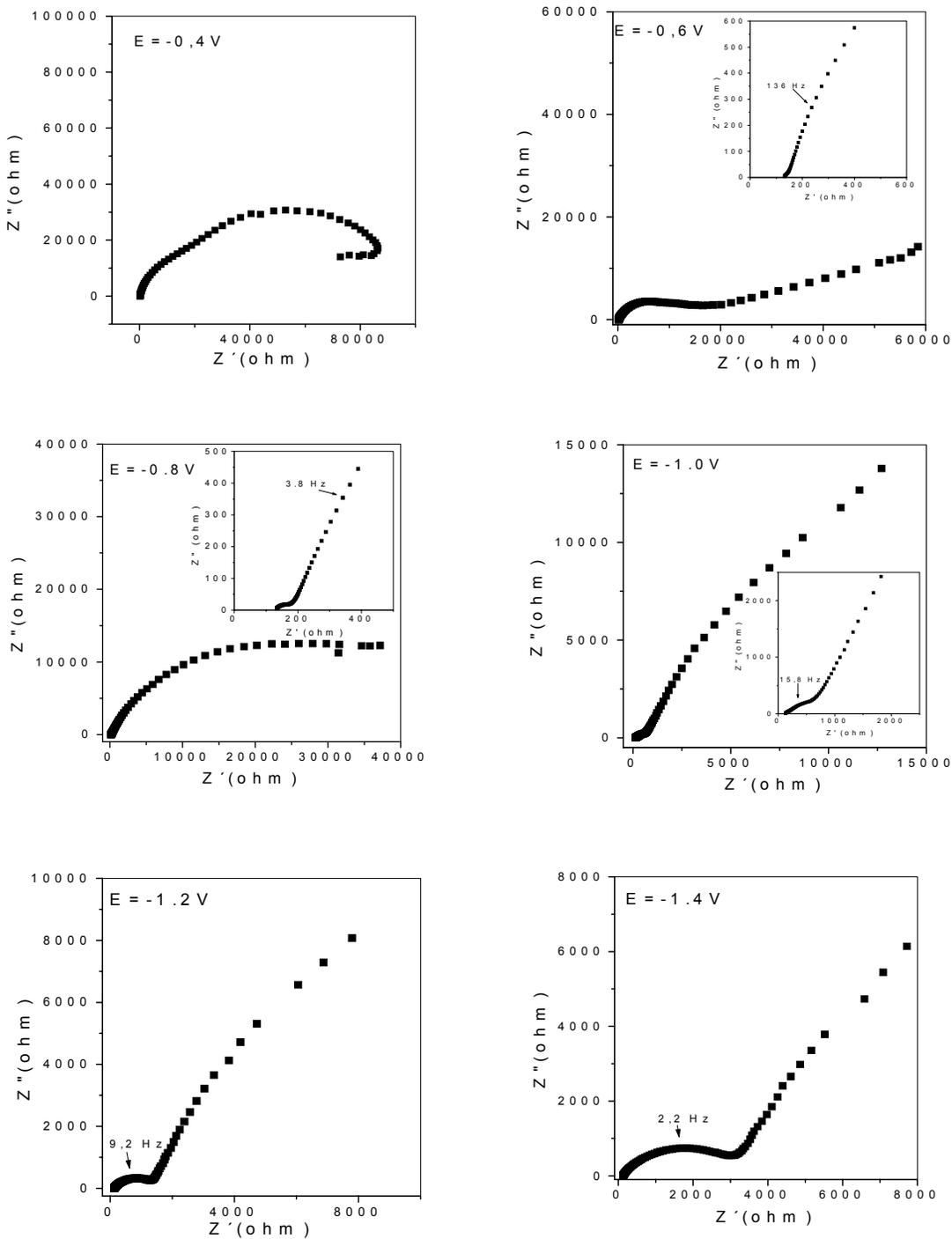


FIGURA 3.36 – Diagrama de Nyquist para diferentes potenciais aplicados aos filmes tratados a 500°C durante 2h.

Na região de baixa frequência, atribuída aos processos difusionais, observa-se, em todos os casos, uma mudança de inclinação para frequências acima da frequência característica, f_c , que varia com a temperatura de tratamento da amostra e também com a quantidade de íons intercalados.

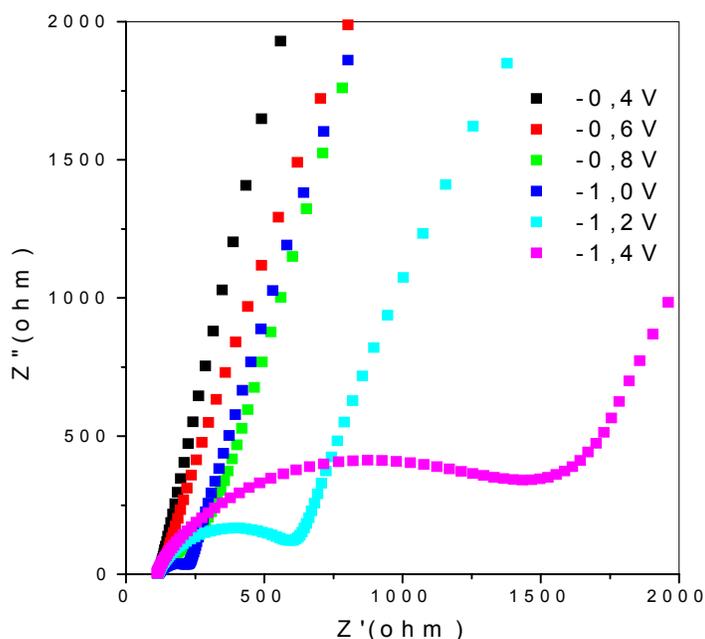


FIGURA 3.37 – Diagrama de Nyquist. Região de alta frequência para a amostra tratada a 400°C sob diferentes potenciais dc .

Os coeficientes de difusão (D) foram estimados através da frequência característica (f_c) de acordo com a equação 1.5, e são apresentados na Tabela 3.12. De acordo com a Figura 3.37 os processos são deslocados para mais baixas frequências a medida que aumenta a quantidade de Li^+ intercalado, deste modo, pode-se observar na tabela que o coeficiente de difusão decresce com o aumento da quantidade de lítio presente na matriz do óxido. Isto mostra, que o processo de redução/intercalação de Li^+ é um processo dinâmico, que pode envolver não apenas alteração eletrônica (condutividade)

do material, mas também, alterações estruturais, tal como, tensão e relaxação da rede hospedeira.

A variação do coeficiente de difusão com a redução do filme fica mais evidente no gráfico de logarítmico de D em função do potencial (Figura 3.8). Pode-se observar que para o início do processo de intercalação, o coeficiente de difusão é praticamente o mesmo para todos os filmes, contudo, para potenciais mais negativos a velocidade de difusão do íon passa a ser mais rápida para a amostra tratada a 600 °C. Quanto ao filme tratado a 500°C, nota-se que a queda do coeficiente de difusão é mais acentuada, do que para os outros dois filmes.

TABELA 3.12 – Frequências características e coeficientes de difusão de Li⁺ em filmes Nb₂O₅

Potencial (V)	400°C		500°C		600°C	
	Fc (s ⁻¹)	D (cm ² s ⁻¹)	fc (s ⁻¹)	D (cm ² s ⁻¹)	fc (s ⁻¹)	D (cm ² s ⁻¹)
-0,8	11,06	9,52 x 10 ⁻⁸	27,09	7,50 x 10 ⁻⁸	18,93	7,43 x 10 ⁻⁸
-1,0	9,25	7,96 x 10 ⁻⁸	0,11	2,91 x 10 ⁻¹⁰	11,06	4,34 x 10 ⁻⁸
-1,2	0,90	7,76 x 10 ⁻⁹	0,05	1,42 x 10 ⁻¹⁰	6,47	2,54 x 10 ⁻⁸
-1,4	0,04	3,09 x 10 ⁻¹⁰	0,01	3,40 x 10 ⁻¹¹	1,45	1,45 x 10 ⁻⁹

Nota-se também que o processo capacitivo apresenta constante de relaxação em menores frequências para a amostra tratada a 500°C (Figura 3.39). Este comportamento está em concordância com as medidas em estado transiente, onde vimos que as densidades das cargas voltamétricas anódicas e catódicas também foram maiores para os filmes calcinados a 500 e 400°C.

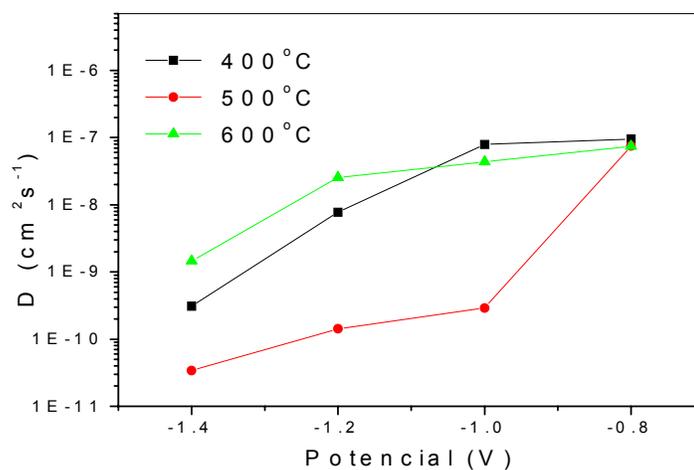


FIGURA 3.38 – Variação do coeficiente de difusão com o potencial aplicado.

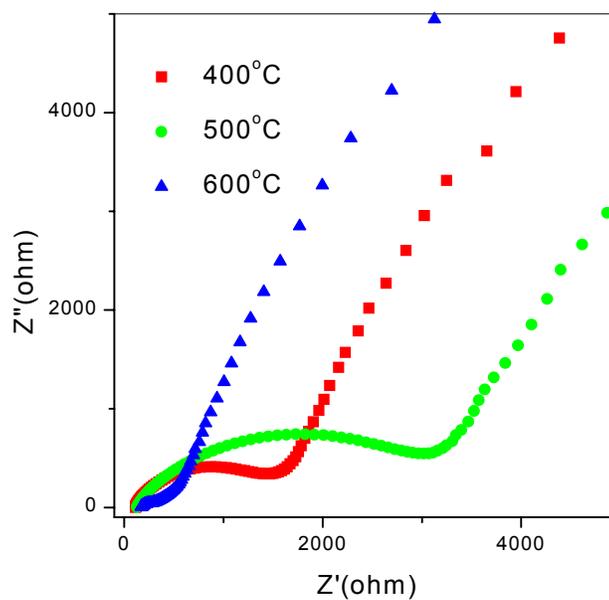


FIGURA 3.39 – Diagrama de Nyquist. Região de alta frequência para as amostras tratadas em diferentes temperaturas para o potencial *dc* de -1.4V .

Os resultados de impedância revelam que a temperatura influencia fortemente os mecanismos envolvidos no processo de coloração do óxido. Este efeito pode estar relacionado principalmente às características estruturais e morfológicas dos filmes.

3.4 – Filmes de Nb_2O_5 dopados

Com a finalidade de melhorar ainda mais a atividade eletrocromica dos filmes de Nb_2O_5 , alguns dopantes foram adicionados à síntese dos filmes. Foram escolhidos dopantes com valência 4^+ , portanto, valência inferior à valência do nióbio no óxido, os quais deveriam, em princípio, gerar níveis receptores de elétrons próximos a banda de valência do material, levando desta forma, a um aumento da condutividade do filme.

Embora os dopantes escolhidos possuam valências e estruturas diferentes da do Nb_2O_5 (Tabela 3.13), eles possuem raios iônicos próximos ao do Nb^{5+} ou dentro dos limites aceitáveis para permitir a formação de soluções sólidas com o Nb_2O_5 em baixos níveis de concentração.

TABELA 3.13 – Raios iônicos do nióbio e seus dopantes

	Raio iônico (Å)	Estrutura	n ^o . de coordenação
Nb^{5+}	0,64	Hexagonal/ ortorrômbica	6
Ti^{4+}	0,61	Tetragonal	6
Sn^{4+}	0,69	Tetragonal	6
Zr^{4+}	0,72	Tetragonal	6
Ce^{4+}	0,80	Cúbica	6

Soluções sólidas entre Nb_2O_5 e TiO_2 , e Nb_2O_5 e CeO_2 já foram reportadas. A formação de solução sólida entre Nb_2O_5 e TiO_2 é bastante conhecida em sistemas onde o Nb^{5+} atua como dopante do TiO_2 , levando principalmente a diminuição da resistividade dos eletrodos de TiO_2 ¹¹⁵⁻¹¹⁷. A adição de CeO_2 ao Nb_2O_5 também já foi estudada em ânodos dimensionalmente estáveis¹¹⁶, sendo que a formação de solução sólida foi

detectada para concentrações de até 0,1 mol% de CeO₂. Em sistemas electrocrômicos a dopagem de filmes de Nb₂O₅ com CeO₂ foi realizada em nosso laboratório por Oliveira et al.⁷³, onde os autores observaram que o dopante contribui positivamente para a um aumento dos processos relacionados à propriedade electrocrômica, também até a concentração de 0,1 mol % .

3.4.1 Caracterização electroquímica

As Figuras 3.40-3.43 mostram os voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 50mV/s para os filmes dopados com ZrO₂, TiO₂, SnO₂ e CeO₂, em diferentes níveis de dopagem e calcinados a 500°C. Observa-se que ocorre um aumento da corrente catódica (processo de redução/ intercalação de Li⁺) para a grande maioria das amostras dopadas, bem como um deslocamento do pico anódico relativo a oxidação do metal e extração do íon.

Os valores de densidade de carga associados ao processo catódico (Q_c) são mostrados na Tabela 3.14. O filme de Nb₂O₅ puro apresentou uma carga de intercalação de 15,2 mCcm⁻². Todos os filmes dopados apresentaram valores de carga superiores a este, sendo que os máximos valores de carga foram obtidos nas concentrações de 1.0 mol% para os dopantes ZrO₂ e SnO₂, 0,4 mol% para o TiO₂ e 2,0 mol% para o CeO₂.

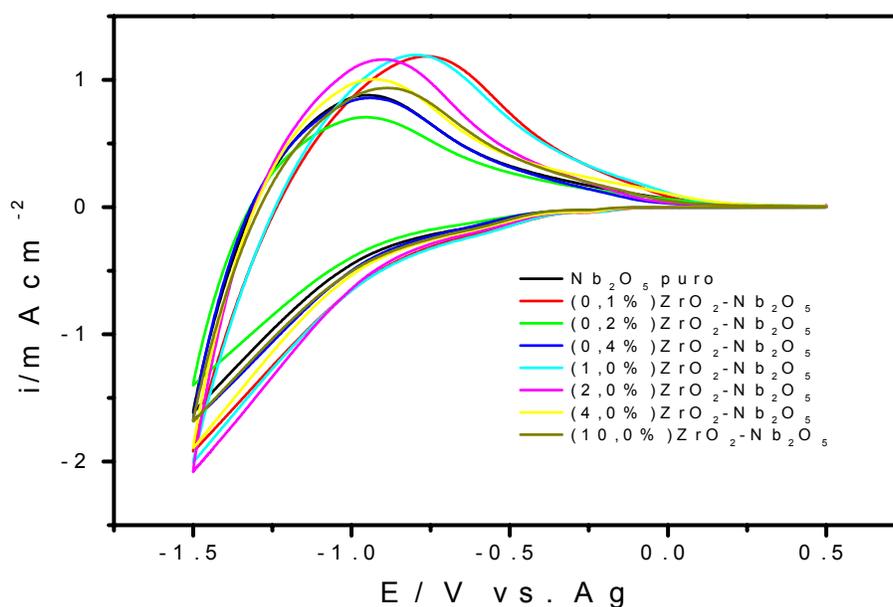


FIGURA 3.40 – Voltamogramas cíclicos dos filmes de Nb₂O₅ dopados com ZrO₂, $v=50\text{mV/s}$ e $T=25^\circ\text{C}$, filmes tratados a 500°C .

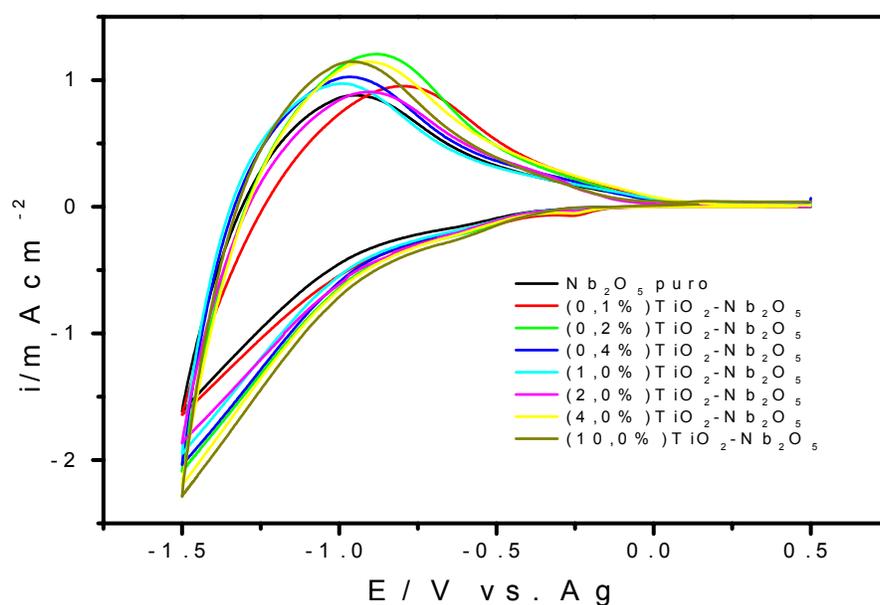


FIGURA 3.41 – Voltamogramas cíclicos dos filmes de Nb₂O₅ dopados com TiO₂, $v=50\text{mV/s}$ e $T=25^\circ\text{C}$, filmes tratados a 500°C .

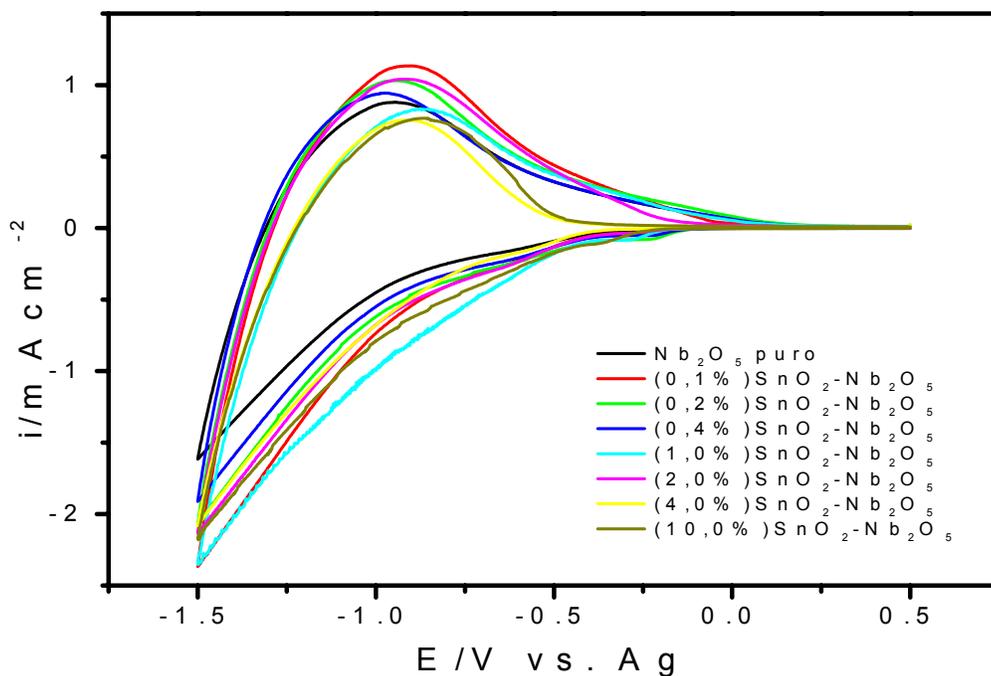


FIGURA 3.42 – Voltamogramas cíclicos dos filmes de Nb_2O_5 dopados com SnO_2 , $v = 50\text{mV/s}$ e $T = 25^\circ\text{C}$, filmes tratados a 500°C .

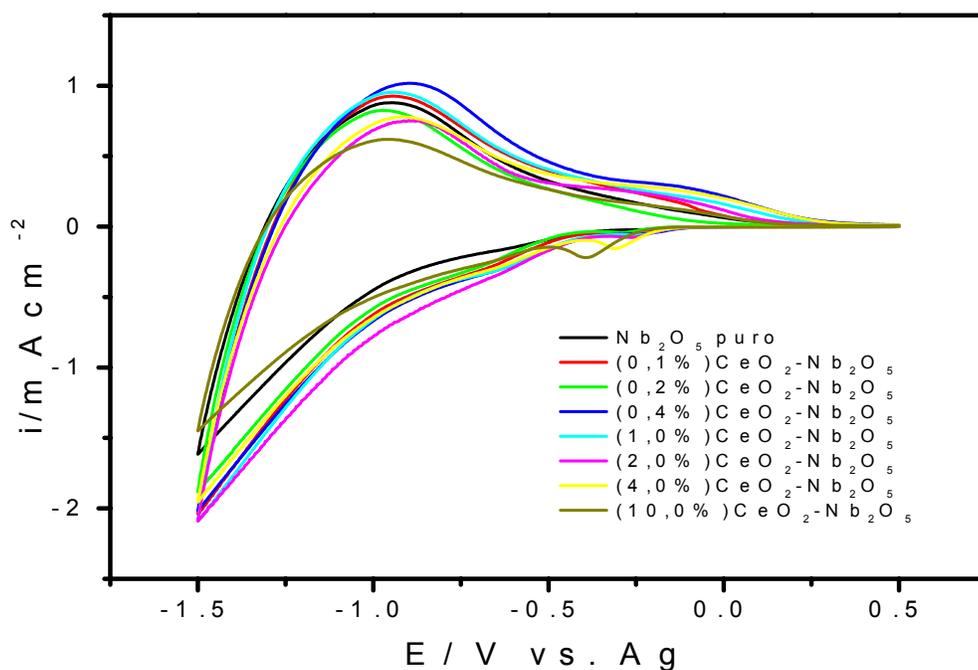


FIGURA 3.43 – Voltamogramas cíclicos dos filmes de Nb_2O_5 dopados com CeO_2 , $v = 50\text{mV/s}$ e $T = 25^\circ\text{C}$, filmes tratados a 500°C .

TABELA 3.14 - Densidade de carga para o processo de redução/intercalação dos filmes de Nb₂O₅ dopados

Qc/ mCcm ⁻²				
Nb ₂ O ₅ puro	15,2			
	ZrO ₂	TiO ₂	SnO ₂	CeO ₂
0,1%	21,0	21,6	23,5	20,3
0,2%	19,8	18,9	20,5	18,4
0,4%	16,1	24,0	18,2	21,1
1,0%	21,5	15,8	27,8	21,0
2,0%	20,4	19,0	21,5	23,3
4,0%	18,0	21,5	20,3	20,7
10,0%	16,6	21,8	24,4	15,4

Este efeito de aumento de carga relacionado ao processo de intercalação pode ser atribuído a dois fatores: um eletrônico, em decorrência de um aumento no número de portadores de carga, e outro estrutural, em função de distorções de rede produzidas com a introdução de átomos com estrutura cristalina e raios distintos. A possibilidade da inibição do crescimento de grãos com a adição de dopantes, também não deve ser descartada, uma vez que, este efeito leva a um aumento de área superficial, e consequentemente, a um aumento nas propriedades redox do material.

Outra observação importante nos voltamogramas trata do aparecimento de um pequeno pico catódico entre de -0,3 e -0,2V para as amostras dopadas com CeO₂, principalmente para aquelas com maior quantidade de dopante. Em contrapartida um ombro largo anódico é observado em torno de 0,2 V. Este processo pode estar associado à existência de um outro sítio ativo no filme de nióbio ou do próprio cério, visto que o Ce⁴⁺ é facilmente reduzido a Ce³⁺.

Além dos efeitos já citados, as Figuras 3.40-3.43 mostram também que o potencial de pico anódico varia com a concentração do dopante. Entretanto,

nenhuma relação simples foi encontrada em função do aumento da concentração dos dopantes.

A Figura 3.44 mostra o comportamento da reversibilidade do ciclo voltamétrico em função da concentração dos dopantes. Observa-se que para a dopagem com ZrO_2 a razão de Q_a/Q_c praticamente não se altera e mantêm-se entre 70 e 78 %. Para TiO_2 ocorre uma diminuição da razão Q_a/Q_c para a concentração de 2 mol% do dopante, enquanto que as dopagens com CeO_2 e SnO_2 já apresentam maiores oscilações deste parâmetro, tendendo a uma diminuição da reversibilidade em relação ao filme puro. Para os filmes dopados com CeO_2 o menor valor de Q_a/Q_c foi de 44 % para o filme dopado com 2 mol% de cério, já para os filmes dopados com SnO_2 os menores valores foram de 38 % e 35 % para os filmes dopados com 1 e 10 mol%, respectivamente. A Figura 3.44 mostra ainda que o processo de extração ocorre mais efetivamente para os filmes dopados com ZrO_2 .

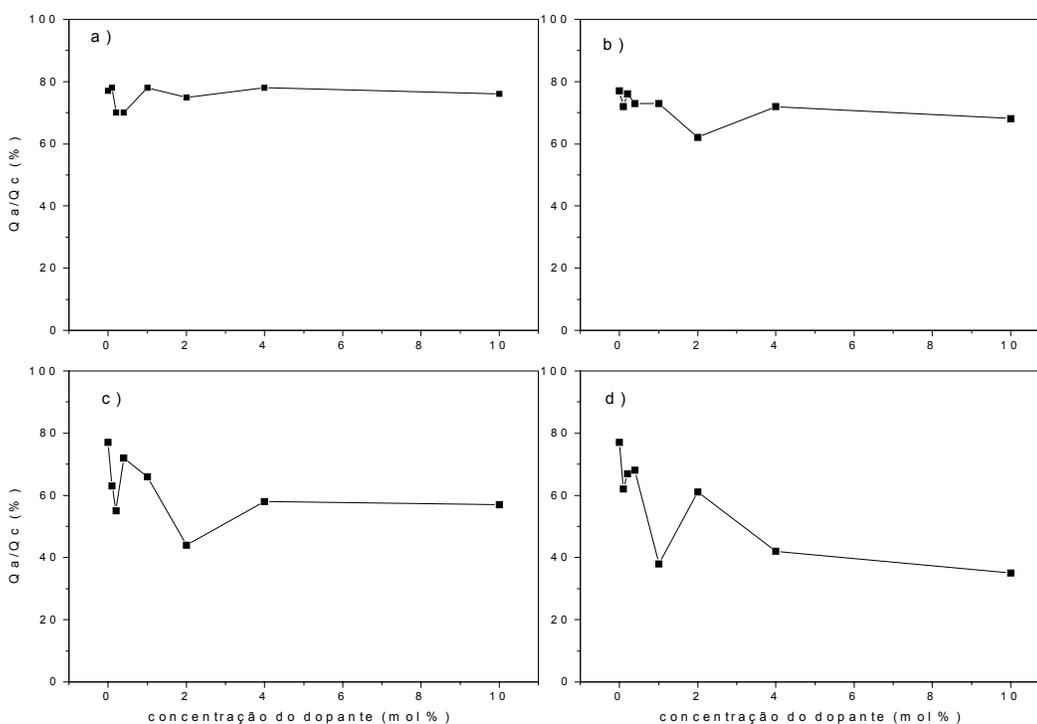


FIGURA 3.44 - Razão entre as cargas anódica e catódica em função da quantidade de dopante: a) $ZrO_2-Nb_2O_5$, b) $TiO_2-Nb_2O_5$, c) $CeO_2-Nb_2O_5$ e d) $SnO_2-Nb_2O_5$.

3.4.2. Caracterização Eletrocromica

Na Tabela 3.15 podem ser vistos os valores de variação ótica entre os dois estados ($\Delta T\%$), colorido e descolorido. Novamente as medidas foram realizadas durante polarizações dos eletrodos nos potenciais de $-1,5$ V (redução/intercalação) e $0,5$ V (oxidação/extração) durante 300 segundos. Em todas as amostras analisadas não foram observadas perdas nos valores de transmitância no estado descolorido, após a redução e re-oxidação dos filmes.

O filme puro apresentou uma $\Delta T\%$ de 47,93. Observa-se que ocorre um aumento no valor de $\Delta T\%$ com a adição dos dopantes. Para os dopantes CeO_2 e TiO_2 os maiores valores de $\Delta T\%$ foram obtidos para as amostras contendo 0,4 mol% do dopante, enquanto que para os filmes dopados com ZrO_2 e SnO_2 os máximos valores de $\Delta T\%$ foram de 72,09 e 66,25 para as concentrações de 0,1 mol%.

TABELA 3.15 - Variação de transmitância dos filmes de Nb_2O_5 medidos em $\lambda=620\text{nm}$

$\Delta T\%$				
<i>Nb_2O_5 puro</i>	47,93			
<i>Dopante</i>	<i>ZrO_2</i>	<i>TiO_2</i>	<i>SnO_2</i>	<i>CeO_2</i>
0,1%	72,09	62,35	66,25	64,30
0,2%	68,98	65,86	61,18	63,52
0,4%	68,80	70,15	59,97	74,04
1,0%	68,74	61,19	63,52	58,07
2,0%	68,98	68,20	60,79	63,13
4,0%	50,66	63,52	47,54	54,95
10,0%	60,01	53,00	51,04	38,58

A seguir são mostrados os resultados da adição dos dopantes sobre a eficiência de coloração dos filmes de Nb_2O_5 . O efeito da concentração da dopagem sobre a eficiência de coloração é mostrado na Figura 3.45.

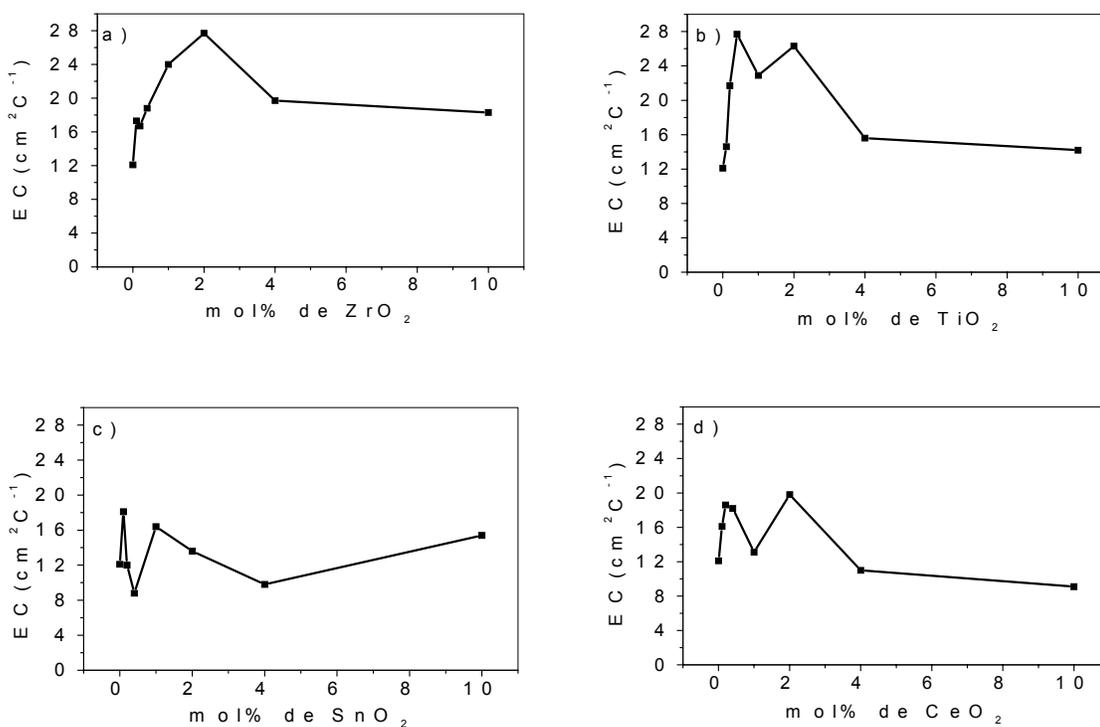


FIGURA 3.45 – Eficiência de coloração em função da concentração dos dopantes: a) $\text{ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, b) $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, c) $\text{SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e d) $\text{CeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Para os filmes dopados com ZrO_2 , observa-se um aumento no valor da eficiência de $12,1 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$, do Nb_2O_5 puro, para $27,7 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ na concentração de 2,0 mol%, a partir deste ponto ocorre uma perda da eficiência eletrocromica. Para as amostras dopadas com TiO_2 , CeO_2 e SnO_2 , são observados dois pontos de máxima EC em 0,4 e 2,0 mol% para os dois primeiros, e 0,1 e 1,0 mol% para os filmes dopados com SnO_2 .

3.4.3 Caracterização Morfológica

As micrografias de algumas das amostras apresentadas nas Figuras 3.46 a 3.49 mostram que todas as dopagens levam a alterações na superfície dos filmes de Nb_2O_5 .

Os filmes dopados com ZrO_2 mostraram todas morfologias granulares. As micrografias sugerem que a adição de diferentes concentrações do dopante levam à alterações no tamanho de grão do óxido, contudo este parâmetro não foi determinado.

No caso da dopagem com TiO_2 verifica-se uma superfície porosa para baixa concentração do dopante (Figura 3.47a), aparentemente o aumento da quantidade de Ti no filme leva ao desenvolvimento de grãos, sendo que para a concentração de 10% de TiO_2 , observa-se uma estrutura granular bastante fina com a presença de alguns aglomerados.

Superfícies porosas também foram observadas para amostras com concentrações intermediárias de CeO_2 (Figura 3.48). Para a concentração de 10% do dopante, como no caso do Ti, é observada uma morfologia granular fina, porém este filme não possui qualquer aglomeração de grãos em sua superfície.

A dopagem das amostras com SnO_2 , levaram às maiores alterações na superfície dos filmes (Figura 3.49). Observa-se a formação de aglomerados dendríticos e superfície bastante irregular. É possível que este efeito tenha alguma contribuição na diminuição da eficiência de coloração em relação aos outros dopantes, mostrada na Figura 3.45.

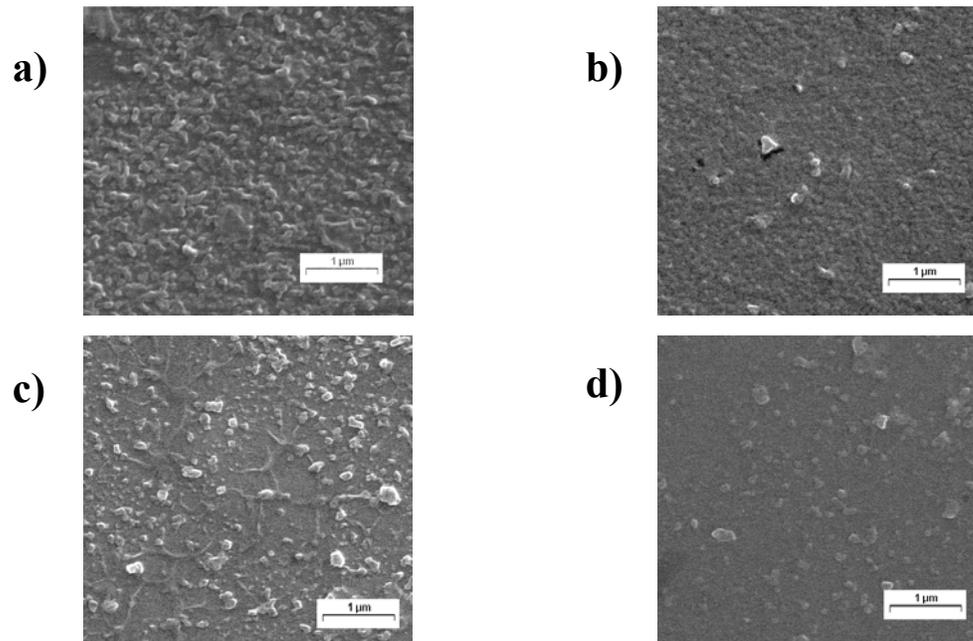


FIGURA 3.46 – Micrografias dos filmes de Nb₂O₅ dopados com ZrO₂ nas seguintes concentrações: a) 0,2 mol%, b) 2,0 mol%, c) 4,0 mol% e d) 10,0 mol%. Amplificação de 20000X.

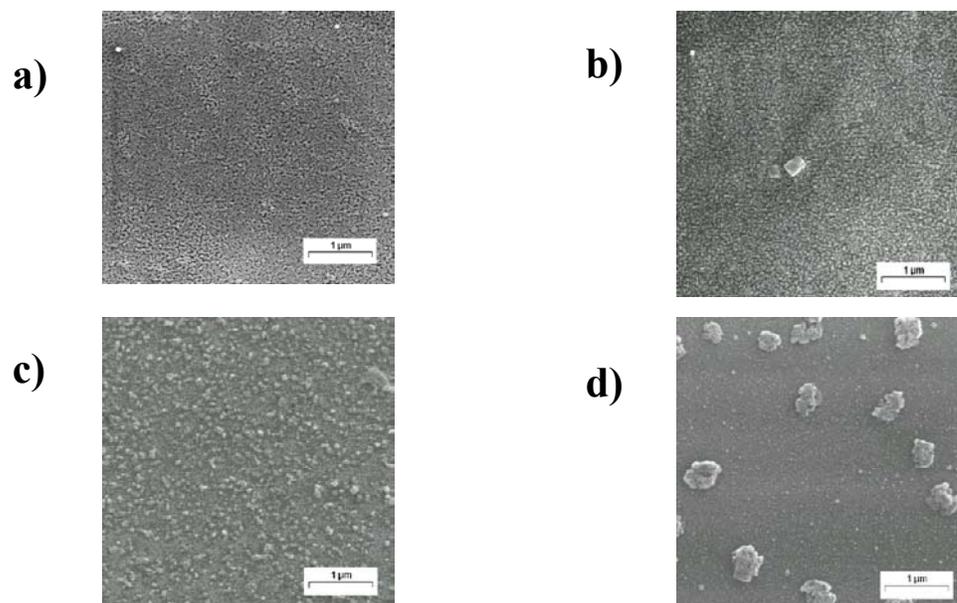


FIGURA 3.47 – Micrografias dos filmes de Nb₂O₅ dopados com TiO₂ nas seguintes concentrações: a) 0,1 mol%, b) 2,0 mol%, c) 4,0 mol% e d) 10,0 mol%. Amplificação de 20000X.

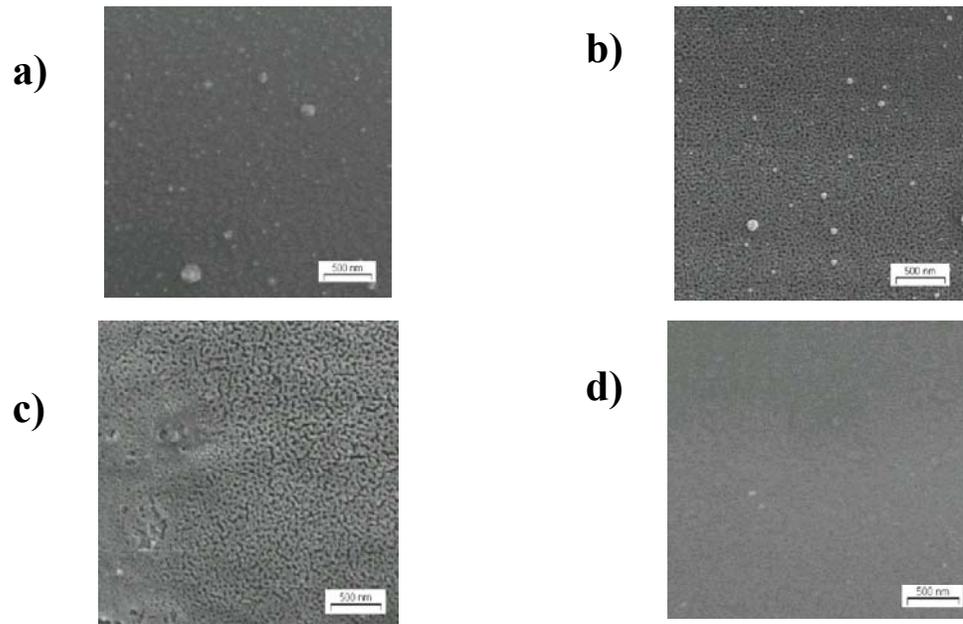


FIGURA 3.48 – Micrografias dos filmes de Nb_2O_5 dopados com CeO_2 nas seguintes concentrações: a) 0,2 mol%, b) 0,4 mol%, c) 4,0 mol% e d) 10,0 mol%. Amplificação de 30000X.

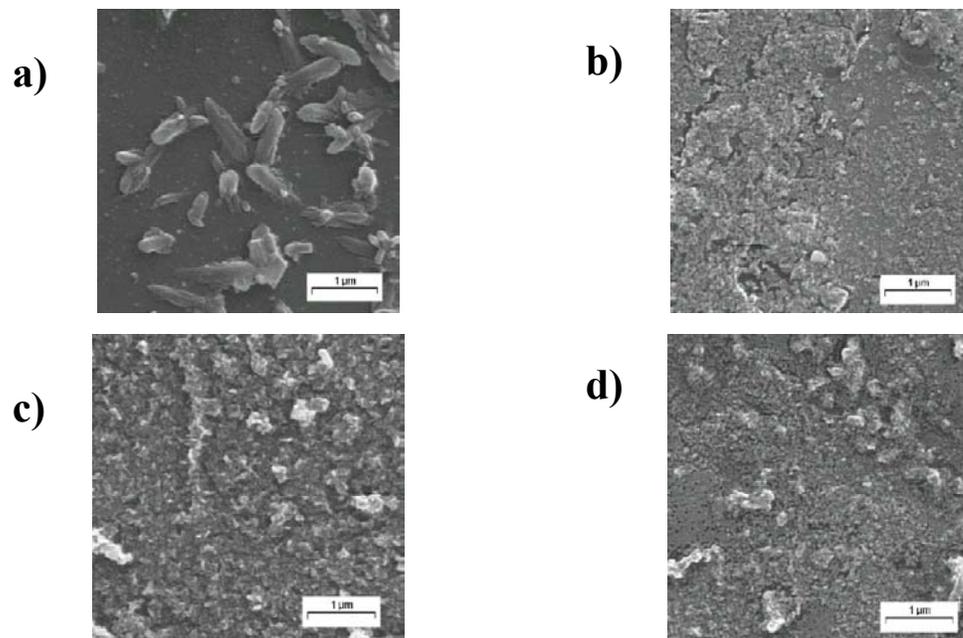


FIGURA 3.49 – Micrografias dos filmes de Nb_2O_5 dopados com SnO_2 nas seguintes concentrações: a) 0,1 mol%, b) 2,0 mol%, c) 4,0 mol% e d) 10,0 mol%. Amplificação de 20000X.

Era esperado encontrar alguma correlação entre a morfologia da superfície do óxido com suas características electrocrômicas. Contudo, os resultados apresentados pelas amostras não nos permitem chegar a um padrão de comportamento morfológico em função da adição das diferentes quantidades dos dopantes.

3.4.4. Caracterização Estrutural

Na busca pela correlação do efeito da dopagem sobre as propriedades estruturais do Nb_2O_5 , foram realizadas medidas de espectroscopia Raman. As medidas de Raman exigem uma maior espessura das amostras, deste modo, os filmes foram preparados com três camadas e tratados à 600°C durante 2h cada. Serão apresentados os espectros Raman de amostras de Nb_2O_5 dopadas com diferentes metais e especificamente para a dopagem com ZrO_2 serão mostrados os espectros dos filmes dopados em diferentes níveis. O processo de intercalação de Li^+ também foi investigado.

Não consta na literatura qualquer menção de estudos de Raman em relação ao efeito da inserção electroquímica de íons em Nb_2O_5 , uma vez que a grande maioria dos trabalhos envolvendo Raman deste material, estão relacionados com uma outra propriedade do óxido, também importante, a catálise^{26,118,119}.

A Figura 3.50 apresenta o espectro Raman obtido para o filme puro, onde observa-se a presença de quatro bandas. Uma banda forte em torno de 690cm^{-1} e três outras de menor intensidade em 230 e 320cm^{-1} e em torno de 820cm^{-1} . A banda principal em 690cm^{-1} é atribuída ao estiramento da espécie O-Nb no Nb hexacoordenado. O estiramento Nb=O é associado à banda em maior número de onda (820cm^{-1}) e corresponde a espécie NbO_4 altamente distorcida.

Com relação às bandas em 230 e 320 cm^{-1} , IKEYA et al.²⁵ atribui a deformações angulares O-Nb-O, que em conjunto com a banda em 690 cm^{-1} caracterizam a fase T. Acredita-se que as duas bandas de baixa intensidade estão relacionadas aos defeitos produzidos pela deficiência de oxigênio.

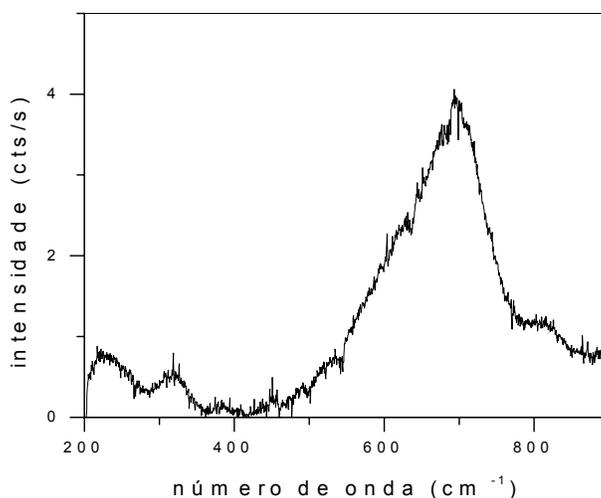


FIGURA 3.50 – Espectro Raman do filme de Nb_2O_5 puro.

Na Figura 3.51 são mostrados os espectros para os filmes dopados com os diferentes metais. Observa-se a perda de intensidade das bandas com os dopantes CeO_2 , SnO_2 e TiO_2 . Para o TiO_2 e CeO_2 as bandas em 230 e 320 cm^{-1} praticamente não se definem. Estes espectros indicam que devem ocorrer diferentes distorções na rede com a adição destes dopantes. Por outro lado, para o dopante ZrO_2 observa-se o efeito contrário, ocorre um aumento da intensidade de todas as bandas. Embora exista uma evidência do efeito dos dopantes, nenhum deslocamento destas bandas foi observado em função da presença dos diferentes dopantes.

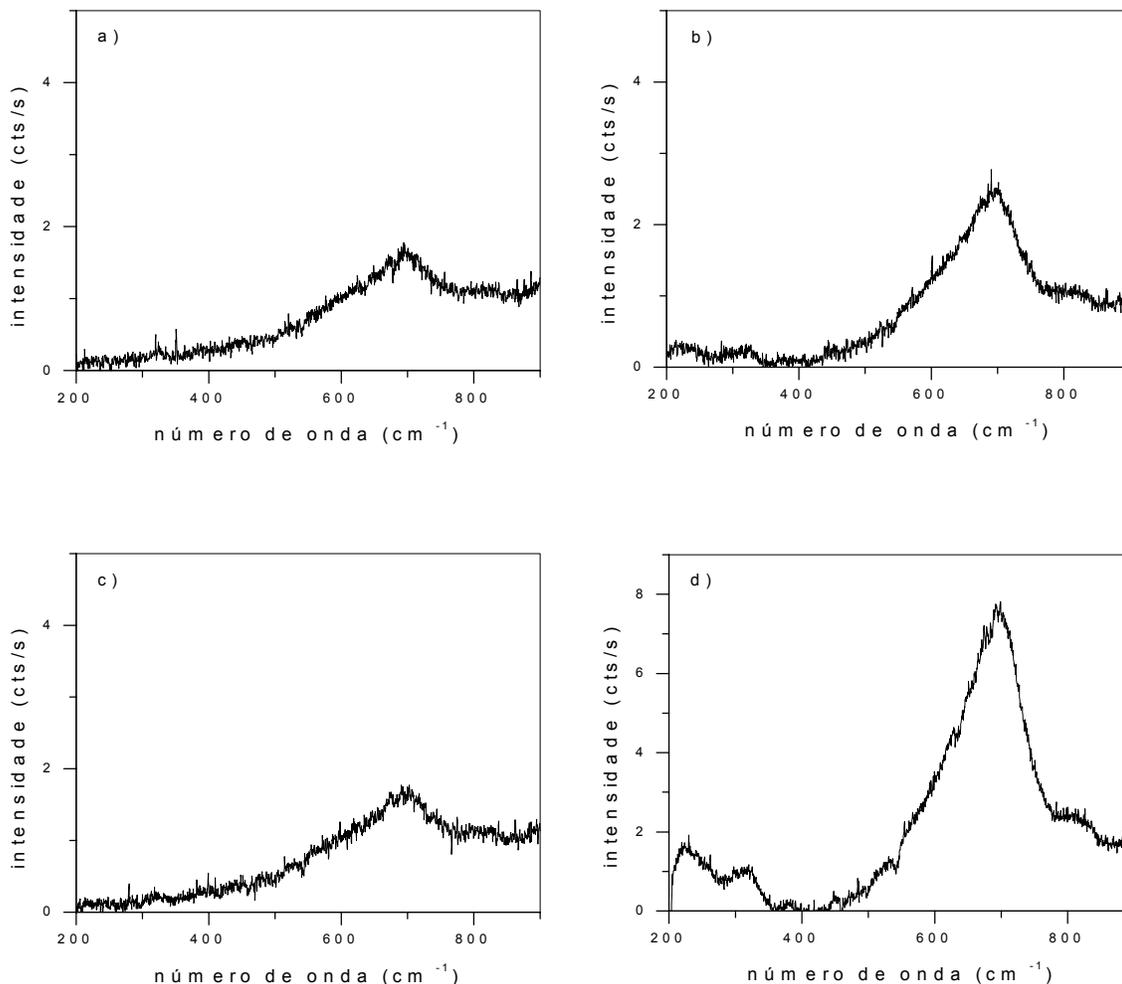


FIGURA 3.51 - Espectros Raman dos filmes dopados com: a) $\text{CeO}_2(2,0\%)\text{-Nb}_2\text{O}_5$, b) $\text{SnO}_2(2,0\%)\text{-Nb}_2\text{O}_5$, c) $\text{TiO}_2(2,0\%)\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e d) $\text{ZrO}_2(2,0\%)\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

A dopagem com diferentes concentrações de ZrO_2 , também não modificou as posições das bandas em relação ao filme puro, como mostra a Figura 3.52. Novamente, observa-se alteração de intensidade de bandas, mais pronunciada na banda em 690cm^{-1} . Há uma certa tendência ao aumento da intensidade das bandas com o aumento da concentração de ZrO_2 a partir de 2 mol% de dopante. Sendo que a amostra dopada com 4 mol% de ZrO_2 , apresentou uma maior intensidade das bandas. A relação das intensidades das

bandas referentes as diferentes espécies podem vir a justificar as oscilações observadas nas respostas de eficiência de coloração.

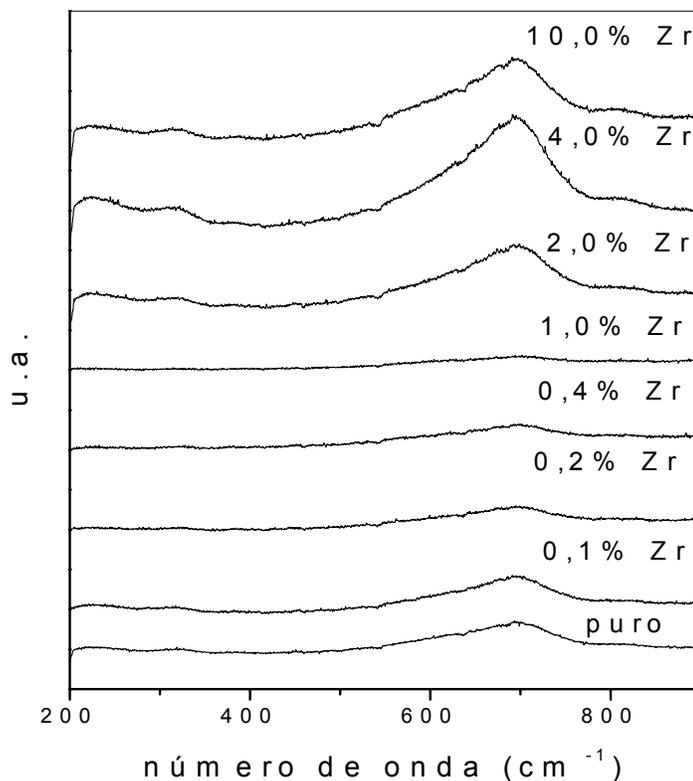


FIGURA 3.52 - Espectros Raman dos filmes de Nb₂O₅ dopados com diferentes concentrações de ZrO₂.

A Figura 3.53 mostra o registro dos espectros para as amostras pura e dopadas submetidas a polarização catódica, levando a intercalação de Li⁺.

Segundo HUANG et al¹¹⁸, a espécie colorida NbO₂ apresenta três bandas no Raman. Uma banda larga de intensidade média centrada em 704 cm⁻¹ e outras duas bandas largas de pequena intensidade em 476 cm⁻¹ e 392 cm⁻¹. Os autores obtiveram o espectro após a imersão de uma amostra

do Nb_2O_5 em uma solução de NaCl 0,15 mol/L durante 6 dias. Segundo os autores não existem outros registros do espectro do óxido colorido.

Os resultados obtidos, por outro lado, mostram que ocorre uma diminuição na intensidade da banda em 690 cm^{-1} e em alguns casos um aumento na intensidade das bandas em 230 e 320 cm^{-1} . Cabe ressaltar que esta variação das intensidade das bandas nas duas regiões de menor e maior número de onda não é proporcional. Possivelmente as duas bandas na região de baixo número de onda, devem estar relacionadas, de algum modo, à espécie NbO_2 , que justifica seu aumento com o processo de intercalação. Por outro lado, a intercalação do íon também deve estar gerando espécies penta- ou tetra-coordenadas (Raman: $930\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ e $980\text{-}990\text{ cm}^{-1}$, respectivamente¹¹⁹). Os espectros dos filmes re-oxidados não são mostrados, mas foi observado que o material retorna ao seu estado inicial, indicando que a variação estrutural é reversível.

Embora os resultados apresentados indiquem a existência de um efeito da concentração do dopante no processo de intercalação, não é possível, com base apenas nestes dados, entender que tipo de variação estrutural é produzida no óxido.

Além das medidas de Raman, foram realizadas medidas de difração de raios-X para as amostras de Nb_2O_5 dopadas com as mesmas concentrações de ZrO_2 , entretanto, nenhuma alteração substancial foi detectada na estrutura do óxido, mesmo para uma grande concentração de dopante.

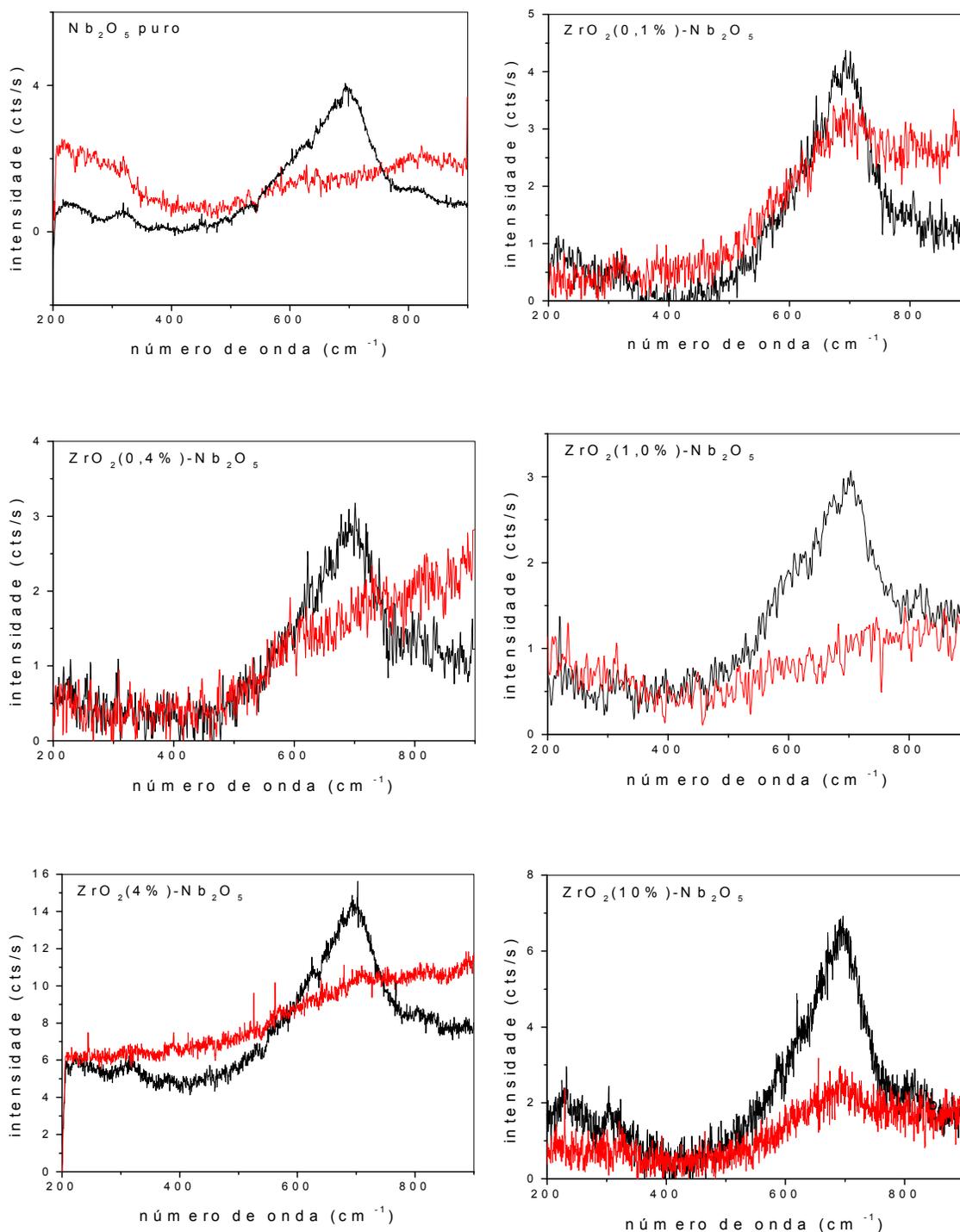
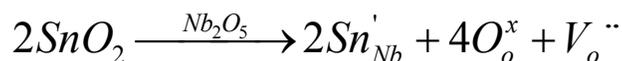
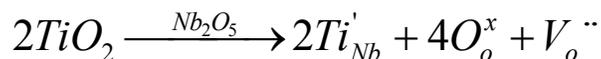
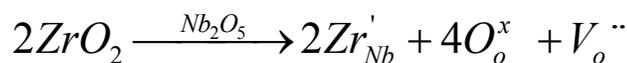


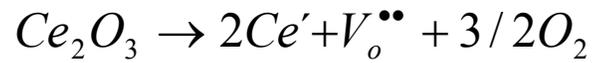
FIGURA 3.53 – Espectros Raman dos filmes de Nb_2O_5 puro e dopados com diferentes concentrações de ZrO_2 : (—) não polarizado e (—) polarizado em -1.5 V durante 1000 s.

Com base no conjunto de dados apresentados nesta seção, podemos considerar que a existência de pontos de máxima concentração a partir das quais os parâmetros eletro-óticos tendem a diminuir pode estar associado à segregação de uma segunda fase para maiores concentrações de dopantes, contudo esta hipótese não pôde ser comprovada, em função do limite de detecção da técnica de XRD. Por outro lado, temos indícios de que a introdução de átomos com estrutura e tamanhos diferentes do Nb₂O₅ devem estar criando níveis intermediários de energia no band gap do óxido aumentando desta forma a condutividade do filme. Neste caso, para baixos níveis de dopagem é possível que esteja ocorrendo a formação de soluções sólidas extensivas, onde os íons dopantes substituem os átomos de Nb e criam defeitos na rede de acordo com as reações abaixo, segundo notação de Kroger e Vink⁶⁷:



onde, a adição do átomo dopante da origem a dois defeitos eletrônicos com carga negativa e um defeito estrutural (vacância de oxigênio).

No caso da dopagem com CeO₂, deve-se considerar também, a possibilidade do Ce⁴⁺ ser reduzido durante o processo de formação do óxido, levando à formação dos seguintes defeitos:



Entretanto, talvez tão importante quanto o efeito eletrônico, têm-se o efeito dos dopantes na modificação da morfologia dos filmes. E mais do que isto, têm-se também os efeitos produzidos sobre a estrutura do Nb₂O₅. Estas alterações estruturais foram verificadas não apenas para o filme no seu estado despolarizado, mas também, durante o processo de coloração.

4 – CONCLUSÕES

As medidas de análise térmica das resinas poliéster sem metal, mostraram que a concentração de ácido cítrico determina o tamanho de cadeia do polímero formado, bem como, seu grau de entrecruzamento, contudo, a variação da concentração de ácido cítrico não altera o mecanismo do processo de polimerização.

Nas medidas realizadas com as resinas metálicas, revelaram que a quantidade de metal presente na resina está relacionada não apenas ao número de sítios de crescimento do óxido, mas também, possui influência na taxa de polimerização do éster.

A metodologia de planejamento fatorial mostrou-se uma boa ferramenta para uma avaliação prévia do sistema Nb_2O_5 e suas variáveis de preparação. Contudo, este tipo de procedimento não nos permite compreender quais mecanismos governam os efeitos destas variáveis. Por outro lado, foi possível verificar que tanto a variável temperatura, quanto as variáveis de composição da resina exercem influência nas propriedades eletro-ópticas, estruturais e morfológicas dos filmes de Nb_2O_5 . O planejamento fatorial permitiu também, a quantificação dos efeitos de cada uma das variáveis, sendo que a variável mais determinante das características do óxido formado é a razão molar AC/EG.

Com relação ao estudo do efeito da cristalinidade dos filmes sobre as propriedades eletroquímica e eletrocromica, pode-se concluir que: i) todos os parâmetros envolvidos na cinética do processo de eletro-coloração do óxido, tais como, reversibilidade, Q , $\Delta T\%$, EC, D e tempo de vida do filme são altamente dependentes da temperatura em que esse material é tratado e devem estar relacionadas principalmente as propriedades estruturais do óxido. ii) O aumento da reversibilidade dos processo eletrocromicos com o aumento da temperatura de tratamento, indicam que parte do Li^+ intercalado inicialmente,

deve ser mantida dentro óxido para estabilizar sua estrutura. Tudo indica que a estrutura ortorrômbica (maior temperatura) favorece o processo de intercalação e coloração dos sítios eletrocromicos no óxido. iii) A diferença entre as curvas de variação ótica e variação de carga apontam para a possibilidade da existência de um outro processo não faradáico que deve ocorrer durante o processo de coloração.

Um aumento das propriedades eletrocromicas foi obtido com a adição de dopantes em pequenas concentrações. Este aumento pode ser atribuído à mudanças eletrônicas ou estruturais do óxido. Soluções sólidas devem ser formadas para baixos níveis de concentração, enquanto que para concentrações maiores a segregação de outras fases é possível, embora não tenham sido detectadas. Os melhores resultados foram obtidos com filmes dopados com ZrO_2 , numa concentração de 2 mol%.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

1. LAMPERT, C. M. “Electrochromic materials and devices for energy efficient windows”. *Sol. Energy Mater.*, **11**:1-27,1984.
2. MONK, P. M. S.;MORTIMER, R. J. e ROSSEINSKY, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. Nova Iorque, VCH, 1995, 216p.
3. GRANQVIST, C. G.; AZENS, A.; HJELM, A.; KULLMAN, L.; NIKLASSON, G. A.; RÖNNOW, D.; STRØMME MATTSSON, M.; VESZELEI, M. E VAIVARIS, G. “Recent advances in electrochromics for smart windows application”. *Sol. Energy*, **63**(4): 199-216,1998.
4. GRANQVIST, C. G. “Electrochromic materials: microstructure, electronic bands, and optical properties”. *Appl. Phys. A*, **57**: 3-12, 1993.
5. BORG, R. J. e DIENES, G. J. *The Physical Chemistry of Solids*. CA, Academic Press., 1992, 584p.
6. GRANQVIST, C. G. “Electrochromic oxides: a bandstructure approach”. *Sol Energy Mater. Sol. Cells*, **32**: 369-382, 1994.
7. ZHANG, J. G.; TRACY, C. E.; BENSON, D. K. e DEB, S. K. “The influence of microstructure on the electrochromic properties of LiWO_3 thin films: part I – ion diffusion and electrochromic properties”. *J. Mater. Res.*, **10**: 2649-2656, 1993.
8. GRANQVIST, C. G. “Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited”. *Electrochim. Acta*, **44**(18): 3005-3015, 1999.
9. GRANQVIST, C. G. “Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993-1998”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **60**: 201-262, 2000.
10. PAPAETHIMIOU, S.; LEFTHERIOTIS, G. e YIANOULIS, P. “Advanced electrochromic devices based on WO_3 thin films”. *Electrochim. Acta*, **46**: 2145-2150, 2001.
11. MEDA, L.; BREITKOPF, R. C.; HAAS, T. E. e KIRSS, R. U. “Investigation of electrochromic properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films”. *Thin Solid Films*, **402**: 126-130, 2002.
12. AEGERTER, M. A.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. e ATIK, M. “Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**: 689-696, 1997.
13. SEIKE, T. e NAGAI, J. “Electrochromism of 3d transition metal oxide”. *Sol. Energy Mater.*, **22**: 107-117, 1991.
14. ÖZER, N.; LAMPERT, C. M. “Electrochromic characterization of sol-gel deposited coatings”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **54**: 147-156, 1998.
15. NISHIO, K.; WATANABE, V. e TSUCHIYA, T. “Preparation and properties of electrochromic iridium oxide thin film by sol-gel process”. *Thin Solid Films*, **350**: 96-100, 1999.

16. BADOT, J. C.; BINET, L.; BAFFIER, N.; NORINEAU, R. e FOURRIER-LAMER, A. "Electrical transport properties in vanadium bronzes obtained by the sol-gel process". *Solid State Ionics*, **53-56**: 343-350, 1992.
17. LIVAGE, J. "Optical and electrical properties of vanadium oxides synthesized from alkoxides". *Coordination Chem. Rev.*, **190-192**: 391-403, 1999.
18. WRUCK, D. A. e RUBIN, M. "Structure and electronic properties of electrochromic NiO films". *J. Electrochem. Soc.*, **408**: 93-100, 1996.
19. NAGAI, J. "Characterization of evaporated nickel oxide and its application to electrochromic glazing". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **31**: 291-299, 1993.
20. PASSERINI, S. e SCROSATI, B. "Electrochromic of thin film nickel oxide electrodes". *Solid State Ionics*, **53-56**: 520-524, 1992.
21. PASSERINI, S.; SCROSATI, B. e GORENSTEIN, A. "The intercalation of lithium in nickel oxide and its electrochromic properties". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 3297-3300, 1990.
22. AEGERTER, M. A. "Sol-gel niobium pentoxide: a promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**: 401-422, 2001.
23. COSTA, E. da. *Preparação e Caracterização de Filmes Sol-Gel de Nb₂O₅-TiO₂*. São Carlos, Área interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC - USP, 1998. Dissertação de Mestrado, 84p.
24. KATO, V. K. e TAMURA, S. "Die kristallstruktur von T-Nb₂O₅". *Acta Cryst.*, **B31**: 673-677, 1975.
25. IKEYA, T. e SENNA, M. "Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments". *J. Non-Cryst. Solids*, **105**: 243-250, 1988.
26. WACHS, I. E.; BRIAND, L. E.; J.-M.; BURCHAM, L. e GAO, X. "Molecular structure and reactivity of the group V metal oxide". *Catalysis Today*, **57**: 323-330, 2000.
27. NARENDAR, V. e MESSING, G. L. "Synthesis, decomposition and crystallization characteristics of peroxo-citrate-niobium: An aqueous niobium precursor". *Chem. Mater.*, **9**: 580-587, 1997.
28. FU, Z.-W.; KONG, J.-J. e QIN, Q.-Z. "Electrochemical and electrochromic properties of niobium oxide thin films fabricated by pulsed laser deposition". *J. Electrochem. Soc.*, **146**(10): 3914-3918, 1999.
29. YOSHIMURA, K.; MIKI, T. e TANEMURA, S. "Electrochromic properties of niobium oxide thin films prepared by DC magnetron sputtering". *J. Electrochem. Soc.*, **144**(9): 2982-2985, 1997.
30. SCHMITT, M. e AEGERTER, M. A. "Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices". *Electrochim. Acta*, **46**: 2105-2111, 2001.

31. OHTANI, B.; IWAI, K.; NISHIMOTO, S.-I. e INUI, T. "Electrochromism of niobium oxide thin film prepared by the sol-gel process". *J. Electrochem. Soc.*, **141**(9): 2439-2442, 1994.
32. LAMPERT, C. M. "Heat mirror coatings for energy conserving windows". *Sol. Energy Mater.*, **6**: 1-41, 1981.
33. BOHNKE, O.; REZRAZI, M.; VUILLEMIN, B.; BOHNKE, C.; GILLET, P. A. e ROUSSELOT, C. " "In situ" optical and electrochemical characterization of electrochromic phenomena into tungsten trioxide thin films". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **25**: 361-374, 1992.
34. BROUSSE, T.; RETROUX, R.; HERTERRICH, U. e SCHLEICH, D. M. "Thin films crystalline SnO₂- lithium electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1): 1-4, 1998.
35. NASSEM, S.; IQBAL, M. e HUSSAIN, K. "Optoelectrical and structural properties of evaporated indium oxide thin films". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **31**: 155-162, 1993.
36. BAUCKE, F. G. K.; DUFFY, J. A. e SMITH, R. I. "Optical absorption of tungsten bronze thin films for electrochromic applications". *Thin Solid Films*, **186**, 47-51, 1990.
37. CASEY, V. e STEPHENSON, M. I. A. "Study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline, tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique". *J. Phys. D.: App. Phys.*, **23**, 1212-1215, 1990.
38. JULIEN, C.; MOHAMMAD HUSSAIN, O.; EL-FARH, L. e BALKANSKI, M. "Electrochemical studies of lithium insertion in MoO₃ films". *Solid State Ionics*, **53**(56): 400-404, 1992.
39. WEI, G.; HASS, T. E. e GOLDNER, R. B. "Thin films of lithium cobalt oxide". *Solid State Ionics*, **58**: 115-122, 1992.
40. FERREIRA, F. F.; TABACNIKS, M. H.; FANTITNI, M. C.A.; FARIA, I. C. e GORENSTEIN, A. "Electrochromic nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions". *Solid State Ionics*, **86-88**: 971-976, 1996.
41. FARIA, I. C.; KLEINKE, M.; GORENSTEIN, A.; FANTINI, M.C. A. e TABACNIKS, M. A. "Toward efficient electrochromic NiO_x films: a study of microstructure, morphology, and stoichiometry of radio frequency sputtered films". *J. Electrochem. Soc.*, **145**: 235-240, 1998.
42. GORENSTEIN, A.; SCARMINIO, J. e LOURENÇO, A. "Lithium insertion in sputtered amorphous molybdenum thin films". *Solid State Ionics*, **86-88**: 977-981, 1996.
43. SOUZA CRUZ, T. G.; GORENSTEIN, A.; LANDERS, R.; KLEIMAN, G. G. e CASTRO, S. C. DE. "Electrochromism in MoO_x films characterized by x-ray electron spectroscopy". *J. Electron. Spect. Related Phenom.*, **101-103**: 397-400, 1999.

44. CABANEL, R.; CHAUSSY, J.; MAZUER, J.; DELABOUGLISE, G.; JOUBERT, J. C.; BARRAL, G. e MONTELLA, C.
“Electrochromism of Nb₂O₅ thin films obtained by oxidation of magnetron-sputtered NbN_x”. *J. Electrochem. Soc.*, **137**(5): 1444-1451, 1990.
45. YOSHIMURA, K.; MIKI, T.; IWAMA, S. e TANEMURA, S.
“Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering”. *Thin Solid Films*, **281-282**: 235-238, 1996.
46. ÖZER, N.; RUBIN, D. e LAMPERT, C. M. “Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering. A comparison”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **40**: 285-296, 1996.
47. HUNSCHE, B.; VERGÖHL, M.; NEUHÄUSER, H.; KLOSE, F.; SZYSZKA, B. e MATTHÉE, T. “Effect of deposition parameters on optical and mechanical properties of MF- and DC-sputtering Nb₂O₅ films”. *Thin Solid Films*, **392**: 184-190, 2001.
48. DIGIULIO, M.; MANNO, D.; MICOCCI, G.; RELLA, R.; SICILIANO, P. e TEPORE, A. “Growth and characterization of tin oxide thin films prepared by reactive sputtering”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **31**: 235-242, 1993.
49. HARDING, G. L. e WINDOW, B. “DC magnetron reactively sputtering indium tin-oxide-hydrogen mixtures”. *Sol. Energy Mater.*, **20**: 367-379, 1990.
50. REICHMAN, B. e BARD, A. “Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions”. *J. Electrochem. Soc.*, **127**: 241-242, 1980.
51. KAKIHANA, M. ““Sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxide”. *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **6**: 7-55, 1996.
52. PETTIT, R. B. e BRINKER, C. J. “Use of sol-gel thin films in solar energy applications”. *Sol. Energy Mater.*, **14**: 269-287, 1986.
53. BAUDRY, P.; RODRIGUES, A. C. M.; AEGERTER, M. A. e BULHÕES, L. O. S. “Dip-coated TiO₂-CeO₂ films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic devices”. *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 319-322, 1990.
54. PECHINI, M. P. Patente dos EUA, No. 3.330.697, julho, 1967.
55. OREL, B.; KRASŮVEC, U. O.; MAČEK, M.; SVEGI, F. e ŠTANGAR, U. L. “Comparative studies of all sol-gel electrochromic devices with optically passive counter-electrode films, ormolyte Li⁺ ion-conductor and WO₃ or Nb₂O₅ electrochromic films”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56**: 343-373, 1999.

56. ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R. e LONGO, E. “An alternative chemical route for synthesis of $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ thin films”. *J. Mater. Res.*, **15**(10): 2091-2095, 2000.
57. HUANG, K. L.; PENG, B.; CHEN, Z. H. e HUANG, P. Y. “Preparation structure and electrochemical properties of spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_z\text{O}_4$ cathode material for lithium ion batteries”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62**(1-2), 177-185, 2000.
58. HAN, Y. S. e KIM, H.-G. “Synthesis of LiMn_2O_4 by modified Pechini method and characterization as a cathode for rechargeable $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells”. *J. Power Sources*, **88**(2): 161-168, 2000.
59. TEREZO, A. J. e PEREIRA, E. C. “Preparation and characterization of $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ electrodes obtained by polymeric precursor method”. *Electrochim. Acta*, **44**(25): 4507-4513, 1999.
60. TEREZO, A. J. e PEREIRA, E. C. “Fractional factorial design applied to investigate properties of $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ electrodes”. *Electrochim. Acta*, **45**: 4351-4358, 2000.
61. FARIA, R. C. e BULHÕES, L.O. S. “A novel synthetic route to Nb_2O_5 thin films for electrochromic devices”. *J. Electrochem. Soc.*, **141**: L29-L30, 1994.
62. LESSING, P. A. “Mixed cation oxide powders via polymeric precursors”. *Ceramic Bull.*, **68** (5): 1002-1007, 1989.
63. BUENO, P. R. *Obtenção de Filmes Translúcidos a Base de SnO_2 e TiO_2 Para Aplicações em Dispositivos Eletrocrômicos e Fotoquímicos*. São Carlos, Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais – UFSCar, 1999. Dissertação de Mestrado, 191p.
64. BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*. Nova Iorque, John Wiley and Sons, 1980, 718p.
65. FINKLEA, H. A. *Semiconductor Electrodes*. Amsterdam, Elsevier, 1988, 505p.
66. KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7^o ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1996, 145p.
67. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. e UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2^o ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1976, 1032p.
68. ASHCROFT, N. W. e MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Nova Iorque, Saunders College Publishing, 1976, 826p.
69. PARAGUAY, F. D.; MORALES, L.; ESTRADA, W. L.; ANDRADE, E. e MIKI-YOSHIDA, M. “Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis”. *Thin Solid Films*, **366** (1-2), 16-27, 2000.
70. CAO, X.; CAO, L.; YAO, W. e YE, X. “Influences of dopants on the electronic structure of SnO_2 thin films”. *Thin Solid Films*, **317**, 443-445, 1998.

71. ÖZER, N.; SABUNCUS, S. e CRONIN, J. “Electrochromic properties of sol-gel deposited Ti- doped vanadium oxide film”. *Thin Solid Films*, **338**: 201-206, 1999.
72. ÖZER, N. e LAMPERT, C. M. “Electrochromic performance of sol-gel deposited $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ films”. *Thin Solid Films*, **349**: 205-211, 1999.
73. OLIVEIRA, S.; FARIA, R. C.; TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. e BULHÕES, L. O. S. “The cerium addition effect on the electrochemical properties of niobium pentoxide electrochromic thin films”. *Proc. 3^o Symposium on Electrochromic Materials*, **94-24**: 106-118, 1997.
74. AURBACH, D.; ZABAN, A.; EIN-ELI, Y.; WEISSNAM, I.; CHUSID, O.; BARKOVSKY, B.; LEVI, M.; LEVI, E.; SCHOCHTER, A. e GRANOT, E. “Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems”. *J. Power Sources*, **68**: 91-98, 1997.
75. LU, Z.; LEVI, M. D.; SALITRA, G. GOFER, Y. LEVI, E. e AURBACH, D. “Basic electroanalytical characterization of lithium insertion into thin, well- crystallized V_2O_5 films”. *J. Electroanal. Chem.*, **491**: 211-221, 2000.
76. WANG, J.; BELL, J. M. e SKRYABIN, I. L. “Kinetics of charge injection in sol-gel deposited WO_3 ”. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **56**: 465-475, 1999.
77. CAZZANELLI, E.; SCARAMUZZA, N.; STRANGI, G.; VERSACE, C.; PENNIS, A. e SIMONE, F. “Insertion of thin films of WO_3 in liquid crystal cells”. *Electrochim. Acta*, **44**: 3101-3109, 1999.
78. GOMES, M. A. B.; BULHÕES, L. O. S.; CASTRO, S. C. e DAMIÃO, A. J. “The electrochromic process at Nb_2O_5 electrodes prepared by thermal oxidation of niobium”. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (10): 3067-3070, 1990.
79. DEB, S. K. “Opportunities and challenges of electrochromic phenomena in transition metal oxides”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **25**: 327-338, 1992.
80. DEB, S. K. “Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **39**: 191-201, 1995.
81. ZHANG, J. G.; BENSON, D. K.; TRACY, C. E.; DEB, S. K.; CZANDERNA, A. W. e BECHINGER, C. “Chromic mechanism in amorphous WO_3 films”. *J. Electrochem. Soc.*, **144** (6): 2022-2025, 1997.
82. HENRY, M.; SANCHEZ, C.; KHA, C. R. e LIVAGE, J. “Small polarons in V_2O_5 single crystal doped with WO_3 ”. *J. Phys. C. – Solid State Phys.*, **18**: 6589-6660, 1985.
83. NAGAI, J.; KAMIMORI, T. e MIZUHASHI, M. “ Transmissive electrochromic device”. *Sol. Energy Mater.*, **14**: 175-184, 1986.

84. HO, C.; RAISTRICK, I. D. e HUGGINS, R. A. "Application of AC techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin film". *J. Electrochem. Soc.*, **127**: 343-350, 1980.
85. FARCY, J.; MESSINA, R. e PERICHON, J. "Kinetic study of lithium electroinsertion in V_2O_5 by impedance spectroscopy". *J. Electrochem. Soc.*, **137** (5), 1337-1341, 1990.
86. BAUDRY, P. AEGERTER, M. A.; DEROO, D. e VALLA, B. "Electrochromic window with lithium conductive polymer electrolyte". *J. Electrochem. Soc.*, **1382**, 460-465, 1991.
87. KUMAGAI, N.; YU, A.; KUMAGAI, N. e YASHICO, H. "Electrochemical intercalation of lithium into hexagonal tungsten trioxide". *Thermochim. Acta*, **299**, 19-25, 1997.
88. VIVIER, V. FARCY, J. e PEREIRA-RAMOS, J. – P. "Electrochemical lithium insertion in sol-gel crystalline vanadium pentoxide thin films". *Electrochim. Acta*, **44**: 831-839, 1998.
89. MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy- Emphasizing Solid Materials and Systems*. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1987, 346 p.
90. CABANEL, R.; BARRAL, G.; DIAD, J. –P.; LE GORREC, B. e MONTELLA, C. "Determination of diffusion coefficient of Na insertions species by impedance spectroscopy: application to the $H/H_xNb_2O_5$ systems". *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 93-97, 1993.
91. BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BUENO, P.; LONGO, E. e BULHÕES, L. O. S. "Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **452**, 229-234, 1998.
92. BISQUERT, J. "Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer". *J. Phys. Chem. B*, **106** (2): 325-333, 2002.
93. LAMPERT, C. M.; AGRAWAL, A.; BAERTILIEN, C. e NAGAI, J. "Durability evaluation of electrochromic devices an industry perspective". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56**: 449-463, 1999.
94. LEE, S. H.; TRACY, C. E.; TORGENSEN, G.; PITSS, J.-R. e DEB, S. K. "Cyclic environmental testing of electrochromic window devices". *Electrochim. Acta*, **46**: 2237-2242, 2001.
95. GRANQVIST, C. G. "Electrochromism and smart window design". *Solid State Ionics*, **53-56**: 479-489, 1992.
96. SBAR, N.; BADDING, M.; BUDZIAK, R.; CORTEZ, K.; LABY, L.; MICHALSKI, L.; NGO, T.; SCHULZ, S. e URBANIK, K. "Progress towards durable, cost effective electrochromic window glazings". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56**, 321-341, 1999.
97. DEB, S. K.; LEE, S.-H.; TRACY, C. E.; PITTS, J. R.; GREGG, B. A. e BRANZ, H. M. "Stand-alone photovoltaic-powered electrochromic smart window". *Electrochim. Acta*, **46**, 2125-2130, 2001.

98. ARFSTEN, N. J. "Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future ITO semiconductor coatings and future applications". *J. Non-Cryst. Solids*, **63**: 243-249, 1984.
99. WEN, S.-J.; KERR, J.; RUBIN, M.; SLACK, J. e von RITTKAY, K.. "Analysis of durability in lithium nickel oxide electrochromic materials and devices". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56**: 299-307, 1999.
100. RAUH, R. D. "Electrochromic windows: an overview". *Electrochim. Acta*, **44**: 3165-3176, 1999.
101. LIVAGE, J. GANGULI, D. "Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**: 365-381, 2001.
102. BELL, J. M. e SKRYABIN, I. L. "Failure modes of sol-gel deposited electrochromic devices". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56**: 437-448, 1999.
103. CZARDERNA, A. W.; BENSON, D. K.; JORGENSEN, G. J.; ZHANG, J.-G.; TRACY, C. E. e DEB, S. K. "Durability issues and service lifetime prediction of electrochromic windows for buildings applications". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **56**: 419-436, 1999.
104. BAKER, A. T.; BOSI, S. G.; BELL, J. M.; Mac FARLANE, D. R.; MONSMA, B. G.; SKRYABIN, I. e WANG, J. "Degradation mechanisms in electrochromic devices based on sol-gel deposited thin films". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **39**: 133-143, 1995.
105. <http://www.donnelly.com>
106. BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. e HUNTER, J. S. *Statistic for Experiments*. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1978, 653p.
107. BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Campinas, Editora da Unicamp, 1995, 299p.
108. TAI, L.-M. e LESSING, P. A. "Modified resin intermediate processing of perovskite powder : part I – optimization of polymeric precursor". *J. Mater. Res.*, **7** (2): 502-510, 1992.
109. BARROS FILHO, D. A.; ABREU FILHO, P. P.; WERNER, U. e AEGERTER, M. A. "Photoelectrochemical sol properties of sol-gel Nb₂O₅ films". *J. Sol-gel Sci. and Technol.*, **8**: 735-742, 1997.
110. AUST, K. T.; PALUMBO, G. "Solute effects on the structural and migration behavior of grain boundaries". *Mater. Sci. Forum*, **204-206**: 33-44, 1996.
111. KANEKO, H.; NAGAO, F. e MIYAKE, K. "Preparation and properties of the dc reactively sputtered tungsten oxide films". *J. Appl. Phys.*, **63** (2): 510-517, 1988.
112. WANG, Z. e HU, X. "Electrochromic properties of TiO₂-doped WO₃ films spin-coated from Ti-stabilized peroxotungstic acid". *Electrochim. Acta*, **46**: 1951-1956, 2001.
113. BUENO, P. R.; AVELLANEDA, C. O.; FARIA, R. C. e BULHÕES, L. O. S. "Electrochromic properties of undoped and lithium doped Nb₂O₅

- films prepared by the sol-gel method”. *Electrochim. Acta*, **46**: 2113-2118, 2001.
114. TRACY, C. E.; ZHANG, J.-G.; BENSON, D. K.; CZANDERNA, A. W. e DEB, S. K. “Accelerated durability testing of electrochromic windows”. *Electrochim. Acta*, **44**: 3195-3202, 1999.
115. WANG, M.-H.; GUO, R.-J.; TSO, T. L. e PERG, T.-P. “Effects of sintering on the photoelectrochemical properties of Nb-doped TiO₂ electrodes”. *Int. J. Hydrogen Energy*, **20** (7): 555-560, 1995.
116. BERNASIK, A.; RADECKA, M.; REKAS, M. e SLOMA, M. “Electrical properties of Cr- and Nb-doped TiO₂ thin films”. *Appl. Surface Sci.*, **65-66**: 240, 1993.
117. FARIA, L. A. de; BOODTS, J. F. C. e TRASATTI, S. “Physico-chemical and electrochemical characterization of Ru-based ternary oxides containing Ti e Ce”. *Electrochim. Acta*, **37**: 2511-2518, 1992.
118. HUANG, B. X.; WANG, K.; CRURCH, J. S.; LI, Y.-S. “Characterization of oxides on niobium by raman and infrared spectroscopy”. *Electrochim. Acta*, **44**: 2571-2577, 1999.
119. WACHS, I. E.; JEEHNG, J.-M.; DEO, G.; HU, H. e AURORA, N. “Redox properties of niobium oxide catalysts. *Catalysis Today*, **28**: 199-205, 1996.