**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

ÉDER CÍCERO ADÃO SIMÊNCIO

**Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de
 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$**

**São Carlos – São Paulo
2009**

ÉDER CÍCERO ADÃO SIMÊNCIO

**Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de
 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: **Prof^a. Dr^a. Agnieszka
Joanna Pawlicka Maule**

São Carlos – São Paulo

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Simêncio, Éder Cicero Adão.

Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$ / Eder Cícero Adão Simêncio; orientador Agnieszka Joanna Pawlicka Maule.-- São Carlos, 2009.

67 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Sol-gel. 2. Filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$. 3. Propriedades eletroquímicas. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Eder Cicero Adão Simencio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado em: 05/08/2009

Comissão Julgadora

Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Instituição: UNESP

Assinatura

Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Dedico este trabalho a minha mãe
Bernadina e as minhas irmãs pelo
apoio que sempre me deram.

Agradecimentos

À Profa. Dra. **Agnieszka Joanna Pawlicka Maule** pela orientação, compreensão em momentos adversos, disposição, incentivo, amizade e exemplo de conduta.

Aos Profs. Drs. **Janete Harumi Yariwake**, **Salete Linhares Queiroz** e **Wagner Luiz Polito**, pelas conversas, disponibilidade e exemplos de ótimos professores.

À amiga **Franciani Cássia Sentanin** por sempre estar disposta a ajudar.

Ao amigo **Felipe Silva de Miranda** por toda colaboração na realização deste trabalho.

Aos amigos do **Grupo de Físico-Química Orgânica do IQSC** em especial **Lucas Ponez da Mota** (pela nossa jornada), **Ritamara I. Mattos** e **Ellen Raphael**.

À amiga **Patrícia Brajato**, pela convivência, horas de estudos e pela grande amizade iniciada ainda na graduação.

Às amigas **Érica Bortholin**, **Tatiana O. Lira** e **Maria Luiza Zeraik**, pela amizade.

Ao amigo **Alexsandro Nascimento** por todo apoio, incentivo e amizade.

Às minhas irmãs **Rosa** e **Eliete** por serem exemplos de dignidade e acima de tudo por todo amor.

À minha mãe **Bernardina** por ser um exemplo de vida, de mulher forte, batalhadora e que sempre está ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus sobrinhos **Vanessa** e **Matheus**.

Aos meus amigos da Academia Vibração, em especial: **Márcio Daniel**, **Kellyn Barbano**, **Lívia Gruli** e **Natália Domingues**.

Ao serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física de São Carlos, em especial a **Neusa**, pelo carinho, pelas horas disponíveis, pela atenção e valiosas correções.

À **Fernanda Chiozzi** por toda disposição e ajuda.

Ao **CNPq** pela bolsa concedida.

À **Deus** por estar sempre ao meu lado me dando força e saúde para alcançar meus objetivos.

Resumo

Este trabalho apresenta resultados da preparação e caracterização de filmes finos de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) dopados com isopropóxido de zircônio (IV) $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$, obtidos via processo sol-gel. A adição do precursor dopante teve como finalidade estudar a sua influência sobre as propriedades eletroquímicas destes filmes. Os sóis destinados à deposição destes filmes foram preparados a partir da mistura de pentacloreto de nióbio (NbCl_5 anidro), n-butanol e ácido acético e sua submissão à ação de irradiação ultrasônica. A obtenção das camadas delgadas de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$, com diferentes espessuras (1 a 6 camadas), sobre um substrato de vidro recoberto com camada condutora eletrônica (ITO), fez-se pelo processo sol-gel juntamente com a técnica de imersão vertical (“dip-coating”). Os filmes foram submetidos a um tratamento térmico entre 450°C e 560°C , em atmosfera de ar, por 5 e 10 minutos. O estudo efetuado revelou que estes filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$, apresentaram influência de concentração de zircônio, número de camadas e tempo de tratamento térmico nas propriedades eletroquímicas. As medidas de voltametria cíclica demonstraram que o processo de inserção/extração é reversível, enquanto medidas cronoamperométricas, demonstraram que o processo de intercalação atinge o seu valor máximo (35 mC/cm^2) em 30s à $-1,8\text{V}$, para filmes dopados numa razão molar de 0,5% e com 5 camadas e tratamento térmico de 450°C por 10 minutos. Estes filmes também apresentaram nas análises microscópicas por MEV uma morfologia muito uniforme, lisa e sem rachaduras. Além disso, foi comprovada por análises EDX a presença de zircônio nos filmes. Todos estes resultados mostraram que os filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ são promissores e excelentes candidatos à substituir filmes de WO_3 em aplicações eletroquímicas.

Palavras-chaves: sol-gel; filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$, propriedades eletroquímicas

Abstract

This work consists of the preparation and characterization of niobium (V) oxide films (Nb_2O_5) doped with zirconium (IV) isopropoxide $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$, was obtained by sol-gel process. The main objective of dopant addition was to study its influence on electrochemical properties of these films. The sols used to deposition of these films were prepared from the mixture of niobium (V) (NbCl_5), butanol and acetic acid by ultrasonic radiation action. The obtaining of the thin layers of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ with different thick (from 1 to 6 layers), on a glass substrate recovered with conductor layer (ITO) was carried out by sol - gel process and dip-coating technique. The films were subjected to a thermal treatment between 450°C and 560°C , during some minutes in air atmosphere for 5 and 10 minutes. The study performed showed that these thin films of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$, presented influence of zirconium concentration, numbers of layers and time of termic treatment in the electrochemical properties. The measures of cyclic voltammetry showed that the process of insertion and extraction is reversible whereas the chronoamperometry measures showed the intercalation process has as maximum values ($35\text{mC}/\text{cm}^2$) in 30s at $-1,8\text{V}$ to doped films in a molar ration of 0,5% and with 5 layers and termci treatment of 450°C for 10 minutes. These films also presented in microscopic analysis by SEM a morphology very consistent, smooth and without cracks. Besides, it was proved by analysis by EDX the zirconium presences in the fims. All these results showed that the films of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ are promising and excellent application to replace films of WO_3 in electrochemical application.

Keywords: sol-gel; $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ films; electrochromic properties.

Lista de Figuras

Figura 1 –	Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais.....	19
Figura 2 –	Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas poliméricos.....	20
Figura 3 –	Fluxograma para preparação de filmes finos pelo processo sol-gel..	24
Figura 4 –	Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme.....	24
Figura 5 –	Etapas da técnica “dip-coating.....	25
Figura 6 –	Esquema de uma janela eletrocromica.....	28
Figura 7 –	Fluxograma da preparação dos sóis de nióbio dopados com $Zr[O(CH_2)_2CH_3]_4$ por meio do método sonocatalítico.....	35
Figura 8 –	Espectro no infravermelho do sol de nióbio puro (Nb_2O_5) e dopado com 1,0 mol% (em razão molar de isopropóxido de zircônio), ($Nb_2O_5:Zr$).....	42
Figura 9 –	Evolução das estruturas cristalinas do composto Nb_2O_5 em função da temperatura.....	43
Figura 10 –	Micrografia obtida por MEV do filme de $Nb_2O_5:Zr$ com 5 camadas, submetido ao tratamento térmico de 450°C por 10 minutos – áreas distintas, (A) e (B); ampliação 5000x (A) e 10000x (B).....	45
Figura 11 –	Micrografia obtida por MEV do filme de $Nb_2O_5:Zr$ com 5 camadas, tratamento térmico de 560°C por 10 minutos – áreas distintas, (A) e (B); ampliação 5000x (A) e 10000x (B).....	46
Figura 12 –	Resultados das análises por EDX, com um aumento de 1000 vezes, para filmes de Nb_2O_5 dopados a 0,5%, em mol de isopropóxido de zircônio (IV), com 2 camadas e calcinados à temperatura de 450°C por 5 minutos, em atmosfera de ar.....	47
Figura 13 –	Resultados das análises por EDX, com um aumento de 1000 vezes, para filmes de Nb_2O_5 dopados a 0,5%, em mol, de isopropóxido de zircônio (IV), com 5 camadas e calcinados à temperatura de 450°C por 10 minutos, em atmosfera de ar.....	47

Figura 14 – Resultados das análises por EDX, com um aumento de 1000 vezes, para filmes de Nb ₂ O ₅ dopados a 1,0%, em mol, de isopropóxido de zircônio (IV), com 4 camadas e calcinados à temperatura de 560°C por 10 minutos, em atmosfera de ar.....	48
Figura 15 – Voltamograma cíclico de filme fino de Nb ₂ O ₅ dopado com 0,5% em mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 4 camadas depositadas no substrato (vidro re ITO), com tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 5min.; eletrólito 0.1M LiClO ₄ /PC (carbonato de propileno), velocidade de varredura de 100mV/s; intervalo de potenciais de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).....	49
Figura 16 – Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas depositadas no substrato (vidro recoberto por camada condutora eletrônica de ITO), com tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 5min.; eletrólito 0.1M LiClO ₄ /PC, velocidade de varredura de 100mV/s de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).....	51
Figura 17 – Densidades de cargas de filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV); -1,8V e +1,5V, 30s/30s com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas e tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar, por 5 minutos.....	52
Figura 18 – Densidades de carga inserida e carga extraída de filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV), entre os potenciais -1,8V e +1,5V (30s/30s) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas e tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar, por 5 minutos.....	53
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 1,0% mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas depositadas no substrato (vidro ITO), com tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 5min., eletrólito 0.1M LiClO ₄ /PC, velocidade de varredura de 100mV/s de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag)..	54
Figura 20 – Densidades de cargas de filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 1,0% mol de isopropóxido de zircônio (IV), intervalo de 30 segundos entre os potenciais -1,8V e +1,5V com 1, 2, 3, 4,5 e 6 camadas e tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar, por 5 minutos.....	55
Figura 21 – Densidades de carga inseridas e carga extraídas de filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 1,0% mol de isopropóxido de zircônio (IV), entre os potenciais -1,8V e +1,5V (30s/30s) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas, tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar, por 5 minutos.....	56

- Figura 22 – Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV) e 5 camadas depositadas no substrato, com tratamento térmico inicial de 450°C em atmosfera de ar, por 5 e 10 min. Seguido de tratamento térmico final de 560°C em atmosfera de ar por 5 e 10 min., eletrólito 0.1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 100mV/s de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).. 57
- Figura 23 – Densidades de cargas de filmes finos Nb_2O_5 dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV) e 5 camadas depositadas no substrato, com tratamento térmico inicial de 450°C em atmosfera de ar, por 5 e 10 min. Seguido de tratamento térmico final de 560°C em atmosfera de ar por 5 e 10 min., eletrólito 0.1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 100mV/s de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).. 58
- Figura 24 – Densidade de cargas do 1° ao 300° ciclos para o filme fino de Nb_2O_5 dopado com 0,5% em mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 5 camadas sobre o substrato ITO, tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 10 minutos, eletrólito 0,1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 100mV/s entre os potenciais -1,8 e +1,5V..... 59
- Figura 25 – Densidade de cargas para ciclos voltamétricos de 1° a 300°; para o filme fino de Nb_2O_5 dopado com 0,5% em mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 5 camadas sobre o substrato ITO, tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 10 minutos, eletrólito 0,1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 100mV/s entre os potenciais -1,8 e +1,5V..... 59
- Figura 26 – Velocidades de varredura para o filme fino de Nb_2O_5 dopado com 0,5% em mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 5 camadas sobre o substrato ITO, tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 10 minutos, eletrólito 0,1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 10 à 500mV/s entre os potenciais -1,8 e +1,5V..... 60

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.	18
1.1 Processo sol-gel.	18
1.1.1 Breve histórico.	18
1.1.2 Géis poliméricos e coloidais.	19
1.1.3 Descrição química do processo sol-gel.	20
1.1.4 Filmes finos obtidos pelo processo sol-gel.	23
1.1.5 Técnica para obtenção de filmes “dip-coating”.	24
1.2 O método sonocatalítico.	26
1.3 Eletrocromismo.	27
1.3.1 Dispositivos eletrocromicos.	27
1.3.2 Materiais eletrocromicos.	29
1.3.3 O Óxido de Níbio (V).	30
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.	33
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.	34
3.1 Metodologia utilizada.	34
3.2 Preparação dos sóis.	34
3.3 Preparação dos filmes.	35
3.4 Métodos de caracterização dos sóis.	36
3.4.1 Espectroscopia no infravermelho.	36
3.4.2 Difração de raios-X.	37
3.5 Métodos de caracterização dos filmes.	38
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX).	38
3.5.2 Voltametria cíclica e cronoamperometria.	40
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	41
4.1 Caracterização dos sóis.	41
4.1.1 Espectroscopia no infravermelho.	41
4.1.2 Análise por difração de raios-X.	43
4.2. Caracterização dos filmes.	44
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	44
4.2.2 Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX).	46
4.2.3 Voltametria cíclica e cronoamperometria.	48
4.2.3.1 Evolução dos processos de oxi-redução.	48
4.2.3.2 Influência do número de camadas.	50
4.2.3.3 Influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico.	56
4.2.3.4 Estabilidade eletroquímica.	58
4.2.3.5 Voltametria cíclica a diferentes velocidades.	60
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.	61
REFERÊNCIAS.	62

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Processo sol-gel

1.1.1 Breve histórico

O processo sol-gel (PSG) é um processo de obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos na qual ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) na sequência da rede tridimensional (gel) ⁽¹⁾. É um processo cada vez mais utilizado na preparação de novos materiais.

As primeiras menções do uso deste processo deram-se com os trabalhos de Ebelmen ⁽²⁾ e Graham ⁽³⁾ sobre géis a base de sílica, estes observaram que a hidrólise do tetraetóxisilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), em meio ácido, produzia SiO_2 na forma de um material vítreo. No entanto, o interesse da comunidade científica da época foi pequeno e o método praticamente esquecido.

Na década de 30, Kistler ⁽⁴⁾, em seu trabalho, mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas. Isto permitiu demonstrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e, conseqüentemente, preparar corpos com porosidade superior a 95%. Esta estrutura porosa se relaciona intimamente com a facilidade na difusão de íons em filmes finos obtidos pelo processo em evidência ⁽⁵⁾.

No final dos anos 60, Dislich ⁽⁶⁾ apresentou a viabilidade de se preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então, verificou-se uma expansão na utilização do PSG nas mais diversas áreas da tecnologia, como por exemplo, na preparação de materiais eletrocromicos aplicados em tetos solares e automóveis ⁽⁷⁾.

Atualmente, têm-se disponíveis inúmeros trabalhos que utilizam este processo ⁽⁷⁻⁹⁾, livros textos ⁽¹⁰⁻¹²⁾ e artigos de revisão ⁽¹³⁻¹⁶⁾ devido à sua importância tecnológica.

1.1.2 Géis poliméricos e coloidais

O termo sol refere-se a uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido ⁽¹⁷⁾.

Por outro lado, o termo gel pode designar o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios ⁽¹⁷⁾.

Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (fig.1), que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão.

Figura 1 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais.

Já os géis poliméricos são preparados a partir de soluções que promovem as reações de polimerização ou simplesmente devido o entrosamento das cadeias poliméricas. Neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (fig. 2).

Figura 2 - Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas poliméricos.

Portanto, a expressão processo sol-gel é um fenômeno no qual há formação de uma fase sólida amorfa, o gel, a partir de um líquido homogêneo, uma dispersão molecular ou uma suspensão coloidal ⁽¹⁷⁾.

Finalmente, é válido ressaltar que a transição sol-gel é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida ⁽¹⁷⁾.

1.1.3 Descrição química do processo sol-gel

A química do processo sol-gel está baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores empregados são, usualmente, soluções aquosas de sais inorgânicos ou, mais comumente, alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos ^(18,19).

Os alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, onde grupos orgânicos encontram-se ligados a átomos de metais através de oxigênio. A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água, é a propriedade química mais notável destes compostos ⁽²⁰⁾ e de interesse direto no processo sol-gel, uma vez que, a condução dos reagentes (precursores) aos produtos finais (sóis), inicia-se por reações de hidrólise ⁽¹⁸⁾.

Após as reações de hidrólise, seguem reações de condensação, que viabilizam a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares.

1 – Reações de hidrólise:

A hidrólise de alcóxidos metálicos (precursores inorgânicos) do tipo $M(OR)_z$ onde ($M=Ti, V, Nb, W$, etc. e OR é um grupo alcóxi do tipo OC_nH_{2n+1}) é realizada pela presença de água, havendo a formação de ligações do tipo $M-OH$ ⁽²¹⁾.

Para centros metálicos com a esfera de coordenação saturada, a reação de hidrólise se baseia no mecanismo de substituição nucleofílica, onde primeiramente ocorre a adição nucleofílica de uma molécula de água através do átomo de oxigênio, ao centro metálico da molécula do alcóxido ⁽¹⁷⁾. Posteriormente, ocorre à transferência de um átomo de hidrogênio proveniente da molécula atacante (H_2O) para o ligante alcóxi ($-OR$). Desta forma segue a eliminação de uma molécula de álcool (ROH), conforme a equação da reação (1):

2 – Reações de condensação:

Devido à alta reatividade dos grupos hidroxila, começam então proceder às reações de condensação, que podem se processar por olação ou por oxolação:

Olação:

A condensação via olação tem como produto, a formação de pontes hidroxio entre centros metálicos. O mecanismo envolvido na reação é o de um ataque nucleofílico pelo átomo de oxigênio do nucleófilo ($M-OH$) ao centro metálico da outra molécula, que contém os ligantes ($-H_2O^+$ ou $-RO^+H$) ⁽¹⁸⁾. Portanto, acontece à remoção destes ligantes da esfera de coordenação, resultando na formação de pontes hidroxio entre centros metálicos; como indicadas nas equações de reação (2) e (3):

Oxolação:

A condensação via oxolação tem como produto a formação de pontes de oxigênio entre centros metálicos. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode seguir por adição nucleofílica ⁽¹⁷⁾. Neste caso, os ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente.

Quando uma esfera de coordenação do metal está completamente saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica. Em uma primeira etapa, há a adição do átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula (M-OH ou M-OR) com formação de pontes OH instáveis. Em seguida vem a eliminação do grupo de saída (H₂O ou ROH), formando pontes de oxigênio entre os dois centros metálicos ⁽¹⁷⁾ como pode ser observado pelas reações (4) e (5):

As reações de hidrólise e condensação se processam de tal maneira que ao alcançar dimensões macroscópicas se estendem através da solução e há a formação do gel ⁽¹⁸⁾.

Cabe ressaltar, que a elevada reatividade dos alcóxidos com a água torna-se indesejável quando não controlada, logo, a fim de que as soluções utilizadas mantenham estabilidade, são adicionados compostos orgânicos hábeis de se comportarem como quelatos e, por conseguinte, capazes de controlar a taxa de hidrólise ao incorporarem-se no centro metálico do alcóxido ⁽²²⁾. Os grupos acetato (-OAc) comportam-se como quelatos (ligantes bidentados) e não são removidos imediatamente pela hidrólise ou condensação ⁽²³⁾.

Assim, a reatividade de um composto do tipo M(OR)₂(OAc)₂ é menor quando comparada a de um composto do tipo M(OR)₄ ⁽²²⁾. Quanto maior a quantidade de

grupos acetato ao redor do metal, menor será a reatividade do alcóxido, portanto menor será a taxa de gelatinização.

1.1.4 Filmes finos obtidos pelo processo sol-gel

O processo sol-gel combinado à técnica de deposição “dip-coating”, apresenta muitas vantagens sobre outros métodos de obtenção de filmes finos. Alto grau de homogeneidade e pureza, propriedades bem definidas e controladas e, principalmente, o baixo custo da metodologia atrelada à simplicidade do processo de “dip-coating” ⁽²⁴⁾.

Após a deposição do sol sobre o substrato, com o uso de equipamentos apropriados, expõe-se o sistema ao ar com umidade controlada. Inicia-se então o fenômeno de transição sol-gel, no qual uma suspensão coloidal (sol) transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre partículas (gel coloidal) ou entre espécies moleculares (gel polimérico). Após a exposição ao ar por alguns minutos, no caso de géis coloidais ocorre a formação de uma rede sólida tridimensional mediante sucessivas reações de hidrólise e condensação, conseqüentemente, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico ^(17,18).

Com a sinterização (densificação) a uma temperatura apropriada, os solventes orgânicos e moléculas de água são eliminados, permitindo a formação do óxido. Então, o filme é submetido a um tratamento térmico final, com a finalidade de que se tenha um controle da estrutura, amorfa ou cristalina, desejada ⁽²⁴⁾. A formação de filmes finos obtidos via processo sol-gel, é ilustrada esquematicamente na figura 3 abaixo:

Figura 3 - Fluxograma para preparação de filmes finos pelo processo sol-gel.

A formação de filmes com boa aderência ao substrato dá-se por ligações do tipo $M'-O-M$; onde M' é o metal presente no substrato e M o metal presente no gel (fig.4):

Figura 4 - Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme ⁽²⁴⁾.

1.1.5 Técnica para obtenção de filmes: “dip-coating”

Existem várias técnicas para a deposição de camadas de filmes finos a partir de soluções, i.e., usando precursores em fase líquida, como por exemplo: imersão vertical (“dip-coating”), rotação (“spin coating”) e “spray coating”.

O “dip-coating” é uma das técnicas utilizadas para a preparação de filmes finos a partir de precursores em fase líquida. Esta técnica consiste de cinco etapas: (a) imersão, (b) emersão, (c) deposição e drenagem, (d) drenagem e (e) evaporação (fig.5).

Figura 5 - Etapas da técnica "dip-coating" ⁽²⁴⁾.

Faz-se a imersão e a retirada do substrato no sol, com velocidade constante, temperatura ambiente e controle de umidade, sendo que as três primeiras etapas ocorrem seqüencialmente. A evaporação ocorre simultaneamente à deposição e a drenagem.

A hidrólise procede à medida que o filme fica exposto ao ar. Logo após sua imersão, o filme encontra-se em um estado de gel úmido. A eliminação dos produtos orgânicos, bem como a maior aderência ao substrato é realizada através da sinterização (densificação) do sistema (substrato recoberto por filme), em temperaturas que podem variar de 100°C a 400°C. Temperaturas mais elevadas permitem o controle da porosidade do filme e conduzem a obtenção de materiais cristalinos ⁽²⁵⁾.

Trata-se de um método que permite a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato, além de envolver simplicidade e baixo custo de instalação. Ele apresenta também a vantagem de obtenção de filmes com grandes dimensões, de até aproximadamente 10 - 12m² ⁽²⁶⁾, alto grau de homogeneidade, pureza dos filmes, propriedades bem definidas e controladas e, principalmente simplicidade do processo.

1.2 O Método sonocatalítico

As características físico-químicas de uma dispersão coloidal (sol) influenciam na obtenção de géis com os mais diversos tipos de estruturação. As reações químicas como hidrólise e condensação no processo sol-gel são importantes para sinterizar estas diferentes microestruturas de géis ⁽²⁷⁾.

Vários métodos têm sido utilizados para controlar o processo de obtenção de géis, um deles consiste em submeter à amostra sob irradiação ultra-sônica, o que é chamado de método sonocatalítico ⁽²⁷⁾.

Os comprimentos de onda acústicos do ultra-som são muito maiores que as dimensões das moléculas, assim, seu efeito não surge da direta interação do campo acústico com as espécies químicas ⁽²⁸⁾.

No processo sol-gel, o efeito do ultra-som nas reações químicas, é devido principalmente à cavitação acústica, a qual inclui três estágios: nucleação, crescimento de bolhas e, sob condições apropriadas, colapso implosivo ⁽²⁸⁾.

A nucleação consiste na formação de cavitações (micro-bolhas) no líquido tais como fendas cheias de gás. Este gás pode ser o próprio vapor do líquido ou algum gás disperso na solução ⁽²⁸⁾.

O crescimento das bolhas em um campo acústico tem sido estudado através de equações matemáticas que descrevem seus movimentos ^(28,29). Após o seu crescimento, ocorre então, um colapso cavitacional (desmoronamento das bolhas) através de uma rápida compressão do gás conduzindo a um aquecimento adiabático devido ao lento transporte térmico, formando com isso, uma área de calor no líquido. Esta área de calor cavitacional provoca quebra de ligações ou rearranjos, seguida por recombinação atômica e radicalar, aquecimento e rápido esfriamento químico ⁽²⁹⁾.

Um dos principais motivos do uso do ultra-som na obtenção dos sóis no processo sol-gel pode ser atribuído à otimização do tempo de síntese. No caso da síntese de butóxido de nióbio via rota tradicional conhecida como método dos alcóxidos, o tempo de reação é de aproximadamente vinte e quatro horas ^(25,29).

No método sonocatalítico os reagentes são adicionados e levados ao ultra-som por aproximadamente cinco minutos onde se obtém a suspensão coloidal do alcóxido ^(25,29). Outra vantagem apresentada por este método é o fato destes filmes

demonstrarem a coloração eletrocromica mais suave que nos métodos tradicionais. Estes filmes também, quando utilizados em janelas eletrocromicas, têm chances de serem mais aceitos para aplicações arquitetônicas ⁽²⁹⁾.

1.3 Eletrocromismo

1.3.1 Dispositivos eletrocromicos

Atualmente, várias pesquisas são direcionadas para o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos, como por exemplo, estudos relativos às janelas eletrocromicas ou janelas inteligentes ^(30,31).

Os dispositivos eletrocromicos permitem regular a reflexão ou transmissão da luz quando uma pequena voltagem é aplicada nos seus condutores eletrônicos. Assim, as janelas inteligentes possibilitam o controle da luminosidade e do calor em ambientes fechados, diminuindo o consumo de energia gasta por lâmpadas e aparelhos de ar condicionado ⁽²⁹⁾.

Janelas eletrocromicas são formadas por camadas de filmes finos, onde no meio do dispositivo existe um condutor iônico (eletrólito), que pode ser líquido, gel, filme ou um material polimérico laminado, o qual deve ser um bom condutor de pequenos íons, tais como H^+ ou Li^+ (fig.6).

Figura 6 - Esquema de uma janela eletrocrômica ⁽³⁰⁾.

O eletrólito deve estar em contato com o filme eletrocrômico (neste caso, um filme fino de Nb_2O_5) e com o contra eletrodo (armazenador de íons). Esta configuração deve estar posicionada entre os filmes condutores eletrônicos ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor), onde ambos são depositados sobre vidro, a fim de promover transporte de cargas e gerar um campo elétrico ⁽⁵⁾.

Quando um pequeno potencial é aplicado, ocorre um deslocamento de íons do contra eletrodo, os quais difundem através do eletrólito, até a camada do filme eletrocrômico ⁽²⁹⁾.

Para manter a neutralidade de cargas, elétrons provenientes do circuito externo são inseridos na camada eletrocrômica através do filme condutor eletrônico transparente, alterando as propriedades óticas do dispositivo ⁽²⁹⁾.

A função de um dispositivo eletrocrômico pode ser associada ao tipo do condutor eletrônico presente. Nas janelas eletrocrômicas, por exemplo, os dois condutores eletrônicos podem ser transparentes, o que permite uma mudança na transmissão óptica do dispositivo, decorrente da incidência da luz sobre a camada eletrocrômica. Assim, apenas comprimentos de onda desejáveis são transmitidos ao ambiente fechado ⁽²⁹⁾.

1.3.2 Materiais eletrocrômicos

Os materiais eletrocrômicos podem ser classificados como: classe dos óxidos de metais de transição, a dos materiais orgânicos e a dos materiais dopados ⁽⁵⁾.

Como exemplo de óxidos que apresentam propriedades eletrocrômicas, cita-se: Nb_2O_5 , WO_3 , TiO_2 , NiO_2 , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 assim como, os compostos mistos ou dopados: $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ etc. ⁽²⁴⁾. As características básicas da microestrutura destes materiais têm decisiva importância nas suas propriedades eletrocrômicas ⁽³²⁾. As microestruturas, muitas vezes, mostram consideráveis variações na estequiometria, o que pode gerar defeitos de estruturas como vacâncias que, muito freqüentemente, estão relacionados com as intensas colorações apresentadas por estes materiais ⁽³³⁾.

Em seu trabalho Deb ⁽³³⁾, descreveu o eletrocromismo para filmes amorfos de WO_3 , obtidos por evaporação térmica. Os filmes foram crescidos sobre quartzo com dois eletrodos de ouro nas bordas, e um campo elétrico intenso foi criado por uma diferença de potencial sobre estes eletrodos. Sob estas condições, observou-se que o efeito de mudança de coloração era mais pronunciado em filmes amorfos que em cristalinos. Ele atribuiu esta mudança de coloração no material, à criação de centros de cor, provavelmente devido a elétrons em vacâncias de oxigênio. Os elétrons foram fornecidos pelo cátodo e o balanço de carga no interior das amostras foi conseguido mediante reação com a água da atmosfera, que permitiu incorporação de prótons na rede. A mobilidade do próton é anormalmente alta em WO_3 o que torna sua coloração suficientemente rápida, mesmo à temperatura ambiente ⁽⁵⁾.

Os óxidos eletrocrômicos podem ser divididos dentro de três grandes grupos dependendo da estrutura cristalina: como perovskita, rutila e estruturas em camadas e blocos ⁽³³⁾. O WO_3 , por exemplo, possui estrutura do tipo perovskita e dependendo da temperatura a qual for submetido pode apresentar várias simetrias: tetragonal, ortorrômbica, monoclínica ou triclínica que apresentam vários arranjos octaédricos de WO_6 . Este material usualmente transparente se torna azul por inserção catódica de íons como H^+ ou Li^+ ⁽³³⁾.

Quando ocorre coloração por inserção de íons (cátions), esta é chamada de coloração catódica, neste caso o material que apresenta a propriedade eletrocromica é chamado de espécie eletrocromica catódica. Por outro lado, quando a coloração ocorre após a inserção de ânions, esta é chamada coloração anódica e a espécie é chamada de espécie eletrocromica anódica ⁽⁵⁾.

O processo de coloração e descoloração no eletrocromismo está associado com o processo de inserção e extração de íons que pode ser representado pela equação da reação (6):

onde: M é um metal, I^+ é um íon pequeno como H^+ ou Li^+ , e^- é um elétron e n depende do tipo do óxido. Como exemplo, n é 3 para defeitos de perovskita ⁽³³⁾.

O WO_3 foi o primeiro material óxido eletrocromico descoberto e ainda hoje permanece como uma das mais viáveis opções para dispositivos eletrocromicos. Atualmente, existem várias alternativas de materiais destinados a aplicações eletro-ópticas e, uma delas, é a utilização do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que mostra resultados promissores em trabalhos reportados na literatura ^(21,24,25,34 e 35).

1.3.3 O óxido de nióbio (V)

Os óxidos puros ou dopados de nióbio (V) são materiais eletrocromicos catódicos promissores ⁽²⁵⁾. Seu desempenho ótico-eletroquímico depende fortemente de sua morfologia estrutural ⁽³⁵⁾. Reichman et al. ⁽³⁶⁾, observou o efeito da coloração no Nb_2O_5 sob a inserção de íons pequenos como H^+ e Li^+ . Desde então, muitos trabalhos tem sido publicados sobre o comportamento eletrocromico destes materiais. Gomes et al. ⁽³⁷⁾ descreveu uma coloração azul opaca em Nb_2O_5 crescido termicamente a aproximadamente 500°C em um disco metálico de nióbio. Alves ⁽³⁸⁾

confirmou a possibilidade de inserção de íons lítio em uma cerâmica de Nb_2O_5 preparada de um pó comercial sinterizado a 800°C .

A primeira preparação de filmes de Nb_2O_5 para propósitos eletrocromicos foi reportada por Lee et al. ⁽³⁹⁾, utilizando um sol preparado a partir de uma mistura de NbCl_5 dissolvido em etanol. Avellaneda et al. ^(34,40,41) utilizando um sol preparado com pentacloreto de nióbio via processo de sódio metálico, obteve filmes homogêneos sem rachaduras com boas propriedades eletrocromicas. Filmes de Nb_2O_5 foram também preparados pelo método sonocatalítico, por Pawlicka et al. ⁽⁴²⁾; Ohtani et al. ⁽⁴³⁾ e Ozer et al. ⁽⁴⁴⁾ que utilizaram um sol preparado a partir do etóxido de nióbio para as deposições de filmes finos.

Para melhorar o desempenho tanto eletroquímico como ótico destes filmes, os sóis para deposição dos filmes podem ser preparados a partir de dois ou mais componentes.

A adição do sal de lítio relaciona-se com o melhoramento da cinética do processo de extração de cargas, ou seja, há um aumento na velocidade de descoloração dos filmes. Os íons lítio presentes na estrutura dos filmes provocam um aumento da condutividade iônica e elétrica dos mesmos, o que facilita a saída das cargas quando um potencial anódico é aplicado ^(29,45).

O pentóxido de nióbio é um material eletrocromico catódico, logo, este apresenta certa coloração, através da inserção de cargas em sua estrutura, quando potenciais catódicos (negativos) são aplicados.

Neste trabalho, foi utilizado como eletrólito, uma solução de LiClO_4 dissolvido em carbonato de propileno para todas as medidas eletroquímicas. Assim, quando potenciais catódicos são aplicados, íons lítio presentes na solução são incorporados na estrutura dos filmes finos transparentes de Nb_2O_5 , promovendo sua coloração para o azul ⁽²⁹⁾.

Quando íons lítio (Li^+) são incorporados dentro da estrutura do óxido, ocorre ao mesmo tempo a inserção de elétrons do circuito externo, a chamada dupla inserção. Sendo assim, Nb^{+5} são reduzidos a Nb^{+4} , formando um composto ternário do tipo $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ⁽²⁹⁾. Neste tipo de composto os átomos de nióbio reduzidos continuam ligados aos átomos de oxigênio por uma ligação dupla, e os íons lítio ficam fracamente ligados aos átomos de oxigênio ($\text{Nb}^{+4}=\text{O}\dots\text{Li}^+$). Isto produz uma

desordem no arranjo estrutural dos átomos de nióbio e oxigênio. Um rearranjo é obtido, através do processo reverso, ou seja, quando potenciais anódicos (positivos) são aplicados, acontece a descoloração do material ^(29,46).

A inserção de elétrons na estrutura do Nb_2O_5 provoca um aumento no caráter da dupla ligação existente em $\text{Nb}=\text{O}$ à qual é menos pronunciado para filmes amorfos do que em cristalinos. Este fato indica que filmes cristalinos de Nb_2O_5 apresentam maior capacidade em manter as ligações entre os átomos, na forma $(\text{Nb}^{+4}=\text{O} \dots \text{Li}^+)$. Portanto, estes apresentam melhores propriedades eletrocromicas do que filmes amorfos ⁽⁴⁵⁾, o que também já foi observado em trabalhos anteriores do grupo onde a reversibilidade eletroquímica dos filmes amorfos foi inferior aos filmes cristalinos ⁽⁴²⁾.

Neste trabalho foram evidenciados fatos relativos à evolução dos processos de oxi-redução dos filmes finos de Nb_2O_5 dopados junto com visualizações das superfícies das amostras e sua análise por EDX.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho consistiram em:

a) Obter um conhecimento sólido acerca do processo sol-gel, assim como uma elucidação detalhada da química envolvida neste processo;

b) Preparar sóis de pentóxido de nióbio dopados com zircônio ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$);

c) Preparar filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$;

d) Caracterizar os filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ através de métodos eletroquímicos com ênfase no efeito causado pela adição da espécie dopante (Zr), a fim de que se obtenha um parecer no que cerne à aplicação destes filmes em dispositivos ópto-eletrônicos;

e) Estudar o efeito de tempo e temperatura capazes de influenciar as propriedades eletroquímicas de filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3. Parte experimental

3.1 Metodologia utilizada

Os sóis foram preparados pelo processo sol-gel (por meio do método sonocatalítico) e os filmes depositados pela técnica “dip-coating”. Para as caracterizações, foram utilizadas técnicas: espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) e análises eletroquímicas (voltametria cíclica e cronoamperometria).

3.2 Preparação dos sóis

Os sóis de pentóxido de nióbio dopados ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$) com 0,5 e 1,0%, em mol, de isopropóxido de zircônio (IV), foram preparados usando pentacloreto de nióbio (NbCl_5 anidro; CBMM) (1,3g 0,005mol) e isopropóxido de zircônio (IV) [$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$; Aldrich] (ambos pesados em uma câmara em atmosfera de nitrogênio super seco).

Adicionou-se o solvente n-butanol (15mL 0,16mol) e ácido acético glacial (3mL 0,05mol), este último utilizado a fim de manter a estabilidade do sol. Submeteu-se esta mistura à irradiação ultra-sônica à potência de 95W (Sonicator W385 Heat System-Ultrasonic, Inc, a 20kHz), por aproximadamente 5 minutos. O procedimento está visualizado na figura 7:

Figura 7 - Fluxograma da preparação dos sóis de nióbio dopados com $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$ por meio do método sonocatalítico.

3.3 Preparação dos filmes

Os filmes foram depositados à temperatura ambiente sobre vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica de ITO (Delta Technologies). As lâminas de ITO, antes de serem utilizadas, foram limpas com detergente, enxaguadas com água bidestilada e etanol e finalmente secas à temperatura de 50°C. Depois de secas, as lâminas foram mergulhadas e retiradas verticalmente no sol (técnica “dip-coating”) com velocidade constante de 12cm/min.

Os filmes obtidos foram hidrolisados ao ar durante poucos minutos e sinterizados (densificados) a temperatura de 300°C.

Este procedimento foi realizado no máximo seis vezes para obtenção de lâminas com uma a seis camadas de filmes. Os filmes foram submetidos a um tratamento térmico final de 450°C e 560°C durante, 5 e 10 minutos, em atmosfera de ar.

3.4 Métodos de caracterização dos sóis

3.4.1 Espectroscopia no infravermelho

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas ⁽⁴⁷⁾.

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula orgânica como um todo, alguns grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características dos grupos, que permite a obtenção de informações estruturais úteis, e é neste fato que se baseia a identificação de estruturas ⁽⁴⁷⁾.

As bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 400cm⁻¹, são as mais utilizadas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas e da geometria dos átomos, e das constantes de força das ligações ⁽⁴⁷⁾.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: estiramento (ν) e as deformações angulares (δ). A vibração de estiramento é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente, de forma semelhante ao comportamento de um sistema massa-mola. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, ou deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo ⁽⁴⁷⁾.

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional ⁽⁴⁷⁾.

As medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas para sóis Nb₂O₅ puros e dopados utilizando-se o equipamento BOMEN-MB 102.

3.4.2 Difração de raios-X

O método de difração de raios-X é muito importante em análises microestruturais. Através deste, é possível obter informações a respeito de organizações/arranjos atômicos e moleculares em sólidos. Pela análise de um difractograma é possível fazer uma análise qualitativa e quantitativa (mais difícil) das fases cristalinas presentes no material, determinar a orientação dos cristais, parâmetros da cela unitária, bem como detalhes a respeito da perfeição dos cristais.

Raios-X são radiações eletromagnéticas de alta energia e baixo comprimento de onda, cuja relação é descrita pela seguinte equação (7):

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (7)$$

Onde: E = energia;

h = constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J. s);

ν = frequência (Hz);

c = velocidade da luz ($3,00 \times 10^8$ m/s);

λ = comprimento de onda (nm).

Se um feixe de raios-X com uma determinada frequência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente emitindo raios-X em todas direções ⁽⁴⁸⁾.

No entanto, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros ⁽⁴⁸⁾. Para que ocorra interferência construtiva a lei de Bragg deve ser cumprida, equação (8):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

Onde: λ = comprimento de onda;

d = distância entre os planos;

θ = ângulo de Bragg;

n = número inteiro, chamado de ordem de reflexão.

Com a finalidade de se obter as estruturas cristalinas dos precipitados de Nb_2O_5 puro e dopados, utilizou-se a técnica de difração de raios-X, valendo-se de um difractômetro Universal, modelo URD6, marca VEB-Carl Zeiss Jena, com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$) monocromada com um filtro de níquel. As amostras foram previamente tratadas termicamente em atmosfera de ar, à temperatura de 450 e 560°C por 5 e 10 minutos, com a finalidade de se estudar o efeito da temperatura na estrutura do óxido formado.

3.5 Métodos de caracterização dos filmes

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)

O desenvolvimento da microscopia eletrônica teve como principal desafio ultrapassar a barreira de resolução imposta pela luz visível. Em 1942 foi desenvolvido o primeiro microscópio eletrônico de varredura. Imagens com contraste topográfico foram geradas a partir da detecção de elétrons secundários.

Muitos avanços foram conseguidos com o desenvolvimento de instrumentação específica para detecção de sinais, sistemas à vácuo e a introdução de registro digitalizado ⁽⁴⁹⁾.

A microscopia eletrônica fornece informações morfológicas e topográficas necessárias para se analisar a superfície do sólido ⁽⁴⁹⁾.

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão (TEM), de varredura (MEV) e de transmissão com varredura (STEM) ⁽⁴⁹⁾.

Diferentemente do microscópio óptico (OM), que usa luz para formação de imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. Várias são as vantagens em se utilizar o microscópio eletrônico em relação ao óptico. A principal delas é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos na imagem ⁽⁴⁹⁾.

O tamanho da estrutura a ser analisada geralmente determina o tipo de instrumento a ser utilizado. Microscópios eletrônicos de varredura, cujo feixe é produzido por emissão de campo, podem resolver detalhes menores que 1 nanômetro. A técnica de microscopia é baseada nos sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra, pois os elétrons primários emitidos pela fonte atingem a amostra e os mesmos elétrons, ou diferentes, escapam para formar a imagem ⁽⁴⁹⁾.

Para se obter uma imagem por MEV, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente focalizado ou com uma sonda apropriada. O rastreamento é um padrão de varredura no qual um feixe de elétrons é deslocado sobre a superfície em linha reta (direção x); depois retorna à posição inicial e finalmente é deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão. Esse processo é repetido até que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z), é armazenado num computador e convertido em imagem ⁽⁵⁰⁾.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) acoplada ao MEV foram efetuadas, para filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$.

As medidas de MEV foram realizadas com o intuito de verificar a homogeneidade e textura superficial dos filmes. Para as medidas foram utilizados filmes tratados à temperatura de 450 e 560°C durante, respectivamente, 5 e 10 minutos, em atmosfera de ar.

As medidas de EDX foram realizadas com a finalidade de se identificar quais elementos estariam presentes nos filmes. Esta medida também foi realizada para o substrato utilizado para deposição dos filmes (vidro recoberto com filme de ITO), servindo como referência para picos de elementos não esperados. Como condições

de tratamento térmico final dos filmes, foram utilizadas temperaturas entre 450 e 560°C por 5 e 10 minutos, em atmosfera de ar.

Para as medidas de MEV e EDX utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura-LEO-440 com um sistema de EDX – Oxford acoplado. Foi utilizado um aumento de 5000 e 10000 vezes para as medidas de MEV e 1000 vezes para as medidas de EDX.

3.5.2 Voltametria cíclica e cronoamperometria

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste em aplicar um potencial (E) no eletrodo de trabalho (neste trabalho o filme Nb_2O_5 depositado no substrato), onde a resposta da corrente é dada em função do potencial aplicado.

Geralmente é utilizada uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: o de trabalho, contra eletrodo ou auxiliar e o de referência. Como resposta eletroquímica, ocorre no eletrodo de trabalho uma reação de oxi- redução evidenciada através de picos ou aumentos nas correntes catódicas ou anódicas. É importante destacar que a altura do pico em um voltamograma cíclico depende de vários fatores, tais como velocidade de varredura, espessura do filme e coeficiente de difusão das espécies iônicas presentes no filme ⁽²⁴⁾.

A técnica eletroquímica de cronoamperometria consiste em aplicar no eletrodo de trabalho potenciais em saltos (onda quadrada), onde a resposta da corrente é dada em função do tempo.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas utilizando como fonte elétrica a interface eletroquímica Autolab 302N com módulo FRA2. Utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos. Como contra eletrodo utilizou-se uma lâmina de platina de 1cm^2 de superfície, e como eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata. Como solução eletroquímica foi utilizada uma solução 0,1M de LiClO_4 em carbonato de propileno (PC).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterizações dos sóis e precipitados

Os sóis para obtenção de pentóxido de nióbio puro e dopado com zircônio foram caracterizados através de espectroscopia no infravermelho para confirmar a sua formação e os precipitados foram investigados por difração de raios-X para identificar a estrutura cristalina. Os espectros de IR estão apresentados abaixo com a atribuição das bandas características detectadas. Na sequência estão apresentados e discutidos os resultados das análises dos precipitados.

4.1.1 Espectroscopia no infravermelho

A figura 8 apresenta os espectros no infravermelho do sol de nióbio puro e dopado com 1,0% em razão molar de isopropóxido de zircônio (IV). Para ambos, os espectros apresentam o mesmo comportamento devido à restrita identificação de compostos inorgânicos na espectroscopia no infravermelho.

Figura 8 - Espectro no infravermelho do sol de nióbio puro (Nb_2O_5) e dopado com 1,0 mol% (em razão molar de isopropóxido de zircônio), ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$).

A larga banda, (característica de grupos hábeis de estabelecerem ligações de hidrogênio), que aparece em 3400cm^{-1} corresponde às vibrações do grupo -OH do butanol e ácido acético. Bandas localizadas na faixa entre 2860cm^{-1} e 2970cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento (simétrico ou anti-simétrico) dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ dos grupos alquil dos ligantes butóxi e as bandas entre 1380 a 1470cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação angular das mesmas espécies.

A banda localizada em 1750cm^{-1} corresponde às vibrações do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), do ácido acético. Bandas entre 1000 e 1100cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos $-\text{OC}_4\text{H}_9$ dos ligantes butóxi ligados aos átomos de nióbio.

As bandas características dos compostos inorgânicos estão localizadas na faixa espectral entre 1000 e 300cm^{-1} . Essas bandas são bastante largas e sobrepostas dificultando em muitos casos suas distinções ⁽²⁴⁾. A banda que aparece em 800cm^{-1} juntamente com outras bandas difusas entre 600 e 950cm^{-1} , é atribuída às vibrações de estiramento das espécies de nióbio do tipo Nb-O ⁽³⁵⁾.

4.1.2 Análise por difração de raios-X

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) cristaliza-se, mas não apresenta uma única fase em sua estrutura, ou seja, cristaliza-se polimorficamente. As fases cristalinas presentes neste composto dependem das condições experimentais utilizadas como temperatura e pressão ⁽⁵¹⁾.

Pelo menos uma dúzia de estruturas de Nb_2O_5 já foi identificada ⁽⁵²⁾. As formas estruturais mais freqüentemente observadas (TT, T, M, e H) em função da temperatura de tratamento térmico estão mostradas na figura 9:

Figura 9 - Evolução das estruturas cristalinas do composto Nb_2O_5 em função da temperatura. A escala de temperatura não deve ser tomada como absoluta, mas apenas como um indicativo ⁽⁵³⁾.

Segundo Weissman ⁽⁵⁸⁾ as fases T e TT são denominadas do alemão *tief* e *tief-tief* que significam baixo e muito baixo. De acordo com a figura 9, em 400°C observa-se o início de cristalização. As temperaturas para a formação das fases cristalinas de Nb_2O_5 à baixa temperatura ocorrem na faixa de 400 à 600°C para a fase TT e em torno de 600 a 800°C à fase T. As fases M e H aparecem em temperaturas mais altas ⁽²⁹⁾.

A primeira cristalização da fase TT- Nb_2O_5 ocorre aproximadamente à 400°C a partir do Nb_2O_5 amorfo, enquanto que a fase T- Nb_2O_5 surge a temperaturas pouco maiores.

A fase TT nem sempre aparece como um componente puro, isto sugere, que esta fase, seja comumente uma forma menos cristalina da fase T, estabilizada por impurezas. Portanto, a fase TT não é estritamente o pentóxido de nióbio, já que alguns átomos de oxigênio podem ser substituídos por espécies monovalentes tais

como OH-, F-, Cl- ou vacâncias, consideradas “impurezas”. A melhor notação para a fase TT seria $\text{Nb}_{16}\text{O}_{38}\text{X}_4$ ou $\text{Nb}_2(\text{OX})_{5+n}$ onde n é aproximadamente 0,25 e X as “impurezas” (52,54).

4.2. Caracterização dos filmes finos

Os filmes finos de pentóxido de nióbio dopado com zircônio foram depositados dos sóis, conforme descrito no capítulo 2. Estes filmes se diferenciaram entre si em espessura, temperaturas de tratamento (450 e 560°C) e tempo de sinterização (5 e 10 min). Inicialmente a superfície destes filmes foi visualizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e depois submetida às análises por EDX. Os resultados destes ensaios estão apresentados e discutidos a seguir.

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 10 apresenta a estrutura morfológica de duas áreas distintas (A) e (B) do filme de Nb_2O_5 dopado com 0,5% em mol isopropóxido de zircônio (IV), com 5 camadas depositadas sobre substrato de vidro recoberto com camada condutora eletrônica (óxido de estanho dopado com índio, ITO), tratados a temperatura de 450 °C por 10 minutos.

Figura 10 - Micrografia obtida por MEV do filme de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ com 5 camadas, submetido ao tratamento térmico de 450°C por 10 minutos – áreas distintas, (A) e (B); ampliação 5000x (A) e 10000x (B).

As duas regiões distintas do filme, independente do grau de ampliação apresentam-se bastante uniformes e sem rachaduras indicando que para estas condições de temperatura e tempo de tratamento foi obtida uma boa homogeneidade dos filmes. A figura 11 apresenta as micrografias de duas áreas distintas, (A) e (B) do filme de Nb_2O_5 dopado com 0,5% em mol isopropóxido de zircônio (IV), com 5 camadas depositadas sobre substrato de vidro recoberto com ITO, tratados a temperatura de 560°C por 10 minutos.

Figura 11 - Micrografia obtida por MEV do filme de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ com 5 camadas, tratamento térmico de 560°C por 10 minutos – áreas distintas, (A) e (B); ampliação 5000x (A) e 10000x (B).

Neste caso observa-se que o filme apresenta irregularidades e rachaduras ao longo de sua estrutura, este fato pode estar diretamente relacionado com a temperatura e quantidade de camadas depositadas como também a presença de zircônia. Em estudos anteriores foi observado que as temperaturas de 560°C para filmes de NbO_5 obtidos tanto pelo método via síntese química e sonocatalítica as melhores propriedades eletroquímicas foram obtidas com filmes de 3 camadas e tratamentos em 560°C ^(35,42,40,55).

Ao comparar as micrografias das figuras 10 e 11 pode-se afirmar que a temperatura de 450°C é ideal para o tratamento dos filmes já que estes apresentam boa homogeneidade.

4.2.2 Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)

As figuras 12, 13 e 14 correspondem aos resultados obtidos no que concerne à composição dos filmes finos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ com 0,5 e 1,0% em mol isopropóxido de zircônio (IV). A espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), mostrou-se eficaz na comprovação da presença no filme da espécie dopante (Zr).

Nas figuras abaixo além dos picos relativos ao filme depositado, também são observados outros picos, identificados como sendo Na, Ca, Si e In. A presença desses picos se deve, provavelmente, ao substrato sobre o qual foram depositados os filmes (vidro recoberto com camada condutora eletrônica de ITO), como também já foi observado em estudos anteriores ^(35,42,40). Também não há diferenças entre os resultados para filmes com diferentes números de camadas e diferentes temperaturas de tratamento o que significa que este tipo de análise somente serve para a comprovação da deposição efetiva do filmes de Nb₂O₅:Zr.

Figura 12 - Resultados das análises por EDX, com um aumento de 1000 vezes, para filmes de Nb₂O₅ dopados a 0,5%, em mol de isopropóxido de zircônio (IV), com 2 camadas e calcinados à temperatura de 450°C por 5 minutos, em atmosfera de ar.

Figura 13 - Resultados das análises por EDX, com um aumento de 1000 vezes, para filmes de Nb₂O₅ dopados a 0,5%, em mol, de isopropóxido de zircônio (IV), com 5 camadas e calcinados à temperatura de 450°C por 10 minutos, em atmosfera de ar.

Figura 14 - Resultados das análises por EDX, com um aumento de 1000 vezes, para filmes de Nb_2O_5 dopados a 1,0%, em mol, de isopropóxido de zircônio (IV), com 4 camadas e calcinados à temperatura de 560°C por 10 minutos, em atmosfera de ar.

4.2.3 Voltametria cíclica e cronoamperometria

Os filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$ foram submetidos as análises eletroquímicas colocando-os numa célula eletroquímica com 3 eletrodos, sendo que o filme em análise foi o eletrodo de trabalho. Este ensaio foi feito com intuito de investigar as propriedades de oxi-redução dos diferentes filmes visando obter informações acerca de melhores quantidades de cargas inseridas/extraídas e melhor estabilidade. Estas análises foram feitas através de voltametrias cíclicas, cronoamperometrias e densidades de cargas inseridas e extraídas. Os resultados destas análises estão apresentados e discutidos a seguir.

4.2.3.1 Evolução dos processos de oxi-redução

A figura 15 apresenta um voltamograma típico para os filmes finos $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$ possibilitando a discussão de aspectos relativos à evolução dos processos de oxi-redução envolvidos. De acordo com a literatura ^(24,25,42,43,45), este material apresenta coloração azul máxima, quando o potencial -1,8V, em relação ao eletrodo de pseudo-referência de fio de prata, é aplicado. Após a aplicação do potencial reverso

variando de +1,0 e 2,0V a transparência pode ser restabelecida. Para esta medida utilizou-se a velocidade de varredura de 100mV/s e uma faixa de potencial entre -1,8 a +1,5V.

Figura 15 - Voltamograma cíclico de filme fino de Nb_2O_5 dopado com 0,5% em mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 4 camadas depositadas no substrato (vidro re ITO), com tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 5min.; eletrólito 0.1M LiClO_4/PC (carbonato de propileno), velocidade de varredura de 100mV/s; intervalo de potenciais de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).

Durante o processo de redução, observa-se que próximo à -1,0V há um aumento da corrente catódica associada à redução do Nb_2O_5 . Esta redução ocorre devido à inserção dos cátions de Li^+ do eletrólito, e elétrons do circuito externo nos sítios ativos da camada do filme. Assim, aparece coloração máxima azul em -1,8V (valor máximo do potencial catódico aplicado) representada por um aumento máximo da corrente catódica.

Por outro lado, os potenciais reversos ou anódicos estão relacionados com a extração de cargas do filme. Neste caso, verifica-se uma oxidação, conseqüentemente observa-se a descoloração do filme. Um aumento da corrente anódica inicia-se em aproximadamente -1,5V devido ao processo de oxidação ou extração dos cátions, seguidas por um pico anódico, bem definido em aproximadamente -1,2V onde se observa o valor máximo desta corrente. A extração máxima de cargas (Li^+) acontece em +1,5V (valor máximo do potencial anódico aplicado).

A ausência do pico catódico no voltamograma apresentado é justificada devido a picos catódicos terem sua ocorrência restrita a potenciais menores que $-2,0\text{V}$ ⁽²⁹⁾. Todavia, potenciais desta magnitude, conduzem a um aumento repentino da corrente catódica, o que, conseqüentemente, pode implicar em processos indesejados, como: o escurecimento do substrato (decorrente da redução da camada de ITO) e a degradação do eletrólito utilizado. Por estes motivos, utilizam-se potenciais catódicos de no máximo $-1,8\text{V}$ em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).

Segundo Avellaneda ⁽²⁵⁾ em velocidades de varreduras inferiores a 10mV/s , os voltamogramas são complexos e podem ser explicados por dois fenômenos de inserção. Estes fenômenos são a inserção de cargas na camada do óxido de nióbio bem como na camada do filme condutor ITO, presente no substrato. Neste caso, após a inserção de cargas, a camada apresenta coloração azul e após a extração de cargas o filme ainda apresenta-se suavemente colorido, mostrando a irreversibilidade do processo. Já os filmes estudados a velocidades maiores que 10mV/s o processo é mais reversível e os voltamogramas apresentam o mesmo comportamento da curva da figura 15. Neste caso, o processo de inserção é devido apenas à inserção de cargas na camada do óxido de nióbio.

Neste trabalho utilizou-se velocidade de varredura igual a 100mV/s devido a um melhor desempenho eletroquímico e ao sistema apresentar uma boa reversibilidade no processo oxi-redução.

4.2.3.2 Influência do número de camadas

A espessura dos filmes eletrocromicos pode ter implicações diretas em suas performances eletroquímicas. Já que, se a espessura for pequena, pode haver inserção de cargas na camada do filme condutor (ITO, presente no substrato vidro) quando o potencial externo for aplicado. Isto compromete a performance eletroquímica (e eletrocromica) do filme, devido à necessidade de tempos maiores destinados à inserção das cargas na estrutura do óxido. Ou seja, haverá um comprometimento na mudança perceptível da absorbância do material ⁽⁵⁷⁾. Como as cargas podem ficar inseridas na estrutura do filme condutor (ITO), o desempenho

eletroquímico torna-se prejudicado e o filme não descolore. Este fato pode ser observado na diminuição dos valores das correntes catódicas e anódicas.

A figura 16 apresenta voltamogramas cíclicos para filmes dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas, numa varredura de potenciais de -1,8 a +1,5V e velocidade de varredura de 100mV/s.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas depositadas no substrato (vidro recoberto por camada condutora eletrônica de ITO), com tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 5min.; eletrólito 0.1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 100mV/s de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).

De acordo com a figura 16 todos os filmes apresentam voltametrias cíclicas reversíveis. Entretanto, é possível constatar que o filme com 6 camadas é espesso demais, conseqüentemente, torna-se mais resistente e a quantidade de cargas inseridas diminui (fig.17). Os filmes com 1, 2, 3 e 4 camadas não apresentam uma boa reversibilidade, isto é, a quantidade de cargas inseridas e extraídas tendem a decrescer. Este fato pode estar relacionado com a possível inserção de cargas na estrutura do filme condutor (ITO), uma vez que a aplicação de potenciais catódicos foi acompanhada por uma coloração azul acinzentada ⁽²⁵⁾.

A proposta de dopagem dos sós a base de nióbio para a obtenção de filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$ foi proposta para investigar, entre outros, a possibilidade de

mudança nos valores de correntes catódicas e anódicas, em relação aos filmes de nióbio puro. No entanto, os voltamogramas da figura 16 revelam valores de densidades de correntes catódicas e anódicas para filmes com número de camadas de 1 a 4 e 6 menores quando comparadas com os filmes puros ⁽⁴²⁾. Estas observações têm suporte nos valores das densidades de carga inseridas e extraídas, obtidas das medidas de densidade de cargas versus tempo e mostradas na figura 17:

Figura 17 - Densidades de cargas de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV); -1,8V e +1,5V, 30s/30s com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas e tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar, por 5 minutos.

Observa-se na figura 17 que não ocorre à extração total de cargas inseridas ao final dos 30 segundos entre os potenciais -1,8V e +1,5V. Ou seja, há uma reversibilidade pouco pronunciada na evolução dos processos de oxi-redução. A relação entre cargas inseridas (cargas catódicas) e cargas extraídas (cargas anódicas), para os filmes finos em questão, é melhor visualizada na figura 18:

Figura 18 - Densidades de carga inserida e carga extraída de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV), entre os potenciais -1,8V e +1,5V (30s/30s) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas e tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar, por 5 minutos.

Para as condições estudadas (tratamento térmico 450°C em atmosfera de ar durante 5 minutos) e análise dos voltamogramas o filme de 5 camadas de Nb_2O_5 dopado com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV) possui os maiores valores de densidade de cargas inseridas e extraídas.

A figura 19 apresenta voltamogramas cíclicos para filmes dopados com 1,0% mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas, numa varredura de potenciais de -1,8 a +1,5V e velocidade de varredura de 100mV/s.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 1,0% mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas depositadas no substrato (vidro ITO), com tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 5min., eletrólito 0.1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 100mV/s de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).

Como se observa na figura 19, os filmes com 1,0% em mol de isopropóxido de zircônio apresentam melhor desempenho eletroquímico, é possível identificar o pico anódico e um valor máximo da corrente catódica, mais intensos quando comparados aos voltamogramas dos filmes dopados com 0,5% de Zr. Isto indica que há maior inserção e extração de cargas da estrutura do filme como também é comprovado através das medidas de densidade de cargas inseridas e extraídas, como mostra a figura 20:

Figura 20 - Densidades de cargas de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 1,0% mol de isopropóxido de zircônio (IV), intervalo de 30 segundos entre os potenciais -1,8V e +1,5V com 1, 2, 3, 4,5 e 6 camadas e tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar, por 5 minutos.

É evidente ao analisar a figura 20 que ocorre maior inserção de cargas e que o processo não é totalmente reversível. Este fato fica mais claro ao se observar a figura 21, a qual mostra os resultados da comparação de filmes com diferentes camadas em função de densidades de cargas inseridas e extraídas. Esta figura também mostra, como no caso anterior (fig.18), que os valores de cargas inseridas não se sobrepõem com os valores de cargas extraídas o que significa que uma parte dessas cargas após a inserção permanece no filme.

Figura 21 - Densidades de carga inseridas e carga extraídas de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 1,0% mol de isopropóxido de zircônio (IV), entre os potenciais -1,8V e +1,5V (30s/30s) com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas, tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar, por 5 minutos.

Como se observa a extração de cargas não é completa. Em vista do desempenho eletroquímico dos filmes de Nb_2O_5 dopados com 0,5 e 1,0% em mol de isopropóxido de zircônio (IV), fez-se necessário analisar o efeito da temperatura e do tempo de tratamento térmico na intercalação de íons Li^+ .

4.2.3.3 Influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico

O tempo e a temperatura nas quais os filmes finos de Nb_2O_5 são tratados têm influência direta em suas propriedades eletroquímicas (e electrocrômicas), já que estes fatores podem refletir numa maior cristalinidade dos filmes finos que, porventura, implica numa maior difusão iônica na sua estrutura^(21,25,).

A elucidação a respeito da estrutura amorfa ou cristalina do Nb_2O_5 é dada na caracterização estrutural por difração de raios-X. A fim de investigar o comportamento eletroquímico, em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico final, de filmes de Nb_2O_5 dopados, em mol, com 0,5 % de isopropóxido de zircônio (IV); foram tomados filmes com 5 camadas tratados inicialmente a 450°C durante 5 e 10 minutos e posteriormente a 560°C. Os voltamogramas, assim como

as medidas relativas às densidades de cargas expostos nas figuras 22 e 23 respectivamente, confirmam aquilo que foi postulado no primeiro parágrafo desta seção. Ou seja, o tempo e a temperatura interferem diretamente na desenvoltura eletroquímica dos filmes finos, como se observa pelo marcante incremento nas densidades de corrente e densidades de cargas. Das duas medidas observa-se que o filme composto por 5 camadas e tratado termicamente em 450° C por 10 minutos apresenta maiores valores de correntes catódicas e anódicas quando submetido as medidas de voltametria cíclica e quando comparado com outros filmes submetidos para o mesmo tipo de medida. nas mesmas condições. Também a figura 23 comprova os resultados das medidas voltamétricas, sendo que os maiores valores de densidades de carga inserida e extraída são obtidos para o filme de 5 camadas, densificado em 450° C por 10 minutos.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV) e 5 camadas depositadas no substrato, com tratamento térmico inicial de 450°C em atmosfera de ar, por 5 e 10 min. Seguido de tratamento térmico final de 560°C em atmosfera de ar por 5 e 10 min., eletrólito 0.1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 100mV/s de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).

Figura 23 - Densidades de cargas de filmes finos Nb_2O_5 dopados com 0,5% mol de isopropóxido de zircônio (IV) e 5 camadas depositadas no substrato, com tratamento térmico inicial de 450°C em atmosfera de ar, por 5 e 10 min. Seguido de tratamento térmico final de 560°C em atmosfera de ar por 5 e 10 min., eletrólito 0.1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 100mV/s de -1,8 a +1,5V em relação ao eletrodo de pseudo-referência, um fio de prata (Ag).

4.2.3.4 Estabilidade eletroquímica

Para verificar a estabilidade eletroquímica dos filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zr}$ foram escolhidos filmes de Nb_2O_5 com 5 camadas (os quais apresentam melhor desempenho eletroquímico), dopados com isopropóxido de zircônio (IV) com 0,5% em razão molar de zircônio, tratamento térmico de 450°C por 10 minutos, foram submetidos de 1 a 300 ciclos, a fim de que suas estabilidades eletroquímicas pudessem ser avaliadas.

As densidades de cargas apresentadas na figura 24 indicam que o aumento de número de ciclos voltamétricos promove a diminuição dos valores de densidades de cargas inseridas. Contudo analisando estes dados, segundo a figura 25 observa-se que a partir do ciclo 200 há certa estabilização no valor de densidade de carga inserida que oscila em torno de 18 mC/cm² até ciclo 300. Desta maneira confirma-se que a estrutura do filme sofre mudanças e/ou acomodação de cargas inseridas e isso ocorre durante os primeiros 200 ciclos. Depois disso, os processos oxi-redução

continuam reversíveis e os valores de cargas inseridas/extraídas atingem 18 mC/cm².

Figura 24 - Densidade de cargas do 1° ao 300° ciclos para o filme fino de Nb₂O₅ dopado com 0,5% em mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 5 camadas sobre o substrato ITO, tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 10 minutos, eletrólito 0,1M LiClO₄/PC, velocidade de varredura de 100mV/s entre os potenciais -1,8 e +1,5V.

Figura 25 - Densidade de cargas para ciclos voltamétricos de 1° a 300°; para o filme fino de Nb₂O₅ dopado com 0,5% em mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 5 camadas sobre o substrato ITO, tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 10 minutos, eletrólito 0,1M LiClO₄/PC, velocidade de varredura de 100mV/s entre os potenciais -1,8 e +1,5V.

4.2.3.5 Voltametria cíclica a diferentes velocidades

A figura 26 apresenta as voltametrias cíclicas obtidas com diferentes velocidades de varredura de 10 à 500 mV/s entre -1,8 e +1,5V para o filme de Nb_2O_5 com 5 camadas dopado com isopropóxido de zircônio (IV) com 0,5% em razão molar de isopropóxido de zircônio (V), tratamento térmico de 450°C por 10 minutos.

Figura 26 - Velocidades de varredura para o filme fino de Nb_2O_5 dopado com 0,5% em mol de isopropóxido de zircônio (IV) com 5 camadas sobre o substrato ITO, tratamento térmico de 450°C em atmosfera de ar por 10 minutos, eletrólito 0,1M LiClO_4/PC , velocidade de varredura de 10 à 500mV/s entre os potenciais -1,8 e +1,5V.

Para a mesma faixa de potenciais de +1,5V e -1,8V observa-se dois regimes diferentes, a baixa velocidades de 10 e a 50 mV/s, picos catódico e anódico são observados sendo localizadas nos potenciais de -1,5 V e -1,2V respectivamente, a velocidades maiores de 100 a 500 mV/s os voltamogramas apresentam comportamentos distintos, isto é, picos catódico e anódico localizados na faixa de potenciais -0,8V a -1,0V, ou seja, para velocidades menores o pico de inserção desloca-se para potenciais mais catódicos, e os picos de extração podem ser observados para todas as velocidades de varredura.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho demonstrou-se que o processo sol-gel destinado à obtenção de filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ é eficaz e apresentou resultados satisfatórios em relação as propriedades oxi-redução destes filmes .

O método sonocatalítico, utilizado para obtenção dos sóis de nióbio, permitiu a obtenção de sóis estáveis, homogêneos e de fácil preparação.

A espectroscopia no infravermelho mostrou evidências acerca da formação do pentóxido de nióbio, uma vez que bandas bem definidas características dos grupos de moléculas presentes no alcóxido de nióbio foram identificadas. A espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) permitiu a identificação da espécie dopante, bem como as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram excelente homogeneidade e textura para filmes tratados a temperatura de 450°C, enquanto filmes tratados a temperatura de 560°C apresentaram rachaduras.

Os filmes finos de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$, apresentaram grande dependência entre propriedades eletroquímicas e meios de preparação, como previsto pela literatura ⁽²⁵⁾. As medidas de voltametria cíclica demonstraram que o processo de inserção/extração é reversível, enquanto medidas cronoamperométricas, demonstraram que o processo de intercalação atinge o seu valor máximo (35mC/cm^2) em 30s à -1,8V, para filmes dopados numa razão molar de 0,5% e com 5 camadas e tratamento térmico de 450°C por 10 minutos. As mesmas medidas mencionadas sugerem uma relação direta entre a estrutura do óxido (amorfa ou cristalina) e os valores de densidade de carga.

Todos estes resultados mostraram que os filmes de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Zr}$ são promissores e excelentes candidatos à substituir filmes de WO_3 em aplicações eletroquímicas.

REFERÊNCIAS

- 1 DISLICH, H., Sol-gel: Science, processes and products. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.80, n.1-3, p.115-121, 1986.
- 2 EBELMEN, M. Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers, **Annales de Chimie - Science des Materiaux**, v.16, p.129, 1846.
- 3 GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances, **Journal of the Chemical Society**, v.17, p.318-323, 1864.
- 4 KISTLER, S.S. Coherent expanded aerogels. **Journal of Physical Chemistry**, v.36, n. 1, p.52-64, 1932.
- 5 OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, v.23, n.1, p.79-87, 1999.
- 6 DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie**, v.10, n.6, p.363-370, 1971.
- 7 MURALIDHARAN, G.; PURUSHOTHAMAN, K.K. The effect of annealing temperature on the electrochromic properties of nanostructures NiO films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.93, n.1, p.1195-1201, 2009.
- 8 ZURLINI, P.; LORENZI, A.; ALFIERI, I.; GNAPPI, G.; MONTENERO, A.; SENIN, N.; GROPPETTI, R.; FABBRI, P. Titanium and zirconium hard coatings on glass substrates prepared by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, v.517, n.1, p. 5881-5887, 2009.
- 9 TIAN, J.; CHEN, L.; DAÍ, J.; WANG, X.; YIN, Y.; WU, P. Preparation and characterization of TiO_2 , ZnO , na TiO_2/ZNO nanofilmes via sol-gel process. **Ceramics International**, v.35, n.1, p. 2261-2270, 2009.
- 10 BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P. **Metal alkoxides**. New York: Academic Press, 1978.
- 11 ILER, R.K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley, 1979.
- 12 ADLER, D.; FRITZSCHE, H.; OVSHINSKY, S.R. **Physics of disordered materials**. New York: Plenum Press, 1985.

- 13 SAKKA, S.; KAMIYA, K. Glasses from metal alcoholates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.42, n. 1-3, p.403-421, 1980.
- 14 MUKHERJEE, S.P. Sol-gel processes in glass science and technology. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.42, n. 1-3, p.477-488, 1980.
- 15 HENCH L. L.; WEST J. K., The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v.90, n. 1, p.33-72, 1990.
- 16 UHLMANN, D. R.; SURATWALA T.; DAVIDSON K.; BOULTON J. M.; TEOWEE G. Sol-gel derived coatings on glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.218, n. 1-3, p.113-122, 1997.
- 17 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, n.2, p.171-180, 1995.
- 18 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science** - the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990. 912p.
- 19 DISLICH, H. Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.63, n. 1-2, p.237-241, 1984.
- 20 CLAYDEN, J.; WARREN, S.; GREEVES, N.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. Oxford University Press, Oxford, 2000. 1508p.
- 21 AVELLANEDA, C. A. O. **Desenvolvimento de janelas eletrocromicas preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 102 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- 22 YI, G.; SAYER, M. Sol-gel processing of complex oxide films. **Ceramic Bulletin**, v.70, n.7, p.1173, 1991.
- 23 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: A land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v.6, n.4, p.511, 1996.
- 24 COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂**. 1998. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

25 AVELLANEDA, C. A. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅**. 1995. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

26 MACEDO, M. A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromicos**. 1994. 93 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

27 MORITA, K.; HU, YI; MACKENZIE, J. D. The effects of ultrasonic irradiation on the preparation and properties of ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.3, p.109-16, 1994.

28 SUSLICK, K. S.; DOKTYCZ, S. J.; FLINT, E. B. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. **Ultrasonics**, v.28, p.280-90, 1990.

29 MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**. 2001. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciencia e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

30 MESSIAS, F. R. **Uma contribuição para a caracterização elétrica e ótica de filmes finos de SnO₂ preparados a partir de soluções coloidais**. 1998. 78 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

31 LABAKI, L. C.; SICHIERI, E. P.; CARAM, R. M. Analysis of spectral transmission of solar radiation by window glasses. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDOOR AIR QUALITY AND CLIMATE, 7, 1996. Nagoya **Proceedings...** Nagoya, 1996. p. 731-37.

32 GRANQVIST, C. G. Electrochromic oxides: a bandstructure approach. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.32, n.4, p.369-82, 1994.

33 DEB, S.K. Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.39, n. 2-4, p.191-201, 1995.

34 AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocromicas. **Química Nova**, v.21, n.3, p.365-67, 1998.

35 PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M. A. Synthesis of Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science Letters**, v.14, p.1568-70, 1995

- 36 REICHMAN, B.; BARD, A. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions. **Journal of Electrochemical Society**, v.127, n. 1, p.241-2, 1980.
- 37 GOMES, M. A. B.; BULHÕES, L. O. S.; CASTRO, S. C.; DAMIÃO, A. J. The electrochromic process at Nb₂O₅ electrodes prepared by thermal oxidation of niobium. **Journal of Electrochemical Society**, v.137, n.9-10, p.3067-70, 1990.
- 38 ALVES, M. C. M.. **Estudo da inserção de lítio em pentóxido de nióbio**. 1989. 113 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1989.
- 39 LEE, G.R., CRAYSTON, J.A. Electrochromic Nb₂O₅ and Nb₂O₅ silicone composite thin-films prepared by sol-gel processing. **Journal of Materials Chemistry**, v.1, n.3, p.381-386, 1991.
- 40 AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. Two methods of obtaining sol-gel Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science**, v.33, p.2181-85, 1998.
- 41 AEGERTER, M. A.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; ATIK, M. Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v.8, n.1-3, p.689-96, 1997.
- 42 PAWLICKA, A.; ATIK, M.; AEGERTER, M. A. Synthesis of multicolor Nb₂O₅ coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v.301, p.236-41, 1997.
- 43 OHTANI, B.; IWAI, K.; NISHIMOTO, S.; INUI, T. Electrochromism of niobium oxide thin films prepared by the sol-gel process. **Journal of Electrochemical Society**, v.141, n.9, p.2439-42, 1994.
- 44 OZER, N.; CHEN, D. G.; LAMPERT, C. M. Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications. **Thin Solid Films**, v.277, n.1-2, p.162-68, 1996
- 45 MACEK, M.; OREL, B.; KRASOVEC, U. O. The effect of lithiation on the electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. **Journal of Electrochemical Society**, v.144, n.9, p.3002-10, 1997.
- 46 KUMAGAI, N.; TANNO, K.. Structural changes of Nb₂O₅ and V₂O₅ as rechargeable cathodes for lithium battery. **Electrochimica Acta**, v.28, n.1, p.17-22, 1983.

47 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1994. 299p.

48 PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo, Hemus, 1997. 349p.

49 CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

50 SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. ; NIEMAN, T.A. **Principles of instrumental analysis**. 5.ed. New York: Saunders College Publishing, 1998. 849p.

51 CASTILHO, M. **Desenvolvimento de sensores a metano, propano, e butano a partir dos óxidos de estanho e nióbio**. 1997. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.

52 KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v.8, n.1, p.27-36, 1990.

53 AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.68, n.3-4, p.401-422, 2001.

54 WEISSMAN, J. G.; KO, E. I.; Wynblatt, P. Study of the morphology and structure of niobia-silica surface oxide using model thin films. **Journal of Catalysis**, v.108, n.2, p.383-400, 1987.

55 SCHIMTT M., AEGERTER M. A., Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. *Electrochimica Acta*, v.46, n.13-14, p.2105-11, 2001.