

C. O. Avellaneda

Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 369 - 13560-970 - São Carlos-SP

M. A. Aegerter

Institut für Neue Materialien - Im Stadtwald - Gebäude 43 - D66-123 Saarbrücken - Alemanha

A. Pawlicka

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560-970 - São Carlos-SP

Recebido em 2/12/96; aceito em 18/4/97

CARACTERIZATION OF Nb_2O_5 THIN FILMS WITH ELECTROCHROMIC PROPERTIES. The sols for thin electrochromic coatings of Nb_2O_5 were obtained by synthesis of the niobium butoxide from BuONa and NbCl_5 . The $\sim 300\text{nm}$ thick films were deposited by dip-coating technique from the alkoxide solution and calcined at 560°C in O_2 atmosphere during 3 hours. The particles size of niobium oxide (V) powder ($\sim 20\mu\text{m}$) was obtained from x-ray diffraction using the Scherrer equation. The coatings were characterized by cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. The spectral variation of the optical transmittance were determined in situ as a function of the cyclical potential and memory effect. The insertion process of lithium is reversible and change the film color from transparent ($T=80\%$) to dark blue ($T=20\%$).

Keywords: sol-gel; Nb_2O_5 films; electrochromic properties.

INTRODUÇÃO

O estudo de propriedades electrocrômicas do pentóxido de nióbio tem como objetivo principal a aplicação deste material em tecnologia opto-eletrônica para fabricação de janelas electrocrômicas, espelhos inteligentes, etc¹. O Nb_2O_5 tem excelente estabilidade e resistência a corrosão tanto em meio ácido como básico², entretanto as propriedades óticas e elétricas dos filmes de óxido de nióbio (V) dependem da técnica de deposição e dos parâmetros de fabricação. Filmes finos de Nb_2O_5 podem mudar sua coloração devido a injeção electroquímica de íons de Li^+ ou H^+ . Dependendo da sua estrutura (amorfa ou cristalina) eles passam de opticamente transparentes para coloração marrom ou azul^{2,3}.

Os filmes de pentóxido de nióbio são depositados através de várias técnicas, como: sputtering⁴, oxidação anódica⁵ e rotas sintéticas^{6,7}, incluindo o processo sol-gel. A preparação de filmes pelo processo sol-gel requer instalações de baixo custo e proporciona grande facilidade no controle da morfologia a partir de emprego de diferentes precursores^{6,8,9}. Em nosso laboratório foram desenvolvidas duas rotas de preparação de sois de nióbio, clássica⁵ e sonocatalítica^{3,10}, envolvendo a utilização de pentacloreto de nióbio (NbCl_5 - anidro) como material de partida. A síntese clássica do butóxido de nióbio é dividida em duas etapas: na primeira é formado butóxido de sódio, a partir da reação entre o n-butanol e o sódio metálico e na segunda etapa promove-se a reação do BuONa com o NbCl_5 resultando no produto final, o $\text{Nb}(\text{O}i\text{Bu})_5$ e NaCl . Após a separação de cloreto de sódio, o butóxido de nióbio é estabilizado com ácido acético, resultando em uma solução transparente de coloração levemente amarelada. O método sonocatalítico envolve a reação direta de NbCl_5 com n-butanol em presença de ácido acético, sob a ação de irradiação ultrasônica. O sol obtido é, provavelmente, uma mistura

de cloroalcóxidos de nióbio. Os filmes obtidos de ambas as soluções apresentam boa performance electroquímica e óptica sendo assim bons candidatos para futuras aplicações¹.

Neste trabalho mostramos as medidas óticas que caracterizam as propriedades electrocrômicas dos filmes finos de Nb_2O_5 depositados pela técnica dip-coating. Para a preparação do sol foi utilizado o processo clássico e os filmes foram calcinados a 560°C .

PARTE EXPERIMENTAL

O sol de nióbio foi preparado misturando-se butóxido de nióbio obtido pelo método do sódio metálico⁵, com ácido acético glacial (CH_3COOH) numa razão molar 1:1 e esta solução permaneceu estável por vários meses. Os filmes foram depositados sobre vidro recoberto com camada condutora eletrônica de ITO ($14 \Omega/\square$; Asahi-Glass). As lâminas de ITO foram cuidadosamente limpas com detergente, enxaguadas com água bidestilada e etanol e secas a temperatura ambiente. Depois de secas as lâminas foram mergulhadas e retiradas verticalmente da solução (técnica de "dip-coating") com velocidade constante de $12\text{cm}/\text{min}$. Os filmes foram hidrolisados no ar durante 5 minutos e em seguida tratados a 350°C por 15 min. O procedimento foi repetido para obter filmes contendo 3 camadas, com espessura de $\sim 300\text{nm}$. No final foi efetuado um tratamento térmico a 560°C por 3 horas em atmosfera de O_2 .

As medidas opto-eletoquímicas foram efetuadas *in situ* colocando-se uma célula de três eletrodos e duas janelas de quartzo no compartimento para amostras do espectrofotômetro Cary 2315. Os processos electroquímicos foram induzidos e monitorados com a interface electroquímica Solartron 1286 acoplada a um microcomputador PC 386. Empregou-se como contra eletrodo uma lâmina de platina de 1cm^2 de superfície e como eletrodo de referência um fio de prata. Como solução electroquímica foi utilizada uma solução $0,1\text{M}$ de LiClO_4 em carbonato de propileno. Os espectros óticos na região do UV-Vis foram registrados simultaneamente com as respostas electroquímicas durante os processos de inserção/extração de Li^+ para potenciais entre $-1,8\text{V}$ e $2,0\text{V}$.

E-mail: AVELLANEDA@IFQSC.SC.USP.BR

E-mail: AEGERTER@INM.UNI-SB.DE

E-mail: AGNIESZKA@IFQSC.SC.USP.BR

A difração de raios-X, efetuada para amostras de xerogeis de Nb₂O₅ tratadas a 560°C, foi obtida com um difratômetro Rigaku-Rotaflex Ru 200B usando radiação monocromática de CuK_α (λ=1,5418 Å).

As medidas de espessura foram feitas com auxílio do equipamento Talystep Taylor-Hobson.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades eletroquímicas e electrocromicas dos filmes de TiO₂ e Nb₂O₅ dependem fortemente do tamanho dos grãos do óxido. Verificou-se para os filmes de TiO₂ que os resultados opto-eletroquímicos são melhores nas amostras constituídas de nanopartículas¹¹. No nosso caso, ambos os métodos de preparação de sois conduzem a aglomeração de pequenas partículas com tamanho médio em torno de 20-70nm¹², medido através de espalhamento de luz nos sois, como também pela visualização com microscópio de força atômica nos filmes de Nb₂O₅¹³. Para confirmar estes resultados foram analisados os difratogramas de raios-X (Figura 1) de xerogeis de Nb₂O₅ (estrutura TT)³ utilizando-se a equação de Scherrer, onde L é a dimensão média dos cristalitos do pó, β_{1/2} - largura a meia altura do pico e K - a constante aproximadamente igual a 1, que depende da forma dos cristalitos¹⁴. Os difratogramas foram ajustados com a função gaussiana e os resultados estão mostrados na tabela 1.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta}$$

Tabela 1. Tamanho de grãos de pó de Nb₂O₅ calculados da equação do Scherrer.

2θ (graus)	L (Å) AJUSTE GAUSSIANA
22,4	207
28,3	129
36,5	145
46,1	225
50,3	67

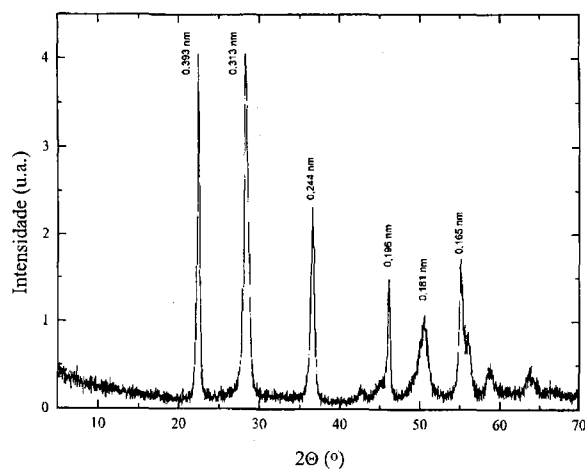


Figura 1. Difratograma de raios-X do xerogel de Nb₂O₅ tratado a 560 °C.

As medidas de densidade óptica (ΔOD) junto com voltametria cíclica e cronoamperometria foram feitas para filmes de pentóxido de nióbio constituído de 3 camadas (~300nm de espessura) e calcinados a 560°C durante 3 horas em atmosfera de oxigênio. A figura 2 apresenta um gráfico típico da corrente e da variação da densidade óptica em função do potencial

aplicado para um filme de Nb₂O₅, registrado para velocidade de varredura de 100mV/s em eletrólito de 0,1M de LiClO₄/PC. Na região catódica aparece um pico associado ao processo de inserção de Li⁺, indicando controle difusional em estado sólido¹⁵. A densidade de carga inserida/extraída dos filmes, calculada a partir da integração dos voltamogramas cíclicos, atinge 20mC/cm². A mudança na coloração da amostra de transparente para azul, em potencial de -1,8V é devida à inserção de cátions. Essa alteração pode ser observada através do gráfico de ΔOD versus E (V vs. Ag), onde nota-se o aumento no valor da absorbância do filme. O máximo do pico de inserção de lítio não coincide com o máximo da curva de densidade ótica. Este fato pode ser atribuído a alta velocidade de varredura do potencial (v=100mV/s). Na direção de potenciais positivos aparece um pico anódico à -1,0V, associado à extração de Li⁺ e que corresponde à descoloração do filme.

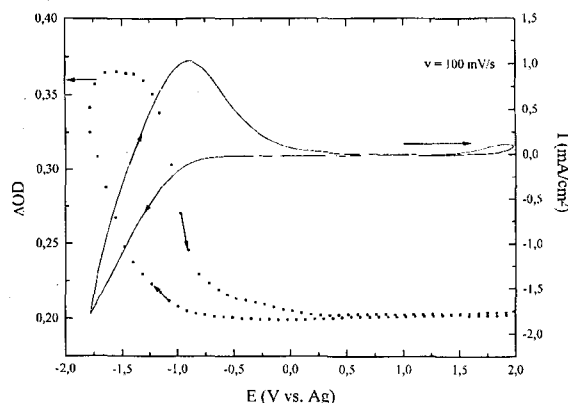


Figura 2. Voltametria cíclica (—) à 100mV/s de um filme de Nb₂O₅ (espessura de ~300nm) tratado a 560 °C e ΔOD versus E (.....) para λ=600nm.

A figura 3 mostra a variação de ΔOD, corrente e potencial como função do tempo durante os intervalos de potencial repetidos de 10s entre -1,8V e 2,0V. Foi observada a mudança reversível de ΔOD com o máximo do pico constante durante vários ciclos. Após aplicação de potencial de -1,8V foi observada a corrente catódica, que diminui gradualmente com o tempo. Esta corrente, que provoca a coloração da amostra, não retorna ao zero após os 10s de potencial aplicado, indicando uma corrente residual. Ao contrário da corrente catódica, o decaimento da corrente anódica é brusco. O máximo de ΔOD e das curvas de corrente dependem do tempo e potencial aplicado.

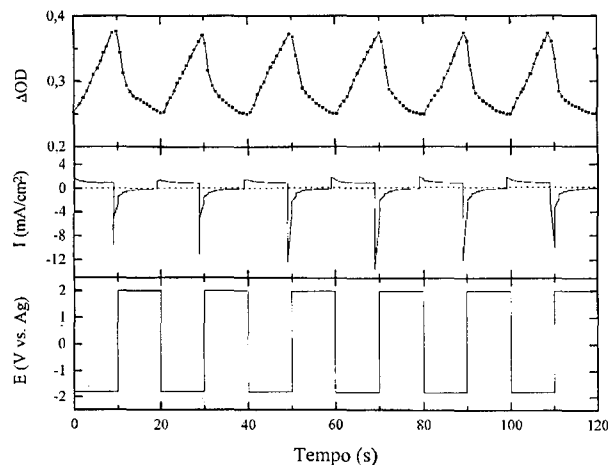


Figura 3. Gráfico de ΔOD e I(mA/cm²) em função do tempo para ciclos cronoamperométricos de 10s e potenciais de -1,8V e 2,0V do filme de Nb₂O₅ imerso numa solução de 0,1M de LiClO₄/PC.

Os ciclos cronoamperométricos no intervalo de potências de -1,8V e 2,0V, repetidos a cada 20s, foram feitos para verificar a estabilidade dos filmes de Nb_2O_5 registrando-se o ΔOD em função de números de ciclos (Figura 4). Como mostra a figura, ΔOD no primeiro ciclo alcança valor superior a 0,25, diminuindo no segundo e nos demais para 0,20. O último valor é praticamente estável durante 120 ciclos, o que comprova a boa estabilidade destes fil-

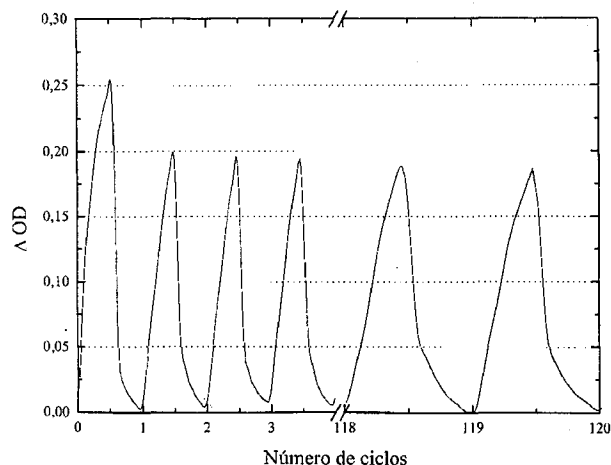


Figura 4. Mudança do ΔOD de filme de Nb_2O_5 imerso em solução 0,1M de $LiClO_4/PC$ em função de número de ciclos.

mes.

Para verificar as características de memória dos filmes coloridos de Nb_2O_5 foram aplicados potenciais: -1,8V, -1,6V e 1,5V até atingir $\Delta OD = 0,63$, em seguida o circuito elétrico foi aberto e continuou-se medindo a variação de ΔOD em função do tempo. Após a abertura do circuito ocorre um processo lento de descoloração como mostrado na figura 5. Após atingir valor de absorvância de 0,63 e desligar o circuito, o valor de ΔOD cai rapidamente até ~0,62 e depois diminui suavemente para atingir o valor de 0,61 após 125s. Para potencial menor (-1,5V) o tempo para atingir a absorvância de 0,63 aumenta para quase 340s, mas o decaimento de ΔOD é mais suave aproximando-se ao valor de 0,60 após 200s de descoloração. Este teste demonstra que os filmes possuem boa memória e perdem somente 10% de sua coloração inicial após 200s de imersão na solução de eletrólito.

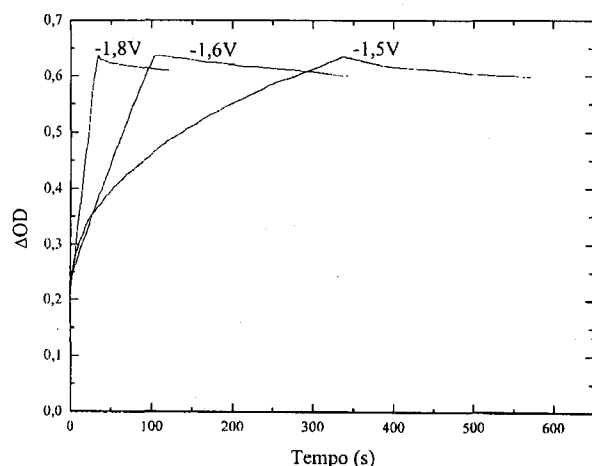


Figura 5. Características de memória para o filme de Nb_2O_5 imerso em solução 0,1M de $LiClO_4/PC$.

CONCLUSÕES

A análise dos difratogramas através de equação de Scherrer dos xerogeis tratados nas mesmas condições dos filmes confirmam que o tamanho das partículas situa-se entre 20-40nm. Filmes de Nb_2O_5 obtidos dos sois preparados através do método clássico apresentam reversibilidade e boas respostas ópticas. Para filmes contendo três camadas densificadas a $560^\circ C$ a quantidade de carga inserida chega a $20mC/cm^2$. As medidas ópticas *in situ* registradas junto com os ciclos cronoamperométricos de 10s para potenciais de -1,8V e 2,0V demonstram boa estabilidade e reversibilidade na transmissão óptica dos filmes, variando de quase transparente ($T=80\%$) para azul escuro ($T=15-20\%$). Os testes de memória também confirmam uma boa estabilidade diminuindo a densidade óptica de 10% após 200s em solução de eletrólito.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas aos pesquisadores que realizaram este trabalho e a FAPESP pelo apoio financeiro. Os autores agradecem também ao Sr. Solon Tagusagawa da CBMM pela doação de $NbCl_5$.

REFERÊNCIAS

1. Aegerter M. A.; *Sol-Gel Chromogenic Materials and Devices, Structure and Bonding*, edited by R. Reisfeld and C. K. Jorgensen (Springer Verlag, Berlin, 1996) 85.
2. Özer, N.; Rubin, M. D.; Lampert, C. M.; *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *40*, 285.
3. Pawlicka, A.; Atik, M.; Aegerter, M. A.; *J. of Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14*, 1568.
4. Yu, P. C.; Hass, T. E.; Goldner, R. B.; *Electrochem. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *94*, 122.
5. Gomes, M. A. B.; Bulhões, L. O. S.; Castro, S. C.; Damião, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3067.
6. Faria, R. C.; Bulhões, L. O. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L29.
7. Bradley, D. C.; Chakravarti, B. N.; Wardlaw, W.; *J. Chem. Soc.* **1956**, *7*, 2381.
8. Özer, N.; Chen, D. G.; Lampert, C. M.; *Thin Solid Films* **1996**, *277*, 162.
9. Avellaneda, C. O.; Macêdo, M. A.; Florentino, A. O.; Aegerter, M. A.; *Proceedings on Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII*, editet by V. Wittwer, C. G. Granquist and C. M. Lampert, (SPIE, Bellingham, USA, 1994) 2255, p. 38.
10. Pawlicka, A.; Atik M.; Aegerter, M. A.; *Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Águas de Lindoia-SP, 10-13/06/1995, p. 826-831.
11. Hagfeldt, A.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L82.
12. Avellaneda, C. O.; Pawlicka, A.; Atik, M.; Aegerter, M. A.; *Proc. Of XVI International Congress on Glass*, Beijing - China 1995, p. 465.
13. Avellaneda, C. O.; Aegerter, M. A.; Pawlicka, A.; *J. of Mater. Sci.* 1998, no prelo.
14. Klug, H. P.; Alexander, L. E. In *X-ray Diffraction Procedures, For Polycrystalline and Amorphous Materials*; John Wiley & Sons, Ed.; New York, London, 1974; p. 656.
15. Armand, M.; Delard, F.; Deroo, D.; Moulion, C.; *Solid State Ionics* **1985**, *15*, 205.