

## ELETROCROMISMO EM FILMES SOL-GEL DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO

C.O. Avellaneda, M.A. Macêdo e M.A. Aegerter

Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo  
C.P. 369 - 13560-970 - São Carlos - SP

### RESUMO

Filmes finos de  $Nb_2O_5$  foram obtidos via processo sol-gel. Estes filmes apresentam eletrocromismo quando ions  $Li^+$  são inseridos nas suas estruturas. A reversibilidade do processo de inserção é acima de 95% acompanhado de uma variação na transmissão ótica de ~ 80% para o estado transparente até 20% para o estado colorido (azul escuro) na região do visível. Estudamos a influência da temperatura de densificação do filme na inserção de  $Li^+$  através da técnica de voltametria cíclica. Os resultados indicam que o  $Nb_2O_5$  pode vir a ser um excelente material em dispositivos electrocrômicos.

### ELECTROCHROMISM IN SOL-GEL FILMS OF $Nb_2O_5$

### ABSTRACT

Thin films of  $Nb_2O_5$  were synthesized via the sol-gel process. The films showed electrochromism when  $Li^+$  ions are inserted in their structural networks. The reversibility of the insertion process is above 95% accompanied by a good variation in optical transmission of about 80% in the transparent state and 20% in the colouring state (dark blue) in the visible range. The influence of the densification temperature of the films on the  $Li^+$  insertion through measured by cycle voltammetry is discussed. The results indicate that  $Nb_2O_5$  is an excellent material for electrochromic devices.

## 1. INTRODUÇÃO

Diversas publicações já relataram que os filmes finos de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) são materiais promissores, para dispositivos eletrocromicos e para celas de lítio.<sup>[1-8]</sup> Algumas técnicas foram empregadas para a obtenção de filmes finos de  $Nb_2O_5$ , tais como: oxidação anódica<sup>[1]</sup> e térmica<sup>[2-7]</sup> do Nb metálico e oxidação térmica do  $NbN_x$  depositados por "magnetron sputtering"<sup>[9]</sup>. Os filmes obtidos através das duas primeiras técnicas são impróprios para dispositivos eletrocromicos (janelas ou retrovisores), visto que, o substrato usado é um metal, não possibilitando a passagem da luz, enquanto que a última é uma técnica muito cara para ser utilizada em escala industrial, onde há necessidade de se fabricar filmes de grandes áreas ( $0,05-2\text{ m}^2$ ) para se ter o melhor custo/benefício possível.

Neste trabalho, mostramos os primeiros resultados preliminares da inserção eletroquímica de íons  $Li^+$  em filmes finos de  $Nb_2O_5$  obtidos via o processo sol-gel e depositado pela técnica "dip coating". Esta técnica, além de permitir a obtenção de filmes de grandes dimensões a baixo custo, possibilita o controle da morfologia e textura das camadas.

## EXPERIMENTAL

Os filmes finos de  $Nb_2O_5$ , foram preparados via processo sol-gel através da hidrólise do butóxido de nióbio ( $Nb(OBu^n)_5$ ) preparado segundo o método do sódio metálico.<sup>[9,10]</sup> Inicialmente o cloreto de nióbio ( $NbCl_5$ , CBMM-Brasil) foi dissolvido em butanol e logo após a solução foi misturada com butóxido de sódio ( $Na(OBu^n)$ ) sob refluxo. Durante este processo ocorreu uma forte reação exotérmica levando à formação do  $Nb(OBu^n)_5$  e cloreto de sódio ( $NaCl$ ). O  $NaCl$  foi separado por centrifugação resultando numa solução amarela transparente. O sol final foi preparado pela mistura do  $Nb(OBu^n)_5$  e ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ ) com razão molar 1:2. Este sol é estável por vários meses. A técnica de "dip-coating" foi usada para depositar os filmes. O substrato, um vidro recoberto com um filme condutor transparente ITO (Donnelly), foi mergulhado neste sol e retirado à velocidade de 12 cm/min e seco a temperatura ambiente por 5 min e em seguida densificado à 400 °C durante 15 min. O procedimento foi repetido para obter filmes mais espessos. Foi dado um tratamento térmico final entre 400 e 560 °C por 120 min. A espessura total das camadas foi em torno de 200 nm.

Os filmes foram caracterizados por voltametria cíclica à velocidade de 100 mV/s entre -1,8 e 3,5 V utilizando uma interface eletroquímica Solartron 1286 controlada por um computador. A cela eletroquímica era composta por três eletrodos; uma placa de platina como contra-eletrodo, um fio de prata como *quasi*-referência e o filme de  $Nb_2O_5$  sobre o suporte ITO/vidro como eletrodo de trabalho. Como eletrólito usou-se o perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ) dissolvido em carbonato de propileno na concentração de 0,1 M.

As medidas de transmissão ótico-eletroquímica foram conduzidas *in situ* num espectrômetro Cary-17, utilizando uma cela eletroquímica com duas janelas de quartzo. O valor da transmissão da cela com o eletrólito (sem o eletrodo de trabalho) foi ajustado a 100%.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O eletrocromismo do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem propriedades semelhantes àquelas encontradas no  $\text{WO}_3$ .<sup>[11]</sup> Ocorre uma mudança de cor de transparente para azul escuro quando os íons  $\text{Li}^+$  são inseridos nos sítios ativos do material. Este comportamento foi observado no experimento de voltametria cíclica e de transmissão ótica-eletróquímica. Na Figura 1 mostrou-se as voltametrias de filmes finos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidos a  $400^\circ\text{C}$  (amostra (a), submetida a 2000 ciclos entre  $-1,8\text{ V}$  e  $3,5\text{ V}$ ) e a  $560^\circ\text{C}$  (amostra (b), submetida a 1700 ciclos entre  $-1,8\text{ V}$  e  $1,2\text{ V}$ ). A amostra (b) apresentou uma densidade de corrente maior do que (a) e um pico de extração dos íons  $\text{Li}^+$  melhor definido. Verificou-se que a amostra (b) passou de transparente para azul escuro e a amostra (a) de transparente para marrom escuro no primeiro ciclo e de marrom claro para marrom escuro nos ciclos subsequentes. No final do experimento a amostra (b) ficou transparente, enquanto que a amostra (a) ficou marrom claro, indicando que íons  $\text{Li}^+$  ficaram aprisionados nesta amostra, provavelmente devido à diferença estrutural das amostras.

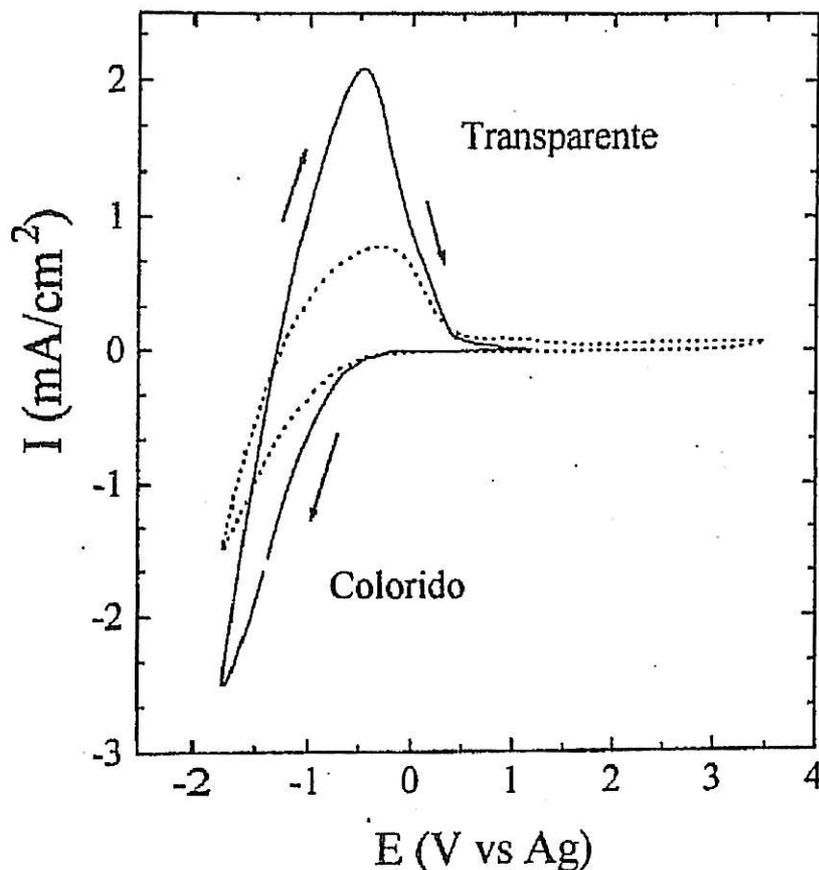


Figura 1 - Voltametria cíclica à  $100\text{ mV/s}$ . (-----) amostra (a) tratada a  $400^\circ\text{C}$  e (—) amostra (b) tratada a  $560^\circ\text{C}$ .

A cor observada na amostra (b) é característica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cristalino,<sup>[6]</sup> enquanto que, a cor observada na amostra (a) pode indicar que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é amorfo e não é um sistema totalmente reversível, pois apresentou uma coloração final e um pico de extração não bem definido, semelhante ao  $\text{WO}_3$  amorfo.<sup>[12]</sup> Esta análise é consistente com o resultado de DSC feito com um gel de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que apresenta um pico exotérmico em torno de  $560^\circ\text{C}$ , e que segundo Holtzberg *et al*,<sup>[13]</sup> corresponde ao início da cristalização do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Através da integração da voltametria cíclica calculamos a densidade de carga inserida. A densidade de carga inserida na amostra (b) foi cerca de duas vezes maior daquela da amostra (a) (Figura 2). Os processos de inserção e extração são diferentes; na amostra (b) a densidade de carga foi praticamente constante durante todos os ciclos, enquanto que na amostra (a) só se estabilizou depois de 500 ciclos. Este comportamento indica que na amostra (b) existe uma estrutura bem formada para alojar os íons  $\text{Li}^+$ , e que na amostra (a), esta estrutura não existe, razão para qual os processos levam um certo tempo para se estabilizarem.

Comportamentos semelhantes a os da amostra (a) foram encontrados numa amostra tratada a  $500^\circ\text{C}$  (amostra (c), submetida a 2000 ciclos entre  $-1,8\text{ V}$  e  $3,5\text{ V}$ ).

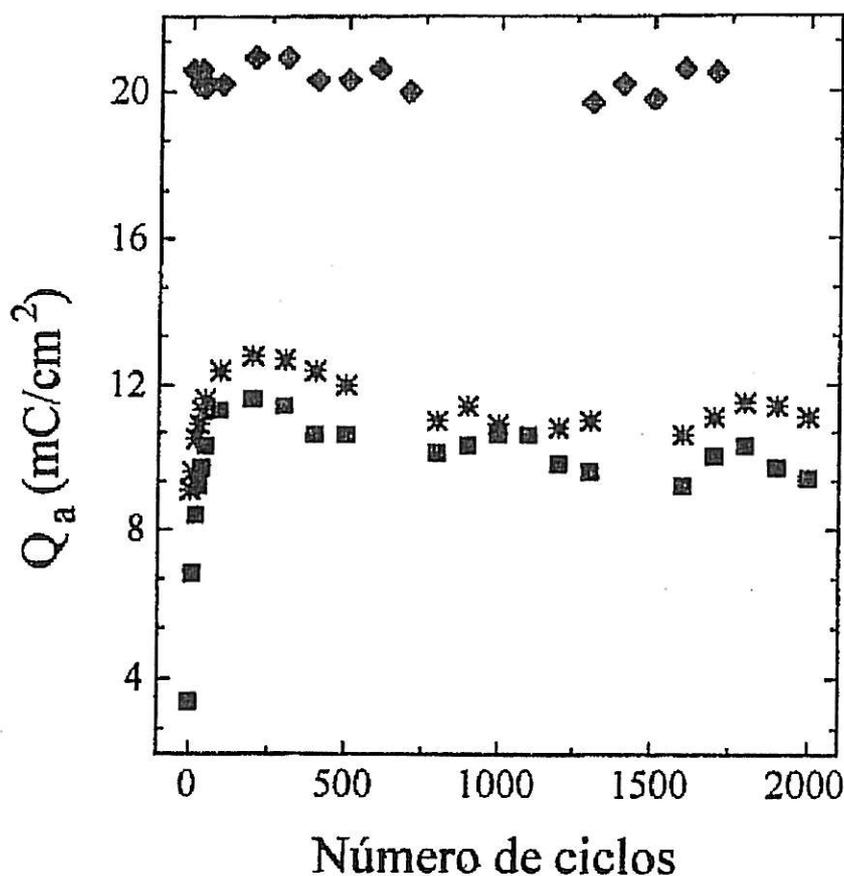


Figura 2 - Densidade de carga anódica vs. número de ciclos. (\*) amostra (a) tratada a  $400^\circ\text{C}$ , (♦) amostra (b) tratada a  $560^\circ\text{C}$  e (■) amostra (c) tratada a  $500^\circ\text{C}$ .

Como a amostra (b) teve o melhor comportamento eletroquímico, foram feitas medidas de transmissão ótico-eletroquímica *in situ* entre 300 e 1100 nm (Figura 3). Inicialmente foi medida a transmissão da amostra sem nenhuma voltagem aplicada, resultando numa transmissão em torno de 80 %; em seguida foi aplicada uma voltagem de -1,1 V e feita novamente a varredura em comprimento de onda ( a voltagem permaneceu aplicada durante toda a varredura). O mesmo procedimento foi repetido para -1,3 V e -1,8 V. Quanto mais negativa a voltagem , menor a transmissão sendo que a mais baixa transmissão alcançada foi em torno de 20%. O procedimento inverso foi feito e observou-se que a cinética de extração foi mais lenta, pois as curvas de aumento da transmissão estão abaixo das de decréscimo da transmissão. A transmissão original em torno de 80% foi totalmente recuperada com uma voltagem de +0,2 V, mostrando que a amostra tratada a 560°C tem um comportamento eletroquímico reversível para os íons  $\text{Li}^+$ , como foi mostrado pela estabilidade da densidade de carga em função do número de ciclos (Figura 2).

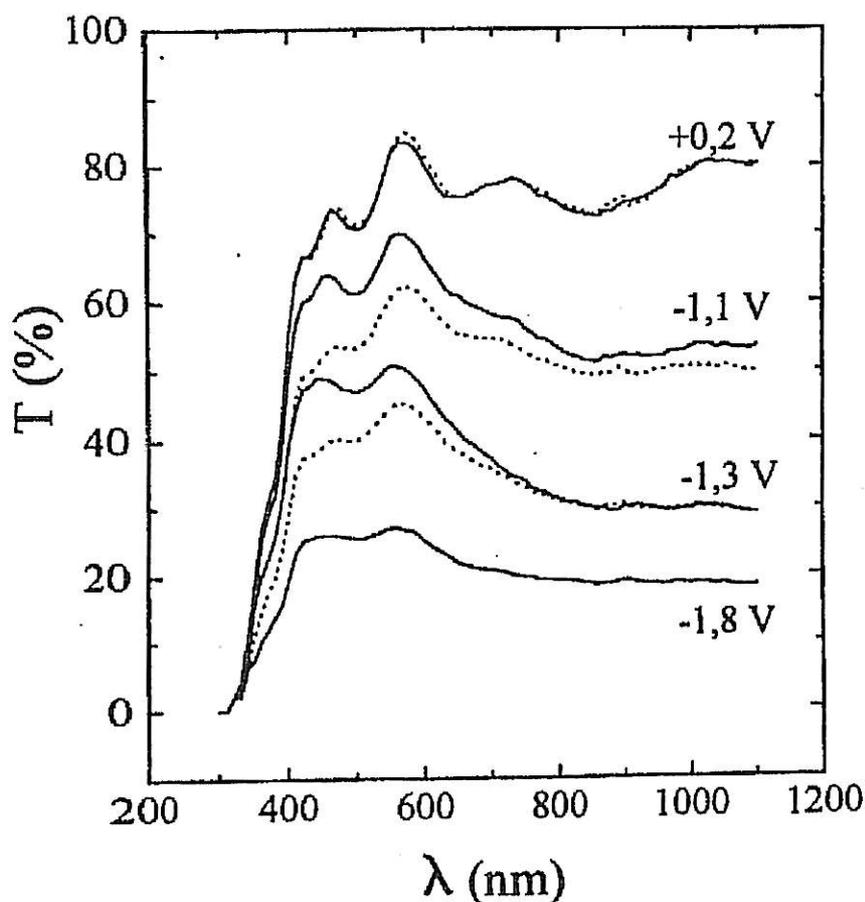


Figura 3 - Transmissão ótico-eletroquímica vs. o comprimento de onda da amostra (b) tratada a 560 °C. (—) obtidos durante a inserção crescente de íons  $\text{Li}^+$ , (----) obtidos durante a extração crescente de íons  $\text{Li}^+$ .

## 5. CONCLUSÕES

Filmes finos de  $Nb_2O_5$  foram obtidos via processo sol-gel em várias temperaturas de densificação. Estes filmes foram caracterizados via voltametria cíclica e transmissão ótico-eletróquímica. O filme tratado a 560 °C apresentou uma boa reversibilidade eletróquímica e um forte eletrocromismo perante a inserção de íons  $Li^+$  (mudança de transparente para azul escuro). O filme fino de  $Nb_2O_5$  obtido via processo sol-gel pode vir a ser um excelente material para dispositivos electrocrômicos.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fapesp, CNPq e Finep pelo apoio financeiro.

## 7. REFERÊNCIAS

1. DYER, C.K., LEACH, J.S.L. Reversible optical changes within anodic oxide films on titanium and niobium. Journal of the Electrochemical Society, v.125, p.23-29, 1978.
2. REICHMAN, B., BARD, A. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions. Journal of the Electrochemical Society, v.127, p.241-242, 1980.
3. REICHMAN, B., BARD, A. The application of  $Nb_2O_5$  as a cathode in nonaqueous lithium cells. Journal of the Electrochemical Society, v.128, p.344-346, 1981.
4. CAVA, R.J., MURPHY, D.W., ZAHURAY, S.M. Lithium insertion in wadsley-roth phases based. Journal of the Electrochemical Society, v.130, p.2345-2351, 1983.
5. KUMAGAI, N., TANNO, K., NAKAJIMA, T., WATANABE, N. Structural changes of  $Nb_2O_5$  and  $V_2O_5$  as rechargeable cathodes for lithium battery. Electrochimica Acta, v.28, p.17-22, 1983.
6. GOMES, M.A.B., BULHÕES, L.O.S. Diffusion coefficient of  $H^+$  at  $Nb_2O_5$  layers prepared by thermal oxidation of niobium. Electrochimica Acta, v.35, p.765-768, 1990.
7. GOMES, M.A.B., BULHÕES, L.O.S., CASTRO, S.C., DAMIÃO, A.J. The electrochromic process at  $Nb_2O_5$  electrodes prepared by thermal oxidation of niobium. Journal of the Electrochemical Society, v.137, p.3067-3070, 1990.
8. CABANEL, R., CHAUSSY, J., MAZUER, J., DELABOUGLISE, G., JOUBERT, J.C., BARRAL, G., MONTELLA, C. Electrochromism of  $Nb_2O_5$  thin films obtained by oxidation of magnetron-sputtered  $NbN_x$ . Journal of the Electrochemical Society, v.137, p.1444-1451, 1990.
9. MEHROTHA, R.C. Synthesis and reactions of metal alcoxides. Journal Non Crystalline Solids, v.100, p.1-15, 1988.
10. MACÊDO, M.A., DALL'ANTONIA, L.H., AEGERTER, M.A. Sol-gel coatings for electrochromic devices. In: MACKENZIE, J.D. Proceeding Sol-Gel Optics II - SPIE. San Diego, 1992, p.320-329.
11. DEB, S.K. Some aspects of electrochromic phenomena in transition metal oxides. In: CARPENTER, M.K., CORRIGAN, D.A. Proceeding of the Symposium on Electrochromic Materials. Florida, 1989, p.99-115.
12. JUDEINSTEIN, P., MORINEAU, R., LIVAGE, J. Electrochemical degradation of  $WO_3.nH_2O$  thin films. Solid State Ionics, v.51, p.239-247, 1992.
13. HOLTZBERG, F., REISMAN, A., BERRY, M., BERKENBLIT, M. Chemistry of the groups VB pentoxides. VI. The polymorphism of  $Nb_2O_5$ . Journal Am. Chem. Soc., v.79, p.2039-2043, 1957.

# 38<sup>o</sup>

## CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

### 2º ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. I

# ANALIS<sup>TC</sup>

UB/TIB Hannover

89

115 961 038

