



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA**

PAULO ROGÉRIO CATARINI DA SILVA

**ESTUDO DA DIFUSÃO QUÍMICA DE ÍONS Li^+ EM FILMES
FINOS DE MATERIAIS DE INTERCALAÇÃO**

Londrina
2006

PAULO ROGÉRIO CATARINI DA SILVA

**ESTUDO DA DIFUSÃO QUÍMICA DE ÍONS Li^+ EM FILMES
FINOS DE MATERIAIS DE INTERCALAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador : Prof. Dr. Jair Scarminio

Londrina
2006

PAULO ROGÉRIO CATARINI DA SILVA

**ESTUDO DA DIFUSÃO QUÍMICA DE ÍONS Li^+ EM FILMES
FINOS DE MATERIAIS DE INTERCALAÇÃO**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jair Scarminio, presidente
Instituição: UEL/Depto. de Física

Prof.^a Dra. Carla Maria Nascimento Polo da
Fonseca
Instituição: USF/Depto. de Química

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Instituição: UNOPAR/Depto. de Engenharia
Elétrica

Londrina, 24 de fevereiro de 2006.

DEDICATÓRIA

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, Wagner Westin e Ricardo Floriano 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.

Às seguintes instituições, pela formação e oportunidade de realização deste trabalho e facilidades oferecidas na execução deste: UEL, Lab. Filmat, IFWG – Unicamp, Depto. de Física da UFPR, SERCOMTEL, Fundação Araucária e Capes.

SILVA, Paulo Rogério Catarini da. **Estudo da difusão química de íons Li⁺ em filmes finos de materiais de intercalação**. 2006. 123f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo da difusão de íons Li⁺ em filmes finos de óxidos de W, Mo e no óxido misto W-Mo. Foi realizado um estudo conceitual da termodinâmica básica de uma cela eletroquímica e da cinética da difusão em um eletrodo de intercalação. As soluções da segunda lei de Fick para duas condições de contorno na interface filme-eletrólito - fluxo e concentração iônica constantes – forneceram uma expressão exata e duas aproximadas, para o cálculo do coeficiente de difusão química, \tilde{D} , sob a condição de fluxo iônico constante, e uma expressão para a condição de concentração constante. Em uma cela, estas condições correspondem à aplicação de uma corrente e de um potencial constante, respectivamente; dando origem às técnicas conhecidas como GITT e PITT. A aplicação das duas técnicas e medidas simultâneas e *in situ* da transmitância óptica em 632,8 nm, mostraram que, em todos os filmes estudados, o coeficiente de difusão química, a absorvância e a eficiência óptica, dependem da quantidade de carga intercalada. Verificou-se que \tilde{D} depende da carga iônica inserida na intercalação e extraída na deintercalação, de forma brusca no início dos dois processos e mais lentamente após. Pela técnica GITT, os valores de \tilde{D} calculados pela expressão exata e aproximadas dão resultados diferentes. A técnica PITT não forneceu bons resultados para o cálculos de \tilde{D} . O coeficiente de difusão variou aproximadamente entre 10^{-11} e 10^{-10} cm²/s para os filmes de óxido de W e entre 10^{-12} e 10^{-11} cm²/s para os outros filmes. Todos os filmes apresentaram o efeito eletrocromico, com uma absorvância e eficiência óptica decrescentes com o aumento da quantidade de carga no interior do filme, tanto na intercalação quanto na deintercalação. Verificou-se uma dependência linear entre eficiência óptica e a carga, de acordo com o modelo de saturação dos sítios de absorção óptica.

Palavras-chave: Coeficiente de difusão. Intercalação eletroquímica. Técnicas GITT e PITT. Eletrocromismo. Filmes finos. Óxidos de W, Mo e W-Mo.

SILVA, Paulo Rogério Catarini da. **Study of the chemical diffusion of Li⁺ ion in thin films of intercalation materials**. 2006. 123f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

ABSTRACT

This work had as main purpose to study the Li⁺ ion diffusion in thin films of W and Mo oxides and in the mixed W-Mo oxide. We performed studies of the basic thermodynamics concepts of an electrochemistry cell and of the diffusion kinetics in intercalation electrode. The solutions for the Fick's second law under two boundary conditions - flow and ionic concentration, kept constants at the interface film-electrolyte - furnished one exact and two approximate expressions for the calculation of the ionic chemical diffusion coefficient, \tilde{D} , under the condition of constant ionic flow, and one expression for the condition of constant concentration. In a cell, these conditions correspond to the application of a current and a potential constant, respectively; the well known GITT and PITT techniques. The application of these two techniques and simultaneous *in situ* measurements of the optical transmittance in 632.8 nm, showed that, in all the studied films, the chemical diffusion coefficient, the absorption and the optical efficiency, depend on the amount of inserted charge. It was verified that \tilde{D} changes very fast with the ionic charge inserted in the intercalation and extracted in the deintercalation, in the beginning of these two processes and more slowly after. From the GITT technique, the calculated \tilde{D} values for the exact and approximate expression give different results. The technique PITT didn't furnished good results for \tilde{D} . The diffusion coefficient changed approximately between 10^{-11} and 10^{-10} cm²/s for the W oxide films and around 10^{-12} to 10^{-11} cm²/s for the other oxide films. All the studied films presented the electrochromic effect, with the absorbance and optical efficiency decreasing with the charge inside the films, in the intercalation as well in the deintercalation process. A linear dependence between optical efficiency and the charge was verified, in agreement with the site saturation model for the optical absorption in the electrochromic effect.

Keywords: Diffusion coefficient. Electrochemical intercalation. GITT and PITT Techniques. Electrochromism. Thin films. W, Mo and W-Mo oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 –	Esquema da configuração mínima de um sistema eletroquímico	20
Figura 1.2 –	Cela eletroquímica de três eletrodos ligada a um potenciostato/galvanostato para a realização de reações de intercalação iônica.....	21
Figura 1.3 –	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	31
Figura 1.1 –	Eletródo imerso em um eletrólito, no equilíbrio. Φ_M : potencial gerado pela distribuição de cargas eletrônicas no eletródo; Φ_S : potencial gerado pela distribuição de cargas iônicas na solução	33
Figura 2.2 –	Difusão de partículas entre duas seções com diferentes concentrações relativas.....	37
Figura 2.3 –	Esquemática do processo de difusão química	46
Figura 3.4 –	Elemento de volume atravessado por um fluxo de massa variável na direção x	53
Figura 3.5 –	Parâmetros e coordenadas usados no problema da difusão de íons Li^+ na direção x , em um filme fino de espessura L	55
Figura 4.6 –	Esquema da célula eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletroquímica dos filmes de óxidos metálicos	76
Figura 4.7 –	Esquema do sistema utilizado para as medidas optoeletroquímicas em 632,8 nm	77
Figura 4.8 –	Esquema do sistema experimental utilizado para medidas espectrais (380 a 1100 nm) dos filmes de óxidos (eletródo de trabalho), após ensaios eletroquímicos	78
Figura 4.9 –	Esquema do método potenciostático usado para medir o coeficiente de difusão química, em um eletródo de intercalação iônica	79
Figura 4.10 –	Esquema do método galvanostático usado para medir o coeficiente de difusão química, em um eletródo de intercalação iônica	81
Figura 5.11 –	Espectro de transmitância na região VIS-IV próximo, para os filmes dos óxidos de W, Mo e W-Mo, como depositados	86

Figura 5.12 – Voltamogramas das quatro amostras estudadas, obtidos à taxa de 10 mV/s num intervalo de varredura de 1,0 V, e as correspondentes variações na absorvância decorrentes do efeito eletrocromico.....	87
Figura 5.13 – Variação do potencial da cela e da transmitância óptica <i>versus</i> o tempo, pela aplicação da técnica de titulação galvanostática (GITT), nas amostras de óxido de W depositadas por evaporação por feixe eletrônico (WO _x – EB) e por <i>sputtering</i> (WO _x – SP).....	89
Figura 5.14 – Variação do potencial da cela e da transmitância óptica <i>versus</i> o tempo, pela aplicação da técnica de titulação galvanostática (GITT), nas amostras de (W-Mo)O _x e MoO _x	91
Figura 5.15 – Potenciais da cela durante a aplicação do pulso de corrente <i>versus</i> a raiz quadrada do tempo, para todas as amostras.....	93
Figura 5.16 – Potenciais de equilíbrio <i>versus</i> a quantidade de carga inserida, para os quatro tipos de filmes estudados. Pontos: dados experimentais; Linha contínua: ajustes matemáticos conforme a equação (4.6)	95
Figura 5.17 – Coeficientes de difusão química \tilde{D} , \tilde{D}_{Δ} e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ <i>versus</i> a estequiometria <i>y</i> em Li _y WO ₃ , calculados pela técnica GITT, para os filmes WO _x – EB e WO _x – SP	96
Figura 5.18 – Coeficientes de difusão química \tilde{D} , \tilde{D}_{Δ} e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ <i>versus</i> a estequiometria <i>y</i> em filmes de Li _y W _{0,5} Mo _{0,5} O ₃ e Li _y MoO ₃ , calculados pela técnica GITT	98
Figura 5.19 – Variação da corrente e da transmitância óptica em 632,8 nm, pela aplicação da técnica PITT, nos filmes WO _x – EB e WO _x – SP	101
Figura 5.20 – Variação da corrente e da transmitância óptica em 632,8 nm, pela aplicação da técnica PITT, nos filmes (W-Mo)O _x – SP e MoO _x – SP	102
Figura 5.21 – $I\sqrt{t}$ <i>versus</i> o logaritmo do tempo para os quatro filmes estudados, tanto na intercalação quanto na deintercalação iônica ..	103

Figura 5.22 – Coeficientes de difusão química em função da concentração de íons Li^+ , obtidos pela técnica PITT, para os quatro filmes estudados.....	104
Figura 5.23 – Variação da absorvância e da eficiência óptica, em 632,8 nm, com a densidade de carga inserida no filme. Curvas obtidas dos dados da GITT, mostrados nas Figuras 5.3 e 5.4	106
Figura 5.24 – Condutividade devido a difusão iônica <i>versus</i> a estequiometria y , calculada pela técnica GITT nos filmes de WO_x – EB, WO_x – SP, $(\text{W-Mo})\text{O}_x$ – SP e MoO_x – SP	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição dos filmes de óxidos de W, Mo e do óxido misto W-Mo	73
Tabela 4.2 – Potenciais de corte para os transientes de potencial da técnica GITT, para os filmes dos óxidos de W, Mo e W-Mo.....	83
Tabela 5.3 – Taxas de deposição e espessuras dos filmes dos óxidos de W, Mo e W-Mo	86
Tabela 5.4 – Parâmetros do ajuste dos potenciais de equilíbrio da cela referente à titulação galvanostática, segundo a equação (5.1)	94

LISTA DE SÍMBOLOS

símbolo	significado
y	estequiometria na fórmula Li_yMO_x
G	energia livre de Gibbs
μ	potencial químico
P	pressão
T	temperatura
H	entalpia
S_e	entropia
U	energia interna
V_l	volume
n	número de mols
R	constante dos gases
f	fugacidade
P^{vapor}	pressão de vapor
μ_0	potencial químico no estado padrão
x_A	fração molar da substância A
γ_A	coeficiente da atividade da substância A
a	atividade
\tilde{G}	energia livre de Gibbs molar
\tilde{C}_A	concentração molar da espécie A
n_i	número de partículas i na mistura
$d\xi$	variação na quantidade de substância
$\Delta_r G$	energia de Gibbs da reação
dq	variação da quantidade de calor
dw	variação da quantidade de trabalho
dw_e	variação da quantidade de trabalho elétrico
V	potencial da cela eletroquímica
n_e	número de elétrons transferidos nas reações
F	constante de Faraday
Φ	potencial elétrico de Galvani
$\tilde{\mu}_i$	potencial eletroquímico da espécie i
z	valência do íon
OM	óxido metálico
ζ	campo do transporte de massa
h	constante característica do transporte de massa
t	tempo
x	coordenada de espaço
J	fluxo de partículas
D	coeficiente de difusão
C_i	concentração de partículas da espécie i
N	número de Avogrado
\tilde{C}_i	concentração molar da espécie i

v_i	velocidade média da partícula i
f_{ri}	coeficiente friccional da partícula i
k	constante de Boltzmann
e	carga elementar do elétron
E	campo elétrico
u_i	mobilidade elétrica da partícula i
D_i	coeficiente de difusão da espécie i
j	densidade de corrente
ϕ	potencial elétrico
σ	condutividade elétrica
K	constante característica
n_{ii}	número de transferência da espécie i
\tilde{D}_i	coeficiente de difusão química da espécie i
W	fator de aumento de Wagner
V^e	potencial de equilíbrio da cela
V_f	volume do filme
Q	quantidade de carga inserida no filme
L	espessura do filme
C_0	concentração inicial
p	constante da transformada de Laplace
\bar{C}	transformada da concentração
A e B	constantes
b e b'	constantes
C_s	concentração na superfície do filme
$\tau_{\tilde{D}}$	constante de tempo de difusão
\mathcal{N}	número de partículas dentro do filme
S	área da superfície do filme em contato com o eletrólito
τ	tempo de aplicação do pulso de corrente
\tilde{D}_Δ	coeficiente de difusão química com uma aproximação
$\tilde{D}_{\Delta\Delta}$	coeficiente de difusão química com duas aproximações
V_T	tensão medida no fotodiodo
A_b	absorvância óptica do filme

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1 TERMODINÂMICA DA CELA ELETROQUÍMICA	20
1.1 REAÇÕES EM ELETRODOS DE INTERCALAÇÃO	20
1.2 TERMODINÂMICA DA INTERCALAÇÃO	23
1.2.1 <i>Energia livre de Gibbs, G</i>	23
1.2.1.1 Potencial químico, μ	26
1.2.1.2 Soluções e misturas	27
1.2.1.3 Equilíbrio químico e energia de Gibbs de uma reação	29
1.2.1.4 Cella eletroquímica: trabalho elétrico e potencial eletroquímico	30
1.2.1.5 Potencial de uma cela eletroquímica	34
2 CINÉTICA DA DIFUSÃO IÔNICA	36
2.1 PROCESSOS DE TRANSPORTE	36
2.2 TRANSPORTE POR DIFUSÃO	37
2.3 TRANSPORTE DE CARGAS SOB A AÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO	41
2.4 INTERCALAÇÃO ELETROQUÍMICA	42
2.5 FATOR DE AUMENTO DE WAGNER (\bar{W})	49
2.6 CONDUTIVIDADE IÔNICA	51
3 DINÂMICA DA DIFUSÃO IÔNICA	52
3.1 SEGUNDA LEI DE FICK	52
3.2 SOLUÇÃO GERAL DA SEGUNDA LEI DE FICK	54
3.2.1 <i>Interface sob Fluxo Constante</i>	55
3.2.2 <i>Interface sob Concentração Constante</i>	59
3.3 SOLUÇÕES PARTICULARES PARA $t \ll L^2/\bar{D}$	63
3.4 SOLUÇÕES EXPERIMENTAIS	65
3.5 CONDUTIVIDADE IÔNICA	71
4 MATERIAIS E MÉTODOS	73
4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	73

4.1.1	<i>Deposição dos filmes</i>	73
4.1.2	<i>Caracterização dos filmes</i>	75
4.3	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E ÓPTICAS	75
4.3.1	<i>Célula eletroquímica e Glove Box</i>	75
4.3.2	<i>Bancada optoeletroquímica</i>	76
4.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	78
4.4.1	<i>Voltametria Cíclica</i>	78
4.4.2	<i>Titulação Potenciostática Intermitente (PITT) e Titulação Galvanostática Intermitente (GITT)</i>	79
4.5	EFEITO ELETROCRÔMICO	84
4.6	CONCENTRAÇÃO MOLAR	85
5	RESULTADOS E ANÁLISES	86
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	86
5.2	MEDIDAS OPTOELETROQUÍMICAS	87
5.2.1	<i>Resultados da voltametria cíclica</i>	87
5.2.2	<i>Resultados da técnica GITT</i>	88
5.2.3	<i>Resultados da técnica PITT</i>	99
5.3	EFEITO ELETROCRÔMICO	105
5.4	CONDUTIVIDADE IÔNICA	107
6	CONCLUSÃO	109
	REFERÊNCIAS	113
	APÊNDICE	121

INTRODUÇÃO

Há 80 anos atrás, um trabalho sistemático de Hägg mostrou que os bronzes tungstênio-sódio intensamente coloridos, eram formados por uma série contínua de soluções sólidas de Na na matriz de óxido de W, como relatado por West [1]. Pode-se dizer que este foi o início formal dos estudos sobre o que viria a ser chamado de materiais e compostos de intercalação ou de inserção.

Desde então, tem havido uma enorme quantidade de estudos teóricos e experimentais, para formulação de novos materiais de intercalação, de íons intercalantes e de modelos para explicar as alterações cristalográficas e eletrônicas acarretadas no material hospedeiro. A grande maioria dos intercalantes são íons que podem ser inseridos e retirados reversivelmente do material hospedeiro por processos eletroquímicos, onde então o composto de intercalação é um dos eletrodos de uma cela eletroquímica [2]. Cátions H^+ , Li^+ , Na^+ e até grandes moléculas orgânicas podem ser inseridas eletroquimicamente (juntamente com elétrons), através de reações de oxirredução, como veremos detalhadamente neste trabalho.

As reações de intercalação iônica em estado sólido, têm várias aplicações científicas e tecnológicas, como sensores, catalisadores e, principalmente, como eletrodos em baterias secundárias de alta densidade de energia [3] e em dispositivos eletrocromáticos [4].

A primeira idéia de se utilizar materiais de intercalação como eletrodos de baterias de alta energia foi proposta em 1971 por Steele e Armand *apud* West [5]. As primeiras baterias comerciais possuíam como anodo lítio metálico e catodos de sulfetos e selenetos [5]. Hoje estes eletrodos são na sua maioria óxidos de metais de transição de Mn, Ni, Co, V e seus compostos e ligas [6], podendo ser preparados em volume ou na forma de filmes finos, gerando o conceito de microbaterias [7]. Também no anodo tem sido usado eletrodos de inserção, em especial, o carbono [8, 9, 10].

O fenômeno do eletrocromismo foi descrito pela primeira vez por Deb em 1973 [11], ao intercalar H^+ em um filme de WO_3 , tendo despertado grande interesse desde então, tanto pelo desafio acadêmico para compreensão do efeito, quanto pelas potenciais aplicações tecnológicas em dispositivos de modulação

controlada da transmitância e refletância da luz [3,12]. O efeito ocorre via processo eletroquímico com o material de inserção iônica na forma de filmes.

Este trabalho se ateve ao estudo da inserção eletroquímica de íons Li^+ em filmes de óxidos de W, de Mo e do óxido misto W-Mo. Mais especificamente, fizemos um estudo dos conceitos teóricos relacionados à difusão iônica no interior dos eletrodos de inserção, e obtidas as equações, medimos o coeficiente de difusão nos filmes acima citados. Além disto, caracterizamos o efeito electrocrômico que ocorre nestes filmes pelo processo de inserção de íons Li^+ e medimos a condutividade do íon Li^+ no interior dos eletrodos de filmes finos.

A motivação deste trabalho é a importância do processo da difusão iônica nas respostas eletroquímicas dos eletrodos de intercalação e, conseqüentemente, no uso da medida do coeficiente de difusão como uma ferramenta de caracterização do material do eletrodo, que tem o objetivo de otimizar dispositivos eletroquímicos armazenadores e fontes de energia elétrica, criados a partir destes eletrodos.

Na literatura são descritas diversas técnicas eletroquímicas para a medida do coeficiente de difusão em eletrodos de inserção. Dentre as potenciostáticas tem-se o método da Cronoamperometria por Passo de Potencial (PSCA) [13], a Técnica de Titulação Potenciostática Intermitente (PITT) [14, 15, 16, 17], a técnica de Voltametria Cíclica (VC) [18, 19] e o método de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) [20, 21]. Como método galvanostático citamos a Técnica de Titulação Galvanostática Intermitente (GITT) [22, 23, 24, 25]. Além destas, existem também as técnicas de capacidade de carga, como a técnica da Razão entre a capacidade de carga Galvânica e a capacidade de carga Potenciostática (RPG) [26] e a Técnica de Titulação Intermitente da Capacidade de Carga (CITT) [27]. São também empregados métodos teóricos para a determinação do coeficiente de difusão, como simulações por Monte Carlo, nas técnicas apresentadas acima [28, 29].

Neste trabalho, as medidas dos coeficientes de difusão nos filmes citados, foram realizadas por duas destas técnicas, a GITT e a PITT. A técnica GITT, foi apresentada inicialmente por Weppner e Huggins em 1977 [22, 23], investigando a difusão em eletrodos de Li_3Sb e Li_3Bi . A técnica consiste em combinar medidas em transientes de potenciais e no equilíbrio, resultantes da aplicação de pulsos de corrente na cela eletroquímica, intercalando ou deintercalando pequenas

quantidades de carga iônica e eletrônica. A formulação teórica da técnica fornece três expressões para o cálculo do coeficiente de difusão, uma expressão exata e duas são aproximadas, que serão deduzidas e empregadas neste trabalho.

A técnica potenciostática PITT, foi proposta também por Weppner e Huggins, em 1978 [17], mas foi Wen em 1979 [30], quem a apresentou de forma mais completa, mostrando a formulação teórica e resultados experimentais da difusão de íons Li^+ no binário $\beta\text{-LiAl}$. Ela consiste na aplicação de sucessivos passos de potencial constante na cela, registrando sua resposta galvânica, pela qual o coeficiente de difusão pode ser calculado.

Ambas as técnicas têm sido muito utilizadas desde suas formulações, para o cálculo da difusão iônica em eletrodos sólidos. No entanto, nós não temos segurança quanto à conceitos físicos e matemáticos envolvidos nos processos de difusão química.

Por este motivo, neste trabalho serão deduzidas conceitualmente as expressões teóricas usadas na obtenção do coeficiente de difusão iônica pelas técnicas GITT e PITT e serão descritos os procedimentos experimentais a serem seguidos para a aplicação correta das técnicas. Serão apresentados os resultados das medidas do coeficiente de difusão química nos filmes de óxidos de W, Mo e no óxido misto W-Mo e de outras grandezas, como descritas nos objetivos a seguir.

OBJETIVO GERAL

- Estudar a difusão química de íons de lítio em filmes finos de óxido de W, de Mo e misto W-Mo;

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Apresentar um estudo resumido da termodinâmica de uma cela eletroquímica, enfocando os parâmetros a serem usados na dedução da expressão do coeficiente de difusão.
- Resolver matematicamente a segunda lei de Fick, obtendo as expressões do coeficiente de difusão química para dois casos distintos (condições de contorno):
 - difusão de íons Li^+ a fluxo constante na interface eletrodo-eletrólito;
 - difusão de íons Li^+ a concentração constante na interface eletrodo-eletrólito;
- Deduzir as expressões exatas e aproximadas do coeficiente de difusão iônica, usadas nas medidas em eletrodos de intercalação;
- Reproduzir as duas condições de contorno experimentalmente em uma cela eletroquímica, perfazendo as técnicas GITT e PITT;
- Realizar a montagem experimental das técnicas GITT e PITT, incluindo medidas simultâneas para observação do efeito electrocrômico nos filmes de óxidos de W, de Mo e misto W-Mo;
- Obter experimentalmente a dependência do coeficiente de difusão com a concentração iônica y em Li_yMO_x (M: W, Mo e W-Mo), calculando-os segundo sua expressão exata e as aproximadas.

- Medir e caracterizar o efeito electrocromico em 632,8 nm, através do parâmetro eficiência óptica;
- Medir a condutividade elétrica dos íons Li^+ nestes filmes.

1 TERMODINÂMICA DA CELA ELETROQUÍMICA

1.1 REAÇÕES EM ELETRODOS DE INTERCALAÇÃO

A eletroquímica tem entre seus objetivos o estudo e criação de sistemas capazes de produzir e armazenar energia elétrica a partir de reações de oxirredução. Entre as leis que governam estes estudos estão as leis de Faraday, relacionadas à condutividade elétrica.

Como a propriedade fundamental dos materiais que participam dessas reações é a condução de cargas iônicas e eletrônicas, é necessário então que se estabeleça um sistema eletroquímico mínimo para a ocorrência das reações e as transferências de cargas. Assim, o sistema deve ser composto, pelo menos, por dois condutores eletrônicos, chamados de eletrodos, que também pode conduzir íons, separados por um eletrólito, que deve ser um condutor de iônico, mas não eletrônico [31]. Este sistema é mostrado na Figura 1.1.

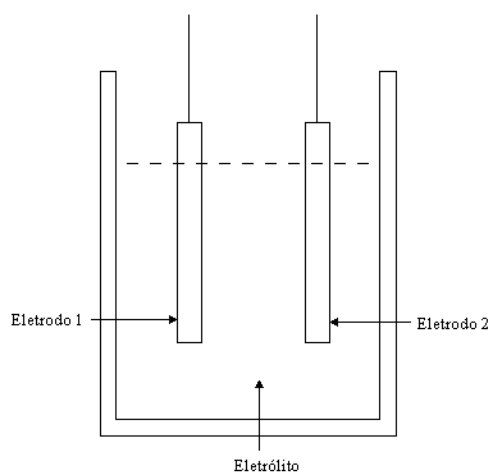


Figura 1.1 – Esquema da configuração mínima de um sistema eletroquímico

Um dos vários exemplos para se observar reações de oxirredução, é a reação eletroquímica que ocorre na intercalação de íons de lítio (Li^+) em filmes finos de óxido de tungstênio, como descrita pela reação geral:



onde, na reação da esquerda para a direita, o lítio metálico (um dos eletrodos) é oxidado e o óxido de tungstênio (o outro eletrodo) é reduzido. Na reação, íons Li^+ e elétrons são inseridos (intercalados) no eletrodo WO_3 , gerando o ternário Li_yWO_3 . A reação é reversível, quando então íons Li^+ e elétrons são retirados (deintercalados) do composto. A seguir serão apresentadas as semi-reações ocorridas nos eletrodos.

Na Figura 1.2 é mostrado o esquema da montagem experimental de uma cela eletroquímica usada no processo de intercalação iônica. A cela é formada por três eletrodos, onde o filme de óxido de tungstênio é o eletrodo de trabalho (ET) e os eletrodos de referência (ER) e auxiliar ou contra-eleto-rodo (CE) são de lítio metálico.

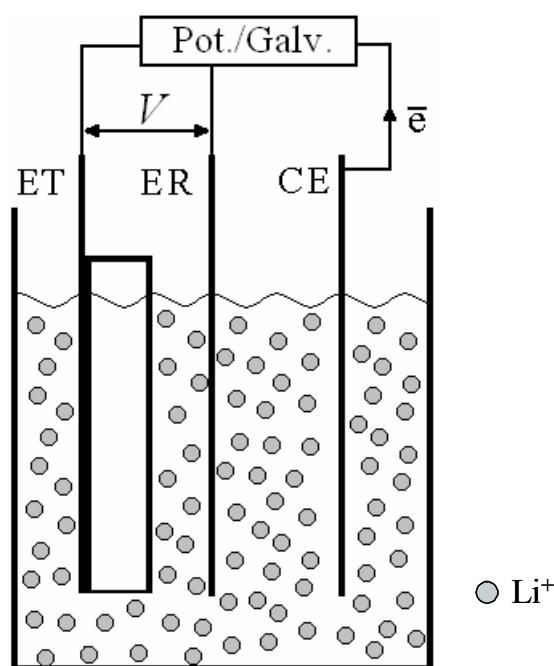


Figura 1.2 – Cela eletroquímica de três eletrodos ligada a um potenciostato/galvanostato para a realização de reações de intercalação iônica

O eletrólito utilizado para a realização deste processo eletroquímico deve ser uma solução contendo íons Li^+ . No processo de intercalação em um dos eletrodos de em uma cela de três eletrodos, o eletrodo de referência não participa das reações eletroquímicas e a reação total resulta de duas semi-reações, uma no

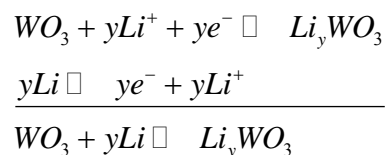
eletrodo de trabalho (filme) e outra no contra-eletródo, sendo que estas ocorrem nas interfaces, filme/eletrólito e lítio metálico/eletrólito, respectivamente. Na primeira semi-reação, o lítio metálico do CE se oxida, liberando íons Li^+ para o eletrólito e elétrons para o circuito externo:



O CE da cela pode ser também chamado de anodo da cela eletroquímica, já que é nele que ocorre a oxidação. Na segunda semi-reação o óxido de tungstênio (ET) recebe os elétrons da reação (1.2), causando a redução do óxido, simultaneamente à inserção do cátion de lítio (Li^+), no interior do óxido:



O óxido (ET) é o catodo desta cela eletroquímica, já que é nele que ocorre a reação de redução. Estas semi-reações foram mostradas separadamente, no entanto, ambas ocorrem ao mesmo tempo, gerando a reação global mostrada em (1.1).



Se o processo for espontâneo, a cela eletroquímica, então uma cela galvânica, realiza um trabalho elétrico externo, ou seja, os elétrons que saem do CE percorrem um circuito externo e são inseridos, juntamente com os íons Li^+ , no óxido de tungstênio. Como consequência, há uma variação no potencial eletroquímico do óxido, assunto a ser discutido na próxima seção.

1.2 TERMODINÂMICA DA INTERCALAÇÃO

1.2.1 Energia livre de Gibbs, G

No estudo termodinâmico da intercalação eletroquímica de íons em sólidos, é fundamental o uso da grandeza termodinâmica conhecida como potencial químico, μ , já que ele mede a variação na energia de um sistema (eletrodo-eletrólito, eletrodo-eletrodo, etc.), quando seu número de partículas varia, situação típica nas reações químicas e eletroquímicas em interfaces. Mostraremos a seguir algumas definições e expressões que serão úteis para o estudo da termodinâmica de uma cela eletroquímica.

Para facilitar as deduções destas expressões termodinâmicas, usaremos como exemplo inicial, a evolução de um gás ideal em função da sua pressão, P , e temperatura, T . Embora este sistema seja muito diferente de uma cela eletroquímica, os conceitos termodinâmicos fundamentais são os mesmos para os dois sistemas e as expressões obtidas para o gás são, em sua forma, as mesmas para as reações de uma cela, com algumas modificações específicas.

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:

$$G = H - TS_e \quad (1.4)$$

Da mesma maneira que U (a energia interna do sistema), H e S_e , também G só depende do estado do sistema. Então para um sistema que sofre uma mudança de estado, saindo de um estado inicial 1 e evoluindo para um estado final 2, podemos escrever que [32]:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - (T_2 S_{e2} - T_1 S_{e1}) \text{ ou seja, } \Delta G = \Delta H - \Delta(TS_e)$$

Para qualquer transformação de estado à temperatura constante, tem-se então que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_e$$

ou, para uma transformação infinitesimal de estado à temperatura constante T :

$$dG = dH - TdS_e \quad (1.5)$$

Como a entalpia do sistema está diretamente relacionada à sua energia interna pela equação,

$$H = U + PV_l$$

onde V_l é o volume deste sistema. Pode-se então escrever:

$$G = H - TS_e = U + PV_l - TS_e$$

Assim, para uma variação infinitesimal no estado do sistema, tem-se então que:

$$dG = dU + PdV_l + V_l dP - TdS_e - S_e dT \quad (1.6)$$

Como por sua vez, a energia interna U pode ser escrita como:

$$dU = TdS_e - PdV_l$$

a equação para dG fica então,

$$dG = V_l dP - S_e dT \quad \text{que, para } T \text{ constante fica: } dG = V_l dP \quad (1.7)$$

Se o sistema for um gás ideal, que sofre uma variação de pressão sob um processo isotérmico, tem-se então:

$$dG = n \frac{RT}{P} dP \quad (1.8)$$

Se este sistema evolui de uma pressão inicial, P_i , com uma energia livre G_i , para um estado final de pressão P_f , com energia G_f , teremos:

$$\int_{G_i}^{G_f} dG = \int_{P_i}^{P_f} n \frac{RT}{P} dP$$

$$G_f - G_i = nRT \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \quad (1.9)$$

Para gases reais, a equação acima pode ser mantida na sua forma matemática trocando-se a pressão P_f por uma “pressão efetiva”, chamada *fugacidade* f , de forma que,

$$G_f - G_i = nRT \ln \left(\frac{f}{P_i} \right) \quad (1.10)$$

Para uma substância pura no estado líquido ou sólido a uma pressão P e temperatura T , devemos considerar o fenômeno de evaporação do líquido ou do sólido, formando uma fase gasosa (vapor) sobre a superfície da fase sólida, (líquido ou sólido) ou seja, na interface líquido-vapor. No equilíbrio, estas duas fases coexistem e pode-se mostrar que para um líquido [33]:

$$G_f(l) - G_i(l) = nRT \ln \left(\frac{P_f^{\text{vapor}}}{P_i^{\text{vapor}}} \right) \quad (1.11)$$

onde P_i^{vapor} é a pressão do vapor do líquido na pressão inicial P_i , e P_f^{vapor} é a pressão do vapor do líquido na pressão P_f .

A razão $\frac{P_f^{vapor}}{P_i^{vapor}}$ é chamada de *atividade*, a , da substância pura. De forma que a equação fica [33],

$$G_f(l) - G_i(l) = nRT \ln a \quad (1.12)$$

Costuma-se definir para o estado inicial a grandeza termodinâmica no estado padrão, ou seja, a 1 bar de pressão e a 25 °C. Assim, a expressão (1.12) fica,

$$G(l) = G^0(l) + nRT \ln(a) \quad (1.13)$$

onde $G^0(l)$ é a energia livre de Gibbs do líquido no estado padrão, onde $a^0 = 1$.

1.2.1.2 Potencial químico, μ

O potencial químico, μ , de uma substância pura (como o nosso gás ideal, por exemplo) é definido por:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} \quad (1.14)$$

ou seja, o potencial químico mostra como varia a energia de Gibbs de uma substância ou de um sistema, quando matéria é adicionada ou retirada dele, à pressão e temperatura constantes.

Assim, o potencial químico para um gás ideal é, pela equação (1.9), dado por,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (1.15)$$

onde μ^0 é o potencial químico do gás ideal no estado padrão.

Para gases reais, tem-se,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{f}{P^0} \right) \quad (1.16)$$

Pela equação (1.13) o potencial químico de uma substância pura, líquida ou sólida, é escrito então como,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (1.17)$$

As equações (1.13) e (1.17) mostram ainda que para 1 mol da substância, pode-se escrever que,

$$\tilde{G} - \tilde{G}^0 = \mu - \mu^0, \text{ ou seja, } \Delta\tilde{G} = \Delta\mu \quad (1.18)$$

onde \tilde{G} é então a energia livre molar.

1.2.1.2 Soluções e misturas

Como o objetivo final desta seção é apresentar alguns parâmetros termodinâmicos para uma cela eletroquímica, vamos inicialmente verificar como são escritas as equações do potencial químico para uma solução composta de um solvente, A, e um soluto B. Pode-se mostrar que para o solvente [33],

$$\mu_A(l) = \mu_A^0(l) + RT \ln \left(\frac{P_A^{\text{vapor}}}{P_A^{\text{vapor}*}} \right) = \mu_A^0(l) + RT \ln(a_A) \quad (1.19)$$

onde $\frac{P_A^{\text{vapor}}}{P_A^{\text{vapor}*}}$, a razão entre a pressão de vapor do solvente na solução e a pressão de vapor do solvente puro ($P_A^{\text{vapor}*}$), é a atividade da substância A na solução.

Para soluções altamente diluídas (soluto em baixas concentrações relativas), observa-se experimentalmente que a razão acima é aproximadamente igual à fração molar do solvente na solução, ou seja,

$$\frac{P_A^{\text{vapor}}}{P_A^{\text{*vapor}}} = x_A \rightarrow 1, \text{ de forma que (1.19) fica então,}$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^0(l) + RT \ln x_A \quad (1.20)$$

Este comportamento do potencial químico para soluções diluídas ficou conhecido como lei de Raoult, devido ao seu descobridor, o químico francês François Raoult. Soluções que obedecem à lei de Raoult em toda concentração do soluto são chamadas de *soluções ideais*. A grande maioria das soluções não se comporta como ideal, mas todas soluções altamente diluídas obedecem à lei de Raoult.

Pode-se relacionar a atividade, a_A , de uma substância A numa solução *real*, à sua fração molar, x_A , através do *coeficiente de atividade* γ_A , que mede então quanto a solução real se afasta da ideal,

$$a_A = \gamma_A \cdot x_A \quad (1.21)$$

Nota-se que $\gamma_A \rightarrow 1$ quando $x_A \rightarrow 1$ (lei de Raoult). Fora deste limite $\gamma_A = f(x_A)$.

Relembrando que a fração molar x_A , é igual a razão entre a concentração molar da substância A pela soma da concentração molar de todos os componentes da solução:

$$a_A = \gamma_A \cdot x_A = \gamma_A \cdot \frac{\tilde{C}_A}{\tilde{C}_A + \tilde{C}_B + \dots} \quad (1.22)$$

Para o soluto B, pode-se escrever uma equação similar à equação (1.17). De uma forma geral, se uma solução ou uma mistura tem n componentes $1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n$, o potencial químico do j -ésimo componente da mistura é escrito como,

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{n_{i \neq j}, P, T} \quad (1.23)$$

onde G é a energia livre total da mistura e o termo entre parênteses é a energia livre molar parcial, uma grandeza extensiva. Assim, se a composição da mistura é alterada por adição de dn_1 partículas do componente 1, dn_2 do 2, dn_j do j , teremos que a variação em dG na mistura será,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n \neq 1, P, T} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n \neq 2, P, T} dn_2 + \dots = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

pode-se escrever então que,

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_j n_j. \quad (1.24)$$

1.2.1.3 Equilíbrio químico e energia de Gibbs de uma reação

Vamos agora aplicar os conceitos termodinâmicos desenvolvidos acima, no problema de equilíbrio de reações químicas. Sem perda de generalidade, seja a reação mais simples possível $A \rightleftharpoons B$.

Se uma quantia $d\xi$ de A é transformada em B , podemos escrever que,

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi, \quad \text{ou seja:} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \mu_B - \mu_A$$

A reação ocorre até o seu equilíbrio, quando então $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = 0$; ou

seja,

$$\mu_A = \mu_B$$

Da mesma forma, podemos estender os conceitos acima para um sistema em que duas fases genéricas α e β , que estão em contato, trocando componentes químicos entre si. Para qualquer componente j presente nas duas fases do sistema, o equilíbrio termodinâmico se estabelece quando,

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta \quad (1.25)$$

Resta agora definir a *energia de Gibbs da reação* $A \rightarrow B$, como a mudança em G , quando 1 mol de A forma 1 mol de B , mantida a composição da mistura constante. Pode-se mostrar [34] que a energia de Gibbs da reação, $\Delta_r G$, é dada por,

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \mu_B - \mu_A \quad \text{ou de uma forma geral,} \quad \Delta_r G = \mu_{\text{produtos}} - \mu_{\text{reagentes}} \quad (1.26)$$

1.2.1.4 Cella eletroquímica: trabalho elétrico e potencial eletroquímico

Uma cela galvânica, como a utilizada nas reações de intercalação iônica, pode ser descrita como um sistema composto de dois eletrodos ativos, o metal (contra-eletrodo) e o sólido a ser intercalado (eletrodo de trabalho), separados entre si por um eletrólito. A Figura 1.3 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 eletrodo de intercalação,

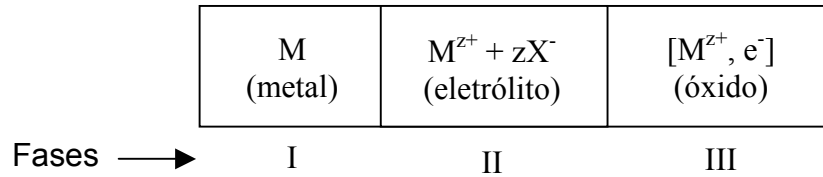


Figura 1.3 – Cella eletroquímica composta de um contra-eletrodo metálico (M), um eletrólito contendo íons M^{z+} do elemento químico do metal e um óxido de intercalação como eletrodo de trabalho

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

Dentro de certos limites, a cela acima é um sistema reversível, isotérmico e isobárico bastante bom, de forma que a equação (1.6) 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 galvânica, 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 [35],

$$\Delta G = w_{e,max} \text{ para } P \text{ e } T \text{ constantes.} \quad (1.27)$$

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*. Pode-se escrever que por mol de reação química,

$$w_{e,rev} = n_e FV = -\Delta\tilde{G}_{cela} \quad (1.28)$$

onde n_e é o número de elétrons transferidos por reação eletroquímica nos eletrodos, F a constante de Faraday (carga de 1 mol de elétrons), e $\Delta\tilde{G}_{cela}$ é a variação da energia livre da cela, por mol de reação, ou seja, a *energia livre molar* da cela.

Quando um eletrodo metálico ou semicondutor é imerso em um eletrólito, ocorre uma separação de cargas eletrônicas no eletrodo e iônica no eletrólito, dando origem a uma distribuição de cargas na interface eletrodo-eletrólito, conhecida como *dupla camada elétrica*. As distribuições de cargas que ocorrem entre a interface e o interior do eletrodo, e entre a interface e o interior da solução, geram potenciais elétricos mostrados na Figura 1.4. Nesta figura, é mostrada a dependência dos potenciais elétricos em função da distância, gerados pela distribuição de cargas do eletrodo (curva em linha sólida) e pela distribuição de cargas na solução (curva em linha pontilhada), no equilíbrio termodinâmico. Os potenciais elétricos constantes no interior do eletrodo e da solução são chamados de potencial de Galvani do eletrodo (Φ_M) e da solução (Φ_S), ou *potenciais galvânicos*. Como veremos, a menos de uma constante, a diferença entre os potenciais galvânicos do eletrodo e da solução, $\Delta\Phi$, é igual ao potencial do eletrodo. Note que os campos elétricos no interior do eletrodo e da solução são iguais a zero, pois os correspondentes potenciais são constantes.

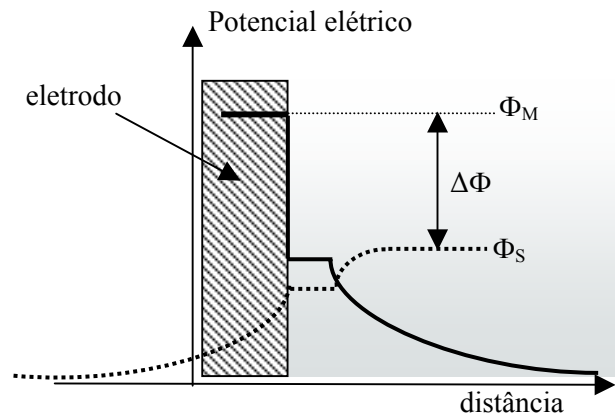


Figura 1.4 – Eletrodo imerso em um eletrólito, no equilíbrio. Φ_M : potencial gerado pela distribuição de cargas eletrônicas no eletrodo; Φ_S : potencial gerado pela distribuição de cargas iônicas na solução

Pode-se calcular a variação da energia livre de Gibbs devido ao movimento das partículas carregadas (elétrons no eletrodo M e íons no eletrólito) na ausência e na presença destes potenciais galvânicos. Como o sistema é reversível, de acordo com a equação (1.27), podemos então escrever que para 1 mol de carga, de elétrons no eletrodo:

$$\Delta\tilde{G}_{e^-} = zF\Phi_M$$

e de íons no eletrólito:

$$\Delta\tilde{G}_{ions} = zF\Phi_S$$

Como mostrado na equação (1.18), também aqui $\Delta\tilde{G}$ corresponderá a uma variação, $\Delta\mu$, no potencial químico. Neste caso, os potenciais químicos das cargas na presença ($\tilde{\mu}$) e na ausência (μ) de um potencial elétrico Φ . Assim,

$$\Delta\mu = \tilde{\mu} - \mu = \Delta\tilde{G} = zF\Phi \quad (1.29)$$

ou seja,

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\Phi = \mu^o + RT \ln a + ze\Phi \quad (1.30)$$

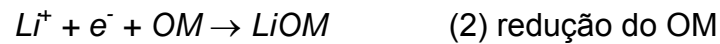
O potencial $\tilde{\mu}$ é chamado de *potencial eletroquímico* da carga elétrica (íon ou elétron) quando sob a ação do potencial elétrico Φ . Quando $z = 0$ (espécies neutras) o potencial eletroquímico é igual ao potencial químico.

Pode-se agora descrever a variação da energia livre de uma cela através da variação dos potenciais eletroquímicos das meias-reações que ocorrem em cada eletrodo da cela, como será feito abaixo.

1.2.1.5 Potencial de uma cela eletroquímica

Considere a cela da Figura 1.2, onde o catodo é feito de um material hospedeiro, no caso um óxido metálico (OM) e o anodo é lítio metálico (Li). Vamos usar a equação (1.23) e (1.25) para escrever o potencial, V , da cela (que pode ser medido experimentalmente) em função da diferença dos potenciais galvânicos dos eletrodos e eletrólito.

Escrevendo as reações eletroquímicas nos dois eletrodos, na forma reduzida:



Assim, por (1.26) a variação na energia de Gibbs devido a reação (1) é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_1 &= \tilde{\mu}(Li) - [\tilde{\mu}(Li^+)^s + \tilde{\mu}(e^-)^{Li}] = \mu(Li) - [\mu(Li^+)^s + F\Phi_s + \mu(e^-)^{Li} - F\Phi_{Li}] \\ &= \mu(Li) - \mu(Li^+)^s - \mu(e^-)^{Li} + F(\Phi_{Li} - \Phi_s) = \mu(Li) - \mu(Li^+)^s - \mu(e^-)^{Li} + F\Delta\Phi_1 \end{aligned} \quad (1.31)$$

Da mesma forma para a reação (2):

$$\begin{aligned} \Delta_r G_2 &= \tilde{\mu}(LiOM) - [\tilde{\mu}(Li^+)^s + \tilde{\mu}(e^-)^{OM} + \tilde{\mu}(OM)] = \\ &= \mu(LiOM) - \mu(Li^+)^s - \mu(e^-)^{OM} - \mu(OM) + F\Delta\Phi_2 \end{aligned} \quad (1.32)$$

Desta forma, a variação da energia de Gibbs das reações entre os dois eletrodos é dada por:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_2 - \Delta_r G_1 &= -\mu(Li) - \mu(OM) + \mu(LiOM) + F(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1) = \\ &= \Delta_r G_3 + F(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1)\end{aligned}\quad (1.33)$$

Balanceando externamente a cela para corrente zero, o sistema fica em equilíbrio, quando então a variação da energia livre entre os dois eletrodos deve ser nula, pois não há trabalho resultante. Assim, $\Delta_r G_2 - \Delta_r G_1 = 0$ e, conseqüentemente, a variação da energia livre da reação global (3), $\Delta_r G_3$, fica igual a:

$$\Delta_r G_3 = -F(\Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1) \quad (1.34)$$

O trabalho externo para balancear a cela, dado pela relação (1.28), é igual a variação da energia livre da reação global (3). Assim,

$$\Delta_r G_3 = -n_e FV = -FV = -F(V_2 - V_1)$$

Assim,

$$V = V_2 - V_1 = \Delta\Phi_2 - \Delta\Phi_1 \quad (1.35)$$

ou seja, o potencial V da cela é igual à diferença entre as ddp galvânicas de cada eletrodo com a solução.

Nas celas de três eletrodos, como a apresentada na Figura 1.2, o eletrodo de referência não participa de nenhuma reação, embora esteja inserido no sistema eletroquímico. Desta forma, seu potencial pode ser considerado nulo frente às reações ocorridas na cela, tornando-se assim um ponto de referência para as medidas de potencial da cela eletroquímica. Neste sentido, V_1 e V_2 são as diferenças de potenciais dos eletrodos das reações (1) e (2) em relação ao eletrodo de referência da cela.

2 CINÉTICA DA DIFUSÃO IÔNICA

2.1 PROCESSOS DE TRANSPORTE

Fenômenos de transporte são processos onde ocorrem transferências de matéria, de energia ou de quantidade de movimento em quantidades macroscópicas. Estes fenômenos têm algumas semelhanças com os fenômenos ondulatórios, e são caracterizados por uma equação de propagação de primeira ordem, do tipo:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = h^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

onde h é uma constante característica de cada processo, ζ é o campo correspondente ao fenômeno de transporte considerado, t é o tempo e x é a direção de movimento da entidade estudada. Geralmente estes fenômenos obedecem à equações mais complexas, mas no entanto, a equação acima é uma aproximação satisfatória para transportes unidimensionais [36].

Na cinemática eletroquímica podem ser estudadas três formas pelas quais íons se movimentam em um eletrólito, realizando transporte de massa [37]:

- migração – movimento iônico sob a influência de um campo elétrico externo, ou seja, sob gradiente de um potencial elétrico.
- convecção – movimento de íons ou espécie neutras, devido à agitação térmica, causada por gradientes de temperatura.
- difusão – o movimento de espécies neutras ou íons, devido à existência de gradientes de potenciais químicos, isto é, gradientes de concentração das espécies.

Em nosso trabalho, não discutiremos os processos convectivos, pois realizamos nossos experimentos em temperaturas constantes, nem o processo de migração.

2.2 TRANSPORTE POR DIFUSÃO

Segundo a classificação introduzida acima, para haver difusão, a distribuição espacial das partículas não deve ser homogênea em todo espaço, pois o processo difusivo tende a igualar uma concentração heterogênea, em todas as direções, pelo efeito da agitação térmica localizada das moléculas, que são espalhadas.

Supondo um gás ocupando uma região dividida em duas seções por uma placa isolante e que cada seção tenha diferente densidade do gás, mas ambas à mesma temperatura, como mostrado na Figura 2.1 abaixo. Ao se remover a placa, haverá movimento das moléculas em todas as direções. No entanto, pode ser verificado que, na média, existe uma corrente de moléculas do gás para a seção da direita, que, inicialmente, tinha a menor concentração de partículas.

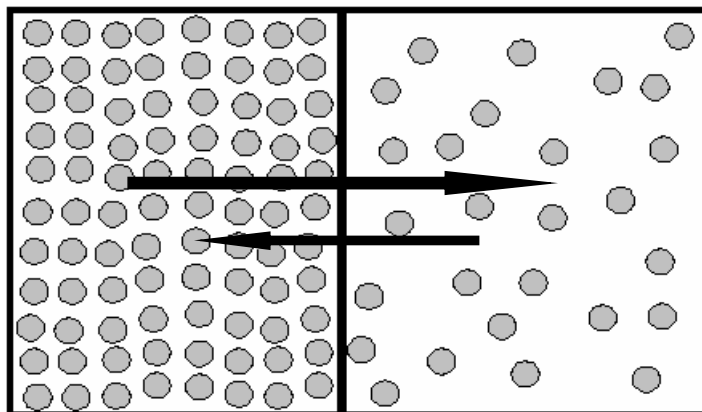


Figura 2.1 – Difusão de partículas entre duas seções com diferentes concentrações relativas

Pode-se mostrar que quando a concentração de partículas varia em uma certa direção, ocorre um fluxo das partículas naquela direção, e então um transporte de massa, matematicamente descrito pela equação:

$$J = -D\nabla C \quad (2.2)$$

onde J é o fluxo de partículas, da esquerda para a direita neste exemplo, em unidades de número de partículas por m^2s . A constante de proporcionalidade D é chamada coeficiente de difusão, sendo expresso por m^2s^{-1} e C é a concentração de partículas, em unidades de partículas por m^3 . O sinal negativo se deve ao fato do fluxo tender a anular o gradiente de concentração, $\tilde{N}C$.

A equação (2.2), conhecida como primeira lei de Fick, foi sugerida em 1855, por Adolf Eugen Fick (1829 – 1901), que foi professor de Fisiologia na Universidade de Würzburg. O trabalho de Fick sobre difusão tinha como objetivo a aplicação de princípios físicos na fisiologia [38].

No Capítulo 1, vimos que o potencial químico varia com a concentração das partículas no material, que pode ser atribuída à variação da atividade, como descrito pelas equações (1.17) e (1.21). Neste contexto, podemos relacionar a variação da concentração expressa na primeira lei de Fick, com a variação do potencial químico da distribuição de partículas.

Supondo um sistema com diferentes tipos de partículas (diferentes massas, por exemplo), cuja variação de concentração ocorra apenas em uma direção, digamos x . Derivando a equação (1.17) por esta coordenada, teremos para espécie genérica i :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln \left(\frac{\gamma_i}{\tilde{C}_r} \cdot \tilde{C}_i \right)}{\partial x} = RT \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{\gamma_i}{\tilde{C}_r} \right)}{\partial x} + \frac{\partial \ln(\tilde{C}_i)}{\partial x} \right]$$

Supondo que γ_i seja constante, o que de fato ocorre para uma concentração diluída. Como a concentração molar relaciona-se com a concentração por:

$$\tilde{C} = \frac{C}{N} \quad (2.3)$$

teremos que:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{C_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (2.4)$$

que substituindo na primeira lei de Fick (2.2) para difusão unidimensional, nos fornece:

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (2.5)$$

Enquanto a equação (2.2) expressa o fluxo J da difusão de partículas em função do gradiente de concentração, a equação (2.5) expressa-o em função do gradiente do potencial químico.

Outra forma de expressar o movimento de partículas numa difusão é relacioná-lo com as velocidades das partículas e estas com a variação dos potenciais químicos [38]. Para um sistema com diferentes tipos de partículas, pode-se escrever que:

$$J_i = C_i v_i \quad \text{e também que} \quad v_i = -\frac{1}{f_{ri} N} \nabla \mu_i \quad (2.6)$$

onde v_i é a velocidade média das partículas do tipo i , f_{ri} é o seu coeficiente friccional, definido como a constante de proporcionalidade entre a força viscosa de uma solução e a velocidade do íon nela, e N é o número de Avogrado.

Podemos generalizar o estudo acima incluindo partículas carregadas que se deslocam em um meio onde exista um potencial elétrico. Nesta situação o potencial químico da equação (2.5) deve ser substituído pelo potencial eletroquímico (1.30). Conseqüentemente, a relação (2.6) para difusão unidimensional das partículas carregadas do tipo i , fica:

$$v_i = -\frac{1}{f_{ri}} \left(kT \frac{d \ln a_i}{dx} + z_i e \frac{d\Phi}{dx} \right) \quad (2.7)$$

já que $R = k.N$ e $F = e.N$. A equação (2.7) é também conhecida como a equação Nernst-Planck. Nesta relação deve ser considerado dois casos particulares. No primeiro, supomos a atividade constante, assim de (2.7):

$$v_i = -\frac{z_i e}{f_{ri}} \frac{d\Phi}{dx} = \frac{z_i e}{f_{ri}} E \quad (2.8)$$

onde E é o campo elétrico devido ao gradiente negativo do potencial elétrico. A relação acima, fornece a mobilidade elétrica, u_i , definida como:

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{z_i e}{f_{ri}} \quad (2.9)$$

ou seja, a velocidade da partícula i , sob a influência de um campo elétrico.

No segundo caso particular, considera-se que o potencial elétrico seja constante, o que ocorre com o potencial galvânico no interior do eletrodo ou eletrólito, conforme discutido no item 0 acima. Note que nesta situação não há forças elétricas sobre espécies carregadas e o movimento é então puramente difusional. Assim a equação (2.7) fica então:

$$v_i = -\frac{kT}{f_{ri}} \frac{d \ln a_i}{dx}$$

Sendo C_i é a concentração de espécies i e pela definição de fluxo, $J_i = C_i v_i$, teremos então:

$$J_i = -\frac{kTC_i}{f_{ri}} \frac{\partial \ln \left(\frac{\gamma_i}{\tilde{C}_T} \tilde{C}_i \right)}{\partial x} = -\frac{kTC_i}{f_{ri}} \left[\frac{\tilde{C}_T}{\gamma_i} \cdot \frac{1}{\tilde{C}_i} \left(\tilde{C}_i \frac{\partial \left(\frac{\gamma_i}{\tilde{C}_T} \right)}{\partial x} + \frac{\gamma_i}{\tilde{C}_T} \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial x} \right) \right]$$

Supondo que o coeficiente de atividade seja independente de x , o que é razoável para uma solução diluída e quase ideal (lei de Raoult), e utilizando a relação (2.3) entre concentrações, tem-se:

$$J_i = -\frac{kT}{f_{ri}} \frac{dC_i}{dx} \quad (2.10)$$

A equação acima é uma forma explícita da primeira lei de Fick. Ao compararmos as equações (2.10) e (2.2) para uma dimensão, obtemos a relação para o coeficiente de difusão da espécie i :

$$D_i = \frac{kT}{f_{ri}} = \frac{kT u_i}{|z_i| e} \quad (2.11)$$

2.3 TRANSPORTE DE CARGAS SOB A AÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO

Um exemplo deste tipo de transporte ocorre na condução de cargas elétricas em um meio resistivo, dando origem a uma densidade de corrente elétrica, j . O processo é governado pela lei de Ohm:

$$j = -\sigma \nabla \phi \quad (2.12)$$

onde σ é a condutividade elétrica e ϕ o potencial elétrico variável, presente na região da carga.

Devido ao movimento de cargas, ocorrerá um correspondente transporte de massa, cujo fluxo para a espécie l é dado, de acordo com a equação (2.8), por:

$$J_l = C_l v_l = -\frac{C_l z_l e}{f_{rl}} \nabla \phi = -u_l C_l \nabla \phi \quad (2.13)$$

onde C_l é a concentração e u_l a mobilidade elétrica das partículas tipo l .

Para relacionar os transportes de carga elétrica e de massa, descrito pela equação (2.13), utiliza-se a lei de Faraday:

$$j = \sum_{l=1}^n j_l = \sum_{l=1}^n z_l e J_l = -\sum_{l=1}^n z_l e u_l C_l \nabla \phi \quad (2.14)$$

que descreve a densidade de corrente total j para o fluxo de n partículas.

Assim, o movimento de elétrons num meio condutor sob a ação de um potencial elétrico variável, é escrito como:

$$j_e = -u_e z_e e C_e \nabla \phi \quad (2.15)$$

Comparando as equações (2.12) e (2.15), podemos verificar que a condutividade elétrica do elétron pode ser expressa como:

$$\sigma_e = u_e z_e e C_e \quad (2.16)$$

Para outras partículas, como um íon, por exemplo, as equações (2.15) e (2.16) podem ser usadas para se determinar sua densidade de corrente e a condutividade elétrica da partícula, mas desde que se identifique a existência de um potencial elétrico variável no meio em que a partícula se movimenta.

2.4 INTERCALAÇÃO ELETROQUÍMICA

Nesta seção descreveremos as relações entre os parâmetros termodinâmicos que estão estritamente ligados ao fenômeno da intercalação eletroquímica de íons e elétrons em um composto de intercalação.

Compostos de intercalação ou de inserção, são sólidos constituídos de redes cristalográficas, que podem aceitar a inserção e retirada de pequenos átomos ou moléculas (hóspedes) em sua estrutura. Estas redes formam um aglomerado ou sistema para que os hóspedes ocupem sítios dentro dela. Duas propriedades são importantes nestes compostos, o hóspede (íon e elétron) é móvel, podendo se locomover dentro da rede do material hospedeiro, e a possibilidade de adicionar ou remover hóspedes da rede, ou seja, a concentração de hóspedes dentro da rede hospedeira pode ser controladamente variada. Estas duas propriedades são exploradas quando os compostos de intercalação são utilizados como eletrodos de celas eletroquímicas.

Ao ser realizada uma intercalação eletroquímica em um eletrodo, são inseridos, simultaneamente, tanto elétrons quanto íons (hóspedes) no interior do material do eletrodo. Assim, a análise do fluxo de inserção destas partículas deve considerar o movimento dos íons e dos elétrons, devido tanto ao gradiente de suas concentrações, quanto a gradientes de potencial elétrico, se ambos existirem. Desta forma, a equação do fluxo de cada uma destas partículas carregadas, deve ser semelhante à equação (2.5), onde o potencial químico μ é substituído pelo potencial eletroquímico $\tilde{\mu}$ sob uma nova constante de proporcionalidade, K_i , ou seja,

$$J_i = -K_i \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} \quad (2.17)$$

onde K_i é uma constante a ser determinada.

Assim,

$$J_i = -K_i \frac{\partial (\mu_i + z_i F \phi)}{\partial x} = -K_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} - K_i z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} = J_i^1 + J_i^2$$

onde:

$$J_i^1 = -K_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad \text{e} \quad J_i^2 = -K_i z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.18)$$

J_i^1 descreve o fluxo resultante da concentração de partículas e J_i^2 descreve a ocorrência de fluxo gerada pelo gradiente de um potencial ϕ . Comparando-se (2.18) com a equação (2.13), tem-se que:

$$u_i C_i = K_i z_i F \quad \text{ou seja,} \quad K_i = \frac{u_i C_i}{z_i F}$$

Substituindo K_i em (2.17) tem-se:

$$J_i = -\frac{u_i C_i}{z_i F} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} \quad (2.19)$$

A equação (2.19) fornece então o fluxo de partículas para processos de intercalação iônica, sendo elas carregadas ou não. A partir desta equação será determinada uma expressão para o coeficiente de difusão de espécies que são intercaladas em eletrodos de inserção, como mostraremos a seguir. Da equação (1.30) pode-se escrever:

$$J_i = -\frac{u_i C_i}{z_i F} \frac{\partial (\mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi)}{\partial x} \quad (2.20)$$

como μ_i^0 não depende da posição, e considerando que $R = k.N$ e $F = e.N$, tem-se:

$$J_i = -\frac{u_i C_i}{z_i e} \frac{\partial (kT \ln a_i + z_i e \phi)}{\partial x} = -\frac{u_i C_i}{z_i e} \left(kT \frac{\partial \ln a_i}{\partial x} + z_i e \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (2.21)$$

Lembrando que,

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \ln y}{\partial x} = \frac{1}{y} \cdot \frac{\partial y}{\partial x}$$

pode-se então escrever,

$$J_i = -\frac{kT u_i}{|z_i| e} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{z_i e C_i}{kT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (2.22)$$

A expressão que aparece antes do parêntese é, pela equação (2.11), o coeficiente de difusão da espécie i , quando esta se movimenta exclusivamente devido ao gradiente de concentração. O segundo termo dentro do parêntese responde pelo movimento devido à variação do potencial elétrico. Desta forma podemos escrever:

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{z_i e C_i}{kT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (2.23)$$

Antes de prosseguirmos, convém discutir qualitativamente o potencial ϕ da equação acima, que não pode ser o potencial galvânico do eletrodo de intercalação, pois ele é constante. Existe um outro potencial variável? A resposta é: sim, um potencial interno. Expliquemos melhor: segundo o modelo de BOHNKE [39, 40] o processo de intercalação ocorre em 3 passos: inicialmente há uma difusão dos íons de intercalação do interior do eletrólito para a interface eletrólito-eletrodo, formando a dupla camada; no passo 2, há uma transferência de carga, na interface eletrólito-eletrodo, entre o íon intercalante e um elétron (vindo através do circuito externo), criando uma espécie associada íon-elétron de carga neutra. É importante observar que não há uma redução do íon, mas uma associação íon-elétron gerando uma espécie neutra. No passo 3 a espécie neutra se difunde para o interior do filme, reduzindo o metal do óxido. Na Figura 2.2 é apresentada uma esquematização das etapas do processo de intercalação.

Pelo modelo, os íons e elétrons não se difundem livre e independentes, da interface para o interior do eletrodo, mas de forma acoplada numa entidade de carga neutra. Isto pode ser visto de uma forma diferente: nas suas formas livres os elétrons têm uma mobilidade no interior do eletrodo sólido, muito maior que a dos íons, e as duas partículas elétricas tendem a se afastar entre si, a partir da interface eletrodo-eletrólito. No entanto, por se tratar de partículas com carga diferente, haverá também um campo elétrico interno que tenderá a manter o par íon-elétron acoplado, gerando a espécie neutra descrita acima. Assim o gradiente de potencial da equação (2.23) é o gradiente deste campo interno.

Pode-se eliminar o gradiente de potencial interno da equação acima, através da condição de balanceamento do fluxo da carga total dos íons e elétrons, que deve ser sempre mantida constante e igual a zero no interior do eletrodo, ou seja, a densidade de corrente total no material deve ser nula. Assim,

$$\sum_j z_j e J_j = 0 \quad (2.24)$$

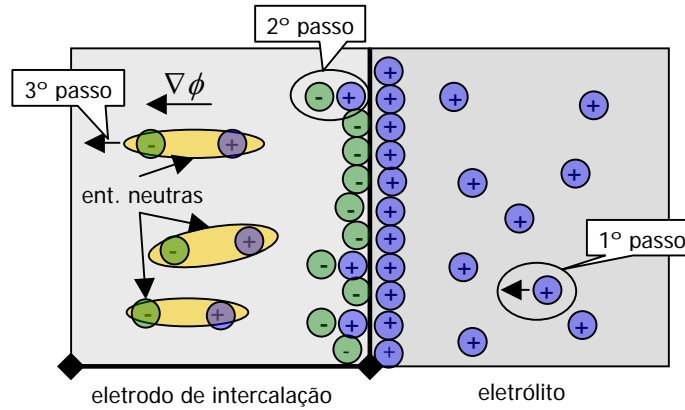


Figura 2.2 – Esquematização do processo de difusão química

Inserindo a equação (2.23) em (2.24) e aplicando a propriedade distributiva, podemos isolar $\partial\phi/\partial x$, obtendo-se:

$$\frac{\partial\phi}{\partial x} = - \frac{\sum_j \frac{|z_j| u_j kT}{z_j} \frac{\partial \ln a_j}{\partial \ln C_i} \frac{\partial C_j}{\partial x}}{\sum_j \sigma_j} \quad (2.25)$$

onde σ_j é definido pela equação (2.16). Substituindo (2.25) na equação (2.23), podemos reescrevê-la na forma:

$$J_i = -D_i \left[\left(1 - \frac{\sigma_i}{\sum_j \sigma_j} \right) \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} - \sum_{j \neq i} \frac{|z_j| u_j e C_i z_i}{z_j \sum_j \sigma_j} \frac{\partial \ln a_j}{\partial \ln C_i} \right] \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (2.26)$$

Neste ponto inserimos um novo fator, chamado *número de transferência*, definido para a espécie i como: $n_{ii} = \sigma_i / \sum_j \sigma_j$, o que torna a equação

(2.26) igual a:

$$J_i = -D_i \left[(1 - n_{ii}) \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} - \sum_{j \neq i} n_{ij} \frac{z_i}{z_j} \frac{\partial \ln a_j}{\partial \ln C_i} \right] \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (2.27)$$

A expressão acima é geral, podendo ser utilizada em situações onde mais de um íon é inserido no eletrodo. Nos experimentos de intercalação em eletrodos de óxidos metálicos que estamos tratando aqui, apenas dois tipos de espécies de partículas são inseridas: cátions (Li^+) e elétrons (e^-), ou seja, $i=1, 2$. Assim, o fluxo de massa J_{Li^+} para o íon Li^+ é escrito como:

$$J_{\text{Li}^+} = -D_{\text{Li}^+} \left[(1 - n_{\text{Li}^+}) \frac{\partial \ln a_{\text{Li}^+}}{\partial \ln C_{\text{Li}^+}} - n_{e^-} \frac{(+1)}{(-1)} \frac{\partial \ln a_{e^-}}{\partial \ln C_{\text{Li}^+}} \right] \frac{\partial C_{\text{Li}^+}}{\partial x} \quad (2.28)$$

Pode-se escrever a equação (2.28) para a espécie neutra, considerando que seu potencial eletroquímico, $\tilde{\mu}_n$, é a soma dos potenciais eletroquímicos do íon intercalante de carga $z+$ com o de z elétrons. Ou seja:

$$\tilde{\mu}_n = \mu_n = \tilde{\mu}_{\text{ion}}^{z+} + z\tilde{\mu}_{e^-} \quad (2.29)$$

pois $\tilde{\mu}_n = \mu_n$, já que sua carga líquida é nula. A relação acima é válida pois a energia livre de Gibbs é uma função termodinâmica aditiva, ou seja, $\Delta G(A+B) = \Delta G(A) + \Delta G(B)$.

Assim, pode-se escrever que,

$$\mu_n^0 + RT \ln a_n = \mu_{\text{ion}}^0 + RT \ln a_{\text{ion}} + zF\phi + z(\tilde{\mu}_{e^-} + RT \ln a_{e^-} - F\phi)$$

Diferenciando a relação acima tem-se que:

$$d \ln a_n = d \ln a_{\text{ion}} + z d \ln a_{e^-} \Rightarrow \partial \ln a_n = \partial \ln a_{\text{ion}} + z \partial \ln a_{e^-} \quad (2.30)$$

Assim (2.28) é reescrita como:

$$J_{\text{Li}^+} = -D_{\text{Li}^+} n_{e^-} \left[\frac{\partial \ln a_{\text{Li}^+}}{\partial \ln C_{\text{Li}^+}} + \frac{\partial \ln a_{e^-}}{\partial \ln C_{\text{Li}^+}} \right] \frac{\partial C_{\text{Li}^+}}{\partial x} = -D_{\text{Li}^+} \left[n_{e^-} \frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \right] \frac{\partial C_{\text{Li}^+}}{\partial x} \quad (2.31)$$

onde considerou-se que $z = +1$ para o íon intercalante Li^+ , que $(1 - n_{\text{Li}^+}) = n_{\text{e}^-}$ e que a concentração de Li^+ no interior do eletrodo de intercalação é a mesma da espécie neutra.

A equação acima descreve o fluxo de íons Li^+ para o interior do eletrodo e tem a mesma forma da primeira lei de Fick, equação (2.2), com exceção do fator multiplicativo entre chaves, que contém parâmetros termodinâmicos da espécie neutra, podendo então ser considerado um novo parâmetro termodinâmico. Vamos interpretá-lo!

Como já discutido acima, a entidade que efetivamente se difunde pelo eletrodo de intercalação são espécies neutras, formadas pelo acoplamento eletrostático entre o um íon Li^+ e um elétron. O efeito disto é que o elétron diminui sua velocidade de difusão, se comparada à da difusão livre, enquanto que o íon Li^+ aumenta a sua (também quando comparada à sua difusão livre). O termo entre chaves na equação acima é o fator de correção na velocidade de difusão do íon Li^+ através do eletrodo, ou mais exatamente, o fator de correção do coeficiente de difusão livre do íon, D_{Li^+} . Este fator de aumento no coeficiente de difusão é conhecido como fator de aumento de Wagner, W , em homenagem a Carl Wagner, quem primeiro mostrou a influência mútua das cargas, no transporte de partículas carregadas [41]. Assim,

$$J_{\text{Li}^+} = -D_{\text{Li}^+} W \frac{\partial C_{\text{Li}^+}}{\partial x} = -\tilde{D} \frac{\partial C_{\text{Li}^+}}{\partial x} \quad (2.32)$$

com,

$$W = n_{\text{e}^-} \frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \quad \text{e} \quad \tilde{D} = D_{\text{Li}^+} W \quad (2.33)$$

O termo \tilde{D} é conhecido como coeficiente de difusão química, pois expressa o coeficiente de difusão da espécie neutra que se desloca pelo eletrodo, até reagir com o metal do óxido do eletrodo.

2.5 FATOR DE AUMENTO DE WAGNER (W)

Para obter o valor de W para a difusão de íons Li^+ em eletrodos de filmes finos, temos que considerar que a condutividade eletrônica é muito maior que a iônica (como ocorre nos óxidos de intercalação), ou seja, $\sigma_{e^-} \gg \sigma_{\text{Li}^+}$. Desta forma, o número de transferência de elétrons, n_{te^-} , pode ser expresso por:

$$n_{te^-} = 1 - n_{t\text{Li}^+} = 1 - \frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} = 1 \quad (2.34)$$

obtendo assim:

$$W = \frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln C_n} \quad (2.35)$$

Usando as relações,

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \ln y}{\partial x} = \frac{1}{y} \cdot \frac{\partial y}{\partial x}$$

obtem-se então que:

$$W = \frac{\partial \ln a_n}{\partial C_n} \frac{\partial C_n}{\partial \ln C_n} = \frac{\partial \ln a_n}{\partial C_n} C_n \quad (2.36)$$

Considere a cela eletroquímica da Figura 1.2, onde o eletrodo ER é composto de um fio de Li metálico e o ET um óxido metálico de intercalação. Suponha ainda que a cela esteja no potencial de equilíbrio V^e após ter sido intercalada Q unidades de íons Li^+ (e de elétrons), ou como vimos, Q unidades da espécie neutra (Li^+ , e^-). Considerando que a espécie neutra n , pode ser vista como a espécie eletroativa nas reações de intercalação entre estes dois eletrodos, a equação de Nernst fica, [22].

$$V^e = \frac{kT}{z_{Li}e} \ln \frac{a_n(Li)}{a_n(\acute{o}xido)} = -\frac{kT}{e} \ln a_n(\acute{o}xido) \quad (2.37)$$

onde $a_n(\acute{o}xido)$ é a atividade da espécie neutra no óxido, medida na interface filme-eletrólito (assim como V^e). A equação acima pode ser igualmente obtida, igualando-se os potenciais eletroquímicos entre as várias interfaces formadas entre as interfaces dos três eletrodos da Figura 1.2 [17].

Considerando que a concentração C_n das espécies neutras no interior do óxido é a mesma concentração dos íons Li^+ ou dos elétrons intercalados, pode-se escrever que se Q cargas eletrônicas foram inseridas no filme,

$$C_n = \frac{Q}{eV_f} \quad \text{logo} \quad dC_n = \frac{dQ}{eV_f}$$

onde V_f é o volume do filme. Assim:

$$\frac{\partial \ln a_n}{\partial C_n} = \frac{e^2 V_f}{kT} \frac{dV^e}{dQ}$$

substituindo em (2.36), o fator de aumento W fica igual a,

$$W = \frac{eQ}{kT} \frac{dV^e}{dQ} \quad (2.38)$$

Desta forma, o fator pode ser determinado experimentalmente a partir da curva dV^e/dQ para diferentes quantidades de carga intercalada ou deintercalada, o fator W pode ser calculado em função da carga pela inclinação da curva de titulação, pela expressão acima [42].

2.6 CONDUTIVIDADE IÔNICA

A curva dV^e/dQ pode ser usada também para a determinação da condutividade iônica parcial. Seguindo o mesmo procedimento usado para a obtenção da equação (2.16), pode-se mostrar que a condutividade iônica σ_{Li} será dada por,

$$\sigma_{Li} = u_{Li} z_{Li} e C_{Li} = u_{Li} e C_{Li}$$

usando (2.11), (2.33) e (2.38) pode-se escrever que,

$$\begin{aligned} \sigma_{Li} &= \frac{e^2 C_{Li}}{kT} D_{Li} = \frac{e^2 C_{Li}}{kT} \frac{\tilde{D}}{W} = \frac{e^2 C_{Li}}{kT} \tilde{D} \left(\frac{\partial \ln a_n}{\partial \ln c_n} \right)^{-1} = \frac{e C_{Li}}{Q} \tilde{D} \left(\frac{dQ}{dV^e} \right) \\ \sigma_{Li} &= \frac{\tilde{D}}{V_f} \left(\frac{dV^e}{dQ} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde V_f o volume do eletrodo (filme de óxido). No próximo Capítulo 3 serão deduzidas as expressões para o coeficiente de difusão química \tilde{D} , e a expressão para a condutividade iônica poderá ser escrita em função de grandezas macroscópicas, medidas diretamente nos experimentos com a cela eletroquímica.

3 DINÂMICA DA DIFUSÃO IÔNICA

3.1 SEGUNDA LEI DE FICK

Todo processo de difusão de partículas livres é governado por duas equações diferenciais conhecidas como leis de Fick, cujas soluções dependem das condições inicial e de contorno, que descrevem as imposições físicas criadas para a ocorrência da difusão. A primeira lei de Fick, apresentada no capítulo anterior, na equação (2.2), descreve como obter o fluxo, J , de partículas em movimento, em função da posição; é uma espécie de definição do fluxo. A segunda lei, que discutiremos neste capítulo, descreve como o fluxo de massa varia com o tempo.

Como veremos, a segunda lei de Fick é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, que rege todo processo de difusão de partículas livres, ou seja, que não interagem entre si. Ela utiliza um parâmetro até agora não considerado, que é a coordenada tempo. A segunda lei de Fick é obtida através da combinação da primeira lei com o princípio da conservação da massa das partículas (ou seja, que em seu movimento difusional, não haverá fontes nem sorvedouros para as partículas) [36]. Deduziremos a segunda lei de Fick, para o caso particular de uma difusão unidirecional.

Seja considerado um elemento de volume orientado paralelamente à direção de difusão, como mostrado na Figura 3.1. Sobre a seção reta, S , na esquerda do elemento de volume, incide, por unidade de tempo, um fluxo de partículas igual a J e sobre a seção da direita sai um fluxo J' .

O número de partículas dentro do volume em um dado instante é $C.dV_l = C.S.dx$, onde C é a concentração de partículas naquele instante. Note que C varia com o tempo, pois J é diferente de J' . Se $J > J'$ haverá um acúmulo de partículas no interior de dV_l , cujo valor aumenta com o tempo.

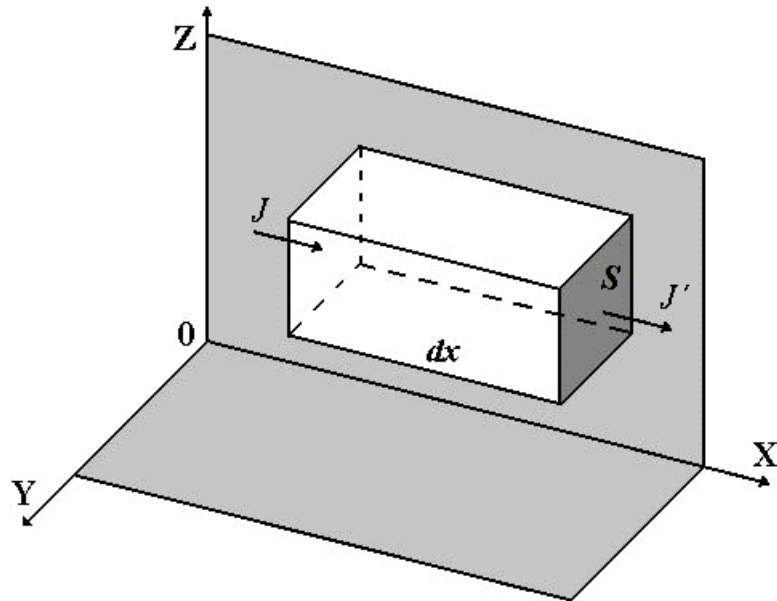


Figura 3.1 – Elemento de volume atravessado por um fluxo de massa variável na direção x

O número de partículas que entra no paralelepípedo por unidade de tempo, pelo lado esquerdo, é JS , e o número de partículas que sai pelo lado direito, por unidade de tempo, é $J'S$. Por conservação da massa, o número de partículas acumuladas por unidade de tempo, ou seja a taxa de acumulação, deve ser igual à diferença entre o número de partículas que entra pelo lado direito e sai pelo lado esquerdo, por unidade de tempo, ou seja:

$$\frac{\text{número de partículas}}{\text{tempo}} = \text{taxa de acumulação} = JS - J'S = -(J' - J)S$$

Na forma diferencial:

$$\text{taxa de acumulação} = -(dJ)S = -\frac{\partial J}{\partial x} S dx \quad (3.1)$$

Por outro lado, a taxa de acumulação de partículas também pode ser escrita como o aumento da concentração de partículas por unidade de tempo, ocorrida dentro do elemento de volume, multiplicado pelo valor de seu volume. Assim,

$$\text{taxa de acumulação} = \frac{\partial C}{\partial t} dV_l = \frac{\partial C}{\partial t} S dx \quad (3.2)$$

Igualando-se as relações (3.1) e (3.2) teremos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (3.3)$$

Se utilizarmos a primeira lei de Fick para eliminarmos o fluxo de partículas, podemos reescrever a relação acima na forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

conhecida como a segunda lei de Fick.

Esta expressão será utilizada para estudarmos a difusão de íons e elétrons em eletrodos de intercalação.

3.2 SOLUÇÃO GERAL DA SEGUNDA LEI DE FICK

Mostraremos agora as soluções da equação diferencial (3.4), para duas condições inicial e de contorno distintas, que podem ser experimentalmente criadas numa cela eletroquímica, no processo de intercalação de íons em eletrodos de condução eletrônica e iônica, como é o caso dos eletrodos de óxidos de metais de transição.

As duas situações experimentais, que ocorrem na cela, para as quais resolveremos a segunda lei de Fick são: 1) fluxo constante de partículas (íons) através da interface eletrodo-eletrólito e, 2) concentração constante de partículas (íons) na interface eletrodo-eletrólito. Em ambas situações há ainda o fato experimental de não ocorrer intercalação iônica pela interface substrato-filme, condição de impermeabilidade de uma face do filme.

A difusão dos íons Li^+ para o interior do filme fino do óxido metálico, através da interface superfície do óxido-eletrólito, pode ser matematicamente estudada considerando o problema da difusão unidimensional de partículas em uma placa (o filme) de área infinita e de espessura L , com uma face impermeável. A Figura 3.2 abaixo mostra o sistema de coordenadas usado na descrição matemática do problema.

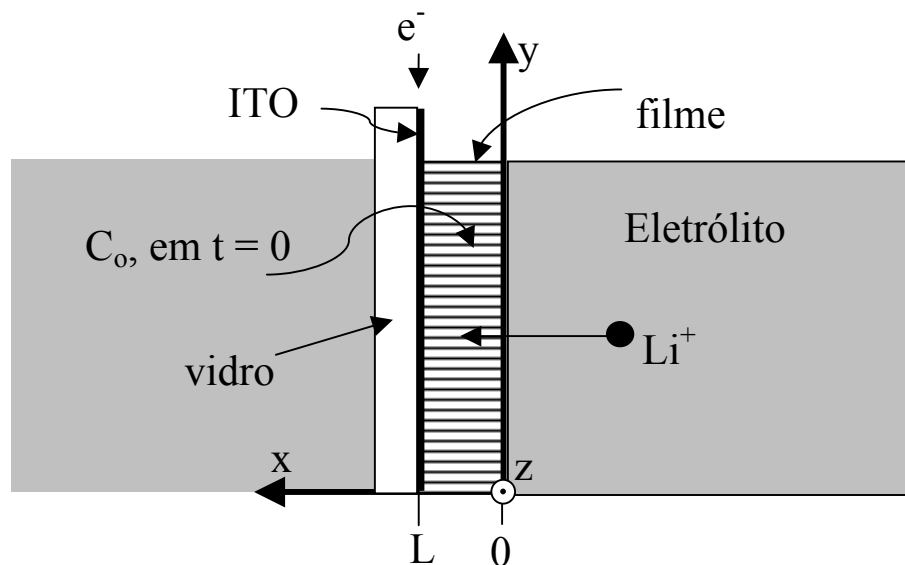


Figura 3.2 – Parâmetros e coordenadas usados no problema da difusão de íons Li^+ na direção x , em um filme fino de espessura L

No sistema de coordenadas da Figura 3.2, o plano yz demarca a superfície do filme, em contato com o eletrólito. Do ponto de vista matemático, esta é uma difusão unidimensional em uma placa semi-infinita [43, 44].

3.2.1 Interface sob Fluxo Constante

Consideremos que o filme já possua uma certa concentração, C_0 , do íon hóspede em sua rede; esta é a condição inicial ($t = 0$) da equação (3.4). Existem duas condições de contorno: a primeira é a manutenção de um fluxo constante de íons na interface filme-eletrólito, descrita pela primeira lei de Fick (2.2), já que ela

fornece a relação entre a variação de concentração das partículas e seu fluxo. A segunda condição de contorno é a da impermeabilidade da difusão de íons através do substrato. Pela Figura 3.2, estas condições são matematicamente descritas como:

$$C(x, 0) = C_0 \quad 0 \leq x \leq L \quad t = 0 \quad (3.5)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{J}{\tilde{D}} \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (3.6)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad x = L \quad t \geq 0 \quad (3.7)$$

onde $C(x, t)$ é a concentração de íons em função da posição x e do tempo t , L é a espessura do filme, $J(x, t)$ é o fluxo de íons e \tilde{D} o coeficiente de difusão química dos íons no interior do filme, já que esta é uma difusão acoplada com o elétron, como visto no Capítulo 2. A condição (3.7) descreve que não há difusão pela face $x = L$ do filme.

Para a solução da segunda lei de Fick, será utilizado o método da transformada de Laplace [45, 46, 47], que consiste em transformar uma das coordenadas, t (tempo) neste caso, das variáveis do problema. Representaremos as variáveis transformadas pelas respectivas letras, com uma barra acima delas ($C(x, t) \rightarrow \bar{C}(x, p)$). Como mostrado no Apêndice, equação A.5, a transformada de Laplace da equação (3.4) é:

$$\frac{\partial^2 \bar{C}(x, p)}{\partial x^2} - q^2 \bar{C}(x, p) + \frac{C_0}{\tilde{D}} = 0 \quad (3.8)$$

onde

$$q^2 = \frac{p}{\tilde{D}} \quad (3.9)$$

Como as condições de contorno apresentadas acima serão utilizadas na solução da equação diferencial (3.8), elas também necessitam ser transformadas, obtendo-se:

$$\bar{C}(x, p) = \frac{C_0}{p} \quad 0 \leq x \leq L \quad (3.10)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{J}{\tilde{D}p} \quad x = 0 \quad (3.11)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}(x, p)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad x = L \quad (3.12)$$

A solução geral da equação (3.8) é:

$$\bar{C}(x, p) = Ae^{qx} + Be^{-qx} + \frac{C_0}{\tilde{D}q^2} \quad (3.13)$$

que da condição (3.12), resulta em:

$$\frac{\partial \bar{C}(x, p)}{\partial x} = q(Ae^{qL} - Be^{-qL}) = 0 \quad B = Ae^{2qL} \quad (3.14)$$

e da condição (3.11):

$$q(Ae^{q0} - Be^{-q0}) = -\frac{J}{\tilde{D}p} \quad A = B - \frac{J}{\tilde{D}pq} \quad (3.15)$$

Partindo destas duas últimas relações, obtém-se para os coeficientes da solução geral:

$$A = -\frac{J}{\tilde{D}pq} \frac{1}{(1 - e^{2qL})} \quad B = -\frac{J}{\tilde{D}pq} \frac{e^{2qL}}{(1 - e^{2qL})}$$

Desta forma a solução da equação diferencial fica:

$$\bar{C}(x, p) = \frac{C_0}{p} + \frac{b}{p^{3/2}} \left[\frac{e^{qx} + e^{q(2L-x)}}{1 - e^{2qL}} \right] \quad (3.16)$$

onde $b = \frac{J}{\sqrt{D}}$. O binômio $R = (1 - e^{2qL})^{-1}$, pode ser expandido em série [50], fornecendo:

$$(1 - e^{2qL})^{-1} = 1 + e^{2qL} + e^{4qL} + e^{6qL} + e^{8qL} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} e^{2nqL}$$

que substituído em (3.16) e rearranjando fica:

$$\bar{C}(x, p) = \frac{C_0}{p} - b \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{e^{-q(-2nL-x)}}{p^{3/2}} + \frac{e^{-q(-2L(n+1)+x)}}{p^{3/2}} \right] \quad (3.17)$$

Encontrada a solução, é necessário obter a transformada inversa de Laplace, para voltarmos à coordenada tempo original. Este cálculo pode ser realizado a partir da relação [48]:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-qb'}}{p^{1+\frac{1}{2}h}} \right\} = (4t)^{\frac{1}{2}h} i^h \operatorname{erfc} \left(\frac{b'}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \quad \text{com } h = 1, 2, 3 \dots$$

que para (3.17) fica:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{q(2nL+x)}}{p^{1+\frac{1}{2}}} \right\} = (4t)^{\frac{1}{2}} i \operatorname{erfc} \left(\frac{-(2nL+x)}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{q(2L(n+1)-x)}}{p^{1+\frac{1}{2}}} \right\} = (4t)^{\frac{1}{2}} \operatorname{ierfc} \left(\frac{-(2L(n+1)-x)}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right)$$

Desta forma, a partir da propriedade linear da transformada de Laplace, podemos obter como transformada inversa:

$$C(x,t) = C_0 + \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{\tilde{D}}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{2L(n+1)-x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) + \operatorname{ierfc} \left(\frac{2nL+x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] \quad (3.18)$$

A equação (3.18) é a solução da segunda lei de Fick para o caso considerado, ou seja, ela dá a variação da concentração das entidades neutras (íon-elétron) em função da sua posição no interior do filme e do tempo, quando é mantido um fluxo constante de íons na interface filme-eletrólito [49].

3.2.2 Interface sob Concentração Constante

A situação de difusão que analisaremos agora é aquela em que é mantida uma concentração constante de íons Li^+ na interface filme-eletrólito. Da mesma maneira que anteriormente, ocorrerá uma difusão das entidades neutras para o interior do filme, cuja dinâmica é descrita pela segunda lei de Fick (3.4).

A condição inicial é a mesma já descrita, ou seja, o filme tem uma concentração inicial de íons Li^+ , C_0 , uniformemente distribuídos no seu interior. A primeira condição de contorno é que a concentração dos íons Li^+ na interface filme-eletrólito, C_s , seja constante no tempo. A outra condição de contorno é a da impermeabilidade da difusão iônica pela outra face do filme. Estas condições são escritas como:

$$C(x,0) = C_0 \quad 0 \leq x \leq L \quad t = 0 \quad (3.19)$$

$$C(0,t) = C_s \quad x=0 \quad t > 0 \quad (3.20)$$

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad x=L \quad t \geq 0 \quad (3.21)$$

onde $C(x,t)$ é a concentração de íons no filme, C_s é sua concentração na interface filme-eletrólito e L é a espessura do filme.

Como visto acima, a transformada de Laplace da equação de difusão (3.4) é dada por:

$$\frac{\partial^2 \bar{C}(x,p)}{\partial x^2} - q^2 \bar{C}(x,p) + \frac{C_0}{\tilde{D}} = 0 \quad (3.22)$$

com,

$$q^2 = \frac{p}{\tilde{D}} \quad (3.23)$$

As transformadas de Laplace da condições inicial (3.19) e das condições de contornos (3.20) e (3.21), são escritas, respectivamente, como:

$$\bar{C}(x,p) = \frac{C_0}{p} \quad 0 \leq x \leq L \quad (3.24)$$

$$\bar{C}(0,p) = \frac{C_s}{p} \quad 0 \leq x \leq L \quad (3.25)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}(x,p)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad x=L \quad (3.26)$$

A solução geral da equação (3.22) é:

$$\bar{C}(x,p) = Ae^{qx} + Be^{-qx} + \frac{C_0}{\tilde{D}q^2} \quad (3.27)$$

pela condição (3.26) temos,

$$\left. \frac{\partial \bar{C}(x, p)}{\partial x} \right|_{x=L} = q(Ae^{qL} - Be^{-qL}) = 0 \quad B = Ae^{2qL} \quad (3.28)$$

e da condição (3.25):

$$Ae^{q0} + Be^{-q0} + \frac{C_0}{\tilde{D}q^2} = \frac{C_S}{p} \quad B = \frac{(C_S - C_0)}{p} - A \quad (3.29)$$

A partir das equações (3.28) e (3.29), obtém-se para os coeficientes da solução geral:

$$A = \frac{(C_S - C_0)}{p(1 + e^{2qL})} \quad B = \frac{(C_S - C_0)e^{2qL}}{p(1 + e^{2qL})}$$

Desta forma, a solução da equação diferencial fica:

$$\bar{C}(x, p) = (C_S - C_0) \frac{(e^{qx} + e^{q(2L-x)})}{p(1 + e^{2qL})} + \frac{C_0}{p} \quad (3.30)$$

Podemos expandir o binômio $R = (1 + e^{2qL})^{-1}$ em série [50], o que fica igual a:

$$(1 + e^{2qL})^{-1} = 1 - e^{2qL} + e^{4qL} - e^{6qL} + e^{8qL} - \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{2nqL}$$

a qual substituída em (3.30) e rearranjando, fica:

$$\bar{C}(x, p) = \frac{C_0}{p} + (C_S - C_0) \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{e^{q(2nL+x)}}{p} + \frac{e^{q(2L(n+1)-x)}}{p} \right) \right] \quad (3.31)$$

Novamente é necessário realizar a transformada inversa de Laplace, que para a relação acima, pode ser obtida considerando que [50]:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-b\sqrt{p}}}{p} \right\} = \operatorname{erfc} \left(\frac{b}{2\sqrt{t}} \right)$$

Assim:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{\left(\frac{2nL+x}{\sqrt{D}}\right)\sqrt{p}}}{p} \right\} = \operatorname{erfc} \left(-\frac{2nL+x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{\left(\frac{2L(n+1)-x}{\sqrt{D}}\right)\sqrt{p}}}{p} \right\} = \operatorname{erfc} \left(-\frac{2L(n+1)-x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right)$$

Desta forma podemos obter para a transformada inversa de (3.31):

$$C(x,t) = C_0 + (C_s - C_0) \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[\operatorname{erfc} \left(-\frac{2nL+x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(-\frac{2L(n+1)-x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] \right\} \quad (3.32)$$

A equação acima fornece a dependência da concentração das entidades neutras em função da posição no interior do filme e do tempo, para o caso de se fixar uma concentração em uma das faces do filme [17].

3.3 SOLUÇÕES PARTICULARES PARA $t \ll L^2/\tilde{D}$

Vamos aqui obter as soluções particulares das equações (3.18) e (3.32), para o caso em que $t \ll L^2/\tilde{D}$, ou seja, nos primeiros instantes de aplicação das condições de contorno (3.6) e (3.20), em um tempo muito menor que o tempo de difusão, $\tau_{\tilde{D}} = L^2/\tilde{D}$, da entidade neutra através do filme. Experimentalmente, esta condição corresponde a aplicar pulsos muito curtos de corrente ou analisar a aplicação de um passo de potencial em tempos muito pequenos, como veremos.

Sob a condição de um fluxo constante das entidades neutras através da interface filme-eletrólito, a concentração das entidades na interface ($x=0$) é, pela equação (3.18), dada por:

$$C(0,t) = C_0 + \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{\tilde{D}}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{2nL}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) + \operatorname{ierfc} \left(\frac{2L(n+1)}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right] \quad (3.33)$$

A função matemática ierfc que aparece na expressão acima, pode ser expressa na forma [51]:

$$\operatorname{ierfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \operatorname{erfc}(x)$$

Assim ao ser aplicada a condição particular $t \ll L^2/\tilde{D}$, a equação (3.33) fica:

$$C(0,t) = C_0 + \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{\tilde{D}\pi}} \quad t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}} \quad (3.34)$$

Ao manter-se um fluxo de íons constante durante um tempo $t \ll L^2/\tilde{D}$, a concentração das entidades neutras, ou equivalentemente, dos íons no interior do filme irá crescendo e será, no tempo t , igual a $C(0,t) - C_0$,

correspondendo então a uma variação no número de partículas inseridas no filme. Assim:

$$C(0,t) - C_0 = \frac{\Delta \mathcal{N}}{V_f} \quad (3.35)$$

onde V_f é o volume do filme, $\Delta \mathcal{N}$ é a variação no número de partículas e $C(0,t)$ é a concentração de íons na superfície do filme no tempo t , que irá se difundir através dele, até ser uniformemente distribuído no seu interior. Assim, de (3.34) teremos que,

$$\frac{\Delta \mathcal{N}}{V_f} = \frac{2J\sqrt{t}}{\sqrt{\tilde{D}\pi}}$$

Se isolarmos \tilde{D} na equação acima teremos:

$$\tilde{D} = 4t \left(\frac{JV_f}{\pi \Delta \mathcal{N}} \right)^2 \quad t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}} \quad (3.36)$$

Para o caso de se impor uma concentração constante de entidades neutras (logo de íons) na interface filme-substrato, ou seja, impormos que a concentração seja sempre mantida igual à C_s em $x=0$, surgirá nesta interface um fluxo para o interior do filme, dado por:

$$J(0,t) = -\tilde{D} \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3.37)$$

Usando a expressão (3.32) para $C(x,t)$, pode-se mostrar que,

$$J(0,t) = -\frac{\tilde{D}}{\sqrt{\pi \tilde{D} t}} (C_s - C_0) \left\{ -1 + 2 \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n e^{-\left(\frac{(n+1)L}{\sqrt{\tilde{D} t}} \right)^2} \right] \right\}$$

Se considerarmos agora que $t \ll L^2/\tilde{D}$, obtém-se para a expressão acima:

$$J(0,t) = \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\pi t}} (C_s - C_0) \quad (3.38)$$

Pelo mesmo raciocínio anterior, mantendo constante a concentração dos íons Li^+ na interface filme-eletrólito, a concentração dos íons no interior do filme cresce com o tempo, e quando esta se estabilizar será igual a $C_s - C_0$, correspondendo então a uma variação no número de partículas dentro do filme [17]:

$$C_s - C_0 = \frac{\Delta\mathcal{N}}{V_f} \quad (3.39)$$

Substituindo em (3.38) tem-se:

$$J(0,t) = \frac{\Delta\mathcal{N}\sqrt{\tilde{D}}}{V_f\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}} \quad (3.40)$$

Assim, na aproximação de tempos curtos, ou seja, no estágio inicial do processo de difusão, o coeficiente de difusão química \tilde{D} da entidade neutra, pode ser calculado pela inclinação da reta $J(t)$ versus \sqrt{t} , desde que se conheça as grandezas $\Delta\mathcal{N}$ e V_f . A expressão (3.40) é conhecida como equação de Cottrell [52].

3.4 SOLUÇÕES EXPERIMENTAIS

As soluções apresentadas anteriormente mostram parâmetros que não são mensuráveis diretamente em experimentos com celas eletroquímicas. Desta forma, há a necessidade de converter estas equações, introduzindo parâmetros experimentais possíveis de serem medidos. Em uma montagem experimental como

mostrada na Figura 1.2, apenas duas grandezas macroscópicas podem ser medidas: a corrente eletrônica, I , e os potenciais dos eletrodos e da cela, V . Vamos então reformular as equações acima, introduzindo estas e outras grandezas, que possam ser mensuráveis.

As equações desenvolvidas neste capítulo, referem-se à difusão de íons no eletrodo sólido, podendo parecer que não há nenhuma relação com a corrente eletrônica. No entanto, como discutido em 2.4, o que difunde através de um eletrodo de intercalação é a espécie neutra (Li^+ , e^-), através da interface eletrodo-eletrólito, com um coeficiente de difusão \tilde{D} . Assim, a corrente elétrica medida experimentalmente durante a intercalação ou deintercalação iônica, está relacionada com a intercalação dos íons Li^+ no óxido. As considerações acima são verdadeiras, desde que o processo de intercalação seja faradaico, ou seja, a corrente elétrica é devida exclusivamente às reações de intercalação descritas em (1.3).

Assim, o fluxo J_{Li^+} de íons Li^+ , pode ser expresso por sua correspondente corrente elétrica I , na forma:

$$J_{\text{Li}^+} = \frac{I}{z_i e S} \quad (3.41)$$

onde I é a corrente eletrônica que circula entre os eletrodos, medida por um potenciostato; z_i é a valência do íons intercalados e S a área da superfície do filme em contato com o eletrólito.

O número de íons no interior do filme, $\Delta \mathcal{N}$, pode ser substituído pela quantidade de carga eletrônica inserida na redução dos íons metálicos do filme, sendo dada por [17]:

$$\Delta \mathcal{N} = \frac{\Delta Q}{z_i e} \quad (3.42)$$

onde Q é a quantidade de carga eletrônica, e é a carga fundamental e z_i é a valência do íon inserido.

Com isto, o coeficiente de difusão químico pode ser determinado pelas várias soluções particulares descritas acima, que correspondem a situações experimentais bem definidas.

Para a condição de difusão iônica mantendo constante a concentração de íons Li^+ na interface filme-eletrólito, a expressão de \tilde{D} para tempos curtos é obtida substituindo-se as equações (3.41) e (3.42) na equação (3.40):

$$I(t) = \frac{\Delta Q \sqrt{\tilde{D}}}{L \sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}} \quad (3.43)$$

A condição de contorno de um fluxo constante de íon Li^+ na interface filme-eletrólito, é obtida experimentalmente mantendo-se uma corrente eletrônica constante entre os eletrodos ET e CE. Pela equação (3.37) pode-se verificar que esta condição é obedecida quando o gradiente da concentração iônica na interface é mantido constante. Assim, se a concentração de íons no interior do eletrodo variar, o potencial do eletrodo se altera (logo o da cela), para manter o gradiente da concentração na interface constante.

Para a condição particular de um pulso de corrente constante ser aplicado durante um pequeno intervalo de tempo τ , com $\tau \ll L^2/\tilde{D}$ (L^2/\tilde{D} é o tempo de difusão iônica), $Q = I \cdot \tau$ unidades de carga iônica se acumulam na interface até a corrente ser interrompida. A partir daí, inicia-se então o processo de difusão dos íons da interface para o interior do filme (ou do interior do filme para o eletrólito), com a voltagem da cela variando de acordo as alterações na composição da interface, aproximando-se progressivamente do seu novo potencial de equilíbrio.

O efeito geral é que a cela partindo de um potencial de equilíbrio V_0^e atinge um novo potencial de equilíbrio V^e após a relaxação, ou seja, sofre uma variação ΔV^e no seu potencial de equilíbrio, devido a uma alteração da concentração iônica na superfície do eletrodo, igual a ΔC . Se o procedimento, pulso de corrente-relaxação, for aplicado consecutivamente, processo este conhecido como Titulação Galvanostática Intermitente (GITT), o resultado será uma evolução do potencial de equilíbrio da cela, V^e , em função da concentração de íons no interior do filme, resultando em uma curva do tipo $V^e(C)$, ou sua inversa, conhecida como

isoterma de inserção. Mais ainda, na condição de pulso de corrente de tempo curto (tempo *muito menor* que o tempo de difusão), a variação $\Delta V(t)$, provocada no eletrodo *durante* a aplicação do pulso, devido a uma variação $\Delta C(0,t)$ na concentração dos íons na interface filme-eletrólito, é dada pela expressão [53]:

$$\Delta V(t) = \left. \frac{dV^e}{dC} \right|_{C_{Li^+}} \cdot \Delta C(0,t) \quad (3.44)$$

onde $\left. \frac{dV^e}{dC} \right|_{C_{Li^+}}$ é a inclinação da curva de titulação galvanostática, calculada na concentração de íons no interior do filme, C_{Li^+} , antes do pulso.

Podemos agora relacionar a concentração iônica na interface, dada pela equação (3.34), com a variação do potencial durante a aplicação do pulso, dada pela equação acima. De (3.34):

$$\Delta C(0,t) = C(0,t) - C_0 = \frac{2I\sqrt{t}}{z_i e S \sqrt{\pi \tilde{D}}} \quad t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}} \quad (3.45)$$

que por (3.44) fica na forma:

$$\Delta V \cdot \left. \frac{dC}{dV^e} \right| = \frac{2I\sqrt{t}}{z_i e S \sqrt{\pi \tilde{D}}} \quad \Rightarrow \quad \Delta V = \frac{2I\sqrt{t}}{z_i e S \sqrt{\pi \tilde{D}}} \left. \frac{dV^e}{dC} \right| \quad (3.46)$$

Desta forma, a variação dV provocada no potencial da cela pela aplicação do pulso de corrente, durante um tempo dt , ou seja, durante o transiente do potencial, será dada pelo limite da expressão acima, ou seja:

$$\frac{dV}{d\sqrt{t}} = \frac{2I}{z_i e S \sqrt{\pi \tilde{D}}} \left. \frac{dV^e}{dC} \right| \quad (3.47)$$

A concentração dC na curva de titulação (íons Li^+ no interior do filme) pode ser relacionada ao número $d\mathcal{N}$ de íons Li^+ , por:

$$dC = \frac{d\mathcal{N}}{V_f} \quad (3.48)$$

onde V_f é o volume do filme. Substituindo na equação (3.47) e isolando o coeficiente de difusão:

$$\tilde{D} = \frac{4I^2 V_f^2}{z_i^2 e^2 S^2 \pi} \left[\frac{\left| \frac{dV^e}{d\mathcal{N}} \right|}{\frac{dV}{d\sqrt{t}}} \right]^2 \quad t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}} \quad (3.49)$$

Finalmente, podemos expressar a relação acima com grandezas mensuráveis na cela, se considerarmos que:

$$V_f = S.L \quad d\mathcal{N} = \frac{dQ}{ze}$$

onde $dQ = Idt$ é a quantidade de carga (iônica ou eletrônica) inserida no filme. Assim, tem-se que:

$$\tilde{D} = \frac{4I^2 L^2}{\pi} \left[\frac{\left| \frac{dV^e}{dQ} \right|}{\frac{dV}{d\sqrt{t}}} \right]^2 \quad t \ll \frac{L^2}{\tilde{D}} \quad (3.50)$$

onde a curva de titulação $V^e(Q)$ é obtida experimentalmente medindo-se o potencial de equilíbrio V^e da cela quando Q unidades de carga iônica são, galvanostaticamente, intercalada ou deintercalada do filme.

Se forem aplicados pulsos de corrente muito curtos e de intensidades muito baixa, tal que a variação do potencial durante a aplicação de

cada pulso for linearmente dependente de \sqrt{t} e a mudança no potencial de equilíbrio ΔV^e for pequena, a derivada dV^e/dQ da expressão acima, pode ser substituída por $\Delta V^e/\Delta Q$, a quantidade de carga inserida no pulso. Como $\Delta Q = I\tau$, a equação (3.50) fica,

$$\tilde{D}_\Delta = \frac{4L^2}{\pi} \left[\frac{\Delta V^e}{\tau \left(\frac{dV}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2 \quad \text{para } t \ll L^2/D \quad (3.51)$$

Se a linearidade entre o potencial V e \sqrt{t} , se verificar durante todo o tempo de aplicação do pulso de corrente e, para todos os pulsos de corrente, a expressão acima pode ser simplificada mais ainda, já que nesta situação $dt^{1/2} \cong \Delta t^{1/2} \cong \tau^{1/2}$. Assim,

$$\tilde{D}_{\Delta\Delta} = \frac{4L^2}{\tau\pi} \left(\frac{\Delta V^e}{\Delta V} \right)^2 \quad \text{para } t \ll L^2/D \quad (3.52)$$

Resumindo, a equação (3.43) será usada para determinar o coeficiente de difusão química \tilde{D} , quando a concentração iônica for mantida constante na interface filme-eletrólito e as equações (3.50), (3.51) e (3.52) serão usadas para determinar o coeficiente de difusão quando o gradiente da concentração iônico for mantido constante na interface, desde que o tempo de aplicação do pulso de corrente seja muito menor que o tempo de difusão dos íons Li^+ através do filme. Estas expressões permitem que o coeficiente de difusão química seja medido a partir de grandezas macroscópicas da cela eletroquímica, como a tensão e corrente. Os detalhes do método são descritos no capítulo seguinte.

Deve ser ressaltado que na determinação de \tilde{D} pela equação (3.50) é necessário construir antes a curva de titulação galvanostática dV^e/dQ e as curvas de V versus \sqrt{t} para cada pulso de corrente aplicado. Pela equação (3.51) será

necessário esta última curva e uma medida de ΔV^e diretamente na curva experimental do potencial. Pela equação (3.52) todos os dados são obtidos diretamente da curva experimental. Como será mostrado nos resultados experimentais a serem apresentados no Capítulo 5, os valores de \tilde{D} , \tilde{D}_Δ e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ diferem entre si.

3.5 CONDUTIVIDADE IÔNICA

A condutividade iônica σ_{Li^+} , dada pela expressão (2.39), pode agora ser reescrita usando as três expressões acima, deduzidas para o coeficiente de difusão iônico, na condição do tempo de aplicação do pulso de corrente $t \ll L^2/D$.

Assim, de (3.50) tem-se que,

$$\sigma_{Li^+} = \frac{4I^2L}{\pi S} \frac{\left(\frac{dV^e}{dQ}\right)}{\left(\frac{dV}{d\sqrt{t}}\right)^2} \quad \text{para } t \ll L^2/D \quad (3.53)$$

que requer o conhecimento prévio da curva de titulação galvanostática.

Se forem aplicados pulsos corrente muito curtos (durante um tempo τ) e de intensidade muito baixa, tal que a variação do potencial durante a aplicação de cada pulso for linearmente dependente de \sqrt{t} , por (3.51) a condutividade é escrita agora como,

$$\sigma_{Li^+} = \frac{4IL}{\pi S\tau} \frac{\Delta V^e}{\left(\frac{dV}{d\sqrt{t}}\right)^2} \quad \text{para } t \ll L^2/D \quad (3.54)$$

Quando, para todos os pulsos de corrente, curtos e de baixa intensidade, se verificar uma linearidade entre o potencial V e \sqrt{t} , durante todo o

tempo de aplicação dos pulsos, a condutividade σ_{Li^+} é, de acordo com (3.52) escrita como,

$$\sigma_{Li^+} = \frac{4IL}{\pi S} \frac{\Delta V^e}{(\Delta V)^2} \quad \text{para } t \ll L^2/D \quad (3.55)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Deposição dos filmes

Os filmes dos óxidos de Mo, W e do óxido misto W-Mo, foram depositados sobre substratos de vidro recoberto com um filme condutor elétrico de óxido de estanho dopado com índio (ITO), de dimensões 5,0 x 5,0 cm. Antes das deposições, as placas de vidro/ITO eram limpas em banhos de ultra-som, em etanol absoluto aquecido, secadas em jato de nitrogênio seco e finalmente aquecidas a 200° C, para completa evaporação do álcool

Os filmes de óxido de tungstênio foram depositados pelas técnicas *sputtering* reativo por rádio frequência (RF) e evaporação por feixe eletrônico. Os filmes de óxido de molibdênio foram depositados por *sputtering* reativo por tensão contínua (DC). Os filmes dos óxidos misto tungstênio-molibdênio, foram co-depositados pelas técnicas de *sputtering* reativo RF e DC, respectivamente. A atmosfera reativa foi de argônio e oxigênio gasosos. A Tabela 4.1 mostra os parâmetros de deposição dos filmes usados neste trabalho.

Tabela 4.1 – Parâmetros de deposição dos filmes de óxidos de W, Mo e do óxido misto W-Mo

Amostras	Técnica de deposição	Pressão de fundo (mbar)	Pressão de trabalho (mbar)	Potência DC (W)	Potência RF (W)
WO _x	evap. EB	4,0x10 ⁻⁶	2,00x10 ⁻¹	---	--
WO _x	sputt. RF	3,9x10 ⁻⁶	6,75x10 ⁻³	0	38
MoO _x	sputt. DC	4,2x10 ⁻⁶	6,75x10 ⁻³	50	0
(W-Mo)O _x	sputt. RF e DC	3,1x10 ⁻⁶	6,60x10 ⁻⁶	50	38

O equipamento de *sputtering* utilizado foi um sistema de deposição Balzers BAE 250, alimentado com um gerador de radio frequência RFX-600, um

casador de impedância ATX-600, operando na frequência de 13,56 MHz e também por uma fonte DC, modelo MDX 500. Ambas fontes são da Advance Energy. As deposições por evaporação por feixe eletrônico foram feitas em um sistema de deposição Balzer.

Nas deposições dos filmes por *sputtering* reativo RF e DC, os alvos foram discos de tungstênio e molibdênio 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 a pressão de cerca de $4,0 \times 10^{-6}$ mbar (pressão de fundo). As deposições foram feitas à pressão de $7,0 \times 10^{-3}$ mbar (pressão de trabalho), obtida mantendo-se um fluxo constante de 4,5 sccm de oxigênio e 45,0 sccm de argônio, controlados por um fluxômetro da Edwards (modelo 1605), e contínuo bombeamento do sistema de vácuo.

Nas deposições dos filmes óxido de tungstênio por evaporação por feixe eletrônico, foram usadas pastilhas deste óxido, com 10,0 mm de diâmetro e 6,0 mm de altura, obtidas pela prensagem de pó de óxido de tungstênio (Aldrich, 20 μ m de granulação, 99%), com uma prensa hidráulica, na pressão correspondente a uma massa de 4 toneladas. Antes das deposições eram feitas descargas ionizantes (luminosas) em atmosfera de argônio sobre os substratos, para limpar suas superfícies. Os substratos foram presos a um planetário girante, para garantir uma melhor uniformidade na espessura dos filmes.

A temperatura do substrato não foi controlada em nenhuma das deposições.

Após as deposições, os filmes foram cortados em tiras com cerca de 1 cm² de área.

As deposições por *sputtering* foram realizadas no Laboratório de Optoeletrônica de Materiais, do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp e as deposições por evaporação por feixe eletrônico, no Depto. de Física da Universidade Federal do Paraná.

4.1.2 Caracterização dos filmes

Para manter a espessura dos filmes depositados por *sputtering* em torno de 3.000 Å, controlando o tempo de deposição, foram realizadas deposições prévias (de controle) sobre substratos de vidro sem ITO, com os mesmo parâmetros a serem usados nas deposições sobre ITO. A taxa de deposição para cada óxido, foi experimentalmente obtida medindo-se a espessura do filme de controle, pela técnica de perfilometria (Alfa-Step 200, Tencor) e o tempo de deposição.

A taxa de deposição e a espessura dos filmes de óxido de W, depositados por evaporação foram controladas por meio de um sensor de cristal de quartzo, instalado no interior da câmara de deposição. O sistema de deposição foi programado para uma taxa de evaporação de 3,0 Å/s. Medidas posteriores da espessura pela técnica de perfilometria, mostraram filmes com espessuras ligeiramente maiores.

Todos filmes obtidos foram visualmente transparentes, confirmados pelos espectros de transmitâncias, medidos no intervalo de 380 a 1100 nm, por meio de um espectrofotômetro de fibra óptica (Ocean Optics, PC 2000).

4.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E ÓPTICAS

4.3.1 Célula eletroquímica e Glove Box

A cela utilizada nas medidas optoeletoquímicas foi construída por nós, 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 Figura 4.1 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-eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (ER), ambos um fio de lítio metálico, são montados

em frente e lateralmente ao filme. Esta disposição permitiu ainda que as medidas ópticas fossem feitas *in situ*, ou seja, durante os ensaios eletroquímicos

Como eletrólito, foi utilizada 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 em uma *dry-box* (*home made*) em atmosfera de argônio ultrapuro. Desta forma, a cela era vedada em atmosfera de argônio no interior da *dry-box* e posteriormente retirada dela, para a realização dos experimentos. A qualidade da atmosfera interna da *dry-box* era acompanhada, certificando-se que nenhuma alteração ocorria na superfície de um fio de lítio metálico, ali colocado.

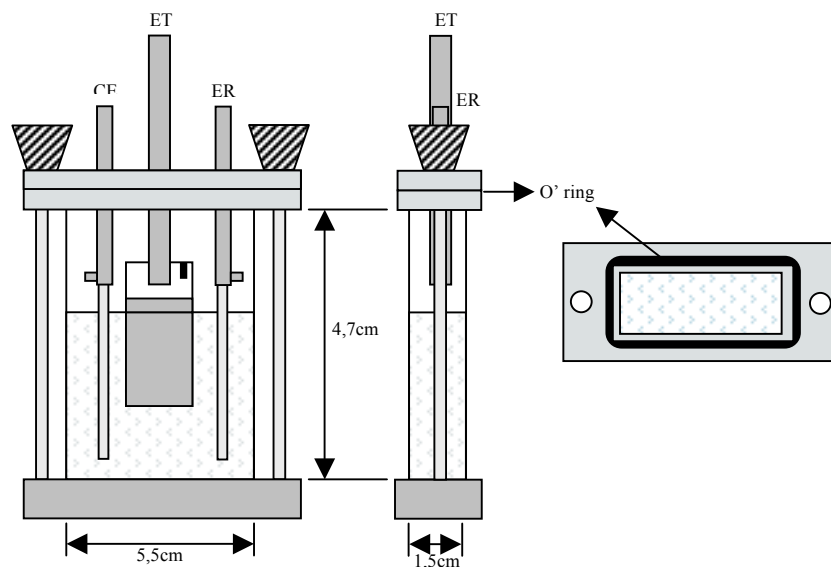


Figura 4.1 – Esquema da célula eletroquímica utilizada para a caracterização optoeletróquímica dos filmes de óxidos metálicos

4.3.2 Bancada optoeletróquímica

As intercalações eletroquímicas, pelas quais foram caracterizadas as propriedades de transporte de íons Li^+ e o electrocromismo nos óxidos de W, Mo e no óxido misto W-Mo, foram realizadas em uma bancada contendo um potenciostato/galvanostato (VoltaLab10, Radiometer Analytical) e um sistema para medidas da transmitância óptica em 632,8 nm, Figura 4.2, e na região espectral de 380 a 1100 nm, Figura 4.3.

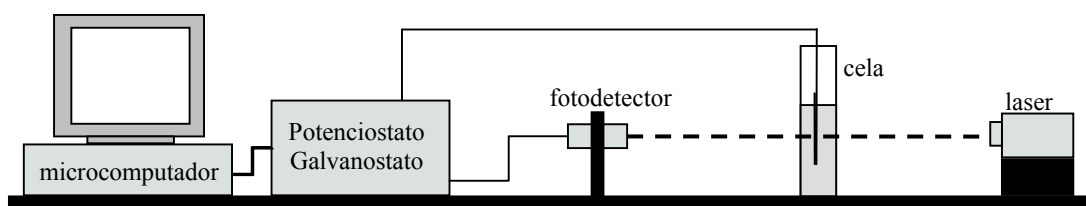


Figura 4.2 – Esquema do sistema utilizado para as medidas optoeletróquímicas em 632,8 nm

As medidas ópticas em 632,8 nm foram realizadas *in situ*, usando uma montagem detalhadamente descrita na referência [54] e na Figura 4.2. Para tanto, o feixe de um laser semiconductor vermelho (LMD145,5mV, 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_b , do filme foram calculadas pelas expressões:

$$T = \frac{V_T - V_{T_{esc}}}{V_{T_{claro}} - V_{T_{esc}}} \quad \text{e} \quad A_b = -\log T \quad (4.1)$$

onde V_T é a tensão medida no fotodiodo, após o sinal do laser passar pelo filme na célula, $V_{T_{esc}}$ é a tensão no escuro (feixe interrompido) e $V_{T_{claro}}$ é a tensão do feixe passando pela célula e eletrólito. Na expressão de A_b , admite-se que a refletância do óxido é desprezível.

Os espectros dos filmes dos óxidos também foram obtidos *in situ*, utilizando a montagem experimental descrita na Figura 4.3, mas sempre com a célula em equilíbrio.

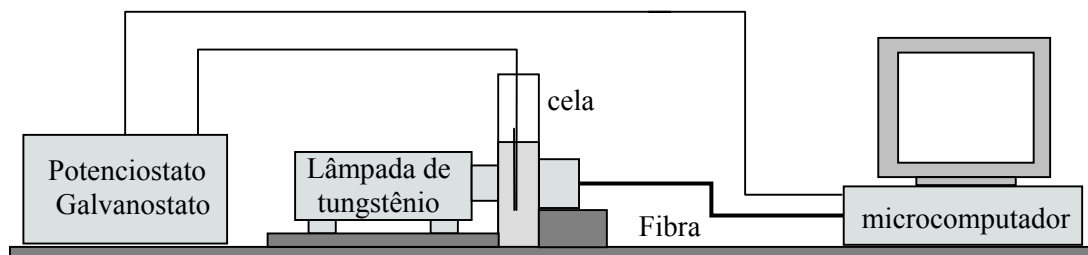


Figura 4.3 – Esquema do sistema experimental utilizado para medidas espectrais (380 a 1100 nm) dos filmes de óxidos (eletrodo de trabalho), após ensaios eletroquímicos

4.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.4.1 Voltametria Cíclica

Antes da aplicação das técnicas GITT e PITT para as medidas do coeficiente de difusão química e do efeito electrocrômico, um dos principais objetivos deste trabalho, 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. Foi realizado um conjunto de 5 a 6 varreduras para cada amostra, com o potencial catódico decrescendo progressivamente de 0,20 V a partir do potencial de equilíbrio, cobrindo um intervalo total de 1,0 a 1,3 V. Cada varredura era composta de 5 voltametrias cíclicas, realizadas à taxa de 10,0 mV/s. Vale informar que as alterações ópticas provocadas nos filmes pelo efeito electrocrômico durante as VC's, foram observadas medindo-se a transmitância *in situ*, em 632,8 nm, como descrito acima.

4.4.2 Titulação Potenciostática Intermitente (PITT) e Titulação Galvanostática Intermitente (GITTT)

No item 3.4 do capítulo anterior descrevemos como o coeficiente de difusão \tilde{D} pode ser medido experimentalmente, por dois métodos distintos:

a) pela aplicação de um potencial constante entre o filme e o eletrodo de referência (*método potenciostático*). Quando se analisa a curva de resposta (corrente) num tempo muito menor que o tempo de difusão iônica ($t \ll L^2/\tilde{D}$), a equação (3.43) é usada para a obtenção do valor de \tilde{D} ,

b) pela aplicação de uma corrente constante através do filme (*método galvanostático*). Quando o tempo τ de aplicação da corrente for muito menor que o tempo de difusão ($t \ll L^2/\tilde{D}$), as equações (3.50), (3.51) e (3.52) são usadas para a medida do coeficiente de difusão química, desde que sejam observada suas condições de aplicabilidade.

Esquemáticamente, o procedimento experimental usado para a determinação de \tilde{D} pelo método potenciostático, é mostrada na Figura 4.4 abaixo. A Figura 4.4a é a resposta eletroquímica da cela ao potencial aplicado, da qual a Figura 4.4b é construída.

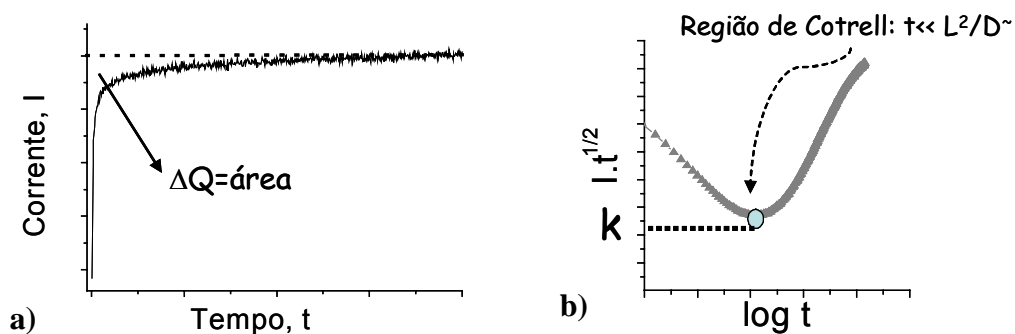


Figura 4.4 – Esquema do método potenciostático usado para medir o coeficiente de difusão química, em um eletrodo de intercalação iônica

A equação (3.43) pode ser reescrita na forma,

$$I\sqrt{t} = \frac{\Delta Q}{L\sqrt{\pi}}\sqrt{\tilde{D}} \quad (4.2)$$

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 igual a constante k na Figura 4.4b. Assim, o coeficiente de difusão química é calculado como,

$$\tilde{D} = \left[\frac{kL\sqrt{\pi}}{\Delta Q} \right]^2 \quad (4.3)$$

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

Pode-se construir a curva da dependência de \tilde{D} com a quantidade de carga inserida no filme, aplicando-se sucessivos potenciais catódicos, cujos valores vão diminuindo de um incremento ΔV , a partir do potencial de equilíbrio do eletrodo virgem, até um potencial catódico limite. O processo todo é equivalente a realizar uma titulação em carga, e como para cada potencial aplicado espera-se a relaxação da cela até a corrente zero, a técnica ficou conhecida como titulação potencioestática intermitente, em inglês: PITT. O mesmo procedimento se aplica para o cálculo de \tilde{D} na deintercalação, onde agora os incrementos ΔV devem ser anódicos.

O procedimento experimental para a medida do coeficiente de difusão química, pelo método galvanostático, é esquematizado na Figura 4.5, que mostra a resposta da aplicação de um pulso de corrente, de duração τ , na cela inicialmente em equilíbrio. O tempo de aplicação do pulso de corrente foi de 10 s. Durante o pulso há um transiente no potencial do eletrodo de trabalho (filme), resultando numa variação total ΔV . Após isto, a cela é colocada em circuito aberto e 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 versus \sqrt{t} , durante o transiente de potencial, resulta numa reta com inclinação k , mostrada na Figura 4.5c.

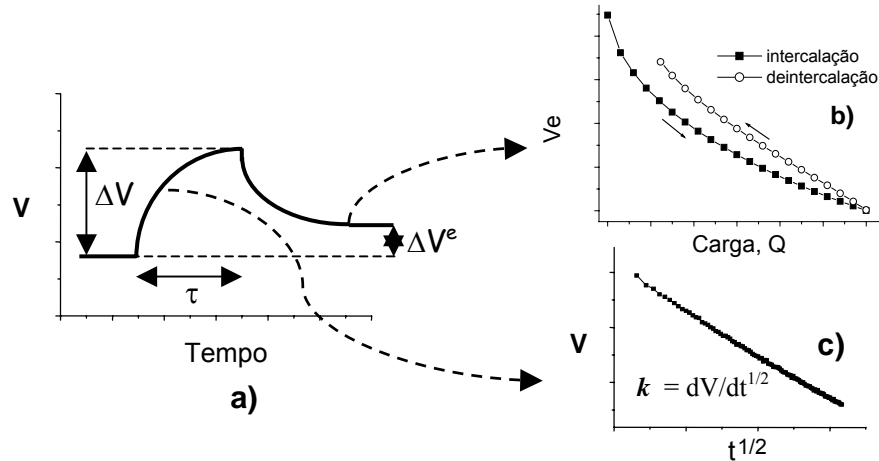


Figura 4.5 – Esquema do método galvanostático usado para medir o coeficiente de difusão química, em um eletrodo de intercalação iônica

Por este método, é possível calcular o coeficiente de difusão, para o caso em que $t \ll L^2/\tilde{D}$, já que a constante L^2/\tilde{D} está entorno de 900 s, usando a resposta de apenas um pulso de corrente. Isto pode ser feito usando as duas aproximações descritas pelas equações (3.51) e (3.52), discutidas no item 3.4. Os coeficientes \tilde{D}_Δ e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ são então calculados, de acordo com o esquema da Figura 4.5, pelas expressões:

$$\tilde{D}_\Delta = \frac{4L^2}{\pi} \left[\frac{\Delta V^e}{\tau k} \right]^2 \quad \text{e} \quad \tilde{D}_{\Delta\Delta} = \frac{4L^2}{\pi} \left[\frac{\Delta V^e}{\Delta V} \right]^2 \quad (4.4)$$

Para calcular o coeficiente de difusão química de uma forma não aproximada, ainda no caso em $\tau \ll L^2/\tilde{D}$, é necessário obter-se a resposta de sucessivas seqüências: aplicação do pulso de corrente-relaxação, resultando numa titulação galvanostática (entrada ou saída de cargas iônicas do eletrodo, durante o pulso), em que cada elemento na titulação é intermediado por um longo período de relaxação (daí o nome da técnica – titulação galvanostática intermitente, em inglês:

GITT). Desta seqüência podemos construir a curva da titulação V^e versus Q , onde Q é a carga acumulada no interior do filme, resultante das sucessivas intercalações, Figura 4.5b. Pode-se também construir o gráfico V versus \sqrt{t} , para os transientes de todos os pulsos de corrente, obtendo-se diferentes inclinações k , Figura 4.5c, em função da quantidade de carga iônica no interior do filme. Por este método a expressão a ser usada para o cálculo do coeficiente de difusão \tilde{D} , na forma não aproximada, é:

$$\tilde{D} = \frac{4I^2L^2}{\pi} \left[\frac{\left. \frac{dV_e}{dQ} \right|}{\left. \frac{dV}{d\sqrt{t}} \right|} \right]^2 \quad (4.5)$$

O numerador e o denominador no colchete, são respectivamente, a inclinação da curva de titulação, Figura 4.5b, calculada em cada incremento de carga inserido no filme, e a inclinação da curva da Figura 4.5c, calculada no correspondente transiente de potencial. Embora a dependência entre V e \sqrt{t} seja linear, o mesmo não acontece com a curva de titulação, onde a inclinação varia com a quantidade de carga inserida no filme. Neste caso, a inclinação pode ser obtida por cálculo numérico ou pela derivada da expressão de um ajuste matemático da curva de titulação. Este ajuste não pode ser feito de forma arbitrária, pois esta curva é a resposta eletroquímica da dependência do potencial de equilíbrio de um eletrodo de intercalação (composição e cargas variável) em contato com um eletrólito de composição constante.

O problema da determinação da curva do potencial de equilíbrio versus carga ou concentração de carga, tem estado em estudo já há algum tempo [55, 56, 57] e a expressão teórica que se ajusta razoavelmente bem aos resultados experimentais, tem a forma,

$$V^e = P1 + P2.Q + P3.\ln \frac{Q}{1-Q} \quad (4.6)$$

onde $P1$, $P2$ e $P3$ são constantes a serem determinadas no ajuste matemático da curva experimental da titulação galvanostática. Conceitualmente, o termo

$\ln\left[\frac{Q}{1-Q}\right]$ responde pela variação das atividades iônicas no decorrer da intercalação, e é simplesmente a equação de Nernst, conforme a química clássica das soluções [58]. O termo linear em Q corresponde às interações mútuas entre os íons Li^+ no interior do eletrodo [55, 56] e o termo $P1$ responde pela referência na medida dos potenciais.

Obtida a expressão matemática de $V^e(Q)$, os valores do numerador na equação (4.5) são facilmente calculados em função da carga Q e, assim, a dependência de \tilde{D} com a carga inserida no filme, tanto durante a intercalação quanto na deintercalação.

Na aplicação da técnica GITT, procurou-se manter a variação ΔV do transiente de potencial, Figura 4.5, dentro do intervalo dos potenciais anódico e catódico usados na VC de condicionamento da amostra, com o objetivo de não alterar a estrutura do óxido, devido a intercalações mais profundas. Isto podia ser feito discriminando os potenciais mínimo e máximo no potenciostato. A Tabela 4.2 mostra estes intervalos para cada amostra estudada.

Finalmente, deve-se sempre ter em conta que, embora as equações acima foram deduzidas e são aplicáveis para qualquer concentração iônica inicial na amostra, os valores do coeficiente de difusão química dependem fortemente desta concentração. Assim, se a carga iônica intercalada não for conhecida ou ignorada, pode-se obter valores de \tilde{D} bastante divergentes entre si [57].

Tabela 4.2 – Potenciais de corte para os transientes de potencial da técnica GITT, para os filmes dos óxidos de W, Mo e W-Mo

Amostras	potenciais de corte (V)	
	mínimo	máximo
WO _x - EB	2,20	3,30
WO _x	2,35	3,60
(W,Mo)O _x	2,45	3,80
MoO _x	2,40	3,60

4.5 EFEITO ELETROCRÔMICO

O eletrocromismo foi observado nos três tipos de óxidos, medindo-se a variação da absorvância com a carga intercalada e deintercalada, em 632,8 nm, durante os ensaios eletroquímicos de voltametria cíclica e na titulação galvanostática (GITT). A caracterização do efeito nos diferentes óxidos foi feita através da medida da eficiência eletrocromica η , definida como,

$$\eta = \frac{dA_b}{d\rho} \quad (4.7)$$

onde a absorvância óptica A_b é obtida pela expressão (4.1) e ρ é a densidade de carga inserida no filme, em mC/cm².

A densidade de carga nas titulações GITT, ρ_{GITT} , foi calculada por:

$$\rho_{GITT} = \frac{I \cdot \tau}{S} \quad (4.8)$$

onde I é a corrente aplicada no pulso galvanostático de duração τ e S a área da porção do filme mergulhada no eletrólito.

A eficiência óptica do efeito eletrocromico, η , foi calculada obtendo-se inicialmente uma expressão matemática para o ajuste dos dados experimentais da absorvância em função da densidade de carga, ρ , injetada no filme, e derivando a expressão obtida em função de ρ , conforme (4.7).

Os ajustes matemáticos foram do tipo:

$$A_b = C_1 + C_2\rho + C_3\rho^2 \quad (4.9)$$

onde C_i são constantes a serem determinadas. Assim, a eficiência eletrocromica terá a forma: $\eta = C_2 + C_3\rho$, ou seja, uma dependência linear com a densidade de carga inserida.

A expressão acima é baseada no modelo de saturação dos sítios de absorção óptica, de Denesuk [59]. Pelo modelo, $C_2 = -C_3$ e C_1 é a absorção óptica gerada por outros processos diferentes do efeito eletrocromico.

4.6 CONCENTRAÇÃO MOLAR

Na intercalação de íons Li^+ , as correspondentes curvas de titulação e do coeficiente de difusão, não costumam ser mostrada em função da carga inserida, mas em função da concentração molar iônica por fórmula atômica, ou seja, pela estequiometria Li_yWO_3 (no caso do óxido de W), onde,

$$y = \frac{QM}{FdLS} \quad (4.10)$$

onde Q é a carga injetada no filme, M sua massa molar (231,8 g/mol para WO_3), L sua espessura, S área do filme mergulhada no eletrólito, F a constante de Faraday e d a densidade do filme, que em nossos experimentos foi igual a $4,7 \text{ g/cm}^3$ para todos os filmes, sendo este, um resultado obtido por RBS para o WO_3 , que foi prolongado para os outros filmes, por apresentarem uma estrutura cristalográfica semelhante à do WO_3 .

A expressão acima, tem a óbvia vantagem de independer das condições específicas do experimento eletroquímico, mas exige o conhecimento de duas grandezas que nem sempre são medidas: a densidade e a estequiometria do filme.

5 RESULTADOS E ANÁLISES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Tabela 5.1 mostra as taxas de deposição e espessuras dos filmes dos óxidos de W, Mo e do óxido misto W-Mo, usados neste trabalho. Verifica-se que os filmes não têm uma espessura única, mas varia entre 2000 e 3000 Å.

Tabela 5.1 – Taxas de deposição e espessuras dos filmes dos óxidos de W, Mo e W-Mo

Amostras	Técnica de deposição	Taxa medida (Å/s)	Espessura medida (Å)
WO _x	evap. EB	3,1	3.570
WO _x	sputt. RF	0,80	2.600
MoO _x	sputt. DC	1,08	2.100
(W,Mo)O _x	sputt. RF e DC	1,67	3.200

A Figura 5.1 mostra o espectro de transmitância entre 380 e 1000 nm para os filmes descritos nas tabelas acima. As figuras de interferência mostram que foram obtidos filmes bastante uniformes em suas espessuras. A transmitância média (em relação ao ar) é de 80% na região do visível, para todos os filmes. O filme de MoO_x mostra uma larga banda de absorção na região do infravermelho próximo, um resultado bastante conhecido para estes filmes [60].

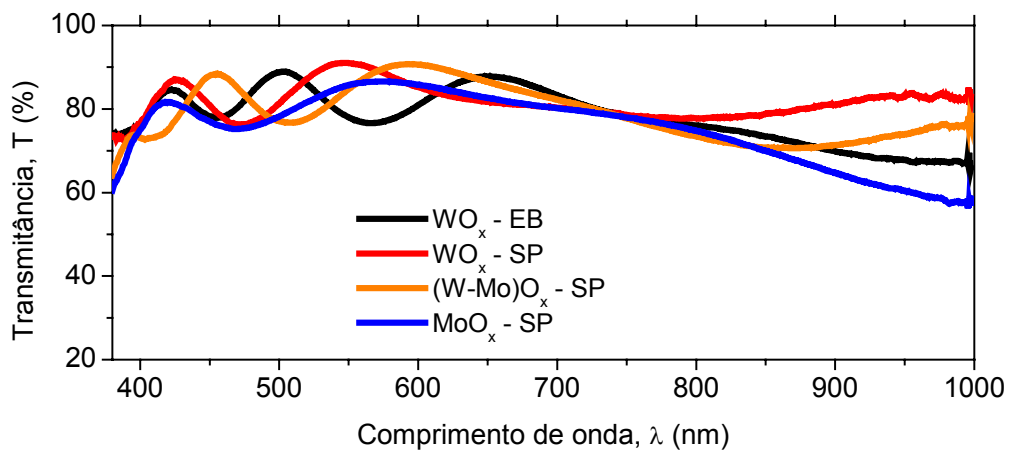


Figura 5.1 – Espectro de transmitância na região VIS-IV próximo, para os filmes dos óxidos de W, Mo e W-Mo, como depositados

5.2 MEDIDAS OPTOELETROQUÍMICAS

5.2.1 Resultados da voltametria cíclica

A Figura 5.2 mostra os voltamogramas das amostras estudadas, realizadas nos filmes como depositados, antes da aplicação de qualquer processo de intercalação eletroquímica e a correspondente variação na absorvância óptica

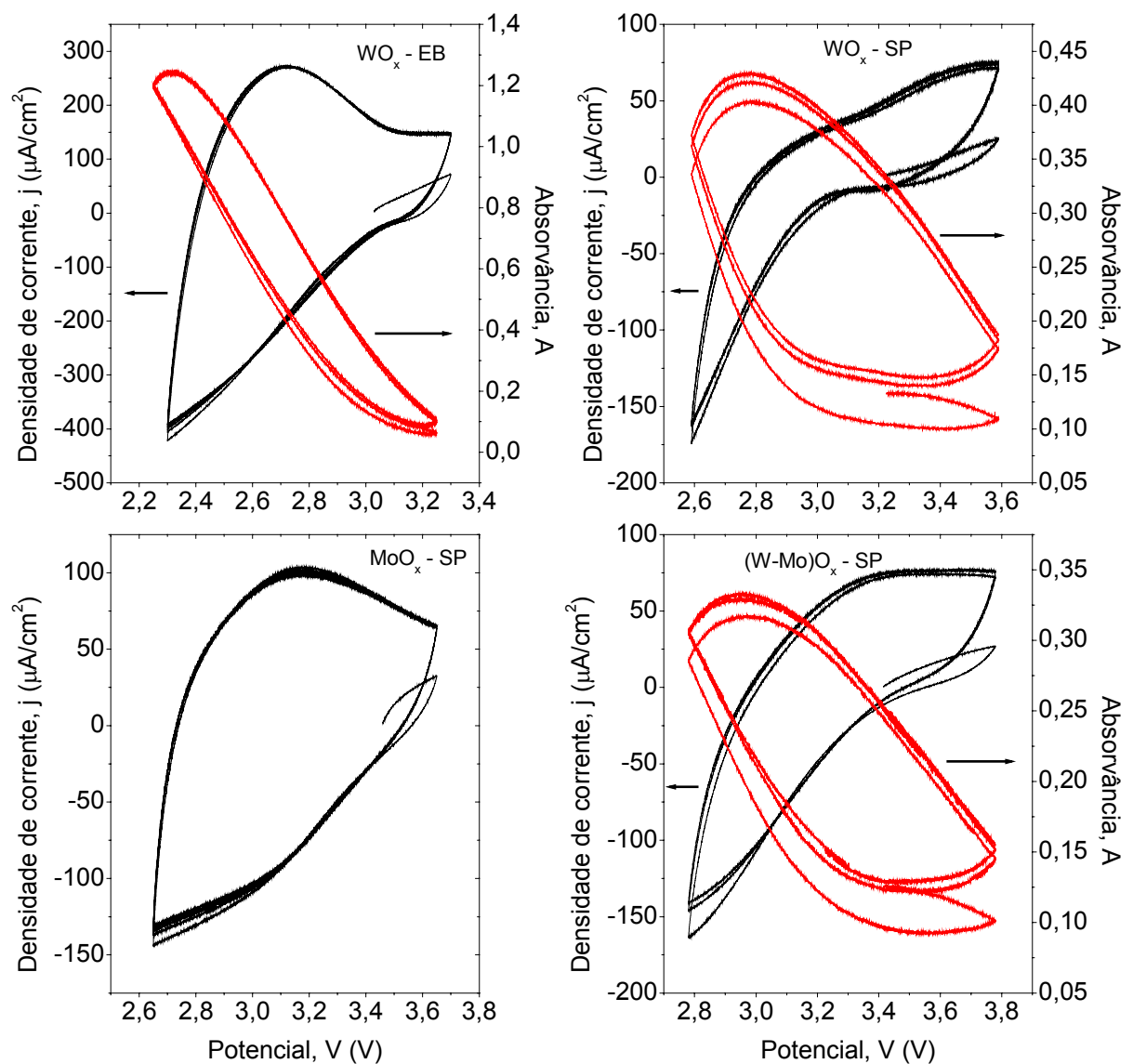


Figura 5.2 – Voltamogramas das quatro amostras estudadas, obtidos à taxa de 10 mV/s num intervalo de varredura de 1,0 V, e as correspondentes variações na absorvância decorrentes do efeito electrocrômico.

(em 632,8 nm) durante a varredura voltamétrica. As voltametrias foram aplicadas a uma taxa de 10 mV/s varrendo um intervalo de 1,0 V.

Como pode ser observado, há uma boa reversibilidade eletroquímica e óptica (efeito eletrocromico) nos ciclos das voltametrias, para todas as amostras, inclusive para a amostra de MoO_x – SP, embora absorvância não tenha sido medida durante a voltametria desta amostra, mas em outras. Verifica-se que todas os voltamogramas têm a forma conhecida como “tipo banana”, indicando que os óxidos são amorfos. Os filmes depositados por *sputtering* mostram densidades de corrente máximas menores que a do filme depositado *por eletron beam*, indicando que a capacidade de intercalação iônica é maior para este filme.

5.2.2 Resultados da técnica GITT

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram as variações dos potenciais da cela durante a aplicação de sucessivos pulsos de corrente, seguidos de longas relaxações em circuito aberto, e as correspondentes variações na transmitância óptica em 632,8 nm, para os quatro tipos de filmes estudados. As variações bruscas observadas na Figura 5.3, correspondem aos transientes do potencial e da transmitância, que ocorrem durante a aplicação dos pulsos.

No filme de óxido de tungstênio, depositado por evaporação por feixe eletrônico, WO_x – EB, Figura 5.3, foram aplicados 20 pulsos de corrente de intercalação e 16 pulsos de deintercalação, cada um de módulo 150 μA, durante 10 s (τ). Após a aplicação de cada pulso, o circuito da cela era mantido aberto por 1800 s, ocorrendo o processo de difusão iônica, até o potencial se estabilizar, quando então um outro pulso era aplicado e assim, sucessivamente. Verifica-se que na intercalação iônica (pulso de -150 μA), o potencial de equilíbrio se desloca para valores mais negativos (catódicos), quando então a reação (1.3) ocorre da esquerda para a direita. Nos 20 pulsos de redução o potencial de equilíbrio, V^e , é deslocado de 3,3 para 2,4 V. Na deintercalação, a corrente aplicada em cada pulso é positiva, quando a reação (1.3) ocorre da direita para a esquerda (oxidação do eletrodo de

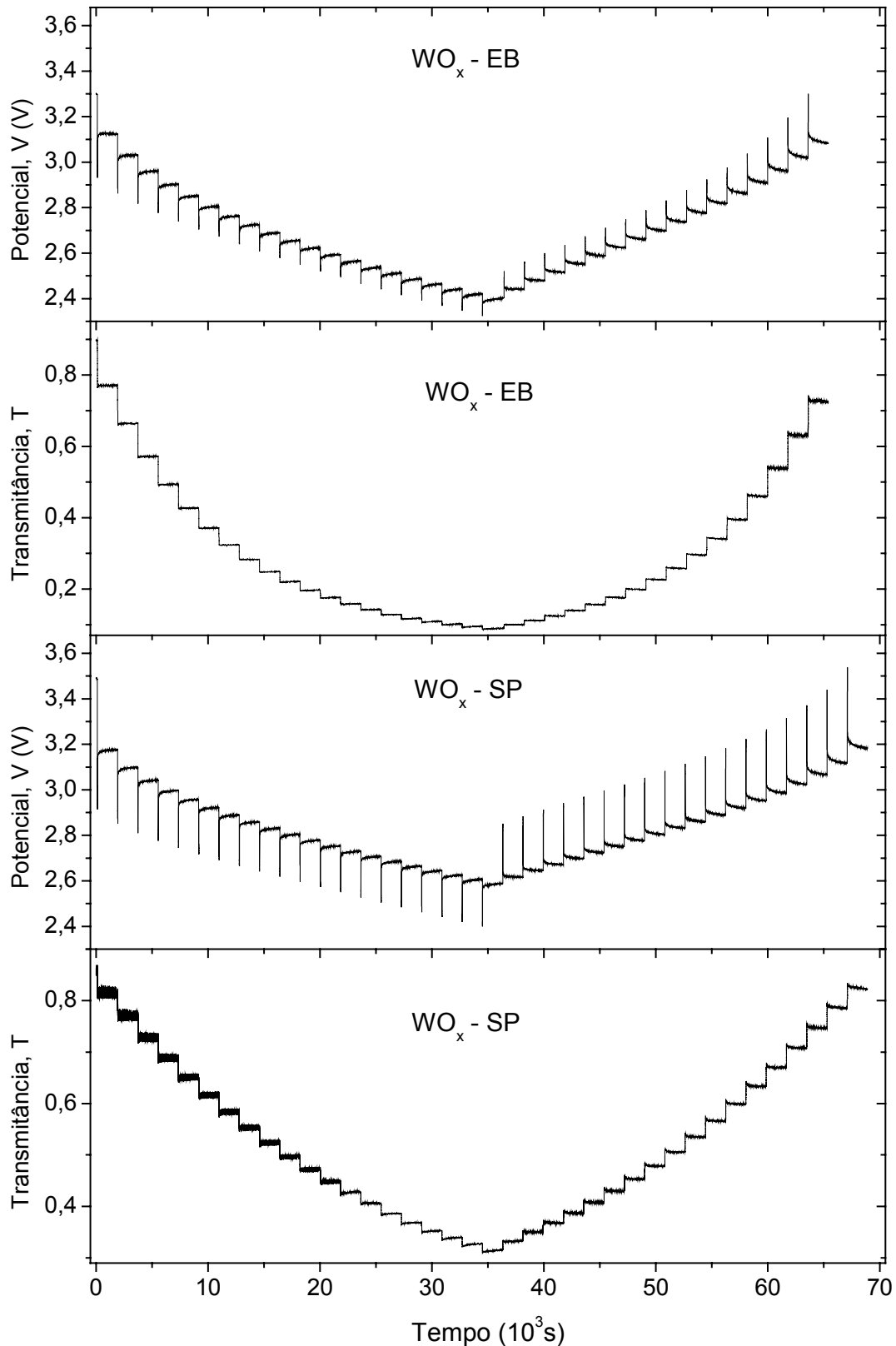


Figura 5.3 – Variação do potencial da célula e da transmittância óptica *versus* o tempo, pela aplicação da técnica de titulação galvanostática (GITT), nas amostras de óxido de W depositadas por evaporação por feixe eletrônico (WO_x – EB) e por *sputtering* (WO_x – SP)

trabalho), o potencial de equilíbrio se desloca na direção anódica e após o 16º pulso, o potencial da cela é igual a 3,08 V. A transmitância óptica variou, diminuindo de 0,85 para 0,15 na intercalação e retorna a 0,77 na deintercalação.

No filme de óxido de W, depositado por *sputtering*, WO_x – SP na Figura 5.3, foram aplicados 20 pulsos de corrente de intercalação e 18 pulsos de deintercalação, cada um com intensidade de 50 μA durante 10 s, fazendo com que o potencial de equilíbrio diminuísse de 3,48 para 2,59 V na intercalação e retornasse a 3,18 V após os 18 pulsos de deintercalação. A transmitância óptica diminuiu de 0,82 para 0,35 na intercalação e retorna a 0,82 após os 18 pulsos de deintercalação.

A Figura 5.4 mostra as variações dos potenciais da cela durante a aplicação da técnica GITT e a correspondente variação na transmitância óptica em 632,8 nm, para o filme de óxido misto W-Mo, e para o filme de óxido de Mo. Para a amostra de óxido de Mo, não é apresentada a variação da transmitância pois, por falha operacional, os dados não foram registrados durante o experimento.

No óxido misto foram aplicados 20 pulsos de corrente de intercalação e 18 pulsos de deintercalação com intensidade de 50 μA , fazendo com que o potencial de equilíbrio diminuísse de 3,28 para 2,85 V na intercalação e retornasse a 3,30 V na deintercalação. Na amostra de óxido de molibdênio depositado por *sputtering*, MoO_x – SP na Figura 5.4, o potencial de equilíbrio se deslocou de 3,48 para 2,54 V na intercalação e retornando a 3,29 V na deintercalação, sob a aplicação de 35 pulsos de corrente de corrente negativa (intercalação) e 25 pulsos de corrente positiva (deintercalação), todos de intensidade igual a 50 μA . Nas duas amostras o tempo de aplicação de cada pulso foi de 10 segundos.

Na comparação entre as Figuras 5.3 e 5.4, algumas observações podem ser feitas:

1. A variação da transmitância óptica, entre o máximo e o mínimo obtido, foi maior no filme de WO_x – EB, um resultado, em princípio, esperado, pois neste filme foi intercalada uma densidade de carga maior do que nas outras amostras: 23,44 mC/cm^2 , contra 9,52 mC/cm^2 no filme WO_x – SP e apenas 8,7 mC/cm^2 no filme $(W-Mo)O_x$ – SP. Esta comparação é possível, porque ao se inserir um íon no eletrodo de intercalação, é também inserido um elétron

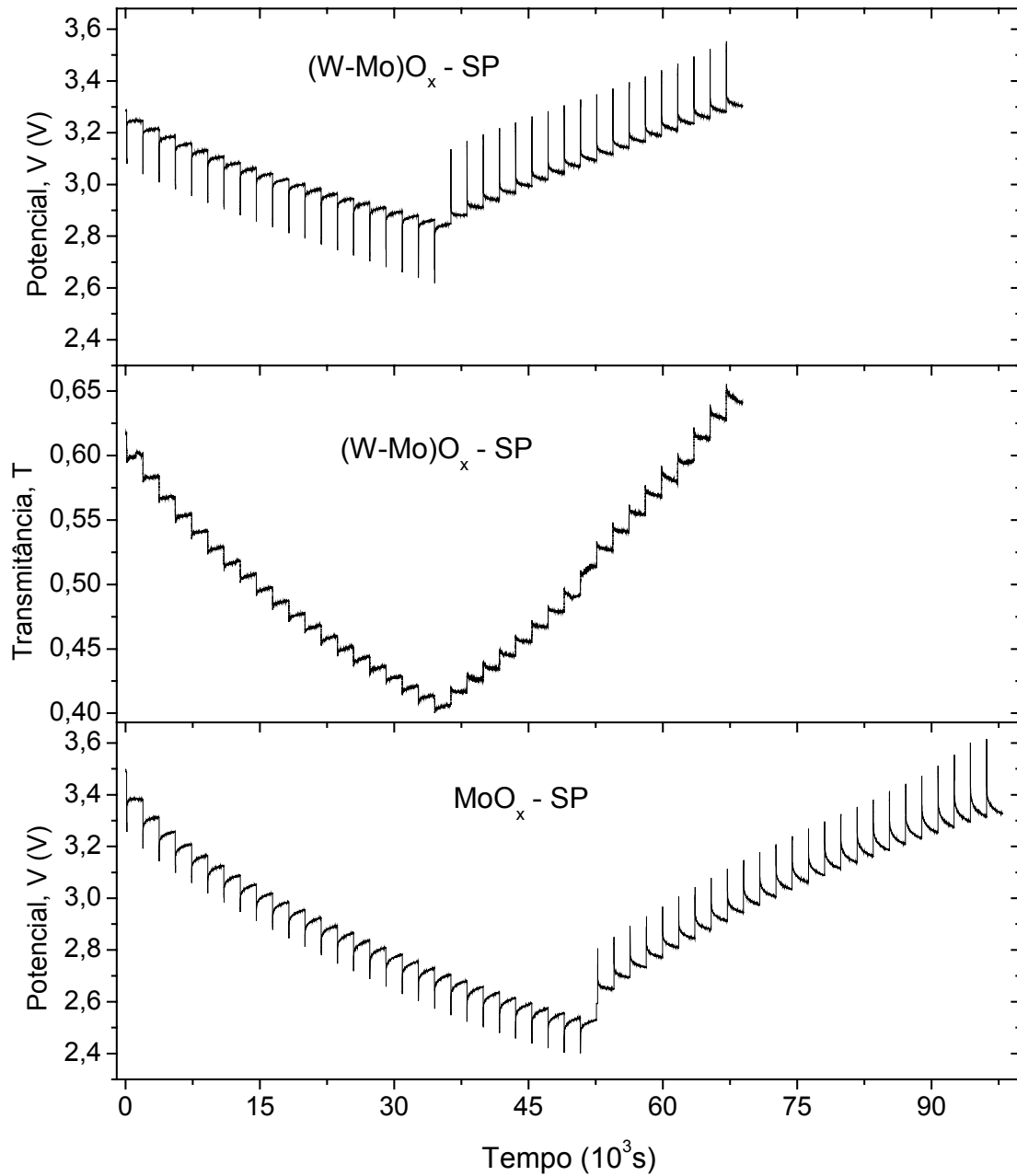


Figura 5.4 – Variação do potencial da cela e da transmitância óptica *versus* o tempo, pela aplicação da técnica de titulação galvanostática (GITT), nas amostras de (W-Mo)O_x e MoO_x

associado, que se difunde junto com este íon para o interior do eletrodo, gerando um centro de absorção óptica [61, 12]. Deve-se ser considerado contudo que nem todos os centros são excitados igualmente.

- Os potenciais de equilíbrio, V^e , variaram diferentemente entre as quatro amostras, como era esperado, já que são materiais diferentes e respondem de forma diferente à intercalação de entidades na sua estrutura.

Como pôde ser verificada a corrente aplicada nos filmes depositados por sputtering foi de 50 μA , ela foi obtida a partir da literatura [62], considerando a quantidade de carga inserida em cada pulso. A corrente aplicada no filme depositado por eletron bean foi de 150 μA , que foi escolhida a partir de comparações das voltametrias aplicadas antes da aplicação desta técnica com as realizadas com a amostra de $\text{WO}_3 - \text{SP}$.

Na Figura 5.5 são apresentados os potenciais da cela, durante a aplicação do pulso de corrente (transiente do potencial) *versus* a raiz quadrada do tempo de aplicação do pulso, para as curvas experimentais das Figuras 5.3 e 5.4. Nesta figura, os pulsos são distinguíveis por cores, e os números sob eles indicam o correspondente pulso. Deve ser lembrado que o tempo de aplicação de cada pulso é de 10 segundos em todas as amostras.

Como pode ser observado, as curvas possuem uma boa linearidade, permitindo a obtenção da inclinação de cada curva (coeficiente k), a ser usada no cálculo dos coeficientes de difusão \tilde{D}_Δ e \tilde{D} , equações (4.4) e (4.5), respectivamente. O valor do coeficiente k varia muito pouco em cada um dos oito gráficos da Figura 5.5, de forma que o denominador das equações acima é aproximadamente constante em cada uma das oito situações.

A Figura 5.6 mostra os potenciais de equilíbrio da cela em função da carga inserida na intercalação e retirada na deintercalação, para cada experimento das Figuras 5.3 e 5.4, ou seja as curvas de titulação galvanostática. Observa-se imediatamente que todas as curvas são monotonicamente crescente ou decrescente, sem nenhum degrau, indicando que os processos de intercalação e deintercalação formam uma fase única nos vários óxidos.

Como discutido no Capítulo 4, equação (4.6), os ajustes matemáticos foram realizados segundo a expressão:

$$V^e = P1 + P2.Q + P3.\ln\left(\frac{Q}{1-Q}\right) \quad (5.1)$$

onde $P1$, $P2$ e $P3$ são os parâmetros a serem determinados no ajuste matemático, a partir dos dados experimentais da Figura 5.6. A Tabela 5.2 mostra os valores destes parâmetros, tanto na intercalação quanto na deintercalação.

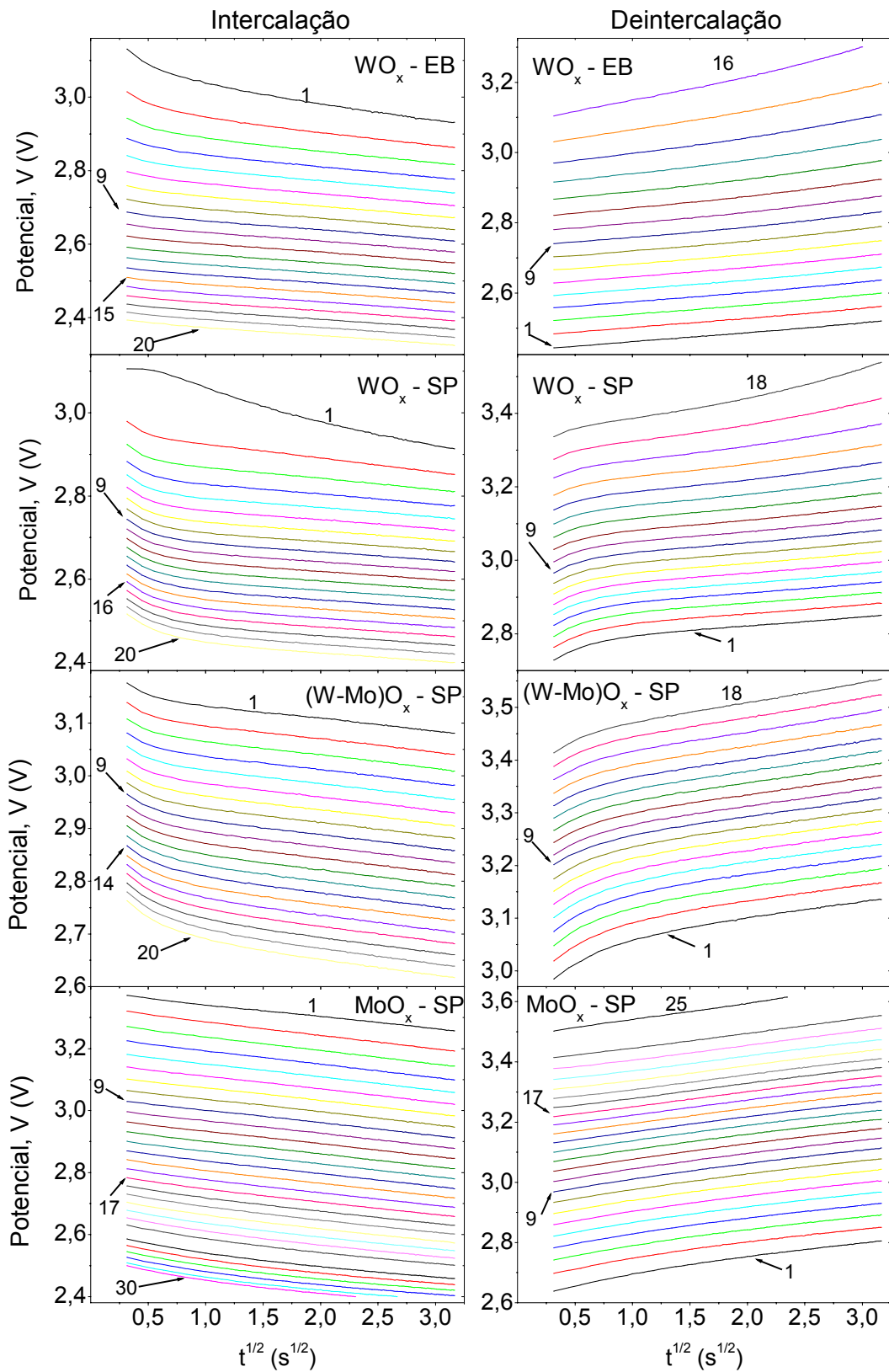


Figura 5.5 – Potenciais da célula durante a aplicação do pulso de corrente *versus* a raiz quadrada do tempo, para todas as amostras

Tabela 5.2 – Parâmetros do ajuste dos potenciais de equilíbrio da cela referente à titulação galvanostática, segundo a equação (5.1)

Filme	Deposição	Intercalação/ deintercalação	Parâmetros					
			P1		P2		P3	
			valor (V)	erro (V)	valor (V/C)	erro (V/C)	valor (V)	erro (V)
WO ₃	EB	intercalação	2,26	0,034	-11,63	0,54	-0,1377	0,0058
		deintercalação	2,308	0,049	-16,35	0,6	-0,1707	0,0093
WO _x	SP	intercalação	2,410	0,019	-30,41	0,75	-0,1036	0,0027
		deintercalação	2,512	0,024	-38,63	0,84	-0,1021	0,0036
(W-Mo)O _x	SP	intercalação	2,962	0,021	-30,5	0,85	-0,0406	0,0031
		deintercalação	3,522	0,033	-55,1	1,2	0,0245	0,005
MoO _x	SP	intercalação	2,645	0,034	-39,9	1,1	-0,102	0,0052
		deintercalação	4,84	0,14	-88,6	3,1	0,223	0,023

As curvas contínuas na Figura 5.6 são os gráficos da equação (5.1) com as constantes P1, P2 e, P3 acima. Verifica-se que a equação permite um bom ajuste com os dados experimentais, em particular para o filme de óxido de W depositado por EB, indicando que, de fato, os potenciais dos eletrodos de intercalação dependem também da interação entre os íons intercalados.

Pode ser verificado também na Figura 5.6, que a quantidade de carga inserida na intercalação, não foi toda retirada na deintercalação, isso ocorreu devido aos potenciais de corte estipulado durante a aplicação do pulso de corrente, que deveriam estar nos limites das voltametrias aplicadas. Este método foi adotado para prevenir possíveis modificações estruturais nas amostras devido a sobre ou subpotenciais aplicados. Como a cinética na interface filme-eletrólito do processo de aplicação da corrente é maior do que o da voltametria cíclica, a amostra sofre sobrepotenciais antes da deintercalação de toda a carga.

É possível agora calcular os coeficiente de difusão química dos íons Li⁺, segundo a técnica GITT, nos quatro tipos de filmes estudados, pelas três diferentes expressões discutidas no Capítulo 4: as expressões (4.4), que fornece, \tilde{D}_Δ e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$, valores aproximados do coeficiente de difusão, e a expressão (4.5), que fornece o valor exato do coeficiente, \tilde{D} .

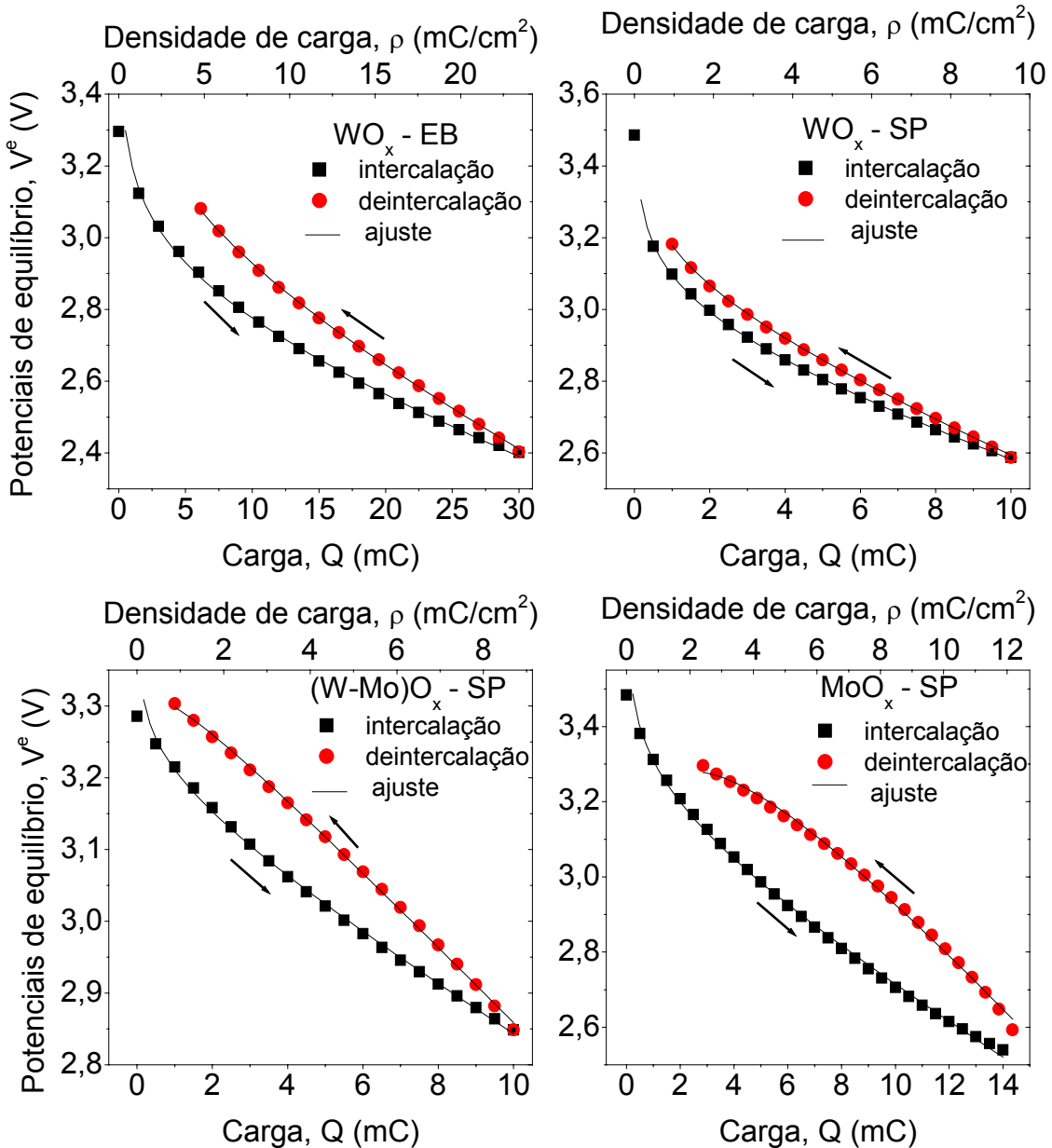


Figura 5.6 – Potenciais de equilíbrio *versus* a quantidade de carga inserida, para os quatro tipos de filmes estudados. Pontos: dados experimentais; Linha contínua: ajustes matemáticos conforme a equação (4.6)

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram a dependência destes coeficientes com a concentração molar de carga iônica, y , eLi_yWO_3 , calculada pela expressão (4.10). Nestas figuras, foram montados dois gráficos para cada amostra: o da esquerda mostra os valores de \tilde{D} e \tilde{D}_Δ , os da direita os valores de \tilde{D} e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$, ambos para a intercalação e deintercalação.

A partir da análise do RBS realizado, sabe-se que as amostras não possuem a estequiometria WO_3 , ou MoO_3 , ou $(\text{W-Mo})\text{O}_3$, porém a fim de facilitar a determinação da concentração molar do lítio na amostra foi suposto estas estequiometrias fossem verdadeiras.

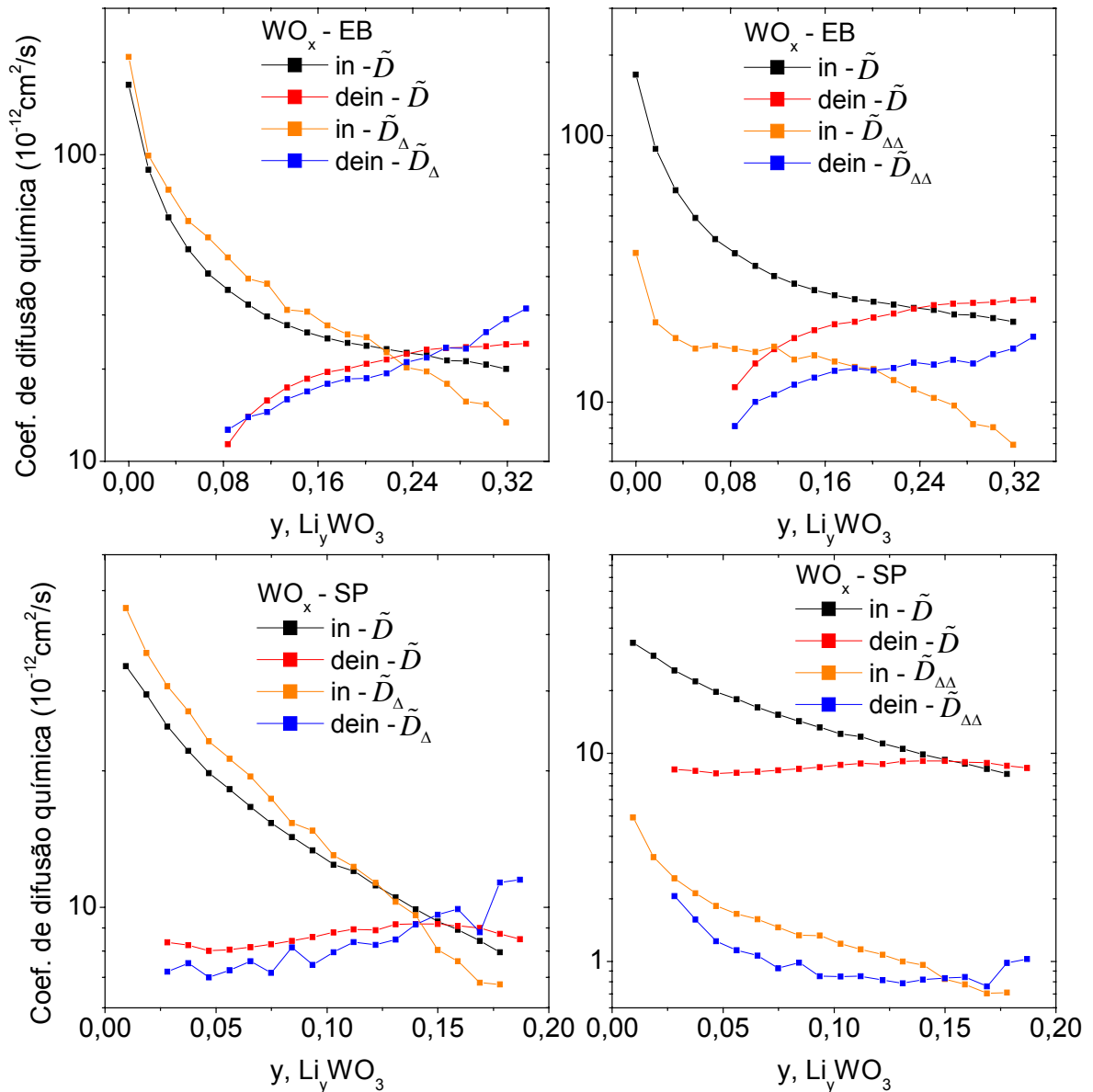


Figura 5.7 – Coeficientes de difusão química \tilde{D} , \tilde{D}_{Δ} e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ versus a estequiometria y em Li_yWO_3 , calculados pela técnica GITT, para os filmes WO_x – EB e WO_x – SP

De imediato se observa que, independente do filme, os valores do coeficiente de difusão dependem da expressão usada para o seu cálculo: os valores

obtidos por \tilde{D} e \tilde{D}_Δ são muito próximos entre si (exceto na deintercalação em (W-Mo)O_x – SP), mas os valores calculados por \tilde{D} e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ podem ser muito divergentes entre si.

De uma maneira geral, o coeficiente de difusão diminui com o aumento da carga iônica inserida (ou com a concentração molar y), de forma brusca no início da intercalação, e de forma suave ou a um valor constante, nas intercalações mais profundas. Na deintercalação, o coeficiente diminui à medida que a quantidade de carga iônica no interior do filme diminui, variando de forma brusca quando a concentração y tende a zero. Além disto, se observa que os valores do coeficiente de difusão, na intercalação e na deintercalação, são bastante distintos entre si, indicando então que a cinética de difusão iônica difere entre os dois processos.

Na Figura 5.7 são mostrados os resultados dos coeficientes de difusão química para os filmes WO_x – EB e WO_x – SP. Além das observações acima, verifica-se que no filme WO_x – EB os valores dos coeficientes (\tilde{D} e \tilde{D}_Δ) variam entre 10⁻¹⁰ e 10⁻¹¹ cm²/s, enquanto que no filme WO_x – SP, os valores são um pouco menores, entre 4,0x10⁻¹¹ a 8,0x10⁻¹² cm²/s.

Para o filme de WO_x – EB, os valores de \tilde{D} e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ tem a mesma dependência com a carga (curvas paralelas – gráfico à direita), diferindo em cerca de meia ordem de grandeza ou menos. No filme de WO_x – SP a dependência com a concentração é razoavelmente mantida, mas a diferença entre os valores de \tilde{D} e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ chega a ser de uma ordem de grandeza.

Deve ser observado ainda que, enquanto os coeficientes de difusão calculados pela expressão de \tilde{D} não apresentam flutuações entre seus valores, o mesmo não acontece quando estes são calculados pelas expressões de \tilde{D}_Δ e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$.

Na Figura 5.8 são mostrados os valores do coeficiente de difusão química, calculados pelas três expressões, para o filme misto (W-Mo)O_x e para o filme de óxido de molibdênio MoO_x, em função da estequiometria do íon em Li_yW_{0,5}Mo_{0,5}O₃ e Li_yMoO₃, respectivamente.

Para o filme (W-Mo)O_x – SP o coeficiente de difusão, quando calculado pelas expressões de \tilde{D} e \tilde{D}_Δ , varia entre 7,0x10⁻¹¹ e 5,0x10⁻¹² cm²/s na intercalação, mantendo-se aproximadamente constante em 1,0x10⁻¹¹ cm²/s na

deintercalação. No filme de $\text{MoO}_x - \text{SP}$, o coeficiente varia entre $5,0 \times 10^{-11}$ e $2,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ na intercalação e entre 10^{-11} e $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ na deintercalação. A queda abrupta no valor de \tilde{D} para baixas concentrações, não deve ser considerada,

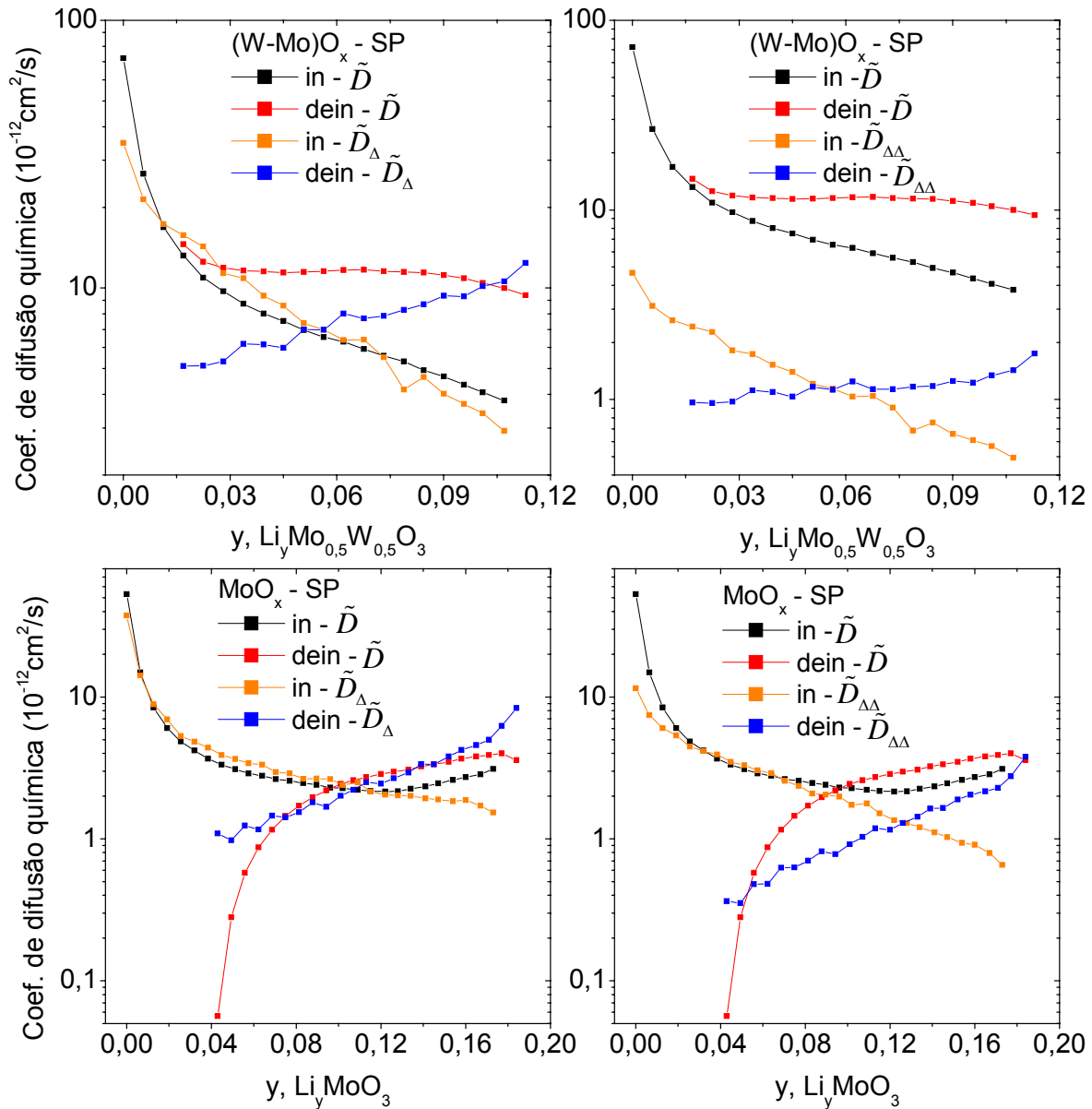


Figura 5.8 - Coeficientes de difusão química \tilde{D} , \tilde{D}_{Δ} e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ versus a estequiometria y em filmes de $\text{Li}_y\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ e Li_yMoO_3 , calculados pela técnica GITT

pois decorre do ajuste ruim obtido sobre os dados da curva de titulação, Figura 5.6. Novamente se verifica que o coeficiente de difusão calculado pela expressão de $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$ pode divergir de até uma ordem de grandeza do valor calculado pela expressão de \tilde{D} , como mostram os resultados no filme $(\text{W-Mo})\text{O}_x - \text{SP}$.

Entre os trabalhos citados na literatura para a medida do coeficiente de difusão em função da carga, podemos destacar o de Papaefthimiou, [63], que mediu o coeficiente de difusão em filmes de WO_3 pela expressão de $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$, obtendo na intercalação de íons Li^+ , valores variando entre 10^{-10} e 10^{-11} cm^2/s , decrescendo bruscamente para baixas concentrações e mais lentamente para altas. Na deintercalação, os valores decrescem de 10^{-11} para 10^{-12} cm^2/s . Estes resultados concordam integralmente com o que obtivemos para o filme $\text{WO}_x - \text{EB}$. Citamos ainda as medidas do coeficiente de difusão realizadas por Masetti [64], pela técnica GITT, para intercalação de baixas concentrações de Li ($y < 0,07$) em filmes de WO_3 depositados por evaporação, com o coeficiente decrescendo de 10^{-9} a 10^{-10} cm^2/s .

O uso da técnica GITT para a medida do coeficiente de difusão em filmes de óxido de Mo, é citado na literatura por Julien et al. [65] e, mais recentemente, o método foi aplicado em filmes grossos de Mo_4O_{11} por Tsyachny et al. [66]. Não encontramos a aplicação do método em filmes do óxido misto W-Mo.

5.2.3 Resultados da técnica PITT

Como já discutido no Capítulo 4, a dependência do coeficiente de difusão com a carga iônica, é medida pela técnica PITT, aplicando-se sucessivos passos de potencial na cela eletroquímica, com intensidades que diminuem (na intercalação) ou aumentam (na deintercalação) de um valor fixo ΔV entre si, durante um tempo até a cela entrar novamente em equilíbrio (corrente zero). Neste trabalho, foi usado para ΔV o valor de 50 mV [15], e os potenciais foram aplicados durante 700 segundos, em todos os filmes estudados.

A Figura 5.9 mostra a variação da corrente para cada passo de potencial aplicado e a correspondente variação na transmitância óptica, em 632,8 nm, para os filmes $\text{WO}_x - \text{EB}$ e $\text{WO}_x - \text{SP}$. No filme $\text{WO}_x - \text{EB}$ o potencial da cela variou de 3,30 a 2,30 V na intercalação e de 2,30 a 3,25 V na deintercalação, em incrementos (catódicos e anódicos) de 50 mV, num total de 39 passos de potenciais. No filme $\text{WO}_x - \text{SP}$, o potencial variou de 3,30 a 2,45 V na intercalação e de 2,45 a 3,45 V na deintercalação, totalizando 37 pulsos de potenciais.

A Figura 5.10 mostra os resultados experimentais da aplicação da técnica PITT e a correspondente variação da transmitância óptica para os filmes de óxidos de Mo e do óxido misto W-Mo. No filme (W-Mo)O_x o potencial foi variado de 3,30 a 2,50 V na intercalação e de 2,50 a 3,55 na deintercalação, gerando no total 37 passos de potenciais, em incrementos de 50 mV. No filme de MoO_x – SP os potenciais da cela foram variados de 3,45 a 2,45 V na intercalação e de 2,45 a 3,50 V na deintercalação, contabilizando 41 passos de potenciais.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 se observa novamente a ocorrência do efeito electrocrômico, com alta reversibilidade na transmitância óptica, nos quatro filmes estudados. Novamente não foi registrada a variação da transmitância óptica no filme de óxido de Mo, por falha operacional.

Pela técnica PITT, o coeficiente de difusão química é calculado pela equação (4.3), na qual é necessário obter-se a constante $k = I\sqrt{t}$ na região de Cottrell, através do gráfico de $I\sqrt{t}$ versus $\log t$, como mostrado na Figura 4.4b. A Figura 5.11 mostra estes gráficos para as quatro amostras estudadas, nos ciclos de intercalação e deintercalação. Os números que aparecem nos gráficos indicam o correspondente passo de potencial.

Observa-se que os mínimos das curvas (região de Cottrell) da Figura 5.11, só ficam bem definidos para o filme WO_x – EB, o que permite uma boa determinação dos valores de k . Para os outros filmes, aparece um grande ruído nesta região, gerando valores de k com grandes erros, que refletir-se-á nos resultados de \tilde{D} .

Para o cálculo de \tilde{D} é necessário ainda obter-se a quantidade de carga ΔQ , inserida ou extraída do eletrodo na aplicação do potencial, pela integral da curva experimental I versus t , em cada passo de potencial. Com estes dados, os coeficientes de difusão química, calculados para os quatro filmes, são mostrados na Figura 5.12.

Observa-se que os coeficientes de difusão variam aproximadamente, entre 10^{-10} a 10^{-11} cm²/s para o filme WO_x – EB e entre 10^{-11} a 10^{-12} cm²/s para os outros filmes, resultados semelhantes aos obtidos pela técnica GITT. Todavia, não há um comportamento padrão na dependência entre \tilde{D} com y .

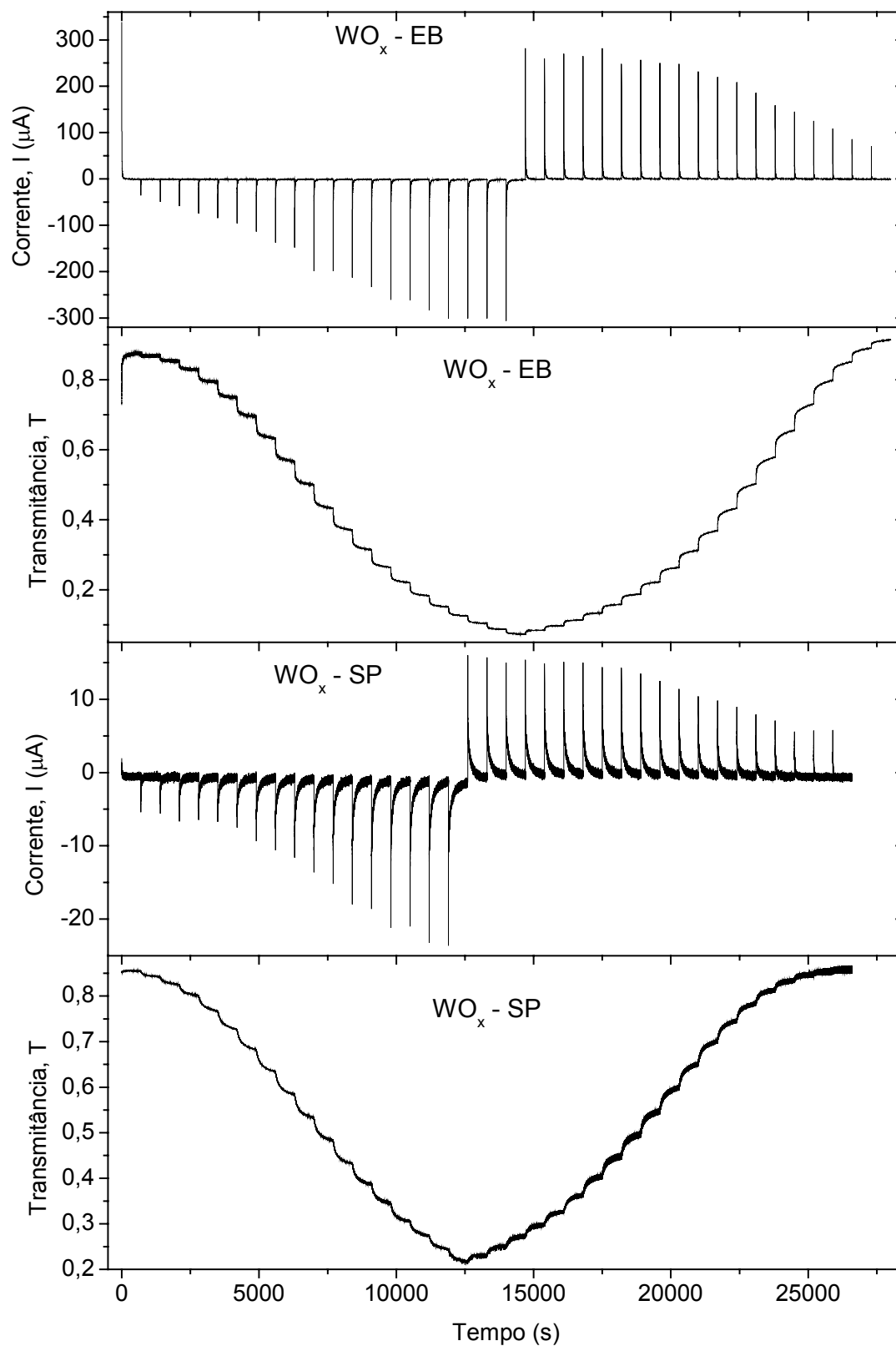


Figura 5.9 – Variação da corrente e da transmittância óptica em 632,8 nm, pela aplicação da técnica PITT, nos filmes WO_x – EB e WO_x – SP

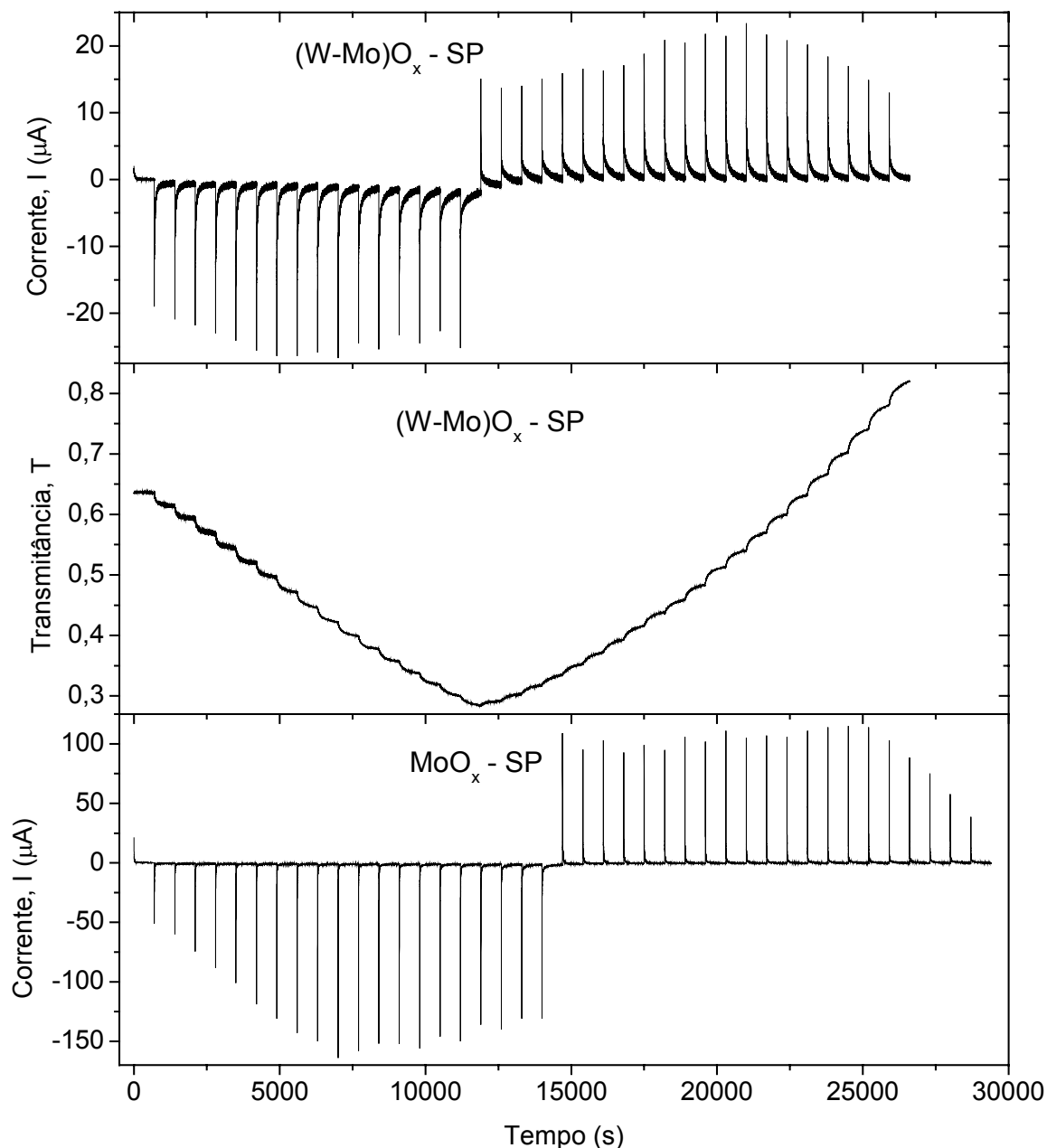


Figura 5.10 – Variação da corrente e da transmitância óptica em 632,8 nm, pela aplicação da técnica PITT, nos filmes (W-Mo)O_x – SP e MoO_x – SP

No filme WO_x – EB observa-se que os valores de \tilde{D} diminuem com a quantidade de carga inserida, porém de forma muito brusca no início e mais suave após. Na deintercalação, a curva obtida é praticamente a mesma da intercalação, um resultado contrário daquele obtido pela técnica GITT, para este mesmo filme.

No filme WO_x – SP, os valores de \tilde{D} diminuem bruscamente até $y = 0,05$ e se mantêm constante até o fim da intercalação. Na deintercalação, a curva é quase a mesma, apenas deslocada para valores menores de \tilde{D} , chamando a atenção o fato do coeficiente aumentar, ao invés de diminuir, quando a carga no interior do filme é próxima de zero.

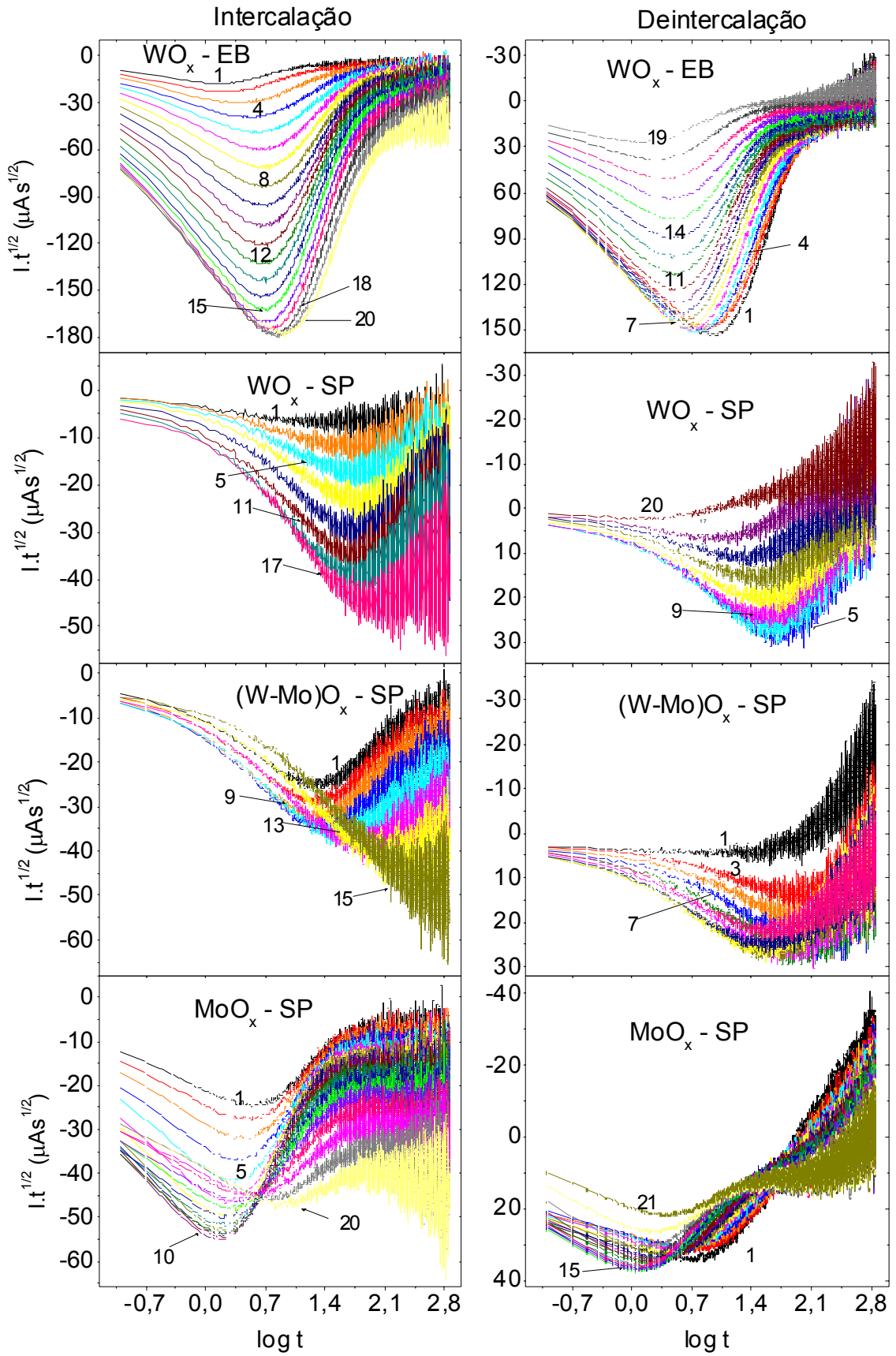


Figura 5.11 – $I\sqrt{t}$ versus o logaritmo do tempo para os quatro filmes estudados, tanto na intercalação quanto na deintercalação iônica

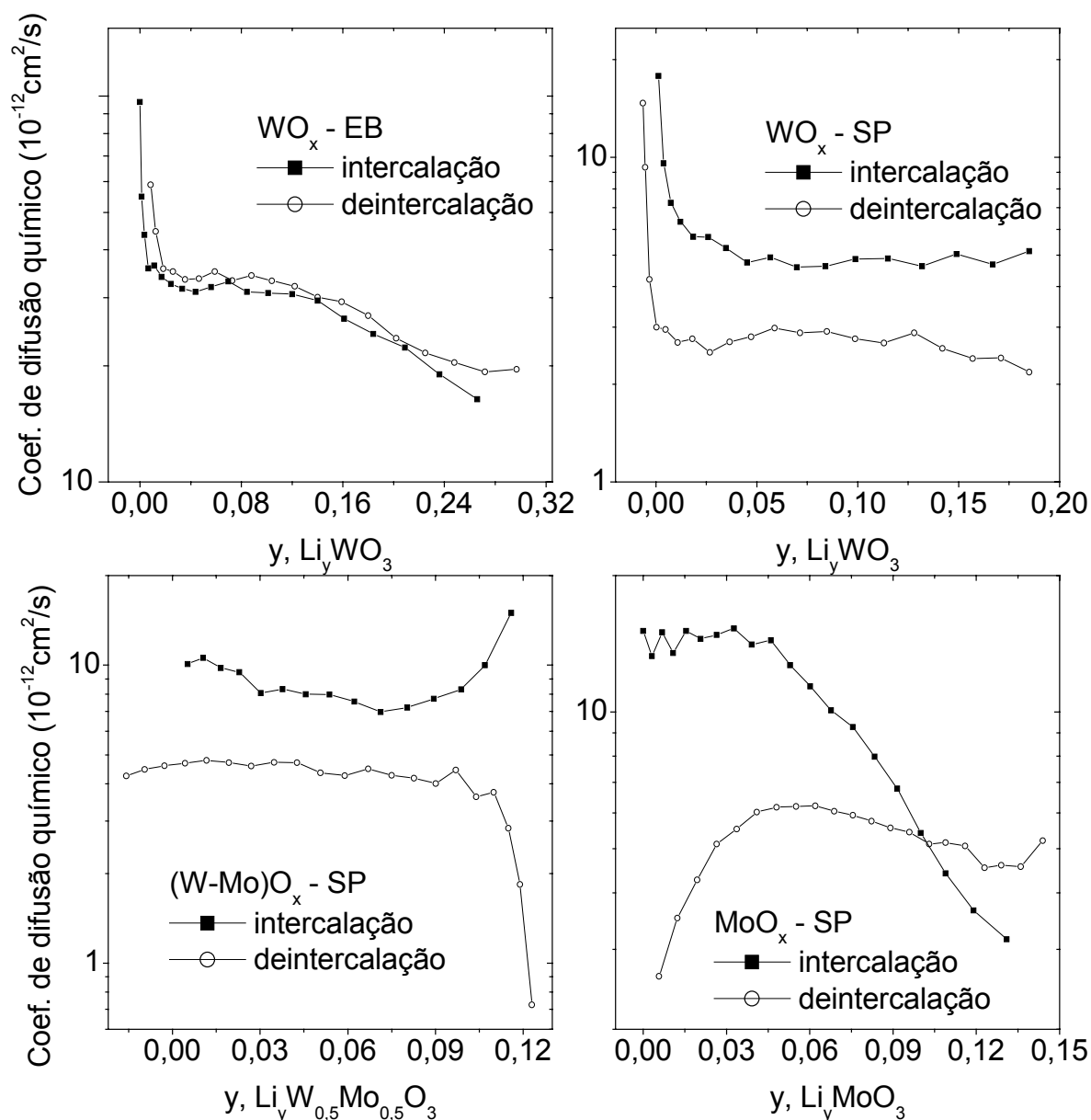


Figura 5.12 – Coeficientes de difusão química em função da concentração de íons Li^+ , obtidos pela técnica PITT, para os quatro filmes estudados

Os resultados obtidos para o filme misto $(\text{W-Mo})\text{O}_x$ – SP são bastante diferentes dos obtidos até aqui, pois mostra valores aproximadamente constante para \tilde{D} , exceto no fim da intercalação e no início da deintercalação. Estes valores são poucos confiáveis, pois a região de Cottrell é difícil de ser determinada nas curvas experimentais, Figura 5.11.

Para o filme MoO_x – SP, a dependência de \tilde{D} com a carga é muito semelhante ao resultado obtido com a técnica GITT, exceto que \tilde{D} é constante no

início da intercalação, decaindo após $y > 0,03$. Na deintercalação o valor de \tilde{D} diminui à medida que y é menor, conforme observado pela técnica GITT, Figura 5.8.

5.3 EFEITO ELETROCRÔMICO

Como observado nas Figuras 5.3 e 5.4 para os experimentos de GITT e nas Figuras 5.9 e 5.10 para os experimentos de PITT, nos filmes dos óxidos de tungstênio, $WO_x - EB$ e $WO_x - SP$, bem como no do óxido misto $(W-Mo)O_x - SP$, a transmitância óptica variou com a quantidade de carga injetada no interior do filme, e de forma reversível: inserindo carga a absorvância A_b aumenta e extraíndo a carga já inserida a absorvância diminui, como mostrado na Figura 5.13, obtida dos dados do GITT, Figuras 5.3 e 5.4.

Todas as curvas experimentais de A_b versus ρ , lado esquerdo da Figura 5.13, puderam ser matematicamente ajustadas por um polinômio do segundo grau, equação (4.9), de acordo então com o modelo de Denesuk [59]. A derivada da expressão do ajuste dá a eficiência η , mostrada no lado direito da Figura 5.13.

Observa-se que, tanto na intercalação, quanto na deintercalação, η é inversamente proporcional a ρ , ou seja, quanto maior a carga no interior do filme, menor é o valor da eficiência. É interessante observar que, para a mesma carga, a eficiência é sistematicamente maior na deintercalação que na intercalação.

A eficiência é maior nos filmes de óxido de W, entre 55 a 25 cm^2/C , que no óxido misto, entre 26 a 15 cm^2/C . Entre os filmes de óxido de W, o filme $WO_x - EB$ tem uma eficiência ligeiramente maior que a do filme $WO_x - SP$, para a mesma quantidade de carga injetada. Resultados da literatura para filmes de óxido de W, mostram que, de fato, a eficiência diminui com a carga inserida, de uma forma aproximadamente linear [67, 59, 68, 69, 70, 71]. Em especial, medidas da eficiência ótica (em 632,8 nm) em função da carga inserida, realizadas por Driel [15] em filmes de óxido de W depositados por *sputtering*, durante a aplicação da técnica PITT, mostraram uma dependência que segue o modelo de saturação dos sítios de absorção de Denesuk, porém sem a dependência linear entre η e ρ , como

obtivemos. As eficiências medidas dentro da mesma concentração iônica, foram ligeiramente maiores que as obtivemos.

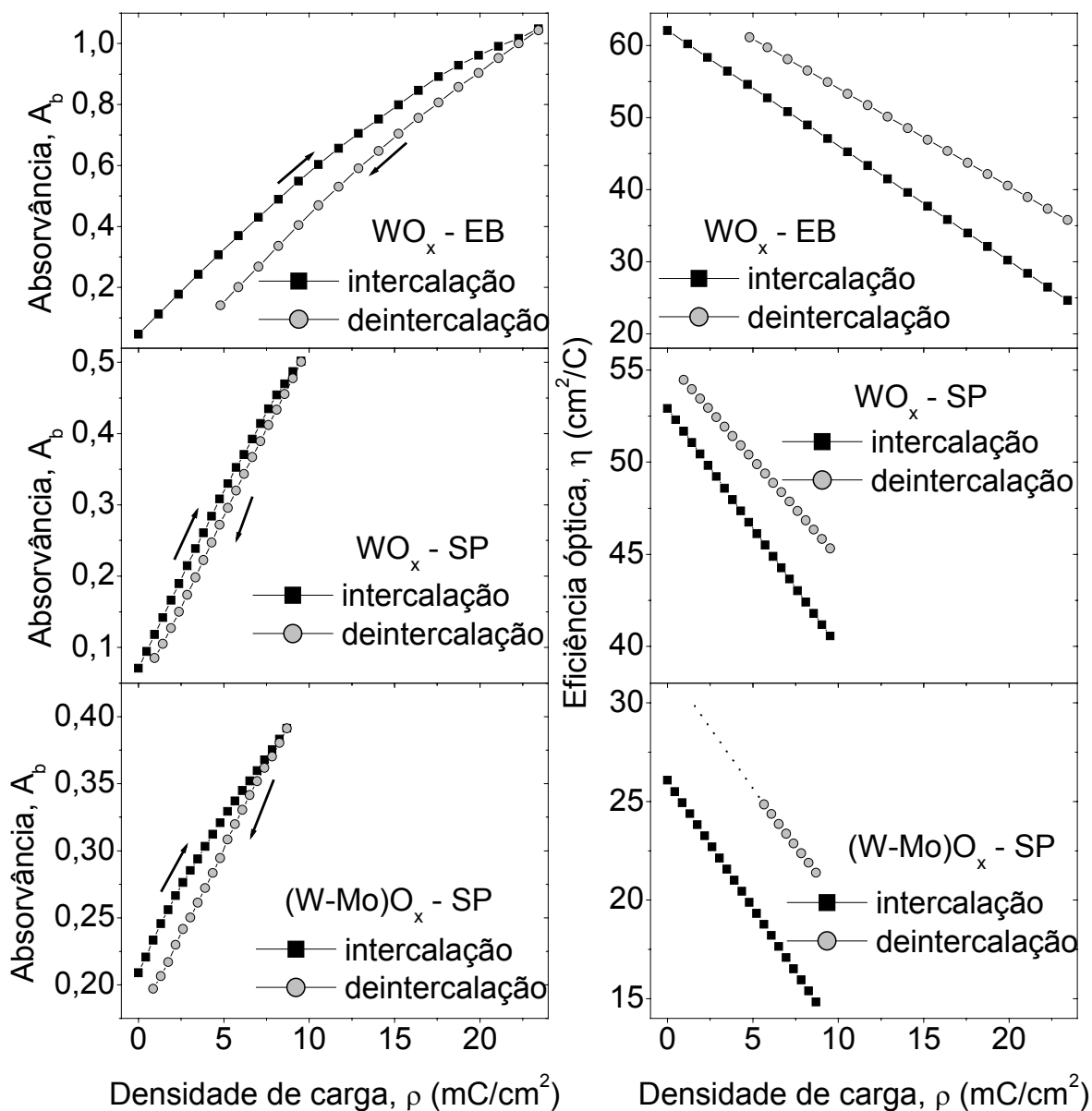


Figura 5.13 – Variação da absorvância e da eficiência óptica, em 632,8 nm, com a densidade de carga inserida no filme. Curvas obtidas dos dados da GITT, mostrados nas Figuras 5.3 e 5.4

A dependência da absorvância e da eficiência óptica com a carga inserida, tem sido mostrada na literatura para filmes de óxido de molibdênio amorfos [72, 73, 74] e cristalinos [75, 76]. Em todos estes estudos a eficiência óptica (em 632,8 nm) varia de 20,0 a 30,0 cm^2/C .

Estudos do efeito eletrocromico em filmes mistos de W e Mo não são muito comuns, valendo ressaltar um estudo muito recente de Ivanova [77] que relata eficiências em 632,8 nm, em torno de $45 \text{ cm}^2/\text{C}$ para filmes de MoO_3 e de $100,0 \text{ cm}^2/\text{C}$ para filmes de WO_3 e $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$, todos depositados por CVD. Estes valores estão muito acima dos que obtivemos neste estudo.

5.4 Condutividade iônica

A condutividade dos íons Li^+ no interior dos filmes dos óxidos, σ_{Li^+} , decorrente do processo de difusão, pode ser calculada pela expressão (3.53) de forma exata e pelas expressões (3.54) e (3.55) de forma aproximada, usando a técnica GITT. A Figura 5.14 mostra a dependência de σ_{Li^+} , calculada pela

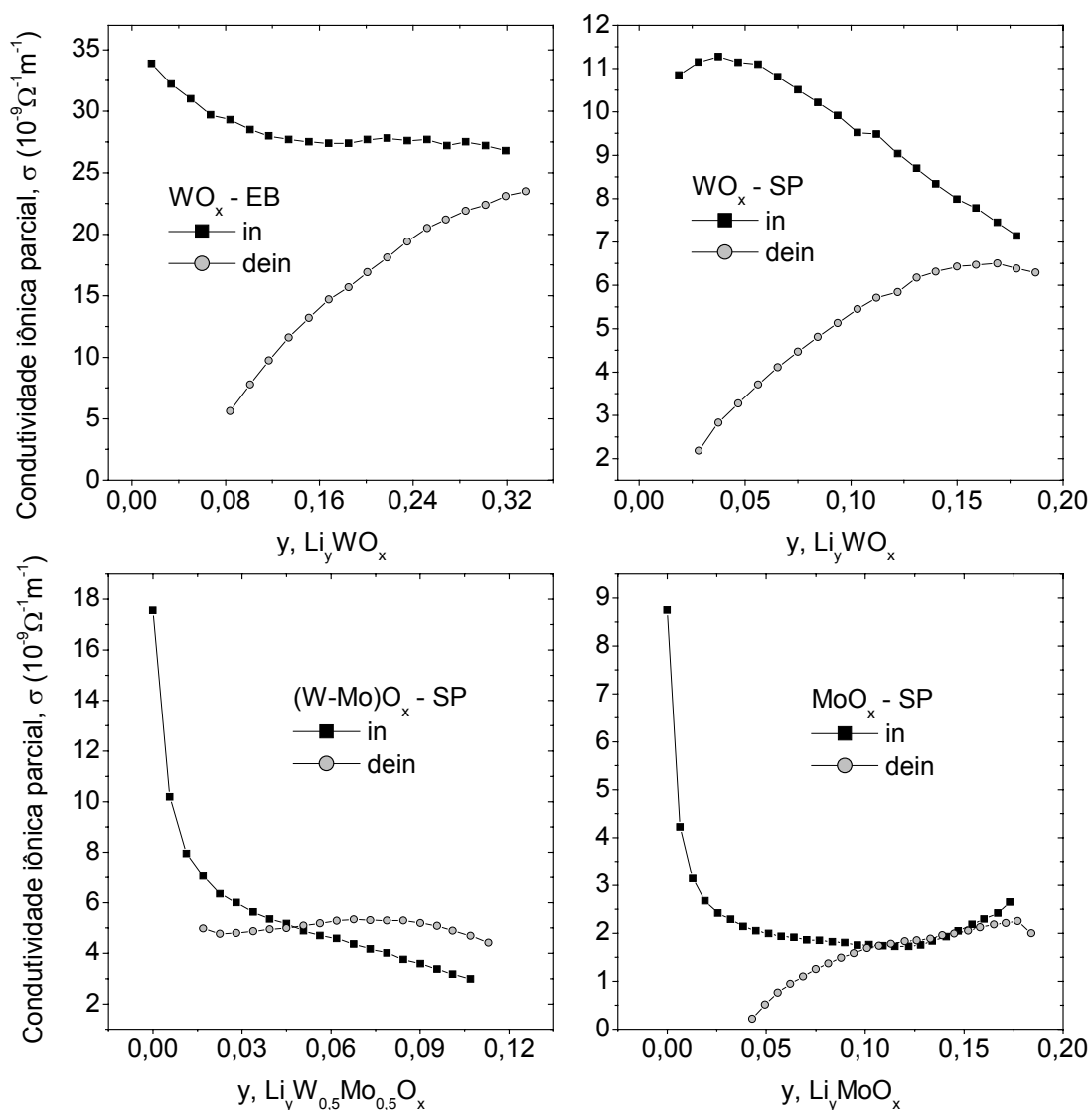


Figura 5.14 – Condutividade devido a difusão iônica *versus* a estequiometria y , calculada pela técnica GITT nos filmes de WO_x – EB, WO_x – SP, $(\text{W-Mo})\text{O}_x$ – SP e MoO_x – SP

expressão (3.53), com a carga iônica inserida no filme em Li_yMO_x , ($M = \text{W}, \text{Mo}$ e $\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}$), para os quatro filmes estudados. Deve ser observado que a condutividade assim calculada é devido ao movimento difusional dos íons Li^+ no interior do filme, logo diferente da condutividade resultante da aplicação de campos elétricos externos. σ_{Li^+} é uma espécie de auto-condutividade.

Observa-se nesta figura que a condutividade média é cerca de $27,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para o filme $\text{WO}_x - \text{EB}$, $9,5 \times 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para o filme $\text{WO}_x - \text{SP}$, $2,0 \times 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para o filme $\text{MoO}_x - \text{SP}$ e cerca de $5,0 \times 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para ao filme misto W-Mo.

Assim como para o coeficiente de difusão, verifica-se que σ_{Li^+} depende da carga inserida no filme. Na intercalação, σ_{Li^+} diminui em todos os filmes com o aumento de y , de forma brusca para baixas concentrações e mais suavemente à medida que concentração da carga inserida aumenta. Na deintercalação, σ_{Li^+} diminui à medida que mais cargas são extraídas do filme. Observa-se que nos filmes $\text{WO}_x - \text{EB}$ e $\text{WO}_x - \text{SP}$ a variação de σ_{Li^+} é maior que nos outros dois filmes, onde se mantém aproximadamente constante.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho fizemos um estudo teórico e experimental da difusão em estado sólido de íons Li^+ e elétrons (condição de neutralidade da carga) em filmes finos de óxido de W, Mo e no óxido misto W-Mo. As cargas iônica e eletrônica são provenientes de reações redox de uma cela eletroquímica, tendo os filmes como eletrodos de trabalho, lítio metálico como contra-eletródo e um eletrólito contendo íons Li^+ em solução orgânica.

A difusão foi estudada sob duas condições: fluxo iônico constante na interface filme-eletrólito e concentração iônica constante nesta interface. Experimentalmente estas condições são obtidas com a cela a corrente constante e a potencial constante, respectivamente. Teoricamente, estas duas condições são condições de contorno para a segunda lei de Fick da difusão, cujas soluções gerais e na aproximação para τ , o tempo de análise da difusão, muito menor que o tempo de difusão (L^2/\tilde{D}), foram apresentadas neste trabalho.

A solução da segunda lei de Fick sob a condição de concentração iônica constante resulta em uma equação para o cálculo do coeficiente de difusão iônica, cuja dependência com a carga intercalada foi medida pela técnica PITT. Sob a condição de fluxo iônico constante, foram obtidas três equações para o cálculo do coeficiente de difusão, uma exata, \tilde{D} , e duas aproximadas, \tilde{D}_Δ e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$. A dependência deste coeficiente com a carga inserida no filme, foi medida sob a condição acima, pela técnica GITT.

Para relacionar a concentração iônica, nas equações das soluções da lei de Fick, com o potencial da cela eletroquímica, e assim expressar as quatro equações obtidas para o cálculo do coeficiente de difusão iônica, contendo apenas grandezas macroscópicas da cela eletroquímica, como potencial, corrente e carga, desenvolvemos um capítulo (Capítulo 1) sobre a termodinâmica elementar de uma cela eletroquímica, onde são discutidos os conceitos de potencial químico e eletroquímico, potencial galvânico e potencial da cela. Desenvolvemos ainda um capítulo (Capítulo 2) onde mostramos que a corrente de difusão no interior do sólido, ocorre pelo movimento da entidade neutra, formada pelo acoplamento de elétrons e íons, cuja difusão é governada pelo coeficiente de difusão química, \tilde{D} . Com o

acoplamento, o movimento difusional dos íons e dos elétrons ficam alterados em relação aos seus movimentos como partículas livres, por um fator W , tradicionalmente conhecido como fator de Wagner.

Os cálculos e discussões referentes à difusão iônica, às leis de Fick e aos conceitos termodinâmicos, foram desenvolvidos de forma detalhada neste trabalho, tanto para facilitar a nossa aprendizagem, quanto à de futuros aprendizes que possam vir a se interessar pelos conceitos e pela aplicação das técnicas GITT e PITT, para a determinação do coeficiente de difusão em eletrodos de intercalação iônica.

Na aplicação das técnicas GITT e PITT para as medidas da dependência do coeficiente de difusão química em função da concentração iônica, observamos que os resultados obtidos pela técnica PITT não são tão bons quanto os obtidos pela técnica GITT, pois, embora o intervalo de variação dos valores de \tilde{D} sejam aproximadamente os mesmos pelas duas técnicas, a dependência com a carga inserida não o é. Comparando nossos resultados com os da literatura, vemos que as medidas de \tilde{D} com a técnica GITT mostraram o mesmo tipo de dependência com a carga iônica, tanto na intercalação, quanto na deintercalação, além de valores muito próximos. Para o filme $WO_x - EB$ nossos resultados e os da literatura concordam excepcionalmente bem, tanto nos valores quanto na forma da dependência com a carga.

Mostramos ainda que os resultados de \tilde{D} podem ser muito diferentes entre si, se calculados pela expressão exata e pelas aproximadas, \tilde{D}_Δ e $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$. Em particular, o cálculo do coeficiente pela expressão $\tilde{D}_{\Delta\Delta}$, por sinal bastante utilizado na literatura, pode gerar resultados que diferenciam dos valores de \tilde{D} em até uma ordem de grandeza, e a dependência com a carga gera valores espalhados entre si. Evidentemente que há aqui uma questão de escolha entre a obtenção de valores confiáveis (\tilde{D}) e muito trabalho, já que é necessário obter-se a curva de titulação e a do transiente de potencial, ou valores aproximados ($\tilde{D}_{\Delta\Delta}$) e, relativamente, pouco trabalho.

Acreditamos que os resultados ruins que obtivemos nas medidas de \tilde{D} pela técnica PITT, deve-se a problemas experimentais, pois com a cela no equilíbrio, a corrente se estabilizava deslocada do zero na intercalação e ia para

valores negativos na deintercalação, gerando uma grande incerteza no cálculo da carga.

Um dos resultados relevantes, foi o fato dos dados experimentais das curvas de titulação (potencial de equilíbrio *versus* carga inserida) terem sido ajustados matematicamente pela expressão teórica, que considera tanto a variação das atividades na reação eletroquímica de intercalação (o termo logaritmo da equação de Nernst) quanto o efeito da interação entre os íons intercalados na rede hospedeira do óxido (termo linear).

Como era esperado, o processo de intercalação eletroquímica gerou o efeito eletrocromico nos filmes, que foi experimentalmente medido em apenas três dos quatro filmes estudados. Medidas da absorvância óptica (em 632,8 nm), com a cela em sucessivos potenciais de equilíbrio nos experimentos de GITT, mostraram uma dependência com a carga iônica intercalada e deintercalada, resultando em eficiência ópticas também dependente da carga inserida no filme.

Os dados da absorvância *versus* carga puderam ser matematicamente ajustados por um polinômio de segundo grau, de acordo com o modelo de saturação dos centros de absorção óptica, conseqüentemente, gerando pela derivada, uma dependência linear entre a eficiência eletrocromica e a carga inserida nos filmes. Observou-se que, para a mesma carga, a eficiência na deintercalação é sempre maior que na intercalação, em todos os filmes.

Os filmes de óxido de W apresentaram eficiências eletrocromicas maiores que a dos filmes óxido de Mo (resultados não mostrado aqui) e do óxido misto W-Mo. Dados experimentais da literatura mostram uma dependência da eficiência com a carga inserida, semelhante a que obtivemos, com valores muito próximos ao que obtivemos em nossas medidas, notadamente para o filme de óxido de W.

Medidas da condutividade iônica parcial, decorrente da difusão dos íons Li^+ no interior do filme, ou seja, não devido à aplicação de um campo elétrico externo, mostram uma dependência com a carga inserida, muito semelhante à observada para o coeficiente de difusão, um resultado esperado, já que a condução iônica medida é gerada pela movimentação da carga iônica, via difusão. Daí também os baixos valores obtidos: cerca de 10^{-8} a $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. De um modo geral, se observa que, na intercalação a condutividade iônica parcial diminui com o aumento

da quantidade de carga inserida e, na deintercalação, diminui com a quantidade de carga retirada do filme.

Finalizando, podemos dizer que este trabalho apresentou um estudo teórico-experimental da difusão química de íons Li^+ em filmes finos de alguns óxidos de metais de transição. Obtivemos a dependência do coeficiente de difusão em função da concentração da carga iônica inserida nos filmes e estudamos o efeito electrocrômico decorrente.

Embora tenhamos procurado transcrever o trabalho de uma forma didática e completa, várias questões relativas foram levantadas no decorrer de sua elaboração, sendo motivação para futuras investigações científicas.

REFERÊNCIAS

- [1] WEST, Keld. Intercalation compounds: metal ions in chalcogenide and oxide hosts. **Ionic Conductors and Intercalation Compounds**, Lyngby, não paginado, may 1989.
- [2] McKINNON, W. R. Insertion electrodes I: atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds. In: BRUCE, P. G. (Ed.). **Solid State Electrochemistry**. New York: Cambridge University Press, 1995. p. 163-98.
- [3] LINDEN, David; REDDY, Thomas B. **Handbook of batteries**. New York: McGraw-Hill, c 2002.
- [4] GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [5] WEST, Keld. Intercalation materials: emf and kinetic properties related to structure and chemistry. **Ionic Conductors and Intercalation Compounds**, Lyngby, não paginado, may 1989.
- [6] WINTER, B. M. et al. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. **Advanced Materials**, v. 44, no. 10, 1998, 725-763
- [7] LOURENÇO, Airton. **Filmes finos de óxido de vanádio como catodos de microbaterias recarregáveis de lítio**. 1998. 107 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [8] LEE, S.-I.; KIM, Y.-S.; CHUN, H.-S., Modeling on lithium insertion of porous carbon electrodes, **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 47, p. 1055-67, jan. 2002.
- [9] KIM, D.-W., Electrochemical characteristics of a carbon electrode with gel polymer electrolyte for lithium-ion polymer batteries, **Journal of Power Sources**, [s.l.], v. 76, p. 175-9, dec. 1998.
- [10] SURYANARAYANAN, V.; YOSHIHARA, S.; SHIRAKASHI, T. Electrochemical behavior of carbon electrodes in organic liquid electrolytes containing tetrafluoroborate and hexafluorophosphate anionic species in different non-aqueous solvent systems, **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 51, p. 991-9, nov. 2005.

[11] DEB, S.K. Optical and photoelectric properties and color centers in thin-films of tungsten oxide. **Philosophical Magazine**, [s.l.], v. 27, p. 801-22, 1973.

[12] BANGE, K. Colouration of tungsten oxide films: a model for optically active coatings. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, New York, v. 58, p. 1-131, 1999.

[13] GARCIA-JAREÑO, J.J. et al. Chronoamperometry of prussian blue films on ITO electrodes: ohmic drop and film thickness effect, **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 44, p. 4753-62, sep. 1999.

[14] DEISS, E., Spurious potential dependence of diffusion coefficients in Li⁺ insertion electrodes measured with PITT, **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 47, p. 4027-34, sep. 2002.

[15] DRIEL, Floris van et al. Charge and colour diffusivity from PITT in electrochromic Li_xWO₃ sputtered films, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 537 125-34, nov. 2002.

[16] Levi, M. D. et al. Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into Li_{1-x}CoO₂: simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 146, n. 4, p. 1279-89, abr. 1999.

[17] WEPPNER, Werner; HUGGINS, Robert A. Electrochemical methods for determining kinetic properties of solids. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, [s.l.], v. 8, p. 269-311, 1978.

[18] Yuan, X.; Xu, N. Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by cyclic voltammetry, **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 316, p. 113-17, mar. 2001.

[19] GARCIA-JAREÑO, J.J.; NAVARRO-LABOULAIS, J.; VICENTE, F. A numerical approach to the voltammograms of the reduction of Prussian Blue films on ITO electrodes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 42, p. 1473-80, 1997.

[20] ZHANG, D.; POPOV, B. N.; WHITE, R. E. Electrochemical investigation of CrO_{2.65} doped LiMn₂O₄ as a cathode material for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, [s.l.], v. 76, p. 81-90, nov. 1998.

[21] SHAJU, K.M.; SUBBA RAO, G.V.; CHOWDARI, B.V.R. EIS and GITT studies on oxide cathodes, O_2 - $Li_{(2/3)+x}(Co_{0.15}Mn_{0.85})O_2$ ($x = 0$ and $1/3$). **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 48, p. 2691-703, 2003.

[22] WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li_3Sb . **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 124, n. 10, p. 1569-78, oct. 1977.

[23] WEPPNER, W.; HUGGINS, R. A., Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li_3Sb and Li_3Bi , **Journal of Solid State Chemistry**, Great Britain, v. 22, p. 297-308, nov. 1977.

[24] DEISS, E., Spurious chemical diffusion coefficients of Li^+ in electrode materials evaluated with GITT, **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 50, p. 2927-32, may 2005.

[25] CHOI, Young-Min; PYUN, Su-Il. Determination of electrochemical active area of porous $Li_{1-\delta}CoO_2$ electrode using the GITT technique. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 109, p. 159-63, june 1998.

[26] TANG, Xin-Cun et al. A novel technique based on the ratio of potentiometric capacity to galvanostatic capacity (RPG) for determination of the diffusion coefficient of intercalary species within insertion-host materials: theories and experiments. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 49, p. 3113-9, aug. 2004.

[27] TANG, Xin-Cun et al. Capacity intermittent titration technique (CITT): A novel technique for determination of Li^+ solid diffusion coefficient of $LiMn_2O_4$. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 50, p. 5581-87, sep. 2005.

[28] KIM, S.-W.; PYUN, S.-I., Analysis of cell impedance measured on the $LiMn_2O_4$ film electrode by PITT and EIS with Monte Carlo simulation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 528, p. 114-20, june 2002.

[29] KIM, S.-W.; PYUN, S.-I., Thermodynamic and kinetic approaches to lithium intercalation into a $Li_{1-\delta}Mn_2O_4$ electrode using Monte Carlo simulation. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 46, p. 987-97, jan. 2001.

[30] WEN, C. John et al. Thermodynamic and mass transport properties of "LiAl". **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 126, n. 12, p. 2258-66, dec. 1979.

[31] TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto R. **Eletroquímica**. São Paulo: EDUSP, 1998. 217p.

[32] RUSSEL, John B. Termodinâmica química. In: _____. **Química Geral**. 2 ed. São Paulo: Makron Books, 2004. v. 2, cap. 17, p 844-45.

[33] ATKINS, P. W. The Properties of Simple Mixtures. In: _____. **Physical Chemistry**. Oxford: Ed. Oxford University Press, 1994. cap. 7, p. 207-237.

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

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

[36] ALONSO, Marcelo; FINN, Edward J. Fenômenos de transporte. In: _____. Física: um curso universitário. São Paulo: E. Blücher, 1977. v. 2, cap. 24, p. 504-38.

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

[38] RIEGER, Philip H. **Electrochemistry**. 2. ed. Estados Unidos: Chapman & Hall, 1994.

[39] 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. 361-74, 1992.

[40] VUILLEMIN, B.; BOHNKE, O. Kinetics study and modeling of the electrochromic phenomenon amorphous tungsten trioxide thin films in acid and lithium electrolytes. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 68, p. 257-67, mar. 1994.

[41] WAGNER, C. **Z. Phys. Chem.**, Abt. B, v. 21, 25, 1933.

[42] MONTORO, L. A.; ROSOLEN, J. M. The role structural and electronic alterations on the lithium diffusion in $\text{Li}_x\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v.49, p. 3243-9, aug. 2004.

[43] CHURCHILL, R. V. **Operational Mathematics**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, c 1958. 337 p.

[44] CRANK, J. **The mathematic of diffusion**, Oxford: Clarendon Press, 1976.

[45] BUTCOV, Eugene. **Física Matemática**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, c 1968. 725 p.

[46] ARFKEN, George B.; WEBER, Hans J. **Mathematical methods for physicists**. 4. ed. San Diego: Academic Press, c 1995. 1029p.

[47] MACHADO, Kleber Daum. **Equações diferenciais aplicadas à Física**. 2. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2000. 598 p.

[48] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. Appendix V: Table of Laplace Transforms. In: _____. **Conduction of heat in solids**. New York: Oxford University Press, c 1946.

[49] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of heat in solids**. New York: Oxford University Press, c 1946

[50] SPIEGEL, Murray Ralph. **Manual de fórmulas e tabelas matemáticas**. São Paulo: McGraw-Hill, 1973. 270p.

[51] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. Appendix II: The error function and related functions. In: _____. **Conduction of heat in solids**. New York: Oxford University Press, c 1946.

[52] COTTRELL, F. G. **Z. Phys. Chem.**, A 42, 385, 1902.

[53] MONTELLA, C. Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials: part I. influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 518, p. 61-83, jan. 2002.

[54] 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.

[55] ATLUNG, S.; JACOBSEN, T. J. The potential of battery active manganese dioxide, **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 26, p. 1447-56, oct. 1981.

[56] REZRAZI, M.; VUILLEMIN, B.; BOHNKE, O. Thermodynamic study of proton insertion into thin film of amorphous WO_3 . **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 138, n. 9, 2770-4, sep. 1991.

[57] GARCÍA-CAÑADAS, Jorge et al. Transition from ideal statistics to interaction by host distortion in the intercalation thermodynamics of Li into amorphous WO_3 films of varying thickness. **Solid State Ionics**. [s.l.]. v. 176, p. 1701-4, jun. 2005.

[58] HITCHMAN, M. L. Analysis of equilibrium potentials of hydrogen tungsten bronzes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 85, p. 135-44, dec. 1977.

[59] DENESUK, M.; UHLMANN, D. R. Site-Saturation model for the optical efficiency of tungsten oxide-based devices. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 143, n. 9, p. L186-L188, sep. 1996.

[60] SCARMINIO, J.; LOURENÇO, A.; GORENSTEIN, A. Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films. **Thin Solid Films**. [s.l.] v. 302, p. 66-70, jun. 1997.

[61] EMIN, David. Small polarons. **Physics Today**, [s.l.], p. 34-40, jun. 1982.

[62] VARSANO, F. et al. Lithium diffusion in cerium-vanadium mixed oxide thin films: a systematic study. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 46, p. 2069-75, apr. 2001.

[63] PAPAETHIMIOU, S.; LEFTHERIOTIS, G.; YIANOULIS, P. Study of WO_3 films with textured surfaces for improved electrochromic performance. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 139, p. 135-44, jan. 2001.

[64] MASETTI, Enrico; DINI, Danilo; DECKER, Franco. The electrochromic response of tungsten bronzes M_xWO_3 with different ions and insertion rates. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. [s.l.]. v. 39, p. 301-7, dec. 2005.

[65] JULIEN, C. et al. Lithium intercalation in MoO_3 : A comparison between crystalline and disordered phases. **Applied Physics A**. [s.l.]. v. 59, p. 173-8, aug. 1994.

[66] TYSYACHNY et al. Chronovoltammetry of electrolytic molybdenum oxides at the electrochemical intercalation/deintercalation of lithium ions. **Journal of Solid State Electrochemistry**. [s.l.]. v. 8, p. 20-2, dec. 2003.

[67] GRANQVIST, C. G. Coloration efficiency. In: _____. **Handbook of inorganic electrochromic materials**. Amsterdam: Elsevier, 1995. p. 165-73.

[68] SCARMINIO, J. Stress in photochromic and electrochromic effects on tungsten oxide film. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, [s.l.], v. 79, p. 357-68, 2003.

[69] SCARMINIO, J. et al. Tungsten oxide films of high electrochromic efficiencies obtained by deposition. **Electrochemical and Solid-State Letters**, [s.l.], v. 6, p. H9-H12, 2003.

[70] GALVÃO, J. R. et al. Eletro e foto injeção de elétrons e íons Li^+ e H^+ em filmes finos de óxido de W. **Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo**, [s.l.], v. 19, n. 2, p. 36-9, 2000.

[71] SCARMINIO, J.; URBANO A.; GARDES, B. The Beer-Lambert law for electrochromic tungsten oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**. [s.l.]. v. 61, p. 143-6, oct. 1999.

[72] MIYATA, N.; AKIYOSHI, S. Preparation and electrochromic properties of rf-sputtered molybdenum oxide films. **Journal of Applied Physics**, [s.l.]. v. 58, n. 4, p. 1651-5, aug. 1985.

[73] SCARMINIO, J. et al. Caracterização do eletrocromismo em filmes finos de óxido de W e o obtidos pelo aquecimento de filamentos em atmosfera de oxigênio a baixa pressão. **Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo**, [s.l.], v. 22, n. 1, p. 8-12, 2003.

[74] GORENSTEIN, A.; LOURENÇO, A.; SCARMINIO, J. Optomechanical Studies of Lithium Intercalation in Amorphous Molybdenum Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 143, n. 9, sep. 1996.

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

[76] MARUYAMA, Toshiro; KANAGAWA, Tetsuya. Electronic properties of molybdenum trioxide thin films prepared by chemical vapor deposition. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 142, n. 5, p 1644-7, may 1995

[77] IVANOVA, T. et al. Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO₃ and MoO₃-WO₃ films and their application in electrochromic devices. **Materials Science and Engineering: B**, [s.l.], v. 119, p. 232-9, jun. 2005.

APÊNDICE

TRANSFORMADA DE LAPLACE DA SEGUNDA LEI DE FICK

A segunda lei de Fick é descrita pela equação:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{A1})$$

e para resolvê-la será utilizado o método da transformada de Laplace [45], onde $C(x,t)$, a concentração das partículas em função da posição e do tempo é transformada, em $\bar{C}(x,s)$. Esta transformação é realizada via integral de Laplace, definida por:

$$F(p) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt = \bar{f}(p) \quad (\text{A2})$$

Assim:

$$\bar{C}(x,p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} C(x,t) dt$$

Se integrarmos por partes:

$$\begin{aligned} u &= C(x,t) & v' &= e^{-pt} dt \\ \frac{du}{dt} &= \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} & v &= \frac{-e^{-pt}}{p} \end{aligned}$$

$$\bar{C}(x,p) = \frac{-C(x,t)e^{-pt}}{p} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \frac{e^{-pt}}{p} dt$$

$$\bar{C}(x, p) = \frac{C(x, 0)}{p} + \frac{1}{p} \int_0^{\infty} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} e^{-pt} dt \quad p\bar{C}(x, p) - C(x, 0) = \int_0^{\infty} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} e^{-pt} dt$$

Pela definição dada na equação:

$$\frac{\partial \bar{C}(x, p)}{\partial t} = \int_0^{\infty} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} e^{-pt} dt$$

assim:

$$\frac{\partial \bar{C}(x, p)}{\partial t} = p\bar{C}(x, p) - C(x, 0) \quad (\text{A3})$$

Para o lado direito da equação, como não há dependência no tempo:

$$D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 \bar{C}(x, p)}{\partial x^2} \quad (\text{A4})$$

A partir das equações, e, obtemos:

$$p\bar{C}(x, p) - C(x, 0) = D \frac{\partial^2 \bar{C}(x, p)}{\partial x^2} \quad (\text{A5})$$

A transformada de Laplace é empregada em nosso estudos, porque os valores da coordenada tempo sempre são valores positivos ou nulo, ou seja, $t \geq 0$, da mesma forma que a integral da transformada vai de zero ao infinito, por isso não se utiliza a transformada de Fourier, que é mais geral.