



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

PAULO ROGÉRIO CATARINI DA SILVA

**ELETROCROMISMO E TRANSPORTE IÔNICO EM
ELETRODOS DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE W, Mo E V
E DE SEUS ÓXIDOS BINÁRIOS**

PAULO ROGÉRIO CATARINI DA SILVA

**ELETROCROMISMO E TRANSPORTE IÔNICO EM
ELETRODOS DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE W, Mo E V
E DE SEUS ÓXIDOS BINÁRIOS**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina
2011

Catálogo Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S586e Silva, Paulo Rogério Catarini da.
Eletrocromismo e transporte iônico em eletrodos de filmes finos de
óxidos de W, Mo e V e de seus óxidos binários / Paulo Rogério
Catarini da Silva. – Londrina, 2011, 144 f. : il.

Orientador: Jair Scarminio.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2010.
Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Eletroquímica – Teses. 3.
Filmes finos – Eletrodos – Teses. 4. Filmes finos – Dispositivos
eletrocromicos – Teses. 5. Compostos de metais de transição – Teses. 6.
Eletrocromismo – Teses. I. Scarminio, Jair. II. Universidade Estadual de
Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

CDU 539.2

PAULO ROGÉRIO CATARINI DA SILVA

**ELETROCROMISMO E TRANSPORTE IÔNICO EM ELETRODOS DE
FILMES FINOS DE ÓXIDOS DE W, Mo E V E DE SEUS ÓXIDOS
BINÁRIOS**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jair Scarminio, presidente
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Alexandre Urbano
UEL – Londrina – PR

Prof^a. Dra. Susana Inés Córdoba Torresi
USP – São Paulo – SP

Prof. Dr. César Antônio Oropesa Avellaneda
UFPEL/CDTec – Pelotas – RS

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antônia
UEL – Londrina – PR

Londrina, 25 de março de 2011.

Dedico a Deus, à minha família e aos
meus amigos

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Jair Scarminio pela orientação, amizade, pela dedicação e a oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Alexandre Urbano, Ricardo Floriano e Marco Aurélio pelo companheirismo e pelas valiosas discussões.

Aos amigos de graduação e pós pela sincera amizade e apoio nos momentos importantes e turbulentos.

Aos meus pais e familiares pelo incentivo e compreensão em todos os momentos.

À minha esposa Iraci pelo carinho e encorajamento no decorrer deste trabalho.

Aos meus alunos do curso de Física pela confiança e dedicação durante todo o ano letivo.

Às seguintes instituições, pela formação e oportunidade de realização deste trabalho e facilidades oferecidas na execução deste: Universidade Estadual de Londrina, Laboratório FILMAT, IFWG – UNICAMP, LANSEN – Universidade Federal do Paraná, SERCOMTEL, Fundação Araucária e Capes.

SILVA, Paulo Rogério Catarini da. **Eletrocromismo e transporte iônico em eletrodos de filmes finos de óxido de W, Mo e V e de seus óxidos binários**. 2011. 144 p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo das propriedades eletrocromicas e de intercalação iônicas (Li^+) em eletrodos de filmes finos de óxidos de W, Mo, V e de suas misturas binárias na composição nominal 50/50, observando possíveis efeitos de sinergia das propriedades dos óxidos monometálicos nos óxidos mistos. Os filmes foram depositados por sputtering reativo e por evaporação por feixe eletrônico, e estudados na forma como-depositada e após tratamentos térmicos a 200 e 500 °C em atmosfera de argônio. Antes das caracterizações do efeito eletrocromico e do fenômeno de intercalação foram realizadas medidas de espectroscopia óptica e difração de raios X, que identificaram como óxidos amorfizados os filmes como-depositados e tratados a 200 °C e como policristalinos os filmes tratados 500 °C. O eletrocromismo foi analisado pelos resultados de medidas da eficiência eletrocromica espectral (350 a 900 nm) e em 632,8 nm, pelo tempo de resposta e contraste óptico em 632,8 nm (transmitâncias máximas e mínimas). O fenômeno de intercalação foi caracterizado por medidas da capacidade de carga, do coeficiente de difusão e da energia livre de Gibbs. Verificou-se que os tratamentos térmicos exercem grande influência nas propriedades eletrocromicas e de transporte iônico dos filmes. Verificou-se também que as propriedades eletrocromicas e de intercalação nos óxidos mistos são diferentes das dos óxidos monometálicos que os compõem, com claro efeito de sinergia destas propriedades, particularmente no eletrocromismo da mistura W-V. Os coeficientes de difusão dos íons Li^+ , medidos pelas técnicas GITT e PITT, apresentaram valores médios entre 10^{-10} e 10^{-12} cm^2/s nos filmes depositados por sputtering e valores mais dispersos para os filmes evaporados por feixe eletrônico. Nos óxidos contendo V verificou-se um aumento no coeficiente de difusão nos filmes policristalinos, comparado aos correspondentes filmes amorfos.

Palavras-Chave: Eletrocromismo. Intercalação eletroquímica. Filmes finos. Coeficiente de difusão. Óxidos de W. Mo. V e mistos.

SILVA, Paulo Rogério Catarini da. **Electrochromic and ion transport in electrodes of oxide thin films of W, Mo and V and their binary oxides**. 2011. 144 p. Thesis (Doctorate in Physics) – Department of Physics, State University of Londrina, Londrina.

ABSTRACT

This work aimed at studying electrochromic and ionic intercalation (Li^+) properties in electrodes of thin films of W, Mo and V oxides as well as of their binary mixtures in 50/50 nominal composition, observing possible synergy effects of monometallic oxides properties in mixed oxides. The films were deposited both by reactive sputtering and electron beam evaporation and studied in the as-deposited form as well as after thermal treatment at 200 and 500°C under argon atmosphere. Besides the characterization of the electrochromic effect and intercalation phenomenon, optical spectroscopy and X-ray diffraction measurements were conducted, which identified as amorphous oxides the as-deposited films and the ones treated at 200 °C, and as polycrystalline the films treated at 500 °C. Electrochromism was analyzed by means of spectral electrochromic efficiency measurements (350 a 900 nm) and at 632.8 nm, and by response time and optical contrast in 632.8 nm (maximum and minimum transmittance). The intercalation phenomenon was characterized by measurements of charge capacity, diffusion coefficient and Gibbs free energy. It was verified that thermal treatments exert high influence on the electrochromic and ionic transport properties of the films. It was also verified that the electrochromic and intercalation properties in mixed oxides are different from the ones in monometallic oxides that consist them, with clear synergy effect of such properties, particularly in the W-V mixture electrochromism. The diffusion coefficients of Li^+ ions, measured by GITT and PITT techniques, presented average values between 10^{-10} and 10^{-12} cm^2/s in the films deposited by sputtering and more disperse values for films evaporated by electron beam. In oxides containing V, it was verified an increase in the diffusion coefficients in polycrystalline films, in comparison with the correspondent amorphous films.

Keywords: Electrochromism. Electrochemical intercalation. Thin films. Diffusion coefficient. Oxides of W. Mo. V and mixed oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1	– Canecas com revestimento de material termocrômico [9].	20
Figura 1-2	– Esquema básico de um dispositivo electrocrômico, indicando o transporte de íons positivos sob a ação de um campo elétrico [10].	20
Figura 1-3	– Tipos de janela inteligente [16,17].	22
Figura 1-4	– Mecanismo de absorção sugerido e esquema da estrutura de banda para vários óxidos electrocrômicos [22].	23
Figura 1-5	– Cella electroquímica composta de um contra-eletrodo metálico (M), um eletrólito contendo íons Mz^+ do elemento químico do metal e um óxido de intercalação como eletrodo de trabalho.	25
Figura 1-6	– Esquema mostrando a interface eletrodo-eletrólito e as coordenadas usadas nas equações de difusão, para um filme de espessura L.	30
Figura 2-1	– Pastilhador e êmbolo (esquerda) e balão volumétrico usado para a mistura de dois óxidos (direita).	34
Figura 2-2	– Esquema da célula electroquímica utilizada para a caracterização optoelectroquímica dos filmes de óxidos metálicos.	39
Figura 2-3	– Esquema do sistema utilizado para as medidas optoelectroquímicas em 632,8 nm.	40
Figura 2-4	– Esquema do sistema experimental utilizado para medidas espectrais (380 a 1000 nm) dos filmes de óxidos (eletrodo de trabalho).	41
Figura 2-5	– a) curva de potencial aplicado na voltametria; b) resposta electroquímica à VC.	42
Figura 2-6	– Esquema dos procedimentos utilizados no método GITT para medida do coeficiente de difusão. a) variação do potencial da cela à aplicação de um pulso de corrente seguido de relaxação; b) curva de titulação; c) transiente de potencial durante a aplicação do pulso de corrente.	44
Figura 2-7	– Esquema do método potencioestático PITT usado para medir o coeficiente de difusão, em um eletrodo de intercalação iônica.	45
Figura 3-1	– Temperatura versus tempo de tratamento térmico para os tratamentos a 200 e 500 °C.	60
Figura 3-2	– Espectro de transmitância na região do VIS-IV próximo para todas amostras estudadas neste trabalho.	62

Figura 3-3 – Espectro de transmitância na região do VIS-IV próximo em função do comprimento de onda para alguns filmes puros e mistos da Figura 3-2.....	63
Figura 3-4 – Difractogramas de raios X dos filmes de óxido de V tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde V1 é o V_2O_5 ortorrômbico, V2 o óxido V_6O_{13} monoclinico, V3 o óxido V_3O_7 monoclinico e ITO e In fazem parte do substrato.....	64
Figura 3-5 – Difractogramas de raios X dos filmes de óxido misto Mo-V tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde Mo1 é o MoO_3 ortorrômbico, Mo2 o Mo_9O_{26} monoclinico, B o $Mo_{4,65} V_{0,35} O_{14}$ tetragonal e ITO e In fazem parte do substrato.....	66
Figura 3-6 – Difractogramas de raios X dos filmes de óxido de Mo tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde Mo1 é o MoO_3 ortorrômbico e ITO e In fazem parte do substrato.....	67
Figura 3-7 – Difractogramas de raios X dos filmes de óxido de W-Mo tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde W2 é o WO_3 ortorrômbico e ITO e In fazem parte do substrato.....	67
Figura 3-8 – Difractogramas de raios X dos filmes de óxido de W tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde W1 é o WO_3 monoclinico e ITO e In fazem parte do substrato.....	68
Figura 3-9 – Difractogramas de raios X dos filmes de óxido de W-V tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde ITO e In fazem parte do substrato.....	69
Figura 3-10 – Difractogramas de raios X medido, simulados e a diferença entre eles para os filmes de óxido de Mo e W tratados a 500 °C.....	70
Figura 3-11 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de V.....	74
Figura 3-12 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de Mo.....	76
Figura 3-13 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de Mo-V.....	77
Figura 3-14 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de W.....	78

Figura 3-15 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de W-Mo.....	79
Figura 3-16 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de W-V.	80
Figura 3-17 – Capacidade incremental versus potencial da cela versus lítio metálico para comparação entre filmes puro e misto CDs.....	81
Figura 3-18 – Capacidade incremental versus potencial da cela versus lítio metálico para comparação entre filmes puro e misto tratados a 500 °C.....	81
Figura 3-19 – Absorvância versus densidade de carga (linha preta) para os filmes de óxido de a) V depositado por SP e tratado a 500 °C, e b) W, CD e depositado por SP, com os seus ajustes lineares (linha vermelha) para determinação da eficiência óptica média em 632,8 nm.....	85
Figura 3-20 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) versus a capacidade de carga dos filmes de óxido de V.	88
Figura 3-21 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) versus a capacidade de carga dos filmes de óxido de Mo.....	89
Figura 3-22 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) versus a capacidade de carga dos filmes de óxido de Mo-V.	90
Figura 3-24 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) versus a capacidade de carga dos filmes de óxido de W-Mo.....	91
Figura 3-25 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) versus a capacidade de carga dos filmes de óxido de W-V.	92
Figura 3-26 – Superfície de resposta da capacidade de carga na intercalação para os eletrodos de filmes depositados por SP, a) como-depositado, b), tratado a 200 °C e c) a 500 °C.....	93
Figura 3-27 – Superfície de resposta da eficiência eletrocromica para os eletrodos de filmes depositados por SP, a) como-depositado, b) tratado a 200 °C e c) a 500 °C.....	98
Figura 3-28 – Capacidade de carga versus eficiência eletrocromica na intercalação para todos os filmes estudados.	100

Figura 3-29 – a) Potencial da cela e transmitância óptica versus tempo para o filme de óxido de W, CD e depositado por EB; b) Esquema utilizado para determinação do tempo de resposta.....	101
Figura 3-30 – a) Agrupamento das grandezas ΔT e τ e b) dependência direta entre elas, para os filmes CD e os tratados a 500 °C.	104
Figura 3-31 – Superfícies para o tempo de resposta τ para os eletrodos de filmes depositados por SP, a) CD, b) tratado a 200 °C e c) a 500 °C.	105
Figura 3-32 – Superfícies de resposta de ΔT para os eletrodos de filmes depositados por SP, a) CD, b) tratado a 200 °C e c) a 500 °C.	106
Figura 3-33 – a) Transmitância óptica, b) Absorvância versus comprimento de onda para o filme de óxido de V depositado por SP na forma CD.	107
Figura 3-34 – Eficiência eletrocromica versus comprimento de onda para os filmes de óxido de V, em função da carga inserida.....	108
Figura 3-35 – Eficiência eletrocromica versus comprimento de onda para os filmes de óxido de Mo, em função da carga inserida.	108
Figura 3-36 – Eficiência eletrocromica versus comprimento de onda para os filmes de óxido de Mo-V, em função da carga inserida.	109
Figura 3-37 – Eficiência eletrocromica versus comprimento de onda para os filmes de óxido de W, em função da carga inserida.	110
Figura 3-38 – Eficiência eletrocromica versus comprimento de onda para os filmes de óxido de W-Mo, em função da carga inserida.	111
Figura 3-39 – Eficiência eletrocromica versus comprimento de onda para os filmes de óxido de W-V, em função da carga inserida.....	112
Figura 3-40 – a) Potencial da cela eletroquímica em função do tempo, durante a aplicação da técnica GITT; b) Potencial de transiente da cela versus raiz quadrado do tempo, durante a aplicação da corrente na técnica GITT; c) Corrente que passou pela cela em função do tempo, durante a aplicação da técnica PITT; d) Curva $Q_{t-1/2}$ versus $\log t$ para observação da região de Cottrell.	113
Figura 3-41 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de V.....	114

Figura 3-42 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de Mo.....	116
Figura 3-43 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de Mo-V.....	117
Figura 3-44 – Coeficiente de difusão em função da quantidade de carga intercalada nos filmes de óxido de V (preto), Mo-V (vermelho) e Mo (verde).....	118
Figura 3-45 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de W.....	120
Figura 3-46 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de W-Mo.....	121
Figura 3-47 – Coeficiente de difusão em função da quantidade de carga intercalada nos filmes de óxido de Mo (preto), W-Mo (vermelho) e W (verde).....	122
Figura 3-48 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de W-V.	123
Figura 3-49 – Coeficiente de difusão em função da quantidade de carga intercalada nos filmes de óxido de V (preto), W-V (vermelho) e W (verde).	124
Figura 3-50 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de V, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).	126
Figura 3-51 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de Mo, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).	126
Figura 3-52 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de Mo-V, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).	127

- Figura 3-53** – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de W, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul)..... 127
- Figura 3-54** – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de W-Mo, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul)..... 128
- Figura 3-55** – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de W-V, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul)..... 128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 – Massas utilizadas em cada processo de pastilhamento, com as respectivas pressões iniciais e finais.....	34
Tabela 2-2 – Pressão de fundo e de trabalho utilizados na deposição por evaporação por feixe eletrônico.....	55
Tabela 2-3 – Parâmetros utilizados na deposição por sputtering reativo.	36
Tabela 2-4 – Pressão de fundo e de trabalho utilizados nas deposições por sputtering reativo DC e RF.....	37
Tabela 2-5 – Descrição dos filmes que foram estudados a partir dos óxidos de W, Mo e V.....	38
Tabela 2-6 – Expressões das distâncias interplanares d em função dos índices de Miller h, k, ℓ para as estruturas cristalinas ortorrômbica e monoclinica.....	49
Tabela 2-7 – Intensidade das correntes aplicadas nas amostras para obter a eficiência espectral.	54
Tabela 2-8 – Intensidade das correntes aplicada na técnica GITT.	56
Tabela 2-9 – Potenciais iniciais versus Li, para aplicação da técnica PITT.....	57
Tabela 3-1 – Espessura dos filmes como depositadas.....	61
Tabela 3-2 – Dados estruturais dos óxidos de Mo e W tratados a 500 °C obtidos do refinamento Rietveld.	70
Tabela 3-3 – Área ativa, potencial em circuito aberto inicial e transmitância inicial dos filmes estudados.....	72
Tabela 3-4 – Valores máximos, mínimos e variação da transmitância óptica, densidade de carga intercalada no filme e eficiência óptica média obtidas a partir das voltametrias cíclicas para os filmes estudados.....	84
Tabela 3-5 – Capacidade de carga e eficiência óptica dos filmes estudados, obtidos na cronopotenciometria.	95
Tabela 3-6 – Tempo de resposta τ e variação total da transmitância óptica ΔT nos ensaios de cronoamperometria aplicado aos catodos estudados.	103
Tabela 3-7 – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para vários óxidos de V.....	115
Tabela 3-8 – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para vários óxidos de Mo.	117

Tabela 3-9 – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para vários óxidos de W.	120
Tabela 3-10 – Impedância da cela em 2,0 V, potencial final da curva de titulação (V^e), diferença entre o potencial inicial e final na curva de titulação (ΔV^e) e indicação dos eletrodos de maior variação na energia livre (x).	130

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
OBJETIVOS DO TRABALHO	18
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
1.1 ELETROCROMISMO	19
1.2 INTERCALAÇÃO ELETROQUÍMICA	25
1.2.1 Energia Livre de Gibbs.....	25
1.2.2 Difusão Iônica	27
1.2.3 Coeficiente de Difusão	29
2 MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	33
2.1.1 Deposição dos Filmes.....	33
2.1.2 Tratamentos Térmicos e Amostras	37
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	38
2.2.1 Aparatos para Medidas Eletroquímicas e Ópticas.....	38
2.2.1.1 Célula eletroquímica e glove box	38
2.2.1.2 Bancada opto eletroquímica	39
2.2.2 Técnicas Eletroquímicas Empregadas	41
2.2.2.1 Voltametria cíclica (VC)	41
2.2.2.2 Cronopotenciometria (CP).....	42
2.2.2.3 Cronoamperometria (CA).....	43
2.2.2.4 Titulação galvanostática intermitente (GITT) e titulação potencioestática intermitente (PITT).....	43
2.2.3 Efeito Eletrocromico.....	46
2.2.4 Técnicas Físicas Empregadas	48
2.2.4.1 Espectroscopia óptica	48
2.2.4.2 Difração de raios X.....	48
2.2.5 Metodologia das Medidas Experimentais	52
2.2.5.1 Espectroscopia óptica	52
2.2.5.2 Difração de raios X.....	52

2.2.5.3	Voltametria cíclica.....	53
2.2.5.4	Cronopotenciometria e eficiência espectral.....	53
2.2.5.5	Cronoamperometria (CA).....	54
2.2.5.6	Titulação galvanostática intermitente (GITT) e titulação potencioestática intermitente (PITT).....	55
3	RESULTADOS E ANÁLISES	60
3.1	TRATAMENTO TÉRMICO	60
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	61
3.2.1	Espectroscopia Óptica	61
3.2.2	Difração de Raios X	64
3.2.3	Potencial em Circuito Aberto (PCA).....	71
3.2.4	Voltametria Cíclica e Eletrocromismo em 632,8 nm	73
3.2.5	Cronopotenciometria e Eletrocromismo em 632,8 nm.....	86
3.2.6	Cronoamperometria e Eletrocromismo em 632,8 nm	101
3.2.7	Cronopotenciometria e Eletrocromismo Espectral.....	106
3.2.8	Titulação Galvanostática Intermitente (GITT) e Titulação Potencioestática Intermitente (PITT).....	112
3.2.9	Energia Livre de Gibbs na Intercalação	124
4	CONCLUSÕES	131
	REFERÊNCIAS	133

INTRODUÇÃO

Atualmente, devido ao fenômeno de aquecimento global e à clara necessidade da sustentabilidade nas transformações criadas pelo ser humano, há uma grande procura por dispositivos que gerem energia limpa (livre de dióxido de carbono) e que minimizem os efeitos ambientais negativos. Assim diversos trabalhos foram e estão sendo realizados sobre estes temas, principalmente no aumento da eficiência dos dispositivos já existentes e na criação de novos dispositivos, baseados em novos conceitos tecnológicos. Dentre estes estudos, são de particular interesse aqueles dirigidos à criação de novas fontes de energia química e novos processos de controle térmico ambiental, visando à conservação de energia. Neste contexto, os materiais de intercalação iônica têm um grande potencial tecnológico para uso em dispositivos como baterias e micro-baterias recarregáveis de altas densidades de energia e dispositivos eletrocromáticos de controle e modulação da intensidade da radiação solar.

Este trabalho visa contribuir com um estudo sobre as características químicas e físicas de alguns óxidos de intercalação eletroquímica usados como eletrodos para armazenagem de energia e modulação da luz. Foram realizados estudos nos óxidos de tungstênio, molibdênio, vanádio e nas misturas binárias destes três óxidos na razão 50/50, todos na forma de filme fino.

O trabalho está dividido em quatro capítulos: no Capítulo 1 são introduzidos os conceitos básicos sobre eletrocromismo e intercalação iônica. No capítulo 2 são apresentadas as metodologias utilizadas na execução dos experimentos e os procedimentos para análise dos dados obtidos. As discussões e análises dos resultados são mostradas no capítulo 3 e no capítulo 4 descrevem-se as conclusões gerais do trabalho.

OBJETIVOS DO TRABALHO

O efeito electrocrômico nos óxidos dos metais de transição tem sido intensivamente estudado desde sua descoberta no início da década de 30. A quase totalidade destes estudos tem sido realizada nos óxidos monometálicos, com poucos trabalhos sobre o electrocromismo em misturas binárias ou ternárias destes óxidos. O conhecimento acumulado nestes estudos nos leva a crer que misturas dos óxidos podem ser usadas para modular respostas electrocrômicas ou mesmo otimizá-las, relativamente aos óxidos componentes da mistura. Neste trabalho faremos um estudo detalhado das propriedades electrocrômicas dos eletrodos de filmes finos de óxido de W, Mo e V e de suas misturas binárias.

A escolha destes três óxidos deve-se às suas particulares e diferenciadas estruturas cristalinas e bandas eletrônicas, que por sua vez, estão diretamente relacionadas, respectivamente, aos sítios de intercalação iônica e aos mecanismos de absorção óptica, ou seja, ao efeito electrocrômico. O trióxido de W (WO_3) tem uma estrutura cristalina tridimensional e uma banda de condução formada por duas bandas de energia resultantes da divisão (split) do nível 5d do W. O pentóxido de V (V_2O_5) tem uma estrutura cristalina planar e uma banda de condução formada por duas bandas de energia com diferentes densidades de estado, resultantes da divisão do nível 3d do V, sendo que as transições entre estas bandas são proibidas por paridade. O trióxido de Mo pode ter ambas estruturas cristalinas (tridimensional ou planar) e uma banda de condução semelhante ao do óxido de W.

Neste trabalho investigaremos o efeito nas respostas electrocrômicas das seis misturas binárias destes três óxidos, observando em especial, os efeitos sinérgicos nas propriedades electrocrômicas, decorrentes destas misturas. Particularmente serão medidas a capacidade de carga, o coeficiente de difusão, o contraste óptico, a eficiência óptica e o tempo de resposta dos filmes. Como estes filmes na forma como-depositada são quase sempre amorfos em seus arranjos atômicos, filmes cristalinos serão obtidos por tratamentos térmicos a altas temperaturas, em atmosfera inerte. Completamos o trabalho analisando ainda o efeito da técnica de obtenção dos eletrodos de filmes finos nas respostas electrocrômicas, depositando os filmes dos óxidos pelas técnicas de *sputtering* reativo e por evaporação por feixe eletrônico.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 ELETROCROMISMO

Materiais que alteram suas propriedades óticas quando sujeitos alterações em suas propriedades físicas e químicas, provocadas por interações com cargas elétricas, radiação, calor e deformação mecânica são conhecidos como materiais cromogênicos, ou mais especificamente, como eletrocromicos, fotocromicos, termocromicos e piezocromicos, de acordo com a correspondente interação [1,2]. Efeitos cromogênicos são observados ainda na interação de alguns materiais com o ambiente químico que os cerca, como é o caso do efeito gasocromico [3].

O efeito cromogênico altera as propriedades óticas do material principalmente na faixa de radiação entre o ultravioleta e o infravermelho próximo, provocando mudanças na absorção, reflexão e ou no espalhamento da luz pelo material. Nos materiais eletrocromicos, fotocromicos e gasocromicos as alterações óticas do correspondente material cromogênico ocorrem por meio de reações eletroquímicas e químicas, embora o efeito fotocromico também possa ocorrer pela interação direta da radiação com o material já previamente preparado, como por exemplo as lentes Transitions®, não havendo reações químicas, apenas o efeito da interação da radiação com o material cromogênico.

Um exemplo clássico de materiais cromogênicos é o revestimento de algumas canecas que mostram imagens quando algum líquido quente é colocado no seu interior (Figura 1-1). Estes revestimentos contem materiais termocromicos que mudam de cor devido às transições de fase estruturais e alterações nos níveis eletrônicos destes materiais, acarretadas pela mudança de temperatura.

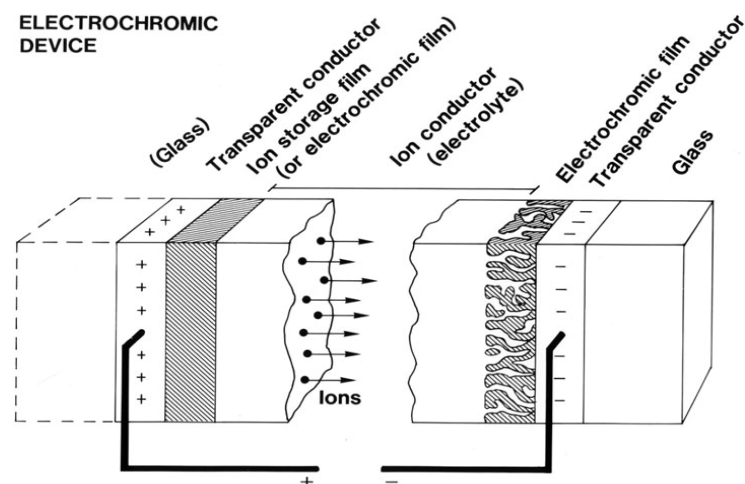
Um dos objetivos deste trabalho é o estudo do eletrocromismo, um fenômeno bastante pesquisado e conhecido, que ocorre em vários materiais orgânicos [4,5] e inorgânicos [1]. Os materiais eletrocromicos inorgânicos são, em sua maioria, óxidos de metais de transição (óxidos de Ni, Mn, Fe, Co, Nb, V, W, Mo, Ti etc) [6,7,1], muitas vezes empregados na forma de filmes finos, para a construção de dispositivos eletrocromicos [8]. Como será visto, o efeito eletrocromico, que é um efeito óptico, ocorre essencialmente devido a reações eletroquímicas reversíveis.

Figura 1-1 – Canecas com revestimento de material termocrômico [9].



Na Figura 1-2 é apresentado o esquema básico de um dispositivo eletrocromico, tendo os materiais do catodo e o do anodo na forma de filmes, depositados sobre substratos de vidro recoberto com um filme condutor eletrônico transparente [1]. No anodo é usado um material opticamente passivo, mas que permite a inserção e extração de íons e elétrons de sua estrutura, ou mesmo um filme eletrocromico, que combinado adequadamente com o filme eletrocromico do catodo permite a modulação controlada da radiação incidente. Ambos os filmes são depositados sobre um filme condutor transparente, usado para conectar eletricamente os eletrodos. Os eletrodos assim constituídos são conectados entre si por um eletrólito condutor iônico, eletronicamente isolante, líquido ou sólido.

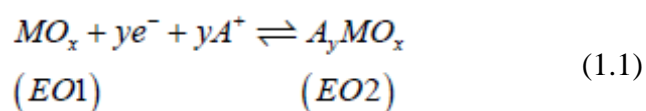
Figura 1-2 – Esquema básico de um dispositivo eletrocromico, indicando o transporte de íons positivos sob a ação de um campo elétrico [10].



O fenômeno do eletrocromismo foi observado primeiramente por Deb, em 1973, em filmes de WO_3 evaporados termicamente [11,12], argumentando que a absorção óptica devia-se a centros de cor que eram criados pela inserção de elétrons e íons vindo do ambiente circundante ao filme.

Crandall e Faughnan observaram o mesmo efeito em 1975, para um filme de óxido de tungstênio imerso em ácido sulfúrico diluído [13], onde uma diferença de potencial foi aplicada entre um fio de índio preso no filme e um eletrodo na solução. Interpretaram a coloração como sendo devida à injeção de elétrons pelo contato do índio e o balanço de cargas à inserção de prótons da solução. Neste sentido, introduziram o conceito de reação electrocrômica [14], que se baseia na injeção simultânea de elétrons e íons monovalentes (H^+ , Li^+ , Na^+ etc).

A reação geral do efeito electrocrômico pode ser escrita na forma:

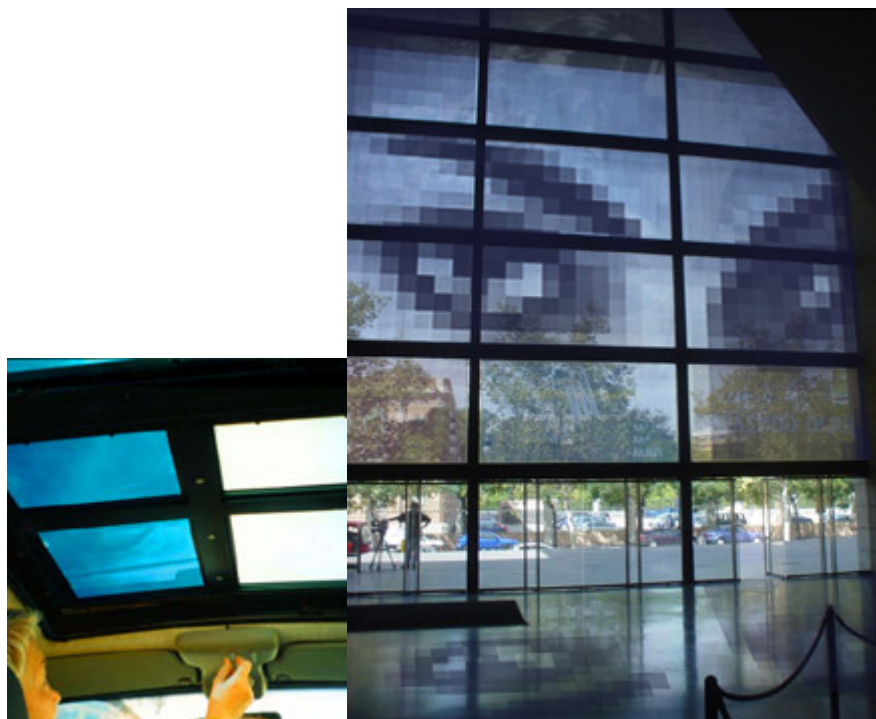


onde M é o metal do óxido, y a quantidade de elétrons que participam na reação e A^+ o íon intercalante, proveniente do eletrólito. Uma das características mais importante das reações electrocrômica é que elas são reversíveis tanto electroquimicamente quanto opticamente, ou seja, após inseridos no material hospedeiro os íons e elétrons podem ser extraídos, revertendo-se a polaridade dos eletrodos. Os símbolos EO1 e EO2 representam os estados ópticos (transmitância, absorvância, refletância) antes e após a intercalação (inserção) dos elétrons e íons no material hospedeiro (o óxido).

A inserção de íons e elétrons no material electrocrômico pode tanto aumentar quanto diminuir a densidade óptica (absorvância) do material, proporcionalmente à carga inserida. No primeiro caso, o material é classificado como de coloração catódica e no segundo como de coloração anódica, havendo materiais, como o óxido de V e seus compostos, que apresentam os dois tipos de colorações, dependendo da densidade de carga inserida [15].

O fenômeno do eletrocromismo ganhou importância, devido à possibilidade de construção de dispositivos com propriedades ópticas controláveis, como, por exemplo, janelas inteligentes, como as ilustradas na Figura 1-3.

Figura 1-3 – Tipos de janela inteligente [16,17].



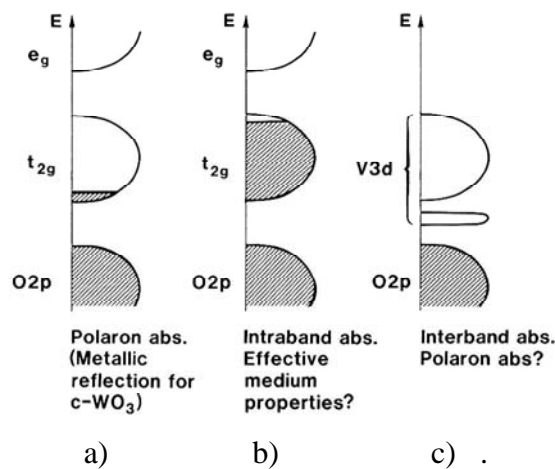
Em sua essência, o eletrocromismo é um fenômeno óptico acarretado por um processo eletroquímico, ou seja, as alterações ópticas no material eletrocromico são geradas pelas alterações na sua estrutura eletrônica (densidade de estados nas bandas de energia), através da inserção (ou extração) de elétrons e íons positivos, provenientes de reações eletroquímicas. Assim que o material eletrocromico interage com fótons de uma radiação externa eles são absorvidos ou não, dependendo da energia dos fótons e da distribuição eletrônica nas bandas de energia do sólido

Tanto a distribuição dos elétrons que são inseridos em um material eletrocromico quanto a modulação das propriedades ópticas, ou seja, os mecanismos físicos da absorção óptica por estes elétrons, só podem ser explicadas através da estrutura de bandas eletrônicas do sólido eletrocromico. Assim, muitos trabalhos experimentais e teóricos têm sido realizados para se conhecer a estrutura de bandas dos óxidos eletrocromicos. Granqvist apresenta em seu Handbook uma revisão dos modelos destas bandas formulados até 1993 [1] e entre 1993 e 1998, em um artigo [18]. Embora dezenas de outros trabalhos tenham sido publicados desde então sobre o assunto, o modelo de banda rígida descrito por Granqvist contém os fundamentos básicos dos novos modelos formulados até o momento, que resumimos abaixo.

Os óxidos de W e β -Mo (monoclínico) têm estruturas cristalinas do tipo peroviskita com defeito (pois falta o átomo central da estrutura cúbica), podendo ser equivalentemente descritas como um arranjo infinito de octaedros MO_6 (M o metal) que compartilham seus vértices. A estrutura do óxido α -Mo (ortorrômbica) e do óxido de V consiste de cadeias lineares de octaedros MO_6 conectados entre si pelos seus vértices. As cadeias, por sua vez, se conectam pelas arestas dos octaedros formando camadas, interconectadas por ligações de Van der Waals [19]. No óxido de V os octaedros VO_6 são tão distorcidos que a estrutura é mais adequadamente descrita como arranjos de tetraedros VO_5 [20,21]. A estrutura peroviskita forma túneis por entre os octaedros, por onde os íons intercalantes se movimentam preferencialmente, enquanto que nas estruturas em camada o movimento destes íons é facilitado entre as camadas paralelas.

As estruturas de banda dos óxidos do tipo peroviskita com defeito é baseada na banda de valência dos estados O 2p e na banda de condução dos estados M 5d, os quais apresentam um desdobramento em bandas e_g e t_{2g} , como mostra a Figura 1-4 a), com o nível de Fermi entre estas duas bandas. A inserção de elétrons pela reação (1.1) faz com que a parte inferior da banda t_{2g} seja populada. Se o óxido é altamente desordenado, como nos amorfos, a banda é alterada pela energia do campo de polarização dos *polarons* criados na rede do sólido, de forma que sob a ação de fótons de uma radiação externa, os elétrons podem passar dos orbitais de um íon metálico para outro do íon vizinho, processo este conhecido como absorção por *polarons*.

Figura 1-4 – Mecanismo de absorção sugerido e esquema da estrutura de banda para vários óxidos eletrocromicos [22].



Alguns óxidos, como o IrO_2 , RhO_2 , LiCoO_2 delitiado e Ni(OH)_2 deprotonados têm a banda t_{2g} quase cheia, Figura 1-4 b), e embora sejam altamente absorvedores, o processo não se dá por formação de *polarons*, mas por transferência intervalente de carga entre íons metálicos do óxido com diferentes estados de oxidação, processo de transição que ocorre na própria banda t_{2g} (intrabanda).

Os óxidos de V e α -Mo apresentam a banda O 2p ocupadas e duas bandas vazias, resultantes da separação da banda M 3d (M: V e Mo). A inserção de elétrons popula os níveis de energia da banda 3d mais baixa. As transições ópticas podem ocorrer entre as bandas 2p-3d (transições interbandas) e entre as bandas 3d (mais baixa)-3d (mais alta), Figura 1-4 c).

Em filmes de óxidos de metais de transição as estruturas das bandas eletrônicas costumam ser muito mais complexas, tanto pelos defeitos gerados pela subestequiometria dos óxidos quando pela ordem cristalina de curto alcance, já que o sólido é formado da fase vapor, fora do equilíbrio termodinâmico. Os efeitos são a geração de caudas nas bordas inferiores das bandas de energia e até a geração de finas bandas ou estados, entre as bandas principais do O e do metal M. Obviamente isto afeta diretamente o eletrocromismo destes óxidos, gerando outras transições ópticas não previstas no modelo da banda rígida, que pode favorecer ou não o efeito eletrocromico no óxido.

Tendo isto em conta, procura-se neste trabalho explorar estas possibilidades, preparando filmes de óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita (os óxidos de W e β -Mo) e dois outros do tipo lamelar (os óxidos de V e α -Mo) e, mais ainda, depositando filmes mistos binários destes óxidos, na composição nominal 50/50. Procuramos também alterar a estrutura dos filmes como-depositados por tratamentos térmicos externos, a diferentes temperaturas e em meio não oxidante. Exploramos ainda o fato que a técnica de deposição tem grande influência na composição e estrutura do filme obtido, preparando os filmes por duas diferentes técnicas de deposição: *sputtering* reativo e evaporação por feixe eletrônico.

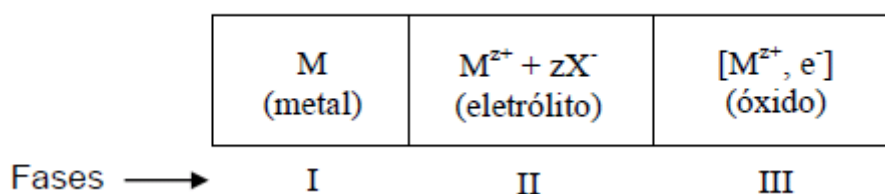
As caracterizações do efeito eletrocromico deste conjunto de óxidos foram realizadas através de medidas das cargas transferidas eletroquimicamente (inseridas e extraídas) nos filmes (eletrodos) e por medidas das correspondentes alterações ópticas provocadas pela transferência das cargas. Pela dimensão do trabalho proposto não realizamos medidas para determinação da estrutura de bandas dos óxidos estudados.

1.2 INTERCALAÇÃO ELETROQUÍMICA

1.2.1 Energia Livre de Gibbs

A cela eletroquímica utilizada nas reações de intercalação iônica pode ser descrita como um sistema composto de dois eletrodos ativos, o metal (contra-eletródo) e o sólido a ser intercalado (eletródo de trabalho), separados entre si por um eletrólito. A Figura 1-5 representa esquematicamente uma cela formada por um metal M, um eletrólito contendo íons intercalantes com carga iônica $z+$, M^{z+} , do mesmo elemento do metal e um eletródo de intercalação.

Figura 1-5 – Cela eletroquímica composta de um contra-eletródo metálico (M), um eletrólito contendo íons M^{z+} do elemento químico do metal e um óxido de intercalação como eletródo de trabalho.



O sistema acima tem três fases distintas e então duas interfaces diferentes, as interfaces Fase I-Fase II e Fase II-Fase III. Em eletródos de intercalação de óxidos, sulfetos e selenetos metálicos, há uma outra interface formada entre o óxido e a superfície condutora, coletora de elétrons. Não será considerado aqui esta interface.

A energia livre de Gibbs, G , de um sistema simples ou complexo relaciona-se a três grandezas termodinâmicas: à entalpia, H , que mede a variação da energia do sistema quando sob pressão constante; à entropia, S_e , que mede a reversibilidade do sistema, e à temperatura, T , pela expressão:

$$G = H - TS_e$$

$$dG = dU + PdV_l + V_l dP - TdS_e - S_e dT \quad (1.2)$$

Dentro de certos limites, a cela acima é um sistema reversível, isotérmico e isobárico bastante bom, de forma que a equação (1.2) pode ser escrita como,

$$dG = dU + PdV_l - TdS_e = dq + dw + PdV_l - TdS_e$$

Se o processo é reversível $dq = dq_{rev} = TdS_e$ e $dw = dw_{rev} = -pdV_l + dw_e$, onde o primeiro termo é o trabalho devido à expansão do sistema e o segundo, um outro tipo de trabalho que pode estar ocorrendo no sistema. No caso específico da cela eletroquímica, este trabalho é o trabalho elétrico de movimentar elétrons pelo circuito externo. Assim,

$$dG = TdS_e + dw + PdV_l - TdS_e = -PdV_l + dw_e + PdV_l = dw_e$$

Como o trabalho é reversível, ele deve ter um valor máximo bem definido, de forma que o trabalho elétrico máximo que a cela pode realizar é dado pela variação da energia de Gibbs do processo que ocorre na cela, permitindo se escrever que [23],

$$\Delta G = w_{e,max} \text{ para } P \text{ e } T \text{ constantes.} \quad (1.3)$$

Para uma cela que opera reversivelmente, pode-se medir *experimentalmente* a força eletromotriz da cela (fem), V , aplicando-se, entre os eletrodos ET e CE, um potencial oposto ao gerado espontaneamente pelas reações na cela. Esta fem é também chamada de *potencial da cela a corrente-zero*. Pela definição de trabalho elétrico tem-se que:

$$\Delta G = \vec{F}_e \cdot d = q\vec{E}_e \cdot d = qV$$

onde F_e e E_e são respectivamente força e campo elétrico, e d o deslocamento da carga. Para uma quantidade infinitesimal de carga:

$$d(\Delta G) = Vdq$$

Durante o processo de intercalação é comum que a cela eletroquímica apresente uma diminuição no seu potencial (diferença de potencial entre o anodo e o catodo), devido à influência dos íons e elétrons nos materiais de intercalação. Desta forma para se determinar a energia livre de Gibbs basta conhecer a dependência do potencial da cela com a quantidade de carga intercalada:

$$\Delta G = \int_0^q V(q) dq \quad (1.4)$$

1.2.2 Difusão Iônica

Todo processo de difusão de partículas livres é governado pelo teorema clássico de Green, que expressa o balanço de massa, $\partial C/\partial t + \nabla \cdot J = 0$, onde C é a concentração e J é o fluxo das partículas pelo meio. Se a resposta do sistema é linear, J obedece à conhecida primeira lei de Fick: $J = -D\nabla C$. Supondo que o coeficiente de difusão D seja independente da concentração das partículas que se difundem na direção x , a primeira lei de Fick e a equação de Green, conhecida agora formalmente como segunda lei de Fick, são escritas, respectivamente, como [24]:

- primeira lei:

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} = -\frac{D_i C_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (1.5)$$

- segunda lei:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

onde $J_i(x,t)$ é o fluxo da espécie i que está difundindo, (supondo que exista mais que uma e que elas não interagem entre si), $C_i(x,t)$ é sua concentração, R a constante dos gases, T a temperatura, μ_i o potencial químico da espécie, sendo que $\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i$, onde a atividade $a_i = \gamma_i C_i / C_{(M,0)}$ e γ_i é o coeficiente da atividade.

Nos eletrodos de intercalação iônica, as espécies que difundem são cátion (H^+ , Li^+ etc) e elétron, e não são livres, pois interagem eletrostaticamente entre si, de forma que as equações acima devem ser corrigidas.

Na intercalação eletroquímica, os íons e elétrons concentrados na interface eletrodo-eletrólito se deslocam para o interior do eletrodo [25,26]. O fluxo J_i de cada partícula i ($i = 1, 2$) pode ser decomposto em dois movimentos, um devido ao gradiente de concentração das cargas na interface (separando as partículas entre si) e outro devido ao gradiente de potencial, pois além de tratar do movimento de partículas carregadas

eletricamente, há à interação eletrostática atrativa cátion-elétron, que gera um campo interno variável $\phi(x)$, de forma que podemos escrever:

$$J_i = J_i^C + J_i^\phi = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + J_i^\phi = -D_i \frac{C_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} - u_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1.7)$$

onde J_i^C é o fluxo, no sentido do interior do eletrodo, devido ao gradiente de concentração e J_i^ϕ o fluxo, devido aos potenciais eletrostáticos, u_i é a mobilidade elétrica da partícula i e ϕ o potencial elétrico.

O efeito global é um movimento de uma entidade neutra n , formada pelo acoplamento entre os cátions e os elétrons, tal que a espécie mais rápida (os elétrons) diminui sua velocidade e a espécie mais lenta (os cátions Li^+) aumenta a sua. Como a difusão dos cátions em estado sólido é muito mais lenta que no eletrólito, o transporte no eletrodo atua como a etapa determinante do processo de difusão em eletrodos de intercalação.

Usando o fato que $J_i^\phi = v_i^a C_i = u_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial x}$, onde v_i^a é a velocidade de arraste da partícula, estabelecida no equilíbrio entre a força viscosa (íons da rede do eletrodo) e a força eletrostática atrativa local e u_i a mobilidade, e ainda a relação de Einstein para a difusão [27], $D_i = u_i kT / e$, podemos escrever que,

$$J_i = D_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{e C_i}{kT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (1.8)$$

A condição de neutralidade elétrica entre o número de cátions e elétrons no interior do eletrodo, descritas por $\sum J_i = 0$, permite eliminar o campo interno ϕ . Após alguns cálculos, detalhadamente descritos em [24], obtém-se para o fluxo de íons Li^+ ,

$$J_{\text{Li}^+} = -D_{\text{Li}^+} \left[\frac{\partial \ln a_{\text{Li}^+}}{\partial \ln C_{\text{Li}^+}} + \frac{\partial \ln a_{e^-}}{\partial \ln C_{\text{Li}^+}} \right] \frac{\partial C_{\text{Li}^+}}{\partial x} = -D_{\text{Li}^+} \left[n_{te} \frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \right] \frac{\partial C_{\text{Li}^+}}{\partial x} \quad (1.9)$$

onde $a_n = a_{Li^+} + a_{e^-}$, ou seja, a atividade da espécie neutra é igual à soma das atividades do cátion Li^+ e do elétron.

Verifica-se, pela expressão anterior, que o coeficiente de difusão D_{Li^+} é corrigido pelo fator $\frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n}$, conhecido como fator de aumento de Wagner [28], de forma que podemos escrever,

$$J_{Li^+} = -D_{Li^+} \left[\frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \right] \frac{\partial C_{Li^+}}{\partial x} = -D \frac{\partial C_{Li^+}}{\partial x} \quad (1.10)$$

Assim, na difusão conjunta de cátions Li^+ e elétrons em eletrodos de intercalação, a primeira lei de Fick ainda é válida, mas a difusão se dá através de uma entidade de carga neutra, resultante do acoplamento das cargas Li^+ e elétrons, de forma que ambas as partículas se movimentam com o mesmo coeficiente de difusão D , para a qual,

$$D = D_{Li^+} \left[\frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \right] \quad (1.11)$$

Neste trabalho consideramos D como o coeficiente de difusão dos íons de lítio, Li^+ , e \tilde{D}_{Li^+} a sua difusividade, já que nunca intercalaremos apenas o íon.

1.2.3 Coeficiente de Difusão

O coeficiente de difusão D é obtido pela solução da equação diferencial (1.6), conhecendo-se a condição inicial (CI) e duas condições de contorno (CC), que descrevem as situações físico-químicas criada nas interfaces do eletrodo, para a ocorrência da difusão.

A CI é que em $t = 0$ a concentração de íons Li^+ distribuídos uniformemente no interior do filme, é C_0 ; equação (1.12) abaixo. Uma CC, dada pela equação (1.13) abaixo, descreve a impermeabilidade da face $x = L$ do filme, aderente ao substrato, pela qual não há intercalação iônica. A outra CC dependerá das condições físicas impostas na interface filme-eletrólito ($x = 0$). Neste trabalho foram impostas duas condições: ora fluxo constante de íons,

$J(0,t)$, que experimentalmente significa aplicação de uma corrente elétrica constante através celda eletroquímica (técnica GITT), ou concentração constante de íons, $C(0,t)$, que implica na aplicação de um potencial constante na celda eletroquímica (técnica PITT). Estas CCs são descritas pelas equações (1.14) e (1.15), respectivamente.

$$C(x,0) = C_0 \quad 0 \leq x \leq L \quad t = 0 \quad (1.12)$$

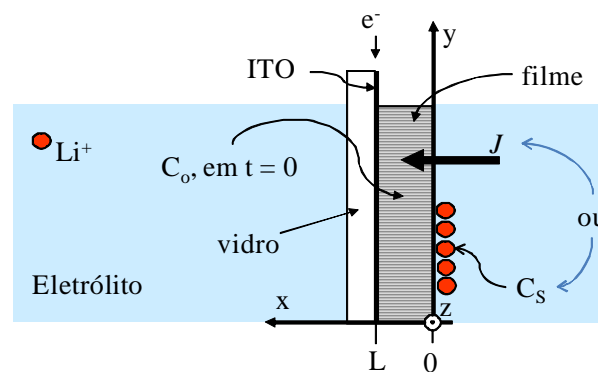
$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = 0 \quad x = L \quad t \geq 0 \quad (1.13)$$

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{J(0,t)}{D} \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (1.14)$$

$$C(0,t) = C_s \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (1.15)$$

A Figura 1-6 mostra o sistema de coordenadas usado na descrição matemática do problema, de forma que a CI e as CC são escritas como:

Figura 1-6 – Esquema mostrando a interface eletrodo-eletrólito e as coordenadas usadas nas equações de difusão, para um filme de espessura L .



A solução da segunda lei de Fick para as condições descritas pelas equações (1.12) a (1.15), é obtida fazendo-se transformada de Laplace da equação (1.6) e das equações de contorno, e depois a transformada inversa da solução, tendo como resultados finais:

$$C(x,t) = C_0 + \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{D}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{2L(n+1)-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{ierfc} \left(\frac{2nL+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1.16)$$

e

$$C(x,t) = C_0 + (C_s - C_0) \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[\operatorname{erfc} \left(-\frac{2nL+x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(-\frac{2L(n+1)-x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \right\} \quad (1.17)$$

que fornecem a variação da concentração das entidades neutras ou dos íons Li^+ , em função do tempo e da posição no interior do filme, enquanto o fluxo de íons na interface filme-eletrólito for mantido constante e igual a J (equação (1.16)), ou enquanto for mantida a concentração C_s também na interface filme-eletrólito (equação (1.17)). Os cálculos para a obtenção das equações (1.16) e (1.17), são detalhados em [24].

Para simplificar as expressões obtidas, uma das aproximações mais utilizadas é para tempos curtos, no caso ($t \ll L^2/D$), que resumi as equações (1.16) e (1.17), respectivamente, em:

$$C(0,t) = C_0 + \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{D\pi}} \quad \text{e} \quad J(0,t) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (C_s - C_0) \quad t \ll \frac{L^2}{D} \quad (1.18)$$

Como as expressões contidas em (1.18) não apresentam parâmetros mensuráveis diretamente em experimentos de eletroquímica, há a necessidade de convertê-los. Assim relacionando os conceitos de fluxo e corrente elétrica e a variação do potencial da cela com a concentração de íons no filme podemos obter que:

$$D = \frac{4I^2L^2}{\pi} \left[\frac{\frac{dV^e}{dQ}}{\frac{dV}{d\sqrt{t}}} \right]^2 \quad t \ll \frac{L^2}{D} \quad (1.19)$$

para aplicação de pulsos curtos de corrente. Para estudos de aplicação de potencial constante em tempos curtos temos que:

$$I\sqrt{t} = \frac{\Delta Q\sqrt{D}}{L\sqrt{\pi}} \quad t \ll \frac{L^2}{D} \quad (1.20)$$

onde I é a corrente que passa pela cela, L a espessura do filme, V^e o potencial de equilíbrio da cela e Q quantidade de carga inserida no filme.

No capítulo 3 será explicado como as expressões (1.19) e (1.20) foram utilizadas na determinação do coeficiente de difusão de íons de Li^+ nos filmes estudados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1 Deposição dos Filmes

Os filmes dos óxidos de W, Mo, V e as misturas binárias destes, foram depositados por duas técnicas físicas, *sputtering* reativo (SP) e evaporação térmica por feixe eletrônico (electron beam - EB). Foram utilizados dois tipos de substratos, placas de vidro recoberto com um filme condutor elétrico de óxido de índio dopado com estanho (ITO) e vidro corning (Corning Glass 7059 - Vin Karola Instruments [29]). Antes das deposições, as placas de vidro/ITO foram limpas em banhos de ultra-som de soluções quentes de acetona e depois de etanol absoluto, sendo secadas em jato de argônio seco, para completa evaporação do álcool.

Como os métodos de deposição têm diferentes princípios físicos de operação, seus parâmetros e suas características serão descritas nos subitens a seguir.

Deposição por feixe eletrônico (EB)

A técnica consiste no direcionamento de um feixe de elétrons, por meio de campos elétricos e magnéticos, para um cadinho de cobre refrigerado a água, contendo o material a ser evaporado na forma de pastilha do óxido que se queria obter como filme. Estas pastilhas foram preparadas a partir de prensagens do pó dos óxidos. Os pós utilizados, comercializados pela MaTecK, tinham as estequiometrias WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , com pureza de 99,9+%, e as prensagens foram realizadas com uma prensa hidráulica (Potente Brasil 10 ton. Bancada).

Para a produção de pastilhas rígidas dos vários óxidos usados como fonte de evaporação, foi realizado um planejamento experimental [30], para otimizar os parâmetros que interferem neste processo, como o diâmetro do pastilhador, a pressão aplicada no pistão do pastilhador, o tempo de aplicação da pressão e a massa do óxido. Na Tabela 2-1 são apresentados os valores otimizados para a produção de pastilhas rígidas de cada óxido usado neste trabalho.

Tabela 2-1 – Massas utilizadas em cada processo de pastilhamento, com as respectivas pressões iniciais e finais.

Óxido	Massa (g)			Pressão inicial (mbar)	Pressão final (mbar)
	WO ₃	MoO ₃	V ₂ O ₅		
W	1,5			943,2	628,8
Mo		1,1		943,2	628,8
V			0,7	1021,8	727,1
W-Mo	0,6	0,6		982,5	668,1
W-V	0,5		0,5	943,2	628,8
Mo-V		0,5	0,5	943,2	628,8

O pastilhador (Figura 2-1) escolhido possuía uma cavidade cilíndrica de 9 mm de diâmetro e o tempo de aplicação da pressão no êmbolo foi de 10 minutos. A diferença observada na entre as pressões iniciais e finais, Tabela 2-1, se deve à fuga do óleo do cilindro que exerce a pressão no êmbolo do pastilhador, o que provocava a diminuição da pressão com o tempo. Foram feitas 7 pastilhas para cada material, cada uma delas com cerca de 4,5 mm de altura.

Para produzir as pastilhas foi utilizada a seguinte sequência: os pós dos óxidos eram pesados na quantidade indicada na Tabela 2-1 e posteriormente colocadas no pastilhador para a prensagem. Para a produção das pastilhas dos óxidos mistos, o pó de cada óxido monometálico era pesado separadamente para uma mistura na proporção 50/50 (em massa do pó), misturados em um balão volumétrico por agitação mecânica, como mostrado na Figura 2-1, e prensado em seguida.

Figura 2-1 – Pastilhador e êmbolo (esquerda) e balão volumétrico usado para a mistura de dois óxidos (direita).



As deposições de filmes por evaporação por feixe eletrônico em vácuo foram feitas em um sistema de deposição Balzers, onde os substratos foram presos a um planetário girante, para garantir uma melhor uniformidade na espessura dos filmes. A taxa de deposição e a espessura dos filmes foram controladas por meio de um sensor de cristal de quartzo, instalado no centro do planetário. O sistema de deposição foi programado para uma taxa de evaporação de 1,0 Å/s e uma espessura de 3000 Å. Parâmetros do feixe eletrônico: posição do feixe 2,7 L, frequência 1, corrente no filamento 45 A, tensão de aceleração do feixe 5 KV, corrente de controle de emissão 0,12 A, amplitude longitudinal 1 e latitudinal 2,5, controle do foco do feixe 0,55.

Na Tabela 2-2 são apresentados os valores das pressões de fundo e de trabalho da câmara de vácuo, utilizados na deposição dos filmes por esta técnica. Estas deposições foram realizadas no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Tabela 2-2 – Pressão de fundo e de trabalho utilizados na deposição por evaporação por feixe eletrônico.

Amostras	Pressão de fundo (10^{-6} mbar)	Menor e maior pressão durante a deposição (10^{-5} mbar)
W	3,5	0,2
Mo	4,0	0,5 – 0,52
V	6,0	20 – 11
W-Mo	5,6	0,7 – 0,75
W-V	2,2	2 – 6
Mo-V	5,0	2 – 5

Deposição por *sputtering* reativo (SP)

A técnica consiste no bombardeamento do material (alvo) do qual se deseja obter o filme, por átomos de argônio ionizados, obtidos pela aplicação de uma tensão contínua entre dois eletrodos (método DC) ou de uma tensão alternada de rádio frequência (método RF). Nos dois casos o alvo é polarizado negativamente. O método RF tem a vantagem de possibilitar a deposição de materiais isolantes sob altas taxas de deposição, usando o alvo em uma região de campo magnético confinado. No *sputtering* reativo é introduzido na câmara de

deposição um gás que reage com o material evaporado. Na deposição dos filmes de óxidos deste trabalho foi utilizado argônio como gás ionizante e oxigênio como gás reativo.

O equipamento de *sputtering* utilizado nas deposições dos óxidos foi um sistema de deposição Balzers BAE 250, alimentado com um gerador de radio frequência RFX-600, operando em 13,56 MHz, um casador de impedância ATX-600 e também por uma fonte DC, modelo MDX 500, ambas da Advance Energy. As fontes RF e DC foram utilizadas simultaneamente nas deposições dos óxidos mistos, com evaporações à mesma taxa.

Nas deposições dos filmes por *sputtering* reativo RF e DC, os alvos foram discos de tungstênio, molibdênio e vanádio metálicos, com 50 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, distantes cerca de 100 mm dos substratos. Antes de cada deposição, a câmara foi evacuada até uma pressão de fundo, e as deposições foram feitas à pressão fixa maior (pressão de trabalho), que foi obtida mantendo-se um fluxo constante de oxigênio e argônio, controlados por um fluxômetro (Edwards, modelo 1605), e contínuo bombeamento do sistema de vácuo.

Para obter a espessura dos filmes em torno de 3.000 Å foram realizadas deposições prévias (de controle) para se determinar a taxa de deposição de cada fonte DC e RF. Na Tabela 2-3 são apresentados os parâmetros e a taxa de deposição, esta última determinada pela medida da espessura do filme (Dektak 150, Veeco Instruments) e o tempo de deposição. No caso dos filmes dos óxidos mistos as potências DC e RF foram ajustadas de forma a ter-se a mesma taxa de deposição, para resultar em um óxido misto de composição nominal 50/50 em massa.

Tabela 2-3 – Parâmetros utilizados na deposição por *sputtering* reativo.

Amostras	Potência DC (W)	Potência RF (W)	Fluxo de O ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Taxa de deposição (Å/min)
W	30	-	3,5	40	150
Mo	-	120	3,5	40	150
V	-	372	3,5	40	230
W-Mo	30	120	3,5	40	300
W-V	40	387	4,8	40	250
Mo-V	80	387	5,1	40	230

As pressões de fundo e de trabalho utilizados nas deposições são mostradas na Tabela 2-4.

Tabela 2-4 – Pressão de fundo e de trabalho utilizados nas deposições por sputtering reativo DC e RF.

Amostras	Pressão de fundo (10^{-6} mbar)	Pressão de trabalho (10^{-3} mbar)
W	2,0	7,7
Mo	2,0	7,7
V	2,0	7,7
W-Mo	2,0	7,3
W-V	2,0	7,1
Mo-V	2,0	7,5

As deposições por *sputtering* foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp.

Após a deposição dos filmes em substratos de 3,0 x 5,0 cm na deposição por SP e 5,0 x 5,0 cm na de EB, foram obtidas amostras de dimensões 2,5 x 1,0 cm cortadas do substrato original. Estas amostras foram usadas nos tratamentos térmicos a 200 e 500 °C e nas caracterizações físicas e eletroquímicas.

2.1.2 Tratamentos Térmicos e Amostras

Os filmes obtidos das deposições foram nominados como CD (como depositados). Parte deles foram tratados termicamente em um forno elétrico (Maitec modelo FT – 1200 com controlador FE-50RP – Flyever) a 200 e 500 °C, em aquecimentos realizados à taxa de 3 °C/min, permanecendo por 90 minutos em cada uma destas temperaturas e resfriados na mesma taxa. O forno foi previamente purgado com um alto fluxo de argônio e os tratamentos térmicos foram realizados sob um fluxo constante de 4,0 sccm de argônio. Além do termopar do forno, um segundo termopar de chromel alumel foi colocado sob os filmes, para determinar a curva da temperatura real das amostras.

Tabela 2-5 – Descrição dos filmes que foram estudados a partir dos óxidos de W, Mo e V.

Amostra	Técnica de deposição	Temperatura do tratamento térmico (°C)	Amostra	Técnica de deposição	Temperatura do tratamento térmico (°C)
V	EB	CD	Mo-V	EB	CD
		200			200
		500			500
	SP	CD		SP	CD
		200			200
		500			500
Mo	EB	CD	W-Mo	EB	CD
		200			200
		500			500
	SP	CD		SP	CD
		200			200
		500			500
W	EB	CD	W-V	EB	CD
		200			200
		500			500
	SP	CD		SP	CD
		200			200
		500			500

O intuito de realizar o tratamento térmico com o fluxo de Argônio é para que a energia térmica cedida ao filme promova sua reestruturação atômica sem oxidação.

No total, entre os filmes CD e tratados termicamente, foram geradas 36 amostras, descritas na Tabela 2-5.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

2.2.1 Aparatos para Medidas Eletroquímicas e Ópticas

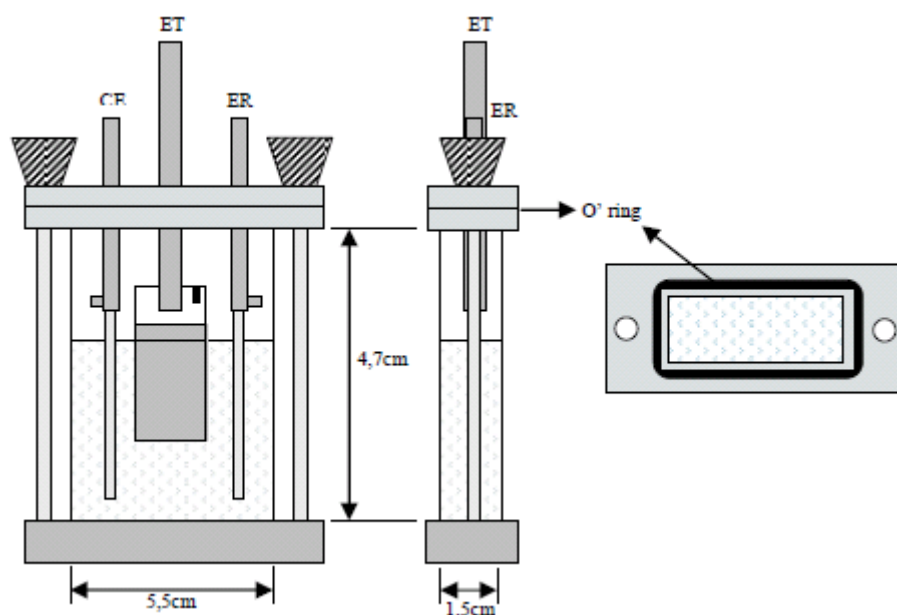
2.2.1.1 Célula eletroquímica e glove box

A cela utilizada nas medidas optoeletroquímicas foi construída no Laboratório de Filmes e Materiais da UEL, usando uma cubeta de vidro óptico (Helmma), suportes para os eletrodos e um sistema de vedação por “*O-ring*”, de forma que ela pudesse

ser usada em medidas ao ar livre. A mostra um esquema da cela. O eletrodo de trabalho (ET) - o filme de óxido - ocupa a posição central na cela, ao passo que o contra-eleto (CE) e o eletrodo de referência (ER) (quase-referência), ambos um fio de lítio metálico, são montados lateralmente ao filme. Esta disposição permite que as medidas ópticas fossem feitas *in situ*, ou seja, durante e em conjunto com os ensaios eletroquímicos

Como eletrólito, foi usada uma solução 1,0 M (molar) de perclorato de lítio (Aldrich, 99,9%) em carbonato de propileno (Aldrich, 99,7%). A preparação do eletrólito e a montagem da cela eletroquímica foram realizadas dentro de uma *dry-box* (MBRAUM UNIlab) em atmosfera de argônio ultrapuro. A cela era fechada no interior da *dry-box* e posteriormente retirada para a realização dos experimentos. A concentração de vapor de água da atmosfera interna da *dry-box* foi acompanhada por um sensor de umidade (MB – MO – SE1 com intervalo de 0 a 500 ppm), mantendo-se sempre abaixo de 0,1 ppm.

Figura 2-2 – Esquema da célula eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletoquímica dos filmes de óxidos metálicos

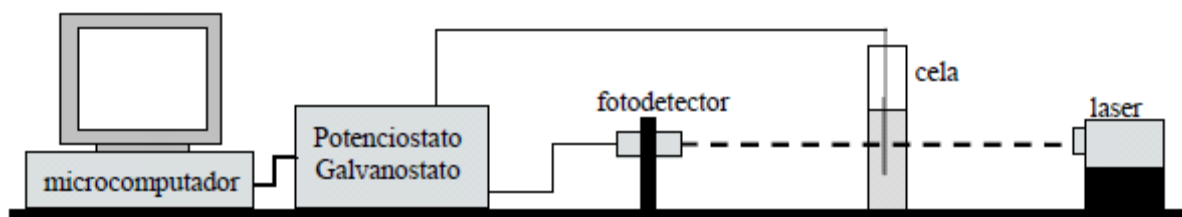


2.2.1.2 Bancada optoeletoquímica

As intercalações eletroquímicas, pelas quais foram caracterizadas as propriedades de transporte de íons Li^+ e o efeito electrocromico nos óxidos estudados, foram realizadas em uma bancada contendo um potenciostato/galvanostato (VoltaLab10,

Radiometer Analytical) e um sistema para medidas da transmitância óptica em 632,8 nm, e na região espectral de 380 a 1000 nm, Figura 2-4.

Figura 2-3 – Esquema do sistema utilizado para as medidas optoeletróquímicas em 632,8 nm.



As medidas ópticas em 632,8 nm foram realizadas *in situ*, usando uma montagem detalhadamente descrita na referência [31] e na Figura 2-3. Para tanto, o feixe de um laser semiconductor vermelho (LMD1459/633/5, Imatronic) era dirigido perpendicularmente ao filme (eletrodo de trabalho) montado no interior da célula eletroquímica transparente, incidindo sobre um fotodiodo de Si (UV – 250BQ, EG&G), cujo sinal de tensão era enviado a entrada de sinal externo do potenciostato/galvanostato e sincronizado com o sinal de resposta - tensão ou corrente – do correspondente ensaio eletroquímico em realização na célula.

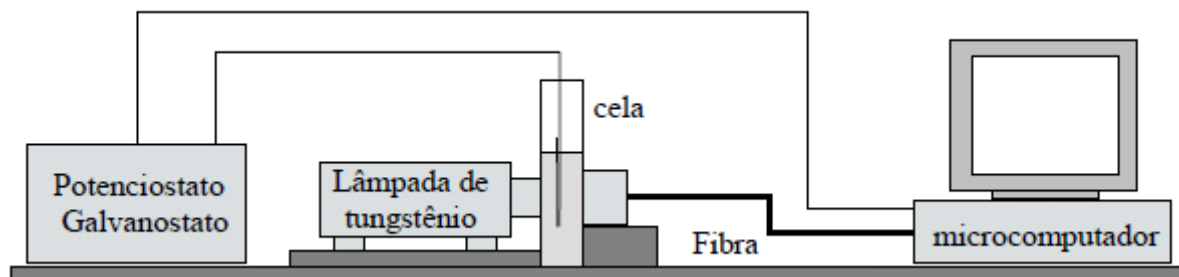
A transmitância óptica, T , e a absorvância, A , do filme foram calculadas pelas expressões:

$$T = \frac{V_T - V_{T\text{ esc}}}{V_{T\text{ claro}} - V_{T\text{ esc}}} \quad \text{e} \quad A = -\log T \quad (1.21)$$

onde V_T é a tensão medida no detetor (fotodiodo), após o sinal do laser passar pelo filme na célula, $V_{T\text{ esc}}$ é a tensão no escuro (feixe interrompido) e $V_{T\text{ claro}}$ é a tensão do feixe passando pela célula+eletrólito. Na expressão de A admite-se que a refletância do óxido é desprezível, como de fato ocorre na maioria dos filmes de óxidos metálicos de transição [32].

Os espectros ópticos dos filmes dos óxidos também foram obtidos *in situ*, utilizando a montagem experimental descrita na Figura 2-4. As medidas são tomadas após as calibrações dos estados claro e escuro, realizadas como descrito no item 2.2.5.1.

Figura 2-4 – Esquema do sistema experimental utilizado para medidas espectrais (380 a 1000 nm) dos filmes de óxidos (eletrodo de trabalho).



2.2.2 Técnicas Eletroquímicas Empregadas

2.2.2.1 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria é uma das técnicas eletroquímicas mais versáteis e fáceis de aplicar, podendo fornecer rapidamente informações sobre o comportamento das reações de oxirredução (redox) de um sistema, em um grande intervalo de potenciais. Normalmente esta técnica é utilizada nos estudos preliminares de sistemas eletroquímicos para facilitar a rápida detecção de reações químicas homogêneas acopladas ao processo de transferência de carga.

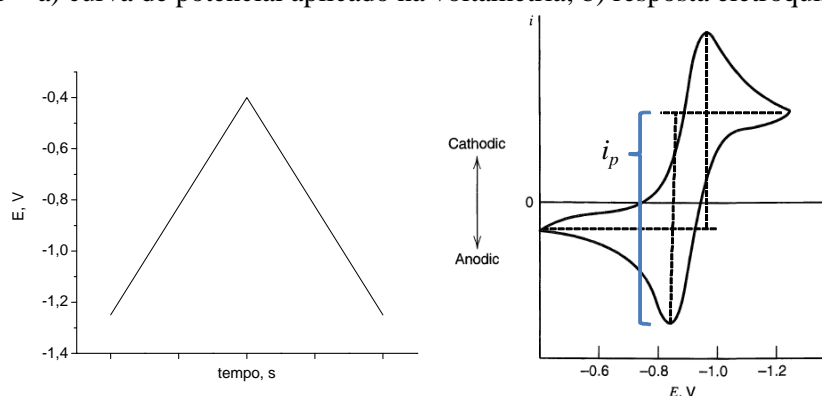
Para sistemas reversíveis pode-se estimar o potencial formal (ou padrão) do par redox, além do coeficiente de difusão da substância eletroativa. Como a velocidade do experimento é uma variável que pode ser alterada num grande intervalo, esta técnica pode ser aplicada a estudos tanto de reações lentas quanto às rápidas.

A técnica consiste em medir a corrente que flui entre os eletrodos ET e CE quando se aplica um potencial externo entre o ET e o ER na forma de uma onda triangular. A corrente depende diretamente das reações na superfície dos eletrodos ET e CE, que por sua vez depende de dois processos:

- Taxa de chegada ou saída dos íons do eletrólito na e da interface eletrodo-eletrólito;
- Velocidade da transferência de elétrons nas interfaces dos eletrodos.

Na figura a seguir é representada uma função potencial aplicada aos eletrodos de uma cela eletroquímica e a resposta (corrente) obtida:

Figura 2-5 – a) curva de potencial aplicado na voltametria; b) resposta eletroquímica à VC.



Como pode ser observado, o voltamograma apresenta dois picos de corrente, um anódico e outro catódico (par redox). Estes picos estão relacionados com os processos que ocorrem nos eletrodos e obedecem a equação de Randles-Sevcik [33]:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} S D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (1.22)$$

onde n é o número de elétrons que participam da reação, S é a área ativa do eletrodo, D o coeficiente de difusão da espécie ativa, ν é a taxa de varredura da voltametria e C a concentração da espécie ativa no interior do eletrólito.

2.2.2.2 Cronopotenciometria (CP)

A cronopotenciometria consiste na aplicação de pulsos de corrente elétrica entre os eletrodos ET e CE, medindo a correspondente variação de potencial entre o ET e o ER.

O intuito de se utilizar esta técnica é que além de indicar a reversibilidade ou não das reações redox nos eletrodos, ela permitir medir a capacidade de carga intercalada e deintercalada no filme (ET). Quando associada às medidas ópticas, permite medir a eficiência óptica em comprimento de onda fixo ou espectral, importante parâmetro na montagem de dispositivos eletrocromicos.

2.2.2.3 Cronoamperometria (CA)

Além da voltametria cíclica e da cronopotenciometria, outra técnica eletroquímica também utilizada foi a cronoamperometria, que consiste na aplicação de passos de potencial elétrico entre os eletrodos ET e ER e analisar a corrente elétrica gerada entre os eletrodos ET e CE. No entanto, o principal motivo de se empregar esta técnica, em conjunto com medidas ópticas em 362,8 nm, é a possibilidade de se caracterizar o tempo de resposta óptica do eletrodo ET (filme), entre dois estados ópticos, gerados pela aplicação de um passo de potencial. O tempo de resposta óptica é uma grandeza fundamental no estudo de materiais eletrocromáticos.

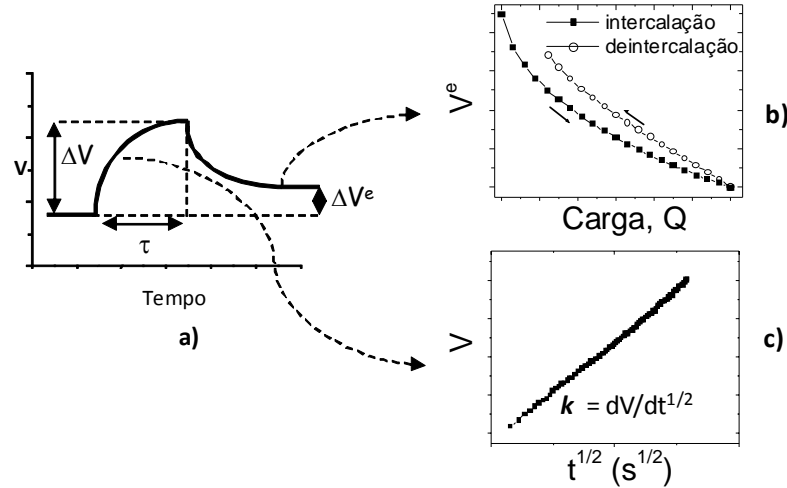
2.2.2.4 Titulação galvanostática intermitente (GITT) e titulação potencioestática intermitente (PITT)

As técnicas GITT e PITT são técnicas eletroquímicas utilizadas principalmente para a determinação do coeficiente de difusão de espécies eletroquimicamente ativas, no seu movimento pela interior dos eletrodos de intercalação.

A técnica GITT consiste na inserção sucessiva de incrementos de carga no interior do eletrodo, pela aplicação de curtos pulsos de corrente elétrica, I , durante um tempo τ , seguido de um longo tempo de relaxação com o eletrodo em circuito aberto, quando ocorrerá a difusão das cargas para o seu interior [26].

A Figura 2-6 esquematiza os procedimentos experimentais usados na aplicação da técnica GITT para a medida do coeficiente de difusão [34]. A Figura 2-6, a) mostra a forma da resposta do eletrodo pela aplicação de um pulso de corrente na cela, inicialmente em equilíbrio, seguido de um longo tempo em circuito aberto. Durante o pulso há um transiente no potencial do eletrodo de trabalho (filme), resultando numa variação total ΔV . Em circuito aberto, o potencial do eletrodo relaxa até um novo potencial de equilíbrio, resultando em uma variação ΔV^e entre os potenciais de equilíbrio, antes e após a aplicação do pulso. O gráfico da curva experimental V vs. \sqrt{t} durante o transiente de potencial, Figura 2-6 c), resulta numa reta com inclinação k , que pode variar para cada pulso de corrente.

Figura 2-6 – Esquema dos procedimentos utilizados no método GITT para medida do coeficiente de difusão. a) variação do potencial da célula à aplicação de um pulso de corrente seguido de relaxação; b) curva de titulação; c) transiente de potencial durante a aplicação do pulso de corrente.



A Figura 2-6, b) mostra uma resposta típica de uma curva de titulação V^e vs. Q , construída pela aplicação de sucessivos pulsos de corrente. De cada pulso é obtido o potencial V^e ao fim da relaxação e a carga Q acumulada no interior do filme, resultante das sucessivas intercalações.

Obtidas as curvas experimentais das Figura 2-6, b) e c), o coeficiente de difusão D pode ser determinado pela expressão (1.19):

$$D = \frac{4I^2 L^2}{\pi} \left[\frac{\left. \frac{dV^e}{dQ} \right|}{\left. \frac{dV}{d\sqrt{t}} \right|} \right]^2 \quad t \ll \frac{L^2}{D} \quad (1.23)$$

O numerador da equação (1.23) é obtido pela derivada de um ajuste matemático da curva experimental V^e vs. Q e o denominador pela inclinação da reta da curva V vs. \sqrt{t} .

A técnica PITT também consiste na inserção de incrementos de carga no interior do eletrodo, mas a partir da aplicação de passos de potenciais entre os eletrodos ET e ER, por longos tempos, com intensidades que variam continuamente por pequenos incrementos ΔV .

O procedimento experimental usado para a determinação do D por este método potenciostático é mostrado na Figura 2-7. A Figura 2-7, a) mostra uma curva típica da corrente da cela, obtida em resposta ao potencial aplicado, da qual a Figura 2-7 b) é construída.

A expressão que relaciona a corrente elétrica gerada na aplicação do passo potenciostático com o coeficiente de difusão é dada pela equação (1.20):

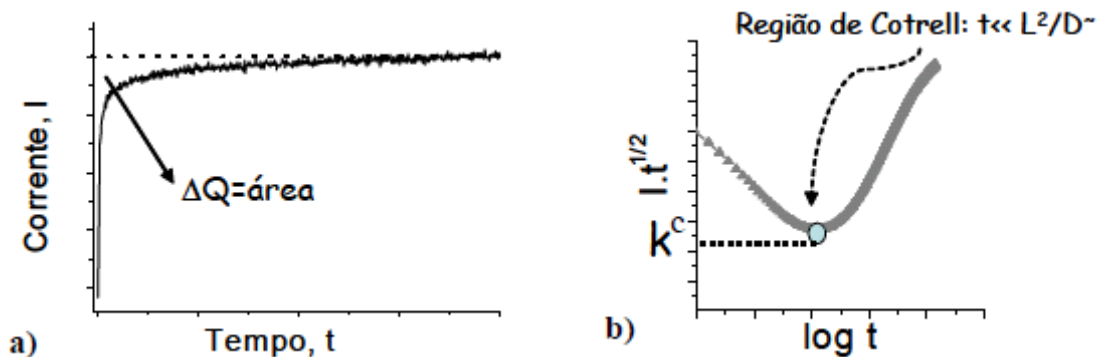
$$I\sqrt{t} = \frac{\Delta Q}{L\sqrt{\pi}}\sqrt{D} \quad t \ll \frac{L^2}{D} \quad (1.24)$$

onde o segundo termo é independente do tempo. Assim, em um gráfico de $I\sqrt{t}$ versus $\log t$ (usado para expandir a escala do tempo), o ponto de inflexão da curva (região de Cottrell) tem derivada igual a zero, por ser independente do tempo, e o valor k pode ser determinado, como é mostrado na Figura 2-7 b). Assim, o coeficiente de difusão é calculado por:

$$D = \left[\frac{k^c L \sqrt{\pi}}{\Delta Q} \right]^2 \quad (1.25)$$

onde o ΔQ (área na curva $I \times t$) é a carga total inserida na aplicação de um passo de potencial catódico ou a carga retirada na aplicação de um passo de potencial anódico.

Figura 2-7 – Esquema do método potenciostático PITT usado para medir o coeficiente de difusão, em um eletrodo de intercalação iônica.



Devido à relação entre corrente e carga, a região de Cottrell também pode ser observada a partir da carga intercalada. Assim, integrando a equação (1.24) e isolando o coeficiente de difusão obtém-se que:

$$D = \left(\frac{Q}{\sqrt{t}} \right)^2 \frac{L^2 \pi}{4 \Delta Q^2} \quad (1.26)$$

onde o termo entre parênteses é obtido da região de Cottrell no gráfico de Q/\sqrt{t} versus $\log t$.

2.2.3 Efeito Eletrocromico

O eletrocromismo foi observado em todos os tipos de óxidos, medindo-se a variação da transmitância com a carga intercalada e deintercalada, em 632,8 nm e no espectro de 380 a 1000 nm, durante os ensaios eletroquímicos. A caracterização do efeito nos diferentes óxidos foi realizada de duas maneiras. A primeira delas foi através da medida da eficiência eletrocromica η , definida como,

$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta \rho} = \frac{dA}{d\rho} \quad (1.27)$$

onde A é a absorvância óptica e ρ é a densidade de carga inserida no filme, em mC/cm².

A densidade de carga é calculada por:

$$\rho = \frac{I \cdot t}{S} \quad (1.28)$$

onde I é a corrente aplicada, t é a duração da aplicação da corrente e S a área da porção do filme mergulhada no eletrólito.

A segunda maneira foi através de uma expressão obtida a partir da Lei de Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon LC \quad (1.29)$$

onde C é a concentração molar das espécies absorvedoras, L é a espessura da amostra e ε é o coeficiente de absorção molar, também conhecido como coeficiente de extinção.

Como no efeito eletrocromico as espécies absorvedoras são os elétrons intercalados, quando se tem a variação na quantidade de carga intercalada, obtem-se a partir da equação (1.29):

$$\frac{dA}{dt} = \varepsilon L \frac{dC}{dt} = \frac{\varepsilon L}{zFSL} \frac{dQ}{dt} = \frac{\varepsilon}{zF} j \quad (1.30)$$

onde j é a densidade de corrente através da área S , z é a valência do íon que é intercalado com o elétron e F é a constante de Faraday. Aplicando a Lei de Beer-Lambert na definição de eficiência eletrocromica se obtém que:

$$\eta = \frac{dA}{d\rho} = \frac{\varepsilon L}{1/S} \frac{dC}{dQ} = \frac{\varepsilon LS}{dQ} \frac{dQ}{zFSL} = \frac{\varepsilon}{zF} \quad (1.31)$$

e substituindo (1.31) em (1.30) obtemos a expressão utilizada:

$$\frac{dA(\lambda)}{dt} = \eta(\lambda) j \quad (1.32)$$

Como pode ser observado a expressão (1.32) relaciona diretamente os elétrons intercalados com o efeito eletrocromico. No entanto, deve-se lembrar que esta expressão foi obtida a partir da Lei de Beer-Lambert, assim ela só é válida quando todos os elétrons intercalados participam do efeito eletrocromico, e que o coeficiente de absorção molar, $\varepsilon(\lambda)$, depende do comprimento de onda da radiação incidente.

2.2.4 Técnicas Físicas Empregadas

2.2.4.1 Espectroscopia óptica

A espectroscopia consiste em observar o espectro de transmitância (ou absorvância) dos filmes, incidindo-se um feixe de radiação policromática que cobre uma faixa do espectro eletromagnético, que normalmente vai do ultravioleta ao infravermelho próximo.

2.2.4.2 Difração de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais, tendo aplicações em diversos campos do conhecimento, principalmente na engenharia de materiais. O princípio físico fundamental desta técnica é a difração da radiação de raios X, que ocorre devido aos átomos ou moléculas do material estarem arranjados de forma ordenada entre si formando planos atômicos separados em distâncias da ordem do comprimento de onda da radiação X [35].

Quando um feixe colimado e monocromático de raios X atinge estes planos atômicos num ângulo θ ele será espalhado elasticamente no mesmo ângulo θ , já que os fótons de raios X, após as colisões com os elétrons dos átomos mudam o sentido da sua trajetória, mantendo porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se as diferenças de caminhos óticos percorridos pelos feixes difratados nos vários planos atômicos paralelos do material forem múltiplos do comprimento de onda dos raios X incidente, serão observadas interferências construtivas entre os feixes difratados. A expressão que descreve esta condição é conhecida como Lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.33)$$

onde d é a distância entre os planos atômicos, λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro.

A distância interplanar d da Lei de Bragg, equação (1.33), toma vários valores em um cristal, devido aos diversos planos atômicos formados nas várias direções do cristal, identificados pelos índices de Miller (h,k,ℓ) . Estas distâncias interplanares se relacionam geometricamente com os índices de Miller, em função do arranjo estrutural dos átomos do cristal. Na Tabela 2-6 são apresentadas as expressões que mostram essa relação

para as estruturas cristalinas ortorrômbica e monoclínica, usadas no item 3.2.2 para o refinamento dos parâmetros cristalinos dos filmes dos óxidos de W e Mo. As expressões para outras estruturas podem ser encontradas na referência [35].

Tabela 2-6 – Expressões das distâncias interplanares d em função dos índices de Miller h, k, l para as estruturas cristalinas ortorrômbica e monoclínica.

Estrutura	
Ortorrômbica	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínica	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

Desta forma, a técnica de difração de raios X consiste em incidir um feixe monocromático no material a ser estudado, em diferentes ângulos, e registrar as intensidades da radiação difratada, em função do ângulo incidência ou de espalhamento 2θ (ângulo entre o feixe incidente e o espalhado). O espectro obtido é conhecido como o difratograma de raios X do material.

A análise do difratograma de raios X é feita através da comparação dos dados de difração com padrões internacionais de difração (“Powder Diffraction File”). A partir destas comparações, podem ser usados métodos matemáticos que fornecem, após ajustes, diversas informações inerentes da amostra, como por exemplo, a estrutura cristalina do material, a presença de uma ou mais fases cristalinas, os parâmetros das redes identificadas. Um dos métodos mais conhecidos de refinamento de estrutura cristalina é o Método Rietveld, desenvolvido por Hugo Rietveld em 1969.

Método de rietveld

O Método Rietveld foi desenvolvido inicialmente para os estudos com difração de nêutrons [36,37] e posteriormente adaptado para a difração de raios X [38]. Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados iniciais obtidos do difratograma da amostra analisada. O método fornece várias informações estruturais de amostras cristalinas como, por exemplo, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra

analisada, entre outras. Esses parâmetros estruturais são refinados através do procedimento de minimização da diferença entre as intensidades experimental (medida) e a teórica do espectro de difração (método de mínimos quadrados) até obter a melhor concordância possível entre o difratograma teórico e o medido [39].

O refinamento da estrutura cristalina é feito através de algoritmos utilizando-se programas computacionais específicos de cristalografia. O programa utilizado neste trabalho para o refinamento de Rietveld foi o GSAS-EXPGUI [40]. Neste programa, o refinamento da estrutura cristalina é iniciado após carregar-se o arquivo com informações instrumentais do difratômetro usado, necessárias para a subtração da largura instrumental dos picos de difração, usando-se dados da difratometria de uma amostra padrão. Estes dados são obtidos com o difratômetro de raios X operando nas mesmas condições em que serão realizadas as medidas nas amostras. Após esta etapa, são inseridas informações de uma estrutura cristalina com célula unitária similar àquela identificada pelo espectro experimental da amostra, a partir das quais o programa realiza o refinamento, simulando espectros, até que se obtenha a melhor concordância entre os o difratograma simulado e o medido. Os dados estruturais da célula unitária similar (arquivos *.cif – Crystallographic Information File) são extraídos das bases de dados de cristalografia, como o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e o CRYSMET [41].

A quantidade a ser minimizada no refinamento é a somatória das diferenças entre as intensidades em todos os pontos dos difratogramas experimental e teórico (χ^2), escrita como [42]:

$$\chi^2 = S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1.34)$$

onde $w_i = 1/y_i$, e y_i é a intensidade medida no i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada (teórica) no i -ésimo ponto.

A intensidade calculada para cada ponto i no difratograma tem a seguinte expressão:

$$y_{ci} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_i^p}^{k_i^p} G_{ik}^p I_k \quad (1.35)$$

onde y_{ib} é a intensidade do background do espectro, G_{ik}^p é a função normalizada do perfil de pico, I_k é a intensidade da k-ésima reflexão de Bragg e o sobrescrito p indica as possíveis fases presentes na amostra.

A posição do pico de Bragg é determinada a partir das dimensões da célula unitária. A identificação da melhor função que representa o perfil de uma reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. Neste trabalho foi usada a função *Pseudo-Voigt* modificada definida como:

$$pV_m(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x) \quad (1.36)$$

onde η é um parâmetro que define o valor percentual da função *Lorentziana* e $(1-\eta)$ da função *Gaussiana* que estão contribuindo para o perfil do pico. A diferença entre a função *Pseudo-Voigt* e a *Pseudo-Voigt* modificada é que na função *Pseudo-Voigt* modificada tanto a função *Lorentziana*, quanto a função *Gaussiana* possuem parâmetros que consideram a microdeformação e o tamanho de cristalito.

Durante o processo de refinamento, os parâmetros envolvidos na equação da intensidade (equação (1.35)), são ajustados até que o erro residual seja minimizado. Entretanto, para se determinar que um mínimo é global ou local necessita-se de vários critérios. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos fatores de confiança R 's definidos nas equações a seguir-como:

$$R - \text{perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad (1.37)$$

$$R - \text{perfil ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad (1.38)$$

$$R - \text{esperado} = R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad (1.39)$$

$$\text{"Goodness - of - fit"} = GOF = S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (1.40)$$

Nas equações mostradas acima ((1.37) a (1.40)), N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. O índice “o” indica observado e “c” indica calculado. O R - WP é o fator estatisticamente mais significativo de todos os quatro fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados. O *goodness-of-fit (GOF)* deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

2.2.5 Metodologia das Medidas Experimentais

2.2.5.1 Espectroscopia óptica

Os espectros de transmitância óptica foram obtidos no intervalo de 350 a 900 nm (Ocean Optics, PC 2000) nas medidas não-eletoquímicas e no intervalo de 400 a 1000 nm (Ocean Optics, PC 2000) para medidas optoeletoquímicas *in situ* da eficiência espectral (item 3.2.7). Usou-se uma lâmpada de filamento de tungstênio como fonte de luz.

A calibração das medidas de transmitância óptica foi realizada da seguinte forma: nas medidas não-eletoquímicas, o estado claro (100%) foi calibrado com a luz atravessando o substrato sem filme e nas medidas optoeletoquímicas (com o filme já na cela eletroquímica) o estado claro foi determinado com a luz atravessando a cela eletroquímica e o eletrólito. Já o estado escuro (0%) para ambos foi a interrupção da luz.

2.2.5.2 Difração de raios X

As medidas de Difração de Raios X (XRD) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do IFGW da Unicamp em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MRD, com radiação $\text{CuK}\alpha$, na técnica de ângulo rasante. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 50 mA. O ângulo de incidência foi de 2° , o intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 15 a 65° , com passo angular de $0,04^\circ$ e tempo de contagem de 4 s por ponto.

Nos filmes onde foram observadas estruturas cristalinas bem definidas foi aplicado o método Rietveld para o refinamento dos parâmetros destas estruturas. No total foram realizados quatro refinamentos que são apresentados no capítulo seguinte (Figura 3-10).

Para se garantir um bom ajuste entre os parâmetros estruturais calculados e os medidos experimentalmente, adotou-se a seguinte estratégia: o processo de refinamento é iniciado informando os parâmetros instrumentais, background, perfil dos picos. Com isto, pode-se refinar os parâmetros estruturais, direção preferencial, os parâmetros térmicos e o fator de assimetria. O refinamento era finalizado quando o χ^2 (equação (1.34)) fosse o menor possível e o parâmetro R_{wp} fosse próximo ou menor que 5 % (equação (1.38)).

2.2.5.3 Voltametria cíclica

Antes de qualquer caracterização eletroquímica, os filmes dos óxidos metálicos eram submetidos a varreduras de potenciais pela técnica de voltametria cíclica (VC), com a função de ativá-los e estabilizá-los eletroquimicamente, frente ao processo de intercalação e deintercalação iônica. Para cada amostra foram realizadas varreduras à taxa de 10,0 mV/s, com o potencial variando progressivamente entre 2,0 e 3,8 V *versus* Li/Li⁺, a uma taxa de 0,2 V, cobrindo um intervalo de varredura de 1,8 V. Cada varredura era composta de 5 ciclos, num total de 45 a 50 varreduras. Vale informar que as alterações ópticas provocadas nos filmes pelo efeito electrocrômico durante as VCs foram observadas medindo-se a transmitância *in situ*, em 632,8 nm, durante a VC, como descrito acima.

2.2.5.4 Cronopotenciometria e eficiência espectral

A cronopotenciometria foi utilizada com o objetivo de se medir a capacidade de carga e descarga dos eletrodos dos filmes, aplicando-se uma corrente de -10,0 μ A (intercalação), até que a amostra alcançasse o potencial de 2,0 V *versus* Li, quando a corrente era invertida em sinal (deintercalação) e mantida até o potencial do eletrodo atingir o valor de 3,8 V *versus* Li.

Antes da aplicação da corrente de intercalação (-10,0 μ A) o eletrodo era levado ao equilíbrio em 3,8 V por meio de uma voltametria linear partindo do potencial do eletrodo até 3,8 V, nele mantido de 20 a 30 min, dependendo do filme.

A técnica foi também utilizada para se determinar a eficiência espectral dos eletrodos, com a tomada de espectros ópticos durante a intercalação, com o potencial variando entre 3,8 e 2,0 V. As correntes aplicadas entre os eletrodos foram ajustadas para que o tempo de intercalação fosse cerca de 1 hora, como mostrado na Tabela 2-7. Os espectros medidos *in situ* foram tomados com o eletrodo em 3,8 V, em 2,0 V e aproximadamente em 2,7 V.

A expressão (1.27) foi utilizada para determinar a eficiência espectral.

Tabela 2-7 – Intensidade das correntes aplicadas nas amostras para obter a eficiência espectral.

Amostras		Temperatura do tratamento térmico	corrente	Amostras		Temperatura do tratamento térmico	corrente
		(°C)	(μ A)			(°C)	(μ A)
V	EB	CD	20,0	Mo-V	EB	CD	10,0
		200	20,0			200	10,0
		500	10,0			500	20,0
	SP	CD	20,0		SP	CD	20,0
		200	20,0			200	20,0
		500	40,0			500	15,0
Mo	EB	CD	10,0	W-Mo	EB	CD	20,0
		200	30,0			200	25,0
		500	10,0			500	20,0
	SP	CD	15,0		SP	CD	10,0
		200	10,0			200	10,0
		500	8,0			500	20,0
W	EB	CD	10,0	W-V	EB	CD	1,0
		200				200	50,0
		500				500	10,0
	SP	CD	10,0		SP	CD	10,0
		200	10,0			200	10,0
		500	4,0			500	15,0

2.2.5.5 Cronoamperometria (CA)

A cronoamperometria foi utilizada para a determinação do tempo de resposta ótica (τ) em 632,8 nm. Devido à semelhança entre a curva da transmitância do eletrodo e o carregamento de um capacitor em um circuito elétrico do tipo RC, já que ambas são exponenciais, usamos o equivalente a constante de tempo (RC) do circuito elétrico para identificar uma “constante de tempo de resposta óptica”. Como é sabido, a constante de tempo de um circuito RC corresponde a 63% da carga total do capacitor ($\approx 1 - e^{-1}$). Desta forma, o tempo de resposta será definido como sendo o tempo necessário para que a transmitância do filme seja alterada em 63% do valor da sua variação total, ΔT , obtida pela diferença entre a

transmitância máxima e mínima, geradas quando se aplica o passo de potencial na cela eletroquímica.

Para obter o valor τ foram aplicados 3 ciclos de CAs entre os potenciais de 3,6 e 2,0 V. As transmitâncias ópticas eram obtidas nestes potenciais ao final 3º ciclo da cronoamperometria, quando então o valor de τ era calculado.

Antes da aplicação do potencial de 3,6 V o eletrodo era levado do seu equilíbrio até este potencial por meio de uma voltametria linear, e aí mantido de 20 a 30 min, dependendo do filme.

2.2.5.6 Titulação galvanostática intermitente (GITT) e titulação potencioestática intermitente (PITT)

Como a técnica GITT consiste da aplicação de pulsos de corrente elétrica seguidos por um período de relaxação. O tempo de relaxação foi o mesmo para todas as amostras, 40 min, já a intensidade das correntes aplicadas não foram as mesmas.

Na Tabela 2-8 são apresentadas as intensidades de corrente elétrica aplicada na cela para cada filme.

Tabela 2-8 – Intensidade das correntes aplicada na técnica GITT.

Amostras		Temperatura do tratamento térmico	Intensidade de corrente	Amostras		Temperatura do tratamento térmico	Intensidade de corrente
		(°C)	(μ A)			(°C)	(μ A)
V	EB	CD	60,0	Mo-V	EB	CD	30,0
		200	70,0			200	100,0
		500	200,0			500	100,0
	SP	CD	140,0		SP	CD	120,0
		200	100,0			200	120,0
		500	300,0			500	100,0
Mo	EB	CD	20,0	W-Mo	EB	CD	PITT
		200	200,0			200	200,0
		500	30,0			500	150,0
	SP	CD	30,0		SP	CD	PITT
		200	70,0			200	30,0
		500	120,0			500	140,0
W	EB	CD	100,0	W-V	EB	CD	2,0
		200	--			200	50,0
		500	--			500	100,0
	SP	CD	100,0		SP	CD	PITT
		200	90,0			200	PITT
		500	20,0			500	120,0

Na aplicação da técnica GITT, procurou-se manter os limites inferior e superior da variação ΔV dos transientes de potencial, Figura 2-6 a), dentro do intervalo dos potenciais anódico e catódico usados nas VCs de condicionamento da amostra, ou seja, entre 2,0 a 3,8 V, com o objetivo de não alterar a estrutura do óxido, devido a intercalações mais profundas.

No entanto, não foi possível aplicar a técnica GITT em todas amostras, devido principalmente à alta resistividade que alguns filmes apresentaram ao se aplicar a técnica. Nestes casos a técnica GITT foi substituída pela técnica PITT. Os filmes nos quais a técnica PITT foi aplicada são indicados na

Os parâmetros utilizados na técnica PITT foram: tempo de aplicação dos potenciais de 30 minutos, com os passos de potencial variando de 50 em 50 mV, a partir de um potencial inicial (Tabela 2-9) até o potencial final de 2,0 V.

Tabela 2-9 – Potenciais iniciais *versus* Li, para aplicação da técnica PITT.

Amostras		Temperatura do tratamento térmico	Potencial inicial para a técnica PITT
		(°C)	(V)
W-Mo	EB	CD	3,4
	SP	CD	3,3
W-V	SP	CD	3,2
		200	3,3

Sequência dos experimentos

Para realizar comparações e analisar os resultados obtidos pela aplicação das diversas técnicas físicas e eletroquímicas aos vários eletrodos de filmes dos óxidos, foi criada uma sequência de experimentos, que foram aplicados em amostras escolhidas aleatoriamente. A sequência usada foi:

1. Medidas optoeletroquímicas em 632,8 nm (

- OCV: definição do potencial para as VCs
- VC: entre 2,0 e 3,8 V em incrementos de 0,2 V;
- CP: carga e descarga a 10 μ A – medida da capacidade de carga
- CA: ciclos entre 2,0 e 3,6 V – determinação do tempo de resposta;
- GITT ou PITT: pulsos de corrente ou potencial entre 2,0 e 3,8 V – determinação do coeficiente de difusão;

2. Medidas optoeletroquímicas espectral (Figura 2-4)

- CA: em 3,6 V e variando o potencial progressivamente 0,2 V até 2,0 V;
- CP: descarga até 2,0 V – obtenção da eficiência espectral;

Além desta sequência, entre cada experimento indicado acima foi realizado um processo de deintercalação do filme por uma voltametria linear até 3,8 V, seguido da aplicação de 3,8 V de 20 a 30 min, dependendo do filme.

Superfícies de respostas

Para visualizar especialmente o efeito da composição dos filmes sobre as propriedades eletrocromicas e de intercalação, usamos o método estatístico conhecido como *superfície de resposta* em misturas, para algumas das propriedades aqui estudadas. Estas superfícies são construídas para as respostas de uma propriedade analisada, para todas as composições da mistura em estudo. Nos casos deste trabalho, foram obtidas superfícies de resposta para a capacidade de carga dos eletrodos de filmes finos, a variação da transmitância, a eficiência óptica e o tempo de resposta eletrocromica, da mistura dos óxidos de W, de Mo e de V. Detalhes e conceitos usados para se determinar superfícies de resposta em misturas são encontrados na referência [30].

As superfícies de resposta das propriedades acima foram ajustadas por um modelo quadrático para uma mistura de três óxidos puros, os óxidos de W, Mo e V. A expressão geral para o modelo quadrático da superfície contém 10 termos, que podem ser reduzidos para seis, usando-se a condição que a soma da concentração dos óxidos de W-Mo-V em qualquer proporção da mistura é sempre igual a 1. Assim, a superfície de resposta poderá ser obtida a partir apenas de medidas da propriedade estudada em 3 amostras de eletrodos de filmes puros e em 3 amostras de eletrodos das misturas binárias, totalizando 6 medidas experimentais. Desta forma a equação da superfície de resposta de um sistema ternário é obtida sem a necessidade de se preparar misturas ternárias.

A equação (1.40) é a equação geral da superfície de resposta para um modelo quadrático:

$$S_p = b_1^* c_1 + b_2^* c_2 + b_3^* c_3 + b_{12}^* c_1 c_2 + b_{13}^* c_1 c_3 + b_{23}^* c_2 c_3 \quad (1.40)$$

onde S_p é o valor calculado da resposta da propriedade estudada, b_i^* são constantes a serem determinadas pelas medidas experimentais de S_p nas 6 composições e c_i são as concentrações relativas das mistura dos três óxidos: $c_i = 1$ para os óxidos puros e $c_i = 0,5$ para os óxidos binários de mesma massa. O índice $i = 1, 2, 3$ refere-se aos 3 óxidos componentes da mistura: óxido de W, de Mo e de V.

As figuras das superfícies de resposta foram traçadas usando-se o programa de computador comercial *Statistica*, versão 6.0. Deve ser comentado que as superfícies de respostas obtidas neste trabalho devem ser analisadas com muito cuidado, especialmente as

respostas das misturas ternárias. Isto se deve a fato de não termos produzido replicatas (duplicatas ou triplicatas) das amostras, impossibilitando assim uma análise estatística da variância dos parâmetros da equação da superfície S_p . Além disto, também não validamos a equação da superfície, através de medidas em amostras de composições diferentes das 6 amostras usadas na obtenção da superfície de resposta.

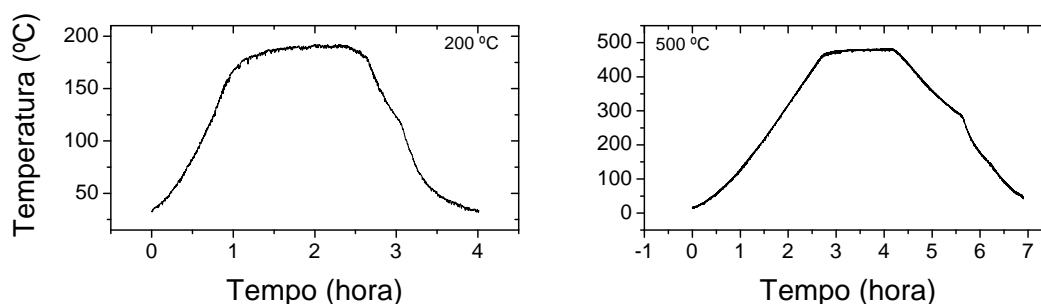
3 RESULTADOS E ANÁLISES

Para facilitar a visualização e organização dos dados, os resultados das análises serão apresentados na ordem: evaporação por feixe eletrônico (EB) e por *sputtering* reativo (SP), filme como-depositado (CD) e tratado termicamente a 200 e 500 °C.

3.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Na Figura 3-1 são apresentadas as curvas de verificação da temperatura de tratamento aplicada aos filmes.

Figura 3-1 – Temperatura *versus* tempo de tratamento térmico para os tratamentos a 200 e 500 °C.



Pode-se observar pela Figura 3-1 que o forno não aplicou aos filmes o tratamento térmico na temperatura programada, mas com valores próximos, já que no tratamento a 500 °C, a temperatura no patamar da curva de aquecimento ficou em torno de 475 °C, e no tratamento a 200 °C a temperatura no patamar foi de 190 °C, portanto, um desvio a menor de 5%, em ambos tratamentos. A mudança observada na taxa de resfriamento no tratamento a 500 °C ocorreu pela abertura manual de um compartimento que auxilia o resfriamento. Embora as temperaturas reais de tratamento dos filmes sejam 190 e 475 °C, eles serão nomeados como 200 e 500 °C, respectivamente.

Dentre as 36 amostras apenas, duas amostras de filmes de óxido de W depositados por EB se desprenderam do substrato impossibilitando o estudo eletroquímico, mas foram realizadas medidas do espectro de difração de raios X.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Tabela 3-1 mostra as espessuras aproximadas dos filmes, medidas por um perfilômetro (Dektak 150 da Veeco Instruments) para os filmes depositados por evaporação por feixe eletrônico (EB) e calculadas pela taxa e tempo de deposição, para os filmes depositados por *sputtering* reativo (SP). O erro nas medidas estão em torno de 5 %.

Tabela 3-1 – Espessura dos filmes como depositadas.

Amostras		espessura
		(Å)
V	EB	2500
	SP	3000
Mo-V	EB	2000
	SP	3000
Mo	EB	3800
	SP	3000
W-Mo	EB	4000
	SP	3000
W	EB	3200
	SP	3000
W-V	EB	3100
	SP	3000

Como não foram realizadas medidas de espessura após os tratamentos térmicos, os valores de espessura dos filmes tratados termicamente serão considerados como tendo os mesmos valores dos filmes CD.

Técnicas físicas

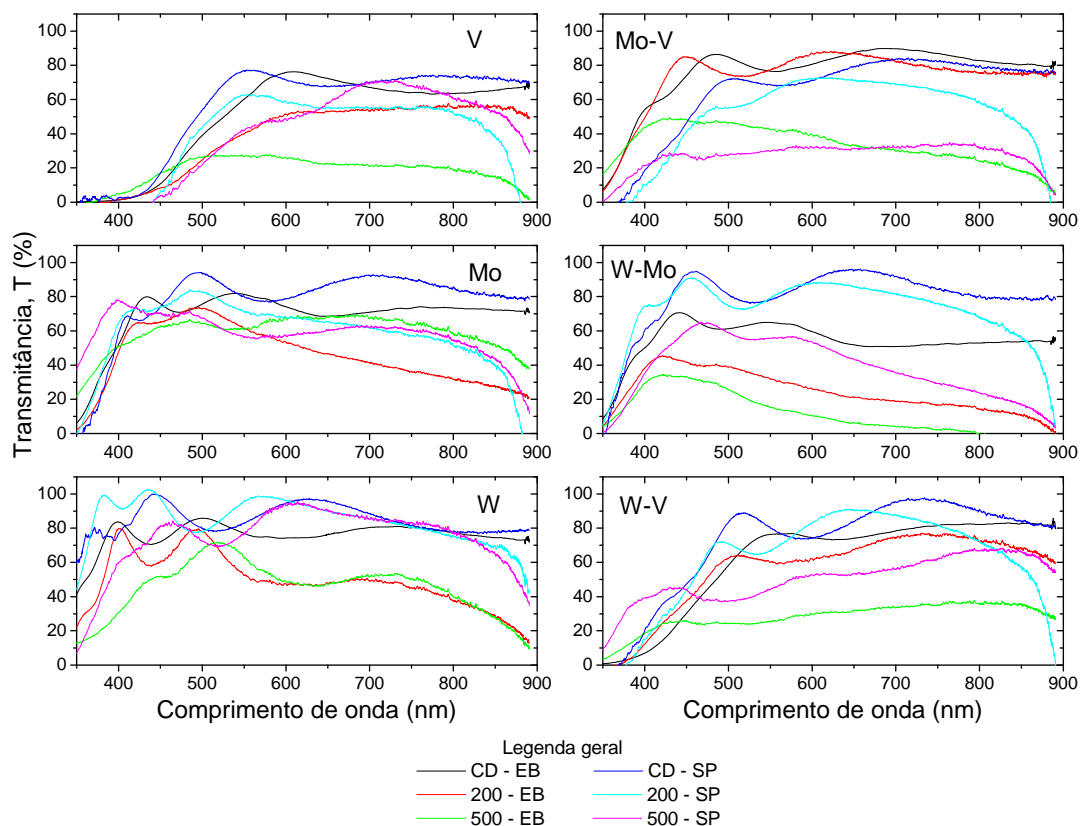
3.2.1 Espectroscopia Óptica

A Figura 3-2 mostra os espectros de transmitância óptica entre 350 e 900 nm das amostras estudadas.

As transmitâncias médias dos filmes variaram desde 90 % nos filmes como depositados (CD), a 20 % nos óxidos mistos de W-V e W-Mo e no óxido de vanádio, tratados termicamente. Pode ser observado também que a transmitância óptica dos filmes diminuiu

com o aumento das temperaturas dos tratamentos térmicos em todos os óxidos, provavelmente devido ao aumento da reflexão difusa pela superfície do filme. A queda acentuada da transmitância na região do infravermelho próximo pode estar relacionada com o aumento da refletividade nesta região, devido aos tratamentos térmicos. Embora não sejam mostrados, os espectros de refletância dos filmes na região estudada foi sempre menor que 30% [32].

Figura 3-2 – Espectro de transmitância na região do VIS-IV próximo para todas amostras estudadas neste trabalho.



Observa-se que os filmes de óxido de V são completamente absorvedores abaixo de 450 nm, mas apresentam uma boa transmitância a 400 nm para o óxido misto Mo-V, indicando um efeito sinérgico com o espectro do óxido de Mo. Jin et al. [43] também observaram resultados semelhantes em filmes de óxido de V dopado com Mo em pequenas quantidades, de 3 a 10 % em mol, e relacionaram estas diferenças à presença do Mo^{+6} . O mesmo efeito se observa nos espectros do óxido misto W-V, embora neste caso, as características do espectro do óxido de V sejam dominantes abaixo de 450 nm.

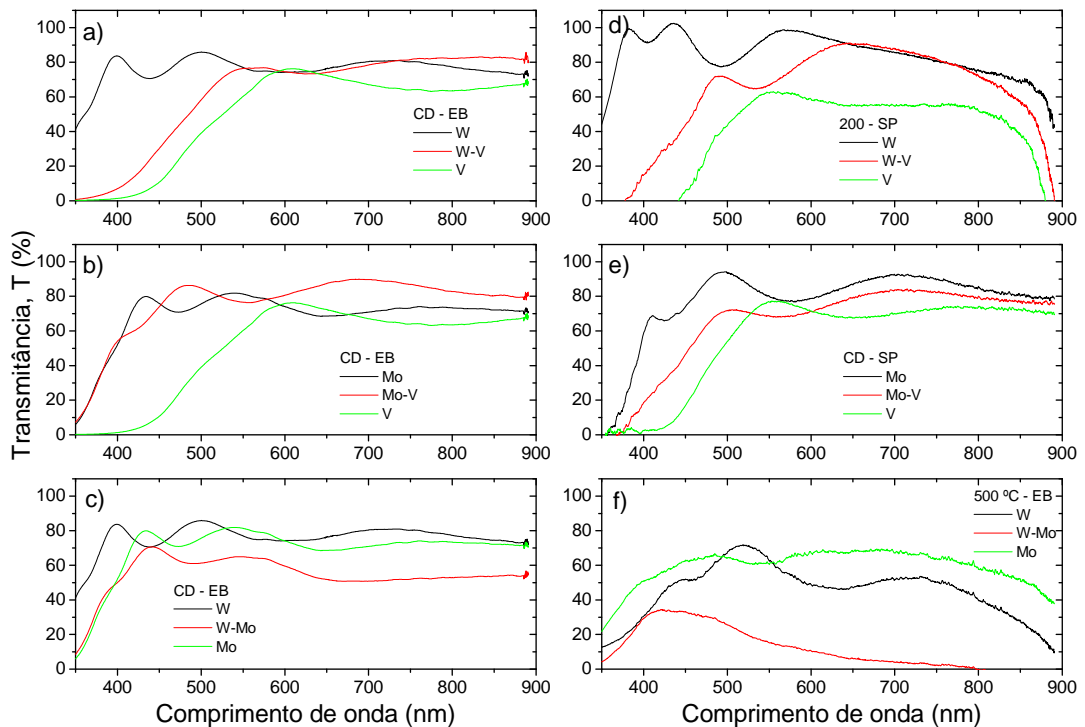
Os vários picos observados nos espectros dos filmes CD indicam filmes com espessuras uniformes. Com os tratamentos térmicos observa-se um desaparecimento

progressivo dos picos de interferência indicando alterações nas espessuras dos filmes ou ainda alteração da reflexão de especular para difusa, devido à oxidação da superfície dos filmes.

Para facilitar a visualização de efeitos sinérgicos nos espectros ópticos, na Figura 3-3 são mostrados os espectros dos filmes de dois óxidos monometálicos e de seu correspondente óxido misto. Não serão apresentados todos os espectros, mas os de maior relevância

Nos resultados obtidos dos espectros ópticos dos filmes da mistura dos óxidos de W-V, sempre se observa sinergia nas respostas independente da técnica de deposição e da temperatura de tratamento térmico, com os espectros de transmitância intermediário aos dos filmes puros, como pode ser observado na Figura 3-3 a) e d). Já os filmes mistos que possuem óxido de Mo, apresentaram na maioria dos casos um espectro semelhante ao do óxido de Mo. Na mistura com o óxido de V apenas os filmes depositados por SP (Figura 3-3 e) por exemplo) e o filme depositado por EB e tratado a 500 °C apresentaram uma certa sinergia. Na mistura com o óxido de W somente os filmes tratados a 500 °C apresentaram espectros independentes (Figura 3-3 f)), pois todos os outros tem uma resposta semelhante a do óxido de Mo (Figura 3-3 b) e c)).

Figura 3-3 – Espectro de transmitância na região do VIS-IV próximo em função do comprimento de onda para alguns filmes puros e mistos da Figura 3-2.

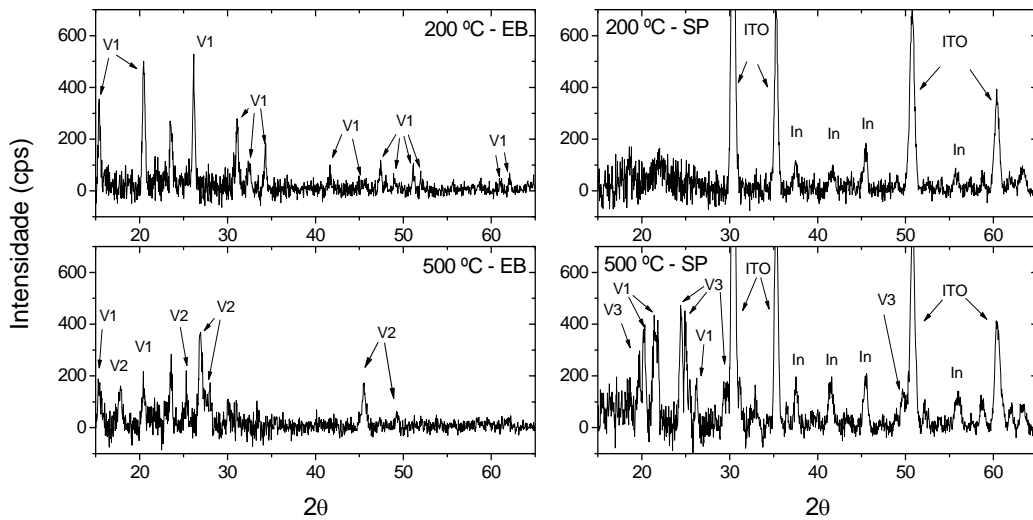


3.2.2 Difração de Raios X

Nas Figuras de 3-4 a 3-9 são apresentados os espectros de difração de raios X apenas para as amostras tratadas termicamente, já que as amostras CD ou são amorfas ou com baixa cristalinidade. De um modo geral os difratogramas mostram que as estruturas dos óxidos que se formaram possuem baixa cristalinidade, embora várias estruturas cristalinas puderam ser observadas e analisadas. Vale lembrar que pela técnica de SP os filmes foram depositados sobre substratos de vidro, recobertos com um filme de ITO (óxido de In-S, PDF nº 01-088-0773), como foi observado em todos os difratogramas destas amostras, junto com picos de óxido de Índio (In_2O_3 cúbico, PDF nº 01-071-2194), nomeados nos difratogramas como ITO e In, respectivamente.

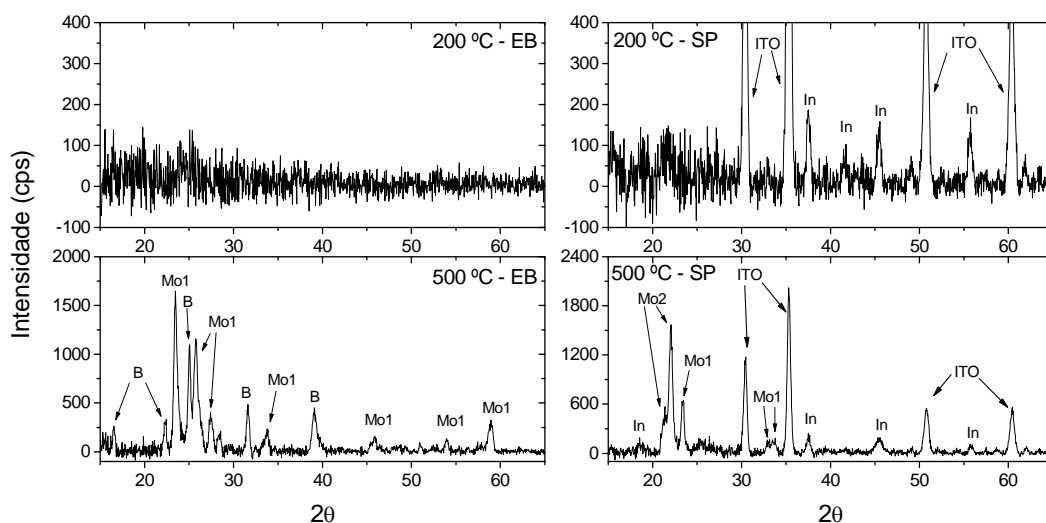
Os difratogramas dos filmes de óxido de V são apresentados na Figura 3-4, onde foi possível identificar que três estruturas cristalinas estão presentes neste filme, o óxido V_2O_5 ortorrômbico (V1 no difratograma, PDF nº 01-085-0601), o óxido V_6O_{13} monoclinico (V2, PDF nº 00-027-1318) e o óxido V_3O_7 monoclinico (V3, PDF nº 01-071-0454). A fase V1 se forma exclusivamente no filme depositado por EB tratado a 200 °C. As fases V1 e V2 se formaram nas amostras depositadas por EB tratadas a 500 °C e as fases V1 e V3 se formaram no filme depositado por SP e tratado a 500 °C. As fases encontradas nestes filmes são fases derivadas do próprio V_2O_5 , presente em todas as amostras cristalinas. As fases V2 e V3 são conhecidas também como fases de Magnelli do óxido de V [44], que nada mais são do que fases que se formam com um teor menor de oxigênio seguindo a relação $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ [45], de onde se obtém V_2O_5 , V_3O_7 e V_6O_{13} . O difratograma do filme depositado por SP e tratado a 200 °C não mostra nenhuma estrutura cristalina.

Figura 3-4 – Difratogramas de raios X dos filmes de óxido de V tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde V1 é o V_2O_5 ortorrômbico, V2 o óxido V_6O_{13} monoclinico, V3 o óxido V_3O_7 monoclinico e ITO e In fazem parte do substrato.



Na Figura 3-5 são mostrados os difratogramas dos filmes de óxido de Mo-V. Neles se observa que o tratamento térmico a 200 °C produziu um baixo ou nenhum ordenamento cristalino. Já no tratamento a 500 °C apareceram três tipos de estruturas, Mo1, Mo2 e B, identificadas, respectivamente, como: MoO_3 ortorrômbico (PDF n° 00-005-0508), Mo_9O_{26} monoclinico (PDF n° 01-073-1536) e um óxido misto $Mo_{4,65}V_{0,35}O_{14}$ tetragonal (PDF n° 00-031-1437), que aparece apenas no filme depositado por EB. No filme depositado por SP não foi identificado nenhum composto misto de Mo e V.

Figura 3-5 – Difratogramas de raios X dos filmes de óxido misto Mo-V tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde Mo1 é o MoO_3 ortorrômbico, Mo2 o Mo_9O_{26} monoclinico, B o $\text{Mo}_{4,65}\text{V}_{0,35}\text{O}_{14}$ tetragonal e ITO e In fazem parte do substrato.



Os difratogramas dos filmes com óxido de Mo, Figura 3-6, também apresentaram baixa cristalinidade no tratamento a 200 °C, mas nos tratamentos a 500 °C apareceram picos bastante intensos, referentes à fase MoO_3 ortorrômbica, cujos picos foram legendados por Mo1.

Na Figura 3-7 são mostrados os difratogramas de raios X dos filmes mistos de W-Mo, onde se observa que os tratamentos térmicos dos filmes depositados por EB resultam em estruturas amorfizadas ou formadas por grãos de óxido de W de dimensões nanocristalinas, indicadas pelos picos largos em torno de 23, 33 e 55 graus. Resultados que corroboram com os de Deshpande, R. et al. [46] e Ramans G. M. et al. [47]. Deshpande obteve nanopátulas com espectros de difração mais definidos, possibilitando a identificação dos picos em torno de 23 e 33 graus, como sendo referentes às fases γ e ϵ do WO_3 . Já Ramans obteve picos próximos aos obtidos neste trabalho e relacionou estes picos largos a formação

Figura 3-6 – Difratomogramas de raios X dos filmes de óxido de Mo tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde Mo1 é o MoO₃ ortorrômico e ITO e In fazem parte do substrato.

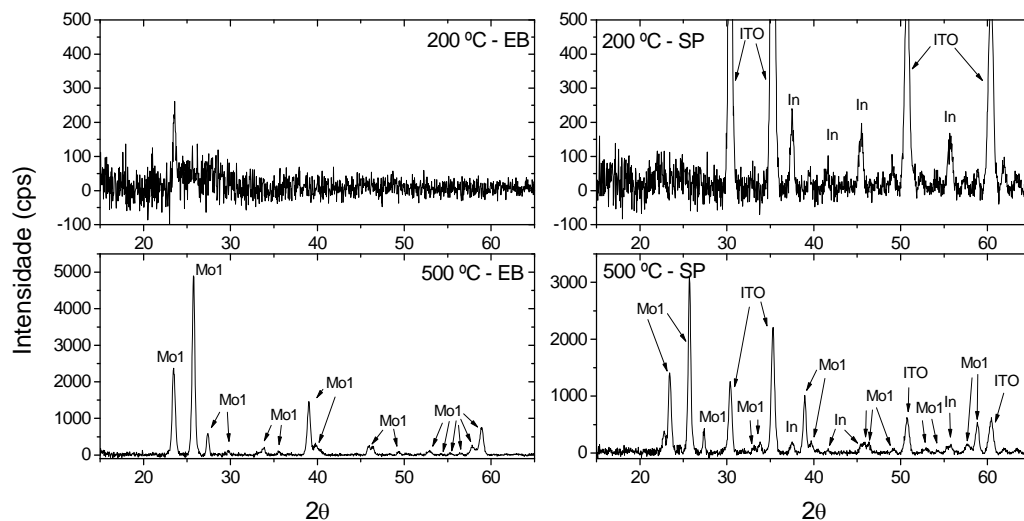
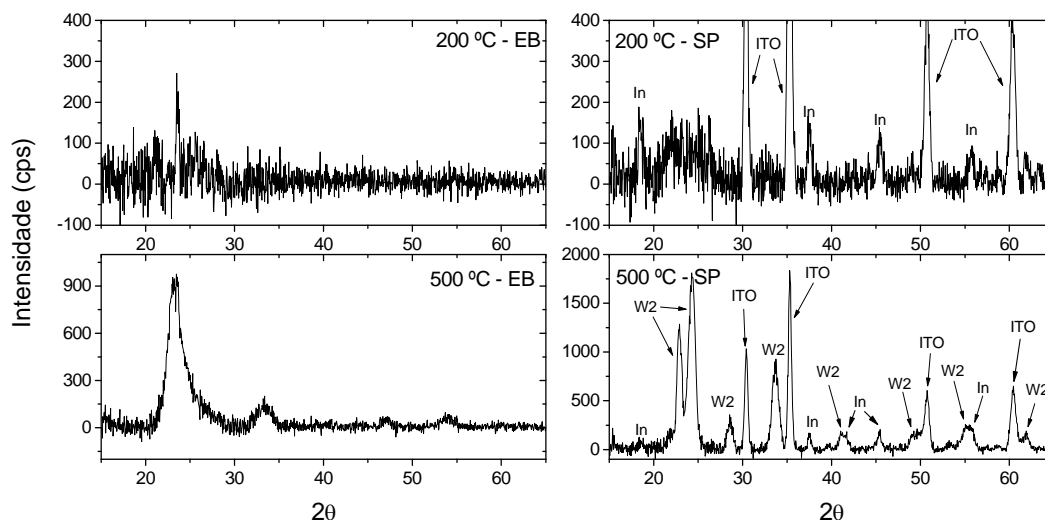


Figura 3-7 – Difratomogramas de raios X dos filmes de óxido de W-Mo tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde W2 é o WO₃ ortorrômico e ITO e In fazem parte do substrato.

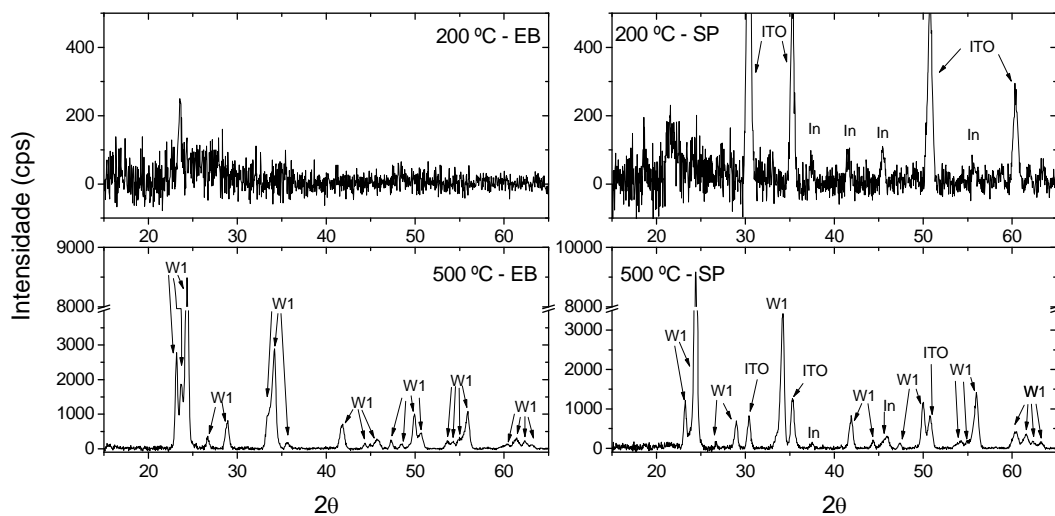


de microcristalitos que seriam um meio termo entre as respostas de materiais amorfos e cristalinos. Num trabalho mais completo com relação à estrutura do óxido de W, Parreira et al. [48] obtiveram resultados semelhantes aos deste trabalho a partir da difração de raios X com radiação de Cobalto ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) e relacionaram a formação de estruturas nanocristalinas de WO₃. Para os filmes depositados por SP apenas a amostra tratada a 500 °C apresentou picos referentes à fase WO₃ ortorrômica (PDF nº 01-071-0131), legendado por W2. Da mesma forma que para o filme do óxido misto Mo-V (Figura 3-5), também aqui não

foi detectado no difratograma nenhum composto misto formado por W-Mo, para os filmes depositados por SP.

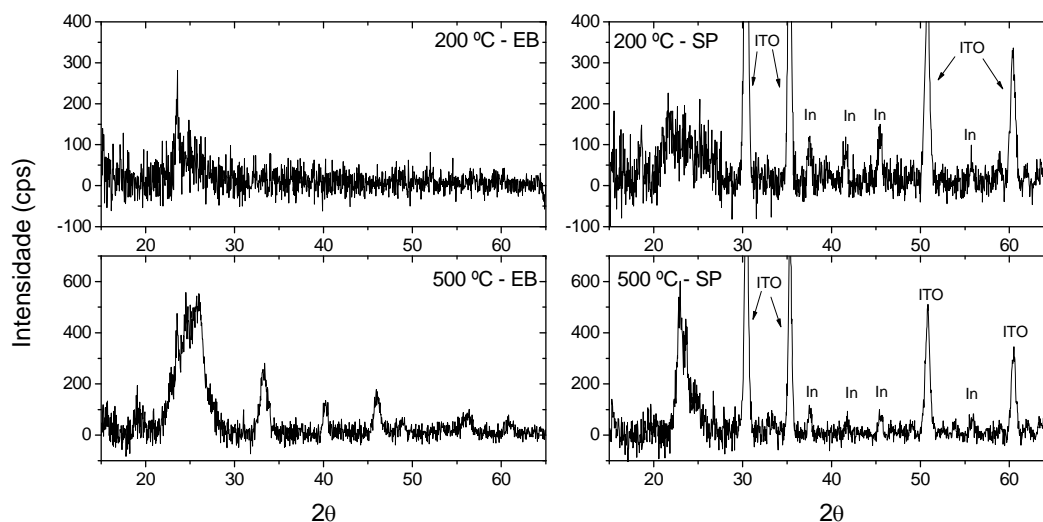
Na Figura 3-8 são mostrados os resultados de difratometria de raios X dos filmes de óxido de W, onde se observa que o tratamento a 200 °C indica a formação de estruturas nanocrystalinas para o filme depositado por EB e o início de uma cristalinidade para o filme depositado por SP. Para os tratamentos a 500 °C pode-se observar picos muito bem formados referentes à fase WO₃ monoclinica (PDF n° 01-072-1465), identificada com W1.

Figura 3-8 – Difratogramas de raios X dos filmes de óxido de W tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde W1 é o WO₃ monoclinico e ITO e In fazem parte do substrato.



Na Figura 3-9 estão os difratogramas dos filmes de óxido misto W-V, onde se observa que os tratamentos térmicos não resultam em estruturas cristalinas bem ordenadas. Os picos largos e pouco intensos indicam a formação de grãos nanocrystalinos de difícil identificação, assim como no filme de óxido de W-Mo tratado a 500 °C e depositado por EB, podendo ser do óxido de W, do V, ou ainda de um óxido misto W-V.

Figura 3-9 – Difratogramas de raios X dos filmes de óxido de W-V tratados termicamente a 200 e 500 °C, onde ITO e In fazem parte do substrato.



Em resumo pode-se observar que os tratamentos térmicos a 200 e 500 °C por 90 minutos, em fluxo constante de argônio, aplicados nos 6 tipos de filmes de óxidos descritos na Tabela 2-5 resultaram em:

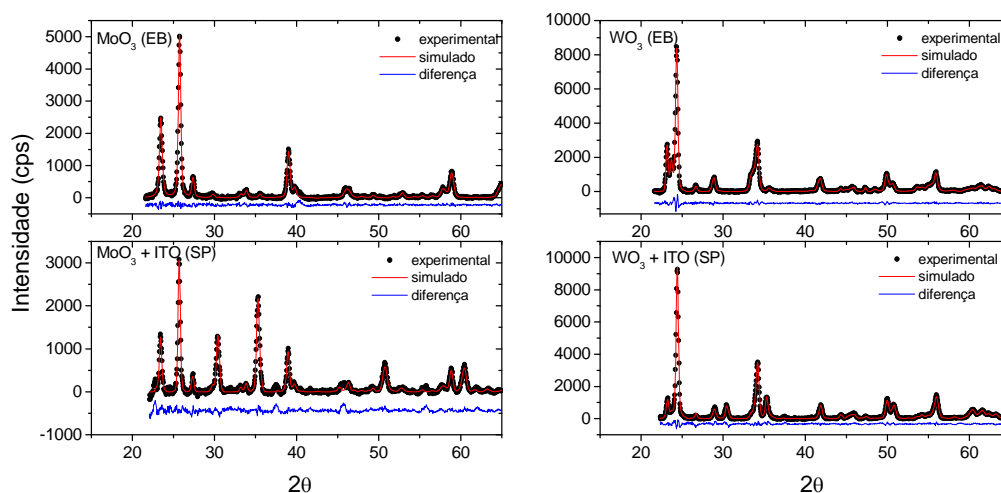
- filmes amorfizados ou em estruturas nanocristalinas, caracterizadas por picos largos e de baixas intensidades, nos tratamentos térmicos a 200 °C. Exceção ao filme de óxido de V;
- estruturas cristalinas bem ordenadas nos tratamentos a 500 °C, com exceção dos óxidos mistos de W-V e W-Mo que mostraram a formação de estruturas nanocristalinas,
- estruturas cristalinas multifásicas nos filmes de óxido de V tratados a 500 °C,
- não identificação da formação de compostos cristalinos mistos nos filmes de óxidos mistos depositados por SP e tratados a 500 °C.

Método de rietveld

Como apenas os óxidos de Mo e W mostraram uma boa cristalinidade quando tratados a 500 °C, resultando em difratogramas com picos bem definidos e de altas intensidades, o refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld pode ser realizado apenas nestes difratogramas. A Figura 3-10 mostra os difratogramas medidos (Figura 3-6 e

Figura 3-8), simulados e a diferença entre eles para os filmes depositados por EB e SP, respectivamente.

Figura 3-10 – Difratogramas de raios X medido, simulados e a diferença entre eles para os filmes de óxido de Mo e W tratados a 500 °C.



Como pôde ser observado na Figura 3-10, os refinamentos pelo método de Rietveld forneceram um bom ajuste aos dados experimentais, com valores de χ^2 e R_{wp} para os filmes de óxido de Mo e W respectivamente iguais a 1,710; 0,0431 e 1,823; 0,0476, para os depositados por EB e iguais a 3,282; 0,0547 e 2,359; 0,0420, para os depositados por SP. Os resultados do refinamento da estrutura cristalina são mostrados na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 – Dados estruturais dos óxidos de Mo e W tratados a 500 °C obtidos do refinamento Rietveld.

Mo - EB	fase	MoO ₃ – ortorrômbico					
	parâmetros de rede	a	b	c	α	β	γ
		3,9484 (5)	13,8630 (9)	3,6973 (7)	90,000	90,000	90,000
Mo - SP	fase	MoO ₃ – ortorrômbico					
	parâmetros de rede	a	b	c	α	β	γ
		3,945 (1)	13,866 (1)	3,696 (1)	90,000	90,000	90,000
W - EB	fase	WO ₃ – monoclinico					
	parâmetros de rede	a	b	c	α	β	γ
		7,3193 (2)	7,5156 (6)	7,6908 (5)	90,000	89,452 (7)	90,000
W - SP	fase	WO ₃ – monoclinico					
	parâmetros de rede	a	b	c	α	β	γ
		7,3127 (9)	7,534 (2)	7,681 (1)	90,000	89,47 (1)	90,000

Na Tabela 3-2 verifica-se que a diferença entre os substratos não influenciaram na cristalinidade dos filmes nos dois casos, já que as estruturas formadas foram as mesmas, com volume de cela muito semelhante, 202,38 e 202,18 Å³ para o MoO₃ e 423,06 e 423,18 Å³ para o WO₃, devido às pequenas diferenças nos parâmetros de rede, sendo o número entre parênteses o valor do erro no último algarismo (ex: 3,945 (1) é 3,945 ± 0,001).

Nos refinamentos foi possível observar que as estruturas formadas possuíam direção preferencial paralela à superfície do filme, sendo a família de planos [h,0,0] para o óxido de W e [0,k,0] para o óxido de Mo. Esta orientação preferencial pode ter surgido devido à aplicação da longa rampa de aquecimento, fato que também foi observado por Souza, E. A. et al. [49] quando realizaram tratamentos em temperaturas intermediárias antes da temperatura final. No entanto quando foi aplicada a temperatura final diretamente o filme não apresentou direção preferencial. Para os filmes de óxido de Mo a orientação preferencial se deve ao fato do tratamento térmico ter sido realizado acima de 400 °C, que leva à formação da fase α-MoO₃, caracterizada pela orientação preferencial nas famílias de planos [0,k,0] (k = 2, 4 e 6) [50,51].

Técnicas eletroquímicas

3.2.3 Potencial em Circuito Aberto (PCA)

Tabela 3-3 apresenta os valores da área dos filmes molhada pelo eletrólito (área ativa), assim como os potenciais em circuito aberto (versus Li) medidos na cela eletroquímica descrita no item 2.2.1.1, tendo os filmes como catodos (eletrodo de trabalho). A tabela mostra também as transmitâncias óticas iniciais destes eletrodos em 632,8 nm, medidas conforme descrito na Figura 2-3.

Pode-se observar que o potencial da cela em circuito aberto (PCA) variou entre 3,9 a 2,9 V. Para todos os filmes CD e tratados a 200 °C, os PCAs das celas formados por eletrodos de filmes depositados por SP são sempre maiores que os PCAs com filmes depositados por EB, nas correspondentes temperaturas. Nos filmes tratados a 500 °C há uma tendência a se igualarem os PCAs. Observa-se também que o PCA sempre diminui com aumento das temperaturas dos tratamentos térmicos, para todos os catodos.

Tabela 3-3 mostra também que as transmitâncias óticas em 632,8 nm têm valores bastante dispersos entre os eletrodos, indo desde 93% até 5% nos catodos mistos de

W-Mo, corroborando com os resultados das medidas de transmitância espectral destes filmes, Figura 3-2.

Tabela 3-3 – Área ativa, potencial em circuito aberto inicial e transmitância inicial dos filmes estudados.

Amostras		Temperatura do tratamento térmico	Área ativa (cm ²)	Potencial inicial (V)	Transmitância inicial (%)
		(°C)			
V	EB	CD	0,84	3,735	73,7
		200	0,7	3,502	49,7
		500	1,47	3,445	38,7
	SP	CD	1,82	3,925	66,6
		200	1,33	3,858	63,1
		500	1,26	3,302	65,9
Mo-V	EB	CD	1,54	3,607	90,8
		200	1,39	3,414	75,1
		500	1,44	2,947	14,5
	SP	CD	1,48	3,92	76,3
		200	1,25	3,644	69,5
		500	1,24	3,377	39,8
Mo	EB	CD	0,99	3,549	75,7
		200	1,8	3,493	59,1
		500	1,25	3,071	63,4
	SP	CD	1,4	3,809	---
		200	1,31	3,549	71,2
		500	1,4	3,069	56,6
W-Mo	EB	CD	1,63	3,428	55,1
		200	1,49	3,327	20,0
		500	1,46	3,364	5,6
	SP	CD	1,25	3,758	91,5
		200	1,28	3,563	82,5
		500	1,44	3,243	48,8
W	EB	CD	1,03	3,191	91,2
		200	1,27	2,909	---
		500	---	---	---
	SP	CD	1,30	3,440	93,2
		200	1,31	3,358	92,0
		500	1,35	2,953	91
W-V	EB	CD	1,05	3,797	62,3
		200	1,26	3,658	73,4
		500	0,92	3,288	33,3
	SP	CD	1,30	3,913	90,0
		200	1,31	3,787	88,2
		500	1,49	3,253	60,7

3.2.4 Voltametria Cíclica e Eletrocromismo em 632,8 nm

Nas Figuras 3-11 a 3-16 são mostradas as voltametrias cíclicas (VCs), tendo como catodos das celas os filmes da Tabela 3-3, em conjunto com o efeito eletrocromico correspondente, medido *in situ* pela transmitância óptica em 632,8 nm. As voltametrias cíclicas nas figuras são as últimas aplicadas aos filmes, ou seja, aquelas com varreduras entre 3,8 e 2,0 V, conforme descrito em 2.2.5.3, e para facilitar suas visualizações, é mostrado apenas o segundos ciclo de cada VC. As VCs são apresentadas na forma de capacidade incremental *versus* o potencial aplicado. A capacidade incremental nada mais é do que a corrente elétrica fornecida pela cela eletroquímica, normalizada na área ativa e na espessura do filme, e também na taxa de varredura da voltametria (apesar de todas terem sido realizadas a 10,0 mV/s), podendo assim ser realizadas comparações entre as VCs de diferentes amostras. A expressão de normalização é dada por:

$$C_{incr} = \frac{i}{S.L.v} \quad (1.40)$$

onde i é a corrente fornecida, S a área ativa do filme, L a sua espessura e v a taxa de varredura da voltametria cíclica.

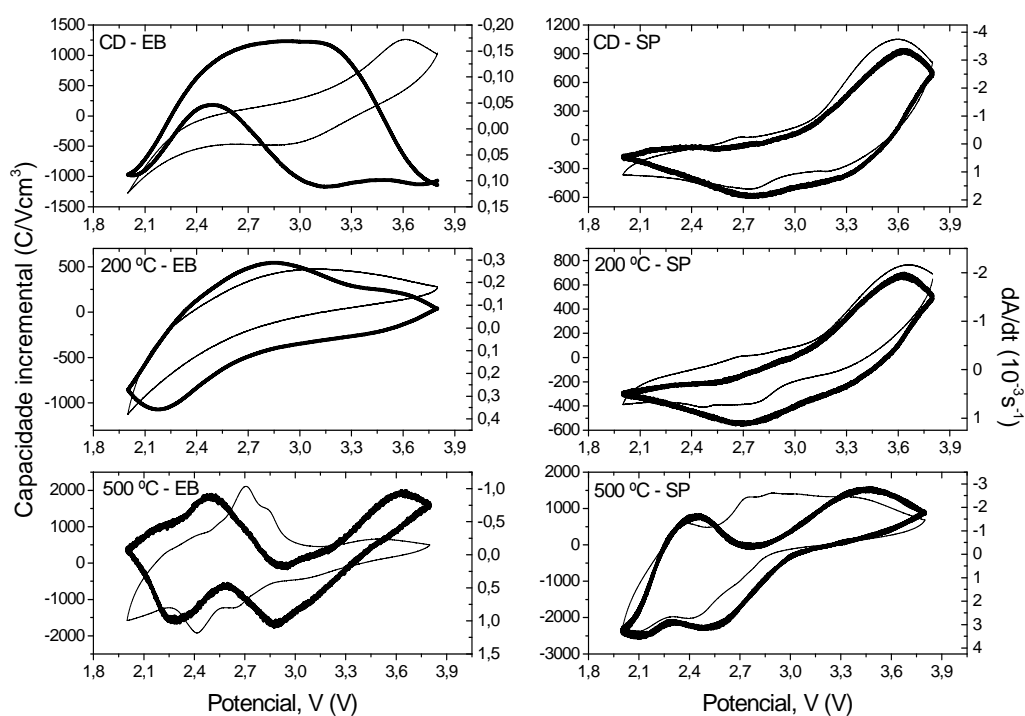
O efeito eletrocromico que ocorre durante nas VCs são apresentados na forma da variação da absorvância com o tempo (dA/dt), por estar relacionado com a corrente de intercalação iônica, de acordo com a Lei de Beer-Lambert. Como será observado, a variação da absorção ótica com o tempo mostra uma correlação direta com a variação da carga - intercalada ou deintercalada – com o tempo, ou seja, com a corrente descrita pelo voltamograma, conforme mostrado no item 2.2.3.

Todos os voltamogramas mostraram uma excelente reversibilidade eletroquímica, já nos dois ou três primeiros ciclos, o que não ocorreu com o efeito eletrocromico, onde se observou uma progressiva diminuição na transmitância do catodo (filme) com a ciclagem, com exceção dos filmes tratados a 500 °C e dos filmes de óxido de W, cujas transmitâncias são altamente reversíveis com as ciclagens. O filme do óxido misto de W-V, CD, depositado por EB, não é eletrocromico.

Na Figura 3-11 são apresentados os resultados das VCs e do eletrocromismo para os filmes de óxido de V descritos na Tabela 3-3. Nela são observados que os voltamogramas dos catodos dos filmes CDs e tratados a 200 °C, depositados por SP e EB, têm

o formato de “banana”, típico de eletrodos com estruturas amorfas, embora o difratograma de raios X do filme depositado por EB tratado a 200 °C, Figura 3-4, indique a formação de pentóxido de V cristalino. Os voltamogramas dos filmes tratados a 500 °C mostram dois pares de picos de correntes, catódicos e anódicos, correspondentes a reações de redução (nos potenciais de 2,42 e 2,65 V para EB e 2,06 e 2,41 para SP) e oxidação quase-reversíveis (2,7 e 2,84 V para EB e 2,37 e 2,9 V para SP), durante a intercalação e deintercalação, respectivamente. Os pares redox são associados às diferentes fases cristalinas dos óxidos $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ formadas durante a varredura das VCs [52, 53]. Os voltamogramas dos filmes cristalinos têm formatos semelhantes aos obtidos para filmes cristalinos de V_2O_5 depositados por SP [52, 54] e por *dip-coating* de uma solução precursora [55].

Figura 3-11 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de V.



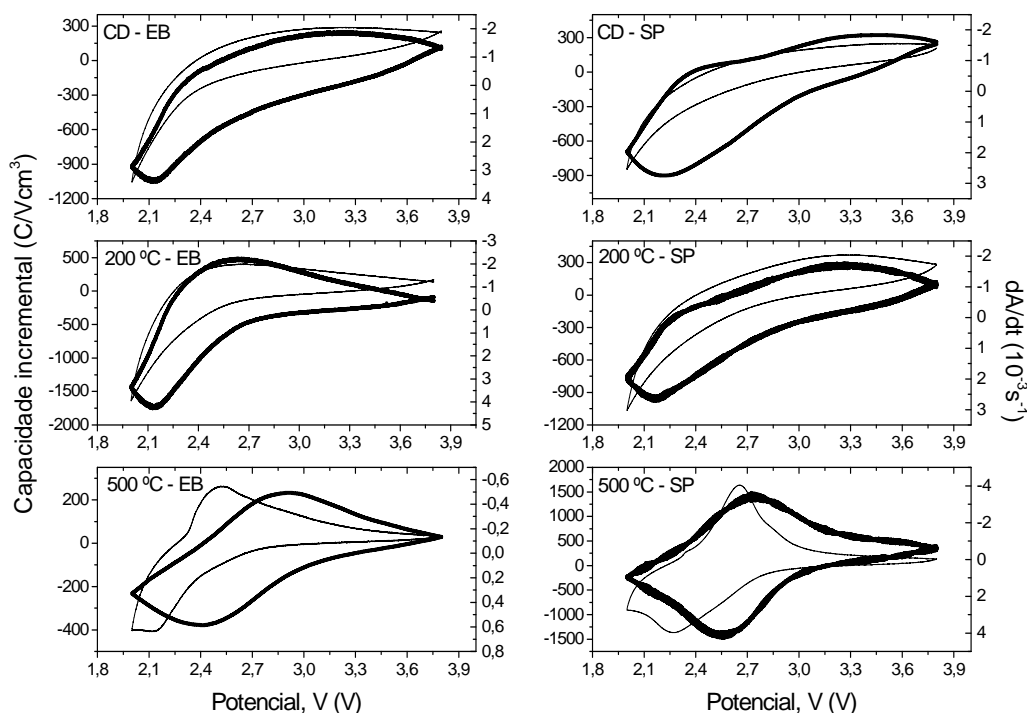
As curvas de dA/dt com formatos semelhantes ao dos seus correspondentes voltamogramas para as estruturas amorfas indicam que a taxa de absorção ótica em 632,8 nm é proporcional à taxa de intercalação e deintercalação de íon Li^+ nestes eletrodos, com ambas as taxas – a transferência de carga e a ótica – ocorrendo nos mesmos potenciais do eletrodo.

Para os dois filmes tratados a 500 °C vê-se dois picos nas curvas de dA/dt (para filmes depositados por SP: em 2,44 e em 3,44 V na região catódica; em 2,11 e em 2,51

na região anódica), e dois picos na capacidade incremental das reações redox. Não há uma concordância entre os potenciais dos picos de dA/dt e da capacidade incremental porque o efeito eletrocromico neste óxido é policromático, com as cores amarela, verde e azul, dependendo do potencial do eletrodo [52]. Como a absorvância é medida em 632,8 nm, o potencial da cela onde se observa um pico de transferência de carga redox pode não corresponder a um pico na taxa de absorção ótica (dA/dt) neste comprimento de onda, mas em outro; de forma que os picos de transferência de carga e de absorção de fótons ficam deslocados entre si. Um estudo mais detalhado do espectro óptico é mostrado no item 3.2.7.

Os voltamogramas e os correspondentes efeitos eletrocromicos em 632,8 nm para catodos de filmes de óxido de Mo são mostrados na Figura 3-12. Observa-se que apenas os filmes tratados a 500 °C apresentaram voltamogramas típicos de eletrodos com estruturas cristalinas, confirmando os resultados dos difratogramas destes óxidos mostrados na Figura 3-6. Nestes dois catodos observa-se apenas um par de picos de corrente, devido às reações redox entre os íons Mo^{+4} , Mo^{+5} e Mo^{+6} [56]. Intercalação de Li^+ realizadas em eletrodos de filmes amorfos deste óxido depositados por SP mostram voltamogramas semelhantes aos obtidos neste trabalho [57,58,59]. Observa-se que a capacidade de carga aumenta com a temperatura do recozimento nos filmes depositados por SP, mas diminui para os depositados por EB. Um tratamento quantitativo da capacidade de carga destes eletrodos será melhor explorado nas medidas de cronopotenciometria, descritas no item 3.2.5.

Figura 3-12 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de Mo.

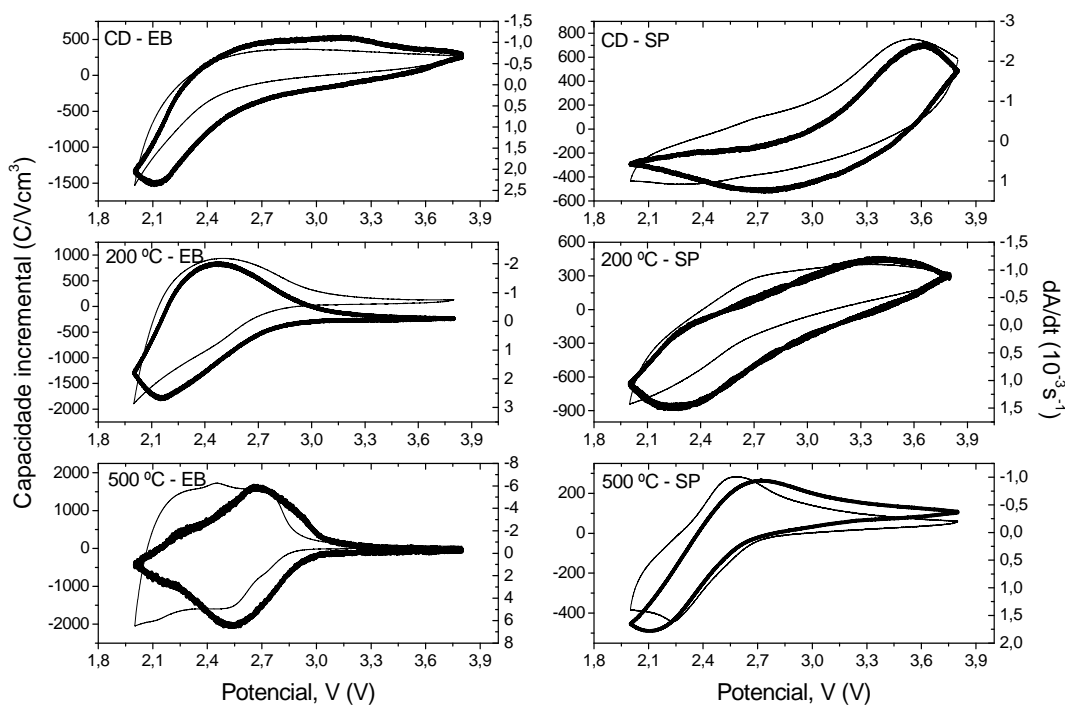


A Figura 3-12 mostra ainda que o efeito electrocrômico nas estruturas amorfas do óxido de Mo apresenta uma taxa de absorção proporcional à corrente de intercalação e deintercalação. Nos dois catodos cristalinos observa-se, contudo, um par de picos para dA/dt (para filmes depositados por SP: em 2,73 V na região catódica e em 2,55 V na região anódica) e uma separação entre os picos da corrente da VC e da taxa dA/dt , indicando que os elétrons intercalados e deintercalados nestes picos de corrente, não participam diretamente do efeito electrocrômico em 632,8 nm.

Os voltamogramas e o correspondente efeito electrocrômico do óxido misto de Mo-V são mostrados na Figura 3-13. Os voltamogramas dos filmes CD e tratados a 200 °C indicam intercalações em estruturas amorfas, como comprovado pelos correspondentes difratogramas de raios X, Figura 3-5. A VC do filme depositado por SP e tratados a 500 °C tem um formato muito semelhante às VCs do óxido de Mo (SP e EB), com um par de picos redox bem definido, em concordância com o difratograma deste filme, Figura 3-5, que indica a formação de óxido de Mo com duas diferentes composições. Por outro lado, a VC no eletrodo do filme depositado por EB mostra a presença de dois pares redox fracamente definidos, reforçando o resultado do correspondente difratograma, Figura 3-5, que indica a formação de MoO_3 e de um óxido misto de Mo-V.

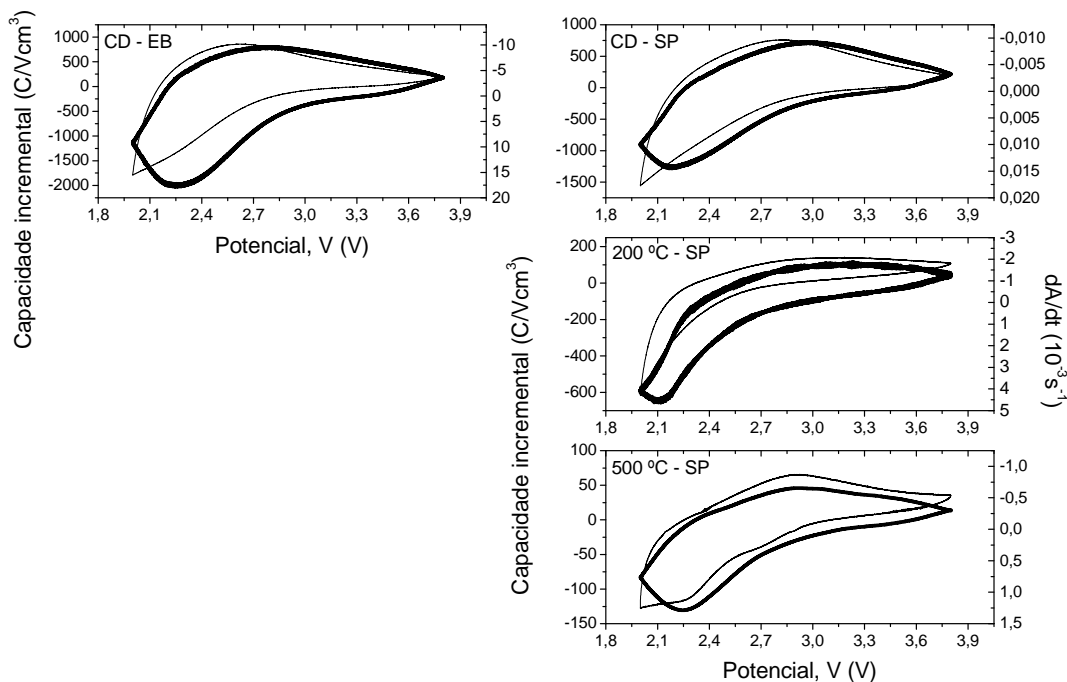
A curva da taxa dA/dt (Figura 3-13) segue o formato dos voltamogramas nos eletrodos de estrutura amorfa e também no eletrodo cristalino do filme depositado por SP. Para o eletrodo do filme cristalino depositado por EB, observa-se picos de corrente e na curva dA/dt .

Figura 3-13 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) *versus* potencial da cela *versus* lítio metálico para os catodos de óxido de Mo-V.



Na Figura 3-14 são apresentados os resultados das VCs e do eletrocromismo em 632,8 nm dos catodos de filmes de óxido de W. Como já comentado, na deposição por EB, apenas o filme CD não se desprende do substrato. Os voltamogramas dos eletrodos dos filmes CD e tratados a 200 °C têm a forma típica da observada nos óxidos amorfos ou nanocristalinos, como mostra seus correspondentes difratogramas de raios X, Figura 3-8, enquanto que a VC do eletrodo cristalino, depositado por SP, mostra dois pares de inflexões em torno de 2,3 e 2,7 V x Li na varredura catódica da VC, que podem ser atribuídos a transformações de fases cristalográficas de monoclinica para tetragonal em 2,7 V e de tetragonal para cúbica em 2,3 V do composto $Li_yW_zO_x$ [60, 61]. É visível que a capacidade de carga do eletrodo diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico no filme.

Figura 3-14 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) *versus* potencial da cela *versus* lítio metálico para os catodos de óxido de W.

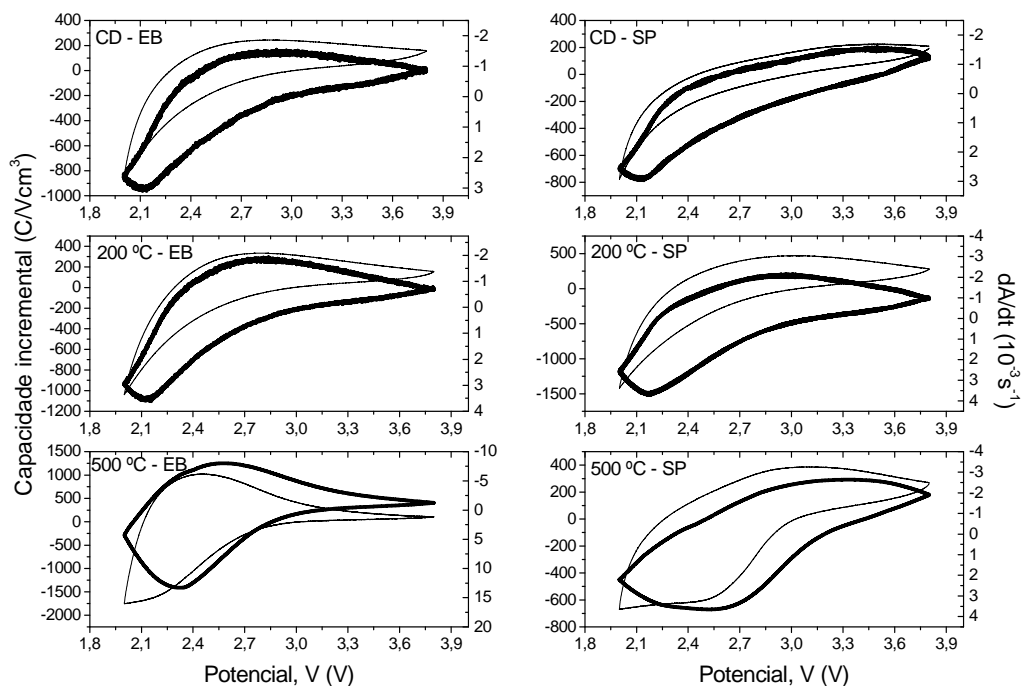


No efeito electrocrômico observa-se uma correlação direta entre a taxa dA/dt com a taxa dQ/dt (capacidade incremental) nos eletrodos dos filmes CD e tratado a 200 °C, uma resposta característica de eletrodos amorfos ou nanocristalinos, como comprovado pelos correspondentes difratogramas de raios X, Figura 3-8. No eletrodo do filme cristalino depositado por SP são visíveis duas inflexões em dA/dt na varredura anódica, mas não visíveis na varredura catódica.

A Figura 3-15 mostra os voltamogramas dos eletrodos de óxido de W-Mo e a correspondente taxa dA/dt do efeito electrocrômico. O formato das VCs dos filmes CD e tratados a 200 °C são típicas de eletrodos amorfos. A VC do eletrodo do filme tratado a 500 °C, depositado por SP, tem o formato típico de um filme amorfo de WO_3 [62], enquanto que o difratograma apresenta a formação de WO_3 cristalino, Figura 3-7. Na VC do filme depositado por EB isso também foi observado já que o voltamograma apresenta um formato de um eletrodo amorfo ou de baixa cristalinidade, embora seu difratograma mostre a formação de nanocristais (Figura 3-7).

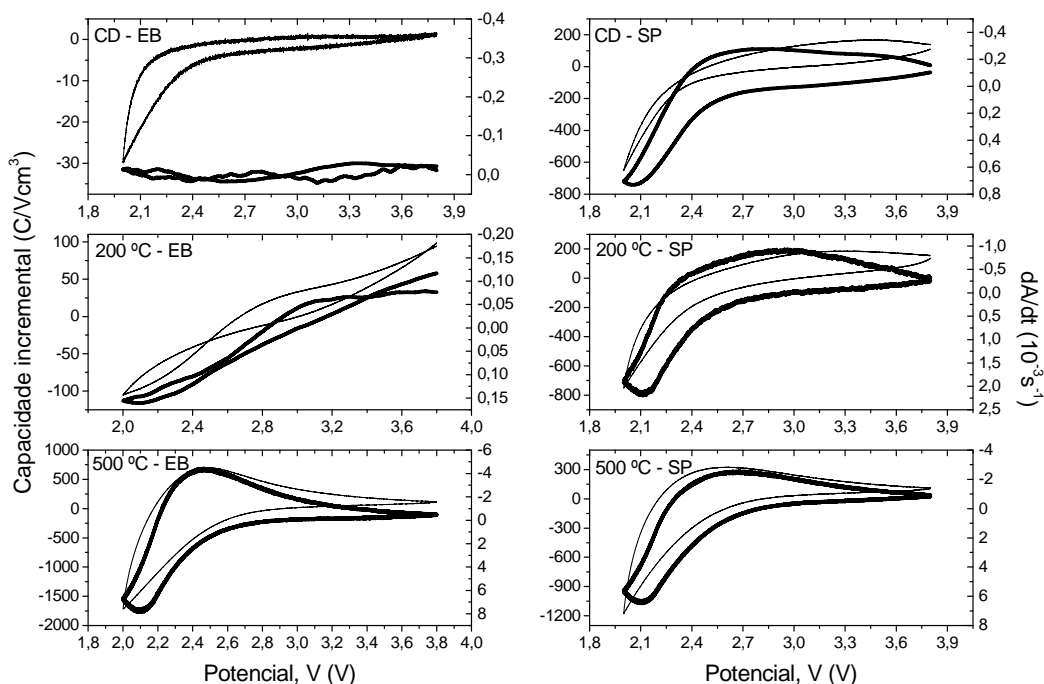
As curvas da taxa dA/dt seguem o formato dos voltamogramas indicando uma correlação entre a absorvância em 632,8 nm e a corrente no eletrodo.

Figura 3-15 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) *versus* potencial da cela *versus* lítio metálico para os catodos de óxido de W-Mo.



Na Figura 3-16 são apresentados os resultados das VCs dos eletrodos de óxido de W-V e a variação da absorção óptica dos correspondentes efeitos electrocrômicos. O filme depositados por EB, CD não é electrocrômico. O formato das VCs são semelhantes às do óxido de W amorfo, com exceção do eletrodo do filme depositado por EB e tratado a 200 °C. As curvas dA/dt indicam uma correlação entre o efeito ótico e a carga inserida no eletrodo.

Figura 3-16 – Capacidade incremental (linha fina) e dA/dt (linha grossa) versus potencial da cela versus lítio metálico para os catodos de óxido de W-V.



Para facilitar a visualização de possíveis sinergias nas respostas eletroquímicas, foram feitos gráficos das VCs dos filmes dos óxidos monometálicos e seus correspondentes óxidos mistos mostrados nas Figuras 3-17 e 3-18. Nos eletrodos de filmes CDs, Figura 3-17, observa-se que a resposta eletroquímica do óxido misto Mo-V é uma combinação sinérgica das respostas dos óxidos de Mo e de V na deposição por SP e semelhante à resposta do Mo na deposição por EB. A resposta eletroquímica do óxido misto W-Mo é a mesma do óxido de Mo e a resposta do óxido misto W-V é praticamente nula, comparado às respostas dos seus óxidos formadores.

Conclusões semelhantes são obtidas quando se observa as VCs dos filmes tratados a 200 °C. As respostas eletroquímicas dos eletrodos dos filmes tratados a 500 °C, Figura 3-18, mostra uma clara sinergia entre as respostas dos óxidos monometálicos na resposta dos correspondentes óxidos mistos, inclusive com picos característicos da VC, como observados na mistura do óxido de Mo-V.

Figura 3-17 – Capacidade incremental versus potencial da cela versus lítio metálico para comparação entre filmes puro e misto CDs.

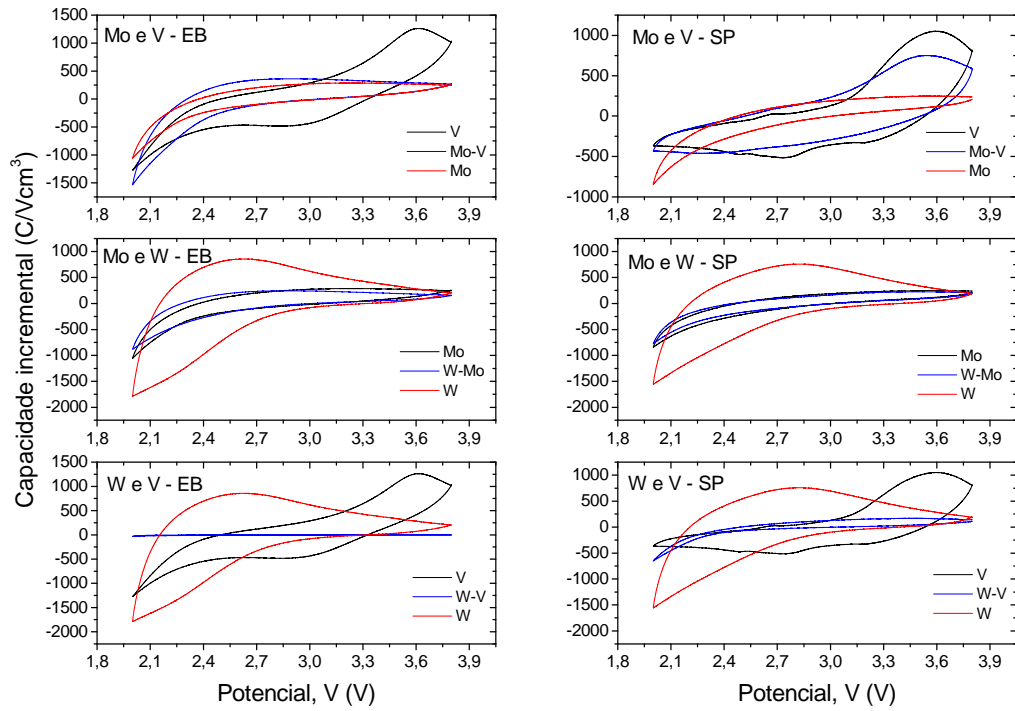
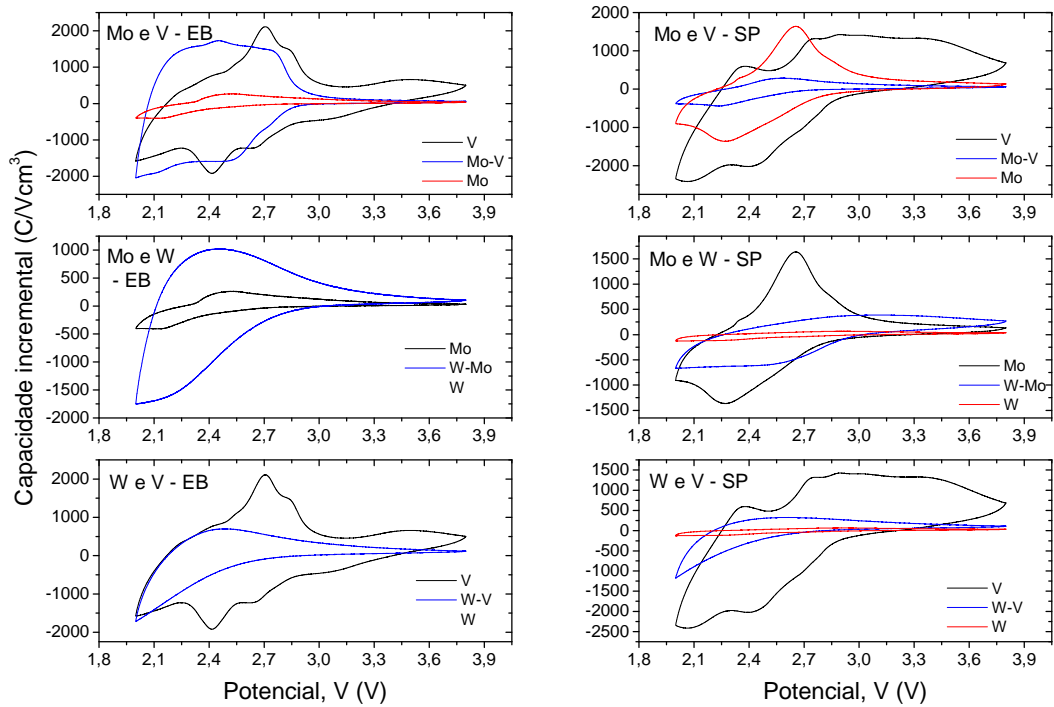


Figura 3-18 – Capacidade incremental versus potencial da cela versus lítio metálico para comparação entre filmes puro e misto tratados a 500 °C.



A Tabela 3-4 mostra os valores das transmitâncias óticas máxima e mínima e a sua variação (ΔT), medidas em 632,8 nm, decorrentes do efeito eletrocromico gerado na aplicação das VCs mostradas nas Figuras de 3-11 a 3-16. A tabela mostra ainda a densidade de carga dos eletrodos (Δp) e as eficiências óticas médias, calculadas pela expressão (1.27).

Pode-se observar que as maiores e menores transmitâncias decorrentes das VCs, ou seja, as maiores variações entre a transmitância máxima e a mínima foram obtidas para os catodos de filmes de óxido de W, um resultado bastante conhecido na literatura [1], e as menores variações foram observadas para os filmes de óxido de V, sendo também de pleno conhecimento o pequeno efeito eletrocromico destes óxidos [63,64].

Verifica-se que para os eletrodos dos filmes de óxido de V, CD por SP e EB, o efeito de introduzir um segundo óxido metálico, de Mo ou de W, com composição nominal de 50/50, resulta em óxidos binários cujas transmitâncias máximas, devido ao efeito eletrocromico, são maiores que a transmitância máxima do óxido de V. Nos eletrodos destes óxidos tratados a 200 °C há uma tendência dos óxidos mistos não alterarem a transmitância do óxido de V.

Inversamente, o efeito eletrocromico dos dois óxidos mistos de W, ou seja, dos óxidos de W-Mo e W-V, sempre diminui a transmitância máxima do óxido de W [63], tendo então um efeito deletério no eletrocromismo deste óxido. Este resultado é válido para todos os filmes destes dois óxidos mistos, descrito na Tabela 3-4.

A transmitância máxima dos eletrodos dos filmes dos três óxidos mistos de Mo-V, W-V e W-Mo, tratados a 500 °C é sempre menor que as transmitâncias máximas dos correspondentes óxidos unimetálicos, para os filmes depositados por SP e EB.

Quando se observa a transmitância mínima devido ao efeito eletrocromico, verifica-se que para os óxidos mistos de V, ou seja, os óxidos de Mo-V e W-V, há uma forte tendência da transmitância mínima dos óxidos binários serem maiores que a transmitância mínima do óxido de V, tanto para os eletrodos dos filmes CDs com os tratados a 200 °C.

A transmitância mínima dos eletrodos dos filmes dos três óxidos mistos, tratados a 500 °C é sempre menor que as transmitâncias mínimas dos correspondentes óxidos unimetálicos, para todos os filmes depositados por SP e EB.

Como discutido no Capítulo 1, o eletrocromismo é um efeito resultante de dois fenômenos, as reações redox resultante do processo de intercalação-deintercalação no interior do eletrodo e a absorção de fótons. Assim, a eficiência ótica do efeito eletrocromico, $\eta(\lambda)$, é uma medida da variação da absorvância em função da quantidade de carga inserida ou

retirada do eletrodo (equação (1.27)). Se o efeito obedecesse estritamente a Lei de Beer-Lambert, toda carga inserida no eletrodo geraria um centro de absorção ótica. Esta situação é rara, pois a absorvância depende do comprimento de onda da radiação incidente, já que ocorre

Tabela 3-4 – Valores máximos, mínimos e variação da transmitância óptica, densidade de carga intercalada no filme e eficiência óptica média obtidas a partir das voltametrias cíclicas para os filmes estudados.

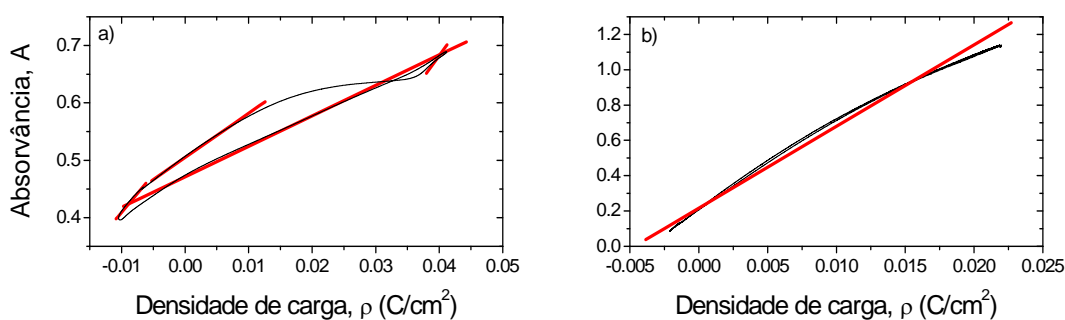
Amostras		Temperatura do tratamento térmico	Valores de transmitância			densidade de carga intercalada	eficiência óptica média
			máximo	mínimo	ΔT		
		(°C)	(%)	(%)	(%)	(mC/cm ²)	(cm ² /C)
V	EB	CD	58,2	55,9	2,3	12,79	0,87
		200	43,8	40,7	3,1	9,47	2,61
		500	35,8	28,8	7	30,31	2,56
	SP	CD	46,5	28,8	17,7	14,55	11,24
		200	43,8	32,3	11,5	9,46	8,88
		500	41,1	19,4	21,7	40,50	4,71
Mo-V	EB	CD	64,6	47,9	16,7	7,19	12,83
		200	62,9	47,7	15,2	13,18	10,19
		500	6,9	3	3,9	23,34	15,22
	SP	CD	52,5	36,7	15,8	13,12	7,99
		200	46,2	34,8	11,4	10,60	7,66
		500	11,9	9,1	2,8	5,51	10,19
Mo	EB	CD	59	37	22	8,35	18,19
		200	65,8	41,1	24,7	16,97	11,02
		500	20,8	18,8	2,0	5,75	7,16
	SP	CD	23,3	13,6	9,7	6,23	20,79
		200	42	28	14	8,15	14,26
		500	20,5	10,9	9,6	21,62	12,33
W-Mo	EB	CD	24,4	15,6	8,8	9,07	12,91
		200	31,7	19,2	12,5	10,88	14,04
		500	2,9	0,4	2,5	31,50	23,89
	SP	CD	23,1	14,9	8,2	5,23	22,52
		200	56,5	32,9	23,6	12,37	15,21
		500	4,4	1,9	2,5	11,78	22,39
W	EB	CD	94,6	5,8	88,8	25,19	43,65
		200	--	--	--	--	--
		500	--	--	--	--	--
	SP	CD	83,9	7,6	76,3	20,07	44,70
		200	15,4	8,5	6,9	3,45	43,50
		500	62,3	50,9	11,4	1,84	41,49
WV	EB	CD	62,6	62,2	0,4	0,28	--
		200	68,1	66,8	1,3	0,15	29,51
		500	29,4	13	16,4	14,89	17,87
	SP	CD	77,7	70,9	6,8	3,63	6,61
		200	76,7	58,1	18,6	5,34	14,72
		500	33,3	15,5	17,8	7,91	25,75

por transições eletrônicas nas bandas de energia do sólido que, por sua vez, são determinadas pela composição e a estrutura cristalina do óxido, que muda continuamente com a intercalação e deintercalação, já que com estes processos é formado um óxido ternário de

composição $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (M é o metal de transição), com x variando continuamente durante a VC.

Assim, o que se observa é uma dependência da eficiência ótica com a carga inserida ou, equivalentemente, com o potencial de intercalação, como mostra a Figura 3-19 a) para a eficiência do eletrodo de óxido de V, depositado por SP e tratado a 500 °C, onde se observa que as eficiências são diferentes na intercalação e na deintercalação, podendo até mesmo ser negativa. Na a Figura 3-19 b) é mostrada dependência da absorvância ótica com a carga para o eletrodo de óxido de W, como-depositado por SP, onde se observa que os valores da eficiência electrocrômica na intercalação e na deintercalação são aproximadamente iguais.

Figura 3-19 – Absorvância *versus* densidade de carga (linha preta) para os filmes de óxido de a) V depositado por SP e tratado a 500 °C, e b) W, CD e depositado por SP, com os seus ajustes lineares (linha vermelha) para determinação da eficiência ótica média em 632,8 nm.



Em aplicações práticas, costuma-se calcular a eficiência ótica média em um intervalo de carga ou de potencial, sem considerar a forma da dependência da absorvância com estas grandezas, usando-se a expressão $\Delta A/\Delta\rho$. A eficiência ótica (ou electrocrômica) média em 632,8 nm, calculada a partir dos valores de A e ρ resultantes da aplicação da VC, no intervalo de 3,8 e 2,0 V, para os eletrodos estudados é mostrada na Tabela 3-4.

Na Tabela 3-4 observa-se que os maiores eficiências electrocrômicas foram obtidos para os eletrodos dos filmes de óxidos de W e as menores, para os filmes de óxido de V. As eficiência óticas dos filmes mistos de óxido de W, os óxidos de W-V e de W-Mo, têm eficiências menores que as do óxido de W. Inversamente, as eficiências óticas dos filmes mistos de óxido de V, os óxidos de W-V e de Mo-V, têm eficiências maiores que as do óxido de V, com algumas poucas exceções. Entre os óxidos mistos, as eficiências dos filmes dos óxidos de W-Mo são maiores que as dos filmes dos óxidos de Mo-V. Desta forma verifica-se que há um efeito de sinergia na eficiência ótica do efeito electrocrômico, decorrente da mistura

entre os óxidos. No item a seguir, 3.2.5, a eficiência óptica será determinada por um método mais preciso, por isso a comparação com a literatura será realizada apenas naquele item.

3.2.5 Cronopotenciometria e Eletrocromismo em 632,8 nm

Nas Figuras de 3-20 a 3-25 são mostradas, para os eletrodos estudados, as curvas de carga e descarga a 10 μA em função da capacidade de carga dos eletrodos, obtidas dos ensaios de cronopotenciometria, e as curvas da transmitância óptica (T) em 632,8 nm, medidas simultaneamente e *in situ*, como descrito na figura 2-3. A capacidade de carga foi obtida pelo produto da corrente aplicada à cela pelo tempo de aplicação, e para facilitar a visualização das curvas de carga e descarga, a carga na deintercalação (descarga) foi contabilizada como aditiva à carga total intercalada.

Na Figura 3-20 são mostrados os resultados obtidos para os eletrodos de filmes de óxido de V. Observa-se que os eletrodos montados com os filmes depositados por SP e EB, CD e tratados a 200 °C, mostram capacidades de intercalação entre 250 e 450 mAh/cm^3 , aumentando substancialmente para os eletrodos dos filmes tratados a 500 °C, com valores em torno de 1000 mAh/cm^3 . Resultados semelhantes têm sido obtidos em filmes de óxido de V, amorfos e cristalinos, depositados de uma solução sol-gel e tratados termicamente [55] e depositados por sputtering a diferentes pressões parciais de O_2 [65], onde se verifica que a capacidade de carga dos eletrodos cristalinos é maior que a dos amorfos nos ciclos iniciais de carga-descarga, mas no entanto, se igualam após dezenas de ciclagens [65].

Pode-se observar que as curvas de carga e descarga são relativamente lisas para os filmes CD e tratados a 200 °C, mas apresentam claras inflexões para os filmes tratados a 500 °C. As inflexões nas curvas do potencial, formadas de platôs e saltos, sinalizam a formação de fases cristalinas ou o estabelecimento de transições do tipo ordem-desordem no composto $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$. Como o potencial do eletrodo é uma grandeza termodinâmica proporcional à diferença da energia livre de Gibbs, resultante da troca de íons Li^+ e elétrons [27,24], os platôs indicam a presença de fases mistas e os saltos de fases únicas [20]. Em óxidos de V parcialmente cristalinos ou em misturas com outros óxidos, os platôs transformam-se em ombros e os saltos em rampas, como se observa nas curvas de carga e descarga dos filmes tratados a 500 °C [66]. Some-se a isto o fato que estas curvas foram obtidas com correntes relativamente altas, portanto, longe do equilíbrio termodinâmico.

Os difratogramas de raios X destes filmes mostraram que apenas os filmes tratados a 500 °C e o depositado por EB e tratado a 200 °C são policristalinos, para os quais observa-se uma grande queda de potencial no início da intercalação.

No filme tratado a 500 – EB, o ombro formado entre 3,0 e 3,18 V pode ser atribuído à fase mista ϵ -V₂O₅ e δ -V₂O₅. O pequeno salto entre 3,30 e 3,18 V corresponde à fase única ϵ -V₂O₅. O grande salto de potencial entre 3,18 e 2,25 corresponde à fase única δ -V₂O₅ (mais visível na curva do filme depositado por SP). De 2,25 a 2,0 V pode-se supor a formação da fase única γ - V₂O₅ [67,53]. Na região da fase δ -V₂O₅ observa-se inflexões em torno de 2,5 e 2,7 V que podem ser atribuídas à presença do óxido V₆O₁₃ [68,69,70], observado no difratograma de raios X do filme depositado por EB, ou do óxido V₃O₇ presente no filme depositado por SP, junto com o V₂O₅. Resultados semelhantes aos descritos acima foram obtidos em filmes de óxido de V depositados pela técnica do filamento aquecido seguido de tratamentos térmicos a 200, 300, 400 e 500 °C [15], onde também mostramos uma dependência entre as fases cristalinas do composto Li_xV₂O₅, o coeficiente de difusão e o efeito eletrocromico medido em 632,8 nm.

Embora o filme tratado a 200 °C – EB seja policristalino e identificado como sendo o óxido V₂O₅, as inflexões na curva de potencial características das fases Li_xV₂O₅ não são visíveis, indicando que o óxido pode ser constituído de uma matriz amorfa com regiões cristalinas de V₂O₅.

Os filmes depositados por sputtering, CD e tratado a 200 °C, são amorfos ou composto de microcristais em uma matriz amorfa, e mostram as curvas lisas de carga e descarga, típicas de óxidos amorfos [71].

As curvas do potencial de deintercalação são diferentes das correspondentes curvas de intercalação, indicando que no processo de difusão dos íons Li⁺ do interior do eletrodo para a interface eletrodo-eletrólito é diferente da difusão desta interface para o interior do eletrodo, resultado este conhecido na literatura [15]. Além disto, se observa que a carga deintercalada é menor que a intercalada, como mostram os valores na Tabela 3-5.

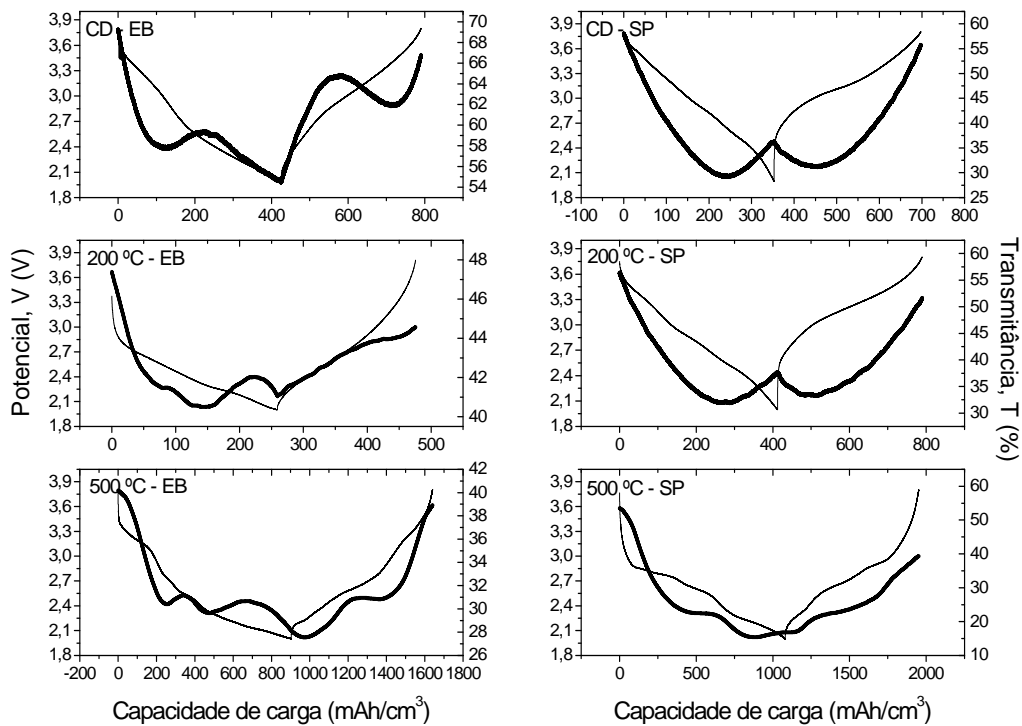
A Figura 3-20 mostra também a variação da transmitância óptica em 632,8 nm, devido ao efeito eletrocromico nos filmes de óxido de V. Observa-se que estes filmes apresentam durante a intercalação (e também na deintercalação) o efeito eletrocromico catódico (a transmitância diminui com o aumento da carga inserida no eletrodo) e anódico (a transmitância aumenta com a carga inserida), gerando então picos e vales nas curvas da transmitância, em função da carga inserida e extraída.

Pode-se verificar que o número de picos e de vales aumentam com a temperatura de tratamento térmico, com um único vale para os filmes amorfos depositados por SP (CD e tratados a 200 °C), um vale e um pico para o filme CD-EB e dois vales e dois picos para os filmes cristalinos. Uma análise mais detalhada mostra a existência de uma correlação entre as fases cristalinas do composto $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ e os picos e vales da transmitância óptica, como a que realizamos recentemente [15], onde foi concluído que a transmitância decresce com a carga inserida nas regiões de fase única do $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ e cresce na região de duas fases, criando entre elas picos e vales (máximos e mínimos).

Observa-se que a variação da transmitância entre o valor máximo e mínimo é baixa, entre 10 e 20 %, e que os filmes CD são os que apresentam as maiores transmitância (mais claros), que diminuem com o aumento da temperatura de tratamento térmico, resultado também observado na Tabela 3-5.

Os valores da eficiência óptica média dos seis eletrodos da Figura 3-20 são mostrados na Tabela 3-5. Verifica-se que a eficiência é bastante baixa para todos os eletrodos, não havendo nenhuma correlação com a temperatura de tratamento térmico.

Figura 3-20 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) *versus* a capacidade de carga dos filmes de óxido de V.

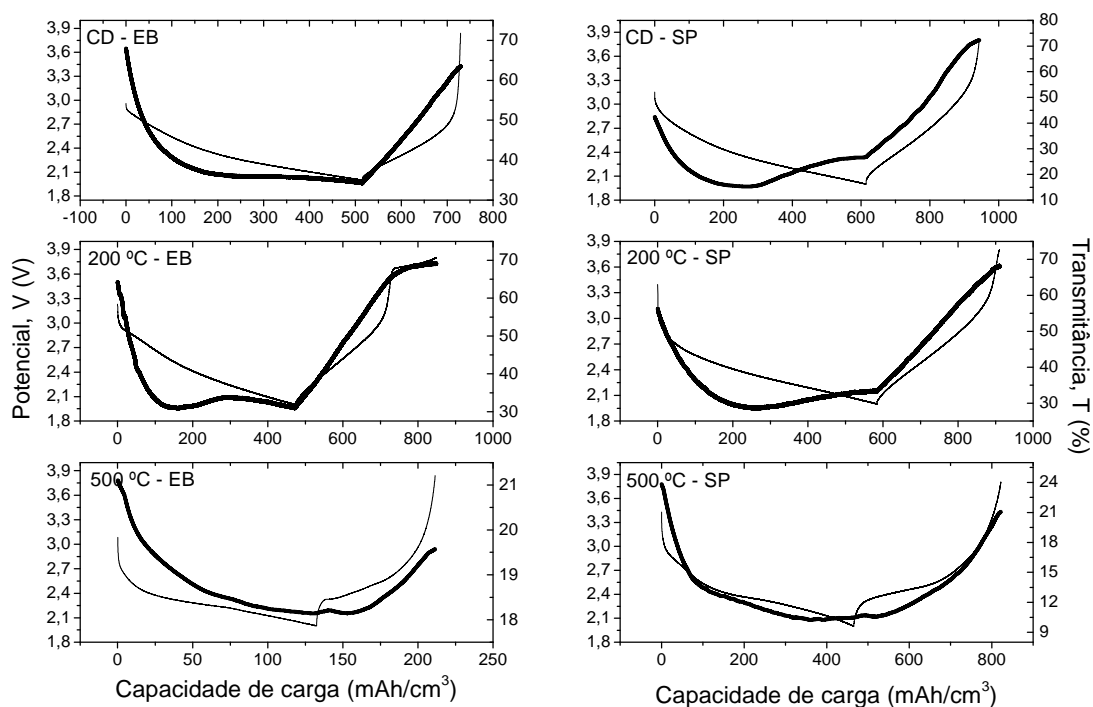


Os resultados dos ensaios de cronopotenciometria para os eletrodos dos filmes de óxido de Mo são apresentados na Figura 3-21, onde verifica-se que o potencial da cela (em torno de 3,1 V) é menor que o potencial observado na cela tendo o óxido de V como catodo, e observa-se também que a queda ôhmica das celas é maior nos catodos tratados termicamente.

Nos filmes de óxido de Mo observa-se também que, independente da técnica de deposição, há uma diminuição na capacidade de carga dos filmes com o aumento da temperatura de tratamento térmico, fato semelhante ao observado por Todd M. McEvoy e Keith J. Stevenson em filmes eletrodepositados [72].

As curvas de potencial apresentaram um decréscimo monotônico com o aumento da carga intercalada, exceto sutis inflexões na curva de descarga do filme depositado por SP e tratado a 500 °C, que estão relacionadas com a estrutura cristalina ortorrômbica do MoO_3 ($\alpha\text{-MoO}_3$) observada no difratograma deste filme (Figura 3-6). Deve ser observado que dentro do intervalo de potencial estudado o composto Li_xMoO_3 continua com a estrutura cristalina ortorrômbica, o que explica o comportamento monotônico das curvas de carga e descarga deste eletrodo.

Figura 3-21 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) versus a capacidade de carga dos filmes de óxido de Mo.



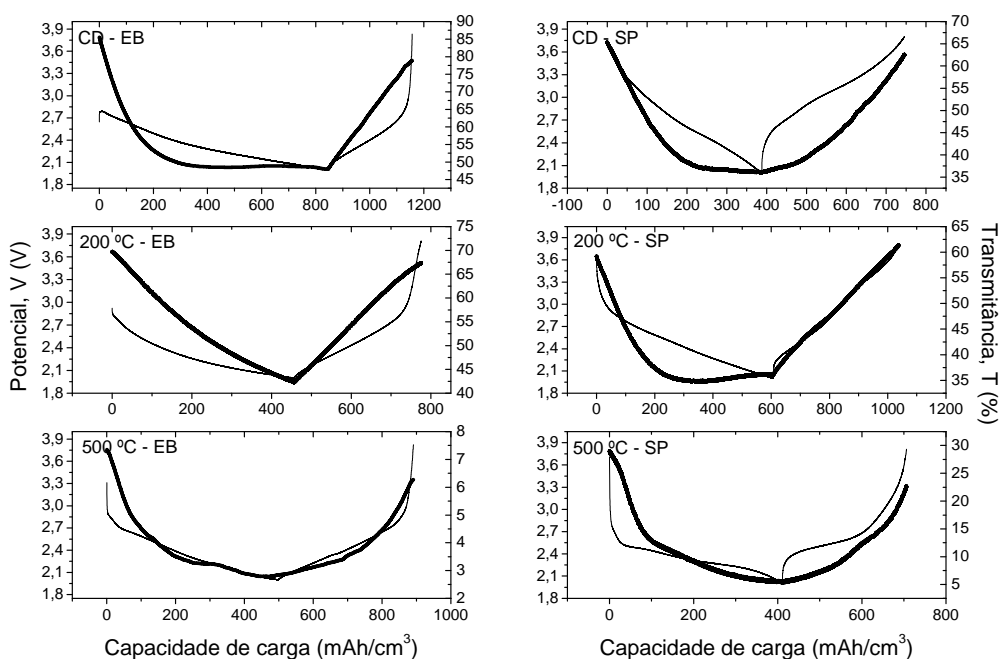
A diferença entre transmitância máxima e mínima é maior nos filmes CD (cerca de 30%) e decresce com o tratamento térmico. As curvas da transmitância apresentam mínimos na intercalação para os filmes CD e os tratados a 200 °C, que desaparecem nos filmes tratados a 500 °C. A presença destes mínimos na curva da transmitância é relatada na literatura para filmes amorfos destes óxidos, depositados por sputtering reativo em diferentes fluxos de O₂ [57].

Na Figura 3-22 são mostrados os resultados obtidos para os eletrodos de filmes de óxido misto Mo-V. As curvas de descarga são todas monotônicas, indicando uma estabilidade na estrutura cristalina do composto Li_xMo_yV_zO₃ dentro do intervalo de intercalação estudado, como observado no composto M_{0,5}V_{0,5}O_{2,75} [73].

O potencial da cela cujos catodos são filmes depositados por SP é igual a 3,6 V, igual a dos catodos de óxido de V, Figura 3-20. Observa-se que queda ôhmica aumenta proporcionalmente à temperatura de tratamento térmico do correspondente filme, resultando em uma queda brusca de 3,6 a 2,6 V para o catodo do filme depositado por SP tratado a 500 °C.

As capacidades de carga não mostram uma clara dependência com o tratamento térmico dos correspondentes filmes, mantendo-se no intervalo de 400 a 600 mAh, exceção para o filme CD por EB (~ 800 mAh), mas com uma curva de carga-descarga muito assimétrica, como a exibida pelo correspondente eletrodo de óxido de Mo.

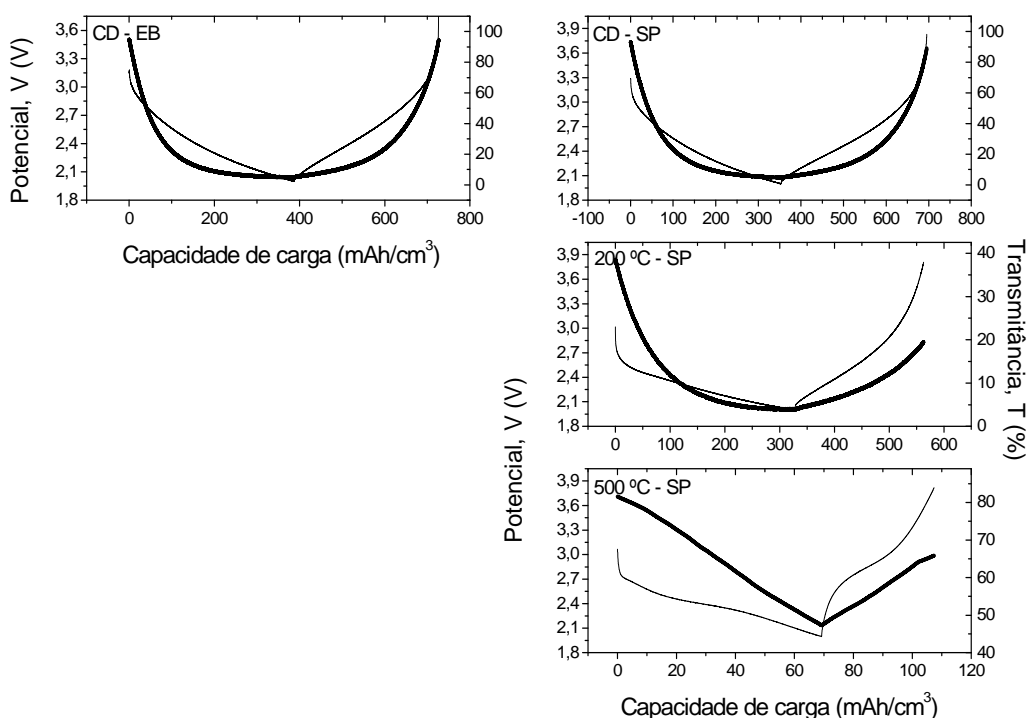
Figura 3-22 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) *versus* a capacidade de carga dos filmes de óxido de Mo-V.



Não se observa uma mudança significativa no efeito electrocrômico destes filmes do óxido misto Mo-V, com a transmitância mostrando curvas muito semelhantes às observadas nos filmes dos óxidos de Mo, Figura 3-21, com a transmitância dos filmes diminuindo com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Na Figura 3-23 são mostrados os resultados de cronopotenciometria nos filmes de óxido de W. As curvas da variação do potencial *versus* capacidade de carga mostram comportamento monotônico para os filmes CDs e o tratado a 200 °C, típico de estruturas amorfas, como de fato comprovam os difratogramas destes filmes, Figura 3-8, e pequenas inflexões na curva de carga do filme tratado a 500 °C. Estas inflexões estão relacionadas às estruturas cristalinas monoclinicas, tetragonal e cúbica, que ocorrem no óxido Li_xWO_3 à medida que aumenta a concentração de íon Li^+ intercalados no óxido de W [18, 74].

Figura 3-23 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) *versus* a capacidade de carga dos filmes de óxido de W.



Verifica-se que as capacidades de carga intercalada e deintercalada nestes óxidos são maiores nos dois filmes amorfos que no cristalino (Tabela 3-5), este último apresentando ainda uma baixa reversibilidade na intercalação-deintercalação. Na literatura os resultados são contraditórios, já que há trabalhos mostrando que a capacidade de carga é

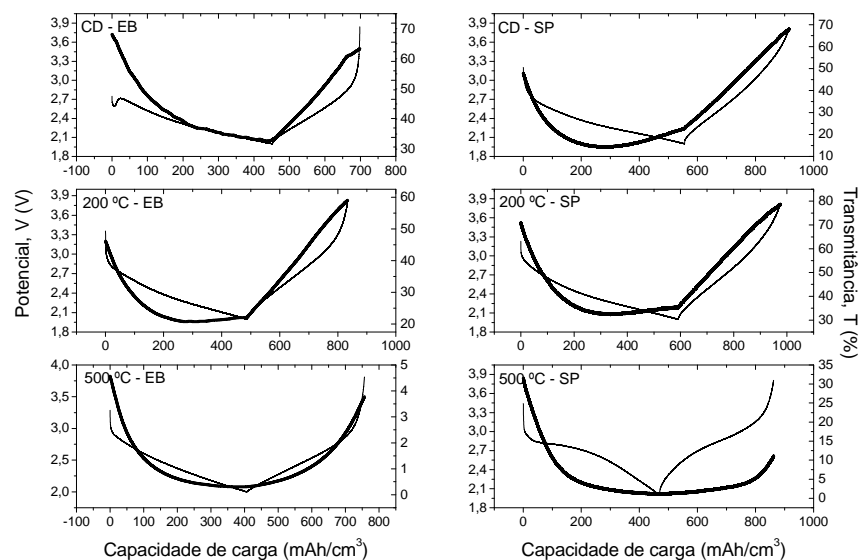
maior nos eletrodos de filmes policristalinos [74, 75] e em outros, a maior capacidade é observada em eletrodos de filmes amorfos [76,77,32].

Resultados diferentes podem ser obtidos se o eletrodo é preparado com baixas concentrações de água incorporada, como mostrado por Aishui Yu et al. [78] no estudo de eletrodos de pós de óxido de W sintetizados na forma de pastilhas com uma pequena quantidade de água. O estudo mostrou uma diminuição na capacidade de carga e na reversibilidade do eletrodo com a retirada da água incorporada.

Como já observado nos ensaios de VC, item 3.2.4, os filmes CD apresentam as maiores variações na transmitância em 632,8 nm, assim como uma alta reversibilidade. Os eletrodos dos filmes tratados a 200 e 500 °C indicam uma estreita faixa de transmitância reversível, como foi já observado nos ensaios de VCs, Tabela 3-4.

Na Figura 3-24 são mostrados os resultados obtidos nos ensaios de cronopotenciometria nos eletrodos de filmes de óxidos misto W-Mo. Nela observa-se que as curvas do potencial do eletrodo *versus* sua capacidade de carga são monotônicas. Um fato [e observado quando se compara as quatro curvas de carga e descarga do óxido de Mo, CD e tratado a 200 °C, Figura 3-21, e as correspondentes curvas do óxido misto W-Mo, verifica-se que elas são muito semelhantes nos formatos e nas capacidades de carga, o que é surpreendente, já que pelos difratogramas de raios X destas amostras, apenas a presença de óxido de W foi identificada. O mesmo pode ser dito das curvas da transmitância gerado pelo efeito eletrocromico, onde se verifica uma semelhança remarcável entre os valores das transmitâncias e os formatos das curvas dos correspondentes eletrodos.

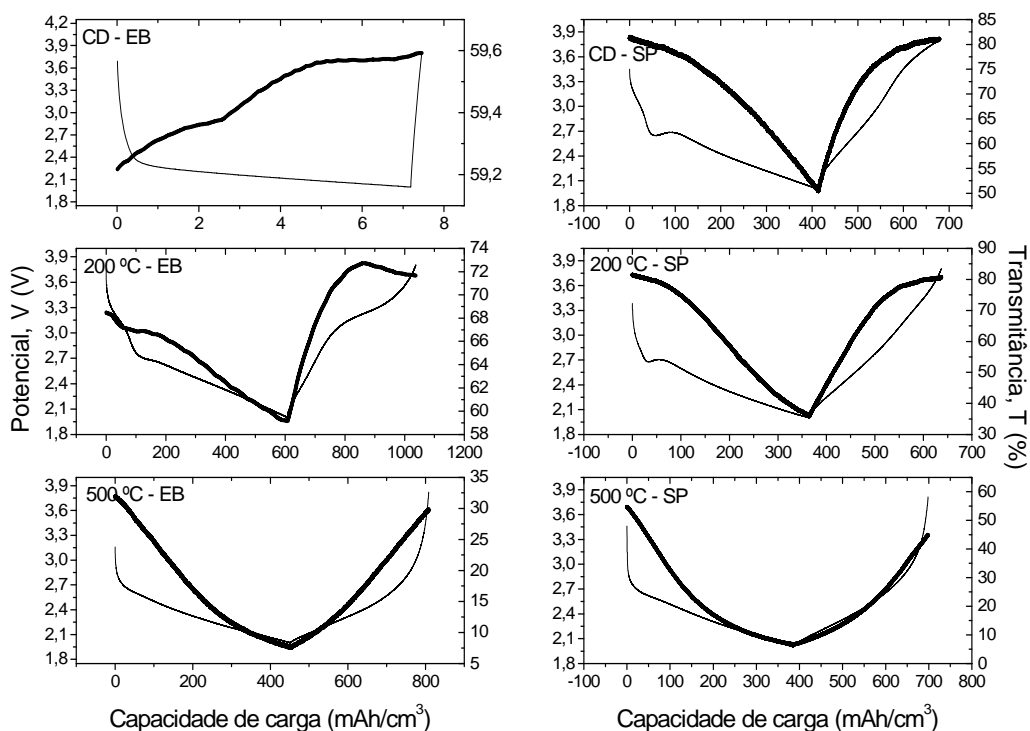
Figura 3-24 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) *versus* a capacidade de carga dos filmes de óxido de W-Mo.



Os filmes tratados a 500 °C apresentam efeitos electrocrômicos desprezíveis, seja pela baixíssima variação na transmitância, seja pela irreversibilidade óptica.

Na Figura 3-25 são mostrados os resultados obtidos pela aplicação da técnica de cronopotenciometria e medida simultânea da transmitância óptica nos filmes de óxido misto W-V. Todos os filmes são electrocrômicos com exceção do CD por EB. As curvas de carga e descarga dos filmes amorfos (CD e tratado a 200 °C) apresentam inflexões, com um ombro (degrau + salto) em torno de 3,1 V e outro em 2,7 V, indicando claramente uma sinergia na resposta electroquímica do óxido misto W-V. Interessante observar que as curvas de carga e descarga de ambos os filmes cristalinos (tratamentos a 500 °C) são monotônicas, sem inflexões, talvez devido à característica nanocristalina destes filmes, Figura 3-9.

Figura 3-25 – Potencial da cela (V x Li) (linha fina) e transmitância óptica (linha grossa) *versus* a capacidade de carga dos filmes de óxido de W-V.



A capacidade de carga dos eletrodos destes filmes mantém aproximadamente constante em torno de 400 mAh/cm³, subindo para cerca de 600 mAh/cm³ para o filme depositado por EB tratado a 200 °C.

Neste óxido misto o efeito da sinergia na transmitância óptica é bastante visível: 1) observa-se um aumento na variação ΔT da transmitância do óxido misto em relação ao valor de ΔT observado no filme de óxido de V e uma diminuição de ΔT em relação ao valor observado no óxido de W (pelo menos para o filmes CD); 2) a curva da transmitância varia quase linearmente com a carga inserida ou extraída do eletrodo (formando um V na curva carga-descarga). Esta é uma mudança radical frente às curvas da transmitância de cada óxido em separados, Figura 3-20 e Figura 3-23, muito apropriada para a construção de dispositivos electrocrômicos.

Na Tabela 3-5 estão agrupados os resultados de capacidade de carga intercalada e deintercalada, a porcentagem da intercalação reversível e as eficiências ópticas médias em 632,8 nm, obtidos das Figuras 3-20 a 3-25.

As maiores capacidades de carga na intercalação e deintercalação foram observadas nos eletrodos dos filmes do óxido de V, particularmente nos filmes tratados a 500 °C, resultado já obtidos nos voltamogramas destes óxidos, Figura 3-11. Um aumento na

capacidade de carga após tratamento térmico foi também observado em filmes de óxido de V depositados pela técnica do filamento aquecido [15] e por *dip-coating* em uma solução gel [55]. Por outro lado, como mostra a Tabela 3-5, os eletrodos de óxido de V foram os que mostraram as menores eficiências ópticas em 632,8 nm.

A Tabela 3-5 mostra também que as menores capacidades de intercalação de carga ocorreram nos filmes de óxido de W (na média). Diferente do óxido de V, o tratamento térmico a 500 °C abaixa drasticamente a capacidade de carga deste eletrodo. Como comentado acima, esta conclusão não é de consenso, havendo resultados contrários a este, mostrando que vários fatores devem influenciar a capacidade de intercalação iônica nestes óxidos. No entanto, a Tabela 3-5 mostra que as maiores eficiências eletrocromicas em 632,8 nm foram observadas exatamente para os filmes destes óxidos, ou seja, os eletrodos de maiores capacidades de carga (filmes de óxidos de V) têm as menores eficiências ópticas, enquanto que os de menores capacidades (filmes de óxidos de W) têm as maiores eficiências.

Os eletrodos dos filmes dos óxidos de Mo apresentaram capacidades de carga maiores que dos óxidos de W e menores que dos óxidos de V. As capacidades dos filmes dos óxidos mistos W-Mo são maiores que as dos óxidos de W, mas muito semelhantes às dos filmes dos óxidos de Mo. Os eletrodos dos óxidos mistos de V, ou seja, os óxidos de Mo-V e W-V, têm em média capacidades de carga menores que as dos óxidos de V.

É interessante observar que as capacidades de carga de todos os óxidos tratados a 500 °C são menores que as capacidades de carga dos correspondentes óxidos CD ou tratado a 200 °C, exceção aos eletrodos de óxido de V cujas capacidades de carga aumentam quando tratados a 500 °C.

Tabela 3-5 – Capacidade de carga e eficiência óptica dos filmes estudados, obtidos na cronopotenciometria.

Amostras	Temperatura do tratamento térmico (°C)	Capacidade de carga			Eficiência óptica na intercalação (cm ² /C)	
		intercalada	deintercalada	Porcentagem reversível		
		(mAh/cm ³)	(mAh/cm ³)	(%)		
V	EB	CD	745,4	637,8	85,6	1,55
		200	544,8	454,1	83,3	1,28
		500	903,2	737,2	81,6	1,99
	SP	CD	352,9	344,6	97,7	5,39
		200	412,1	377,5	91,6	3,93
		500	1080,8	870,9	80,6	4,36
Mo-V	EB	CD	846,2	311,1	36,8	4,13
		200	457,0	318,3	69,6	6,62
		500	498,8	392,3	78,7	11,81
	SP	CD	388,0	357,9	92,2	6,21
		200	607,5	430,0	70,8	3,28
		500	411,4	294,9	71,7	16,14
Mo	EB	CD	515,2	214,1	41,6	4,33
		200	472,5	376,0	79,6	4,93
		500	132,5	79,0	59,6	3,86
	SP	CD	614,8	328,8	53,5	3,25
		200	584,1	326,5	55,9	3,58
		500	465,7	356,3	76,5	7,47
W-Mo	EB	CD	452,8	245,6	54,2	5,43
		200	487,0	346,6	71,2	4,58
		500	406,9	349,4	85,9	19,99
	SP	CD	556,0	359,2	64,6	5,39
		200	591,7	383,0	64,7	4,74
		500	469,5	392,8	83,7	29,08
W	EB	CD	387,7	339,0	87,4	28,60
		200	—	—	—	—
		500	—	—	—	—
	SP	CD	353,6	341,9	96,7	31,94
		200	328,7	234,2	71,3	27,82
		500	69,2	38,1	55,1	31,60
W-V	EB	CD	7,2	0,3	3,8	—
		200	608,6	428,7	70,4	0,99
		500	452,7	355,5	78,5	12,39
	SP	CD	413,8	264,9	64,0	4,64
		200	365,9	271,1	74,1	8,95
		500	386,6	311,7	80,6	22,51

Pode ser visto que não há reversibilidade eletroquímica nos primeiros ciclos de carga e descarga, ou seja, nem toda carga inserida no eletrodo é extraída na deintercalação, quando o potencial é reversivelmente alterado entre o OCV a 2,0 V e vice-versa. Em alguns eletrodos perdas de até 50% são observadas, um resultado frequentemente relatado na literatura para vários óxidos [68].

Comparados com resultados da literatura as capacidades de carga dos eletrodos estudados neste trabalho concordam relativamente bem com os mesmos, lembrando

porém que correntes diferentes e técnicas diferentes podem produzir respostas diferentes [79,66]. Park et al. [66] mediram por cronopotenciometria a capacidade de carga de filmes de óxido de V de diferentes espessuras depositados por SP reativo, em intercalações até 2 V vs. Li, sob uma corrente de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ - μm , capacidades de $1080 \text{ mAh}/\text{cm}^3$, no filme de 1750 \AA . Num outro trabalho em filmes de óxido de V depositados pela mesma técnica sob diferentes razões Ar/O₂ [80], sob uma corrente de $100 \mu\text{A}$, obtiveram capacidades de 90 a $880 \text{ mAh}/\text{cm}^3$, mostrando a importância do oxigênio na obtenção de filmes com alta capacidade de carga. Alamarguy et al. estudando fatores que influenciam a capacidade de carga durante as ciclagens por VC aplicadas a filmes de óxido de V depositados por sol-gel [81], observaram que a capacidade depende fortemente da temperatura de tratamento térmico do filme, obtendo para um filme tratado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ uma capacidade de $236 \text{ mAh}/\text{cm}^3$. As VCs foram aplicadas entre 3,0 e 3,7 V vs. Li.

Para filmes de óxido de Mo, West e Whitacre [82] obtiveram capacidades de $250 \text{ mAh}/\text{cm}^3$, medidas por cronopotenciometria sob uma densidade de corrente de $700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ramana e Julien [83] estudaram a influência da temperatura do substrato em filmes de óxido de Mo depositados por PLD e obtiveram como resultado para as temperaturas de deposição de 200 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, capacidades iguais a 325 e $500 \text{ mAh}/\text{cm}^3$, respectivamente. Resultado contrário aos obtidos neste trabalho, mas deve-se considerar que os filmes são submetidos ao tratamento térmico após a deposição e não durante. Yang et al. [84] estudaram filmes de óxido de W depositados por SP, por voltametria cíclica entre 3,8 e 2,2 V vs. Li, obtiveram capacidades iguais a 147 , 226 e $82 \text{ mAh}/\text{cm}^3$, nos filmes CD, tratados a 200 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Em filmes depositados sob diferentes temperaturas do substrato Hutchins et al. [85], que obteve capacidades de carga entre 500 e $333 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ para temperaturas do substrato entre 100 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados das capacidades de eletrodos de filmes de óxido misto que foram obtidos neste trabalho são também semelhantes aos encontrados na literatura. Yang et al. [86] estudaram a influência da incorporação de W nos filmes de óxido de V depositados por sol-gel. Eles observaram que quanto maior a razão W/V, maior a capacidade de carga no primeiro ciclo, obtendo para razões entre 0,05 e 0,15, valores de capacidade entre 102 a $220 \text{ mAh}/\text{cm}^3$, inferiores a maioria dos resultados deste trabalho, cuja razão W/V é provavelmente maior.

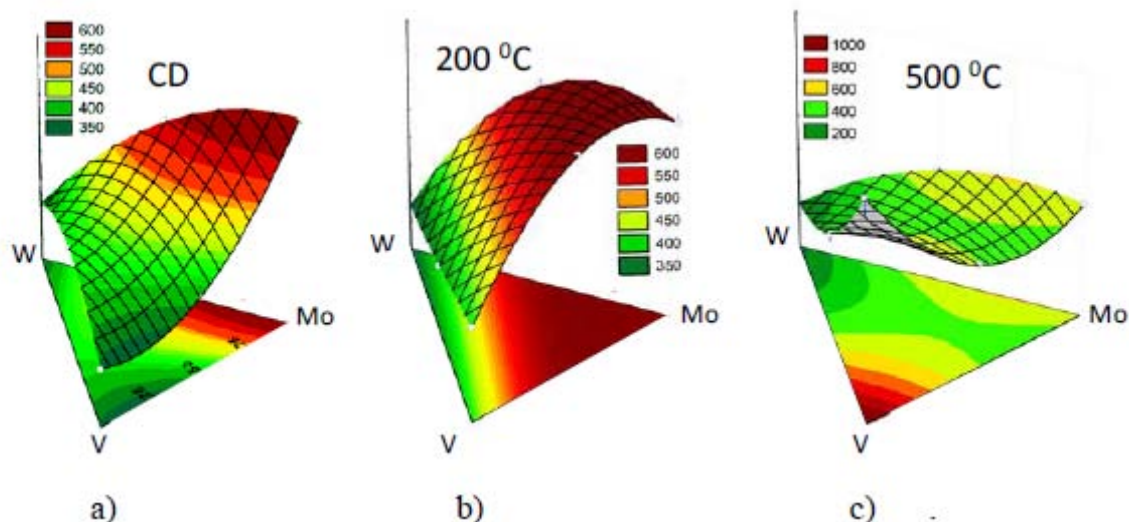
Filmes de óxido misto Mo-V foram estudados por Jin et al. [43], obtendo valores de capacidade entorno de $100 \text{ mAh}/\text{cm}^3$, para filmes depositados por sol-gel. O valor é baixo, comparado ao deste trabalho, provavelmente devido à grande espessura do filme de

8000 Å, e há trabalhos indicando que quanto maior a espessura menor a capacidade de carga [66], além das capacidades terem sido obtidas por medidas de VC. Gesheva et al. [94] em um estudo em filmes do óxido misto W-Mo, obtidos pelo método químico de decomposição térmica sobre substratos a 200 °C, obtiveram capacidades de intercalação igual a 116,3 mC/cm² em filmes como-depositados e igual a 195.3 mC/cm² em filmes tratados a 400 °C por 1 hora.

Uma forma bastante útil que auxilia na visualização da tendência do comportamento de uma grandeza que depende de várias variáveis é através da construção da sua superfície de resposta, construída a partir de poucas medidas da grandeza, por meio de ajustes matemáticos [30]. Neste trabalho são mostradas as curvas de superfícies de resposta da capacidade de carga na intercalação e as correspondentes superfícies de resposta da eficiência eletrocromica em 632,8 nm. Ambas as superfícies são construídas em função da composição dos óxidos W-Mo-V, usando os dados da Tabela 3-5.

A Figura 3-26 mostra as superfícies de resposta da capacidade de carga de intercalação iônica nos eletrodos de filmes depositados por SP em função da composição dos filmes e dos seus tratamentos térmicos. Observa-se que os eletrodos dos filmes CD e tratados a 200 °C tem comportamentos semelhantes entre si, com a capacidade de carga máxima nos eletrodos com alta concentração e óxido de Mo. Com o tratamento a 200 °C as maiores capacidades se deslocam para os óxidos mistos de Mo (Mo-V e W-Mo). Os eletrodos de filmes tratados a 500 °C mostram uma inversão neste comportamento, com o máximo na capacidade de carga deslocando-se para o óxido de V, com um aumento considerável da capacidade de carga. Estes resultados foram interpretados, considerando que o tratamento térmico a altas temperaturas tende a aumentar o tamanho dos grãos cristalinos, tornando a estrutura planar dos óxidos de V mais ordenada e mais longa e, conseqüentemente, aumentando a densidade de sítios de intercalação entre os planos cristalinos da estrutura planar.

Figura 3-26 – Superfície de resposta da capacidade de carga na intercalação para os eletrodos de filmes depositados por SP, a) como-depositado, b), tratado a 200 °C e c) a 500 °C.



A Tabela 3-5 mostra também as eficiências ópticas médias, $\Delta A/\Delta\rho$, calculadas pelos dados da cronopotenciometria. Observa-se que as menores eficiências são observadas para os filmes dos óxidos de V (cerca de 3,0 cm²/C, em média) e as maiores para os filmes de óxido de W (cerca de 30,0 cm²/C), menor que os 43,3 cm²/C medido nos ensaios de VC para estes filmes (Tabela 3-4).

Como já concluído dos resultados das VCs, os óxidos mistos de W-V e W-Mo, têm eficiências menores que a do óxido de W, fato observado por Karuppasamy e Subrahmanyam, que mostraram que a adição de óxido de V na mistura W-V diminui a eficiência óptica do óxido de W [63]. Os óxidos mistos de W-V e Mo-V, têm eficiências maiores que a do óxido de V, como já observado nos ensaios de VCs. Em média, as eficiências dos óxidos misto W-Mo são maiores que as dos óxidos misto Mo-V.

Observa-se um sistemático e considerável aumento na eficiência ótica de todos os filmes mistos tratados a 500 °C, independente da técnica de deposição, o que não ocorre nos óxidos monometálicos, onde se observa até uma diminuição na eficiência sob este tratamento térmico. Aqui também os resultados descritos na literatura são contraditórios, pois experimentos mostram que para o filme de óxido de W a eficiência em 632,8 nm é maior no óxido amorfo que no cristalino [87,88,89].

Como pode ser verificado, o tratamento térmico a 500 °C tem um grande efeito na eficiência óptica, mas é também influenciado pela técnica que o filme é depositado: a eficiência do filme de óxido de Mo depositado por EB é metade da observada no filme

depositado por SP, como já indicava a curva dA/dt destes óxidos, Tabela 3-4, embora os difratogramas de ambos os filmes sejam muito semelhantes (Figura 3-6).

As eficiências ópticas dos eletrodos estudados neste trabalho estão de acordo com os resultados encontrados na literatura. Ostermann e Smarsly [90] obtiveram eficiências entre 31 e 33 cm^2/C em filmes de óxido de W depositados por evaporação térmica. Yang et al. [84] mediram a eficiência óptica do óxido de W em três temperaturas de tratamento diferentes, em filmes depositados por SP e observaram uma flutuação na eficiência óptica com a temperatura, sendo iguais a 39,4, 40,4 e 31,1 cm^2/C para o filme como-depositado, tratado a 200 e a 300 °C respectivamente. Cogan et al. [91] estudaram o eletrocromismo em filmes de óxido de V depositados por SP e observaram uma eficiência óptica de 6 cm^2/C . Já filmes de óxido de Mo eletrodepositados foram estudados por McEvoy e Stevenson [72], que mediram a eficiência óptica no filme CD e no tratado a 250 °C, com resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho, já que o filme tratado apresentou o dobro da eficiência do filme CD (6,3 contra 15,8 cm^2/C). No entanto Bélanger e Laperrière [92] observaram um comportamento contrário para filmes tratados nas temperaturas de 400 e 550 °C, para o mesmo tipo de deposição, e eficiências iguais a 30 e 10 cm^2/C , respectivamente.

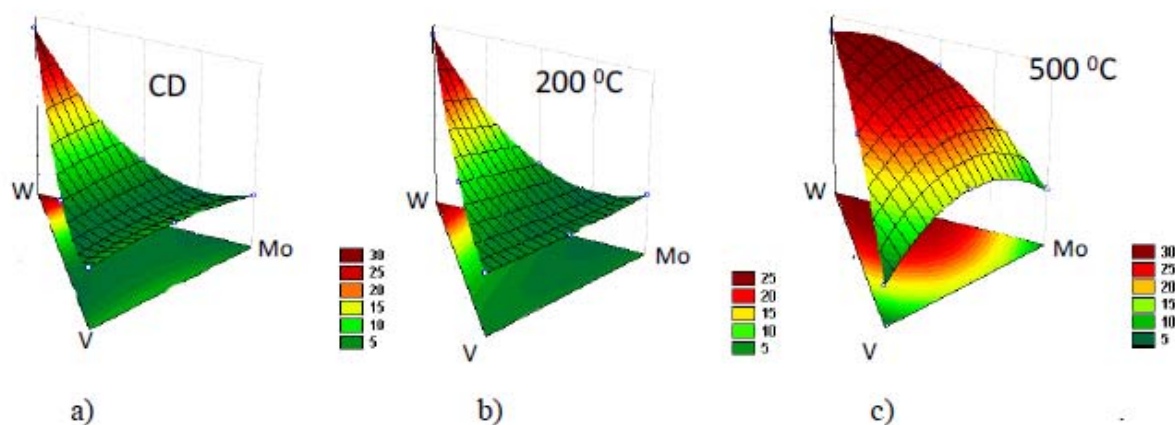
Os resultados da eficiência óptica dos filmes mistos obtidos neste trabalho são, em geral, menores que os indicados na literatura, possivelmente devido à diferença na porcentagem dos óxidos, à técnica utilizada na medida da eficiência e ao método de deposição. Como exemplo, Patil e Patil [93], obtiveram eficiências iguais a 63, 57, 49 cm^2/C , para filme de W-Mo com porcentagens de óxido de Mo iguais a 2, 6 e 10 %, respectivamente, em filmes depositados por spray pyrolysis e tratados termicamente a 400 °C por 1 hora. Gesheva et al. [94] compararam a eficiência óptica em 550 nm entre filmes de óxido W-Mo com e sem tratamento térmico a 400 °C e observaram um comportamento contrário aos resultados deste trabalho, pois a eficiência diminuiu de 110,1 para 51,0 cm^2/C .

Óxidos mistos de W-V foram caracterizados opticamente em 550 nm por Rougier et al. [95] que verificaram uma diminuição da eficiência com o aumento da quantidade de óxido de V na mistura, obtendo 36, 28 e 14 cm^2/C , para porcentagens de 4, 10 e 20 % de V. Karuppasamy e Subrahmanyam [64] observaram este mesmo comportamento para filmes depositados por SP, com valores de 40, 26 e 12 cm^2/C para porcentagens de 9, 9,5 e 11 % de V. Para filmes depositados por sol-gel [96] Ozer e Lambert observaram um comportamento um pouco diferente, pois com pequenas porcentagens de V houve um aumento da eficiência no óxido misto, com valores iguais a 41, 46, 47, 43, 37 e 34 cm^2/C para

as porcentagens molares em $(1-x)\text{WO}_3+(x)\text{V}_2\text{O}_5$ iguais a 0,5, 2,5, 3,5, 5,0, 7,5 e 10 %. A eficiência óptica também foi alta para filmes de óxido Mo-V como mostrado Jin et al. [97] que obtiveram $64 \text{ cm}^2/\text{C}$ de eficiência óptica em filmes formados por eletrodeposição catódica, na razão molar de 5% do Mo em V_2O_5 .

O comportamento da eficiência óptica dos óxidos puros e em suas misturas pode ser visualizado pelas superfícies de resposta da eficiência em função da composição e dos tratamentos térmicos. A Figura 3-27 mostra as superfícies de resposta da eficiência óptica na intercalação nos filmes depositados por SP (estas figuras foram construídas baseadas na composição nominal 50/50 para os óxidos mistos).

Figura 3-27 – Superfície de resposta da eficiência eletrocromica para os eletrodos de filmes depositados por SP, a) como-depositado, b) tratado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e c) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

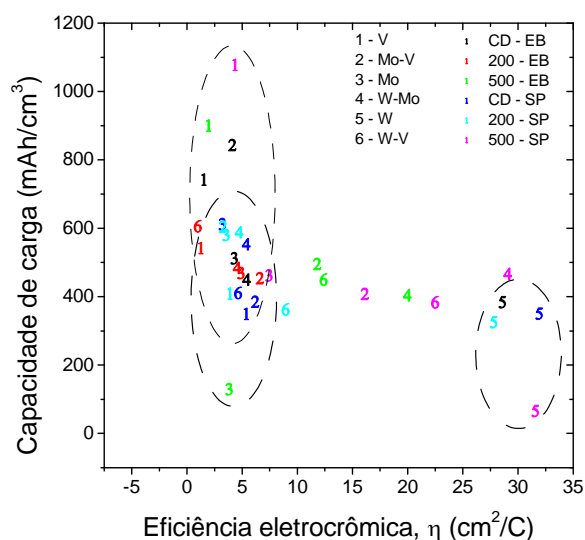


Como pode ser observado, na Figura 3-27 o comportamento da eficiência óptica (η) é o mesmo para os filmes CD e tratado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, η é máximo para o óxido de W, diminui em valor para os óxidos misto W-V e W-Mo até os menores valores para os óxidos puros de Mo e V e da mistura Mo-V. As eficiências para os eletrodos dos filmes tratados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ são diferentes, pois embora a maior eficiência ainda seja a do óxido de W, as eficiência dos óxidos mistos W-V e W-Mo aumentam significativamente e, embora os óxido puros de Mo e V ainda mostram os menores valores de η , há um efeito sinérgico no óxido misto Mo-V, aumentando a eficiência deste composto em relação a seus óxidos puros.

Numa comparação entre a eficiência óptica e a capacidade de carga as performances são invertidas, com a eficiência óptica decrescendo em valor na sequência dos óxidos: W, W-Mo, W-V, Mo, Mo-V e V. No entanto, a capacidade de carga dos eletrodos em

valores decrescentes é: V, Mo-V, W-Mo, Mo, W-V e W. Desta forma pode-se afirmar que seria difícil, se não impossível, obter um filme tendo as duas características favoráveis para aplicação simultânea como microbateria e dispositivo eletrocromico.

Figura 3-28 – Capacidade de carga *versus* eficiência eletrocromica na intercalação para todos os filmes estudados.



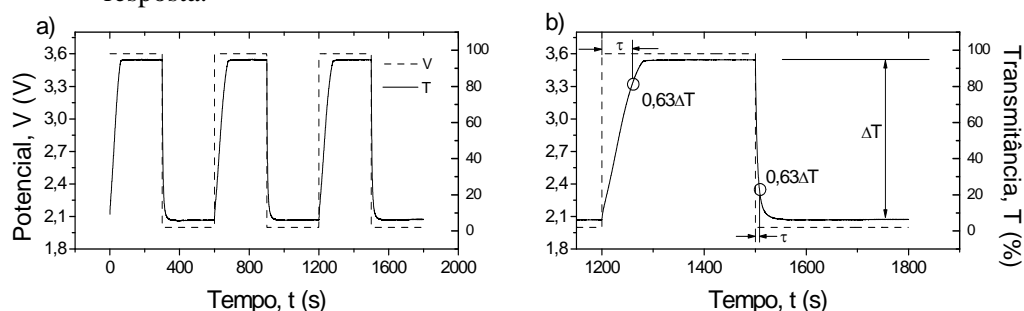
Estas conclusões podem ser também obtidas quando se analisa o gráfico da dependência entre a capacidade de carga e a eficiência óptica, como mostrado na Figura 3-28, construída com os dados da Tabela 3-5 para todos os filmes, na intercalação. Três regiões podem ser claramente identificadas: uma de alta eficiência óptica e capacidades de carga de baixa a média, formada basicamente pelo óxido de W puro; uma região de capacidades médias a altas com eficiências ópticas muito baixas, formado pelo óxido de V puro e uma terceira região, caracterizada por eletrodos com capacidades carga de baixa à média e eficiências baixas, formada pelo óxido de Mo puro. As três regiões se agrupam na forma de um ângulo reto, com os dados dos óxidos binários se distribuindo ao longo dos dois eixos do ângulo. Assim, as variáveis capacidade de carga e eficiência óptica em eletrodos eletrocromicos comportam-se como variáveis independentes entre si.

3.2.6 Cronoamperometria e Eletrocromismo em 632,8 nm

Na Figura 3-29 é mostrada a resposta óptica típica (em 632,8 nm) de um catodo eletrocromico (no caso, o filme do óxido de W, CD, depositados por EB), decorrente

da aplicação de três ciclos de cronoamperometria, conforme descrito no item 2.2.5.5 e também o esquema utilizado para determinar o tempo de resposta τ . Na cronoamperometria foram aplicados três passos de potencial de 2,0 e 3,6 V e registradas as variações da corrente e da transmitância óptica.

Figura 3-29 – a) Potencial da cela e transmitância óptica *versus* tempo para o filme de óxido de W, CD e depositado por EB; b) Esquema utilizado para determinação do tempo de resposta.



Devido à grande semelhança entre os gráficos da transmitância óptica *versus* tempo para filmes estudados, será mostrado na Tabela 3-6, apenas os resultados das medidas do tempo de resposta, dos processos de intercalação e deintercalação calculados destes gráficos. A influência das diferenças nas áreas ativas dos filmes no cálculo do τ serão desconsideradas [98], pois o valor médio e o seu desvio são muito pequenos, $(1,32 \pm 0,04)$ cm^2 .

Também foi medida a variação total da transmitância óptica (ΔT) ocorrida nos catodos, por sua importância na caracterização de materiais eletrocromicos. Assim, são mostrados na Tabela 3-6 os valores de τ e ΔT .

Observa-se diretamente nos dados da Tabela 3-6 que os valores de τ são diferentes para a intercalação e deintercalação, indicando diferentes cinéticas entre estes dois processos. Verifica-se também uma grande dispersão nos valores de τ , indo de 2,7 a 184 segundos e uma clara dependência com a temperatura de tratamento térmico. O mesmo comportamento pode ser visto para ΔT .

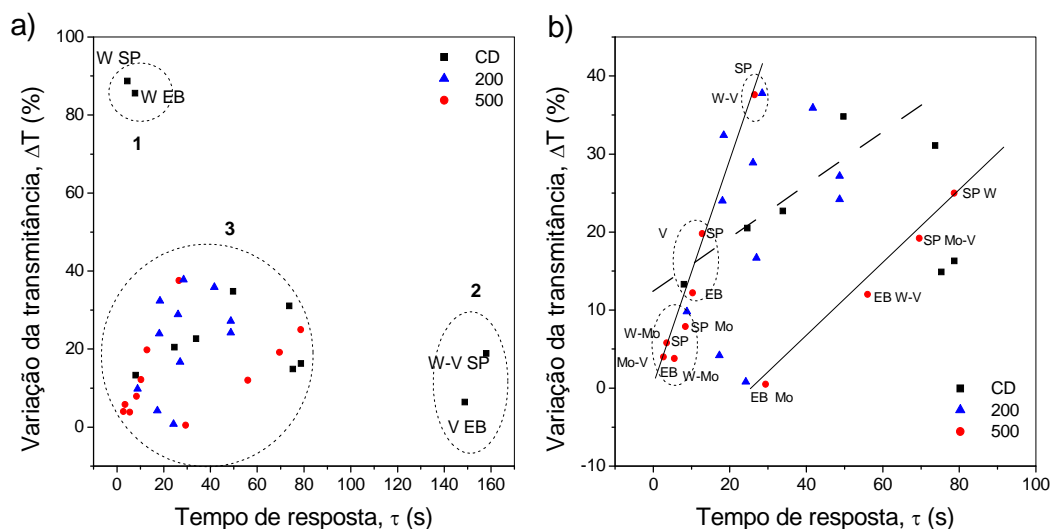
Outra maneira de se analisar os dados da Tabela 3-6 é através da Figura 3-30 a) onde estão colocados todos os dados de τ e de ΔT da Tabela 3-6, para a intercalação. Pode-se verificar que estas duas grandezas se agrupam em três grupos distintos: um com alto valor de ΔT e baixo τ (grupo 1), outro com baixo valor de ΔT e alto τ (grupo 2) e um terceiro

grupo, que concentra a maioria dos eletrodos, com ΔT e τ indo de valores muito baixos até valores médios (grupo 3). Todos os filmes tratados termicamente pertencem a este terceiro grupo.

Tabela 3-6 – Tempo de resposta τ e variação total da transmitância óptica ΔT nos ensaios de cronoamperometria aplicado aos catodos estudados.

Amostras		Temperatura do tratamento térmico	tempo de resposta, τ (s)		variação da transmitância (ΔT)
		(°C)	intercalação	deintercalação	(%)
V	EB	CD	85,1	99,5	6,4
		200	42,3	12,7	4,2
		500	10,3	49,1	12,2
	SP	CD	48,8	28	13,3
		200	80,3	44	9,8
		500	12,8	32,3	19,8
Mo-V	EB	CD	75,3	8,7	14,9
		200	18,1	5,0	24,0
		500	2,7	4,4	4,0
	SP	CD	24,6	71,8	20,5
		201	48,7	43,8	24,2
		500	69,5	234	19,2
Mo	EB	CD	78,7	12,1	16,3
		200	26,1	9,5	28,9
		500	29,4	68,9	0,5
	SP	CD	73,7	31	31,1
		200	48,7	12,3	27,2
		500	8,4	54,9	7,9
W-Mo	EB	CD	33,9	25	22,7
		200	41,7	28,7	35,9
		500	5,5	51,3	3,8
	SP	CD	49,7	28	34,8
		200	28,5	15,1	37,8
		500	3,5	216	5,8
W	EB	CD	4,46	40,74	88,7
		200	--	--	--
		500	--	--	--
	SP	CD	7,7	60	85,6
		200	27	196	16,7
		500	78,65	108	25,0
W-V	EB	CD	--	--	--
		200	24,2	126,6	0,8
		500	56	62,2	12,6
	SP	CD	158	31,7	18,9
		200	184	12	32,4
		500	26,5	147	37,6

Figura 3-30 – a) Agrupamento das grandezas ΔT e τ e b) dependência direta entre elas, para os filmes CD e os tratados a 500 °C.



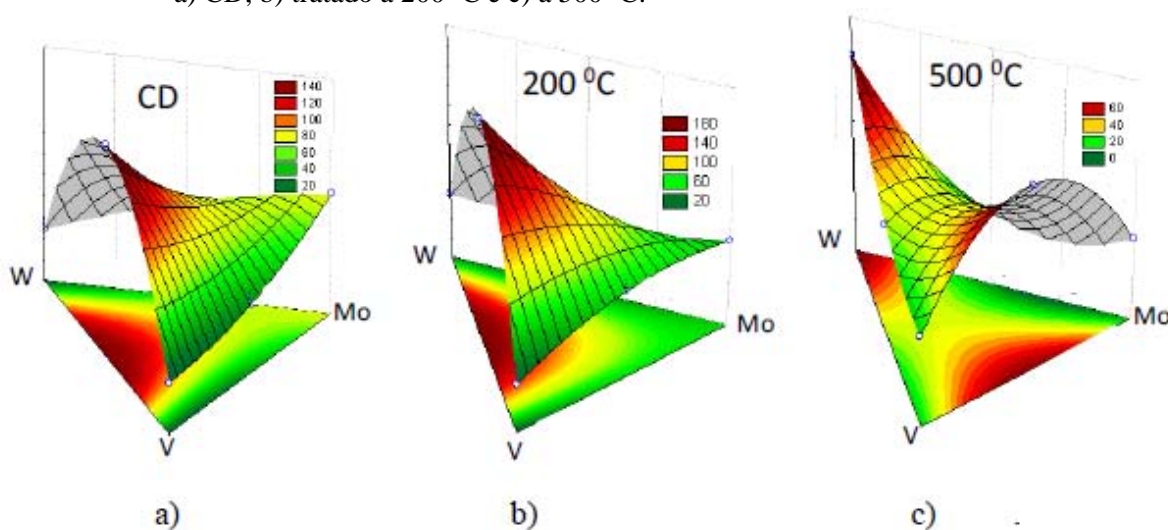
O grupo 1 (Figura 3-30 a)) é formado pelos filmes de óxidos de W, CD, depositados por SP e EB, sendo adequados para a construção de dispositivos electrocrômicos com alta modulação óptica (alto ΔT) e resposta rápida. Os eletrodos do grupo 2, formado pelos filmes de óxidos de V e V-W, CD, seriam adequados na construção de dispositivos com baixa variação na transmitância em longos tempos de intercalação (eletrodos de intercalação opticamente inertes).

Observando-se a distribuição das grandezas no grupo 3 percebe-se que o efeito imediato dos tratamentos térmicos é trazer para dentro deste grupo os eletrodos classificados no primeiro e segundo grupos. Não se vê, a princípio, neste terceiro grupo, uma clara distinção nos valores de ΔT e de τ entre os filmes CD e os tratados termicamente a 200 e 500 °C.

No entanto, a Tabela 3-6 mostra que nos eletrodos de filmes depositados por EB o valor de τ é sempre menor nos filmes tratados a 500 °C que nos filmes CD, mas isto quase sempre ocorre porque diminui, concomitantemente, o valor de ΔT , ou seja, quando o tempo de resposta é pequeno o efeito electrocrômico é desprezível (exceção para os eletrodos do primeiro grupo da Figura 3-30 a), como por exemplo o filme de óxido de Mo-V depositado por EB e tratado a 500 °C, que em 2,7 s teve uma variação na sua transmitância óptica de apenas 4 %. Esta correlação direta entre ΔT e τ pode ser vista na Figura 3-30 b) para todos os filmes tratados a 500 °C e também nos CDs (exceto os do primeiro e segundo grupo). Os eletrodos dos filmes tratados a 200 °C não mostram uma correlação entre τ e ΔT .

A Figura 3-31 mostra as superfícies de resposta de τ para a intercalação de carga nos eletrodos de filmes como-depositados por SP e tratados termicamente. As superfícies foram construídas adotando-se um modelo de ajuste quadrático nos dados experimentais e considerando que as misturas binárias estão na composição nominal 50/50 em massa.

Figura 3-31 – Superfícies para o tempo de resposta τ para os eletrodos de filmes depositados por SP, a) CD, b) tratado a 200 °C e c) a 500 °C.



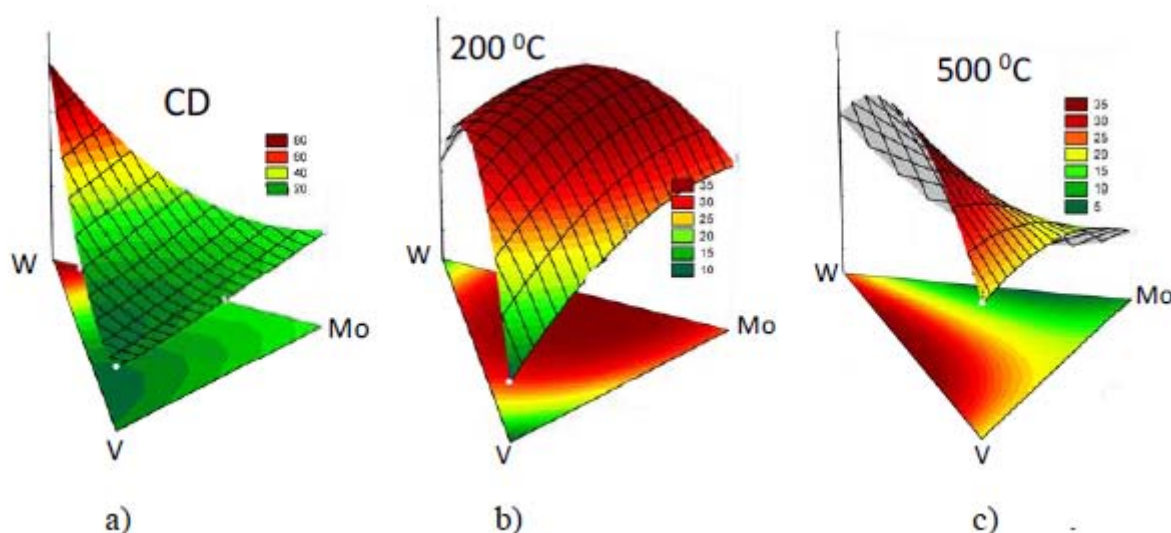
Verifica-se que os perfis das superfícies de τ para os eletrodos dos filmes CD e tratados a 200 °C são muito semelhantes entre si, com o óxido de V e W apresentando os menores valores para τ . O maior tempo τ ocorre para o óxido misto W-V na composição 50/50. Nos filmes tratados a 500 °C os correspondentes eletrodos mostram respostas muito diferentes, com os mínimos de τ (cor verde) ocorrendo na região dos óxidos mistos W-V e W-Mo, com o óxido de W em menor concentração relativa. A presença de dois máximos de τ , ocorrendo para o óxido de W e para a mistura Mo-V na proporção 50/50, gera uma figura tipo sela.

A Figura 3-32 mostra as superfícies de resposta de ΔT para variação de potencial de 3,6 para 2 V para os filmes estudados. Verifica-se que nos eletrodos dos filmes CD o maior valor de ΔT ocorre para o óxido de W, que de acordo com a Figura 3-31 apresentou um baixo valor de τ , correspondendo então a um dos filmes do grupo 1 (W, SP).

As escalas das Figura 3-32 b) e c) mostram que os máximos de ΔT que ocorrem nos eletrodo tratados a 200 e 500 °C são bem menores que os máximos para os

eletrodos CD, Figura 3-32 a), de forma que os pontos das superfícies dos filmes tratados estão no grupo 3 descrito na Figura 3-30 a). É possível ver que o máximo de ΔT para o tratamento a 500 °C ocorre para o óxido binário W-V, como já indicado na Figura 3-30 b).

Figura 3-32 – Superfícies de resposta de ΔT para os eletrodos de filmes depositados por SP, a) CD, b) tratado a 200 °C e c) a 500 °C.



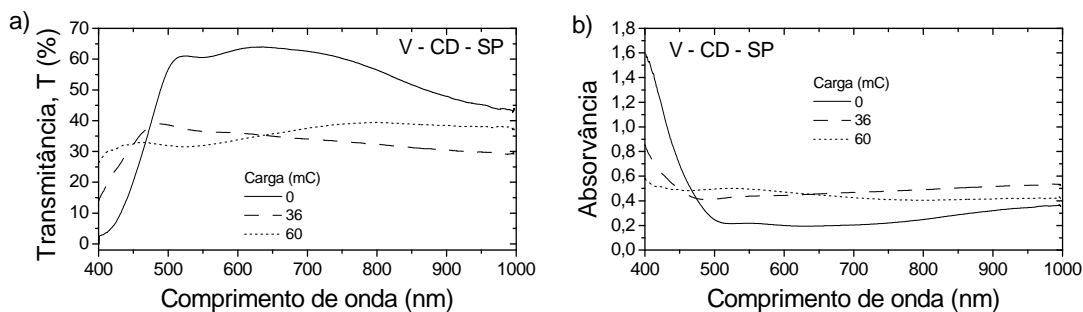
3.2.7 Cronopotenciometria e Eletrocromismo Espectral

Nas Figuras de 3-34 a 3-39 são mostradas as eficiências ópticas espectrais de intercalação, $\eta(\lambda)$, na faixa de 400 a 1000 nm, obtidas a partir da equação (1.27), pela aplicação de correntes catódicas descritas na Tabela 2-7, como discutido no item 2.2.5.4.

Para cada eletrodo foram calculadas as eficiências em três diferentes potenciais catódicos entorno de 2,0; 2,7 e 3,8 V, correspondendo a três diferentes quantidades de carga inseridas nos eletrodos, calculadas pela integração das correspondentes curvas de corrente. Deve ser notado que pela equação (1.27) $\eta(\lambda)$ é considerada positiva para materiais eletrocromicos catódicos.

A Figura 3-33 mostra, como exemplo, três espectros de transmitância para o filme de óxido de V, como-depositado por SP, e os correspondentes espectros de absorção, usados para calcular as eficiências espectrais. A forte absorção para $\lambda < 500\text{nm}$ deve-se às transições eletrônicas entre as banda de valência O2p e a de condução V3d [99, 100]

Figura 3-33 – a) Transmitância óptica, b) Absorvância *versus* comprimento de onda para o filme de óxido de V depositado por SP na forma CD.



Observa-se pelas Figuras de 3-34 a 3-39, que para a maioria dos eletrodos a eficiência diminui com o aumento da carga intercalada, com algumas exceções, verificadas nos filmes tratados a 500 °C. O efeito de diminuição da eficiência com a carga injetada é explicado pelo modelo teórico de saturação dos centros de absorção óptica (polarons), por meio da equação da logística quadrática [101], comprovada experimentalmente em vários óxidos eletrocromáticos [102,103,104]. A razão para o aumento de $\eta(\lambda)$ em alguns eletrodos tratados termicamente não é conhecida, mas pode estar relacionado à maior cristalinidade e condutividade verificada nestes óxidos.

Na Figura 3-34 são mostradas as eficiências eletrocromáticas espectrais para os eletrodos dos óxidos de V, onde se observa que ela é negativa abaixo dos 500 nm para todos os filmes, pois a absorvância diminui com a inserção de cargas nesta região (coloração anódica). Este efeito é também observado na maioria dos óxidos mistos com V, particularmente nos filmes depositados por SP. Acima de 500 nm $\eta(\lambda)$ é positiva para todos os eletrodos (coloração catódica). Resultados semelhantes foram obtidos por Cogan et al. [105] durante a caracterização óptica do eletrocromismo em filmes de óxido de V depositados por SP.

Na Figura 3-35 são mostrados os resultados de eficiência eletrocromática para os filmes de óxido de Mo, onde se observa que a eficiência diminui com o comprimento de onda nos filmes CDs e tratados a 200 °C, mas varia muito pouco nos dois filmes policristalinos tratados a 500 °C.

Figura 3-34 – Eficiência eletrocromática *versus* comprimento de onda para os filmes de óxido de V, em função da carga inserida.

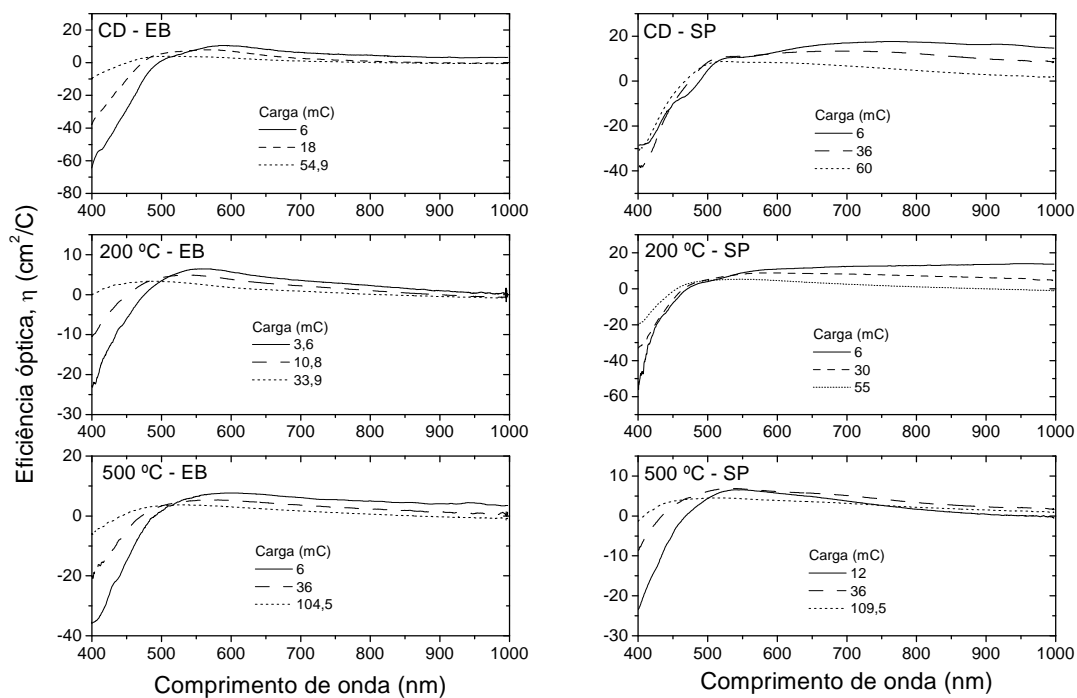
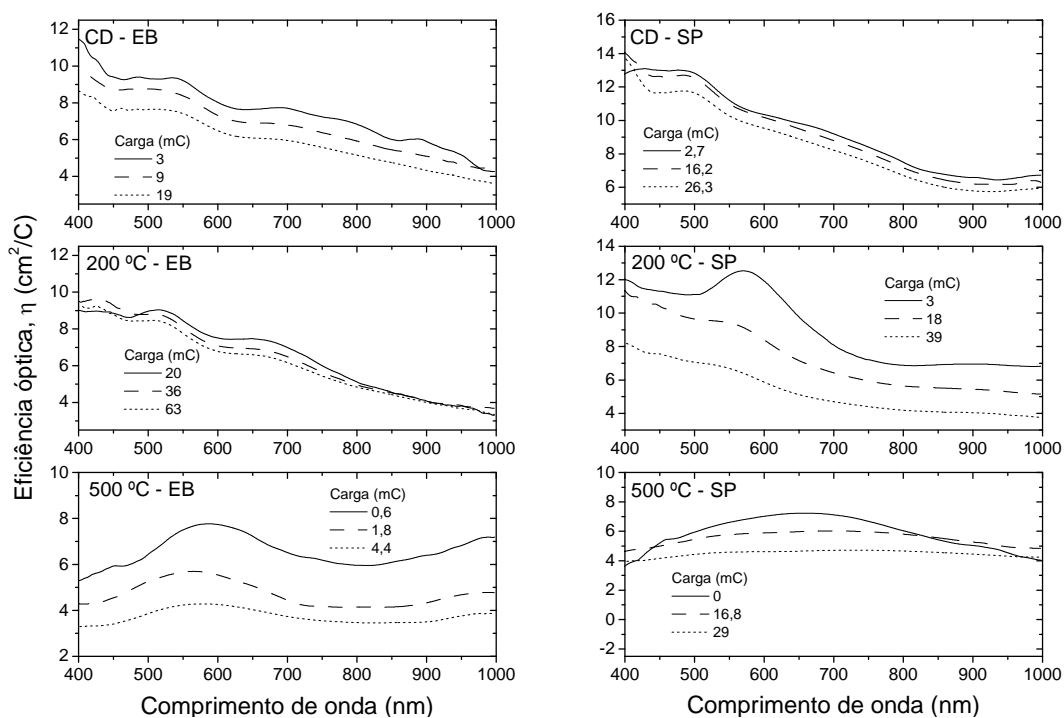


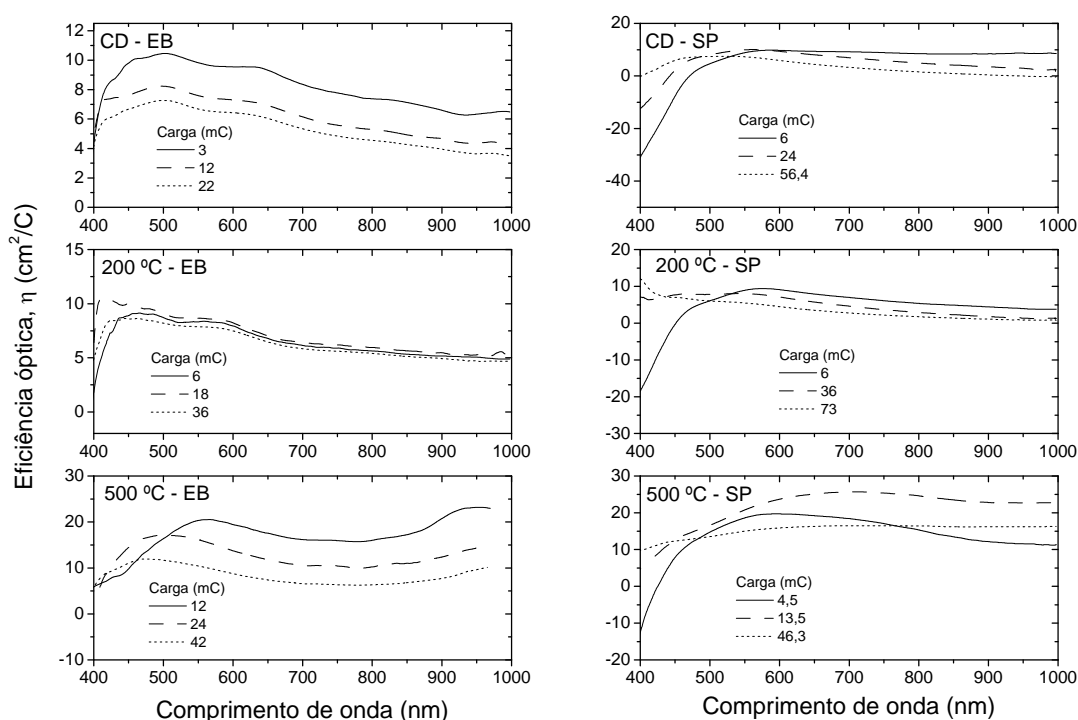
Figura 3-35 – Eficiência eletrocromática *versus* comprimento de onda para os filmes de óxido de Mo, em função da carga inserida.



As eficiências ópticas espectrais do óxido misto Mo-V são mostradas na Figura 3-36, onde se observa que os filmes depositados por SP apresentam um comportamento semelhante aos filmes de óxido de V, Figura 3-34, com um pequeno aumento no valor de $\eta(\lambda)$ no filme tratado a 500 °C, na região do infravermelho próximo. Chama a atenção o fato destes filmes apresentarem valores negativos para $\eta(\lambda)$, pois ele foi identificado por difração de raios X como contendo apenas de óxido de Mo, Figura 3-5. Assim, deve-se supor que este filme tem de fato uma composição mista Mo-V.

Por outro lado, os filmes depositados por EB mostram claramente uma sinergia entre as propriedades ópticas dos dois óxidos puros, apresentando baixos valores de $\eta(\lambda)$ em baixos comprimentos de onda (típico do óxido de V), mas ainda positivos (característica do óxido de Mo), e uma progressiva e lenta queda em $\eta(\lambda)$ em comprimentos de onda maiores (típico do óxido de Mo, CD e tratado a 200 °C).

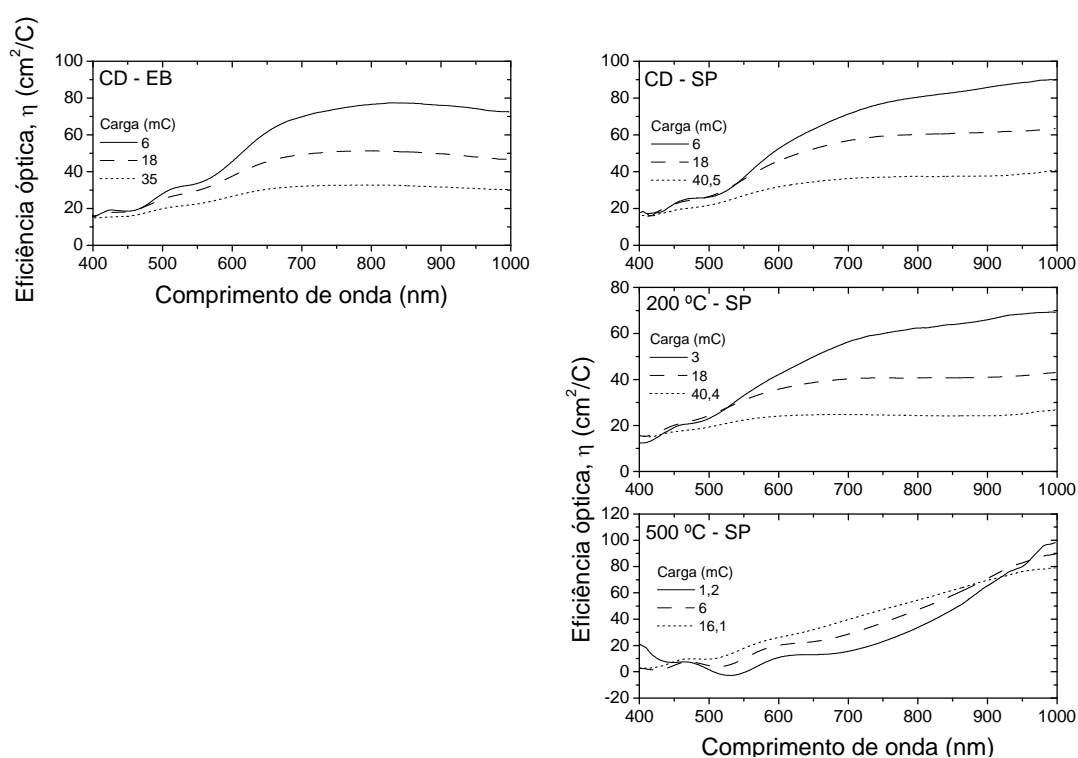
Figura 3-36 – Eficiência eletrocromica *versus* comprimento de onda para os filmes de óxido de Mo-V, em função da carga inserida.



Na Figura 3-37 são mostradas as eficiências eletrocromicas dos filmes de óxido de W, tendo como característica principal os altos valores de $\eta(\lambda)$, que cresce com λ e

diminui com a carga inserida, como já experimentalmente observado [102,106, 103,104]. Os resultados obtidos para os filmes CDs e o tratado a 200 °C são muito semelhantes, pelo fato de ambos os filmes serem amorfos, conforme os correspondentes espectros de difração de raios X (Figura 3-8). No filme tratado a 500 °C a eficiência diminui até os 500 nm, mas volta a crescer no restante do espectro, apresentando aí um aumento de $\eta(\lambda)$ com a carga inserida, mantendo, porém, o mesmo comportamento em função de λ .

Figura 3-37 – Eficiência eletrocromática *versus* comprimento de onda para os filmes de óxido de W, em função da carga inserida.

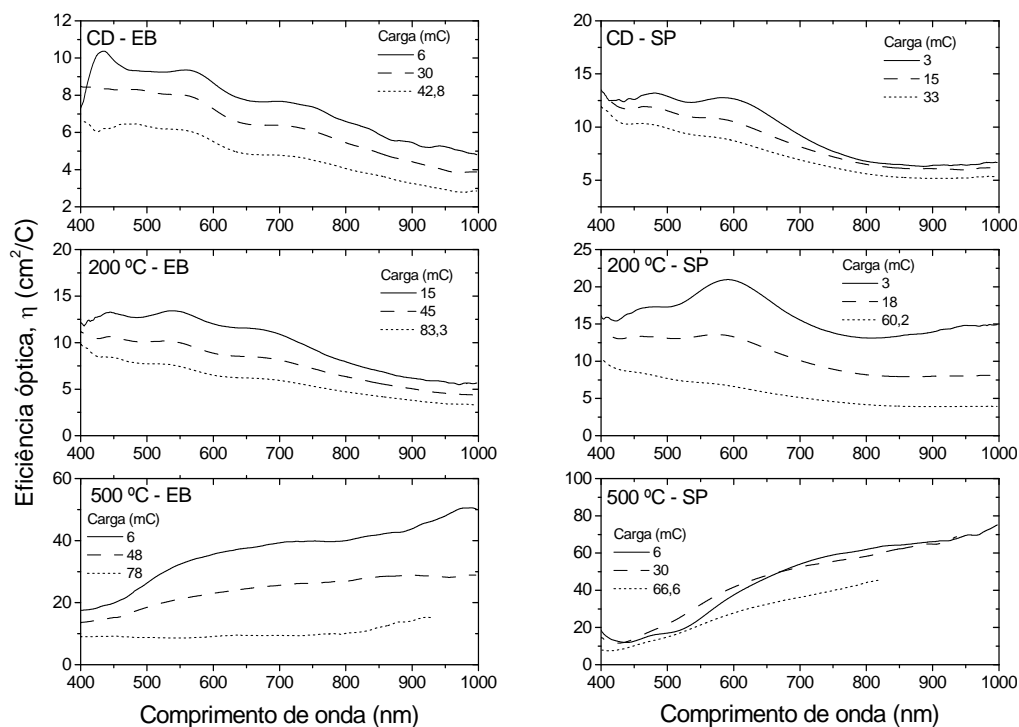


Quando o óxido de W é misturado com os óxidos de V e Mo verifica-se uma clara sinergia, com o comportamento de $\eta(\lambda)$ do óxido misto carregando características individuais de $\eta(\lambda)$ dos correspondentes óxidos puros.

Assim verifica-se pela Figura 3-38 que as eficiências ópticas dos filmes de óxido misto W-Mo, CD e tratado a 200 °C, mostram perfis e valores muito semelhantes aos observados para as curvas de eficiência do óxido de Mo puro. Deve ser lembrado que não se identificou por difração de raios X um composto misto no filme de óxido de W-Mo tratado a 200 °C. A eficiência dos filmes tratados a 500 °C mostraram-se claramente o efeito sinérgico,

pois o perfil da curva $\eta(\lambda)$ do óxido de W-Mo é o resultado da soma dos perfis de $\eta(\lambda)$ dos óxidos de W e de Mo. Os altos valores das eficiências obtidos nesta temperatura são típicos das do óxido de W. Vale observar que pelo espectro de difração deste filme só foi identificado uma estrutura do óxido de W, Figura 3-7.

Figura 3-38 – Eficiência eletrocromática *versus* comprimento de onda para os filmes de óxido de W-Mo, em função da carga inserida

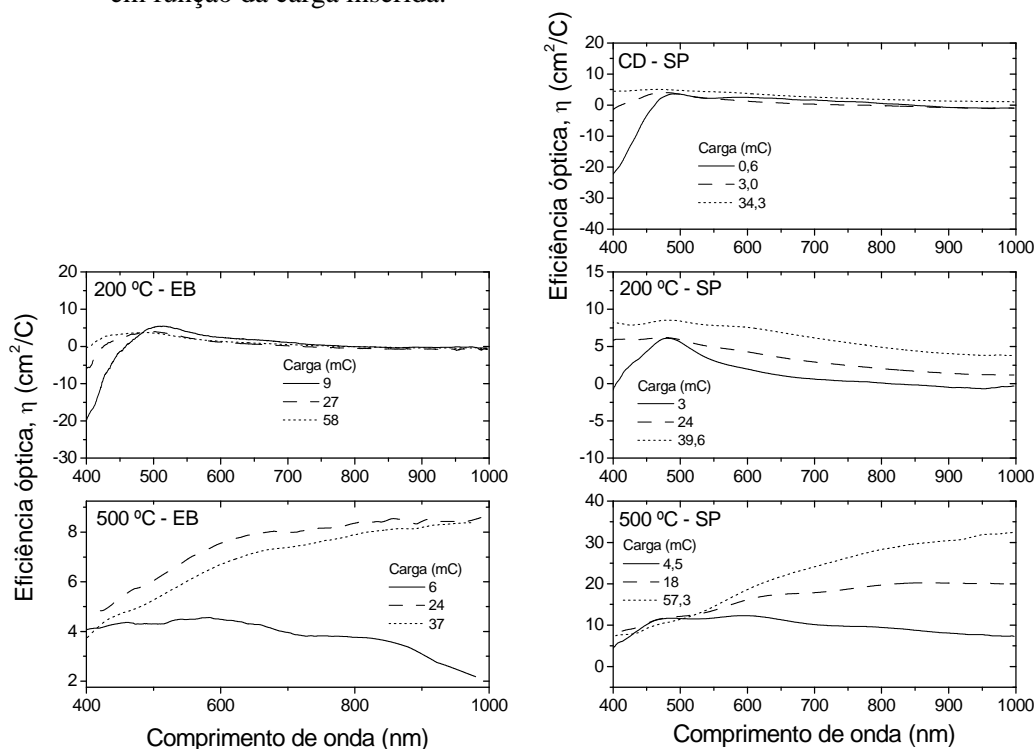


Os resultados de eficiência óptica dos filmes mistos de óxido de W-V são mostrados na, lembrando que o filme CD depositado por EB não apresentou efeito eletrocromico. Verifica-se que os eletrodos dos filmes CD e tratado a 200 °C têm a característica típica dos filmes de óxido de V, apresentando para $\eta(\lambda)$ valores negativos ou decrescentes, abaixo de 500 nm.

Os filmes, CD por SP e o depositado por EB, tratado a 200 °C, apresentam respostas muito semelhantes às dos filmes de óxido de V, tanto no perfil das curvas de $\eta(\lambda)$, quanto nos valores. Já o filme depositado por SP e tratados a 200 °C e 500 °C apresentam eficiências com valores intermediários entre aqueles dos dois óxidos puros. Observa-se que a eficiência nos filmes tratados a 500 °C aumenta muito com a inserção de cargas no eletrodo.

Deve ser lembrado que os espectros de difração de raios X destes filmes mostraram a formação de grãos nanocristalinos e composição não identificável (Figura 3-9).

Figura 3-39 – Eficiência eletrocromática *versus* comprimento de onda para os filmes de óxido de W-V, em função da carga inserida.



3.2.8 Titulação Galvanostática Intermitente (GITT) e Titulação Potenciostática Intermitente (PITT)

No item 2.2.2.4 foi mostrado que para a determinação do coeficiente de difusão iônica (D) pela técnica GITT, equação (1.23), são necessárias várias etapas: 1) obtenção da curva experimental do potencial total (transiente V + equilíbrio V^e) da titulação, 2) montagem da curva de titulação (V^e *versus* carga intercalada) e 3) montagem da curva do transiente de potencial (V *versus* a raiz quadrada do tempo), da qual se calcula a inclinação ($dV/d\sqrt{t}$).

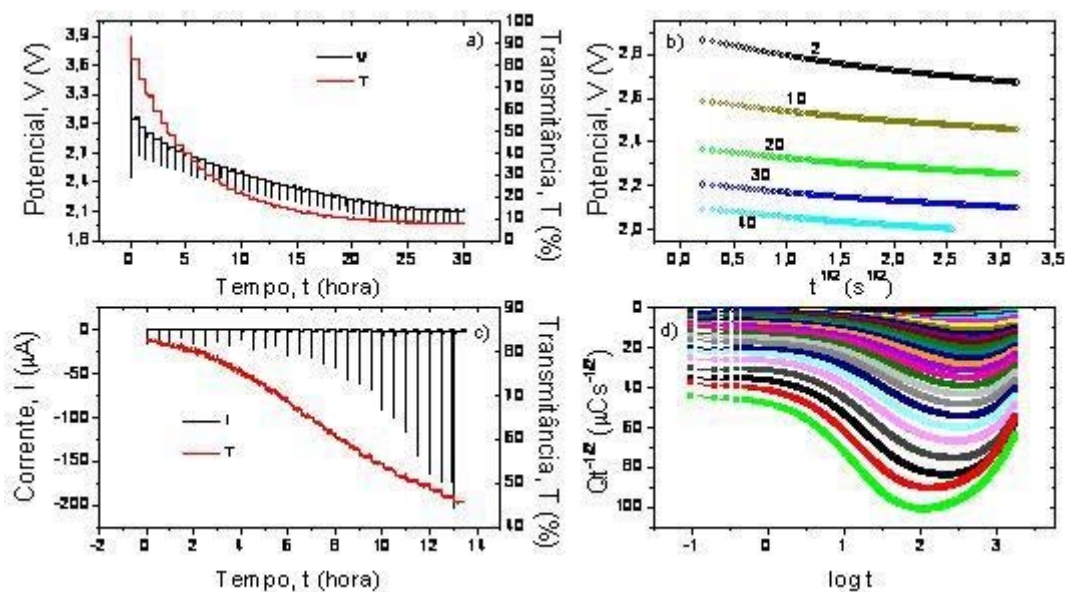
Neste trabalho não serão mostradas as curvas das etapas 1) e 3) para todos as medidas realizadas e curvas obtidas. Como ilustração dos procedimentos que foram seguidos, é mostrado na Figura 3-40 a) a curva da etapa 1) e na Figura 3-40 b) a curva da etapa 3) obtida pela aplicação da técnica GITT ao eletrodo de óxido de W, como-depositado

por SP. Os números sobre as curvas da etapa 3) referem-se ao correspondente pulso de corrente. As curvas de titulação (etapa 2) são mostradas junto do coeficiente de difusão dos seus respectivos filmes. Na Figura 3-40 a) é mostrada ainda a curva da transmitância em 632,8 nm, obtida simultaneamente à curva do potencial V.

Na determinação do coeficiente de difusão iônica pela técnica PITT, equação (1.26), descrita em 3.2.2.4, são necessárias as etapas: 1) levantamento da curva experimental de titulação potenciostática, 2) montagem da curva Q/\sqrt{t} em função do $\log t$ para a determinação do valor de k^c na região de Cottrell (ver Figura 2-7 b)), para cada pulso de potencial.

Assim como para a técnica GITT, também não serão apresentadas aqui as curvas de todas as medidas PITT realizadas nos eletrodos ensaiados. Na Figura 3-40 c) é apresentada a curva da titulação potenciostática (etapa 1 do PITT) e a correspondente curva da transmitância óptica em 632,8 nm. Na Figura 3-40 d) mostra-se os resultados obtidos para a etapa 2). Estes resultados foram obtidos em medidas realizadas no eletrodo do filme de óxido misto W-Mo, como-depositado por SP.

Figura 3-40 – a) Potencial da célula eletroquímica em função do tempo, durante a aplicação da técnica GITT; b) Potencial de transiente da célula *versus* raiz quadrado do tempo, durante a aplicação da corrente na técnica GITT; c) Corrente que passou pela célula em função do tempo, durante a aplicação da técnica PITT; d) Curva $Qt^{-1/2}$ *versus* $\log t$ para observação da região de Cottrell

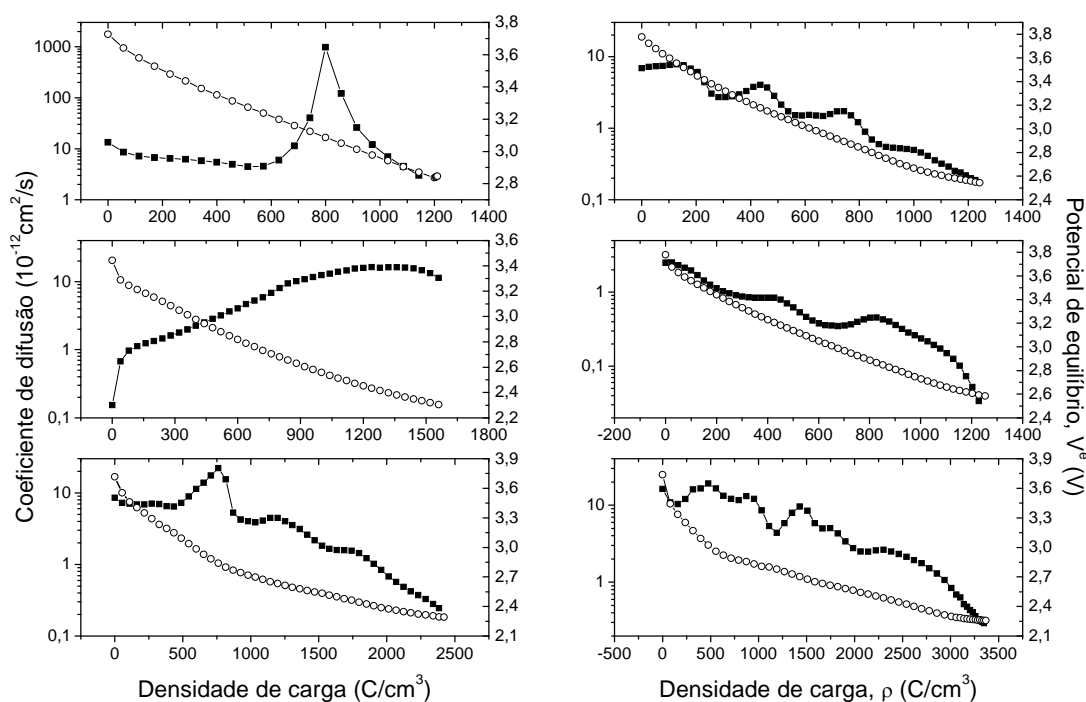


Como as equações usadas para a determinação do coeficiente de difusão pelas duas técnicas GITT e PITT são válidas apenas para materiais de fase única, os coeficientes calculados para materiais que apresentam mais de uma fase são considerados coeficientes de difusão aparentes e são comparados com os demais, apenas por terem sido determinados pelas mesmas técnicas.

Na Figura 3-41 são mostrados os coeficientes de difusão de íons Li^+ e os potenciais de equilíbrio (curva de titulação V^e) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de V. Nos filmes CDs por SP e tratados a $200\text{ }^\circ\text{C}$ as curvas de titulação indicam estruturas amorfas [1,107]. O coeficiente de difusão, no geral, diminui com o aumento da carga intercalada para todos os eletrodos, exceto para os filmes como-depositado por EB e tratado a $200\text{ }^\circ\text{C}$, onde se obteve curvas de D inusitadas e ainda incompreensível.

As curvas de D para o óxido de V mostram inflexões ao longo da intercalação (exceto para o como-depositado por EB e tratado a $200\text{ }^\circ\text{C}$), onde D aumenta com a carga inserida e volta a decair com a inserção de mais carga. Tem sido mostrado na literatura que estas inflexões estão relacionadas à intercalação de íons Li^+ formando diferentes fases cristalinas do óxido. Isto não explica contudo, as inflexões observadas nas curvas de D para os filmes amorfos como-depositado por SP e tratado a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 3-41 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de V.



Nos filmes tratados a 500 °C as curvas de titulação V^e apresentam leves inflexões referentes às diferentes fases cristalinas geradas pela intercalação de íons Li^+ dando origem às fases cristalinas α , ε e δ formadas no composto $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, como já discutido no item 3.2.5 (Figura 3-20), podendo também representar novas fases cristalinas nos compostos litiados dos óxidos V_3O_7 e V_6O_{13} , que se formaram junto com o pentóxido de V, Figura 3-4. Scarminio et al. [15] mostraram que para o óxido de V policristalino, D aumenta nas regiões de fase única do composto $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ e decresce nas regiões de duas fases.

O coeficiente de difusão dos eletrodos de óxido de V variou entre 800 e $0,03 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ durante o processo de intercalação. Os maiores valores foram observados nos filmes tratados a 500 °C (cristalinos), que também apresentaram as maiores capacidades de intercalação de carga conforme mostra a Tabela 3-5 e a Figura 3-26. Scarminio et al. [15] também observaram que em eletrodos de filmes cristalinos, depositados pela técnica do filamento aquecido, os coeficientes de difusão dos íons Li^+ são maiores nos filmes cristalinos que nos filmes amorfos.

Os valores de coeficiente de difusão aqui obtidos concordam em geral com os encontrados na literatura, como pode ser observado na Tabela 3-7, que mostra valores de D para filmes de óxido de V depositados por várias técnicas. Observa-se uma grande variação no valor de D para este óxido.

Tabela 3-7 – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para vários óxidos de V.

Método de preparação	Fase	Técnica	Coeficiente de difusão ($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Referência
PECVD	amorfo	GITT e PITT	10 – 1,5	108
Sputtering	amorfo	GITT	0,4 – 0,07	109
CP – simulação		CP – simulação	8,8	110
HFMOD	amorfo	GITT	0,3 – 0,006	15
	nanocristalino		100 – 0,2	
Sputtering		EIE	400	111
polycondensation of decavanadic acid	cristalino	EIE	3000 - 100	112
ALD		EIE	0,52 e 0,3	68

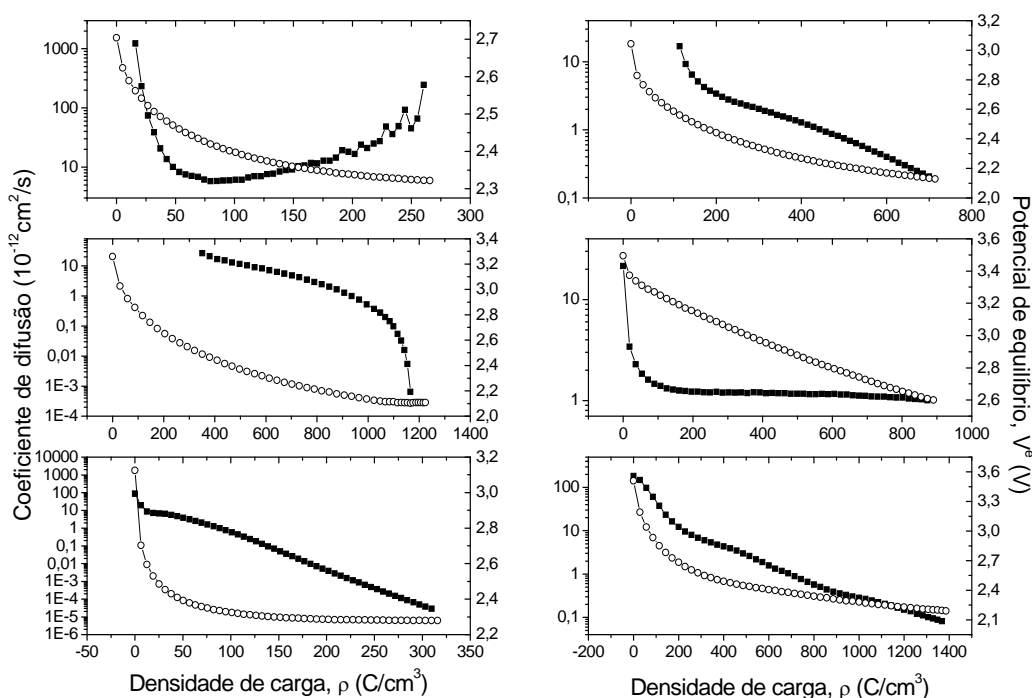
Na Figura 3-42 são mostrados os coeficientes de difusão e a curva de titulação dos filmes de óxido de Mo. As curvas monotônicas decrescentes de V^e indicam eletrodos estruturalmente amorfos, mas como já mostrado, os filmes tratados a 500 °C são

crystalinos, Figura 3-6, o que indica que não surgiram fases Li_xMoO_3 durante todo o processo de intercalação.

Novamente observa-se um comportamento inusitado da curva de D para o filme como-depositado por EB. Algumas dificuldades experimentais surgiram nas medidas de D do filme depositado por EB, tratado a 200 °C, por isso não foram determinados os primeiros pontos da curva. As curvas de D para os outros filmes são monotônicas decrescentes, com pequenas flutuações nos filmes tratados a 500 °C.

O coeficiente de difusão variou entre $1,23 \times 10^{-9}$ e $2,87 \times 10^{-17}$ cm^2/s nos eletrodos dos filmes depositados por EB e entre $1,83 \times 10^{-10}$ e $8,17 \times 10^{-14}$ cm^2/s nos depositados por SP. Os maiores valores de D foram observados nos eletrodos dos filmes tratados a 500 °C, pelo menos no início da intercalação iônica, provavelmente devido ao crescimento dos grãos cristalinos do óxido [108,109,18].

Figura 3-42 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de Mo.



Na Tabela 3-8 são mostrados valores ou intervalos de valores de D , da literatura, para filmes de óxido de Mo depositados por diferentes técnicas e com diferentes estruturas morfológicas.

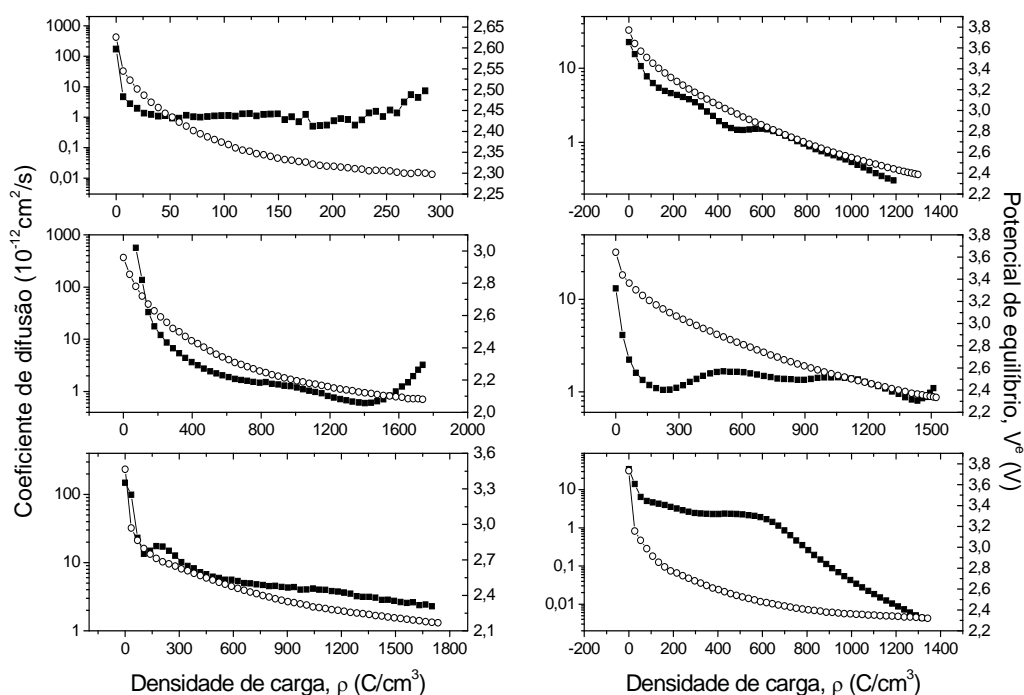
Tabela 3-8 – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para vários óxidos de Mo.

Método de preparação	Fase	Técnica	Coeficiente de difusão ($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Referência
Sputtering	Amorfo	GITT	50 – 2	115
Dip-coating	Amorfo	VC	69,4	116
Eletrodeposição	Amorfo	Passo de potencial	4,9	72
Flash evaporation	Ts = 250 °C	MGITT	15 – 60	117
Pó	Cristalino	MGITT	1000 - 100	
Spin-coating	Amorfo	CP	0,7	118
Eletrodeposição	Amorfo	GITT e PITT	20 – 0,5	119
Electron Beam	Amorfo	VC	8650	120
	T = 300 °C	VC	36,5	

O coeficiente de difusão e a curva de titulação da intercalação iônica nos eletrodos dos filmes de óxido misto Mo-V são mostrados na Figura 3-43. Todas as curvas de titulação são monotonicamente decrescente com leves inflexões nas curvas dos eletrodos tratados a 500 °C.

O coeficiente de difusão destes óxidos diminui em geral com o aumento da quantidade de carga intercalada e quase todas as curvas de D apresentam inflexões ao longo da intercalação, um claro efeito de sinergia pela presença do óxido de V.

Figura 3-43 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de Mo-V.

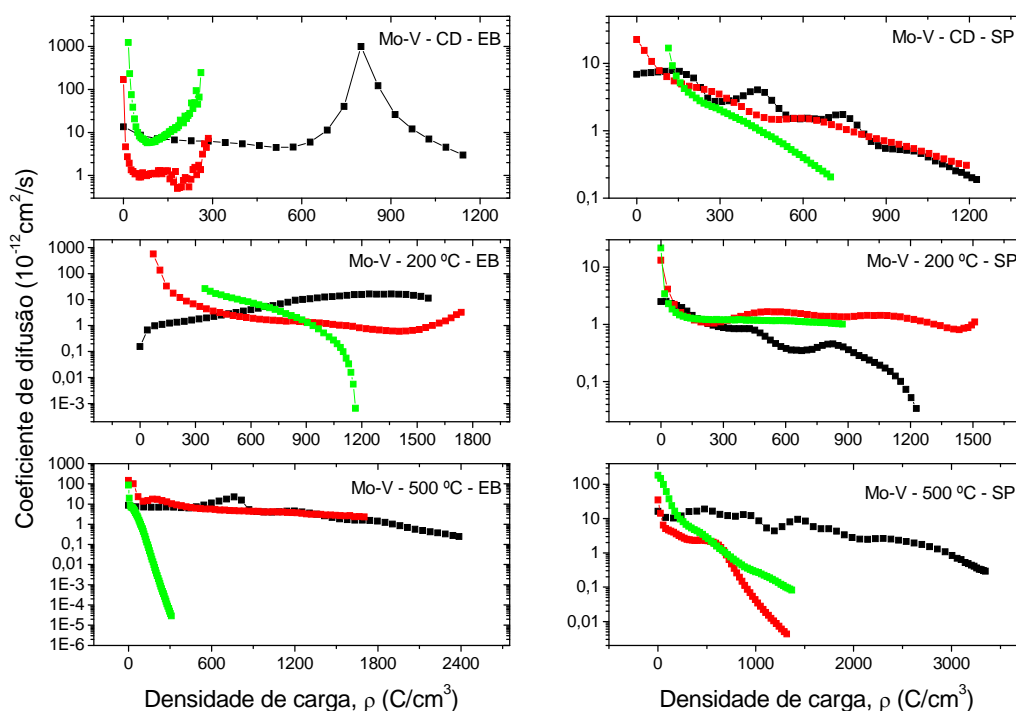


O coeficiente de difusão iônico do óxido misto de Mo-V variou de 500 a $0,003 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, sendo que os maiores valores foram encontrados nos eletrodos dos filmes depositados por EB tratado a 500 e a 200 °C. Nos filmes depositados por SP os valores de D são bastante próximos entre si.

Na literatura poucos trabalhos relatam medidas do coeficiente de difusão em eletrodos de filmes de óxidos de Mo-V. Entre eles, Pouchko et al. [110] mediram, por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, o coeficiente de difusão de íons Li^+ em filmes de $\text{Li}_{0,92+x}\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{2,8}\text{O}_8$ depositado por *dip-coating*, com $0 < x < 1,5$, encontrando valores entre 6300 a $160 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Li e Kudo [73] obtiveram para o filme de $\text{Mo}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_{2,75}$, depositado por spin-coating, valores de D entre 16 e $8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, próximos aos determinados neste trabalho.

Para facilitar a comparação entre os coeficientes de difusão dos óxidos de V e de Mo e verificar possíveis efeitos de sinergia em D no óxido misto Mo-V, são mostrados na Figura 3-44 as curvas de D em função da densidade de carga intercalada (em C/cm^3 , já que os filmes possuem espessuras diferentes).

Figura 3-44 – Coeficiente de difusão em função da quantidade de carga intercalada nos filmes de óxido de V (preto), Mo-V (vermelho) e Mo (verde).



Excetuando-se o eletrodo do filme como-depositado por EB que mostrou um comportamento incompreensível até o momento, o comportamento do coeficiente de difusão para todos os eletrodos do óxido misto Mo-V é semelhante ao do óxido de V, com exceção do eletrodo do filme depositado por SP e tratado a 500 °C onde se verifica que o transporte iônico no eletrodo do óxido misto se aproxima daquele do eletrodo do óxido de Mo.

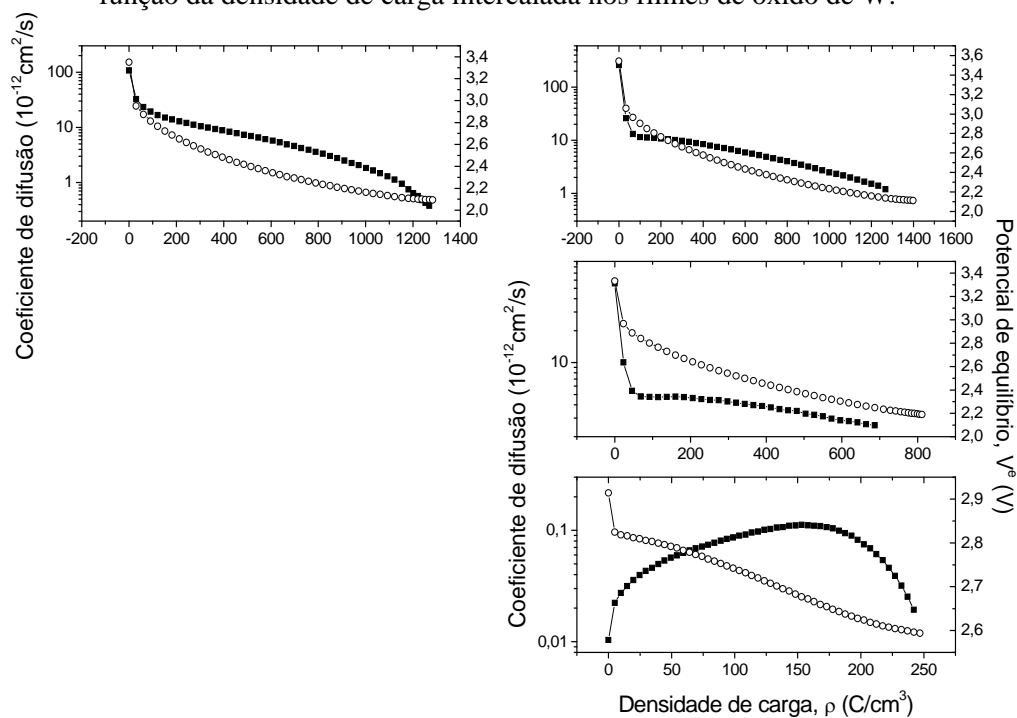
No geral, pode-se observar que há um ganho nas propriedades de transporte iônico (maiores valores de D) no eletrodo do óxido misto Mo-V, apenas naqueles tratados a 200 °C.

Na Figura 3-45 são mostrados as curvas do coeficiente de difusão e do potencial de equilíbrio V^e versus a densidade de carga para os eletrodos dos filmes de óxido de W. As curvas de titulação dos filmes CD e tratado a 200 °C são monotônicas decrescentes, indicando que a intercalação dos íons Li^+ ocorre em uma estrutura homogênea, sem formação de novas fases, enquanto que a curva de V^e para o filme tratado a 500 °C mostra sutis inflexões.

Todas as curvas de D para os filmes CD e tratado a 200 °C apresentam uma queda brusca no início da intercalação seguida de um decréscimo contínuo com o aumento da carga inserida. O comportamento da curva de D no filme tratado a 500 °C é inusitado, pois mostra um aumento seguido de uma queda, com o acréscimo de carga.

Há uma diminuição nos valores de D no filme tratado a 200 °C, fato também observado por Hechavarría et al. [111], que observou uma pequena queda de $1,98 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $0,476 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ após o filme ser tratado a 100 °C. Os valores do coeficiente de difusão variaram de 260 a $0,38 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ entre os filmes CDs e o tratado a 200 °C e de 0,11 a $0,019 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o tratado a 500 °C.

Figura 3-45 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de W.



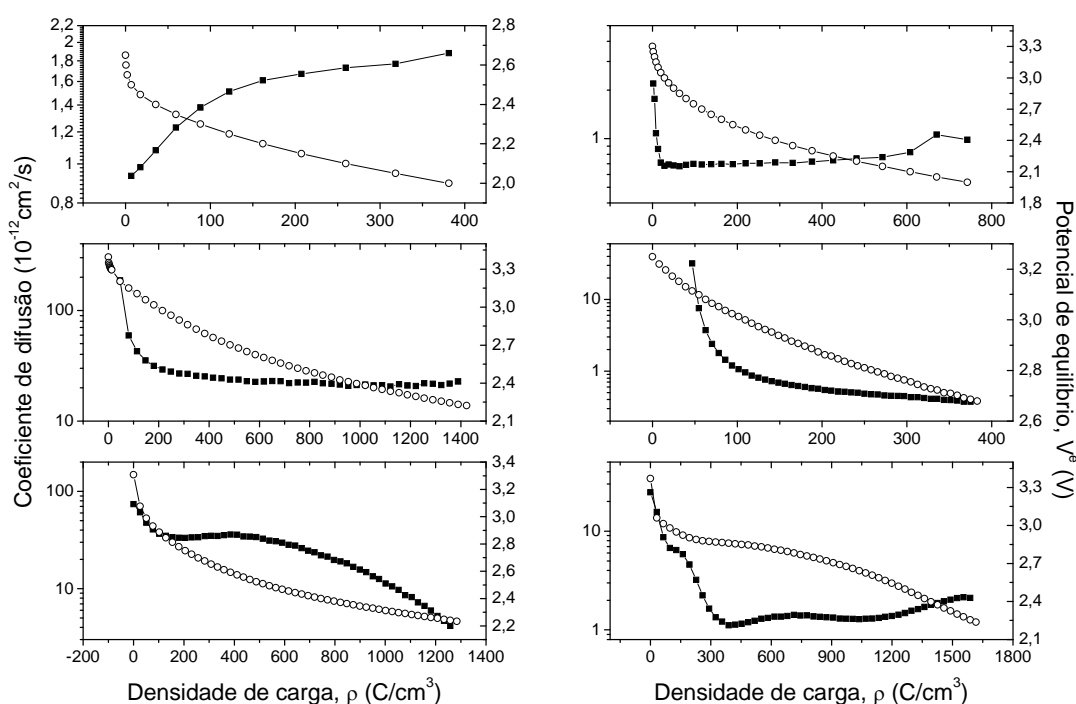
Na Tabela 3-9 são mostrados alguns trabalhos que relatam medidas do coeficiente de difusão em eletrodos de filmes de óxido de W. Observa-se uma boa concordância com os valores obtidos neste estudo.

Tabela 3-9 – Valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura para vários óxidos de W.

Método de preparação	Fase	Técnica	Coeficiente de difusão ($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Referência
Sputtering	Amorfo	GITT	4 – 0,7	115
Electron Beam	Amorfo	GITT	11,9 – 1,41	34
Evaporação a vácuo	Amorfo	GITT	1400 – 112	123
Sputtering	Amorfo	GITT	2 – 0,4	124
	Cristalino		2 – 0,02	
Electron Gun	Texturizado	GITT	100 – 6	125
Dip-coating	Amorfo	VC	1100	106
Pó	Cristalino	EIE	10 – 0,79	78
Pó	Cristalino	GITT	92 – 700	126

A dependência do coeficiente de difusão com a carga inserida nos eletrodos dos filmes de óxido misto W-Mo é mostrada na Figura 3-46. As curvas de titulação dos filmes CD e tratados a 200 °C são todas monotônicas decrescentes, enquanto que são claramente visíveis inflexões na curva de V^e para o filme tratado a 500 °C. Deve ser lembrado que este foi o único filme identificado por difração de raios X como policristalino (Figura 3-7).

Figura 3-46 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de W-Mo.



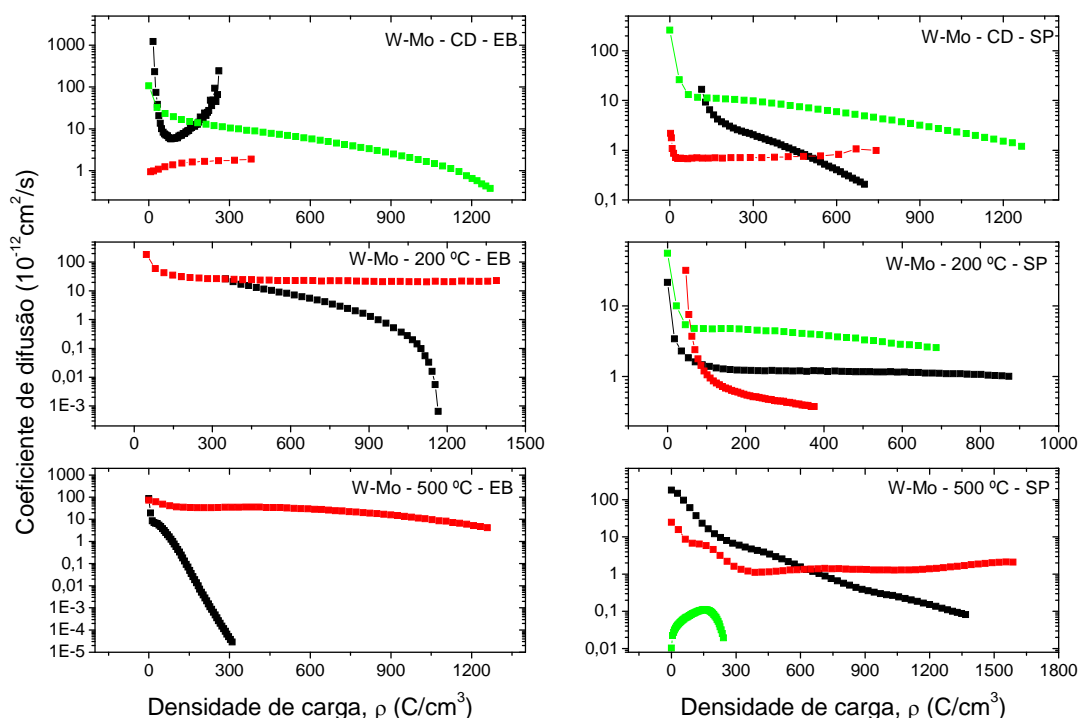
As curvas de D apresentam em geral uma queda brusca no início da intercalação, estabilizando-se em seguida. Nos filmes tratados a 500 °C observa-se que as curvas de D mostram máximos e mínimos, que particularmente no filme depositado por SP, concordam bastante bem com as inflexões da correspondente curva V^e . Pode-se argumentar se estariam sendo formadas novas fases cristalinas no composto Li_xWO_3 . No eletrodo do filme como-depositado por EB, verifica-se que D aumenta com a carga inserida, resultado ainda incompreensível.

Os valores do coeficiente de difusão variaram nestes eletrodos entre 186 e $0,37 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nos filmes depositados por SP, o coeficiente tende a se estabilizar em torno de $1,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Na literatura são encontrados poucos estudos sobre o coeficiente de difusão em eletrodos de filmes do óxido misto W-Mo. Ivanova et al.[112], observaram que em filmes de $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ depositado por CVD, o valor de D mudou de $441 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ no filme CD para $14 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ no filme tratado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas através da técnica de VC. Em um trabalho realizado anteriormente em filmes depositados por SP [Erro! Indicador não definido.], foi observado que o coeficiente de difusão variou entre $8,0$ e $0,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, o que concorda com os resultados deste trabalho.

Novamente para facilitar a comparação entre as curvas de D para os óxidos de W e Mo e verificar um possível efeito de sinergia no óxido misto W-Mo, são mostrados na Figura 3-47 as três curvas em todos os eletrodos destes filmes. Nenhuma correlação é identificável entre as três curvas, de forma que parece haver uma independência no comportamento do coeficiente de difusão dos íons Li^+ em todos estes eletrodos.

Figura 3-47 – Coeficiente de difusão em função da quantidade de carga intercalada nos filmes de óxido de Mo (preto), W-Mo (vermelho) e W (verde).



Na Figura 3-48 são mostrados as curvas do D e dos V^e s em função da densidade de carga intercalada dos filmes de óxido misto W-V. As curvas de V^e decaem monotonicamente, com uma forte queda no início da intercalação e chama a atenção a

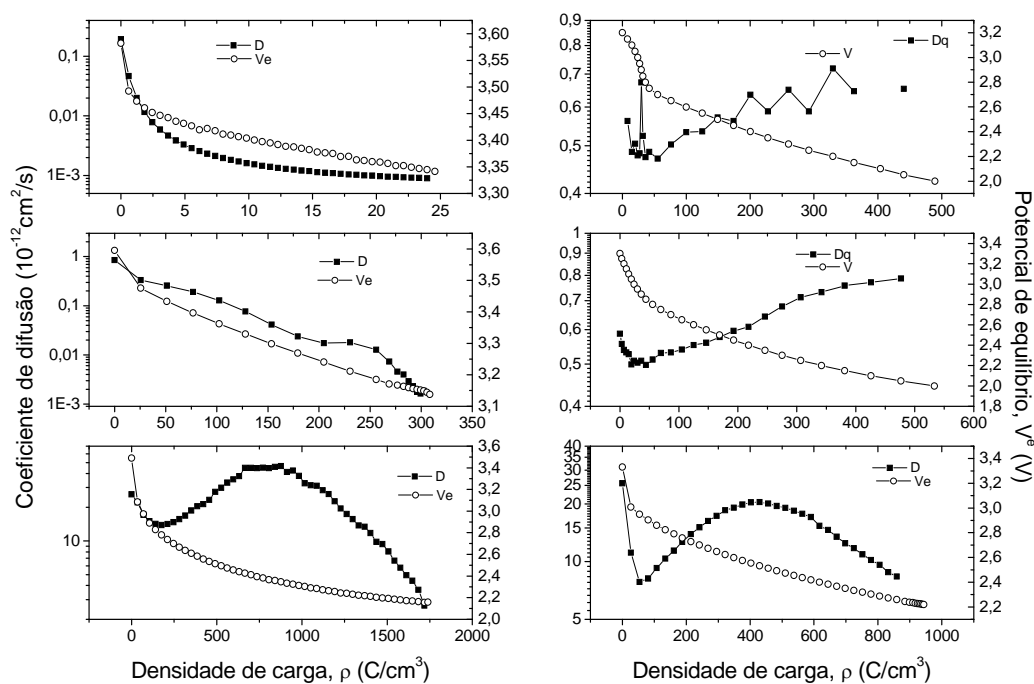
inflexão na curva do filme como-depositado por SP (bastante visíveis na Figura 3-25), e o correspondente mínimo em D .

As curvas de D nos três eletrodos dos filmes depositados por SP têm um comportamento bastante semelhante entre si: um rápido decréscimo seguido de um mínimo no início da intercalação e um aumento de D com a inserção de mais carga. Estas inflexões em V^e e em D muito provavelmente indicam a formação de uma nova fase no composto $\text{Li}_x(\text{W-V})\text{O}_y$, mesmo no óxido amorfo CD.

Os eletrodos dos filmes tratados a 500 °C mostram curvas de D muito semelhantes entre si, com um mínimo e um máximo. Deve ser lembrado que os difratogramas destes filmes indicaram a formação de óxidos cristalinos nanoestruturados (Figura 3-9).

Os valores do D ficaram entre 46,6 e $0,0009 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Não foram encontrados trabalhos na literatura relatando medidas do coeficiente de difusão em óxidos mistos de W-V.

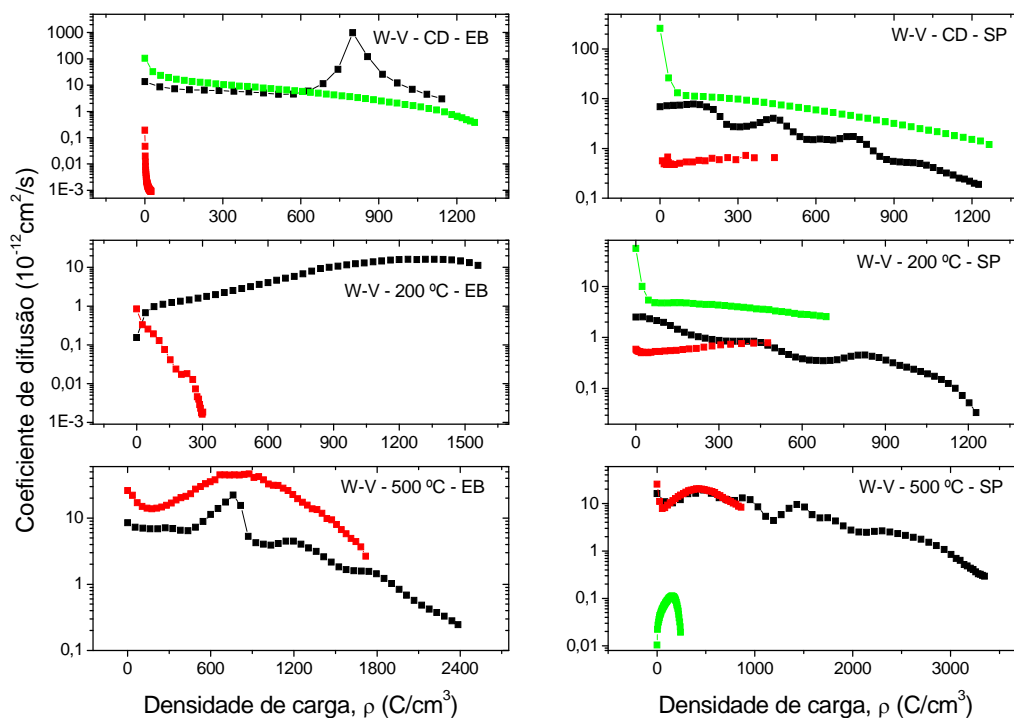
Figura 3-48 – Coeficiente de difusão (quadrado cheio) e potencial de equilíbrio (círculo vazio) em função da densidade de carga intercalada nos filmes de óxido de W-V.



Na Figura 3-49 são mostradas as curvas dos coeficientes de difusão para os eletrodos dos filmes do óxido misto W-V e óxidos puros de W e V, onde se observa que os filmes depositados por SP, CD e tratado a 200 °C, a curva de D do óxido misto é intermediária entre as curvas dos óxidos mistos, indicando um possível efeito sinérgico.

Chama a atenção o grande aumento na capacidade de carga do óxido misto, comparada às dos óxidos de W e V, nos filmes tratados a 500°C. Como comentado, as curvas de D para os filmes depositados por EB são difíceis de serem interpretadas, parecendo indicar um grande instabilidade deste óxido.

Figura 3-49 – Coeficiente de difusão em função da quantidade de carga intercalada nos filmes de óxido de V (preto), W-V (vermelho) e W (verde).



3.2.9 Energia Livre de Gibbs na Intercalação

A partir das curvas de titulação dos eletrodos, ou seja, das curvas do potencial de equilíbrio da cela eletroquímica (V^e), obtidas pela aplicação da técnica GITT e PITT nas medidas do coeficiente D , pode-se calcular a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) de intercalação, como descrito no item 1.2.1, usando-se a equação (1.4), normalizada no volume do filme. Como pôde ser verificado, ΔG dá a medida da variação de energia da cela eletroquímica devido às reações de intercalação, ou seja, devido à troca de íons na interface eletrodo de intercalação (filme do óxido)-eletrólito e de elétrons, entre o eletrodo de intercalação e o contraeletrodo.

Deve-se ter em mente que os resultados de ΔG devem ser considerados apenas como aproximados, já que na dedução da expressão (1.4) não são consideradas

possíveis reações secundárias na interface eletrodo-eletrólito, a formação de compostos de lítio no interior do eletrodo e alterações cristalográficas, implicando na irreversibilidade parcial do eletrodo.

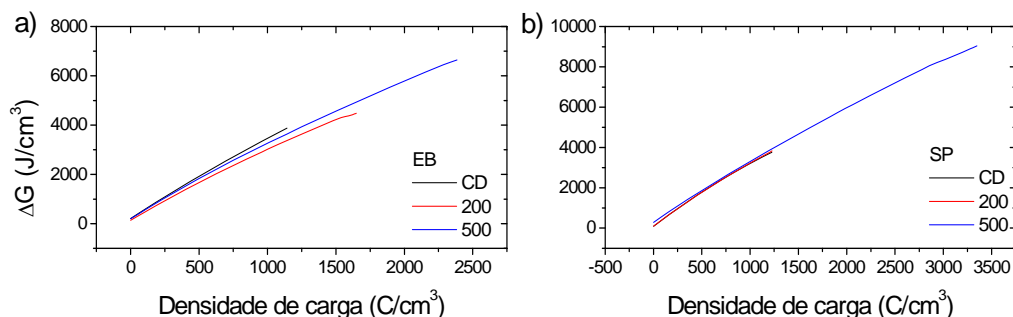
Pela equação (1.4), a curva de $\Delta G(\rho)$ em função da quantidade de carga inserida em cada eletrodo devido às reações de intercalação é calculada integrando-se a correspondente curva de titulação, $V^e(\rho)$, obtida no ensaio GITT deste eletrodo, entre zero (eletrodo sem carga) e ρ . Nos ensaios por PITT a $\Delta G(q)$ é calculada integrando-se a curva dos potenciais aplicados em cada passo de potencial versus as quantidades de carga intercalada.

As curvas de $\Delta G(\rho)$ para os eletrodos estudados são mostradas nas Figuras de 3-50 a 3-55 em função da densidade de carga efetivamente intercalada em cada eletrodo. Pode-se comparar os valores de $\Delta G(\rho)$ dos vários eletrodos já que o limite de intercalação (carga máxima intercalada) foi definido pelo potencial mínimo que os pulsos podem atingir nos experimentos GITT, que é de $2,0 \pm 0,2$ V. Ou seja, o limite de intercalação, logo o valor máximo de ΔG , é definido pelo potencial mínimo que a cela pode atingir nos experimentos dinâmicos (pulsos) da técnica GITT, que seria o limite de 2,0 V definido para operação da cela eletroquímica. Desta forma, em celas de maior impedância, serão intercaladas quantidades menores de carga, como será visto a seguir.

As curvas experimentais de titulação V^e , mostradas nas Figuras de 3-41 a 3-48 puderam ser matematicamente ajustadas por polinômios de ordem 2 a ordem 6 e por funções exponenciais do tipo $V^e = A1\left(1 - e^{-\rho/t1}\right) + A2\left(1 - e^{-\rho/t2}\right)$, onde $A1$, $A2$, $t1$ e $t2$ são constantes a determinar no ajuste. Os ajustes foram realizados sem considerar funções eletroquímicas teóricas ou experimentais que descrevem curvas do potencial de eletrodos de intercalação iônica. A mostra as curvas de ΔG em função da densidade de carga inserida nos eletrodos dos filmes de óxido de V, CDs por SP e EB e tratados a 200 e 500 °C. Observa-se que a energia livre de Gibbs varia quase linearmente com a carga inserida, comportamento que se mantém em todos os eletrodos estudados. Nos filmes depositados por SP as curvas de $\Delta G(\rho)$ são muito semelhantes entre si, enquanto que são ligeiramente diferentes nos filmes depositados por EB (diferentes inclinações). Os maiores valores de ΔG foram obtidos para os filmes tratados a 500 °C, por possuírem uma maior capacidade de intercalação, dentro dos

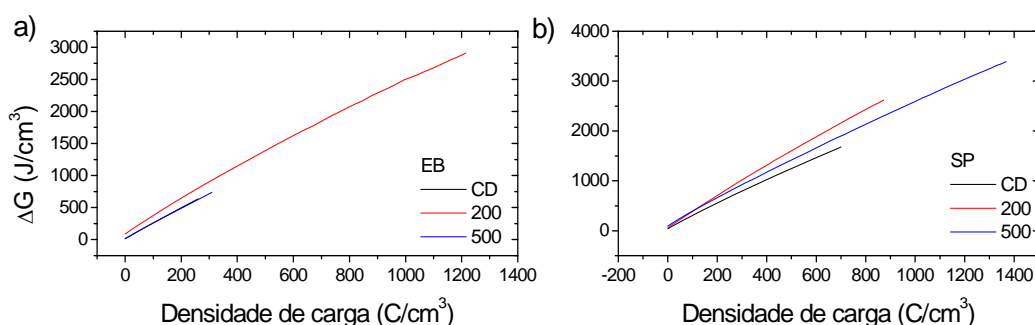
limites estabelecidos de operação da cela eletroquímica, como já comprovado pelos experimentos de cronopotenciometria nestes eletrodos, Figura 3-20.

Figura 3-50 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de V, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).



Nos eletrodos dos filmes de óxido de Mo, Figura 3-51, a variação máxima de ΔG é menor que as observadas nos eletrodos de filmes do óxido de V. Entre os eletrodos do filme depositado por SP o maior valor de ΔG ocorre para o filme tratado a 500 °C seguido pelo tratado a 200 °C. No caso do filme depositado por EB, o maior valor de ΔG é obtido para o filme tratado a 200 °C. Em ambas as deposições, o máximo de ΔG ocorre nos eletrodos com maior capacidade de intercalação de cargas.

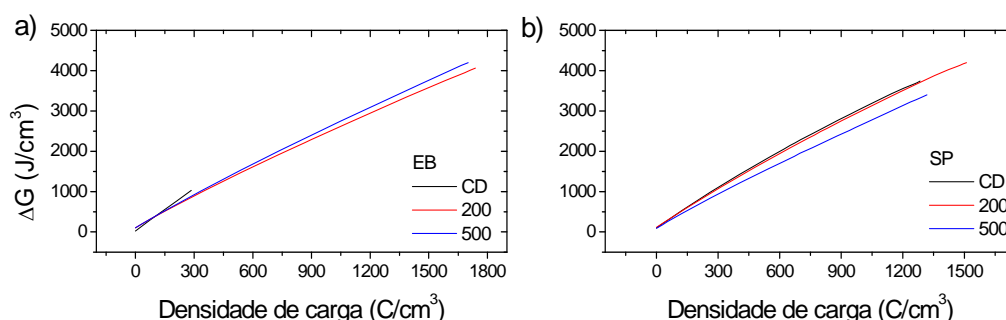
Figura 3-51 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de Mo, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).



A variação de ΔG para os eletrodos do óxido misto Mo-V é mostrada na Figura 3-52. Observa-se claramente um efeito sinérgico na energia, já que os maiores valores da energia livre são obtidos para os filmes tratados a 200 e 500 °C, sendo que a carga máxima

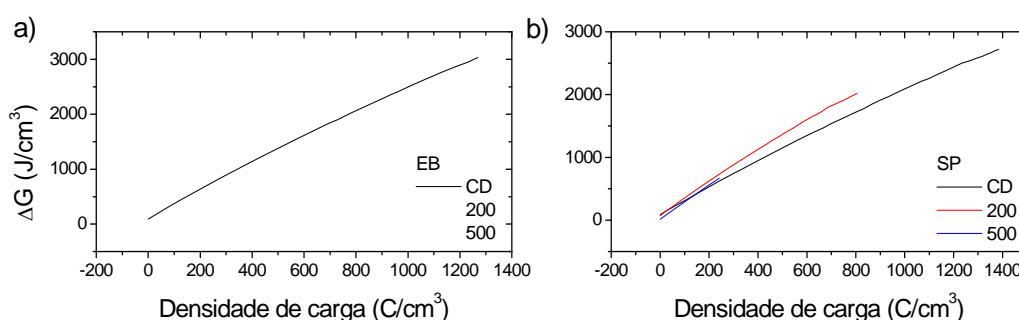
intercalada nestes eletrodos é maior que a intercalada no eletrodo do filme do óxido de Mo e menor que na do óxido de V. Os valores máximos de ΔG para estes eletrodos tem valores intermediários entre os valores máximos de ΔG para o eletrodo de óxido de V e o de óxido de Mo.

Figura 3-52 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de Mo-V, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).



A mostra a variação na energia ΔG decorrente da intercalação em eletrodos de filmes de óxidos de W. Nos eletrodos dos filmes depositados por SP, a maior variação em ΔG , decorrente da maior inserção de cargas, ocorre no eletrodo do filme CD, com um valor de ΔG muito próximo ao obtido para o eletrodo depositado por EB.

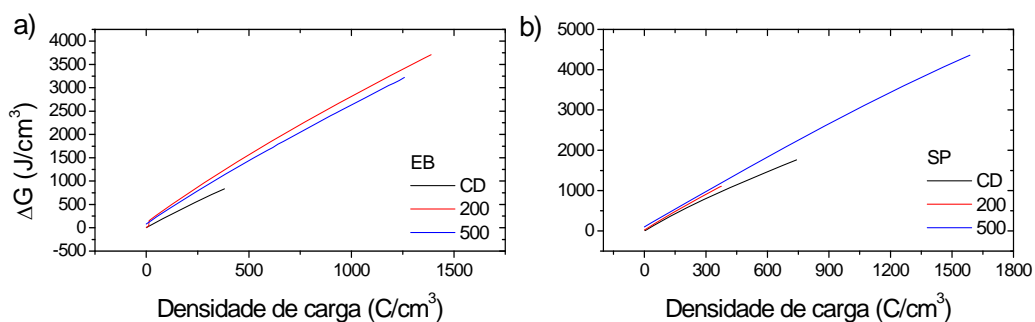
Figura 3-53 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de W, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).



O comportamento de ΔG em função da densidade de carga inserida nos eletrodos de filmes dos óxidos misto de W-Mo, mostrado na, indicam que ocorreu um aumento nos máximos de ΔG , comparado aos valores máximos da energia nos óxidos de W e

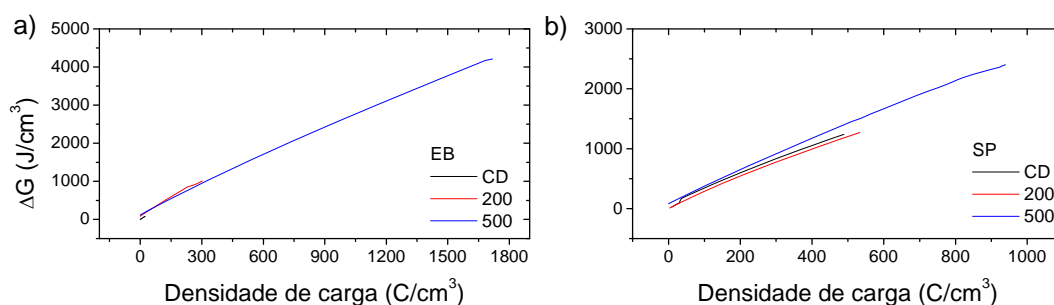
Mo. Nos eletrodos dos filmes depositados por SP o maior valor de ΔG ocorreu para o eletrodo do filme tratado a 500 °C, e nos eletrodos dos filmes depositados por EB, o maior valor de ΔG foi observado no filme tratado a 200 °C. Exatamente o mesmo comportamento dos eletrodos dos filmes de óxido de Mo, indicando um efeito sinérgico.

Figura 3-54 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de W-Mo, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).



A mostra a dependência da energia ΔG , em função da densidade de carga inserida nos eletrodos dos filmes dos óxidos mistos de W-V. Assim como nos eletrodos dos filmes de óxido de V, os maiores valores de ΔG para estes eletrodos de óxidos mistos foram obtidos para os filmes tratados a 500 °C, para os quais se observou as maiores intercalações.

Figura 3-55 – Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da densidade de carga intercalada nos eletrodos dos filmes de óxido de W-V, depositados por a) EB e por b) SP. CD (linha preta), tratado a 200 °C (linha vermelha) e a 500 °C (linha azul).



Resumindo, vê-se que há uma dependência quase linear entre a energia livre de Gibbs ΔG e a densidade de carga inserida nos eletrodos. Verifica-se também que ΔG

depende tanto da composição química nominal do óxido do filme, quanto do tratamento térmico a que eles são submetidos.

Como era de se esperar pela expressão (1.4), os maiores valores de ΔG ocorrem naqueles eletrodos que sofreram as maiores inserções e, conseqüentemente, nos eletrodos intercalados com as maiores variações no potencial de equilíbrio da correspondente cela.

Como o intervalo de variação do potencial da curva de titulação ($V_{ocv} - V_{final}$) é determinado pela impedância da cela eletroquímica e pelo limite inferior do potencial imposto nos experimentos (neste caso em 2,0 V), a resistência ôhmica da cela foi calculada através do razão $\Delta V/i$, onde ΔV é a diferença de potencial do transiente de potencial do último pulso aplicado pela técnica GITT. Este transiente atinge 2,0 V ou pouco mais. No denominador, i é a corrente do pulso.

A Tabela 3-10 mostra os valores da resistência da cela, calculada como descrito acima; o valor do potencial do último ponto das curvas de titulação V^e (obtidos das correspondentes curvas mostradas no item 3.2.8; o intervalo $\Delta V^e = V^e_{inicial} - V^e_{final}$ e a indicação (por um x) dos eletrodos em que ΔG foi maior entre os eletrodos dos filmes CD, tratado a 200 e a 500 °C, conforme mostrado nas Figuras de 3-50 a 3-55. Entre estes dados pode ser observado que para cada conjunto de três eletrodos (CD, 200 e 500 °C) de mesma composição química nominal, o maior valor da energia livre (ΔG_{max}) ocorre naquele eletrodo do conjunto que apresenta as quatro características: 1) menor impedância, 2) menor valor de V^e (em 2,0 V), 3) maior valor de ΔV^e e 4) maior quantidade de carga intercalada, como já observado nas Figuras de 3-50 a 3-55.

Estes resultados são plenamente explicáveis já que uma menor resistência do eletrodo gera menores quedas de potencial nos pulsos do ensaio GITT, permitindo um maior número de pulsos até o limite de operação da cela de 2,0 V, levando a cela a menores potenciais de equilíbrio (V^e), o que por sua vez, implica em maiores diferenças de potencial da cela entre o eletrodo plenamente intercalado e não-intercalado (ΔV^e) e, além disso, um maior número de pulsos implica em uma maior capacidade de inserção de carga, que por sua vez leva a uma maior variação da energia livre de Gibbs (ΔG).

Deve ser comentado que das quatro características que definem o eletrodo de maior variação na energia de Gibbs, alguns deles não apresentam todas as três primeiras, como pode ser visto na Tabela 3-10. Isto acontece particularmente naquele conjunto de

eletrodos em que parte das medidas foram realizadas pela técnica GITT e o restante pela técnica PITT.

Tabela 3-10 – Impedância da cela em 2,0 V, potencial final da curva de titulação (V^e), diferença entre o potencial inicial e final na curva de titulação (ΔV^e) e indicação dos eletrodos de maior variação na energia livre (x).

Amostras			Impedância	V^e final	ΔV^e	ΔG_{\max}
			(Ω)	(V)	(V)	
V	EB	CD	7617,7	2,85	0,88	
		200	4559,0	2,30	1,15	
		500	1474,4	2,29	1,43	x
	SP	CD	3934,7	2,54	1,23	
		200	50307,5	2,58	1,20	
		500	913,3	2,26	1,48	x
Mo-V	EB	CD	6041,6	2,30	0,33	
		200	805,0	2,08	0,88	
		500	423,8	2,17	1,30	x
	SP	CD	3346,8	2,39	1,38	
		200	2864,5	2,33	1,31	x
		500	3255,0	2,32	1,41	
Mo	EB	CD	9150,0	2,32	0,38	
		200	544,3	2,11	0,94	x
		500	6529,0	2,28	0,85	
	SP	CD	4225,0	2,13	0,91	
		200	6871,4	2,60	0,84	
		500	1620,0	2,19	1,32	x
W-Mo	EB	CD	339,4	2,00	1,40	
		200	1064,4	2,22	1,17	x
		500	699,2	2,23	1,07	
	SP	CD	2459,0	2,00	1,30	
		200	11596,0	2,68	0,57	
		500	1831,2	2,24	1,13	x
W	EB	CD	996,2	2,09	1,26	x
		200	—	—	—	
		500	—	—	—	
	SP	CD	1185,0	2,11	1,43	x
		200	2218,0	2,19	1,14	
		500	10906,0	2,59	0,32	
W-V	EB	CD	338190,0	3,34	0,24	
		200	23747,6	3,14	0,46	
		500	1545,0	2,16	1,33	x
	SP	CD	39,3	2,00	1,20	
		200	615,5	2,00	1,30	
		500	1919,8	2,22	1,11	x

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados estudos das propriedades eletrocromicas e eletroquímicas de eletrodos de filmes finos dos óxidos de W, Mo, V e de suas misturas binárias (50-50%), com o objetivo de se identificar efeitos sinérgicos nos óxidos mistos que indiquem a possibilidade de modulação e otimização das propriedades analisadas.

Os estudos foram realizados em eletrodos de filmes amorfos (como depositados e tratados a 200 °C) e em filmes policristalinos (tratados a 500 °C). Além disto, verificou-se a influência da técnica de preparação dos filmes nas propriedades estudadas, depositando-se filmes por *sputtering* reativo e por evaporação por feixe eletrônico. As propriedades estudadas foram a capacidade de carga, o coeficiente de difusão, o contraste óptico, a eficiência óptica e o tempo de resposta.

Observamos que as propriedades eletroquímicas e ópticas resultantes da intercalação iônica nas misturas binárias são quase sempre diferenciadas em relação às dos óxidos puros que as compõem, com efeitos sinérgicos tanto positivos quanto negativos, neste, quando a resposta da mistura é menor, em módulo, que as respostas dos seus óxidos componentes. Os únicos casos onde os filmes mistos apresentam respostas semelhantes às dos filmes puros foram observadas nos filmes mistos amorfos contendo óxido de Mo.

O estudo mostrou que as maiores capacidades de carga entre os filmes amorfos foram encontradas nos filmes de óxido de Mo, tanto no puro quanto nos mistos, e entre os filmes policristalinos os maiores valores foram obtidos nos filmes de óxido de V puro, provavelmente devido ao crescimento dos grãos cristalinos resultando em estruturas lamelares maiores e mais alinhadas entre si, favorecendo a inserção e o transporte de íons Li^+ pela estrutura do óxido, fato este corroborado pelos altos valores de coeficiente de difusão iônica (Li^+).

Observou-se que o coeficiente de difusão dos eletrodos de óxidos mistos são diferentes dos coeficientes dos óxidos puros que os compõem, mas sem uma definida dependência (maior ou menor). Os coeficientes de difusão dos óxidos policristalinos à base de Mo são maiores que os dos correspondentes óxidos amorfos. Observou-se também que, para a grande maioria dos eletrodos, o coeficiente tende a diminuir com o aumento da quantidade de carga intercalada.

As respostas ópticas do efeito eletrocromico mostraram que o maior contraste óptico (variação na absorvância ou transmitância) ocorre nos filmes de óxido de W puros. Com o tratamento térmico os óxidos binários apresentam os maiores contrastes. A mais

alta eficiência eletrocromica foi obtida para o óxido de W amorfo e para óxidos mistos com altas concentrações de W, entre os óxidos policristalinos, certamente devido a combinação de altos contrastes ópticos e baixas capacidades de carga destes óxidos. Os menores tempos de resposta foram obtidos para os filmes mistos policristalinos, em particular os óxidos W-V com alta concentração de V e os óxidos W-Mo, com altas concentrações de Mo.

Em resumo, os resultados obtidos neste trabalho mostram que as propriedades eletrocromicas dos óxidos binários de W, V e Mo são em sua maioria alteradas em relação às propriedades dos correspondentes óxidos puros, indicando a possibilidade de se modular ou mesmo otimizar as respostas eletrocromicas através de misturas de óxidos.

REFERÊNCIAS

-
- [1] GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [2] CUI, Hai-Ning. **Preparation and characterization of optical multilayered coatings for smart windows applications**. 2005. 200 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade do Minho, Braga. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1822/3341>>. Acesso em: 22 jan. 2011.
- [3] PATIL, P. S. Gas-chromism in ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films. **Bulletin of Material Science**, [S.l.], v. 23, n. 4, p. 309-312, aug. 2000.
- [4] MALTA, Marcos et al. Electrochemical and chromogenic relaxation processes in polyaniline films. **Polymer**, [S.l.], v. 43, p. 5895-5901, 2002.
- [5] IS, Ozde Deniz et al. A new imine coupled pyrrolecarbazolepyrrole polymer: electro-optical properties and electrochromism. **Polymer**, [S.l.], v. 51, p. 1663-1669, 2010.
- [6] URBANO, A. et al. Electrochromism in lithiated nickel oxide films deposited by rf sputtering. **Electrochimica Acta**, (S.l.), v. 46, p. 2269-2273, 2001.
- [7] AZENS, A. et al. Electrochromism of Cr oxide films. **Electrochimica Acta**. [S.l.], v. 44, p. 3059-3061, 1999.
- [8] GRANQVIST, C.G. et al. Advances in chromogenic materials and devices. **Thin Solid Films**, [S.l.], v. 518, p. 3046-3053, 2010.
- [9] Disponível em: <<http://www.designinsite.dk/htmsider/mb1317.htm>>. Acesso em: 02 fev. 2011.
- [10] Disponível em: <http://spie.org/Images/Graphics/Newsroom/Imported/140_2006-03-05/140_fig1.jpg>. Acesso em: 02 fev. 2011.
- [11] DEB, S. K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. **Philosophical Magazine**, [S.l.], v. 27, p. 801-822, 1973.

[12] ROCHA, Alexsandro Silvestre da. **Eletrocromismo em filmes finos de óxidos de tungstênio obtidos da solução HWO_3** . 2001. 62 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

[13] CRANDALL, Richard. S.; FAUGHNAN, Brian W. Measurement of the diffusion coefficient of electrons in WO_3 films. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v. 26, n. 3, p. 120-121, 1975.

[14] CRANDALL, Richard S.; FAUGHNAN, Brian W. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO_3 at low voltages. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v. 28, n. 2, p. 95-97, 1976.

[15] SCARMINIO, J. et al. Li Diffusion and Electrochromism in amorphous and crystalline vanadium oxide thin film electrodes. **Journal of Brazilian Chemical Society**, [S.l.], v. 19, n. 4, p. 788-794, 2008.

[16] Disponível em: < <http://www.interactivearchitecture.org/dvitr-al-electrochromic-glass.html>>. Acesso em: 17 jan. 2011.

[17] Disponível em: < <http://www.saint-gobain-recherche.com/anglais/telectr.htm>>. Acesso em: 17 jan. 2011.

[18] GRANQVIST, C.G. Electrochromic tungsten oxide films- Review of progress 1993-1998. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [S.l.], v. 60, n.3, p. 201-262, 2000.

[19] CRUZ, Tércio Guilherme de Souza. **Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio**. 1998. 55p. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

[20] COCCIANTELLI, J. M. et al. Crystal chemistry of electrochemically inserted $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. **Journal of Power Sources**, [S.l.], v. 34, n. 2, p. 103-111, 1991.

[21] FIERMANS, L. et al. Single crystal V_2O_5 and lower oxides: a survey of their electronic, optical, structural, and surface properties. **Physica Status Solidi A**, [S.l.], v. 59, n. 2, p. 485-504, 1980.

[22] GRANQVIST, C. G. Systematics for the eletrocromism in transition metal oxides. In: _____. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam: Elsevier, 1995, cap 23, p. 413-419.

[23] MAHAN, Bruce M.; MYERS, Rollie J. **Química: um curso universitário**. São Paulo: Edgard Blucher, c 1993.

[24] SILVA, Paulo Rogério Catarini da. **Estudo da difusão química de íons Li⁺ em filmes finos de materiais de intercalação**. 2006. 113 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

[25] BOHNKE, O. et al. In situ optical and electrochemical characterization of electrochromic phenomena into tungsten trioxide thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.l.], v. 25, p. 361-374, 1992.

[26] WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li₃Sb. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.l.], v. 124, n. 10, p. 1569-78, oct. 1977.

[27] ATKINS, P. W. Chemical Equilibrium. In: _____. **Physical chemistry**. Oxford: Ed. Oxford University Press, 1994. cap. 9, p. 271-310.

[28] WAGNER, C. Beitrag zur Theorie des anlaufvorgangs. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie B**, [S.l.], v. 21, p. 25, 1933.

[29] Disponível em:
<<http://www.vinkarola.com/pdf/CorningGlass%207059%20Properties.pdf>>. Acessado em 22 jan. 2011.

[30] BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 2003.

[31] SCARMINIO, J.; GORENSTEIN, A.; DECKER, F. Cation intercalation in electrochromic NiO_x films. **Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion X**, San Diego, v. 1536, p. 70-80, July 1991.

[32] WANG, Junqiang; BELL, John M. Influence of deposition temperature on electrochromic properties of sputtered WO₃ thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.l.], v. 43, p. 377-391, 1996.

[33] BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, c 1980. 718 p.

[34] CATARINI, Paulo R. et al. Difusão de íons Li^+ em filmes finos de óxido de tungstênio. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [S.l.], v. 25, n. 3, p. 167-173, 2006.

[35] KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

[36] RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica Section A**, [S.l.], v. 22, p. 151-152, 1967.

[37] RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, [S.l.], v 2, n 2, p. 65-71, 1969.

[38] YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; VON DREELE, R.B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, [S.l.], v. 10, n. 4, p. 262-269, 1977.

[39] YOUNG, R.A. **The rietveld method**, Oxford: University Press, 1993.

[40] Disponível em : <<http://11bm.xor.aps.anl.gov/downloads/gsas/>>. Acesso em 29 mar. 2011.

[41] Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em 10 set. 2010.

[42] SPIEGEL, Murray R. **Estatística**. São Paulo: MC Graw-Hill do Brasil. 1976.

[43] JIN, Aiping et al. Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol-gel and hydrothermal synthesis. **Thin Solid Films**, [S.l.], v. 517, p. 2023–2028, 2009.

[44] HERMOSILLA, Fernando Carrillo. **Elementos del grupo 5**. Disponível em: <http://www.uclm.es/profesorado/fcarrillo/QINORGAVANZ/Trans_grupo5.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2010.

[45] GRIFFITHS, C. H.; EASTWOOD, H. K. Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v. 45, n. 5, p. 2201-2206, 1974.

-
- [46] DESHPANDE, R. et al. Optimization of crystalline tungsten oxide nanoparticles for improved electrochromic applications. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 178, p. 895–900, 2007.
- [47] RAMANS, G. M. et al. Structure of morphous thin films of WO_3 and MoO_3 . **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 90, p. 637-640, 1987.
- [48] PARREIRA, N.M.G.; CARVALHO, N.J.M.; CAVALEIRO, A. Synthesis, structural and mechanical characterization of sputtered tungsten oxide coatings. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 510, p. 191-196, 2006.
- [49] SOUZA, E.A. et al. Structural and electrochemical behavior of tungsten oxide obtained by solid state reaction. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 177, p. 697-701, 2006.
- [50] LIN, S.-Y. et al. Post-annealing effect upon optical properties of electron beam evaporated molybdenum oxide thin films. **Applied Surface Science**, [S.I.], v.255, p. 3868–3874, 2009.
- [51] SIVAKUMAR, R. et al. Characterization on electron beam evaporated $\alpha\text{-MoO}_3$ thin films by the influence of substrate temperature. **Current Applied Physics**, [S.I.], v. 7, p. 51-59, 2007.
- [52] BENMOUSSA, M. et al. Electrochromism in sputtered V_2O_5 thin films: structural and optical studies. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 405, p. 11-16, 2002.
- [53] RAO, K. J. et al. Structural and electrochemical behaviour of sputtered vanadium oxide films: oxygen non-stoichiometry and lithium ion sequestration. **Bulletin of Material Science**, [S.I.], v. 29, n. 5, p. 535-546, Oct. 2006.
- [54] MIYAZAKI, Hidetoshi et al. electrochemical evaluation of oriented vanadium oxide films deposited by reactive rf magnetron sputtering. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 122, p. 223-229, 1999.
- [55] ŠURCA, Angela et al. Ex situ and in situ infrared spectroelectrochemical investigations of V_2O_5 crystalline films. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.I.], v. 146, n. 1, p. 232-242, 1999.
- [56] LEE, Se-Hee et al. Raman spectroscopic studies of electrochromic $\alpha\text{-MoO}_3$ thin films. **Solid State Ionics**, [S.I.], n. 147, p. 129-133, 2002.

-
- [57] GORENSTEIN, A.; SCARMINIO, J.; LOURENÇO, A. Lithium insertion in sputtered amorphous molybdenum thin films. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 86-88, p. 977-981, 1996.
- [58] SIVAKUMAR, R. et al. Intercalation studies on electron beam evaporated MoO₃ films for electrochemical devices. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [S.I.], v. 90, p. 2438-2448, 2006.
- [59] WIĘCEK, B.; TWARDUCH, U. Electrochemical study of molybdenum oxide film electrodes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.I.], v. 65, p. 263–268, 2004.
- [60] ZHONG, Q.; Dahn, J.R.; Colbow, K. Phys. Rev. B. Condensed Mater. **Phys. Rev. B. Condensed Mater**, [S.I.], v. 46, p. 129, 1989.
- [61] RUBIN, M. et al. Optical indices of lithiated electrochromic oxides. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [S.I.], v. 54, p. 49-57, 1998.
- [62] GAVANIER, B. et al. A comparison of the electrochemical properties of lithium intercalated amorphous and crystalline tungsten oxide. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 44, p. 3251-3258, 1999.
- [63] LIM, Ju Wan et al. High electrochromic performance of co-sputtered vanadium–titanium oxide as a counter electrode. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [S.I.], n. 93, p. 2069-2074, 2009.
- [64] KARUPPASAMY, K Muthu; SUBRAHMANYAM, A. Results on the electrochromic and photocatalytic properties of vanadium doped tungsten oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering technique. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S.I.], v. 41, n. 3 (035302), 2008.
- [65] BENAYAD, A. et al. Vanadium pentoxide thin films used as positive electrode in lithium microbatteries: An XPS study during cycling. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.I.], v. 67, p. 1320-1324, 2006.
- [66] PARK, Yong Joon et al. Electrochemical properties of vanadium oxide thin film deposited by R.F. sputtering. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 154-155, p. 229-235, 2002.
- [67] GROULT, H. Study of the Li⁺ insertion into V₂O₅ films deposited by CVD onto various substrates. **Journal of Power Sources**, [S.I.], v. 174, p. 312-320, 2007.

-
- [68] LINDSTRÖM, Rakel et al. Li-intercalation behaviour of vanadium oxide thin film prepared by thermal oxidation of vanadium metal. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 51, p. 5001-5011, 2006.
- [69] BERGSTRÖM, Ö. et al. Direct XRD observation of oxidation-state changes on Li-ion insertion into transition-metal oxide hosts. **Journal of Power Sources**, [S.I.], v. 81-82, p. 685-689, Sep. 1999.
- [70] SAIDI, M.Y.; BARKER, J. Composite cathode formulation effects on the discharge characteristics of lithium rechargeable cells based on V_6O_{13} . **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 78, p. 169-173, 1995.
- [71] KIM, Han-Ki; SEONG, Tae-Yeon; YOON, Young Soo. Structural study of amorphous vanadium oxide films for thin film microbattery. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, [S.I.], v. 21, n. 2, p. 754-759, 2003.
- [72] MCEVOY, Todd M.; STEVENSON, Keith J. Electrochemical preparation of molybdenum trioxide thin films: effect of sintering on electrochromic and electroinsertion properties. **Langmuir**, [S.I.], v. 19, p. 4316-4326, 2003.
- [73] LI, Yong-Ming; KUDO, Tetsuichi. Lithium intercalation dynamics of spin-coated amorphous $Mo_{0,5}V_{0,5}O_{2,75}$ thin film. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 86-88, p. 1295-1299, 1996.
- [74] ZHONG, Q.; DAHN, J.R.; COLBOW, K. Lithium intercalation into WO_3 and the phase diagram of Li_xWO_3 . **Physical Review B**, [S.I.], v. 46, n.4, p. 2554-2560, 1992
- [75] SCARMINIO, J.; URBANO, A.; GARDES, B. The Beer-Lambert law for electrochromic tungsten oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v. 61, p. 143-146, 1999.
- [76] PATIL, P.S. et al. Structural, electrical and optical properties of TiO_2 doped WO_3 thin films. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 252, p. 1643-1650, 2005.
- [77] CRONIN, J.P. et al. Microstructure and properties of sol-gel deposited WO_3 coatings for large area electrochromic windows. **Solar Energy Mater & Solar Cells**, [S.I.], v. 29, n. 4, p. 371-386, 1993.

-
- [78] YU, Aishui et al. Electrochemical lithium intercalation into WO_3 and lithium tungstates $\text{Li}_x \text{WO}_{3+x/2}$ of various structures. **Journal of Solid State Electrochem**, [S.I.], v. 2, p. 394-400, 1998.
- [79] WATANABE, Takashi et al. Characterization of vanadium oxide sol as a starting material for high rate intercalation cathodes. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 151, p. 313-320, 2002.
- [80] PARK, Yong Joon et al. Rf-sputtered vanadium oxide thin films- effect of oxygen partial pressure on structural and electrochemical properties. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, [S.I.], v. 22, n. 9, p. 1015-1018, 2001.
- [81] ALAMARGUY, D. et al. Factors influencing charge capacity of vanadium pentoxide thin films during lithium ion intercalation/deintercalation cycles. **Journal of Vacuum Science Technology A**, [S.I.], v. 25, n. 6, p. 1577-1586, 2007.
- [82] WEST, W. C.; WHITACRE, J. F. Long cycle life elevated temperature thin-film batteries incorporating MoO_3 cathodes. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.I.], v. 152, n. 5, p. A966-A969, 2005.
- [83] RAMANA, C.V.; JULIEN, C.M. Chemical and electrochemical properties of molybdenum oxide thin films prepared by reactive pulsed-laser assisted deposition. **Chemical Physics Letters**, [S.I.], v. 428, p. 114-118, 2006.
- [84] YANG, Tien-Syh; LIN, Zhong-Ron; WONG, Ming-Show. Structures and electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 252, p. 2029-2037, 2005.
- [85] HUTCHINS, M.G. et al. Infrared reflectance modulation in tungsten oxide based electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 46, n. 13-14, p. 1983-1988, 2001.
- [86] YANG, Ying et al. High capacity and contrast of electrochromic tungsten-doped vanadium oxide films. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 179, p. 1250-1255, 2008.
- [87] SCHIRMER, O. F. et al. Dependence of WO_3 electrochromic absorption on crystallinity. **Journal of Electrochemical Society**, [S.I.], v. 124, n. 5, p. 749-753, may 1977.

[88] CHERNOVA, Natasha A. et al. Layered vanadium and molybdenum oxides-batteries and electrochromics. **Journal of Materials Chemistry**, [S.I.], v. 19, p. 2526-2552, 2009.

[89] SALLARD, Sébastien; BREZESINSKI, Torsten; SMARSLY, Bernd M. Electrochromic stability of WO_3 thin films with nanometer-scale periodicity and varying degrees of crystallinity. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.I.], v. 111, p. 7200-7206, 2007.

[90] OSTERMANN, Rainer; SMARSLY, Bernd. Does mesoporosity enhance thin film properties- a question of electrode material for electrochromism of WO_3 . **Nanoscale**, [S.I.], v. 1, p. 266–270, 2009.

[91] COGAN, Stuart F. et al. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. **Journal of Applied Physics**, [S.I.], v. 66, n. 3, p. 1333-1337, 1989.

[92] BÉLANGER, Daniel; LAPERRIÈRE, Guylaine. Electrochromic molybdenum trioxide thin film preparation and characterization. **Chemistry of Materials**, [S.I.], v. 2, n. 5, p. 484-486, 1990.

[93] PATIL, P.S.; PATIL, P.R. Preparation of mixed oxide MoO_3 - WO_3 thin films by spray pyrolysis technique and their characterization. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 382, p.13-22, 2001.

[94] GESHEVA, K. A. et al. Crystallization of chemically vapor deposited molybdenum and mixed tungsten-molybdenum oxide films for electrochromic application. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 515, p. 4609-4613, 2007.

[95] ROUGIER, A.; BLYR, A.; QUÉDÉ, A. Electrochromism of mixed tungsten-vanadium oxide thin films grown by pulsed laser deposition. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.I.], v. 148, n. 2, p. H7-H12, 2001.

[96] OZER, N.; LAMBERT, C. M. Electrochromic performance of sol-gel deposited WO_3 - V_2O_5 films. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 349, p. 205-211, 1999.

[97] JIN, Aiping et al. Multi-electrochromism behavior and electrochromic mechanism of electrodeposited molybdenum doped vanadium pentoxide films. **Electrochimica Acta**, [S.I.], v. 55, p. 6408-6414, 2010.

-
- [98] KAMIMORI, Tadatoshi; NAGAI, Junichi; MIZUHASHI, Mamoru. Electrochromic devices for transmissive and reflective light control. **Solar Energy Materials**, [S.I.], v. 16, n. 1-3, p. 27-38, aug. 1987.
- [99] TALLEDO, A.; ANDERSSON, A. M.; GRANQVIST, C. G. Structure and optical absorption of $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ thin films. **Journal of Applied Physics**, [S.I.], v. 69, n. 5, p. 3261-3265, 1991.
- [100] GRANQVIST, C. G. Theoretical models for the optical properties. In: _____. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam: Elsevier, 1995, cap 18.10, p. 331-333.
- [101] HUGUENIN, Fritz; GONZALEZ, Ernesto R.; OLIVEIRA JUNIOR, Osvaldo N. Electrochemical and electrochromic properties of layer-by-layer films from WO_3 and chitosan. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 109, n. 26, p. 12837-12844, 2005.
- [102] DENESUK, M.; UHLMANN, D. R. Site-Saturation model for the optical efficiency of tungsten Oxide- Based devices. **Journal of the Electrochemical Society**, [S.I.], v. 143, n. 9, p. L186-L188, 1996.
- [103] DENESUK, M. et al. The relation between coloring and bleaching with lithium in tungsten oxide based electrochromic devices. **Journal of the Electrochemical Society**, [S.I.], v. 144, n. 6, p. 1971-1979, 1997.
- [104] SCARMINIO, Jair et al. Tungsten Oxide Films of High Electrochromic Efficiencies Obtained by Deposition. **Electrochemical and Solid-State Letters**, [S.I.], v. 6, n. 6, p. H9-H12, 2003.
- [105] COGAN, Stuart F. et al. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. **Journal of Applied Physics**, [S.I.], v. 66, n. 3, p. 1333-1337, 1989.
- [106] DEEPA, M. et al. A comparison of electrochromic properties of sol-gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films. **Current Applied Physics**, [S.I.], v. 7, p. 220-229, 2007.
- [107] ZHANG, Ji-Guang et al. The influence of microstructure on the electrochromic properties of Li_xWO_3 thin films: Part I. Ion diffusion and electrochromic properties. **Journal of Materials Research**, [S.I.], v. 8, n. 10, p. 2657-2667, 1993.

[108] VÉRTES, Ákos; SCHILLER, Robert. Concentration-dependent diffusivity: Hydrogen percolation in WO_3 . **Journal of Applied Physics**, [S.I.], v. 54, n. 1, p. 199-203, 1983.

[109] KIM, J. J. et al. Color impedance and electrochemical impedance studies of WO_3 thin films: H^+ and Li^+ transport. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S.I.], v. 435, p. 31-38, 1997.

[110] POUCHKO, Serge V. et al. Sol-gel fabrication and lithium insertion kinetics of the Mo-doped lithium vanadium oxide thin films $\text{Li}_{1+x}\text{Mo}_y\text{V}_{3-y}\text{O}_8$. **Solid State Ionics**, [S.I.], v. 151, p. 129-140, 2002.

[111] HECHAVARRÍA, L. et al. Electrochromic responses of low-temperature-annealed tungsten oxide thin films in contact with a liquid and a polymeric gel electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [S.I.], v. 13, p. 687-695, 2009.

[112] IVANOVA, T. et al. Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO_3 and MoO_3 - WO_3 films and their application in electrochromic devices. **Materials Science and Engineering B**, [S.I.], v. 119, p. 232-239, 2005.