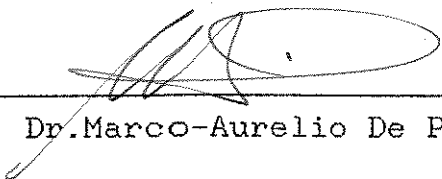


"Este exemplar corresponde a redação final da Tese de Mestrado defendida pela aluna Carla Maria Nascimento Polo Da Fonseca e aprovada pela comissão julgadora."

Campinas, 7, outubro, 1992


Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli


Profa. Dra Annette Gorenstein

ELETROCROMISMO EM FILMES FINOS

DE OXI-HIDRÓXIDO DE COBALTO

Tese de Mestrado

Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca

Orientadores: Prof. Dr Marco-Aurelio De Paoli†

Profa. Dr. Annette Gorenstein^m

outubro 1992

97-24620

Ao meu filho Thiago

AGRADECIMENTOS

- A Annette pela amizade, e orientação.
- Ao Marco pela orientação e apoio ao trabalho.
- A Suzana e Roberto pela amizade e valiosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho.
- Ao meu marido, Germano, por saber ser pai e mãe do meu filho e pelo grande incentivo.
- A minha família, por cuidarem do meu filho e pelo constante apoio.
- Aos grandes amigos, Eric, Mauricio R., Mauricio C., David, Claudia, Airton e Luiz pelo, convívio e apoio durante todo o período de realização deste trabalho.
- Marcia Fantini pela amizade e grandes discussões sobre a análise de Raio-X.
- Ao Prof. Jorge Cisneros pela amizade e colaboração no trabalho.
- A Prof. Sandra Castro pelas análise por ESCA e valiosas discussões.
- Ao Jair Scarminio pela amizade e colaboração no trabalho.
- Ao Walter Estrada pela amizade e pelo prazer de trabalhar em conjunto no desenvolvimento do CoO_x depositado por "sputtering".
- a CAPES, CNPQ E FAPESP pelo apoio financeiro
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho

PUBLICAÇÕES

Trabalhos originais publicados em revistas internacionais:

C. N. Polo da Fonseca, M-A De Paoli, A. Gorenstein
"The Electrochromic Effect in Cobalt Oxide Thin Films", Advan.
Mater. 3/11 (1991) 553.

R.F. sputtered electrochromic cobalt oxide coatings
:Structural, optical and electrochemical characterization, W.
Estrada, M.C.A. Fantini, S.C. de Castro, C. N. Polo da Fonseca e A.
Gorenstein, submetido.

Trabalhos publicados em congressos e simpósios nacionais e
internacionais:

W.Estrada, R.M. Torresi, Carla M. Polo da Fonseca e A.
Gorenstein, "Reversible optoelectrochemical change of cobalt oxide
thin films, The 43rd ISE MEETING Cordoba, Argentina" em setembro de
1992 .

C. N. Polo da Fonseca, M-A De Paoli, R. Torresi e A.
Gorenstein "Eletrocromismo em filmes finos de oxi-hidróxido de
cobalto Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica
(SIBEE)", UNICAMP, 1992.

W. Estrada, C.N. Polo da Fonseca, Sandra G. Castro, A. Gorenstein e M. Fantini, "Filmes finos eletrocromicos de CoO_x depositados por r.f. sputtering", XIII CBRAVIC, Campinas, 21-24 julho 1992.

A. Gorenstein, C.P. Fonseca, R. Torresi, "Electrochromism in cobalt oxyhydroxide thin films", Optical Materials Technology for Energy efficiency and Solar Energy Conversion X, Spie's 1991 International Symposium on Optical Applied Science and Engineering", 21-26 july 1991, San Diego, Ca, USA.

C.N. Polo da Fonseca, R.M. Torresi e A. Gorenstein "Eletrocromismo em filmes finos de óxido de cobalto", 14 Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, maio 1991.

C.N. Polo da Fonseca, S. Cordoba de Torresi, A. Gorenstein e R.M. Torresi, "Aplicações da microbalança a cristal de quartzo em estudos eletroquímicos", 14 Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, maio 1991.

C.N. Polo da Fonseca, C.R. Carvalho, R.M. Torresi, S.C. Torresi, F. Decker e A. Gorenstein " Intercalação em filmes finos eletrocromicos de óxidos de metais de transição", XIV Encontro Nacional de Fisica da Materia Condensada, Caxambu, MG, abril 1991.

ÍNDICE

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUÇÃO GERAL.....	3

CAPÍTULO I - MATERIAIS CROMOGÊNICOS E SUAS UTILIZAÇÕES

I-1 MATERIAIS CROMOGÊNICOS

A) MATERIAIS FOTOCRÔMICOS.....	5
B) MATERIAIS TERMOCRÔMICOS.....	5
C) SISTEMAS BASEADOS EM CRISTAL LÍQUIDO.....	5
D) MATERIAIS ELETROCRÔMICOS.....	6

I-2 ELETROCROMISMO

A) MATERIAIS ELETROCRÔMICOS DE COLORAÇÃO CATÓDICA.....	9
B) MATERIAIS ELETROCRÔMICOS DE COLORAÇÃO ANÓDICA.....	17

I-3 DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

A) JANELAS ELETROCRÔMICAS.....	22
B) ESPELHOS ELETROCRÔMICOS.....	29

CAPÍTULO II - COBALTO E SEUS COMPOSTOS

II-1 PROPRIEDADES DOS OXI-HIDRÓXIDOS DE COBALTO.....	33
--	----

II-2 ELETROQUÍMICA DOS OXI-HIDRÓXIDOS DE COBALTO.....	35
A ELETRODOS DE COBALTO.....	35
B ELETROCROMISMO EM OXI-HIDRÓXIDO DE COBALTO.....	41

CAPÍTULO III- PARTE EXPERIMENTAL

I.1 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO FILME FORMADO QUANTO A ESPESSURA, ADERÊNCIA E MORFOLOGIA DO FILME

A) CRESCIMENTO DO FILME.....	44
B) MEDIDAS DE ESPESSURA.....	45
C) TESTE DE ADERÊNCIA.....	45
D) MICROSCOPIA ÓPTICA.....	45
E) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	46

III.2-CARACTERIZAÇÃO QUANTO A COMPOSIÇÃO E

ESTEQUIOMETRIA DO FILME FORMADO

A) ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELETRON EXCITADOS POR RAIOS-X....	47
B) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	48
C) ANÁLISE ELETROGRAVIMÉTRICA.....	49

III.3-CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA/ELETROCRÔMICA

A) EXPERIMENTOS POTENCIODINÂMICOS, POTENCIOSTÁTICOS

E GALVANOSTÁTICOS.....	52
------------------------	----

B) ANÁLISE CRONOAMPEROMÉTRICA.....	54
C) MEMÓRIA ÓPTICA.....	57
D) TEMPO DE RESPOSTA, DURABILIDADE.....	57

CAPÍTULO IV—RESULTADOS EXPERIMENTAIS

IV-1—FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

A) MEDIDAS DE ESPESSURA.....	59
B) ADERÊNCIA DO MATERIAL AO SUBSTRATO.....	61
C) MICROSCOPIA ÓPTICA.....	61
D) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	61

IV-2—RESULTADOS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTEQUIOMETRIA DO FILME FORMADO.

A) ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELÉTRON EXCITADOS POR RAIÓ-X....	63
B) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	64
C) ANÁLISE ELETROGRAVIMÉTRICA.....	66

IV-3—ANÁLISE ELETROQUÍMICA/ELETROCRÔMICA

A) VOLTAMETRIA CÍCLICA COM VARIAÇÃO DE TRANSMITÂNCIA MONOCROMÁTICA.....	65
B) VARIAÇÃO DE MASSA DURANTE O PROCESSO ELETROQUÍMICO/ELETROCRÔMICO.....	74
C) CRONOPOTÊNCIOMETRIA.....	80

D) CRONOAMPEROMETRIA.....	82
E) MEMÓRIA ÓPTICA.....	85
F) TEMPO DE RESPOSTA E DURABILIDADE.....	87

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO

V-1 FORMAÇÃO E ESTEQUIOMETRIA DOS FILMES DE OXI-HIDRÓXIDO DE COBALTO.

A) FORMAÇÃO DO FILME.....	89
B) ESTEQUIOMETRIA DO FILME.....	89

V-2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROCRÔMICA

A) ANÁLISE POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	102
B) ANÁLISE POR ELETROGRAVIMETRIA.....	107
C) ANÁLISE CRONOPOTENCIOMÉTRICA	111
D) ANÁLISE ELETROCRÔMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA	112
E) ANÁLISE ELETROCRÔMICA POR CRONOAMPEROMETRIA	113
F) DURABILIDADE, TEMPO DE RESPOSTA E MEMÓRIA ÓPTICA	115

CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO

APENDICE.....

119

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades eletroquímicas e eletrocromicas de filmes finos de Oxi-hidróxido de Cobalto.

Os filmes estudados foram depositados eletroquimicamente sobre substrato transparente/condutor de SnO_2 .

A estequiometria e a composição do filme formados foram analisadas por espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), análise termogravimétrica (ATG) e por análise eletrogravimétrica com a utilização de uma microbalança a cristal de quartzo.

O comportamento eletroquímico e eletrocromico destes filmes foi analisado através de voltametria cíclica, cronopotenciometria, cronoamperometria, análise espectroeletroquímica e por eletrogravimetria.

As análises feitas com a microbalança a cristal de quartzo em conjunto com a técnica de voltametria cíclica foram utilizadas para propor um novo mecanismo de reação para a eletro-oxidação dos oxi-hidróxido de cobalto.

Os filmes estudados apresentam uma eficiência eletrocromica de $20 \text{ cm}^2/\text{C}$ com um tempo de vida de 10^4 ciclos, comparável aos materiais já usados a nível tecnológico.

ABSTRACT

In this work, we studied the electrochemical and electrochromic properties of cobalt oxihydroxide thin film.

The films were electrochemically deposited onto glass covered with transparent/conducting SnO_2 films, from a Co(II) solution.

The film stoichiometry and composition was analyzed by Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), thermogravimetry (TGA) and by electrogravimetry, using an electrochemical quartz crystal microbalance.

The electrochemical and electrochromic behavior in basic electrolytes was studied by cyclic voltammetry, chronopotentiometry, chronoamperometry, spectroelectrochemistry and electrogravimetry.

The as-grown film was identified as a $\text{CoO}_{2,64}\text{H}_{2,27} \cdot 0.4 \text{H}_2\text{O}$ compound. The electrochemical and electrogravimetric analysis clearly indicated cation participation on the oxidation/reduction behavior of the films, and as a consequence a new reaction mechanism is proposed in this work.

The electrochromic efficiency was $20 \text{ cm}^2/\text{C}$, and durability was higher than 10^4 coloring/bleaching cycles, showing that this material has a performance comparable with other anodic coloring compounds.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho nós apresentamos o desenvolvimento e o estudo de um novo material eletrocromico até então pouco estudado quanto as suas propriedades eletrocromicas, o oxi-hidróxido de cobalto. As características eletrocromicas deste novo material como contraste óptico, reversibilidade óptica e tempo de vida foram abordadas nesta tese. Um novo mecanismo de reação redox para o oxi-hidróxido de cobalto foi proposto.

Esta tese se divide em seis capítulos. O primeiro apresenta o conceito de materiais cromogênicos, com alguns exemplos. Neste capítulo apresentamos também o que é o eletrocromismo e os materiais que apresentam este fenômeno, juntamente com esquemas de dispositivos eletrocromicos. O segundo capítulo procura apresentar uma parte das utilizações do material estudado em eletrodos e eletrocromismo, assim como apresenta também algumas das suas propriedades eletrônicas.

As montagens experimentais, os equipamentos utilizados e os procedimentos utilizados na caracterização eletroquímica/eletrocromica do do material são apresentados no terceiro capítulo.

Os resultados das medidas são apresentados no quarto capítulo e a discussão dos mesmos se encontra no quinto capítulo.

No último capítulo apresentamos as conclusões de todo o

trabalho realizado e discutimos as perspectivas futuras de uma
continuaçãO deste trabalho.

CAPÍTULO I— MATERIAIS CROMOGÊNICOS E SUAS UTILIZAÇÕES

I-1 MATERIAIS CROMOGÊNICOS.

Um material que pode alterar suas propriedades ópticas devido a uma variação da intensidade luminosa, ou da temperatura ou através da aplicação de um campo elétrico, etc, é chamado de material cromogênico. As propriedades ópticas que podem ser alteradas são: a absorbância e a refletância. Material cromogênico é um nome convencionalmente utilizado para designar materiais fotocromicos, termocromicos, eletrocromicos e para certos materiais a base de cristal líquido [1].

Materiais fotocromicos variam suas propriedades ópticas quando expostos à luz, revertendo a sua coloração original para a coloração escura. Este fenômeno ocorre em muitos materiais orgânicos e inorgânicos [2]. Os vidros fotocromicos são de particular interesse, devido à sua durabilidade e resistência à fadiga durante ciclos de clareamento/escurecimento. A Figura 1.(a) mostra de que modo varia a absorção óptica em um vidro fotocromico.

Materiais termocromicos variam as suas propriedades ópticas quando aquecidos e retornam às suas propriedades originais quando resfriados a temperatura ambiente. O efeito termocromico é comum em materiais orgânicos [3] e inorgânicos [4]. A Figura 1.(b) apresenta um vidro recoberto com um filme termocromico de V_2O_5 .

Sistemas baseados em cristal líquido variam as suas

propriedades ópticas com a aplicação de um campo elétrico entre dois eletrodos transparentes. A mudança da orientação das moléculas do cristal líquido entre estes dois eletrodos mudam as propriedades ópticas do material. Estes sistemas em circuito aberto não possuem memória óptica, isto é, temos que manter o potencial constantemente aplicado para manter a coloração do sistema. A Figura 1.(c) apresenta um sistema a base de cristal líquido.

Materiais electrocrômicos alteram as suas propriedades ópticas através da aplicação de um campo elétrico [5] (Figura 1.c). O mecanismo de variação óptica é basicamente devido a inserção e de-inserção de ions que ocorre na interface eletrodo/electrólito durante a reação electroquímica. Estes materiais possuem memória óptica, isto é, não é necessário a aplicação constante do potencial para manter a sua coloração.

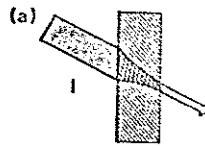
Um parâmetro bastante utilizado para a comparação dos diversos materiais electrocrômicos é a eficiência electrocrômica (EE (λ)) definida como:

$$EE(\lambda) = \Delta OD(\lambda)/Q \quad ; \quad \Delta OD(\lambda) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right),$$

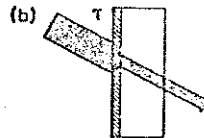
ΔOD é a variação da densidade óptica, Q é a densidade de carga (C/cm^2), e I e I_0 são as intensidades de luz transmitida e incidente, respectivamente. Este parâmetro varia com o comprimento de onda. O método de preparação de um filme influencia a eficiência electrocrômica do filme. A Figura 1.(d) ilustra um

dispositivo eletrocromico de multiplas camadas. As camadas 1 e 5 são feitas de material transparente/condutor, a camada 4 é um eletrólito sólido. Próximo a esta camada temos a camada 2, que é eletrocromica; a camada 3 é feita de um material que possa sofrer intercalação de ions, podendo ser ou não eletrocromica.

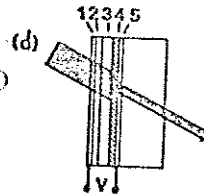
VIDRO FOTOCROMICO



VIDRO TERMOCROMICO



DISPOSITIVO ELETROCROMICO



SISTEMAS BASEADOS EM

CRISTAL LIQUIDO

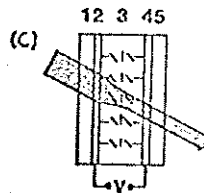
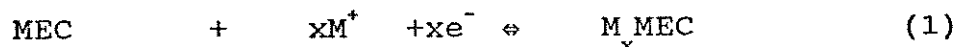


Figura 1 Representação esquemática das propriedades de quatro diferentes tipos de materiais cromogênicos e dispositivos, ilustrando basicamente o dispositivo, e a modulação da transmitância.

I-2 ELETROCROMISMO

O eletrocromismo é exibido por uma larga classe de materiais tanto inorgânicos (por exemplo, os óxidos de metal de transição) [5-7], como orgânicos (como por exemplo, polímeros condutores) [8]. Estes compostos pertencem a uma classe de materiais que são caracterizados por um processo de inserção reversível de ions do eletrólito, ditos materiais de intercalação.

A reação eletroquímica global proposta para estes materiais é mostrada abaixo:



onde MEC é o material eletrocromico no estado oxidado, M^+ é um ion do eletrólito, e^- elétron envolvido na reação e o M_xMEC material eletrocromico no estado reduzido.

Os materiais inorgânicos podem ser classificados ainda como materiais inorgânicos de coloração catódica e materiais inorgânicos de coloração anódica. A seguir apresentamos um resumo dos materiais eletrocromicos inorgânicos mais estudados nos últimos anos.

A) MATERIAIS ELTROCROMICOS DE COLORAÇÃO CATODICA¹.

Alguns óxidos do grupo V-B e VI-B exibem o eletrocromismo, como por exemplo WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 [9] etc. A variação de coloração deste materiais é mostrado na tabela n° 1 abaixo:

Mat. Eletroc. Col.CatAd.	Coloração Est. Red./Est.Oxid.	Eletrolito	Ref.[9]
WO_3	azul escuro/trans.	- acido - organico ($LiClO_4$)	
MoO_3	Violeta/trans.	- acido	
Nb_2O_5	azul/trans.	- acido	
V_2O_5	preto/amarelo	- acido	
TiO_2	azul/trans.	- acido	

Tabela 1 Materiais Eletrocromicos de Coloração Catódica

O óxido de tungstênio é o material eletrocromico de coloração catódica mais investigado até o presente momento, devido a ótima durabilidade, reversibilidade óptica, e bom contraste óptico.

Sahle e Sundberg [10] fizeram um estudo sobre a estrutura cristalina do WO_3 depositado por "sputtering". A estrutura mais

¹ Material de coloração catódica: material que após sofrer reação de redução passa do seu estado de clareamento para o estado de escurecimento.

comum deste material é a trigonal O retículo cristalino idealizado para este material, é normalmente comparado com a do ReO_3 , (Figura 2). A estrutura octaédrica representa unidades de WO_6 com o tungstênio no centro do octaédro e os oxigênios nos vértices. O oxigênio se liga o dois tungstênios, formando um arranjo linear W-O-W . Quando a temperatura do material é modificada, uma série de transformações estruturais podem acontecer.

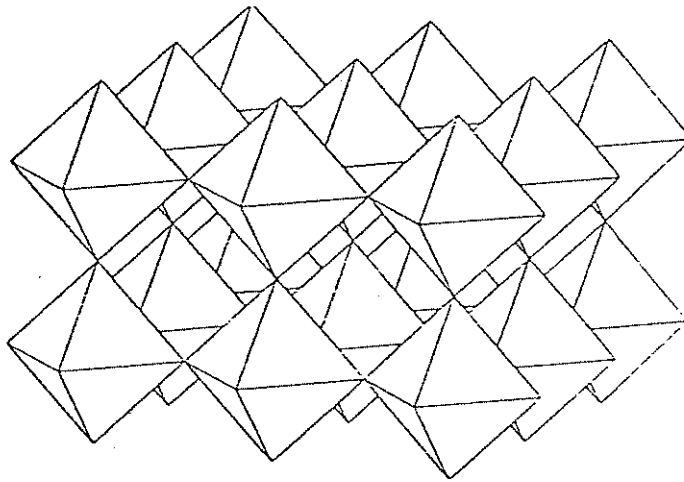
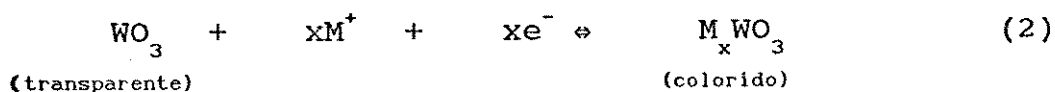


Figura 2 Estrutura cristalina idealizada do WO_3

Os filmes eletrocromicos de WO_3 podem ser preparados por diferentes técnicas, como por exemplo, evaporação por feixe de elétrons, "sputtering", deposição eletroquímica, deposição química a vapor (CVD), etc. Conforme a técnica utilizada e as condições de deposição (p.e., temperatura do substrato), podemos crescer filmes amorfos ou cristalinos [11-12]. O mecanismo eletroquímico para o processo de escurecimento e clareamento para os óxidos de tungstênio amorfos ou cristalinos é esquematizado a seguir:



onde $M^+ = Li^+, H^+, Na^+, \dots$

A Figura 3.a apresenta a variação da refletância para o WO_3 cristalino com uma espessura de $0.23\mu m$ sobre vidro recoberto com ITO (óxido de estanho dopado com índio), em um eletrólito contendo ions de Li^+ . Após a intercalação de Li^+ observamos uma alta refletância do material (a), enquanto que após a deintercalação do mesmo a refletância do material (b) se encontra bem acima do valor inicial (c). A Figura 3.b mostra a variação da transmitância para um filme de WO_3 . Conforme o grau de intercalação de Li^+ , a variação da transmitância se modifica (quanto maior a intercalação do material menor o valor da transmitância (a)).

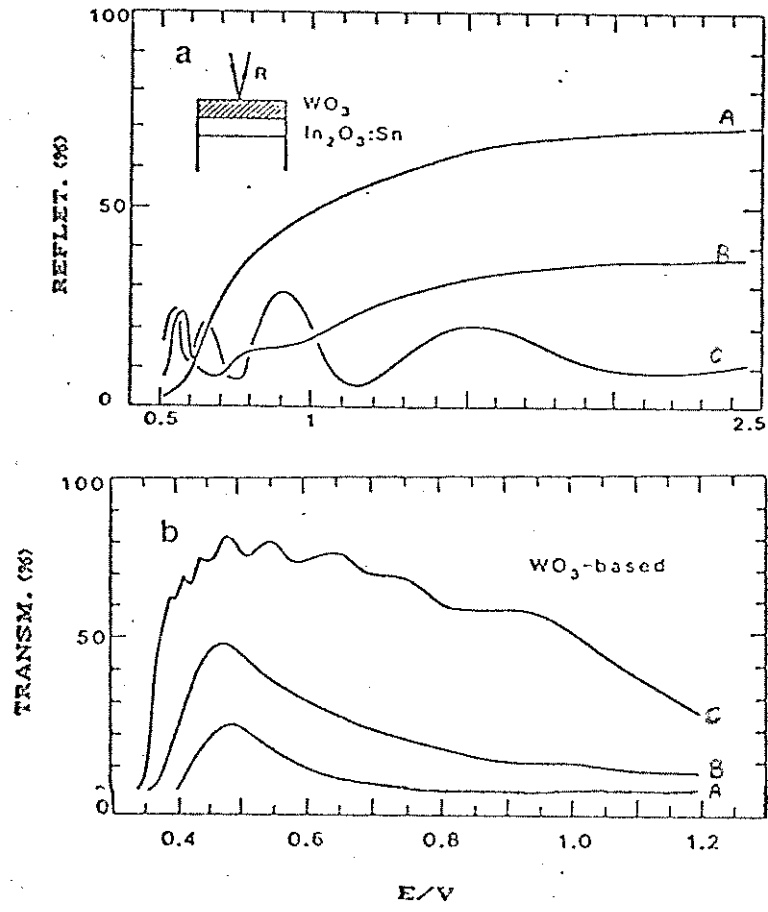


Figura 3 Parte(a) Apresenta o espectro de refletância para o filme de óxido de tungstênio cristalino em três níveis de intercalação de Li⁺. Parte (b) mostra o espectro de transmitância de um filme amorfo também com três níveis de intercalação de Li⁺.

Marszalec e cols. [13] estudaram a influência das condições de "sputtering" sobre as propriedades dos filmes de óxido de tungstênio. Os autores observaram que a composição e a estrutura cristalina do filme formado passa de WO_3 policristalino ortorrômbico para uma mistura de fases WO_3 e $W_{20}O_{58}$ dependendo da concentração de oxigênio na câmara. A morfologia da superfície varia de rugosa à microgranular. O tamanho de grão diminui com o aumento da pressão de oxigênio na câmara. O "gap" do material também decresce com este aumento, passando de 3,2 à 2,95 eV. Durante a coloração, o espectro óptico de transmissão do material variou de 70% a 5% em 550nm pela aplicação de 2,5V.

Cordoba de Torresie cols. [14] estudaram o comportamento optoeletróquímico e eletrogravimétrico dos eletrodos de trióxidos de tungstênio depositado eletroquimicamente em soluções ácidas. Eles observaram que a reação de evolução de oxigênio influencia o processo de coloração do material. A eficiência eletrocromática obtida é comparável com outros óxidos de tungstênio preparados por outros métodos. A espessura do material formado catodicamente não influencia a eficiência eletrocromática do filme. Os experimentos com a microbalança a cristal de quartzo mostraram a existência de um forte processo de dissolução do material, simultâneo ao processo de intercalação. O mecanismo de intercalação de prótons muda não apenas a coloração do óxido de tungstênio como também a estrutura do óxido levando a um mecanismo de "stress" (tensão mecânica) do filme.

Modelos para os centros de coloração nos filmes de WO_3

Vários trabalhos nos últimos anos tem se preocupado em estabelecer a natureza dos centros de coloração no WO_3 e de outros óxidos de metais de transição.

Reichaman e cols. [15] foram um dos primeiros a proporem um mecanismo de reação e um modelo para o processo eletrocromico dos filmes de WO_3 crescidos por evaporação térmica ou anodicamente. A Figura 4 mostra o modelo proposto pelos pesquisadores para o processo de clareamento e escurecimento do eletrodo de WO_3 .

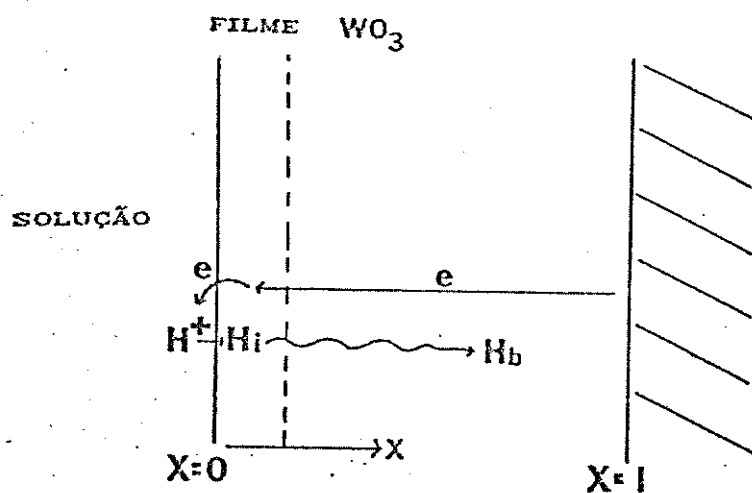


Figura 4 Modelo para o processo eletrocromico para eletrodos de WO_3 .

Os autores assumem que as etapas determinantes do processo de clareamento e escurecimento são (i) a transferência de carga para o proton na interface WO_3 /solução para a formação do átomo de hidrogênio, (ii) a difusão destes átomos de hidrogênio para o interior do filme (iii) a concentração dos átomos de hidrogênio dentro do filme (y) determinando a composição final do material H_yWO_3 . O movimento dos átomos dentro do filme é governado por um processo puramente difusional. O modelo proposto por Bard e cols. descreve satisfatoriamente o comportamento das curvas $i \times E$ para os eletrodos de WO_3 , como também para a curva $i \times t$ para períodos longos.

Deb S. K. [16] propõe um modelo que envolve retenção de elétrons nas vacâncias formadas pela saída de oxigênio do material. O forte argumento em favor deste modelo é que quando o WO_3 é posto em seu estado transparente por aquecimento em altas temperaturas com oxigênio, os centros de coloração não podem mais serem recuperados. A análise de "ESR" (Eletron Spin Ressonance) indica um aumento na concentração de ions W^{5+} nos filmes de WO_3 quando este se encontra totalmente colorido, indicando uma possível retenção de elétrons aos ions W^{+6} .

Algumas conclusões podem ser tiradas para as propriedades eletrocromicas do WO_3 :

-A eficiência e a velocidade de coloração do material depende fortemente das condições de preparação.

-O comportamento do material cristalino é significativamente diferente do comportamento do material amorfo. Os materiais amorfos possuem uma alta velocidade na variação de coloração podendo ser usados na produção de dispositivos, o que não é favorável aos filmes de WO_3 cristalinos que possuem uma baixa velocidade de mudança de coloração. Entretanto o material cristalino mostra uma alta refletividade no infravermelho comparado com o WO_3 amorfo, podendo ser utilizado no bloqueio do infravermelho do espectro solar, evitando problemas como aquecimento interno em ambientes fechados.

B) MATERIAIS ELETROCROMICOS DE COLORAÇÃO ANODICA².

O eletrocromismo pode ser utilizado na produção de janelas optoreversíveis compostas de multiplas camadas. A disposição destas camadas segue a seguinte sequência: (i) uma camada transparente e condutora, (ii) uma camada eletrocromica, (iii) eletrólito, (iv) um contra eletrodo opticamente passivo ou um material eletrocromico complementar á primeira camada eletrocromica (ii), (v) por último uma outra camada transparente/condutora fechando o dispositivo [1] (as janelas eletrocromicas terão um melhor enfoque na parte de dispositivos eletrocromicos). Devido ao fato de um dispositivo eletrocromico poder ser constituído de duas camadas eletrocromicas (camada ii e iv), sendo uma de coloração complementar a outra, resolveu-se estudar mais aprofundadamente os materiais de coloração anódica, pois um ótimo material de coloração catódica já havia sido desenvolvido e muito estudado, o óxido de tungstênio, WO_3 .

Os oxi-hidróxidos do grupo VIII (grupo da platina), são materiais inorgânicos de coloração anódica. A Tabela 2 apresenta a variação de cor de alguns destes materiais:

² MATERIAL DE COLORAÇÃO ANÓDICA: Material que após sofrer oxidação passa do estado claro para o estado escuro.

Mat. Eletroc. Col.Anod.	Coloração Est.Red./Est. Oxid.	Eletrólito	Ref. [5,9]
Ir(OH) ₃	Trans/Preto	Nafion*	
Rh ₂ O ₃	Amarelo/Verde	Básico	
Ni(OH) ₂	Trans/Marrom	Básico Orgânico(LiClO ₄)	

Tabela 2- Materiais electrocrômicos de coloração anódica

*-Nafion-Ácido poliperfluorsulfônico da Dupont

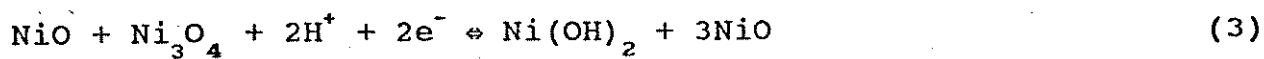
Nos últimos anos os filmes de hidróxidos ou óxidos de níquel têm sido alvo de grande interesse devido a sua alta eficiência de coloração na região do visível [6,7]. O processo electrocrômico é normalmente obtido em meio aquoso alcalino e orgânico (p.e., PEO (óxido de polietileno), LiClO₄, etc). Os filmes de oxi-hidróxido de níquel podem ser preparados por varias técnicas deposição: electroquímica (catódica e anódica), química, etc e por técnica a vácuo como evaporação térmica, "sputtering", etc.

Scarminio e cols. [17] estudaram um novo método de deposição de filmes de oxi-hidróxido de níquel (decomposição térmica a partir do nitrato de níquel). A eficiência electrocrômica dos filmes crescidos por esta técnica é comparável a de outros filmes depositados por outros métodos.

Estrada e cols. [18] fizeram um estudo dos filmes de NiO_xH_y depositados por "sputtering reativo dc" com a técnica de espectroscopia de refletância do infravermelho. Neste artigo eles

discutem o mecanismo de hidratação dos filmes eletrocromicos durante os processos de clareamento e escurecimento. Eles observaram que durante o processo redox eletroquimico não ocorre a hidratação do filme, isto porque nos espectros de infravermelho não se nota a presença da banda em 1600cm^{-1} referente a existência de água dentro do material.

Scarmínio e cols. [19] analisaram a inserção de ions H^+ e o eletrocromismo em filmes finos de NiO_x . Os filmes de NiO_x utilizados neste estudo foram depositados sobre ITO por "sputtering". A tensão mecânica destes filmes foi analisada em KOH 0.1M, mostrando a intercalação de ions durante o processo eletrocromico. A Figura 6 apresenta a variação da tensão mecânica do filme acompanhada com a variação da transmitância e do potencial aplicado. Os autores mostram neste trabalho que o processo eletrocromico não depende da hidratação do material e da intercalação de outros ions a não ser do cation H^+ . Este fato foi observado quando analisaram a refletância de um filme de NiO_x recoberto com um filme de paládio (vidro/ NiO_x /Pd) em solução de Na_2SO_4 pH = 3 durante o processo de clareamento e escurecimento do material. A Figura 5 apresenta a variação de refletância em meio ácido da amostra submetida a pulsos galvanostáticos. O mecanismo proposto pelos autores está apresentado a seguir:



onde o Ni_3O_4 é o estado colorido do material e o NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ são materiais transparentes na região do visível.

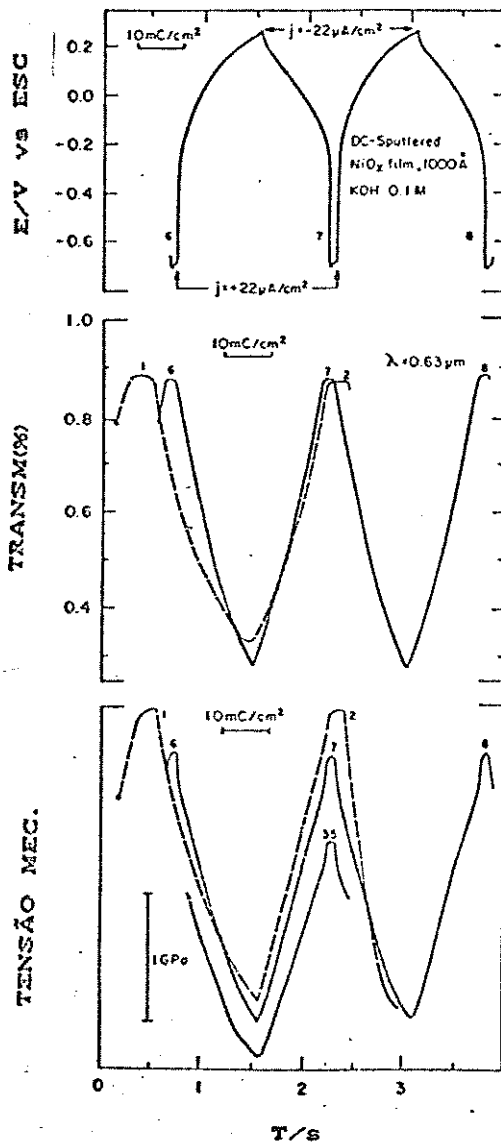


Figura 5 Variação temporal do potencial (parte superior), transmitância (centro) e variação da tensão mecânica (parte inferior) de um filme submetido a pulsos galvanostáticos ($j = 22 \mu A/cm^2$).

As características eletrocrômicas variam de acordo com o método de preparação utilizado. Os filmes depositados por técnicas a vácuo (por exemplo sputtering) possuem uma boa durabilidade (10^7 ciclos de claro/escuro) podendo ser utilizado para a produção de varios dispositivos eletrocrômicos. Os filmes depositados eletroquimicamente apresentam pouca durabilidade (500 ciclos redox), entretanto, possuem um tempo de resposta muito mais rápido que os filmes cristalinos depositados por "sputtering".

I-2.1 DIPOSITIVOS ELETROCROMICOS

A) JANELAS ELETROCROMICAS

Nos últimos anos o vidro tem tido um papel significativo na arquitetura e na construção civil. O vidro transparente permite que a luz do dia seja utilizada, economizando energia elétrica. Entretanto, neste caso, a privacidade fica bastante comprometida. Em dias de muito calor, locais que possuem paredes ou janelas de vidro tornam o ambiente termicamente desconfortável, exigindo a utilização de energia para o resfriamento do mesmo.

Com o desenvolvimento das técnicas de deposição de filmes sobre vidros ou plásticos, e com a utilização dos materiais eletrocromicos surgiu a possibilidade de fabricação de janelas que possam transmitir de forma controlada a energia solar, chamadas "smart windows" (janelas espertas).

A performance desta janela ideal é bastante complexa, devido às múltiplas funções que deve proporcionar. O ideal seria uma janela que controlasse a luminosidade do ambiente, aproveitando ao máximo a luz do dia e mantendo a temperatura agradável.

A Figura 6 mostra o esboço de uma estrutura de estado sólido de múltiplas camadas para uma janela eletrocromica. A expectativa desta estrutura é que ela seja reversível tanto eletroquimicamente como opticamente e que suporte varios ciclos redox, possuindo alta estabilidade. As cinco camadas indicadas na Figura 6 são as seguintes: TC₁ - condutores transparentes, em seguida um material eletrocromico (ME), depois condutor iônico (CI), um contra

eletrodo que pode se ou não eletrocromico(CE) e por último outro condutor transparente (TC_2) [1].

As camadas ME e CE são necessariamente condutores eletrônicos e iônicos, mas a camada CI deve ser somente condutor iônico. Isto significa que as camadas ME e EC são obrigatoriamente materiais que possuam a propriedade de inserção e extração de ions.

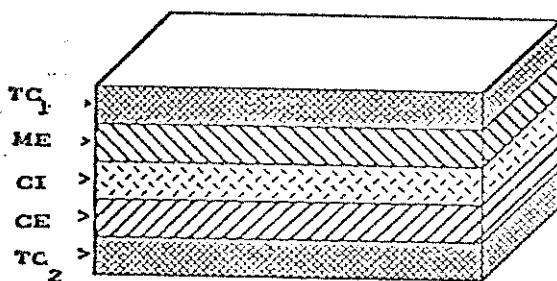


Figura 6 Apresenta o esquema de um dispositivo de estado sólido de cinco camadas: TC_1 - condutores transparentes, em seguida um material eletrocromico (ME), depois condutor iônico (CI), um contra eletrodo que pode se ou não eletrocromico(CE) e por último outro condutor transparente (TC_2) [1].

Uma grande quantidade de materiais podem ser utilizados para a produção de dispositivos eletrocromicos. (Tabela 3)

1-Materiais electrocrômicos [1,9]

1.1 Coloração catódica:

WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5

1.2 Coloração anódica:

IrO_2 , IRTOF (óxido de Sn, Ir), NiO_x , Rh_2O_3 , $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (Azul da Prússia).

2.0 Eletrólitos

2.1 Líquidos

H_2SO_4 , H_2SO_4 + glicerina,

$LiClO_4$ em PC (polipropileno carbonato), KOH

2.1 Gel

alcool polivinílico

2.3 Polimérico

Poly-Amps (ácido 2-acrilamida-2-metilpropano-sulfônico),
(PEO)₈LiClO₄, NAFION.

2.4 Estado sólido

Ta₂O₅, SiO₂, ZrO₂, CeF₃, TiO₂, MgF₂

3. Eletrodos

3.1 Eletrodos transparentes

ITO (In₂O₃: Sn), SnO_x, SnO₂, ZnO

3.2 Eletrodos para dispositivos refletantes

Pt, Al

3.3 Eletrodos armazenadores

Au (transparente)

4. Compostos armazenadores de ions

4.1 Transparentes

H₂O, sais de litio com anion redox (LiI)

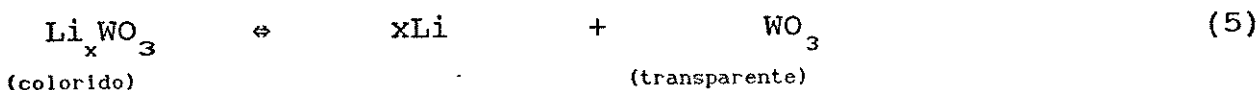
4.2 Não transparentes

WO₃, NiO_x, IRTOF, etc.

Tabela 3-Materiais Típicos Utilizados para a Construção de Dispositivos Eletrocromicos.

Passerini e cols. [20] fizeram o estudo de uma janela eletrocromica feita de Li_xWO₃/(PEO)₈LiClO₄/NiO. Os filmes foram depositados sobre ITO, sendo o WO₃ depositado por evaporação por

feixe de elétrons e o NiO_x depositado por "sputtering dc". O mecanismo de intercalação/deintercalação para os dois eletrodos em meio não aquoso é mostrado abaixo:



Observamos que os dois óxidos são electrocrômicos e que um complementa o outro. Os autores caracterizaram separadamente cada eletrodo com o eletrólito utilizado e o dispositivo completo por voltametria cíclica. A Figura 7 apresenta a curva $i \times E$ para o dispositivo $\text{Li}_x\text{WO}_3/(\text{PEO})_8\text{LiClO}_4/\text{NiO}$ em diversas temperaturas (o PEO a temperatura ambiente possui baixa condutividade iônica). No ciclo catódico o dispositivo apresenta-se transparente enquanto que no ciclo anódico apresenta-se escuro. O tempo de resposta deste dispositivo é de 10s para o processo de clareamento/escurecimento. Após 1000 pulsos de potencial observa-se um decréscimo no electrocromismo do dispositivo, provavelmente devido à reações irreversíveis que ocorrem na interface camada electrocrômica/eletrólito.

Figura 7

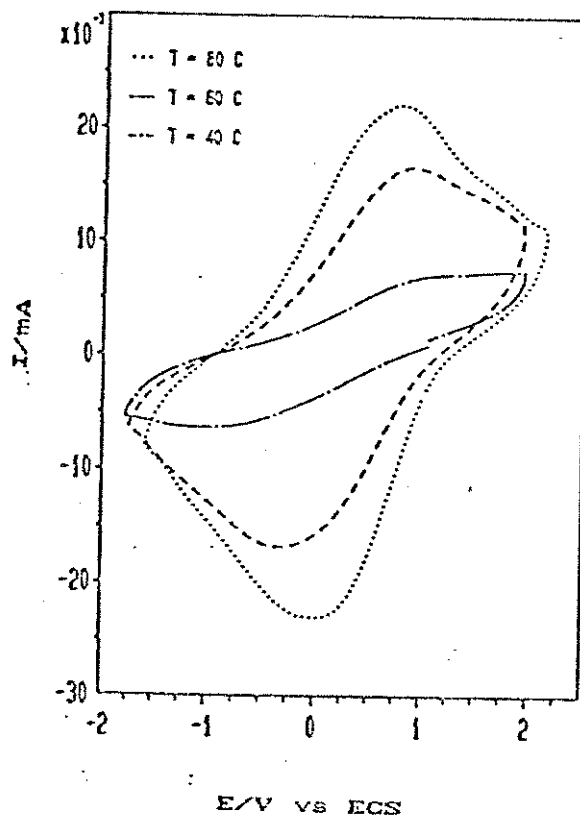


Figura 7 Voltametria cíclica do $NiO/(PEO)_8LiClO_4/LiWO_3$ em três temperaturas diferentes. $v= 10mV/s$

Lampert e cols. [1] estudaram um dispositivo usando o hidróxido de níquel como material electrocrômico. A estrutura deste dispositivo era composta de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{Ni}(\text{OH}_2)/\text{eletrólito polimérico}/\text{SnO}_2:\text{F}$ (SnO_2 dopado com fluor). A variação da transmitância foi de 27%. Após algumas centenas de ciclos, o sistema começava a sofrer deterioração.

A performance desejada para uma janela electrocrômica é mostrada na Tabela 4.

RESPOSTA ESPECTRAL [1]	
Trasmitância solar, T_s	T_s (claro) = 50-> 70% T_s (escuro) = <10-20%
Transmitância visível, T_v	T_v (claro) = 50-> 70% T_v (escuro) = <10-20%
Refletância no IR próximo	R_{IRP} (claro) = 10-20% R_{IRP} (escuro) = >70%
Faixa de varredura de potencial	1-5Volts
Memória óptica	1-24 Horas
Velocidade de varredura	1-60 segundos
Tempo de vida	10^3 - 10^6 ciclos

Tabela 4-Performance Desejada em uma Janela Electrocrômica

B) ESPELHOS ELETROCRÔMICOS

Os espelhos retrovisores de automóveis mais avançados no momento possuem a tecnologia eletrocrômica.

O primeiro espelho proposto (1929) [1] que possuía a propriedade de mudança de coloração, era constituído de uma solução eletroquímica-crômica de iodeto de potássio com hidróxido de sódio. Eletrodos de platina eram inseridos nesta solução e aplicava-se de 6 a 12 V para a solução passar de laranja claro a laranja escuro.

Atualmente os espelhos eletrocrômicos possuem um estrutura de estado sólido. Os materiais utilizados para a fabricação deste dispositivo são óxidos inorgânicos.

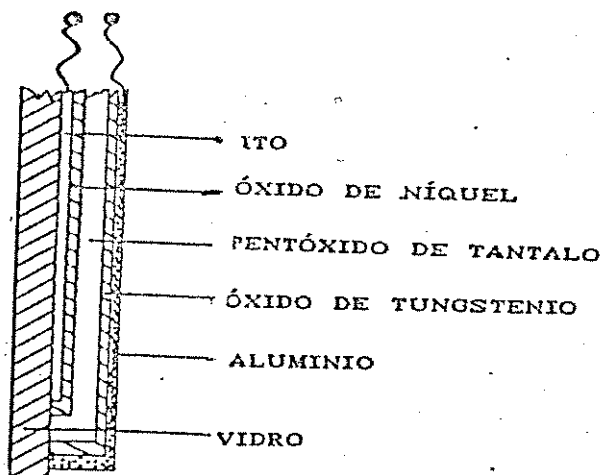


Figura 8 Esquema de um espelho eletrocrômico

Estes espelhos são constituídos de um substrato de vidro recoberto por um filme transparente e condutor (ITO, SnO_2 etc), seguido por um filme eletrocromico de coloração anódica (óxido de irídio ou óxido de níquel), um eletrólito sólido (por exemplo pentóxido de tântalo), um filme eletrocromico de coloração catódica (óxido de tungstênio), seguido por um filme de metal refletor geralmente um filme de alumino.

Niwa [1] contruiu um espelho eletrocromico composto de uma camada de óxido de irídio depositado sobre óxido de estanho utilizado como material de coloração anódica e outra camada de óxido de tungstênio como material de coloração catódica. O eletrólito utilizado foi o pentóxido de tântalo. Todas as camadas foram depositadas sobre substrato de vidro. O óxido de irídio foi disperso em óxido de estanho fluoretado (matriz transparente) para estabilizar do óxido. Segundo o autor a degradação do dispositivo é devida à uma modificação no óxido de irídio. Esta degradação é parcialmente controlada com a dispersão do óxido na matriz transparente. A Figura 9 mostra o espelho produzido por Niwa.

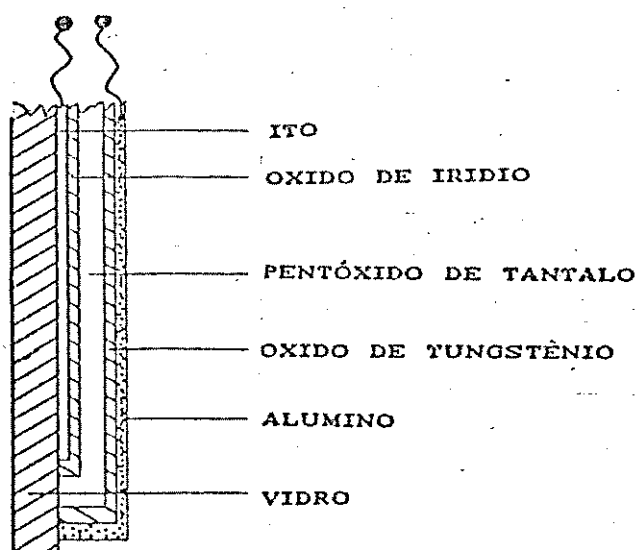


Figura 9 Espelho eletrocromico estudado por Niwa

Um espelho com performance similar ao espelho proposto por Niwa foi introduzido nos veículos japoneses em setembro de 1988, pela Nissan Motor Company. A refletância do estado claro e escuro é mostrada na Figura 10. A refletância destes espelhos é da ordem de 50% para o estado claro e 15% para o estado escuro. O tempo de resposta para o clareamento é da ordem de 1 a 2s e para o escurecimento de 3 a 4 s. A durabilidade deste dispositivo é de aproximadamente 10^7 ciclos de claro/escuro.

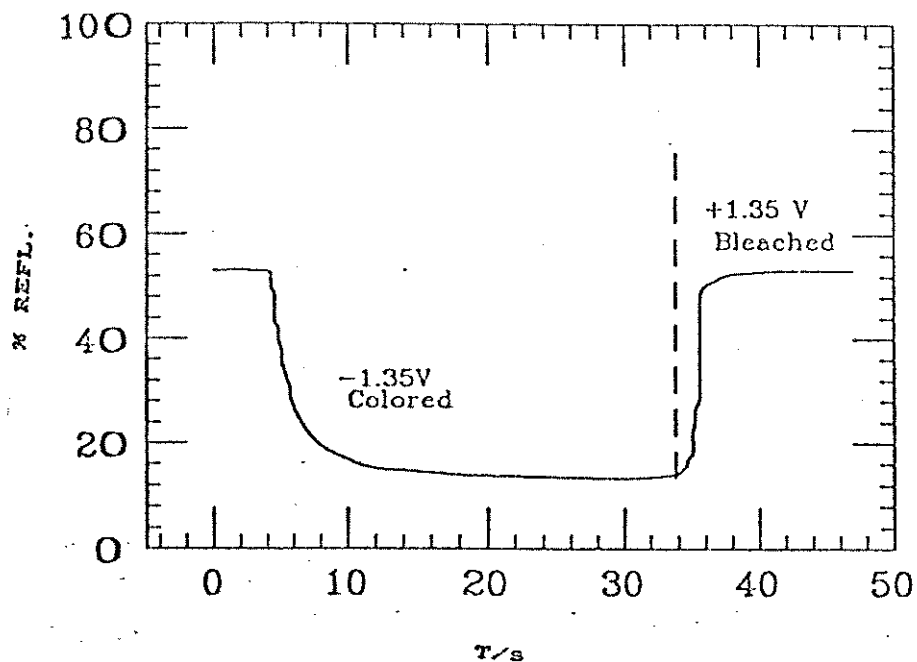


Figura 10 Espectro de refletância para um espelho eletrocromático comercial.

As especificações de um espelho eletrocromico esta apresentada na Tabela 5

Especificação	interior	exterior
Alta refletividade	75%R± 5%	55% R ± 5%
Baixa	7% R ± 3%	15% R ± 5%
Velocidade		
70% p/ 20%	6 segundos	4 segundos
10% p/ 60%	6 "	4 "
Totalm/ claro p/ escuro	15 "	
Totalm/ escuro p/ claro	15 "	
Claro p/escuro p/ claro	30 "	
Durabilidade em n° de ciclos		
-20°C	10000	
+25°C	80000	
+40°C	10000	
Coloração prolongada definição de ciclos		
	0.25h compl.claro	
	2h compl.escuro	
	2,25 ciclo compl.	
Durabilidade em coloração prolong.		
-20°C	15 ciclos	
+25°C	120 ciclos	
+40°C	15 ciclos	

Tabela 5-Especificações de um espelho eletrocromico [1].

CAPÍTULO II - COBALTO E SEUS COMPOSTOS

II-1 PROPRIEDADES DOS OXIDOS DE COBALTO

O cobalto é um elemento que pertence à série de metais de transição, com número atômico 27 e aparência similar à prata. O metal cobalto foi isolado em 1735 por W.Brandt, na Suécia e estabelecido como elemento em 1780 por Bergman. Foi utilizado como agente corante por artesões egípcios em aproximadamente 2000 AC. Durante a dinastia Ming, os compostos de cobalto foram utilizados na produção de vidros coloridos com o nome de Azul de Mohammedan [21].

O metal cobalto possui três óxidos bem definidos: CoO , Co_2O_3 e Co_3O_4 .

O CoO apresenta a estrutura do NaCl (estrutura cúbica) com uma constante de rede de 4,26 Å. Abaixo de 284 K, a estrutura cristalina sofre uma distorção tetragonal: cerca de 2% do eixo c se contrai em relação aos outros dois eixos. O óxido de cobalto é um semicondutor do tipo p, de baixa mobilidade de transporte de carga [22]. A densidade do CoO é de 6,43 g/cm³ e o seu ponto de fusão é de 2080K.

A condutividade elétrica deste óxido é similar a do óxido de níquel, apresentando uma banda metálica 3d. Esta condutividade ocorre devido a defeitos atômicos (aceitadores). A condutividade do CoO depende da temperatura porque a mobilidade dos buracos aumenta exponencialmente com a temperatura. Em baixas temperaturas

esta condutividade varia entre 10^{-8} - $10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e a energia de ativação está entre 0.73 e 1.35 eV. Com a adição de Li, a condutividade aumenta para $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [22,23].

O CoO em seu estado puro ou quase estequiométrico é um isolante bastante similar ao NiO estequiométrico.

A estrutura cristalina do Co_2O_3 é hexagonal com parâmetro de rede $a_0 = 4.64 \text{ \AA}$ $c_0 = 5.75 \text{ \AA}$ [24]. O Co_3O_4 possui estrutura de spinel [24], que é essencialmente uma rede de pacote fechado ("close-packed lattice") de ions negativos os quais estão presentes nos interstícios octaédricos e os ions positivos estão ocupando 1/8 dos interstícios tetraédricos. A distribuição do cátion para o Co_3O_4 é $\text{Co}^{+2}(\text{Co}^{3+})_2 \text{O}_4^{2-}$, onde todos os Co^{2+} estão em ambiente tetraédrico e todos os Co^{3+} estão em ambiente octaédrico.

As resistividades elétricas do CoO e Co_2O_3 são maiores que $10^5 \Omega\text{-cm}$ e a do Co_3O_4 é de $4 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$.

Os óxidos de cobalto, como o níquel, possuem múltiplos estados de oxidação. O estado de oxidação 3+ é muito conhecido nestes dois metais na fase de óxido-hidróxido; no cobalto a forma altamente oxidada apresenta um estado de oxidação de + 3,7. O hidróxido de cobalto (II) $\text{Co}(\text{OH})_2$ (cor rosa) e o hidróxido de cobalto III ($\text{CoO}(\text{OH})$) possuem estruturas cristalográficas hexagonais, com parâmetros de rede igual a $a_0 = 3.179 \text{ \AA}$ $c_0 = 4.649 \text{ \AA}$ e $a_0 = 2.885 \text{ \AA}$ $c_0 = 13.156 \text{ \AA}$, respectivamente. [25]

II -2 ELETROQUÍMICA DO OXI-HIDRÓXIDO DE COBALTO

A eletroquímica do cobalto tem sido muito estudada nas últimas décadas devido a sua grande aplicabilidade na área de eletrocatalise, na produção de eletrodos mistos para baterias, etc.

A) ELETRODOS DE COBALTO

Um dos artigos mais utilizados nesta tese, foi o de Behl e Toni [26]. Eles estudaram os compostos de cobalto produzidos durante a sua eletro-oxidação em soluções de hidróxido de potássio em uma larga faixa de potencial (-1.1 a 0.6V vs Hg/HgO). As técnicas utilizadas neste trabalho foram as de voltametria cíclica (VC) com disco estacionário, V.C. com disco rotatório e disco anel rotatório. A Figura 11 apresenta um típico voltamograma obtido a partir de um eletrodo de disco estacionário de cobalto em uma solução de 1.0M do KOH, com uma velocidade de varredura de 40mV/s.

Para interpretar o voltamograma em termos de formação de diferentes óxidos ou hidróxidos no eletrodo de cobalto, eles calcularam os potenciais de equilíbrio termodinâmicos para uma reação de meia cela a 25°C vs Hg/HgO.

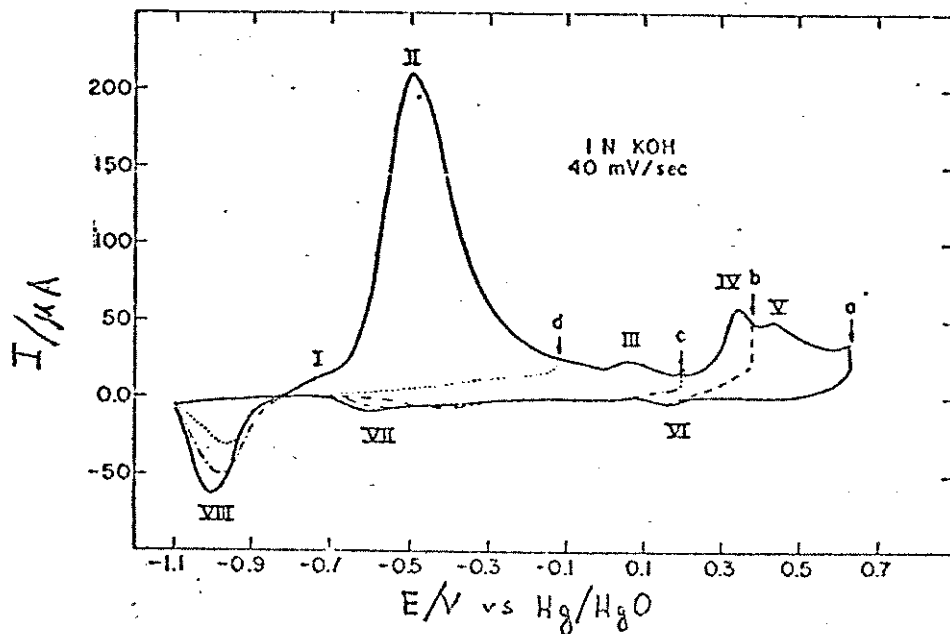
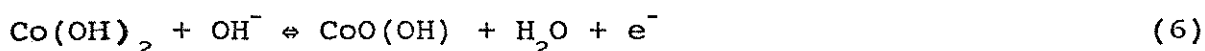


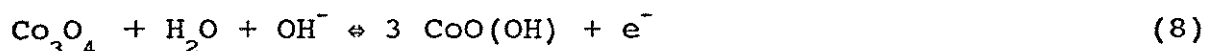
Figura 11 Voltametria cíclica do cobalto metálico em 0.1N KOH, $v=40 \text{ mV/s}$.

Primeiramente temos a formação de um filme de $Co(OH)_2$ durante a oxidação do cobalto metálico ($-0.8V$ vs Hg/HgO) em soluções de KOH. Isto foi observado devido a dissolução destes hidróxidos em meio alcalino, sendo detetado pelo pico anódico I presente no voltamograma obtido do eletrodo disco anel rotatório. Este pico, segundo os autores, provavelmente é devido a formação de hidróxido

de cobalto II na superfície do anél. A próxima oxidação indica a formação do óxido ou hidróxido trivalente com um potencial de pico próximo de 0.0V (vs Hg/HgO). O valor do potencial termodinâmico calculado foi de -0.192V vs Hg/HgO, isto indica que a reação de oxidação do Co(OH)_2 para Co_3O_4 envolve um considerável sobrepotencial. O pico de oxidação que envolve esta reação é bastante pequeno indicando que apenas algumas monocamadas de Co_3O_4 foram formadas no eletrodo de disco. A próxima oxidação em 0.2V (vs Hg/HgO) pico IV começa a aparecer no eletrodo de disco. Se o potencial do anel se manter além do pico IV (0.4V vs Hg/HgO) isto implicará na oxidação de espécies divalentes presentes em solução. Este pico pode envolver a formação de óxidos ou hidróxidos trivalentes. Isto pode ocorrer para qualquer uma das seguintes reações:



ou

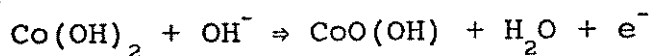
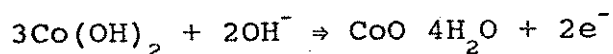
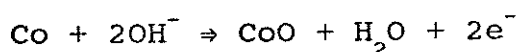
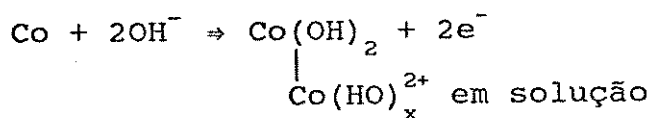


A última reação é excluída porque o pico IV é consideravelmente maior que o pico III. Isto implica em uma oxidação desfavorável do Co_3O_4 para CoO(OH) devido ao alto consumo de carga que envolve esta reação. A distinção entre as outras duas oxidações é bastante difícil. Entretanto, na varredura reversa o eletrodo de disco não mostra nenhuma reação com a solução, indicando que o filme fino de CoO formado sobre o cobalto metálico permanece intacto e somente o Co(OH)_2 é oxidado a CoO(OH) .

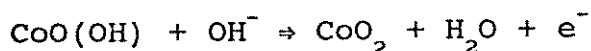
O último pico se deve a reação de oxidação do CoO(OH) para o CoO_2 segundo a reação:



Da discussão apresentada acima o esquema de reações para a eletro-oxidação do cobalto em solução de KOH pode ser escrito do seguinte modo:



e



Sato e Ohtsuka [27] estudaram a oxidação anódica do cobalto em soluções de borato em uma faixa de pH de 7 a 11. Eles observaram a existência de três regiões de passivação. A primeira região mostra a formação do Co(OH)_2 em pH de 7 a 10, na faixa de potencial de 0.4-0.059 pH (V_{SHE}) a 0.8-0.059 pH (V_{SHE}). A segunda região de 0.9-0.059 pH (V_{SHE}) a 1.3-0.059 pH (V_{SHE}) mostra a formação de um filme de Co_3O_4 hidratado ou não. A terceira região

em potenciais mais positivos que $1.3-0.059 \text{ pH } (V_{\text{SHE}})$ apresenta a formação do Co_2O_3 sendo que a sua espessura aumenta com o potencial aplicado (15 a 35 \AA) sendo formado sobre o filme de CoO . A reação de evolução de oxigênio ocorre em $1.4V-0.059 \text{ pH } (V_{\text{SHE}})$.

Meier, Vilche e Arvia [28] estudaram o comportamento dos eletrodos de Co(OH)_2 em condições potenciodinâmicas, em soluções alcalinas. O sistema Co/solução alcalina é bastante reversível na faixa de potencial de -0.5 a $0.65V$ (vs Hg/HgO). A reação em potenciais menores está relacionada ao sistema redox $\text{Co}^{(\text{II})}/\text{Co}^{(\text{III})}$. Em potenciais próximo da reação de evolução de oxigênio o par redox $\text{Co}^{(\text{III})}/\text{Co}^{(\text{IV})}$ é predominante. Através da comparação dos potenciais de corrente de pico conjugados com os resultados termodinâmicos, eles propõem uma estrutura do tipo sanduíche para o sistema Co/solução alcalina do tipo $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO(OH)}/\text{CoO}_2$

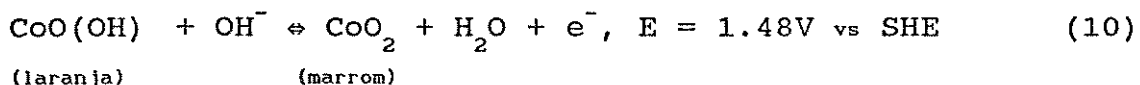
Simmons e cols. [29] fizeram um estudo da passivação e da oxidação anódica do cobalto por espectroscopia Mössbauer. Foi estudado o comportamento catódico e anódico do cobalto polarizado em solução de aerada de borato. Os espectros Mössbauer foram obtidos para caracterizar as espécies químicas superficiais do cobalto durante a polarização. As conclusões tiradas deste estudo foram: (i) o filme formado durante a polarização catódica ($-1.1V$ vs SCE) não sofre corrosão (ii). Os filmes anódicos apresentaram linhas de ressonância dos estados de oxidação +2 e +3 em potencial de $0.1V$ vs SCE, (iii). Para potenciais mais positivos (0.2 e $0.5V$ vs SCE) o espectro indica um estado de oxidação +3, em $0.8V$ vs SCE

(iv) os filmes apresentaram linhas de ressonância dos dois estados +3 e +4 de oxidação.

Dos artigos mencionados acima podemos dizer que o mecanismo proposto por Behl e Toni é bastante razoável, sendo aceito pela maioria dos pesquisadores nesta área. Simmons, e cols. utilizaram a espectroscopia Mössbauer para caracterizar as espécies predominantes durante a polarização do cobalto. Através deste trabalho comprovaram a existência de Co^{+4} em regiões de alto potencial positivo. A estrutura proposta por Meier e cols. é bastante razoável do ponto de vista eletroquímico, entretanto seria interessante a comprovação desta estrutura mediante microscopia eletrônica de varredura ou técnicas espectroscópicas.

B) ELETROCROMISMO EM FILMES DE OXI-HIDROXIDOS DE COBALTO.

Burke e cols. [30,31] foram os primeiros a observar o eletrocromismo em filmes de oxi-hidróxido de cobalto, formados sobre a superfície do eletrodo cobalto, durante a ciclagem destes nos eletrólitos $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$ (pH = 7), 1.0, 5.0 e 10.0M de NaOH. A variação de coloração do filme se encontrava entre o laranja e o marrom escuro em potenciais inferiores a 1.47V vs SHE que correspondia a seguinte reação:



Lampert [9] apresentou em um artigo de revisão o óxido de cobalto CoO_x depositado por "sputtering" como um material eletrocromico. A variação de coloração deste material era de vermelho púrpura a cinza escuro em meio não mencionado.

Recentemente (1991) Seike e cols. [32] apresentaram um estudo sobre o eletrocromismo em óxidos de metais de transição 3d. Neste artigo eles apresentam o CoO depositado por evaporação por feixe de elétrons. A estrutura cristalina do filme foi determinada por difração de Raio-X era cúbica. O comportamento eletrocromico do material em LiClO_4 apresentou uma transmitância de 37.1% no estado claro e 23.8% no estado escuro, com uma eficiência eletrocromica de $10.8 \text{ cm}^2/\text{C}$.

Ma e cols. [33] desenvolveram um dispositivo electrocrômico de $\text{NiO}:\text{Co}/\text{MnO}$ ou Nb_2O_5 . Neste estudo observam que o óxido de níquel dopado com cobalto aumenta a sua estabilidade electroquímica. Os filmes estudados foram depositados electroquimicamente através de saltos de potenciais, a partir de uma solução 0.1M em $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e em $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O ciclo voltamétrico com a variação da transmitância dos filmes ciclados em LiOH 0.1M estão na Figura 12. O valor da transmitância (Figura 13) é 10% maior que a do eletrodo de óxido de níquel puro. A variação máxima de transmitância se encontra em 550nm e é de 0.57.

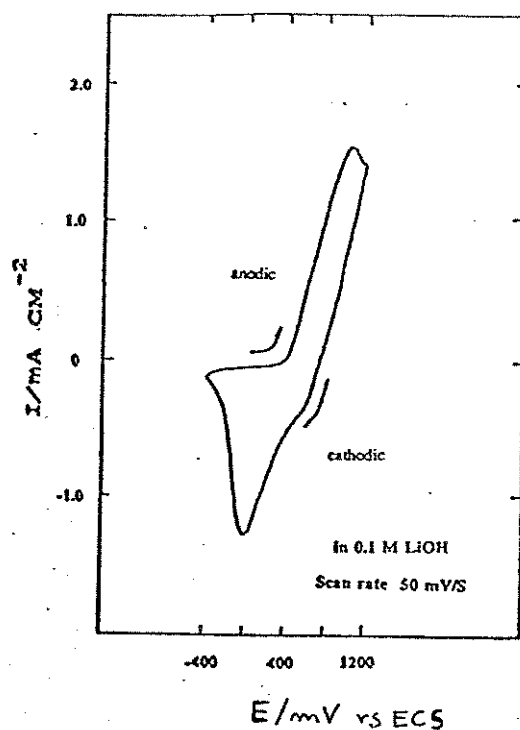


Figura 12 Voltametria cíclica do óxido de níquel dopado com cobalto em 0.1M LiOH, $v = 50\text{mV/s}$.

O dispositivo de $\text{NiO}_x:\text{Co}/\text{PEO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ [33] apresentou uma transmitância no estado claro de 65% e no estado escuro de 15%. O sistema de $\text{NiO}_x:\text{Co}/\text{PEO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ usando filmes de óxido de nióbio depositado por sputtering apresenta boas características globais para a produção de dispositivos eletrocromicos.

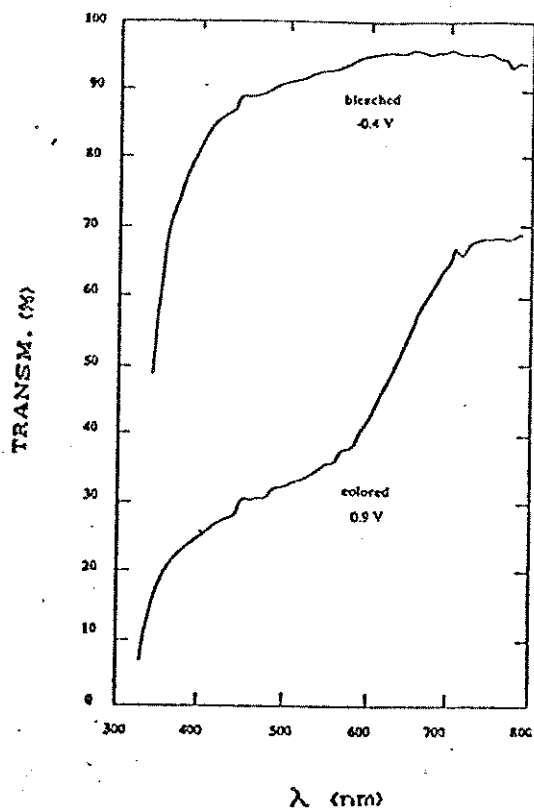


Figura 13 Espectro de transmitância do óxido de níquel dopado com cobalto/ITO em 0.1M LiOH (V vs ECS).

CAPÍTULO III- PARTE EXPERIMENTAL

III-1 CRESCIMENTO, ESPESSURA, ADERÊNCIA E MORFOLOGIA DO FILME FORMADO

A) CRESCIMENTO DO FILME

Os filmes de oxi-hidróxido de cobalto foram depositados sobre substrato transparente/condutor, SnO_2 , através da aplicação de uma densidade de corrente anódica. Dependendo da caracterização a que o filme foi submetido, a densidade de corrente utilizada assim como o tempo de deposição variavam entre 5, 10, 76, $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 16, 33 min e 6h.respectivamente. A área geométrica de depósito foi mantida em $1,0\text{ cm}^2$. A solução eletrolítica utilizada para o crescimento dos filmes foi 0.01M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 0.1\text{ CH}_3\text{COONa}$ ($\text{pH} = 7,5$). O potencial eletroquímico durante o depósito do filme permaneceu constante, em 0.83V vs ECS. Não foi observada a formação de bolhas durante o crescimento do filme. Todos os filmes após o crescimento foram lavados com água tri-destilada e secos ao ar¹.

Utilizamos um potenciostato/galvanostato EG & G PARC MODELO 173 e uma cela eletroquímica composta de três eletrodos

-Eletrodo de trabalho: lâmina de vidro recoberto com um

¹ Os filmes utilizados na maioria das caracterizações eletroquímicas e eletrocromicas foram depositados com densidade de corrente de $76\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e com tempo de crescimento de 16min. Estas foram as melhores condições de crescimento do filme, observadas em um estudo de otimização do depósito do filme (onde variamos a corrente de deposição e o tempo de crescimento).

- filme transparente/condutor, SnO_2 de $1,0\text{cm}^2$ ($16 \Omega/\square$).
- Contra eletrodo: uma placa de platina de 2cm^2 .
 - Eletrodo de referência: Eletrodo de calomelano saturado.

B) MEDIDAS DE ESPESSURA:

A medida da espessura foi realizada da seguinte maneira:

Após o crescimento e secagem dos filmes riscamos o filme com uma espátula de metal em quatro regiões distintas. A amostra foi então medida em um perfilômetro Alpha-Step 200 TENCOR , com uma agulha de $12,5\mu$.

C) TESTE DE ADERÊNCIA.

Após o crescimento e secagem dos filmes foi colado sobre o filme e retirado uma fita adesiva (fita Scotch 3M) para verificar a aderência do filme sobre o substrato.

D) MICROSCOPIA ÓPTICA

Os filmes preparados a $10, 76, 100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ foram analisados quanto a sua homogeneidade em um microscópio óptico com um aumento de 1000 vezes.

O equipamento utilizado foi o Microscópio óptico de transmissão Leitz Metallovert.

E) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi utilizada para a caracterização da morfologia superficial dos filmes e também para a análise elementar em amostras em diversos estados de oxidação através de um detetor de eletrons retro-espalhados.

As amostras foram preparadas utilizando o mesmo procedimento mostrado na seção III-1.A e foram cortadas com área aproximada de 0.7 cm^2 , coladas com cola prata condutora em um suporte de 1cm de diâmetro previamente limpo e polido. Em seguida foram então metalizadas com ouro para eleminar o efeito de carregamento da superfície.

O aparelho utilizado para a metalização foi o LOW VOLTAGE COATER LVC-76 nas seguintes condições:

Corrente de deposição de ouro:	23 mA
pressão na câmara:	110 mTorr
Tempo de deposição:	7 min

O microscópio utilizado para a caracterização dos filmes foi o MEV JEOL T300.

III.2-CARACTERIZAÇÃO QUANTO A ESTEQUIOMETRIA DO FILME FORMADO.

A) ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELETRON EXCITADOS POR RAIO-X (XPS)

O XPS foi realizado com o intuito de verificar a composição química do filme no estado virgem. Os filmes foram preparados conforme apresentado na seção III-1.A. Usamos um espectrometro ESCA Macpherson, A fonte utilizada para a emissão de raio-X foi de alumínio $K\alpha$ (1486,6eV).

B)ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Foi utilizada para caracterização estequiométrica do filme formado, através da análise dos compostos formados durante a degradação termica do produto inicial.

O filme foi preparado como mencionado anteriormente na seção III-1.A. Após o crescimento e secagem do material, este foi raspado com um espátula para obtenção de um pó de massa 3,45 mg.

A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera inerte de N_2 . O composto foi aquecido de 25 a $1000^{\circ}C$ com taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$ no aparelho de Análise Termogravimétrica - Dupont 9900

C) ANÁLISE ELETROGRAVIMÉTRICA

Foi utilizada para caracterização da filme formado quanto a sua estequiometria, e dos produtos formados durante o mecanismo redox.

Esta análise foi realizada com uma microbalança a cristal de quartzo (MCQ)². O cristal de quartzo utilizado neste trabalho possui 200 microns de espessura por 16 mm de diâmetro. O disco de quartzo possui uma camada de Cr/Au, depositado dos dois lados do cristal com área de 0.2 cm². Este depósito é utilizado como eletrodo de trabalho para o crescimento do filme e sua caracterização. Os cristais de quartzo utilizados neste experimentos foram adquiridos da Copelec (Paris - França). O circuito eletrônico acoplado a este cristal esta descrito em [34].

O esquema da MCQ esta mostrado na Figura 14. A MCQ consiste de uma cela eletroquímica de três eletrodos (i) disco de cristal de quartzo com filme de Cr/Au como eletrodo de trabalho, onde apenas uma das faces do disco de quartzo entra em contato com a solução eletrolítica. (ii) fio de platina como contra eletrodo (iii) eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Esta cela é toda feita em teflon com a frente da cela feita de vidro para observação do crescimento do filme ou para observação da variação de coloração do mesmo.

A montagem experimental é apresentada na Figura 15.

2 A MCQ utilizada neste trabalho foi uma balança não comercial, implementada no IFGW pelo Prof. Dr. Roberto Torresi.

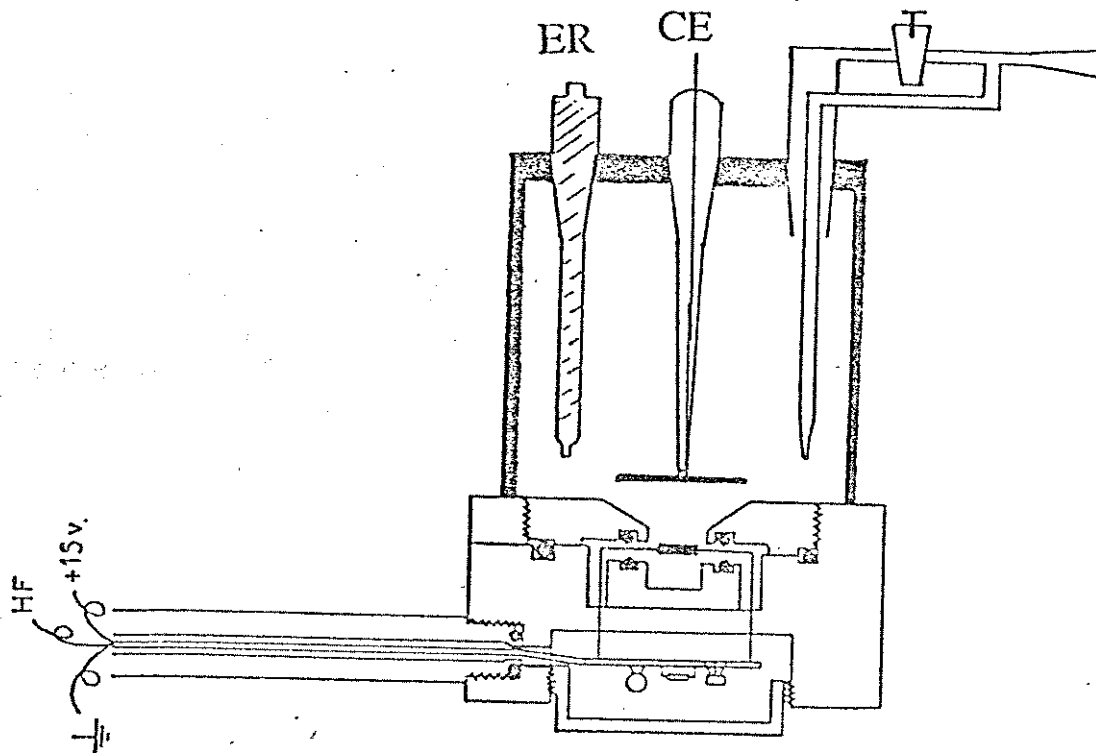


Figura 14 Esquema da microbalança a cristal de quartzo.

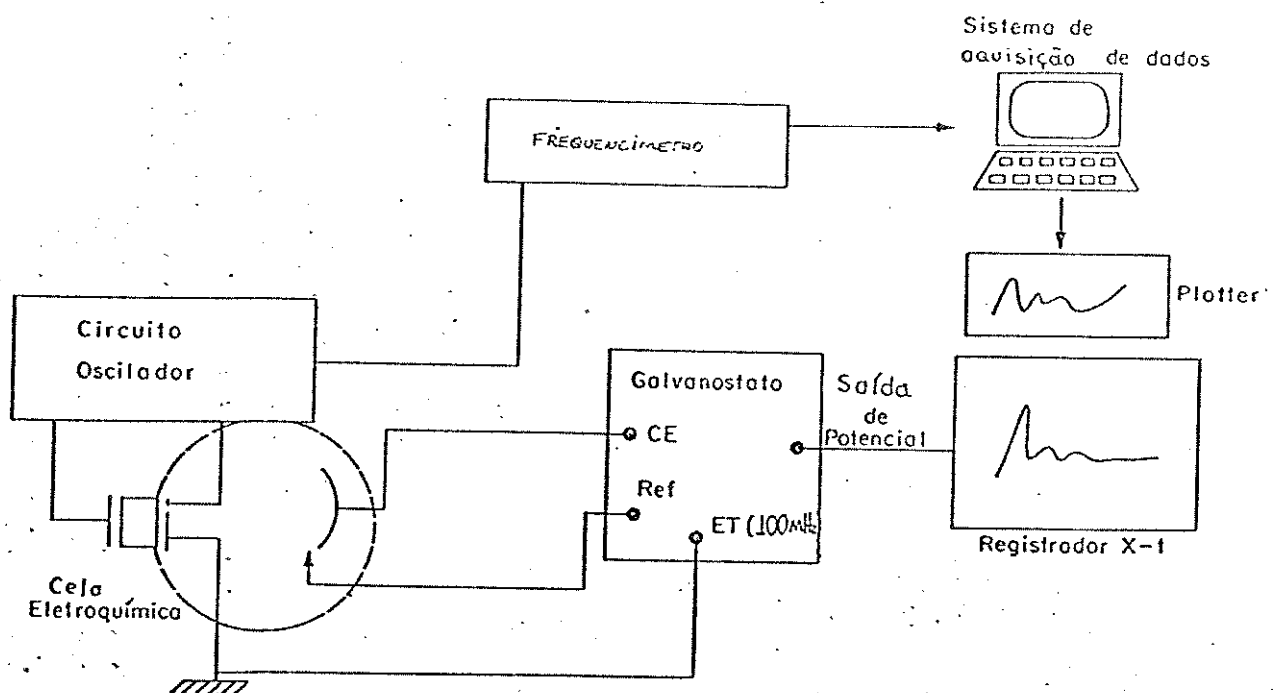


Figura 15 Montagem experimental para análise eletrogravimétrica

O procedimento experimental para o crescimento do filme de oxi-hidróxido de cobalto foi o mesmo apresentado na seção III-1.A, o tempo de crescimento do filme foi determinado através da frequência de deposição. Ao atingirmos uma frequência de 6 kHz (aprox. 33min) o circuito é aberto.

Para a caracterização eletroquímica do filme formado utilizamos a técnica de voltametria cíclica (VC). As soluções eletrolíticas adotadas nesta etapa foram: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH todas com concentração 0.1M e deaeradas.

Os equipamentos utilizados foram: microbalança a cristal de quartzo, frequencímetro Stanford Research Systems-Modelo SR 620, Onnimetra, rampa EG & G PARC modelo 175 e registrador X-Y (X-t) HP²

²Além das análises mencionadas acima, utilizamos a difração de raio-X para a análise da estequiometria do material. Entretanto o material apresentou-se amorfo.

III.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA/ELETROCRÔMICA

A) EXPERIMENTOS POTENCIODINÂMICOS, POTENCIOSTÁTICOS E GALVANOSTÁTICOS.

As análises eletroquímicas dos filmes estudados, formados na mesma condição mostrada na parte III-1.A foram realizadas por voltametria cíclica e cronopotenciometria com o acompanhamento da variação da transmitância monocromática in-situ através da iluminação do filme com um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8\text{nm}$). A intensidade transmitida foi detectada por um fotodetector de silício. A montagem experimental utilizado em todos estes experimentos está mostrada na Figura 16. Os aparelhos utilizados foram:

- Potenciostato/galvanostato EG & G PARC MODELO 173
- Rampa EG & G PARC modelo 175
- Multilicador /divisor de tensão EG & G PARC modelo 193.
- Registrador X-Y (X-t) HP.
- Laser Metrologic Neon Laser.
- Fotodetector de posição PIN.

As densidades de correntes usadas nos experimentos cronopotenciométricos foram ± 50 e $\pm 500\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os pulsos galvanostáticos (para todas as densidades de correntes) foram correspondentes aos potenciais de evolução de oxigênio (filme totalmente colorido) e de hidrogênio (filme totalmente claro).

A solução eletrolítica utilizada no experimento de voltametria cíclica, cronopotenciometria e a cronoamperometria foi KOH 0.1M deaerada.

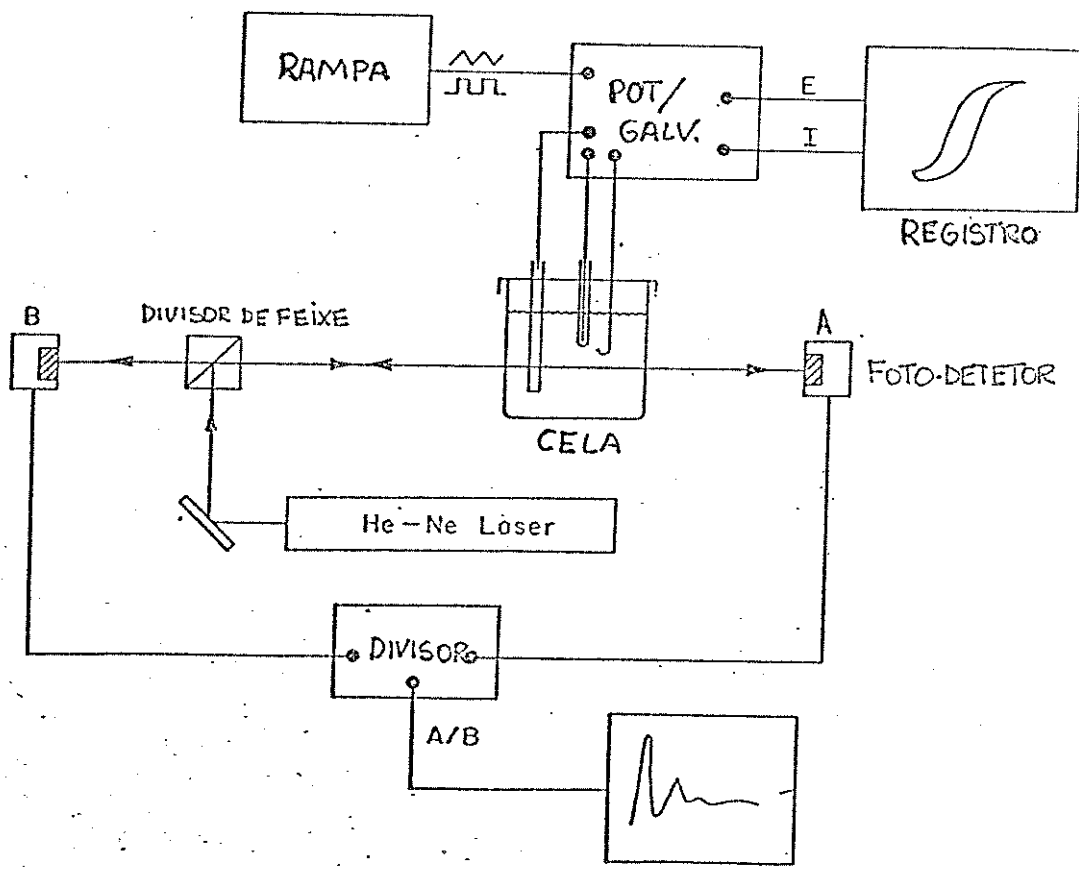


Figura 16 Montagem experimental para análise eletroquímica e electrocrômica.

B)ANALISE CRONOAMPEROMÉTRICA

A cela eletroquímica de trabalho utilizada nesta caracterização era composta de três eletrodos, a saber:

- (i) eletrodo de trabalho (filme de oxi-hidróxido de cobalto crescido eletroquimicamente sobre substrato transparente/condutor (SnO_2)),
- (ii) contra eletrodo: um fio de platina,
- (iii) como eletrodo de referência eletrodo de calomelano saturado (ECS).

As janelas desta cela era feita de vidro Corning Glass 7059. A solução eletrolítica de trabalho foi KOH 0.1M deaerada.

As medidas espectroeletroquímicas foram realizadas "in-situ" em um espectrofotômetro de duplo feixe. A cela eletroquímica de trabalho foi colocada no caminho óptico de um dos feixes. No outro feixe foi colocado uma outra cela idêntica à anterior contendo somente o eletrólito.

A caracterização espectroeletroquímica do material nos forneceram tanto a eficiência eletrocromica parcial, como o contraste óptico parcial e total do filme.

Os experimentos de eficiência eletrocromica e contraste consistiram da aplicação de saltos consecutivos de potenciais de 0.05V. O potencial de partida foi de 0.55V para escurecer ao máximo o filme. Estabilizada a transmitância e adotada a carga inicial como zero aplicamos um potencial mais negativo que o primeiro (0.5V), visando descolorir parcialmente o filme. Estabilizada a transmitância e a corrente, anotamos a carga final do processo e registramos o espectro na faixa de 400 a 850 nm,

sempre com o potencial aplicado. Ao término do registro do espectro, aplicamos um potencial ainda menor que o anterior (0.45V) e procedemos da maneira descrita. O último salto de potencial aplicado foi de -0.05 a -0.1V obtendo um filme totalmente descolorido. O programa de potencial aplicado está na Figura 17.

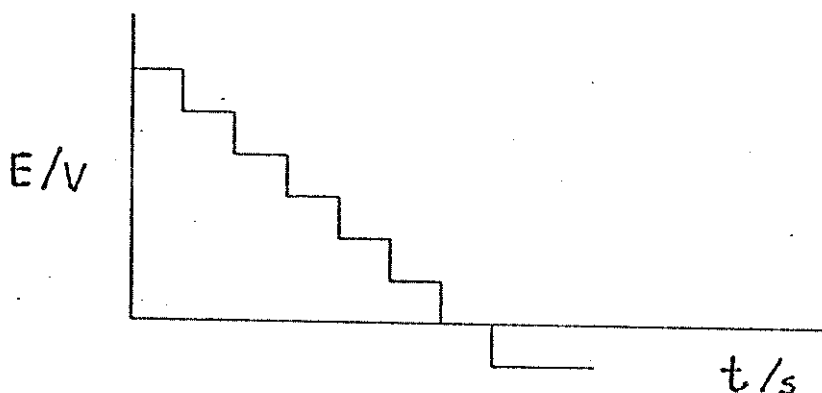


Figura 17 Programa de saltos de potencial para o experimento de eficiência eletrocromica parcial e contraste óptico parcial.

Os dados de transmitância espectral foram coletados e tratados por um programa que os transformava em absorbância em função do comprimento de onda e potencial aplicado. As eficiências eletrocromicas parciais e o contraste óptico parcial do filme foram obtidos pelo mesmo programa. Os dados obtidos foram graficados tridimensionalmente.

O experimento para a obtenção do contraste óptico total do filme consistia da aplicação de saltos de potencial, mantendo o

potencial inicial constante. O programa de potencial aplicado está na Figura 18.

Os valores de contraste total (%), potencial (V), comprimento de onda (nm) foram plotados em um gráfico tridimensional. Os equipamentos utilizados foram:

- Espectrofotômetro de duplo feixe Lambda 9 PERKIN-ELMER CORP
- Potenciostato/ galvanostato EG & G PARC modelo 273.

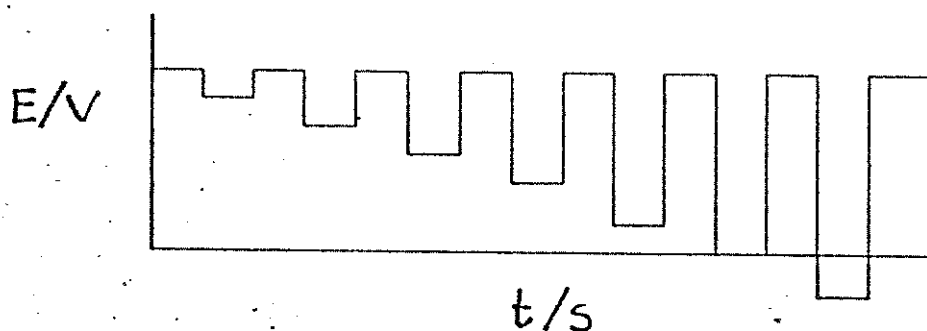


Figura 18 Programa de saltos de potencial para o experimento de contraste óptico total.

C) MEMÓRIA ÓPTICA

O experimento de memória óptica¹ do filme de oxi-hidróxido de cobalto foi feito com a mesma cela eletroquímica e mesma montagem experimental, utilizada na caracterização eletroquímica (sessão III-3.A). O eletrólito foi KOH 0.1M. A caracterização consistiu da aplicação de um potencial de oxidação (0.55V) ao filme para total escurecimento do mesmo. Após a estabilização da transmitância, abrimos o circuito e observamos a variação da transmitância e do potencial com o tempo.

O tempo de resposta para o clareamento de um filme eletrocromico é o tempo gasto para passar do seu estado mais escuro para o estado mais claro, e o tempo de resposta para o escurecimento é o tempo necessário para passar do seu estado mais claro para o estado mais escuro através de pulsos de potenciais. Este parâmetro nos dá a uma noção da cinética de reação dos processos de clareamento e de escurecimento.

D) TEMPO DE RESPOSTA, DURABILIDADE

A cela eletroquímica de trabalho utilizada nestas caracterizações foi a mesma utilizada na seção III-3.A, o mesmo acontecendo com a montagem experimental. O tempo de resposta do material para o clareamento foi medido pela aplicação de um salto de potencial de 0.55V (estado escuro) a -0.1V (estado transparente) e o salto consecutivo, isto é, do estado claro para o estado escuro, foi utilizado para a medida do tempo de resposta

para escurecimento.

A durabilidade² do filme foi medido através do número de saltos de potencial entre 0.55 a -0.1V, que o filme suporta, analisando-se também a carga envolvida nestes pulsos de potencial e a variação de transmitância do filme.

1-Memoria ptica e definida como o tempo que um filme eletrocromico gasta para passar do seu estado mais claro ou seu estado mais escuro para um estado de coloracao estabilizada, em circuito aberto.

2-Durabilidade de um filme formado e a quantidade de ciclos consecutivos de clareamento e escurecimento, que o filme consegue suportar sem que haja qualquer dano ao mesmo (fraturas, corrosão, perda de adesão ao substrato, etc.)

CAPÍTULO IV-RESULTADOS

IV-1-FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Os filmes depositados sobre SnO_2 através da aplicação de uma corrente anódica apresentaram-se homogêneos e de coloração cinza escuro. A seguir apresentamos resultados relativos à caracterização do filme formado quanto à sua espessura, aderência, morfologia da superfície e estequiometria.

A) ESPESSURA DO FILME DE OXI-HIDRÓXIDO DE COBALTO

A Figura 19 apresenta quatro perfis de rugosidade de um filme de oxi-hidróxido de cobalto crescido nas condições mencionadas na seção III-1.A. Esta mostra um degrau feito pela raspagem do material com uma espátula. O filme apresenta uma espessura aproximada de 2000Å nas quatro regiões varridas.

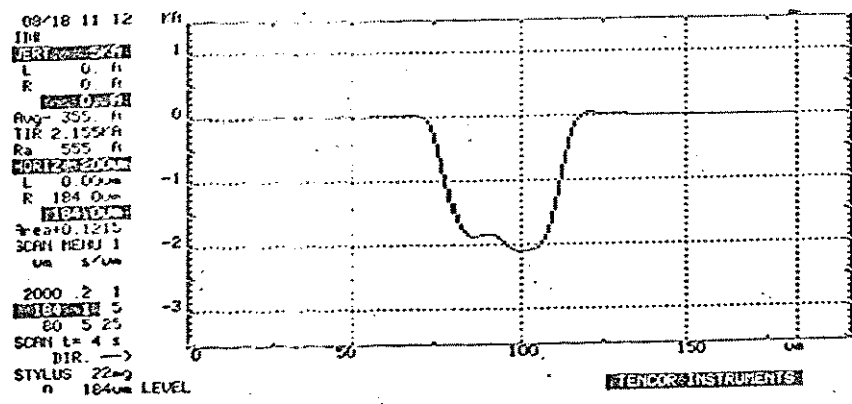
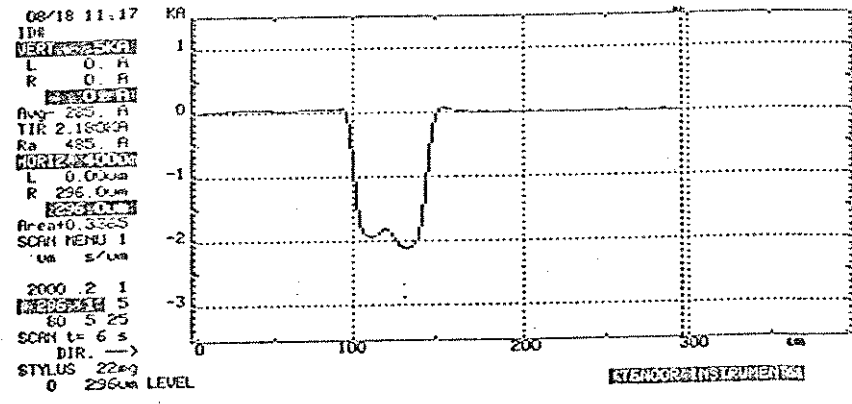
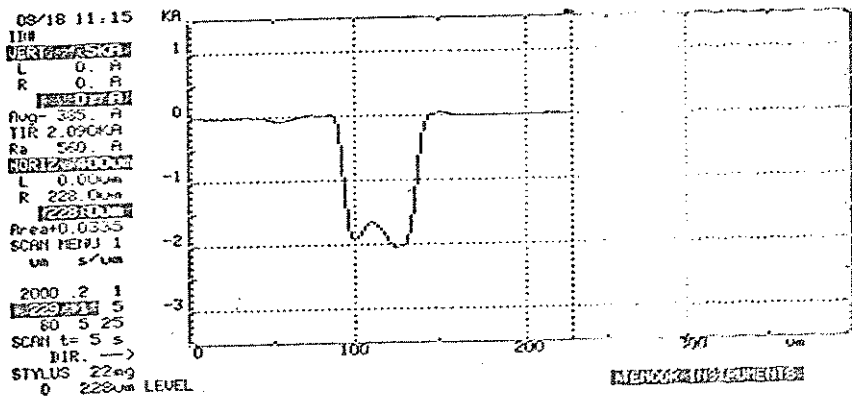
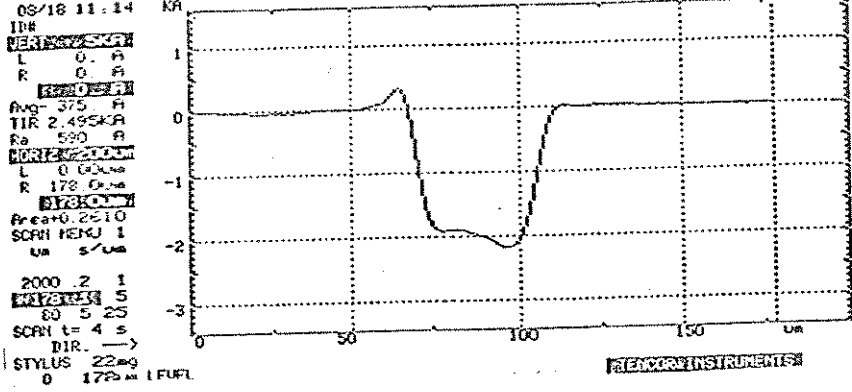


Figura 19 Espessura do filme de oxi-hidróxido de cobalto, em quatro regiões distintas.

B)TESTE DE ADERÊNCIA

Todos os filmes apresentaram-se bastantes aderentes após a retirada da fita adesiva, não apresentando nenhuma alteração na sua superfície, observado por microscopia óptica.

C)MICROSCOPIA ÓPTICA

Os filmes crescidos através da aplicação das densidades de correntes 10 e $76\mu\text{A}/\text{cm}^2$ apresentaram-se homogêneos e uniformes. Entretanto, os filmes formados a $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ apresentaram maior depósito nas regiões de borda do filme.

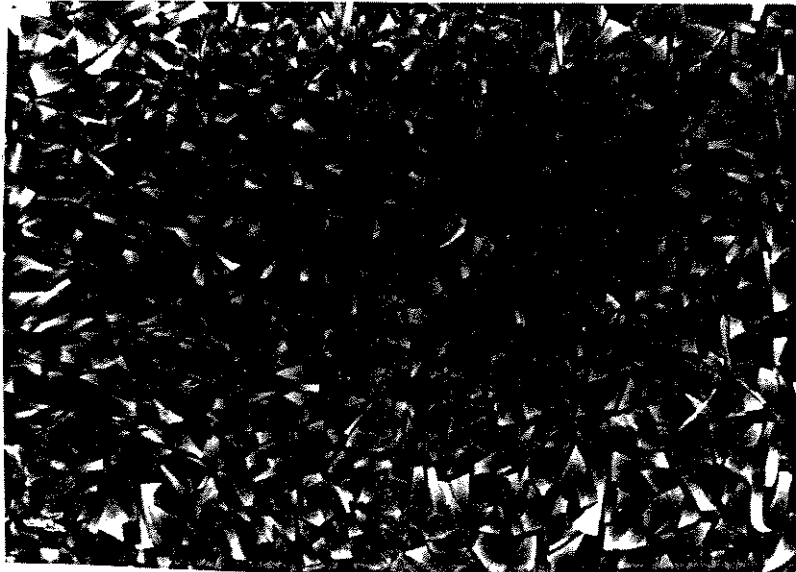
D)MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises por microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudo da morfologia superficial do filme recémformado.

A Figura 20 mostra a microfotografia do filme de oxi-hidróxido de cobalto crescido a $76\mu\text{A}/\text{cm}^2$ com duas ampliações distintas(1000X e 10000X). O material apresenta-se fragmentado em toda sua extensão.

Após a análise, observamos a olho nú que a superfície do material havia se modificado, apresentando pequenos cristais. Ao analisarmos esta superfície ao microscópio óptico observamos que a

superfície do filme estava toda fragmentada.



A



B

Figura 20 Micrografia do filme de oxi-hidróxido de cobalto com duas ampliações distintas 1000X e 10000X, A e B

IV-2-COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTEQUIOMETRIA DO FILME FORMADO.

A) ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELÉTRÔN EXCITADOS POR RAIO-X (XPS).

A Figura 21 apresenta o espectro (XPS) do filme de oxi-hidróxido de cobalto no estado virgem. Observamos claramente a existência de três bandas eletrônicas distintas, 796,5 eV referente a linha do $\text{Co}(2p^{1/2})$ e em 780,9 eV referente a linha $\text{Co}(2p^{3/2})$ com separação spin órbita de 14,9 eV e a última referente a linha do $\text{O}(1s^{1/2})$ em 527,3 eV. Não encontramos estruturas de satélites evidentes nas linhas de $\text{Co}(2p^{2/3})$.

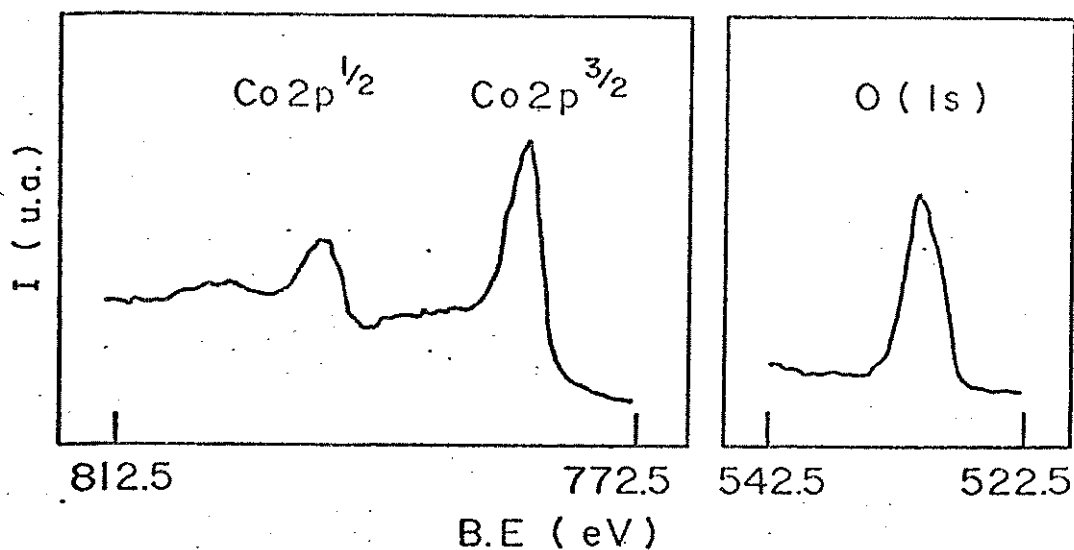


Figura 21 Espectro de xps para o filme recém formado.

B)ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).

A Figura 22 mostra a curva termogravimétrica do filme crescido eletroquimicamente, juntamente com a primeira derivada.

Uma contínua perda de massa é observada entre 25 e 850°C, correspondendo a aproximadamente 40% do valor inicial. Notamos a presença de quatro transições de fase. A Tabela 6 apresenta as temperaturas de transição com as respectivas perdas de massa.

Temper ra de Transição (° C)	Perda de massa(%)
25 a 80	7.4
200 a 300	21.0
380 a 450	5,2
810 a 850	6.3

Tabela 6-Temperaturas de transição com as variações de massa.

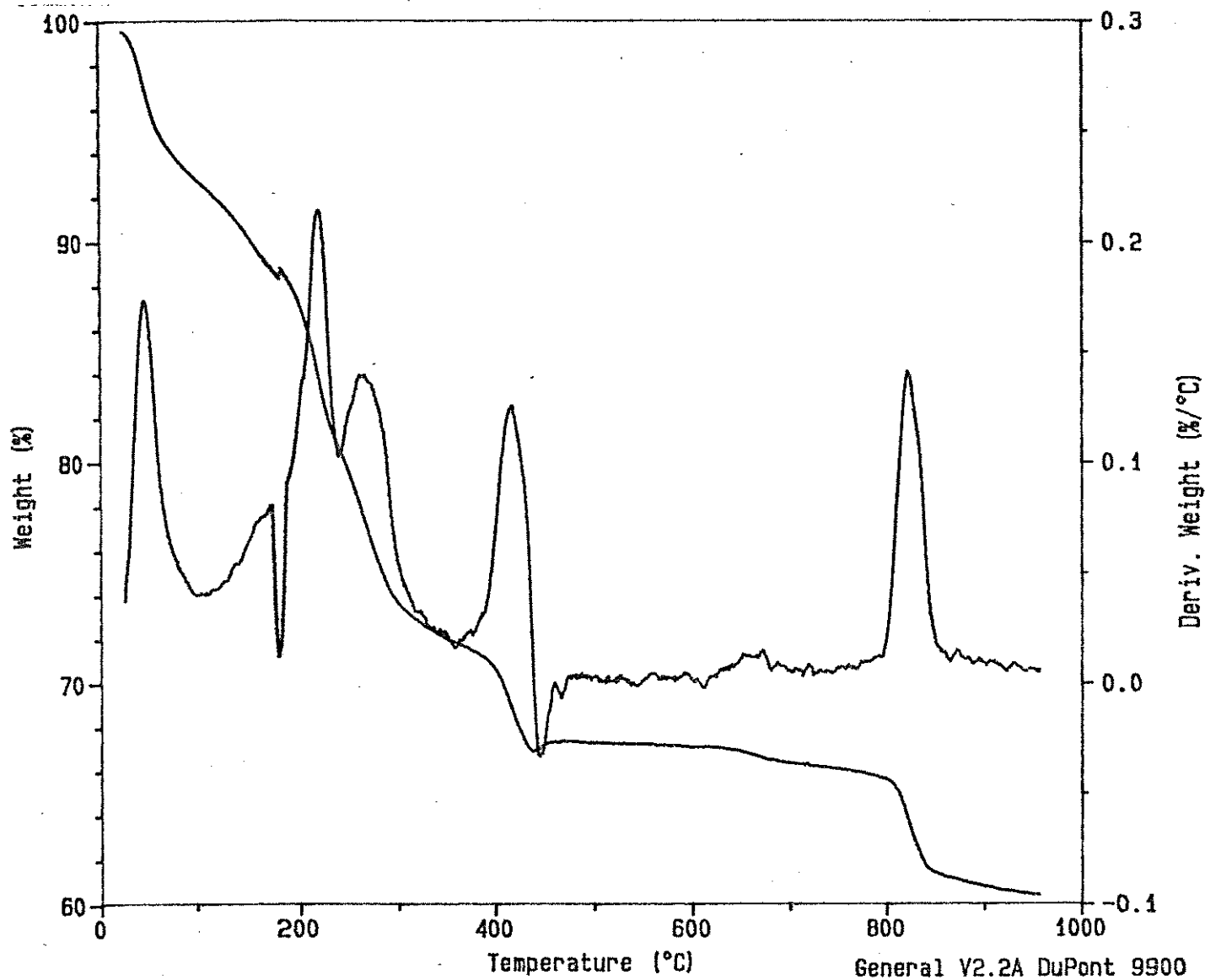


Figura 4 - Análise termogravimétrica para o filme de $\text{Co}_x(\text{OH})_y$ em atmosfera inerte, taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

C) ANÁLISE ELETROGRAVIMÉTRICA

Para distinguir entre os possíveis produtos formados durante a deposição eletroquímica do filme, o material foi depositado diretamente no cristal piezoelétrico da microbalança a cristal de quartzo. A variação de frequência durante o crescimento foi monitorada com uma microbalança a cristal de quartzo (MCQ) conforme descrito na seção III-2.D. Através desta medida pudemos calcular a variação de massa durante o crescimento do filme, pela da equação de Sauerbrey:

$$\Delta\phi = - K \mu$$

onde $\Delta\phi$ é a variação da frequência (Hz) e $\Delta\mu$ é a variação de massa em g/cm^2 . O valor da constante K para a microbalança utilizada neste experimento é de $5.2 \times 10^7 \text{Hz g}^{-1} \text{cm}^2$.

A Figura 23 mostra a variação de massa durante o crescimento do filme em função da densidade de carga. Após a abertura do circuito, a massa permaneceu constante indicando que o processo de crescimento do filme estava encerrado. O coeficiente angular da curva experimental $\Delta m/\Delta Q$ indica a porção de massa por unidade de carga de oxi-hidróxido de cobalto que foi depositado sobre o eletrodo de quartzo. O valor encontrado foi de $\Delta m/\Delta Q = 1.07 \text{ mg/C}$.

O filme crescido sobre o eletrodo de quartzo/Au apresentou-se bastante homogêneo cobrindo toda a área do eletrodo.

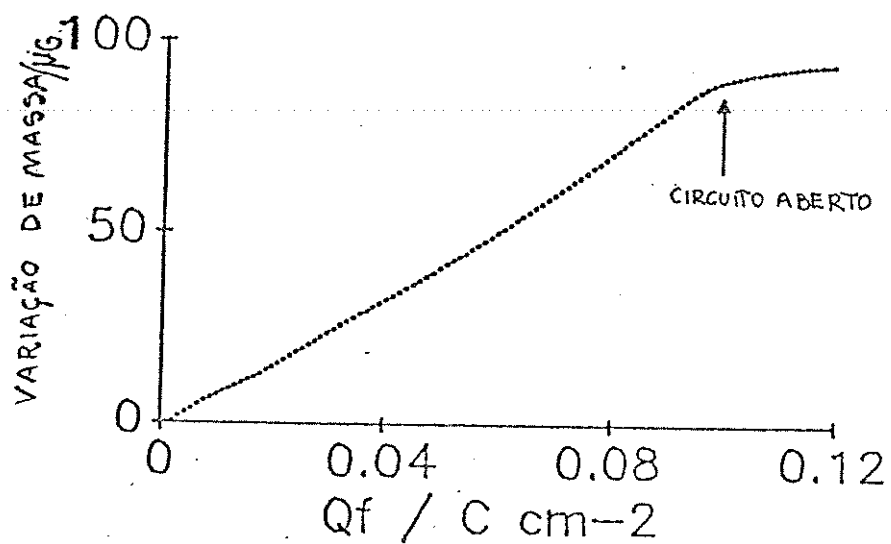


Figura 23 Variação de massa em função da densidade de carga para o crescimento do filme.

IV-3-ANÁLISE ELETROQUÍMICA/ELETROCRÔMICA

A)VOLTAMETRIA CÍCLICA COM ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA EM LUZ MONOCROMÁTICA.

O primeiro ciclo voltamétrico do filme em meio KOH 0.1M está reportado na Figura 24. O potencial de repouso do material (potencial inicial) neste meio é de 0.28V vs ECS. Após iniciada a varredura, no sentido de potencial positivo, observamos a formação de uma inflexão pouco definida em 0.35V, muito próximo potencial de evolução de oxigênio. Ao invertermos o sentido da varredura em 0.60V observamos a formação de três processos catódicos em picos de potenciais de 0.20, 0.0 (ambos bem definidos) e -0.15 (pouco definido).

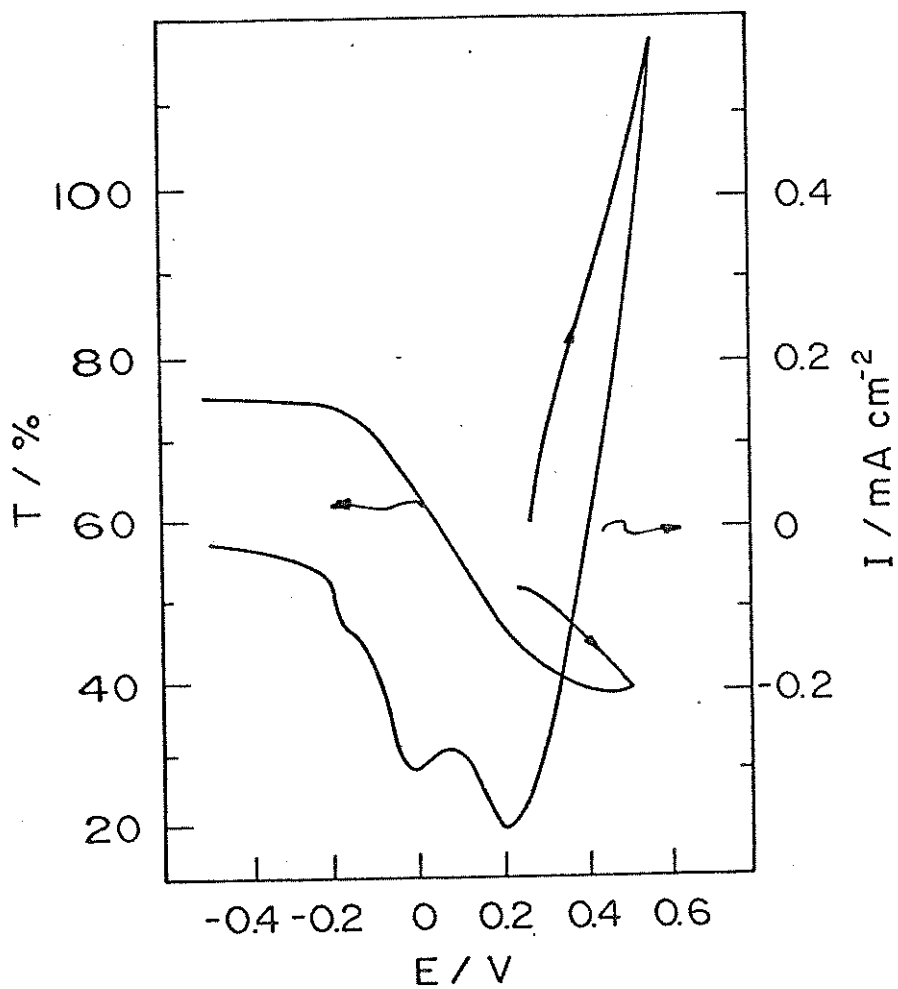


Figura 24 Primeiro ciclo voltamétrico do filme de oxi-hidróxido de cobalto entre -0.5 a 0.6V em 0.1M KOH , $v= 10\text{mV/s}$.

Um típico voltamograma do filme em solução de KOH 0.1M está apresentado na Figura 25. Este apresenta um primeiro potencial de pico em - 0.15V (I), seguido de um segundo pico em +0.25V (II). Um terceiro pico (III) em 0.43V é citado em literatura [26-29]. Este pico está encoberto pela reação de evolução de oxigênio, isto porque os óxidos de cobalto são catalizadores da reação de evolução de oxigênio [35].

Invertendo o sentido da polarização do potencial na região de evolução de oxigênio (+ 0.60V), observamos a existência de três picos de redução em 0.45V (IV), 0.15 (V) e -0.15V (VI).

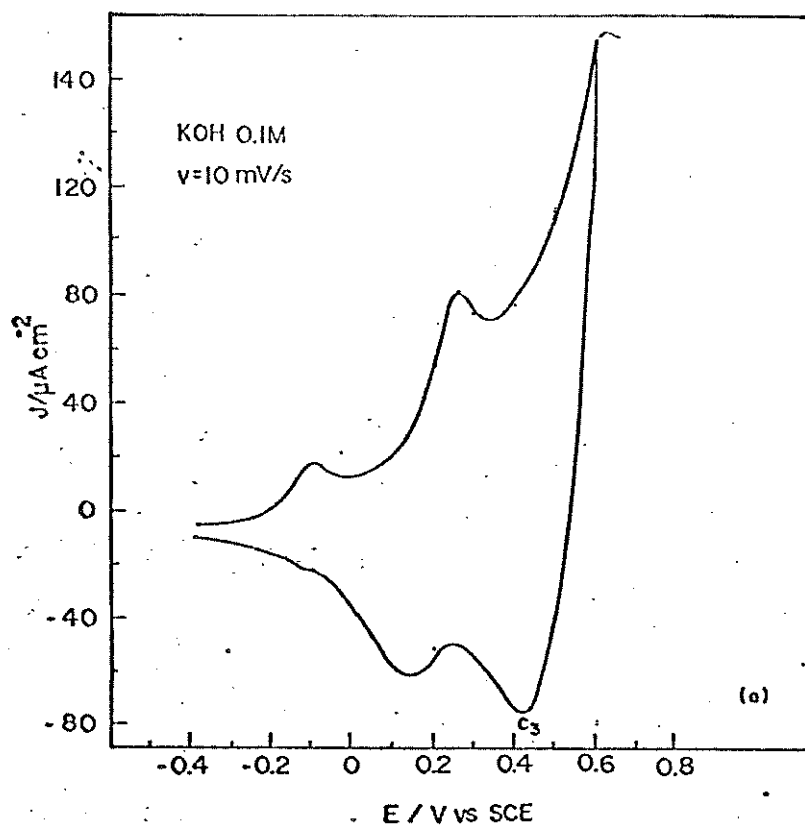


Figura 25 Voltamograma estabilizado entre -0.4 a 0.6V em 0.1M KOH, $v= 10\text{mV/s}$.

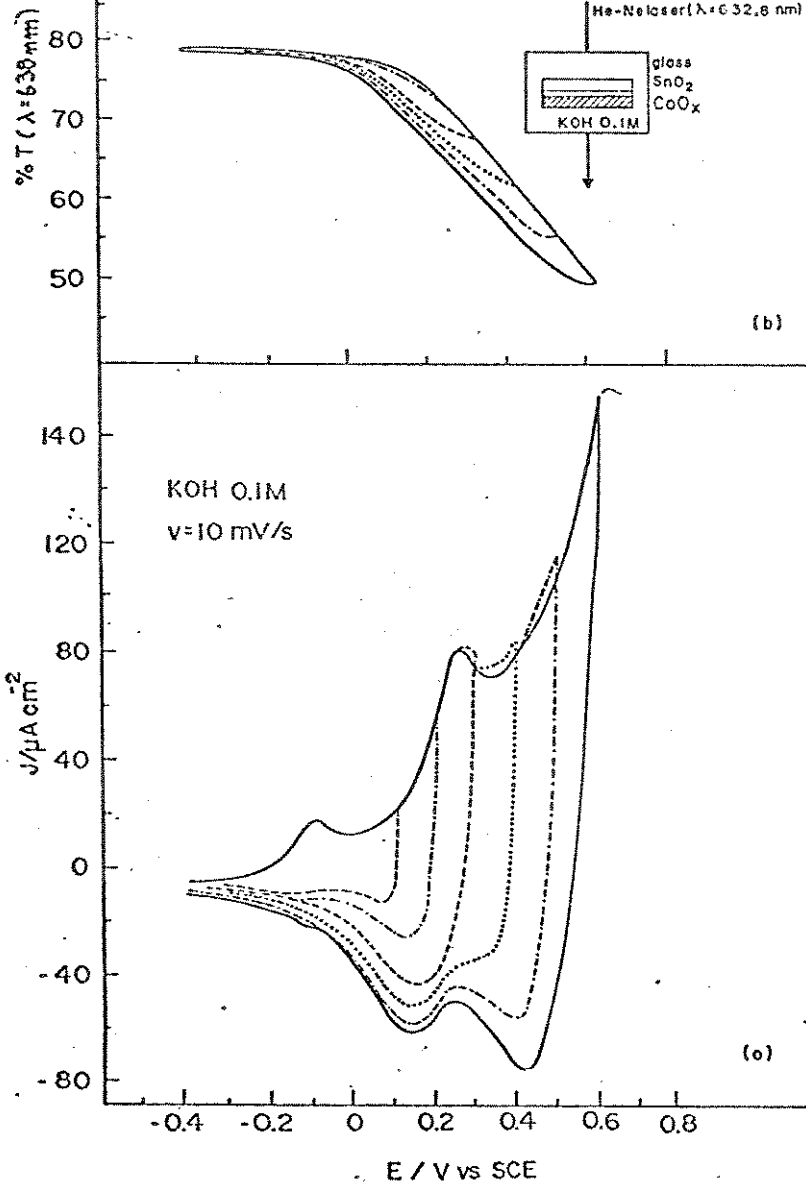


Figura 26 Voltametria cíclica do filme estudado para diferentes limites de potencial anódicos (parte inferior) associada a transmitância monocromática $\lambda = 632,8\text{nm}$ (parte superior) em 0.1M KOH , $v=10\text{mV/s}$.

A Figura 26 mostra uma voltametria cíclica estabilizada do oxi-hidróxido de cobalto em $\text{KOH } 0,1\text{M}$ ($v = 10 \text{ mV/s}$), na faixa de potencial entre -0.4 a $+ 0.60\text{V vs ECS}$, com diferentes limites de potenciais anódicos diferindo de 0.05V .

A Figura 26.a (parte superior) apresenta a variação de transmitância monocromática ($\lambda=632.8$ nm) do filme de oxi-hidróxido de cobalto durante a voltametria cíclica. Em potenciais mais negativos observamos um máximo de transmitância de 78%. Nesta região o filme apresenta coloração amarelo claro. Ao iniciarmos a varredura na direção de potencial positivo o valor da transmitância decresce até se estabilizar em 50%, em potencial de 0.6V. Neste estágio, o filme apresenta coloração cinza escuro. Observamos através dos cortes de potenciais anódico a relação existente entre os picos de redução V e VI com os picos de oxidação II e I, respectivamente. O pico IV de redução provavelmente está relacionado com o pico de oxidação III, encoberto pela reação de evolução de oxigênio.

A Figura 27 apresenta a voltametria cíclica entre -0.3V e 0.4V em diferentes velocidades de varredura (1, 5, 10, 20mV/s). A curva estabilizada E/I apresenta igual quantidade de carga para o processo anódico e catódico e exibe três pares redox reversíveis na faixa de potencial -0.1 a 0.4V. Observamos uma relação aproximadamente linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura (Figura 28)

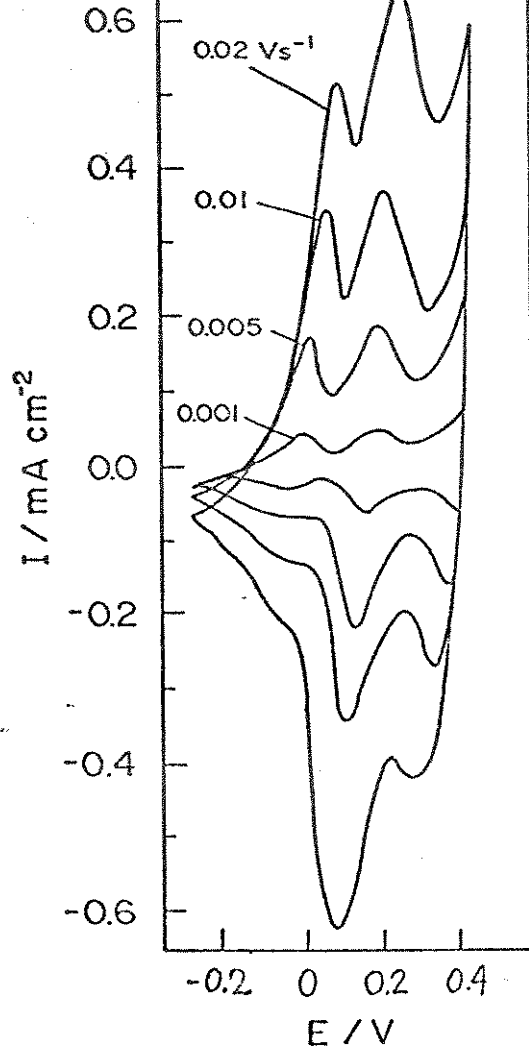


Figura 27 Voltametria cíclica do material estudado em diversas velocidades de varreduras 0.001, 0.005, 0.01 e 0.02V/s em 0.1M KOH, $v=10\text{mV/s}$.

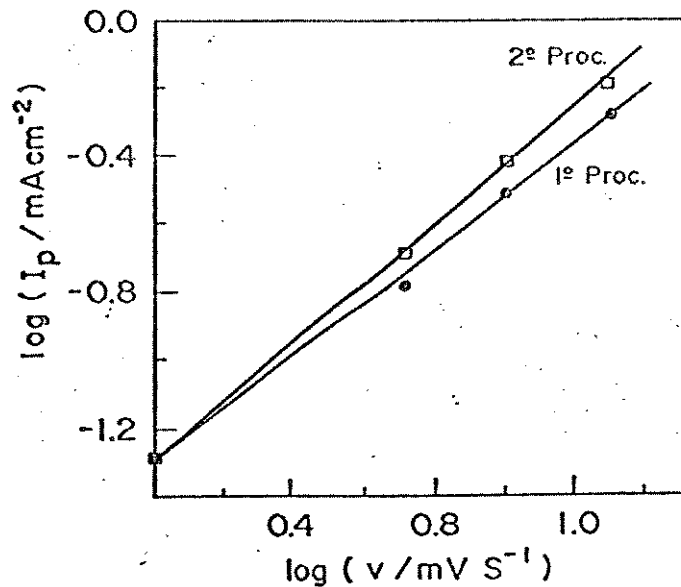


Figura 28 Gráfico de $\log I_p$ vs $\log v$ para o filme de oxi-hidróxido de cobalto.

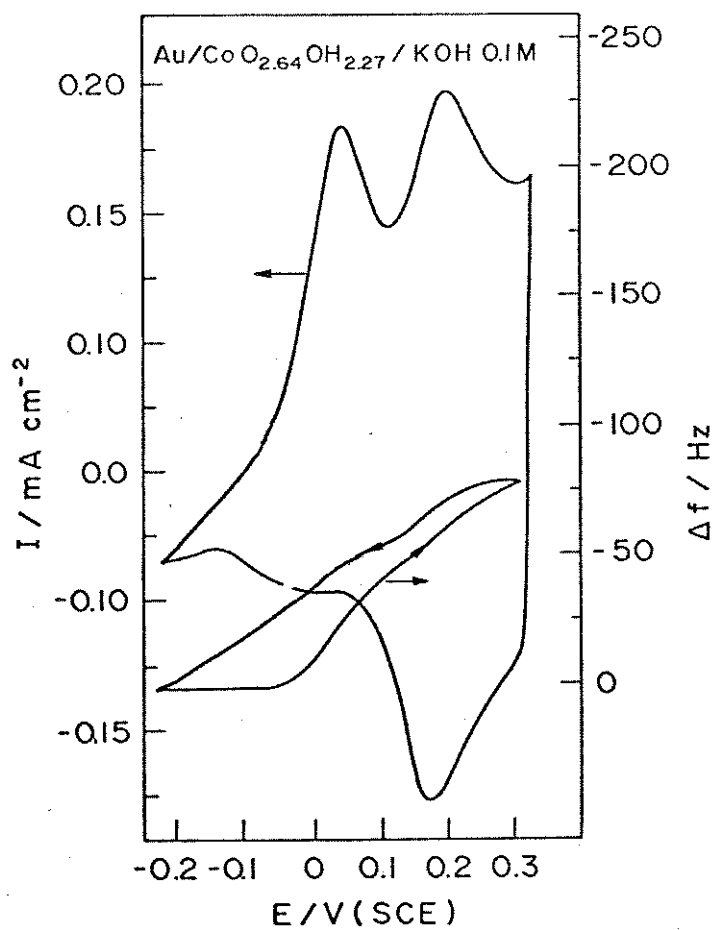
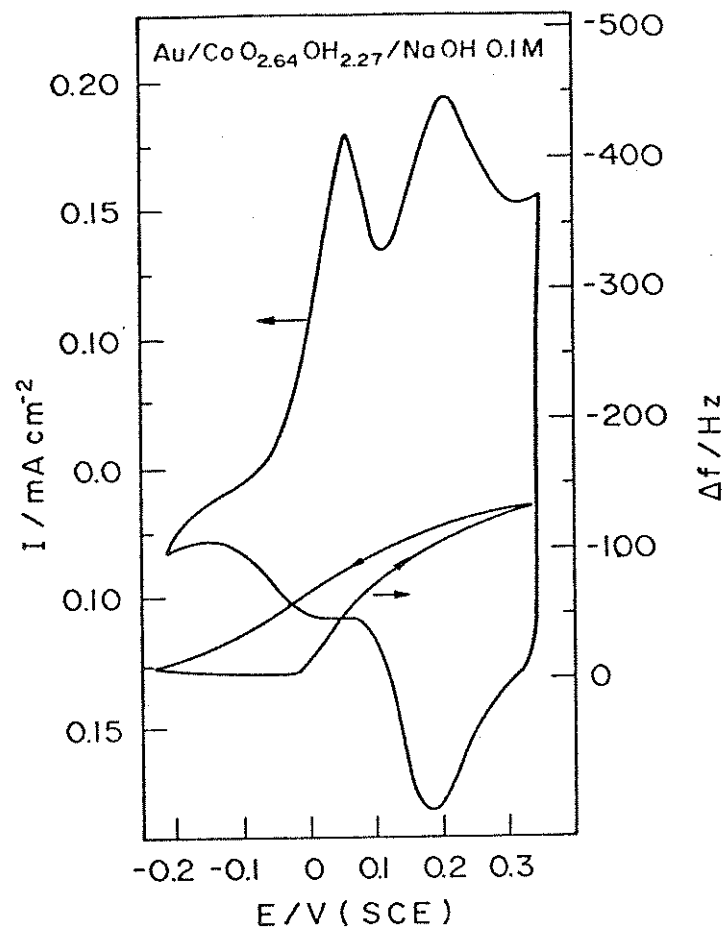
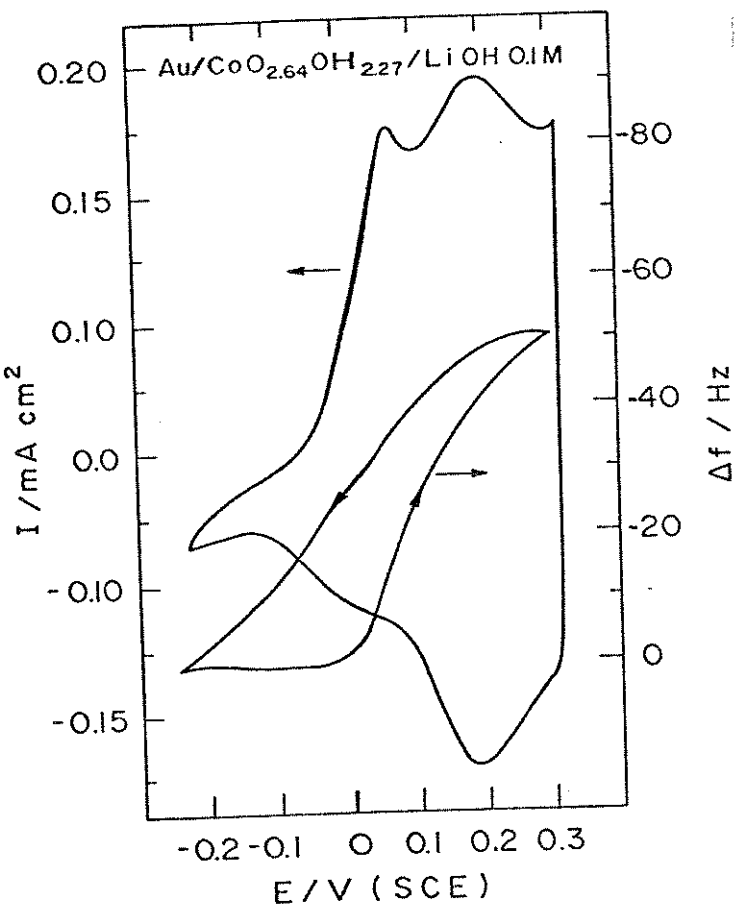
B) VARIACÃO DE MASSA DURANTE O PROCESSO ELETROQUÍMICO/ELETROCRÔMICO.

A voltametria cíclica juntamente com $E/\Delta f$ do filme de oxi-hidróxido de cobalto em eletrólitos alcalinos (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, todas com concentração 0.1M) é mostrada na Figura 28.

Nas curvas voltamétricas na faixa de potencial de -0.2 a 0.4V, para os eletrólitos LiOH, NaOH, KOH e RbOH (Figura 29) observamos a existência de dois processos anódicos. Em CsOH o voltamograma exhibe apenas um processo eletroquímico com potencial de pico anódico e catódico de 0.2V. A Tabela 7 apresenta os potenciais de pico I e pico II para os processos anódicos/catódicos.

Eletr.	Pico I an	/Pico VI cat.	PicoII an.	/Pico V cat.
LiOH	0.075	/0.050	0.20	/0.175
NaOH	0.065	/0.025	0.20	/0.20
KOH	0.055	/0.0	0.20	/0.175
RbOH	0.100	/0.050	0.23	/0.20
CsOH	-		0.20	/0.20

Tabela 7 - Potenciais de pico (V) para os processos anódicos/catódicos.



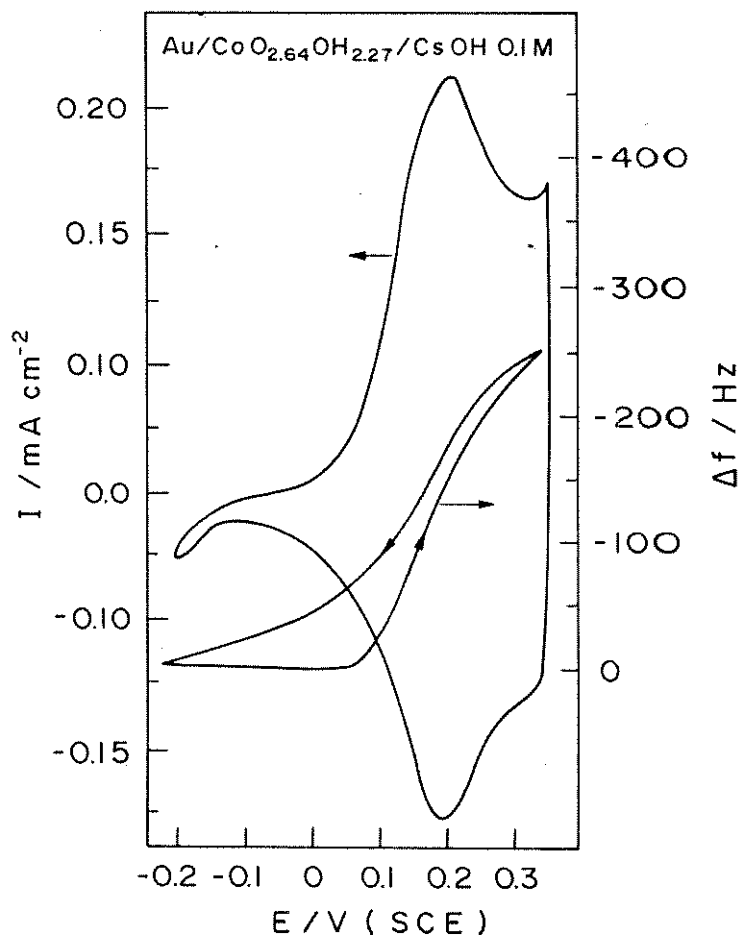
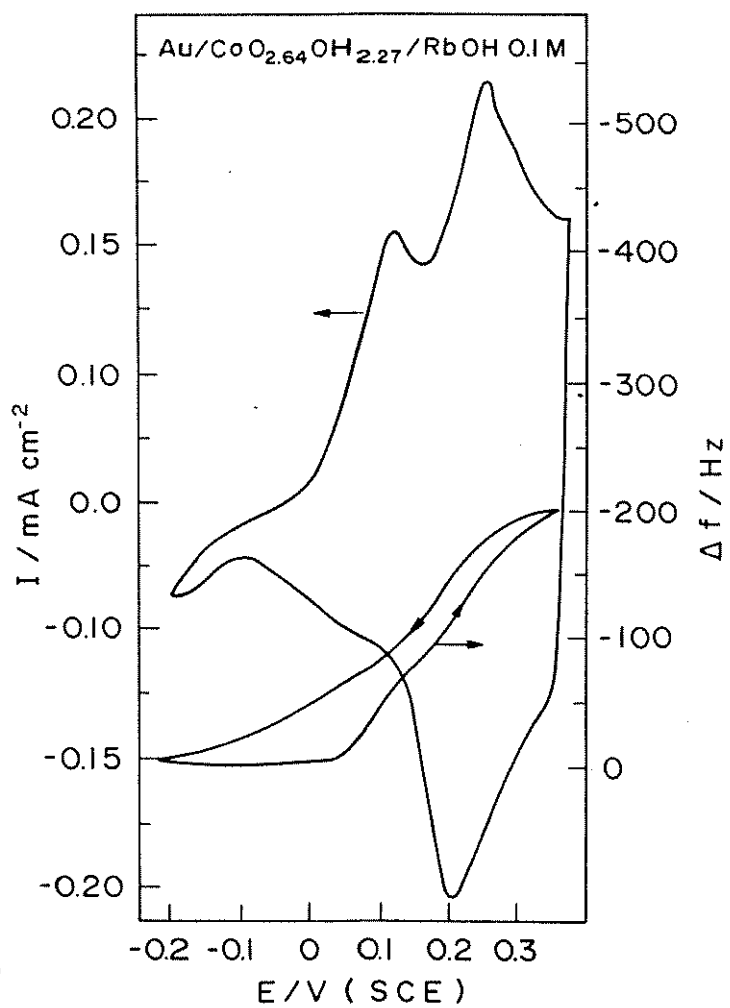


Figura 29 Voltametria cíclica com variação da frequência para o filme estudado em diversos eletrólitos: a)LiOH, b)NaOH, c)KOH, d)RbOH e e)CsOH em 0.1M a $v= 5\text{mV/s}$

A mudança do eletrólito praticamente não altera a carga total envolvida no processo redox do filme de oxi-hidróxido de cobalto conforme vemos na Tabela 8.

Eletr.	$Q_{an. d.} / C \text{ cm}^{-2}$	$Q_{cat. d.} / C \text{ cm}^{-2}$
LiOH	15.0	14.5
NaOH	15.0	14.5
KOH	16.0	16.0
RbOH	15.1	13.5
CsOH	14.7	13.5

Tabela 8-Densidade de carga para os processos anódicos/catódicos.

Com relação a análise da variação de massa ocorrida durante o processo redox do material, observamos um decréscimo na frequência (indicando um aumento de massa) no ciclo anódico entre -0.1 a +0.4V para todas as soluções eletrolíticas utilizadas. Esta queda da frequência inicia-se exatamente no potencial inicial de oxidação (pico I) do material. Ao entramos na região do segundo potencial de oxidação (pico II) observamos um decréscimo da frequência (menor ganho de massa), em todos os eletrólitos. Este fenômeno é melhor observado na Figura 30 e na Tabela 9 quando transformamos os dados de variação de frequência em variação de massa usando a equação de Sauerbrey.

Eletrólito	1° Proc. anód. $\Delta m/\Delta Q$ mg/C	2° Proc. anód $\Delta m/\Delta Q$ mg/C
LiOH	0.089	0.037
NaOH	0.22	0.11
KOH	0.13	0.07
RbOH	0.325	0.23
CsOH	0.39	0.39

Tabela 9- $\Delta m/\Delta Q$ para o primeiro e segundo processos.

Quando analisamos a variação de massa para os diversos eletrólitos alcalinos observamos um maior ganho de massa proporcional ao aumento do peso atômico do cation. Este fenômeno é melhor observado na Figura 30 e na Tabela 9.

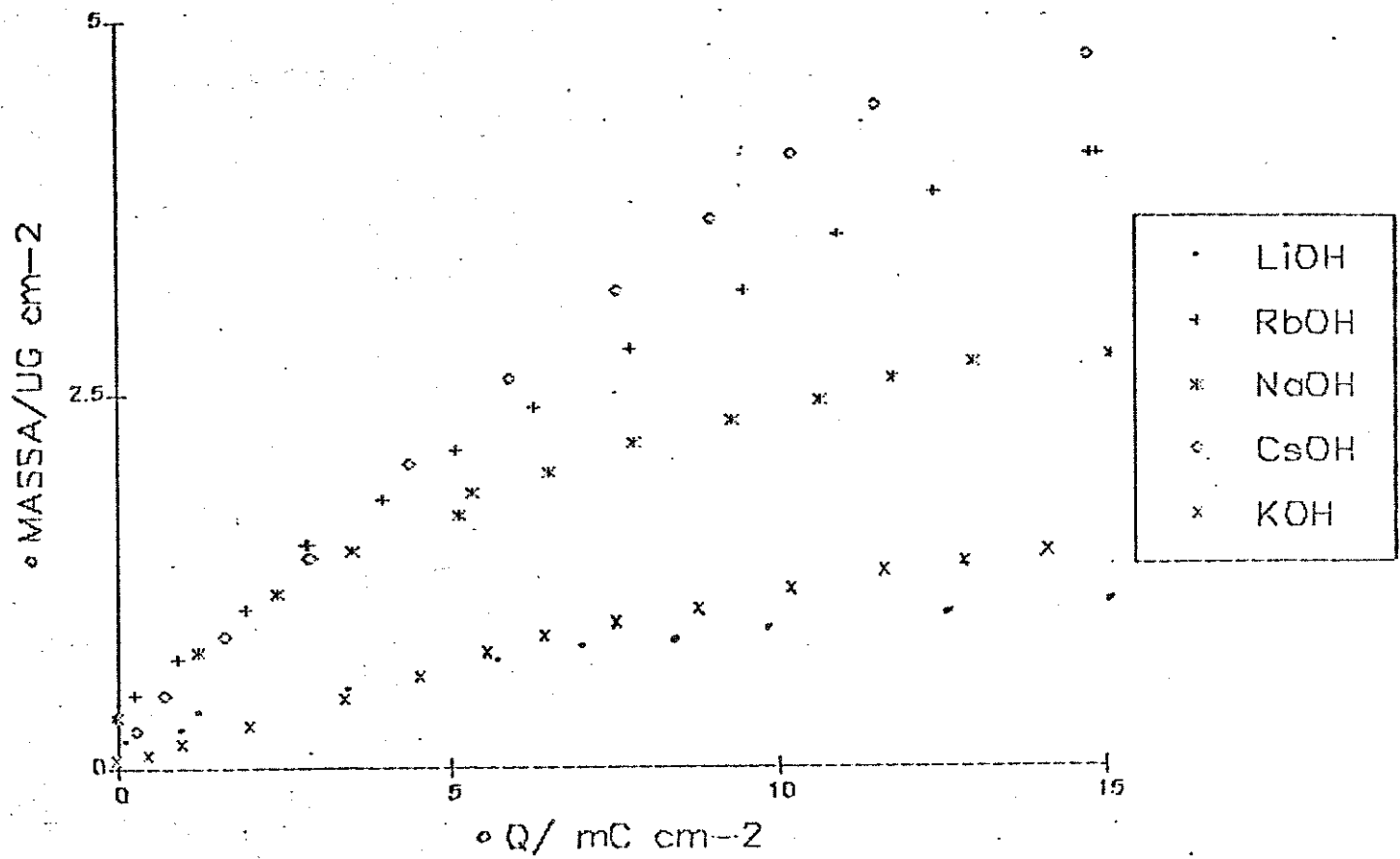


Figura 30 $\Delta m/\Delta Q$ em função da densidade de carga para os diferentes eletrólitos.

C) CRONOPOTENCIOMETRIA

A Figura 31 apresenta os resultados da análise cronopotenciométrica feita com o filme de oxi-hidróxido de cobalto. A parte superior apresenta a variação da transmitância monocromática e a parte inferior mostra a variação do potencial com a densidade de corrente aplicada.

Notamos que em baixas densidades de corrente $\pm 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 31 parte inferior) a variação de potencial mostra a presença de três processos eletroquímicos tanto na oxidação como na redução do material. Observamos estes três processos devido ao potencial eletroquímico possuir três patamares diferentes.

A altas densidades de corrente $\pm 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 31 parte inferior) não foi possível observar a presença destes processos, apresentando apenas um crescimento contínuo de potencial.

Na parte superior observamos que o processo de coloração do material é mais lento que o processo de clareamento, tanto a alta como a baixa densidades de correntes.

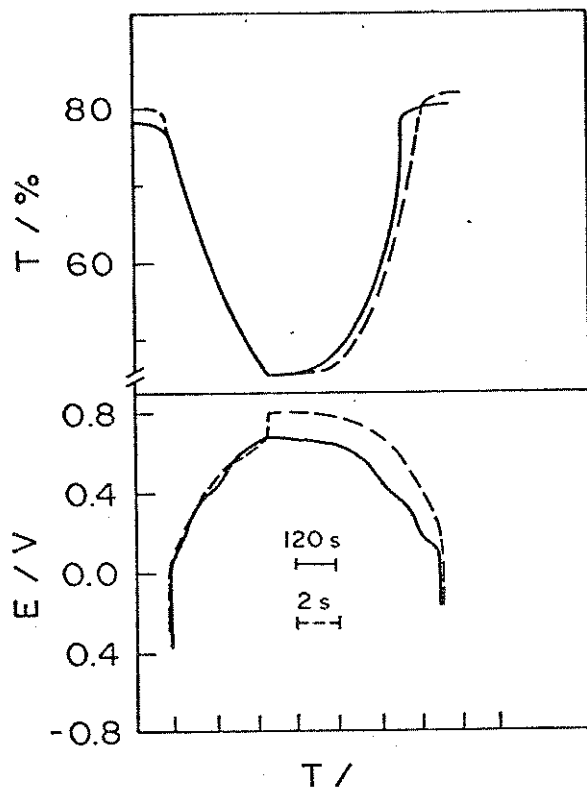


Figura 31 - Cronopotenciometria (parte inferior) para diferentes densidades de corrente associada a transmitância monocromática (parte superior) para o filme KOH 0.1M.

D) CRONOAMPEROMETRIA

A Figura 32 apresenta o gráfico da eficiência eletrocromica (cm^2/C) do filme de oxi-hidróxido de cobalto em KOH 0.1M em função do potencial aplicado (V) e do comprimento de onda (nm).

Notamos nesta figura que a eficiência eletrocromica do filme é maior no intervalo de potencial de -0.1 a 0.0V (pico I) e na faixa de comprimento de onda de 400 a 600nm, sendo de aproximadamente $30\text{cm}^2/\text{C}$. A eficiência eletrocromica após esta faixa de potencial começa a decrescer. O segundo máximo desta eficiência está presente na faixa de potencial de 0.1 a 0.2V (pico II), que é de aproximadamente $20\text{cm}^2/\text{C}$, sendo praticamente constante em toda faixa de comprimento de onda analisado (400 a 850 nm). Entre 0.2 a 0.55V (pico III) a eficiência eletrocromica é menor de $5\text{cm}^2/\text{C}$ em toda faixa de comprimento de onda.

O contraste óptico parcial (% T) do filme de oxi-hidróxido de cobalto em função do potencial aplicado e do comprimento de onda é mostrado na Figura 33. Observamos um pequeno contraste óptico ($\approx 1\%$) na região de -0.1 a 0.0V (pico I). Em potenciais mais positivos este contraste óptico atinge um máximo de aproximadamente 9% na faixa de 0.0 a 0.2V (pico II) e após esta faixa o contraste óptico começa a decrescer passando a aproximadamente 5% em 0.25 a 0.3V (pico III).

A Figura 34 apresenta o contraste óptico total (%T) do filme de oxi-hidróxido de cobalto em função do potencial aplicado (V) e

do comprimento de onda (nm). O contraste óptico total do filme é de aproximadamente 40% entre o estado claro (estado reduzido) e o estado escuro (estado oxidado). Observamos uma depressão em $\approx 0.1V$.

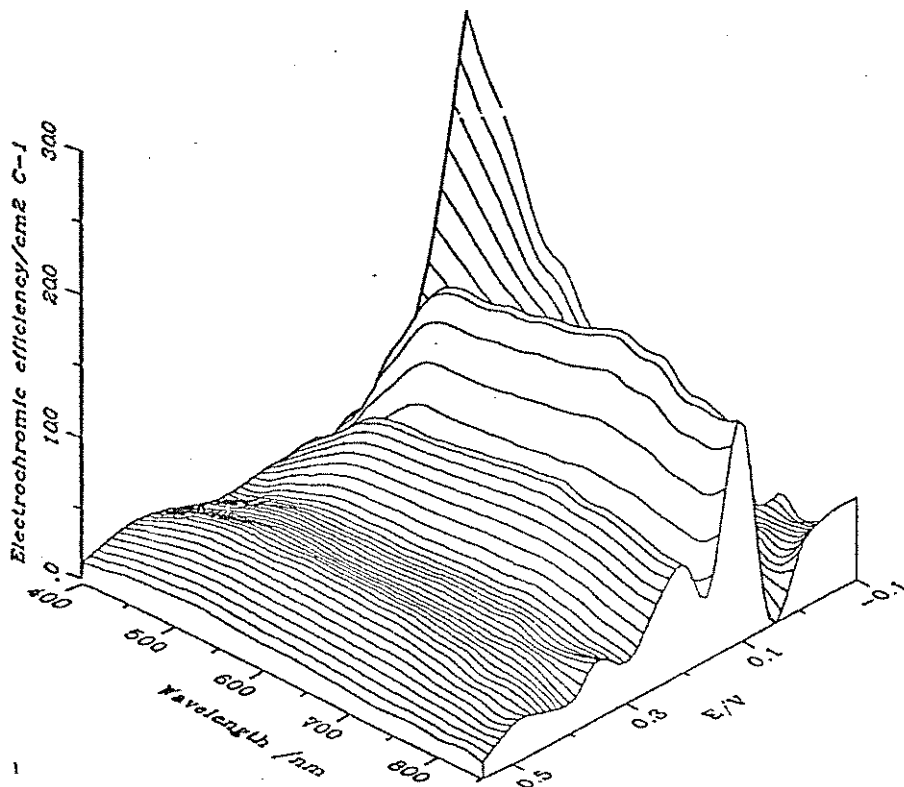


Figura 32 - Eficiência eletrocromica em função do comprimento de onda (nm) e do potencial aplicado (V) para o filme. KOH 0.1M.

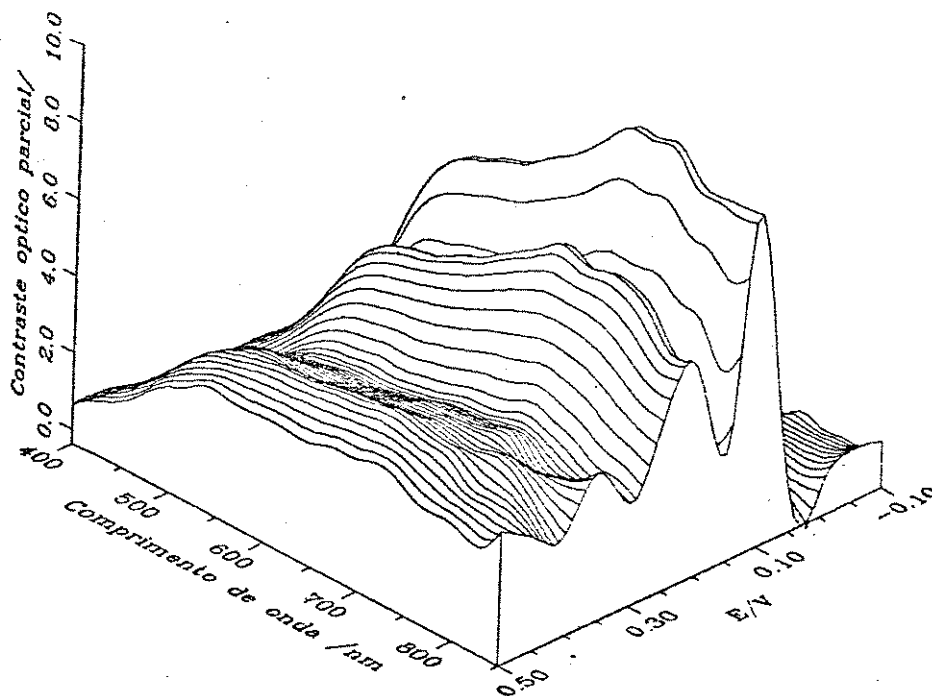


Figura 33 - Contraste óptico parcial do filme em função do comprimento de onda (nm) e do potencial aplicado (V). KOH 0.1M.

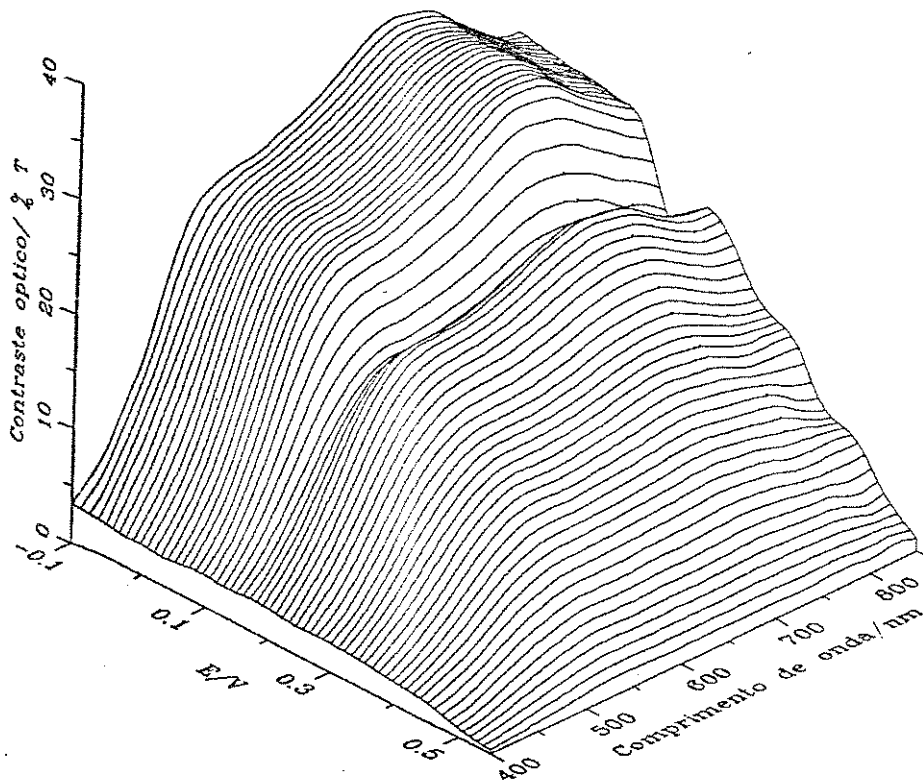


Figura 34 - Contraste óptico total em função do comprimento de onda e do potencial aplicado (V) para o filme. KOH 0.1M.

E) MEMÓRIA ÓPTICA

A memória óptica do material está representada na Figura 35 na forma do gráfico variação de transmitância monocromática (% T) vs tempo. Simultaneamente, apresentamos o gráfico de potencial vs tempo.

Ao oxidarmos ao máximo o filme de oxi-hidróxido de cobalto (estado escuro) através da aplicação de 0.4V e abrirmos o circuito, observamos a variação da transmitância em conjunto com a variação do potencial. Notamos que após a abertura do circuito, o filme muda o seu estado de coloração do cinza escuro (T=57.5%) para o amarelo claro (T= 82.5%). Simultaneamente a esta variação, o potencial também começa a decrescer, passando de 0.4V (estado colorido) à -0.20V (estado transparente) permanecendo inalterado indefinidamente neste estado de coloração. O tempo utilizado pelo filme para mudar a sua coloração do estado escuro para o estado claro foi de aproximadamente 7 minutos.

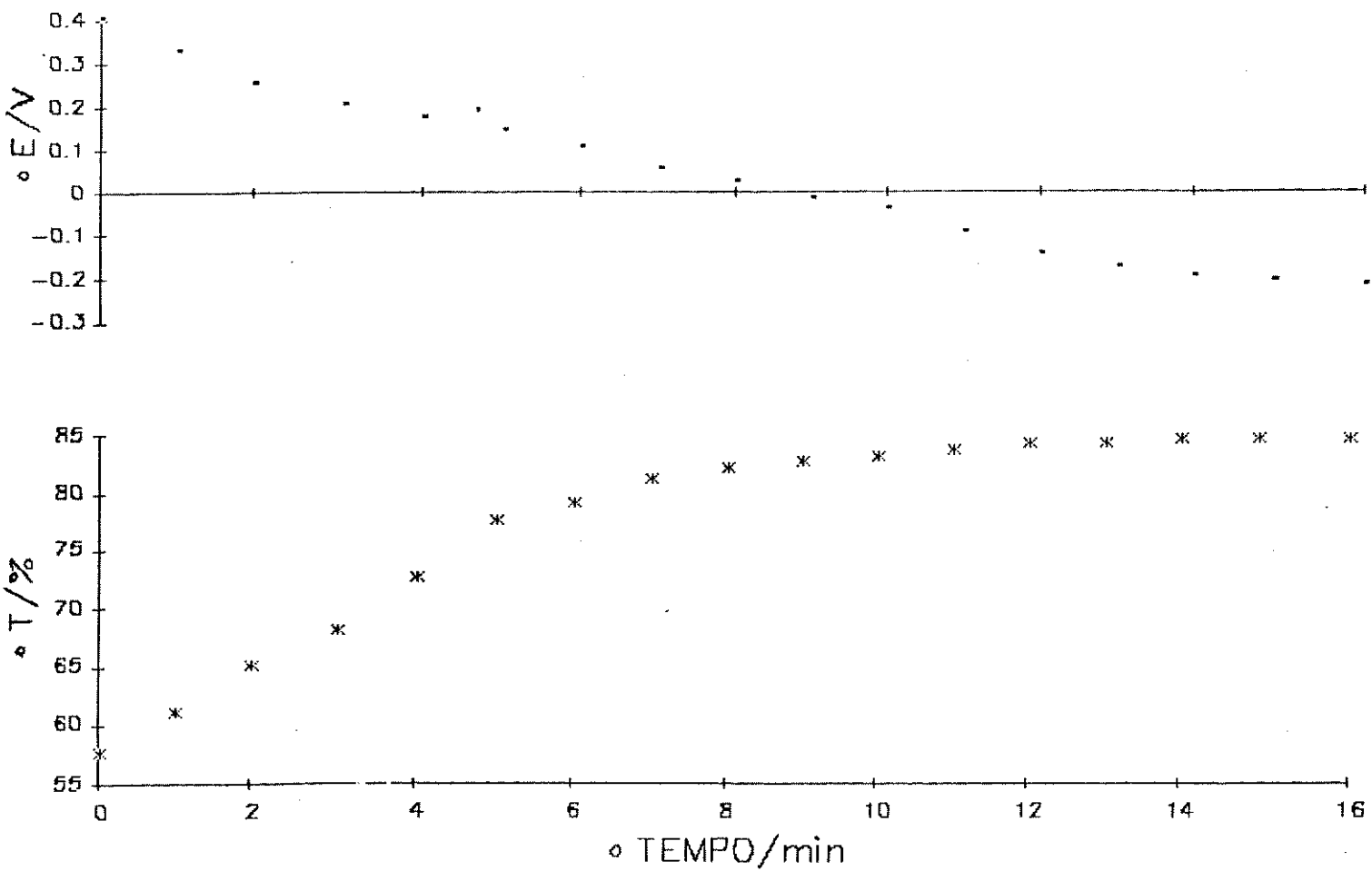


Figura 35 Memória óptica para o filme estudado

F) TEMPO DE RESPOSTA E DURABILIDADE DO FILME.

A Figura 36 mostra o gráfico cronoamperométrico do material, simultaneamente com o gráfico da variação da transmitância monocromática ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Observamos que no primeiro salto de potencial (0.0 a 0.65V) o filme passa do estado mais claro ($T = 81\%$, amarelo claro) para o estado o seu estado mais escuro ($T = 55\%$, cinza) em um tempo de aproximadamente 8 segundos. Ao invertermos o potencial (saltos de potencial de 0.65 a 0.0V) o filme passa do estado escuro para o estado claro em 6 segundos.

A carga envolvida nos processos de oxidação (estado escuro) e de redução (estado claro) são muito semelhantes nos primeiros ciclos, sendo de aproximadamente 13 mC/cm^2 .

Após 10^4 ciclos, os tempos de resposta permanecem praticamente inalterados. A carga envolvida nos processos de oxidação e redução, no entanto, variou após estes 10^4 ciclos, passando de 13 mC/cm^2 (para ambos os processos) à $4,4 \text{ mC/cm}^2$ para o processo de oxidação e $6,25 \text{ mC/cm}^2$ para o processo de redução. A transmitância do estado escuro para valores inicial de 55% pra 58% .

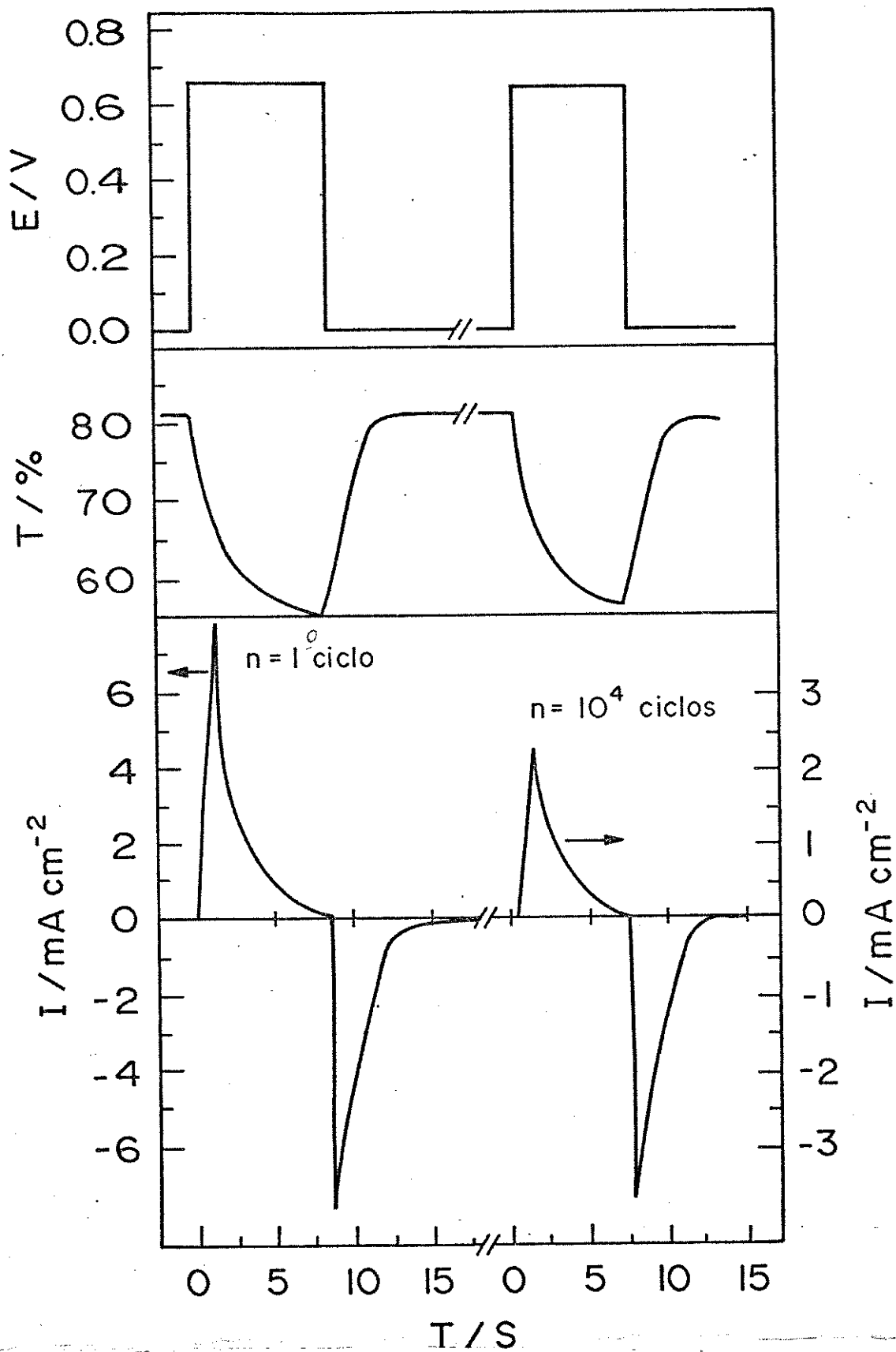


Figura 36 Variação temporal da densidade de corrente (parte inferior) e da transmitância (centro) do filme de oxi-hidróxido de cobalto submetido a pulsos de potencial (0-0.65mV) (parte superior).

CAPÍTULO V—DISCUSSÃO

V-1-FORMAÇÃO E ESTEQUIOMETRIA DOS FILMES DE OXI-HIDRÓXIDO DE COBALTO.

A) FORMAÇÃO DO FILME:

Os filmes crescidos através da eletrodeposição anódica de ions de Co^{II} possuem boas características quanto a homogeneidade e aderência sobre o substrato. Estas foram as conclusões obtidas das análises de microscopia óptica, análise de espessura e de aderência. A fragmentação do filme observada na análise feita por MEV foi atribuída à modificações morfológicas introduzidas na amostra pelo feixe de elétrons, não obtivemos assim nenhuma informação adicional quanto a morfologia do filme.

B) ESTEQUIOMETRIA DO FILME

Vários trabalhos investigaram a composição de filmes crescidos sobre eletrodos de cobalto formando oxi-hidróxidos de cobalto. Usando tanto técnicas eletroquímicas [26,27] como espectrocópicas [29]. Nesta seção discutiremos a determinação da estequiometria dos filmes por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas, e química.

Ao aplicarmos a corrente anódica durante a eletrodeposição,

os ions de $\text{Co}^{(\text{II})}$ se oxidam total ou parcialmente a $\text{Co}^{(\text{III})}$ na interface do eletrodo (vidro/ SnO_2) segundo a reação (11). O potencial de equilíbrio deste processo de deposição permanece constante em 0.830V.



A eletrodeposição de oxi-hidróxidos de cobalto III na interface eletrodo/solução é devido ao baixo valor do K_{ps} destes materiais (da ordem de 10^{-27}) e do pH da solução (pH = 7,5). Alguns dos possíveis produtos formados nesta eletrodeposição estão apresentados no diagrama de Pourbaix do sistema $\text{Co}/\text{H}_2\text{O}$ [36] (Figura 37). Observamos no diagrama (pH 7,5 e potencial em 0.830V) que os produtos termodinamicamente mais estáveis são os compostos $\text{Co}(\text{OH})_3$ e Co_3O_4 .

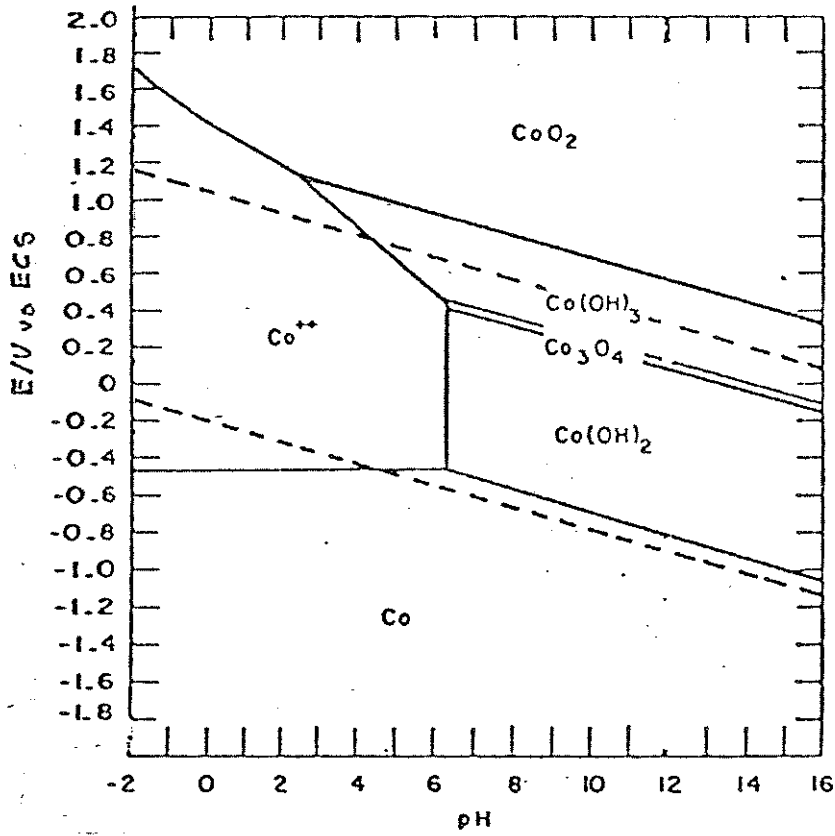


Figura 37 Diagrama de Pourbaix do sistema Co-H₂O em 25°C.

Entretanto, existem outras possibilidades de compostos de cobalto III mencionadas na literatura, como o Co_2O_3 [29] e o CoO(OH) [26]. Para tentar distinguir a composição final do filme entre os possíveis produtos citados acima, foram feitas várias análises como: ESCA, termogravimetria, e eletrogravimetria.

As seções a seguir apresentam as discussões referentes aos resultados destas análises.

B-2) ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELÉTRON EXCITADOS POR RAIO-X (XPS)

A análise de XPS (Figura 21) apresentou importantes resultados na determinação da estequiometria do material depositado.

Para calcularmos os valores das energias de ligação a partir das linhas do $\text{Co } 2p^{3/2}$ e do $\text{O } 1s$ da amostra, tentamos ajustar as bandas referentes a estas ligações à uma gaussiana. Entretanto este procedimento para a obtenção dos valores das energias de ligação era ineficiente, pois não era possível ajustar perfeitamente as bandas do $\text{Co } 2p^{3/2}$ e do $\text{O } 1s$ em suas respectivas gaussianas. Segundo Chuang [37,38] as energias de ligações referentes as linhas do $\text{Co } 2p^{3/2}$ e do $\text{O } 1s$ dos óxidos de cobalto apresentam uma superposição de duas bandas. A Figura 38 apresenta a deconvolução das bandas de $\text{Co } 2p^{3/2}$, $3s$ e do $\text{O } 1s$ feito por Chuang.

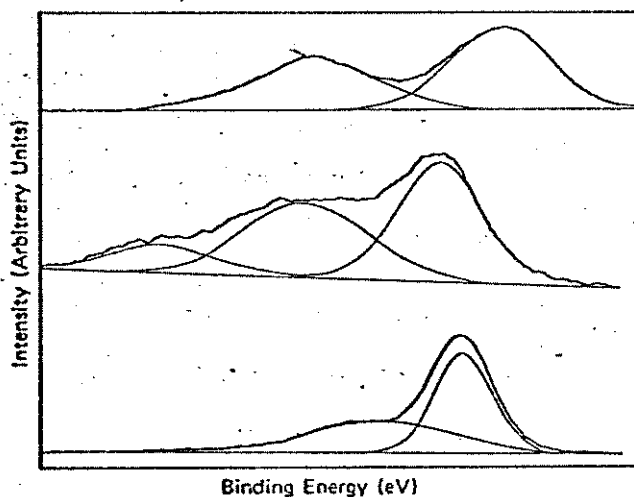


Figura 38 Deconvolução das curvas $\text{Co } 2p^{1/2}$ (parte superior), $3s$ (centro) e $\text{O } 1s$ (parte inferior) em gaussianas.

Assim, seguindo o procedimento de Chuang [37,38] para a interpretação dos espectros de XPS dos óxidos de cobalto, fizemos a deconvolução em gaussianas das bandas referentes às ligações Co 2p^{3/2} e do O 1s e obtivemos os seguintes valores de energias de ligação, Tabela 10.

Região espectral	Energia de ligação(eV)		
Co 3s	107.1	102.6	
O 1s	531.1	529.3	
Co 2p ^{3/2}	780.5 (+intensa)	782.4 (-intensa)	S.O* = 14.9

* S.O -Separação spin-orbita

Tabela 10-Energias de Ligações para a Amostra.

Chuang e cols. [37,38] e McIntyre e cols. [39] apresentaram uma série de resultados referentes a análise de óxidos e hidróxidos de cobalto por XPS. As Tabelas 11 mostram os resultados referentes aos compostos CoO, Co(OH)₂, Co₃O₄, CoO(OH) e Co₂O₃ respectivamente.

Tabela 11

Composto	Região espectral	Energia de ligação(eV)	
CoO ^[37]	Co 3s	106.9	102.2
	O 1s	531.2	529.6
	Co 2p ^{3/2} (sat.)	786.4	780.5 S.O = 15.9
Co(OH) ₂ ^[37,38]	Co 3s	108.0	103.0
	O 1s	531.6	
	Co 2p ^{3/2} (sat)	786.8	781.3
S.O = 16.0			
Co ₃ O ₄ ^[37]	Co 3s	106.9	102.2
	O 1s	530.8	529.5
	Co 2p ^{3/2} (Co II)	780.7	779.6 (Co III)
S.O = 14.9			
CoO(OH) ^[39]	Co 3s	103	
	O 1s	531.2 (O-H)	529.6 (Co-O)
	Co 2p ^{3/2}	780.5	S.O = 15.0
Co ₂ O ₃ ^[39]	Co 3s	102.7	
	O 1s	529.9	
	Co 2p ^{3/2}	779.9	

Comparando os resultados experimentais com os dados obtidos na literatura podemos dizer que o material preparado neste trabalho é composto de uma mistura de óxidos e hidróxidos de Co^{II} e Co^{III} com predominância de Co^{III} e de ligações O-H. Esta conclusão foi tirada de três resultados apresentados abaixo:

(i)-A energia de ligação de maior intensidade para a linha $\text{Co } 2p^{3/2}$ (780.5 eV), refere-se a compostos de Co^{III} [37], enquanto que a de menor intensidade provavelmente refere-se a compostos de Co^{II} . A presença de um pequeno satélite de pouca intensidade em 788.4 eV indica a presença de compostos de Co^{II} .

(ii)-A separação spin-órbita (S.O = 14.9 eV) mostra a presença de compostos de Co^{III} (S.O = 15,0) [37-39].

(iii)-A concentração das ligações Co-OH presente na amostra é maior que a concentração de Co-O, isto porque a intensidade do pico O(1s) é maior em 531.1 eV (Co-OH) que em 529.3 eV (Co-O).

A linha do $\text{Co } 2p^{3/2}$ do composto CoO(OH) , idêntica à linha do $\text{Co } 2p^{3/2}$ presente na amostra, e a separação spin-órbita são praticamente iguais. O composto CoO(OH) também apresenta energias de ligação Co-OH e Co-O compatíveis com as linhas O (1s) observadas na amostra. Portanto o composto CoO(OH) possivelmente está presente na composição do filme.

Não foi possível analisarmos a estequiometria do composto de Co^{II} devido ao deslocamento da energia de ligação da linha $\text{Co } 2p^{3/2}$ da amostra com relação as energias de ligações comuns existentes em óxidos ou hidróxidos de Co^{II} [37]. Como o XPS é uma

técnica de análise superficial (30 Å) nós não podemos saber se a presença de Co^{II} mostrada no espectro, está apenas presente na superfície do filme ou em todo o "bulk". Entretanto por se tratar apenas de traços de concentração nós trataremos as espécies de Co^{II} como óxidos ou hidróxidos nas discussões apresentadas a seguir.

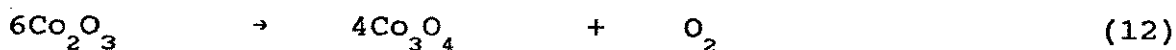
Estes resultados indicam que, durante o crescimento do filme (hidróxido de Co^{III}) tivemos uma precipitação por arraste de ions de Co^{II} na forma de óxido e/ou hidróxido.

A proporção das ligações Co-OH com relação a Co-O presente no filme foi medida através do cálculo das áreas delimitadas pelas curvas referentes à ligação O (1s) (referentes as ligações Co-OH e Co-O) e é de aproximadamente 9:1. Entretanto esta medida representa apenas uma aproximação para as concentrações relativas das ligações Co-OH e Co-O, isto porque existe um alto erro nesta medida (aproximadamente 30%).

B-3) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA:

Esta análise (Figura 22) foi realizada com o intuito de calcularmos a estequiometria final do material. Até este estágio sabemos pelo resultados de XPS que o filme é formado principalmente de hidróxidos de cobalto III com uma menor concentração de óxido e/ou hidróxido de cobalto II, além de uma proporção aproximada das ligações Co-OH e Co-O. Podemos então propor que a composição inicial do filme é de: $\text{Co}_x\text{O}_y\text{H}_z$.

Sabemos que as transições três e quatro (380 a 450°C e 810 a 850°C, respectivamente), observadas no termograma (Figura 22), são devidas às transições de fase apresentadas abaixo, reações 12 e 13 respectivamente [40]:



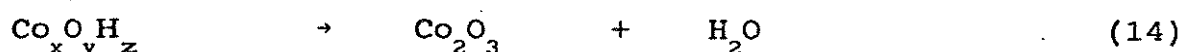
A perda de massa observada no termograma ($\approx 5\%$), é compatível com a perda de massa calculada para reação 12 (3,3%).¹



1- Nesta transição observamos uma rápida inversão na 1ª derivada da curva ATG em aproximadamente 185°C, correspondendo provavelmente a uma transição de fase exotérmica que ocorreu na estrutura cristalina do material. Este tipo de transição é bastante comum em alguns óxidos de metais de transição [45].

A perda de massa experimental é de 6,3% e a calculada para a reação 13 é de 6,6%, sendo também similares entre si.

A primeira perda de massa observada no termograma (25° a 80°C) refere-se a saída de água. Em 200 a 300°C ocorre a formação do Co_2O_3 [40]. A partir da formação do Co_2O_3 , calculamos as possíveis composições que poderiam ocorrer após a reação de desidratação (200° a 300°C) segundo reação:



A perda de massa experimental utilizada para o cálculo da estequiometria do material estudado é de 21%.

Segundo esta transição o produto formado é o $\text{CoO}_{2.64}\text{H}_{2.27} \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}^2$.

Relacionando os resultados apresentados pelo XPS, que indicou a presença de traços de Co^{II} (óxidos e/ou hidróxidos) e hidróxido de Co^{III} em maior concentração, com o resultado obtido da análise termogravimétrica, a composição final do filme é, provavelmente: $0.635 \text{Co}(\text{OH})_3 \cdot 0.362 \text{CoO}(\text{OH}) \cdot 0.003 \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0.4 \text{H}_2\text{O}$.

A proporção das concentração das ligações Co-OH (referentes a $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{CoO}(\text{OH})$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$) e Co-O (referente a $\text{CoO}(\text{OH})$) deste composto é de 6,4 : 1 sendo compatível com o valor obtido pelo XPS (conc. das lig.= 9 : 1 ±30%).

2 A água observada na composição do produto formado provém da primeira transição observada no termograma (25 a 80°C, perda de massa de aproximadamente 7%).

B-4) ELETROGRAVIMETRIA

A análise eletrogravimétrica (Figura 23) feita com a microbalança a cristal de quartzo foi realizada para comprovarmos a estequiometria do filme durante o crescimento ("in-situ").

Através do monitoramento do crescimento do filme com a microbalança pudemos obter a relação experimental da quantidade de massa que foi depositada sobre o eletrodo (Δm), pela variação de carga (ΔQ) envolvida no processo ($\Delta m/\Delta Q = 1.07 \text{ mg/C}$).

Para obtermos o produto formado através do processo de eletrodeposição é necessário a comparar o resultado experimental com os resultados dos cálculos de $\Delta m/\Delta Q$ (calculado a partir da lei de Faraday) para as quatro hipóteses mostradas anteriormente (seção V-1.B) e para a mistura de óxidos apresentada no resultado obtido pelo XPS. As variações de massa calculadas para estas hipóteses estão apresentadas na tabela 12.

Filme Formado	$\Delta m/\Delta Q$ (mg/C)
$\text{Co}(\text{OH})_3$	1,13
CoOOH	0,95
Co_2O_3	0,86
Co_3O_4	2,50
$\text{CoO}_{2,64}\text{H}_{2,27} \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$	1,13

Tabela 12- Valores calculados de $\Delta m/\Delta Q$ para os possíveis produtos:

A composição $\text{CoO}_{2,64}\text{H}_{2,27} \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$ obtida pelas análises anteriores, é bastante viável devido a concordância entre os resultados $\Delta m/\Delta Q$ calculados e experimental.

A probabilidade do filme ser um material de uma única estequiometria está descartada pela análise feita por XPS, mostrando a existência de um composto com composição mista de hidróxidos e óxidos.

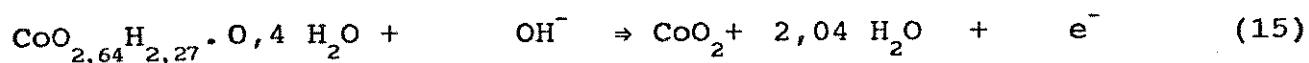
Com a análise eletrogravimétrica pudemos comprovar a estequiometria do material como $\text{CoO}_{2,64}\text{H}_{2,27} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ obtida da análise termogravimétrica.

V-2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROCRÔMICA

A) ANÁLISE ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CICLÍCA

Para caracterização eletroquímica do filme de $\text{CoO}_{2,64}\text{H}_{2,27} \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$ foram realizados experimentos de voltametria cíclica com o acompanhamento da variação da transmitância monocromática e experimentos eletrogravimétricos durante a voltametria cíclica.

No primeiro ciclo anódico (Figura 24), temos a oxidação do filme $\text{CoO}_{2,64}\text{H}_{2,27} \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}$ para o CoO_2 segundo a reação:



Em condições de estabilização, as cargas anódica e catódica envolvidas no processo são muito parecidas ($14,0 \text{ mC/cm}^2$ e $12,0 \text{ mC/cm}^2$, respectivamente) e as curvas de voltametria cíclica exibem três pares redox na faixa de potencial de -0.1 a 0.4 V (Figura 25). A presença destes três pares redox indica a formação de espécies Co^{II} no eletrodô.

Na Figura 26 observamos a relação existente entre os picos I/VI, II/V e II/IV através da alteração dos limites de potencial anódico.

Pela Figura 28 observamos que a corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura. A Tabela 13 apresenta $|\frac{A_p}{I_p}|$, ΔE e $|E_p - E_{p/2}|$, para a caracterização de um sistema reversível.

	1° Proc.Redox	2° Proc.Redox
$ I_p^A / I_p^C $	1.1	0.9
$\Delta E_p = E_p^A - E_p^C$ (mV)	60	100
$ E_p - E_{p/2} $ (mV)	60	80

Tabela 13- $|I_p^A / I_p^C|$, ΔE e $|E_p - E_{p/2}|$ para ofilme formado:

Podemos dizer que o filme em solução de KOH é um sistema que possui características de um sistema reversível. Entretanto, este diagnóstico de sistema reversível é adotado para sistemas diferentes do que estamos tratando. Sabemos que o eletrodo utilizado ($\text{CoO}_{2,64}\text{H}_{2,27} \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O} / \text{SnO}_2$) não se trata de um eletrodo inerte (por exemplo Pt) e sim de um eletrodo que modifica as suas propriedades eletroquímicas, ópticas e elétricas durante a análise eletroquímica. Sabemos também que as reações redox não acontecem somente na interface do eletrodo (como em Pt em soluções eletrolíticas) como também no seio do material. Entretanto vários trabalhos publicados fazem esta comparação [26,28] com o intuito de propor um mecanismo de reação para o processo eletroquímico de eletrodos de cobalto.

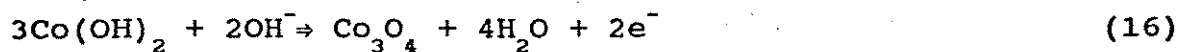
A interpretação do voltamograma estabilizado, em termos de espécies formadas durante o processo redox do composto, foi realizada comparando os potenciais de pico (E_p vs ECS) do composto estabilizado eletroquimicamente com os potenciais de equilíbrio termodinâmicos de uma reação de meia cela (E vs ECS) a 25°C calculada por Behl [26]. Esta interpretação só é possível se

considerarmos as características reversíveis das reações eletroquímicas (mencionadas acima) na faixa de potencial estudado (-0.4 a 0.6V). Na Tabela 14 mostramos os potenciais de equilíbrio termodinâmico para os possíveis compostos formados durante o processo eletroquímico.

Par redox conjugado	E/V (vs ECS)
$3\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \Rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-0.13
$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \Rightarrow \text{CoO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	0.01
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3\text{CoO}(\text{OH}) + \text{e}^-$	0.28
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{OH}^- \Rightarrow 3\text{CoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	0.54
$\text{CoO}(\text{OH}) + \text{OH}^- \Rightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	0.62

Tabela 14-Potenciais de Equilíbrio Padrão para o Sistema Co/KOH 0.1M [26].

O primeiro pico de oxidação mostrado no voltamograma estabilizado (Figura 25) apresenta-se na região de baixo potencial (-0.2 a 0.0V) e está relacionado predominantemente com a reação de oxidação do $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ [26]. De acordo com a Tabela 14 [26], o material formado é constituído de um óxido intermediário, Co_3O_4 segundo a seguinte reação:



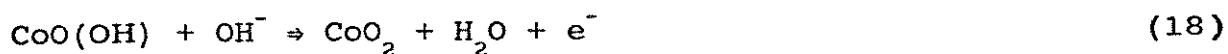
Em potenciais mais positivos, temos o segundo pico de

oxidação do material (0.2V). Comparando o potencial de pico com os resultados termodinâmicos mostrados na Tabela 14 a reação mais provável está apresentada a seguir:



Neste pico de oxidação (pico II) nós temos a formação do $\text{CoO}(\text{OH})$.

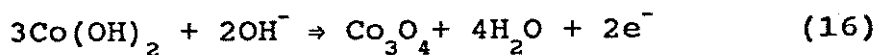
A última oxidação (pico III) se encontra na faixa de potencial de 0.4 a 0.6 V onde temos a oxidação do $\text{CoO}(\text{OH})$ para o CoO_2 de acordo com a seguinte reação:

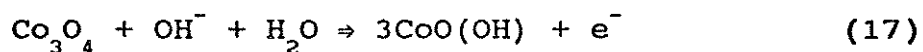


A carga envolvida neste processo de oxidação não foi analisada devido a este processo estar superposto com a reação de evolução de oxigênio.

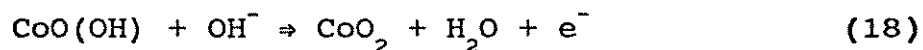
Considerando-se apenas as análises eletroquímicas, o esquema de reação para a eletro-oxidação do filme de oxi-hidróxido de cobalto em KOH é o mesmo proposto por Belh (apresentado abaixo) devido a grande similaridade entre os potenciais de pico (ECS) do composto estabilizado eletroquimicamente com os potenciais de equilíbrio termodinâmicos.

Mecanismo da eletro-oxidação do filme estudado:





e



Observamos neste mecanismo as variações de massa durante as reações de eletro-oxidação do material. Na primeira reação (16) observamos uma perda de massa referente a oxidação de Co(OH)_2 (P.M.= 93) a Co_3O_4 (P.M.= 241). Na segunda reação notamos um pequeno ganho de massa relacionado a oxidação do Co_3O_4 (P.M.= 241) a CoO(OH) (P.M.= 92). Na terceira reação temos novamente uma perda de massa referente a oxidação do CoO(OH) (P.M.= 92) para o CoO_2 (P.M.= 91).

Estas variações de massa calculadas para o processo de eletro-oxidação do filme foram observadas por eletrogravimetria durante processo de eletro-oxidação.

B) ELETROGRAVIMETRIA

Primeiramente analisamos o voltamograma do filme em solução de KOH 0.1M (Figura 29.c), para verificarmos se este é similar a voltametria do material quando depositado sobre SnO₂. A faixa de potencial escolhida nesta caracterização não avançou até a região de potencial de evolução de oxigênio (-0.3 a 0.35V). A carga e a variação de massa envolvidas nesta região estão comprometidas. Isto ocorre devido ao mascaramento da carga envolvida no processo de eletro-oxidação do material (reação 18) pela carga da reação de evolução de oxigênio e pela possível formação de microbolhas de oxigênio sobre o filme. Isto afeta a medida da frequência de oscilação do quartzo, e conseqüentemente altera a medida da variação de massa.

A Figura 29.c mostra a presença de dois nítidos processos anódicos em 0.040 e 0.2V e os respectivos processos catódicos em 0.0V (pouco definido) e 0.175V (bem definido). A razão $I_{P.an\ d.}/I_{P.cat\ d.}$ para os dois processos existentes são praticamente igual a um. As densidades de carga envolvidas nos processos anódico e catódico são praticamente idênticas (aproximadamente 16mC/cm²).

A similariedade entre os potenciais de pico (observados durante a voltametria da amostra depositada sobre SnO₂ e a voltametria do filme depositado sobre Au) e a existência de dois processos anódicos e dois catódicos antes de alcançar o potencial de evolução de oxigênio, nos permitem comparar a variação de massa

existente no mecanismo redox proposto durante os experimentos voltamétricos do filme/SnO₂ com a variação de massa observada durante a voltametria feita do filme/Au.

A Figura 29.c apresenta a voltametria cíclica juntamente com a variação de frequência ocorrida durante o processo redox. Observamos nesta Figura que a variação de frequência no processo anódico diminui continuamente durante o primeiro processo redox (pico I) indicando que neste processo existe um ganho de massa. Este aumento de massa observado prossegue durante o segundo processo redox (pico II), porém com intensidade menor quando comparada com a variação do primeiro processo.

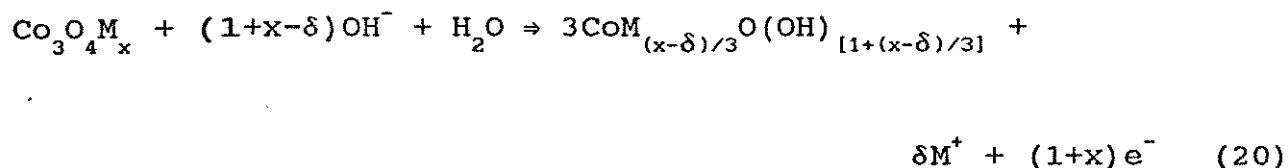
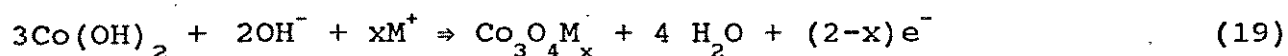
O ganho de massa durante o processo anódico, vem a contradizer o mecanismo proposto por Belh discutido na seção anterior, onde apresenta uma perda de massa global em todo mecanismo. A diferença de massa existente entre o mecanismo proposto e a análise eletrogravimétrica, indica que algum ion está sendo intercalado durante o processo de eletro-oxidação do filme (durante a coloração do material).

Analisamos a variação de massa durante o processo de eletro-oxidação com vários eletrólitos alcalinos (variando somente o cation), para verificar a natureza do ion que está sendo intercalado no filme durante este processo. As soluções utilizadas foram LiOH, NaOH, KOH, RbOH e CsOH todas 0.1M e deaeradas.

A Figura 30 mostra que conforme aumentamos o peso atômico do cation do eletrólito, obtemos um maior ganho de massa, utilizando a mesma quantidade de carga. Observamos também que a variação $\Delta m/\Delta Q$ para o primeiro processo é maior que para o segundo (Tabela

9), indicando que o cátion participa mais intensamente no primeiro processo eletroquímico (maior variação de massa) que no segundo onde observamos uma diminuição neste ganho de massa.

Analisando o ganho de massa do filme nos diversos eletrólitos, a variação de carga envolvida no processo de eletro-oxidação e a diferença entre o $\Delta m/\Delta Q$ do primeiro processo com o segundo processo de eletroquímico, propomos o seguinte mecanismo de reação:



Este mecanismo é mais completo que o apresentado por Belh [26], que não levou em consideração a participação do cátion durante o processo de eletro-oxidação do oxi-hidróxido de cobalto.

No mecanismo proposto por nós o primeiro processo eletroquímico está relacionado a intercalação total do cátion do eletrólito no filme. Esta intercalação explica o aumento de massa do filme durante o primeiro processo anódico.

No segundo processo de eletro-oxidação do material observamos uma diminuição no ganho de massa, atribuída a uma deintercalação parcial do cátion.

A intercalação anódica de cátions no filme de oxi-hidróxido

de cobalto provavelmente acontece para estabilização da estrutura cristalina do material.

As curvas voltamétricas nos eletrólitos LiOH, NaOH, KOH e RbOH mostram a presença de dois processos anódicos e dois catódicos (pico I/pico VI e pico II/pico V, Tabela 7). Observamos uma variação nos potenciais de pico referentes ao primeiro processo de oxidação com a intercalação dos diferentes cátions. Com relação a solução de RbOH o potencial de pico para o primeiro processo está deslocado na direção de potencial mais positivo ($E_p = 0.1V$). Este deslocamento, no caso da solução de CsOH, provavelmente leva à superposição do pico I com o pico II, apresentando portanto, apenas um pico redox largo II/V em 0.2V. A ocorrência destas variações de potencial de pico com a intercalação do cátion ao filme é mais uma evidência que o cátion do eletrólito participa do mecanismo de eletro-oxidação do filme formado.

O mecanismo eletroquímico proposto nos dá uma visão qualitativa do mecanismo de intercalação de íons nos oxi-hidróxidos de cobalto. Um estudo mais aprofundado sobre este mecanismo poderá responder o porque da intercalação de um cátion durante um processo de eletro-oxidação do material. A variação do potencial de pico apresentada no primeiro processo eletroquímico com a mudança do cátion do eletrólito também poderá ser esclarecida com este estudo.

CARACTERIZAÇÃO ELETROCRÔMICA

c) ANÁLISE CRONOPOTENCIOMÉTRICA

A variação de transmitância em $\lambda = 632,8\text{nm}$ apresentou um $\Delta T = 30\%$ entre o estado claro e o escuro, (Figura 31 superior). A eficiência eletrocromica deste material, calculada neste experimento ($EE = 21\text{cm}^2/\text{C}$), é comparável a de outros óxidos de metais de transição [7].

No cronopotenciograma (Figura 31) observamos que, a variação da transmitância está interligada com o potencial. Isto porque ao aplicarmos uma corrente anódica (+J) a transmitância começa a variar partindo do estado de máxima transparência estabilizando-se no estado colorido simultaneamente com o potencial (potencial de evolução de oxigênio). Ao invertermos o sentido da corrente o mesmo comportamento apontado acima é observado, a transmitância varia do estado de maior coloração para o estado transparente estabilizando-se simultaneamente com o potencial (potencial de evolução de hidrogênio). A dependência da variação de coloração com o potencial também foi observado em experimentos de voltametria cíclica, apresentado a seguir.

D)ANÁLISE ELETROCRÔMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

A Figura 26 mostra o voltamograma e a variação de transmitância "in-situ" para diversos limites de potenciais anódicos. Deste experimento observamos que o segundo processo eletroquímico é opticamente mais ativo que os demais devido a maior variação de transmitância observada nesta faixa de potencial (0.2 a 0.3V). Entretanto nós não podemos afirmar apenas por este experimento, que o segundo processo eletroquímico é o principal responsável pela variação de coloração deste material eletrocrômico. A técnica de voltametria cíclica é uma técnica potenciodinâmica, isto é, o potencial varia com o tempo. Se o tempo de variação de potencial for mais curto que o necessário para que ocorram os processos de transporte de massa ou de carga no material, a variação de transmitância não corresponderá ao máximo que se pode obter. Com isso pode ser que o primeiro processo eletroquímico (-0.1 a 0.05V) não tenha tido o tempo necessário para apresentar a sua variação de transmitância com a velocidade de varredura aplicada (10mV/s).

Em consequência, para analisarmos o processo redox opticamente mais ativo realizamos experimentos potencioestáticos.

E) ANÁLISE ELETROCRÔMICA POR CRONOAMPEROMETRIA

A eficiência eletrocromática (EE) para cada salto de potencial (0.05 em 0.05V) (Figura 32) mostrou que o processo de maior eficiência eletrocromática correspondia ao primeiro processo redox do material. O valor desta EE na faixa de -0.1 a 0.05V é de $30\text{cm}^2/\text{C}$ sendo maior que a apresentada no segundo processo ($20\text{cm}^2/\text{C}$). Através deste experimento poderíamos concluir que o primeiro processo eletroquímico é opticamente mais importante que os demais, devido a sua alta EE ($\lambda=400$ a 600nm).

Entretanto antes de fazermos tal afirmação analisamos o contraste parcial existente em toda a faixa de potencial analisada pela EE (Figura 33). Observamos que o primeiro processo possuía um contraste óptico muito pequeno quando comparado com o contraste óptico do segundo processo. Isto quer dizer que a contribuição do primeiro processo para a variação de coloração do material é muito pequena, não confirmar a afirmação conclusão obtida no experimento da EE parcial (Figura 32) onde o primeiro processo eletroquímico é ópticamente mais ativo que os demais processos.

A alta EE observada no primeiro processo redox se deve provavelmente ao método de cálculo da EE, isto é, o contraste óptico obtido nesta faixa de potencial é muito pequeno quando dividimos este baixo valor pela variação de carga existente nesta faixa de potencial, que também é muito pequena, podemos obter qualquer valor.

Podemos afirmar com este experimento que o segundo processo redox do filme de oxi-hidróxido de cobalto é o principal responsável pela variação da coloração do material. A EE parcial de maior importância também está relacionada a este processo, isto porque a EE é um parâmetro de comparação entre os diversos materiais eletrocromicos onde o contraste óptico é um valor muito importante.

A variação do contraste total do filme é também um parâmetro importante em um material eletrocromico para a produção de dispositivos opto-eletroquímicos. O filme apresentou um alto contraste óptico entre o seu estado claro e escuro de aproximadamente 40% (Figura 34), sendo comparável ao contraste óptico de outros materiais eletrocromicos [9].

Não conseguimos uma explicação razoável para a depressão observada em $\approx 0.1V$.

F) DURABILIDADE, TEMPO DE RESPOSTA E MEMÓRIA ÓPTICA

O material apresenta um bom tempo de vida (10^4 ciclos) com pouca variação de contraste entre o primeiro ciclo de escurecimento/clareamento ($\Delta T = 30\%$) e o último ciclo ($\Delta T = 25\%$).

A carga envolvida no primeiro ciclo ($Q_{\text{anod.}} = 15\text{mC}$ e $Q_{\text{catod.}} = 10\text{mC}$) é maior que a do último ciclo ($Q_{\text{anod.}} = 5\text{mC}$ e $Q_{\text{catod.}} = 7.5\text{mC}$). Esta perda de carga está provavelmente relacionada a um processo de corrosão [26] do filme, pois observamos um estado menos escuro ($T = 55\%$) referente ao último ciclo, em comparação com o primeiro ciclo ($T = 50\%$).

O tempo de resposta para o primeiro e último ciclo permaneceu constante. O tempo de resposta para o processo de clareamento ($t = 6\text{s}$) é mais curto que o para o processo de escurecimento ($t = 9\text{s}$) indicando que a cinética do processo eletrocromico é comandada pelo processo de escurecimento do material (Figura 36).

A memória óptica do filme eletrocromico (Figura 35) estudado é de aproximadamente 7 minutos quando este se encontra colorido (totalmente escurecido) e tende ao infinito quando o filme se encontra no estado totalmente claro. A mudança do estado escuro para o estado claro em circuito aberto é muito importante do ponto de vista de dispositivos ópto-eletroquímicos. Por exemplo, as

normas de segurança para a produção de um espelho retrovisor eletrocromico exigem que o espelho passe do seu estado escuro para o estado claro ao ocorrer alguma anomalia no circuito eletrônico do dispositivo.

CAPÍTULO V—CONCLUSÃO

Um novo material eletrocromico foi desenvolvido e estudado quanto as suas propriedades eletroquímicas e eletrocromicas.

A composição e a estequiometria do filme formado pela eletrodeposição anódica de Co^{II} é possivelmente constituída por: $0,64 \text{ Co(OH)}_3 \cdot 0,36 \text{ CoOOH} \cdot 0,003 \text{ Co(OH)}_2$.

Através da análise espectroeletroquímica nós concluimos que para observarmos qual o processo eletroquímico opticamente mais ativo em um material eletrocromico temos que comparar a EE e o contraste óptico parciais. Uma alta eficiência eletrocromica em uma determinada faixa de potencial não significa necessariamente um alto valor de contraste.

A eficiência eletrocromica do filme estudado ($20 \text{ cm}^2/\text{C}$) é comparável ao material mais utilizado na produção de dispositivos opto-eletroquímicos, o óxido de níquel ($25 \text{ cm}^2/\text{C}$).

O estudo do comportamento eletroquímico dos óxidos e hidróxidos de cobalto é bastante complexo, devido aos vários processos redox que este sistema apresenta. Neste trabalho nós propomos um novo mecanismo de reação para a eletro-oxidação dos oxi-hidróxido de cobalto, onde levamos em consideração a intercalação do cation do eletrólito neste mecanismo. Até o

presente momento este fenômeno não foi mencionado na literatura eletroquímica dos oxi-hidróxidos de cobalto.

Este novo material eletrocromico apresenta boas características eletroquímicas/eletrocromicas para a produção de dispositivos opto-eletroquímicos, tais como:

-alto contraste óptico

-bom tempo de resposta (ciclos de claro/escuro)

-alto tempo de vida (mais de 10^4 ciclos)

-boa memória ótica

Ressaltamos ainda que para a continuidade do trabalho seria interessante fazermos um estudo de outras técnicas de deposição de filmes de oxi-hidróxido de cobalto como: "sputtering", eletrodeposição catódica, etc. Utilizarmos eletrólitos orgânicos e poliméricos para caracterização eletroquímica e eletrocromica dos filmes, visando a produção de um dispositivo eletrocromico

APENDICE

1-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O princípio básico de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura, consiste da irradiação de uma amostra por um feixe de elétrons com alta energia (5 a 50 KV) finamente focalizado. A interação dos elétrons do feixe com a amostra causa a liberação de elétrons secundários, Raio-X e outras interações características dos elementos químicos presentes na amostra (Figura 39). A intensidade desses sinais depende da topografia, composição química ou orientação cristalográfica da região irradiada.

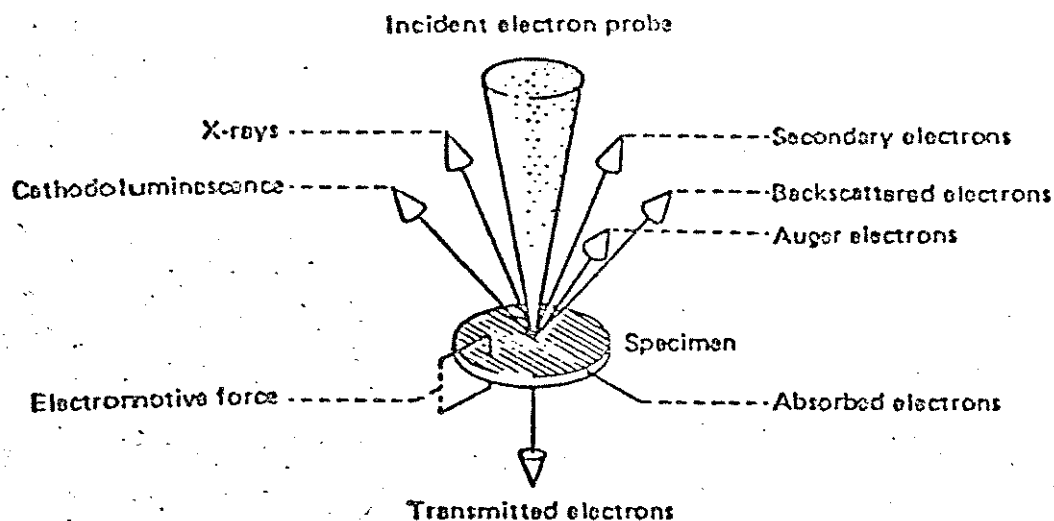


Figura 39 Radiações obtidas de uma amostra quando submetida a um feixe de elétrons.

2- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria é uma técnica em que a mudança de massa de uma substância é registrada como função da temperatura ou do tempo.

O instrumento básico requerido para a termogravimetria é uma balança de precisão com um forno programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo. Em uma curva termogravimétrica a variação de massa é reportada em função da temperatura de aquecimento. A primeira derivada da curva ATG é representada como uma função de T e o máximo dos picos mostra com maior exatidão o valor da temperatura onde começa o processo de perda de massa. O erro desta análise é de aproximadamente 3 a 5%.

3-MICROBALANÇA A CRISTAL DE QUARTZO

A microbalança a cristal de quartzo (MCQ) é um detector sensível de variação de massa. Por muitos anos a MCQ foi utilizada como sensor de massa no vácuo e em experimentos de fase gasosa. Entretanto nos últimos 10 anos a MCQ vem sendo utilizada também em líquidos [41].

As reações de transferência de carga que ocorrem em um eletrodo em solução frequentemente são afetadas dramaticamente pelo caráter da interface eletrodo-solução. Entretanto esta interface ainda é pouco conhecida. Para tentar compreender melhor esta interface sólido-solução teríamos que possuir uma técnica capaz de analisá-la "in-situ", isto é durante um experimento eletroquímico. Como a MCQ é um equipamento extremamente sensível a variação de massa, é possível analisar in-situ a interface sólido-solução. A MCQ é construída utilizando-se um disco de material piezoelétrico obtido de um cristal de quartzo. Um cristal piezoelétrico ressonante nada mais é do que uma placa de um único cristal de quartzo natural ou sintético.

A aplicação de um potencial elétrico externo em um material piezoelétrico produz uma tensão mecânica interna. Quando fixamos eletrodos em um cristal de quartzo e conectamos uma fonte de potencial periódico, o cristal de quartzo vibrará em uma frequência devido a aplicação deste campo elétrico. Se a frequência regida pelo potencial é muito próxima da ressonância do cristal de quartzo a amplitude do mecanismo vibrador será máximo.

Na MCQ utilizamos o mesmo processo, induzimos um campo elétrico oscilante perpendicular a superfície do cristal. Esta oscilação do campo elétrico produz um mecanismo oscilatório de onda constante no interior do disco de cristal de quartzo, (Figura 40).

A frequência de ressonância entretanto depende da temperatura do cristal. Evidentemente não se deseja a influência da temperatura nas medidas, portanto os discos de quartzo deverão ser cortados numa direção tal que esta influencia seja em média a menor possível. Este é o caso onde o plano de corte do disco faz um ângulo de aproximadamente $35^{\circ}15'$ com o plano c, conforme mostra a Figura 41. Esta orientação de corte é chamada de AT e é usada em todos os cristais para medidas de deposição de filmes finos.

A direção da oscilação do cristal depende da orientação da rede cristalina no campo elétrico. Na MCQ o mecanismo de oscilação de cisalhamento é predominante, e o deslocamento é paralelo a superfície do disco. Para um disco de quartzo de uma dada espessura existe a facilidade de induzir oscilações mecânicas a partir de uma frequência oscilante. Uma oscilação ressonante é usualmente encontrada pela inclusão do disco de quartzo em um circuito elétrico apropriado. Neste circuitos as frequências centrais de oscilação elétrica e mecânica são chamadas de frequências fundamentais. Dependendo da espessura do disco de quartzo, esta frequência fundamental estará entre 2 e 20 MHz.

A frequência de acoplamento da oscilação mecânica e elétrica depende de vários fatores. Os fatores normalmente constantes estão

relacionados com as propriedades físicas do cristal, como a espessura, densidade e módulo de cisalhamento. Outros fatores que são mantidos constantes são: a densidade, a viscosidade do eletrólito em contato com a face do cristal, a diferença de pressão através do cristal e a temperatura. Os fatores que sempre estão variando são: a massa do eletrodo ou a massa de um adsorbato ou a de um filme fino depositado sobre o eletrodo [41,42].

A variação de massa interfacial está relacionada, em muitos casos, com a variação da frequência detetada pela MCQ. Através da equação de Sauerbrey obtemos uma relação linear entre a variação da frequência e a variação de massa [42].

$$\Delta\phi = -2 \Delta\mu \nu \phi_0^2 / [A (\mu_q \rho_q)^{1/2}]$$

$\Delta\phi$ é a variação de frequência de oscilação, $\Delta\mu$ é a variação de massa na interface, A é a área do eletrodo, ϕ é uma constante avaliada sabendo-se o modo fundamental da frequência de oscilação da MCQ, ν é o número de harmônico, ρ_q é a densidade do quartzo (2.648 g cm^{-3}) e μ_q é o módulo de cisalhamento do quartzo ($\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$). O valor da frequência decresce com o aumento de massa. O mais importante desta equação é que a MCQ é sensível a variações de massa por unidade de área [41].

Podemos expressar esta equação de maneira simplificada apresentada abaixo:

$$\Delta\phi = -K \Delta\mu$$

A equação de Sauerbrey é utilizada em muitas situações, entretanto existem limitações quanto ao seu uso. Está implícito nesta expressão que a massa adicionada ou retirada da superfície oscilante não apresenta nenhuma ruptura ou cisalhamento nesta superfície durante as oscilações. Esta é uma boa aproximação para finas camadas rígidas. Para filmes que apresentam perda de rigidez ou deformações superficiais é necessário uma teoria mais elaborada. A teoria utilizada nestes casos é a de "Z-Match" que leva em consideração a impedância acústica das camadas ligadas ao oscilador, entretanto, ainda é necessário o conhecimento do módulo de cisalhamento e a densidade da camada ligada ao eletrodo.

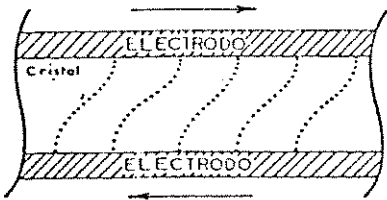


figura 40-Esquema de oscilação no interior e um cristal de quartzo .

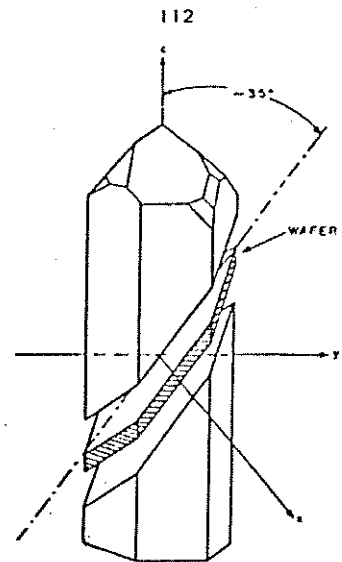


Figura 41 Cristal de quartzo AT.

4-ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELÉTRON EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

ESCA (Espectroscopia Eletrônica de Análise Química) ou XPS (Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X), é uma técnica fundamentada no princípio do efeito foto-elétrico de Einstein, que serve para determinar a energia de ligação dos elétrons de níveis internos e externos (camada de valência) dos átomos que formam a superfície do sólido. A maior aplicação da XPS-ESCA, é na determinação da composição química de superfícies, através da medição dos deslocamentos das energias de ligação dos elétrons ejetados. Estes deslocamentos químicos são da ordem de 1 a 10eV [39]. O XPS-ESCA é capaz de detectar todos os elementos exceto o hidrogênio com um limite de detecção entre 0,1-1%.

A espectroscopia foto-eletrônica é uma técnica de análise de superfície não destrutiva, resultante da interação fundamental dos fótons com a superfície. A amostra sob vácuo é irradiada por fótons emitidos de um tubo de Raios-X, pela descarga de uma lâmpada ultra-violeta ou por radiação Síncrotron. A energia ($E=h\nu$) pode ser absorvida por um átomo da amostra sólida, dando como resultado a ejeção de um fóton-elétron com energia cinética, E_k (Figura 42).

Esta energia cinética pode ser conservada pelo elétron até chegar ao detector, sempre que, não sofra colisão inelástica posterior ao sólido. A energia cinética é medida com alta precisão em um analisador eletrostático. Como consequência do balanço de energia ($h\nu = E_f - E_i$), a energia de ligação do foto-elétron no sólido pode ser expressa como:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_{sp}$$

onde ϕ_{sp} é uma constante espectrométrica de valor conhecido, E_b é a energia de ligação do elétron num determinado orbital que depende da natureza de cada substância, da concentração atômica, do estado de oxidação dos átomos e da densidade eletrônica em torno do átomo.

O número de foto-elétrons detetados é contado, arquivado para um posterior processamento da informação e finalmente mostrado em um espectro ($N(E)$ vs E_k ou I vs E_b),

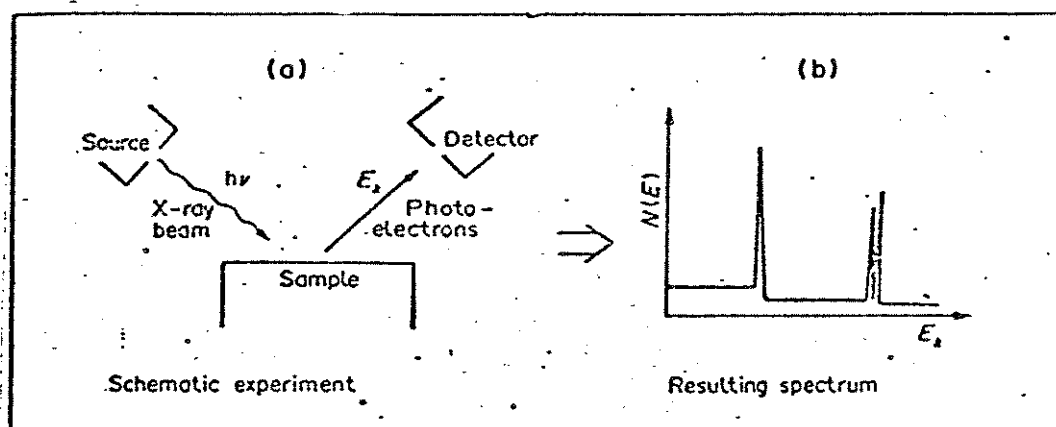


Figura 42 Representação esquemática do processo foto-elétrico e espectro foto-eletrônico resultante.

Os foto-elétrons emitidos por um átomo, tem diferentes energias cinéticas de acordo com o nível eletrônico e tipo de átomo de procedência. Esta energia cinética depende do ambiente químico do átomo ionizado e é uma função da carga eletrônica deste. Se na ligação química alguma carga é transferida para o átomo mais eletronegativo ou do átomo vizinho mais eletropositivo, a energia cinética será menor ou maior respectivamente [43].

Baseados no dados fornecidos pelo espectro ESCA, é possível calcular a concentração dos átomos na superfície usando a seguinte relação:

$$[A]/[B] = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B}{I_B \sigma_A \lambda_A}$$

A e B são dois elementos diferentes (B é o elemento de referência), a razão $[A]/[B]$ indica a concentração atômica relativa, I é a intensidade do pico no espectro foto-eletrônico ou área, σ é o fator de sensibilidade do elemento A ou B e o λ é o caminho livre médio percorrido pelo foto-elétron ($\lambda = E_k^{-0.75}$). Com estes dados é possível calcular a concentração relativa das espécies presentes na superfície.

Considerando que o ESCA trabalha principalmente com elétrons cujas energias cinéticas estão compreendidas entre 0-1500eV, as tabelas internacionais do caminho livre médio percorrido pelo foto-elétrons, nos indicam que em um material sólido um

foto-elétron pode ter um alcance em profundidade de 3 a 30 Å, antes de ser espalhado por alguma colisão inelástica.

No processo de foto-emissão [44], além da ionização de um átomo, ocorrem também muitas transições eletrônicas secundárias. Quando um foto-elétron é emitido, uma parte desta energia pode ser usada para promover um outro elétron para um nível de maior energia. Este elétron emerge com uma energia cinética reduzida e produz um pico foto-eletrônico chamado satélite (geralmente de menor intensidade e localizado a aproximadamente 6eV nas laterais do espectro). Este pico possui menor energia cinética, portanto com maior energia de ligação, E_B . Este é o conhecido satélite "Shape-up" (isto é, elétron que vai para o estado excitado).

BIBLIOGRAFIA

- 1-Lampert, C.M. e Granquist em 1990 Large-Area Chromogenicos Materials and Devices for Transmittance Control (SPIE opto. Engr. Press. Bellinghan, USA)
- 2-Araujo, R. J., Non-Cryst. Solids 47 (1982) 69.
- 3-Day, J. H., Chem. Rev. 68 (1968) 649.
- 4-Drzaic, P.S., J. Appl. Phys. 60 (1986) 2142.
- 5-Lampert, C. M. Solar Energy Mater. 14 (1986) 1.
- 6-Gorenstein, A., Decker, F., Fantini, M. e Estrada, W. em Large-Area Chromogenicos Materials and Devices for Transmittance Control ,1990 (SPIE opto. Engr. Press. Bellinghan, USA).
- 7-Polo Da Fonseca, C.N., DE Paoli, M-A e Gorenstein, A., Adv. Mater. 3, (1991) 553.
- 8-Rodrigues, M. A. Tese de Doutorado Universidade Estadual de Campinas 1991.
- 9-Lampert, C.M. Solar Energy Materials 11 (1984) 1.
- 10-Sahlec, W. e Sundberg, M. Phys. Scripta 16 (1980) 163.
- 11-Golder, R.B. e Rauh, R.D. Solar Energy Materials 11 (1984) 177.
- 12-Seward, G., Goldner, R. B., Wong, K., Haas, T., Foley, G. H., Chapman, R., Schulz, S., Proc. Soc. Photo-Opt. Intrum. Engr. (1987) 90.
- 13-Marsalec, K. W. e Marsalec, M. J. em Large-Area Chromogenicos Materials and Devices for Transmittance Control 1990(SPIE opto. Eng. Press. Bellinghan, USA).
- 14-Cordoba de Torresi, S.I., Gorenstein, A., Torresi, R. e

- V squez, M. V., J. Electroanal. Chem. 318 (1991) 131. .
- 15-Reichaman, B., Bard, A. J. e Laser D., J. Electrochem. Soc. 127, (1980) 647. .
- 16-Deb, S.K. Proceedings of The Symposium of Electrochromic Materials, Michigan vol 90-2, (1990) 3.
- 17-Scarminio, J., Urbano, A. e Gorenstein, A. J. Mat. Science Letters 11 (1992) 562. .
- 18-Estrada, W., Andersson, A. M., Granqvist, C. G., Gorenstein, A. e Decker, F., J. Mater. Res. 6, (1991) 1715.
- 19-Scarminio, J., Estrada, W., Andersson, A. M., Gorenstein, A. e Decker, F. J. Electrochem. Soc. 139, (1992) 1236.
- 20-Passerini, S., Scrosati, B., Gorenstein, A., Andersson, A. M. e Granqvist C. G. J. Electrochem. Soc. 136, 11 (1989) 3394.
- 21-Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Gerhartz W., Ed. New York (1986), vol4, 543.
- 22-Oxide Semiconductor, Jarzebsks , Z. M., vol 4 (1973) 190.
- 23-Cossee. P., J. Inorg. and Nuclear Chemistry 4 (1958) 483.
- 24-Miedzenska, K. M. E. e colab., J. Phys. Chem Solids 48, 7 (1987) 649. .
- 25-Handbook of chemistry and physics 1st student edition, Weast, R. C. Editor, (1990).
- 26-Behl, W. K. e Toni, E. J., J. Electroanal Chem 31 (1971) 63.
- 27-Sato, N. e Ohtsuka, T., J. Electrochem. Soc. 125, (1978) 1735.
- 28-Meier, H. G., Vilche, J. R. e Arvia, A. J., J. Electroanal Chem 138 (1982) 367.
- 29-Simmons, G. W., Kellerman, K. e Leidheiser, H.J., J. Electrochem. Soc. 123, (1976) 1276. .

- 30-Burke, L. D. e Murphy, O. J. J. *Electrochem. Soc.* 138, (1991) 88.
- 31-Burke, L. D., Lyons, M. E. e Murphy, O. J., *J. Electroanal Chem* 132 (1982) 247.
- 32-Seike, T. e Nagai, J. *Solar Energy Mater.* 22 (1991) 107.
- 33-Ma Y. P. e Lampert, C. M. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar-Energy Conversion X* (1991) (SPIE opto. Engr. Press. Bellingham, USA)
- 34-Gabrielli, C., Keddah, M. e Torresi, R., *J. Electrochem. Soc.* 138, (1991).
- 35-Jiang, S.P. e Tseung, A. C., *J. Electrochem. Soc.* 138, (1991)1217.
- 36-Melendres, C. A. e Xu, S. J. *Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2239.
- 37-Chuang, T. J., Brundle, C. R. e Rice, D.W. *Surf.Science* 59 (1976) 413.
- 38-Brundle, C. R., Chuang, T. J. e Rice, D.W. *Surf.Science* 60 (1976) 286.
- 39-McIntyre, N. S. e Cook, M. G. *Anal. Chem.* 47 (1975) 2208.
- 40-Duval, C. *Inorganic Thermogravimetric Analysis* 2nd ed. Elsevier 1963
- 41-Application of the Piezoelectric quartz Crystal Microbalance; Lu C.; Czanderna, A., Eds.; Elsevier: New York, 1984.
- 42-Cheethan, A. K. e Peter, D. *Solid States Chemistry Technique*, Oxford Science Publications, cap 3, pag 84, 1987.
- 43-Pireaux, J. J. e Caudano, R., *Spectrochimica Acta* 42B, (1978), 689.

44-Srevastava, S. Appl. Spectroscopy Rev. 22, (1986) 401.

45-Cámara, O. R. J. Eletroanal. Chem., 284 (1990) 155.