UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura

LUCIANA DE OLIVEIRA MELO

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule.

São Carlos

2001

A Deus pela vida, aos meus pais minha eterna gratidão, aos meus irmãos pela amizade, às minhas sobrinhas pelas alegrias e ao meu marido pela compreensão e carinho.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. **Agnieszka Joanna Pawlicka** pela orientação, apoio, incentivo e pelas conversas descontraídas durante a realização deste trabalho.

Ao **César O. Avellaneda** pela disposição em ajudar em tudo o que foi necessário para este trabalho e também por ter se tornado um grande amigo.

Ao Prof. Dr. **Antônio Carlos Hernandes** pela utilização do ultra-som do Instituto de física.

À amiga **Deborah** pelo grande apoio dado no início da minha estadia em São Carlos.

A todos os técnicos do IQSC em especial ao Carlinhos, Luizão, Mauro e Vânia.

À secretária Érica pela constante atenção dispensada.

Aos técnicos do IFSC **Mané e Gê** que sempre me ajudaram quando necessário e pela amizade.

Aos amigos do Grupo de físico- química orgânica do IQSC em especial para **Douglas, Gilmara e Karine.**

Aos amigos da Interunidades **Rejane, Valdirene, Eliandro, Rerisson, Fernanda, Kleber e Elisângela** pelas intensas horas de estudo e ao **Joaquim** pelas dúvidas tiradas no início do curso bem como pelas medidas de transmissão óticas dos vidros comuns.

Ao serviço de biblioteca do campus, pelas informações necessárias.

Ao Senhor Solon Tagusagawa da **CBMM** pela doação do sal de nióbio (NbCl₅) indispensável para este trabalho.

À **FAPESP** pela bolsa concedida e apoio financeiro.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), realizado na cidade de São Pedro- SP.

Período: 3 a 6 de dezembro de 2000.

- VI ICFPAM 2001 (Sixth International Conference of Frontiers of Polymers and Advanced Materials) realizado na cidade de Recife-PE.

Período: 4 a 9 de março de 2001.

ARTIGOS PUBLICADOS

Electrochromic properties of sol-gel coating of Nb₂O₅ and Nb₂O₅:Li⁺. Materials Research, v.5, n.1, p.43-46, 2002.

ABSTRACT:

Thin solid films of Nb_2O_5 and Nb_2O_5 :Li⁺ were prepared by the sol-gel process using the sonocatalitic method. The films reported here have been prepared from a $NbCl_5$ as precursor and butanol as solvent. By the addition of lithium salt CF_3SO_3Li to the precursor solution, films with different electrochemical performance are obtained. The electrochemical and optical responses of the films were determined from the cyclic voltammetry and chronoamperometry measurements using a propylene carbonate and 0.1M LiClO₄ as electrolyte. The electrochromic properties of the films were investigated using *in situ* spectroelectrochemical method and exhibit coloration under Li⁺ insertion with a reversible variation of the transmittance in the visible and near infrared rate between 20% and 80%.

Sol-Gel coating of Nb₂O₅ and Nb₂O₅:Li⁺: Electrochemical and structural characterization. Molecular Crystals & Liquid Crystals, v.374, p.101-106, 2002.

ABSTRACT:

Thin solid films of Nb₂O₅ and Nb₂O₅:Li⁺ were prepared by the sol-gel process using the sonocatalitic method from NbCl₅ as precursor and butanol as solvent. The addition of different lithium salt (LiCF₃SO₃) quantities to the precursor solution produced films with different electrochemical performance. All the films showed the TT structure and the best opto- electrochemical responses were obtained with the films doped with 10% mol of lithium salt.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
CONSIDERAÇÕES INICIAIS	vi
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Processo Sol-Gel	1
1.1.1-Géis poliméricos e coloidais	
1.1.2- Descrição química do processo sol-gel	
1.1.3- Filmes finos obtidos pelo processo sol-gel	
1.2 - Técnicas para deposição de filmes	8
1.2.1- Técnica de Molhamento ou "Dip-coating"	9
1.2.2- Rotação ou "Spin-coating"	
1.3- O Método Sonocatalítico	11
1.4- Eletrocromismo	
1.4.1- Dispositivos eletrocrômicos	
1.4.2- Materiais eletrocrômicos	
1.4.2.1- O Óxido de Nióbio(V)	
1.4.2.2- O Óxido de Nióbio(V) e o Eletrocromismo	
1.4.2.3- Coloração em sistemas de valência mista	
OBJETIVOS	24
CAPÍTULO 2- PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1- Metodologia utilizada	25
2.2- Preparação dos sóis	25
2.3- Preparação dos filmes	26
2.4- Métodos de caracterização dos precipitados e dos sóis	27
2.4.1- Análises Térmicas	27
2.4.1.1- Análise termogravimétrica (TGA)	27
2.4.1.2- Análise térmica diferencial (DTA)	27
2.4.2- Espectroscopia no infravermelho.	
2.4.3- Difração de raios-X	29
2.5- Métodos de caracterização dos filmes	31
2.5.1– Análises Microscópicas	31
2.5.1.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia	
dispersiva de raios-X (EDX)	
2.5.1.2- Microscopia de força atômica (AFM)	
2.5.2- Voltametria cíclica e cronoamperometria	
2.5.3- Medidas ótico eletroquímicas	33

2.5.4- Medidas de espessura dos filmes finos	33
CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
3.1- Caracterizações dos sóis	34
3.1.1- Espectroscopia no infravermelho	34
3.1.2- Análise de Difração de raios-X	37
3.1.3- Análises térmicas	
3.2- Caracterização dos filmes finos	43
3.2.1- Análises microscópicas	
3.2.1.1- Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)	43
3.2.1.2- Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)	
3.2.1.3- Microscopia de Força Atômica (AFM)	47
3.2.2- Voltametria cíclica	
3.2.2.1- Influência da espessura dos filmes	51
3.2.2.2- Influência do tempo de tratamento térmico	
3.2.2.3- Performance eletroquímica de filmes dopados com Li ⁺	55
3.2.3- Caracterizações ótico-eletroquímicas dos filmes	
3.2.3.1- Influência da Temperatura de Tratamento Térmico	57
3.2.3.2- Influência do potencial catódico e tempo de polarização	59
3.2.4- Estabilidade eletroquímica	
3.2.5- Influência da dopagem com íons Lítio	68
3.2.6- Vidros Comuns	72
CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura (1): Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b) [7]
Figura (2): Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme [8]
Figura (3): Aparelho utilizado para deposição de filmes pelo processo "dip-coating".
Figura (4): Etapas da técnica "dip-coating": imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação [3]
Figura (5): Etapas da técnica "spin-coating" [11]
Figura (6): Esquema de uma janela eletrocrômica
Figura (7): Fluxograma da preparação dos sóis de nióbio dopados com o sal LiCF ₃ SO ₃ utilizando o método sonocatalítico
Figura (8): Espectros de infravermelho de sóis de nióbio dopados com 5, 10, 15 e 20% mol de Li ⁺
Figura (9): Espectros de infravermelho de precipitados de Nb ₂ O ₅ dopados com 20% mol de Li ⁺ tratados termicamente a 400, 500, 560 e 600°C por 10min. em atmosfera de ar
Figura (10): Evolução das estruturas cristalinas do composto Nb ₂ O ₅ em função da temperatura. A escala de temperatura não deve ser tomada como absoluta, mas apenas como um indicativo ^[]
Figura (11): Difratogramas de raios-X para precipitados de Nb ₂ O ₅ dopados com 10% mol Li ⁺ após tratamento térmico em atmosfera de ar a 400, 500, 560, 600 ⁰ C durante 10 minutos
Figura (12): Difratogramas de raios-X para o substrato ITO, filmes de Nb ₂ O ₅ e Nb ₂ O ₅ dopados com 5 e 10% mol Li ⁺ após tratamento térmico em ar a 600 ⁰ C por 10 minutos.
Figuras (13): Espectros de DTA/ TG de precipitados de Nb_2O_5 dopado com 10% mol Li^+ com taxa de aquecimento de 10^0 C/ min em fluxo de ar
Figura (14): Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes Nb ₂ O ₅ dopados com 10% mol Li ⁺ após tratamento térmico a 400 ^o C a) e 500 ^o C b) em atmosfera de ar durante 10 minutos.
Figura (15): Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes Nb ₂ O ₅ dopados com 10% mol Li ⁺ após tratamento térmico a 560 ^o C a) e 600 ^o C b) em atmosfera de ar duranto 10 minutos

Figura (16): Medidas de EDX, com um aumento de 1000 vezes, para filmes de Nb_2O_5 dopados com 10% mol Li^+ calcinados à temperatura entre 350 e 600^0 C por 10 minutos em atmosfera de ar
Figura (17): Imagens topográficas a) Filme de Nb ₂ O ₅ dopado com 10% mol Li ⁺ depositado sobre substrato b) Substrato (ITO sobre vidro), ambos após tratamento térmico a 560 ^o C em atmosfera de ar durante 10 minutos
Figura (18): Voltamograma cíclico de um filme fino de Nb_2O_5 dopado com 10% mol Li^+ com 5 camadas depositadas no substrato (vidro recoberto com ITO), com tratamento térmico de 560^0 C em atmosfera de ar por 10min., eletrólito 0.1M $LiClO_4/PC$, velocidade de varredura de $50mV/s$ de -1 ,8 a $+1$,7V em relação ao eletrodo de pseudo referência, um fio de prata (Ag)
Figura (19): Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 10% mol Li^+ com 1, 2, 3 e 4 camadas depositadas sobre ITO, com tratamento térmico de 560^0 C em atmosfera de ar por 10min., eletrólito 0,1M $LiClO_4$ /PC, velocidade de varredura de $50mV/s$, de $-1,8$ a $+1,5V$.
Figura (20): Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 10% mol Li^+ com 3 camadas, com tratamento térmico de 560^0 C em atmosfera de ar por 10, 15 minutos e 1, 2, e 3 horas, eletrólito $0.1M$ LiClO ₄ /PC, velocidade de varredura de $50mV/s$, de $-1,8$ a $+1,5V$
Figura (21): Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 e Nb_2O_5 dopados com 5, 10, 15, 20% mol Li^+ com 3 camadas, tratamento térmico de 560^0 C em atmosfera de ar por 10 minutos, eletrólito 0.1M $LiClO_4/PC$, velocidade de varredura de $50mV/s$, de $-1,5$ a $+1,5V$
Figura (22): Densidade de carga filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 5, 10, 15, 20% mol Li ⁺ , com intervalo de 60 segundos entre os potenciais –1,5V e +1,5V ambos com 3 camadas e tratamento térmico de 560 ⁰ C em atmosfera de ar por 10, minutos.
Figura (23): Espectro do ultravioleta ao visível observado <i>in situ</i> durante a performance eletrocrômica no estado colorido (-1,8V) para filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 10% mol Li ⁺ polarizados por 60 segundos, com 3 camadas e tratamento térmico entre 400 - 600 ⁰ C em atmosfera de ar por 10 minutos
Figura (24): Espectro do ultravioleta ao visível observado <i>in situ</i> durante a performance eletrocrômica no estado colorido (-1,5V) polarizado por 15 segundos para filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 5, 10% mol Li ⁺ com 3 camadas e tratamento térmico de 560 ⁰ C em atmosfera de ar por 10min
Figura (25): Espectro do ultravioleta ao visível observado <i>in situ</i> durante a performance eletrocrômica no estado colorido (-1,5V) por 15, 30 e 60 segundos de polarização, para filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 10% mol Li ⁺ com 3 camadas e tratamento térmico de 560 ⁰ C em atmosfera de ar por 10min
Figura (26): Espectro do ultravioleta ao visível observado <i>in situ</i> durante a performance eletrocrômica no estado colorido (-1,5 e -1,8V) com intervalo de 60

segundos de polarização para filmes finos de Nb ₂ O ₅ dopados com 10% mol Li ambos com 3 camadas e tratamento térmico de 560 ^o C em atmosfera de ar por 10min.
Figura (27): Espectro do ultravioleta ao visível observado <i>in situ</i> durante a performance eletrocrômica para filmes de Nb ₂ O ₅ dopados com 10% mol Li ⁺ (–) sem polarização e () polarizado à –1,8V e +1,7V com intervalo de polarização de 60 segundos com 4 camadas e com tratamento térmico a) 560°C e b) 600°C em atmosfera de ar por 10min
Figura (28): Espectro ultravioleta ao visível observado <i>in situ</i> durante a performance eletrocrômica para filmes de Nb ₂ O ₅ dopados com 10% mol Li ⁺ (–) sem polarização e () polarizado à $-1.8V$ e $+1.7V$ com intervalo de polarização de 60 segundos com 5 camadas e tratamento térmico a) 560^{0} C e b) 600^{0} C em atmosfera de ar por 10min. 66
Figura (29): Voltamograma cíclico do 1° e 1000° ciclo para um filme fino de Nb_2O_5 dopado com 10% mol de lítio, com 5 camadas sobre o substrato ITO, com tratamento térmico de 600° C em atmosfera de ar, eletrólito $0.1M$ LiClO ₄ /PC, velocidade de varredura de $50mV/s$ entre os potenciais -1.8 e $+1.7V$
Figura (30): Variação da transmitância em função do tempo de inserção e extração de cargas para um filme de Nb_2O_5 com 3 camadas a 560^{0} C () e filme dopado com 10% mol Li ⁺ com 5 camadas (–) ambos tratados a 560^{0} C por 10min. e polarizados a um intervalo de 60 segundos entre os potenciais de $-1.8V$ e $+1.7V$
Figura (31): Espectro UV -visível observado <i>in situ</i> durante a performance eletrocrômica no estado transparente (+1,7V) e colorido (-1,8V) com intervalo de 30 segundos de polarização para () um filme fino de Nb ₂ O ₅ não dopado e (–) Nb ₂ O ₅ dopado com 10% mol Li ⁺ ambos com 3 camadas com tratamento térmico de 560°C em atmosfera de ar por 10min
Figura (32): Voltamograma cíclico de filmes finos de pentóxido de nióbio não dopado () e dopado com 10 % mol de lítio (-), ambos com 3 camadas depositadas no substrato, vidro recoberto com ITO, com tratamento térmico de 560 ⁰ C em atmosfera de ar, eletrólito 0,1M LiClO ₄ /PC, velocidade de varredura de 50mV/s 71
Figura (33): Espectro do ultravioleta ao infravermelho próximo observado para vidros comuns transparentes com 3 e 5mm de espessura e do ultravioleta ao visível, para um filme de Nb_2O_5 dopado com $10\%\text{mol}\ \text{Li}^+$ no estado transparente, com aproximadamente 350nm de espessura, depositado sobre vidro recoberto com ITO.72
Figura (34): Espectro do Ultravioleta ao infravermelho próximo observado para vidros coloridos com 5mm de espessura e do Ultravioleta ao visível, para um filme de Nb ₂ O ₅ dopado com 10% mol Li ⁺ no estado colorido, com aproximadamente 350nm de espessura, depositado sobre vidro recoberto com ITO

Resumo iv

RESUMO

O presente trabalho consiste na preparação e caracterização de filmes finos de óxido nióbio (Nb₂O₅) dopados com trifluoro metano sulfonato de lítio (CF₃SO₃Li). A adição do sal de lítio tem como objetivo verificar a influência do mesmo nas performances opto-eletroquímicas dos filmes de óxido de nióbio. Os sóis para deposição dos filmes foram preparados pelo processo sol-gel submetendo a mistura de NbCl₅, butanol, ácido acético e o sal de lítio à irradiação ultra-sônica por alguns minutos. Em seguida, os filmes foram depositados pela técnica dip-coating sobre um substrato de vidro recoberto com camada condutora (ITO-Asahi). Os filmes foram então submetidos a um tratamento térmico entre 400°C e 600°C durante alguns minutos em atmosfera de ar. A reversibilidade eletroquímica destes filmes foi estudada através de voltametria cíclica e cronoamperometria. As medidas de transmissão ótica foram realizadas in-situ na região entre 350 e 800nm (ultravioleta ao visível). Análises microscópicas (MEV, EDX, AFM) foram feitas para verificar a textura, composição e a topografia dos filmes. Foram feitas também, medidas de espectroscopia de infravermelho para a caracterização dos sóis e análises térmicas (DTA/TGA) e difração de raios-X para os precipitados. O possível uso destes filmes em sistemas eletrocrômicos para aplicação em arquitetura foi estudado através de comparação com os resultados de transmissão ótica de vidros comuns.

Abstract v

ABSTRACT

Present work shows the preparation and characterization of niobium (V) oxide films (Nb₂O₅) doped with lithium trifluoromethanesulfonate (CF₃SO₃Li). The main objective of lithium salt addition was to verify its influence on the optoelectrochemical performance of the niobia films. Sols to deposition of the films were prepared by sol-gel process. The mixture of NbCl₅ butanol, acetic acid and lithium salt was submitted to ultrasonic irradiation for some minutes. After, films were deposited by dip-coating on glass substrate re-covered with conductor layer (ITO-Asahi). Films were submitted to the thermal treatment between 400 and 600°C during some minutes in air atmosphere. The electrochemical reversibility of these films was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. Their optical transmission measurements were performed in-situ in the UV-VIS range (between 350 and 800nm). Microscopic analysis (SEM, EDX, AFM) was made to check the texture, composition and topography of the films. Infrared spectroscopy measurements were made to sols characterizations and thermal analyses (TGA/ DTA) and X-ray diffraction to the precipitates. The possible use these films in architecture was studied by comparing with the optic transmission results of the common glass.

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os recentes problemas energéticos relacionados a falta de chuvas e com isso diminuição das reservas hídricas, as quais são principal fonte de energia elétrica no Brasil, levam não somente a procura de novas fontes de energia elétrica mas também a otimização de seu consumo. A energia elétrica em escala industrial é produzida em usinas hidrelétricas (água), termoelétricas (gás, carvão, petróleo etc.), nucleares e em pequena escala aproveitando a força do vento (usinas eólicas) ou raios solares.

O interesse por pesquisas relacionadas ao aproveitamento da energia solar tem se intensificado nos últimos anos. Hoje é notório o desenvolvimento de tecnologias para a utilização desta energia, considerando-se a eficiência em seus processos de aproveitamento [1]. Esta renovada preocupação tem despertado grande interesse, por mercados especializados tais como o automobilístico, aeroespacial, militar, de diversão, arquitetura entre outros, os quais parecem muito promissores em curto prazo, podendo haver grande movimentação financeira [1].

Uma grande classe de materiais opticamente ativos com absorção, transmissão ou reflexão controláveis, vem despertando enorme interesse em termo de aplicações. Estes materiais são chamados de materiais cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de mudança de coloração (absorção e/ou reflexão espectral) reversível, em resposta a um potencial externo aplicado [1]. Recentemente, têm-se pesquisado dispositivos eletrocrômicos baseados nos óxidos de metais de transição tais como WO₃, TiO₂, Nb₂O₅, etc. os quais funcionam como espécies cromógenas. Estes dispositivos eletrocrômicos são constituídos basicamente pelo filme eletrocrômico, contra-eletrodo, eletrólito e condutores eletrônicos [3]. Os dispositivos eletrocrômicos de pequena área já são encontrados no mercado, principalmente

automobilístico na forma de retrovisores internos, que atenuam a visão noturna dos motoristas. É importante lembrar, que já existem também, janelas eletrocrômicas as quais estão instaladas no banco alemão Stadtsparkasse em Dresden desde 1999 ^[2].

Um dos motivos pelos quais existem no mercado dispositivos eletrocrômicos de pequena área física como retrovisores, tetos solares, janelas inteligentes, etc., seria devido as técnicas de deposições utilizadas que não permitem deposições em grandes áreas como a técnica de pulverização catódica ou "sputtering" [3]. Este processo, por exemplo, é muito utilizado atualmente na indústria de dispositivos permitindo a fabricação de filmes com excelentes propriedades. Entretanto, este é um processo que envolve grandes investimentos, que aumentam com a área do substrato a ser recoberta [3]. Uma alternativa que têm mostrado grandes vantagens sobre as técnicas tradicionais seria o processo sol-gel para obtenção de filmes finos eletrocrômicos e armazenadores de íons (contra-eletrodo) e a técnica de deposição por molhamento ou "dip-coating" [4]. No processo sol-gel, os materiais de partida são misturados a nível molecular, dando como resultado filmes com excelente homogeneidade em baixas temperaturas de reação, e sem altos investimentos. Por estes e outros motivos, este processo vem sendo utilizado na obtenção de filmes finos, pós ultrafinos, fibras, materiais porosos, etc. A técnica de "dip-coating" possui a vantagem de ser simples, não exige grandes investimentos e permite a deposição de filmes em áreas maiores^[3].

Neste trabalho são apresentados os procedimentos e resultados de preparação e caracterização das amostras de filmes finos de nióbia puros e dopados com sal de lítio com o objetivo de verificar a influência do sal, principalmente nas propriedades eletrocrômicas dos filmes. Também, considerando eventual aplicação destes filmes em janelas eletrocrômicas para arquitetura eles foram comparados com os vidros comuns utilizados atualmente em edificações. Entretanto, como este trabalho é uma

dissertação não houve tempo hábil para um estudo mais completo, mas os resultados obtidos neste ensaio indicam, que os filmes de óxido de nióbio puro e dopado são bons candidatos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos possuindo características melhores do que os vidros comuns.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1- Processo Sol-Gel

O processo sol-gel (PSG), conhecido pelos químicos há mais de um século, foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros ^[7].

Na mesma época, Kistler ^[5], em seu trabalho pioneiro, 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 preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico.

No final dos anos 60, Dislich ^[6] mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então se verificou uma explosão do uso do PSG nas mais diversas áreas da tecnologia.

No final dos anos 70 muitos grupos de pesquisa aplicaram o PSG na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como preformas para fabricação de fibras óticas, enquanto outros mostraram a possibilidade de preparar fibras diretamente a partir de géis ^[7].

Do ponto de vista acadêmico, um grande esforço tem sido dedicado ao entendimento dos aspectos fundamentais relacionados ao PSG nos últimos 15 anos^[7].

1.1.1- Géis poliméricos e coloidais

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluído ^[7].

Por outro lado, o termo gel pode ser visto como sendo 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 ^[7].

Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (fig.1a) que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Considerando os géis poliméricos, estes são geralmente preparados a partir de soluções onde se promove a reação de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (fig.1b).

Portanto, a transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução, transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como conseqüência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico; apesar disso, esta transição 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 [7].

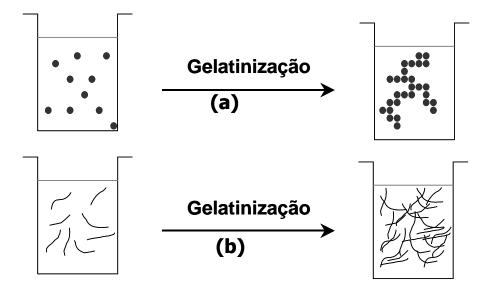


Figura (1): Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b) [7].

1.1.2- Descrição química do processo sol-gel

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos (os quais foram utilizados neste trabalho).

Após as reações de hidrólise e subseqüente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares [7].

As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira [7]:

1-Reações de hidrólise:

A hidrólise de alcóxidos metálicos (precursores moleculares) do tipo $M(OR)_z$ onde (M=Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo,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 ^[3].

(1)

Para centros metálicos com a esfera de coordenação saturada, a reação de hidrólise se baseia no mecanismo de substituição nucleofílica. Primeiramente, ocorre a adição nucleofílica, de uma molécula de água através do átomo de oxigênio, ao centro metálico da molécula do alcóxido ^[7]. Em seguida, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio proveniente da molécula atacante (H₂O) para o ligante alcóxi (-OR). Desta forma, ocorre a eliminação de uma molécula de álcool (ROH), conforme a eq. (1):

$$M-(OR)_n + :O \xrightarrow{H} \longrightarrow HO-M-(OR)_{n-1} + ROH$$

2- Reações de condensação:

Devido à alta reatividade dos grupos hidroxila, haverá então reações de condensação, onde poderão se processar via olação ou por oxolação ^[7].

Olação:

A condensação via olação tem como produto, a formação de pontes hidroxo entre dois centros metálicos.

O mecanismo para esta reação se baseia em um ataque nucleofílico pelo átomo de oxigênio do nucleófilo (M-OH) ao centro metálico da outra molécula, que contém os ligantes (-H₂O⁺ ou -RO⁺H) ^[4]. Sendo assim, ocorre a remoção destes ligantes da esfera de coordenação, havendo a formação de pontes hidroxo entre os dois centros metálicos conforme as eq. (2) e (3):

(3)

$$M-OH + M-OH_2 \longrightarrow M-O-M + H_2O$$

$$M-OH + M-O-R \longrightarrow M-O-M + ROH$$

Oxolação:

A condensação via oxolação tem como produto, a formação de pontes de oxigênio entre dois centros metálicos. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica ^[7]. Neste caso os ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente.

No caso onde a esfera de coordenação do metal está completamente saturada pode ocorrer a substituição nucleofílica ^[7]. Esta compreende em uma primeira etapa, uma adição nucleofílica 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 ocorre a eliminação do grupo de saída (H₂O) ou uma molécula de álcool (ROH), havendo a formação da ponte de oxigênio entre os dois centros metálicos ^[7]. O que pode ser observado pelas eq. (4) e (5).

$$\mathbf{M} - \mathbf{O} + \mathbf{M} - \mathbf{O} + \mathbf{H}_2 \mathbf{O}$$

(5)

As reações de hidrólise e condensação se processam de tal maneira que ao alcançar dimensões macroscópicas e isso se estender através da solução então temos a formação do gel ^[4]. O que ocorre primeiramente é a formação de pequenas cadeias as quais se transformam em longas cadeias lineares, que finalmente se interconectam formando uma rede tridimensional (gel) ^[8].

As soluções de alcóxidos metálicos em solventes orgânicos são utilizadas para obtenção de filmes finos pelo processo sol-gel. Logo, é de grande importância, que a solução utilizada, mantenha uma certa estabilidade, para que esta possa ser utilizada várias vezes para obtenção de filmes finos.

A alta reatividade dos alcóxidos com a água torna-se indesejável quando não controlada, neste caso, são adicionados à solução, compostos orgânicos (ácido acético, glicol, β-cetonas) que se comportam como quelatos e são capazes de controlar a alta taxa de hidrólise ^[9].

A adição destes compostos torna a solução mais estável em ar dificultando a gelatinização (formação da rede tridimensional na solução) tornando-a estável por alguns meses ^[9]. Segundo Judeinstein; Sanchez ^[10], os grupos acetatos (OAc⁻) comportam-se como ligantes bidentados e não são removidos imediatamente pela hidrólise ou condensação.

A reatividade, como exemplo, de um composto do tipo $M(OR)_2(OAc)_2$ é menor que um composto do tipo $M(OR)_4$ [9]. Quanto maior a quantidade de grupos

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

Neste trabalho foi utilizado ácido acético para estabilizar a solução do alcóxido. A formação do quelato (ligante bitentado) no centro metálico é o fator principal para que as reações de hidrólise sejam controladas.

O mecanismo para a formação do quelato ocorre, através da adição do átomo de oxigênio do grupo carboxílico (COOH) do ácido acético, ao centro metálico do alcóxido (MOR). Ocorre a eliminação de uma molécula de álcool (ROH) e o grupo acetato formado (OOCCH₃) forma um quelato com o centro metálico. Este mecanismo está representado a seguir:

Mecanismo de quelação de um alcóxido:

1.1.3- Filmes finos obtidos pelo processo sol-gel

O processo sol-gel é um método bastante explorado para preparação de filmes finos, uma vez que possibilita seu processamento a baixas temperaturas e baixo custo das instalações ^[8].

Após depositar o filme sobre o substrato, através de técnicas apropriadas, este fica exposto ao ar, dando início às reações de hidrólise e condensação. Após a secagem por alguns minutos, forma-se uma rede (gel) sobre o substrato. A rede formada é híbrida (orgânica - inorgânica).

Através da sinterização (densificação) a uma temperatura apropriada, os grupos orgânicos e moléculas de água são eliminados, havendo a formação do óxido. O filme então passa por um tratamento térmico final para que se tenha uma controle da estrutura desejada [8].

A formação de filmes com boa aderência ao substrato é dada por ligações do tipo M'-O-M (onde M' é o metal presente no substrato e M o metal presente no gel) como mostrado na figura (2):

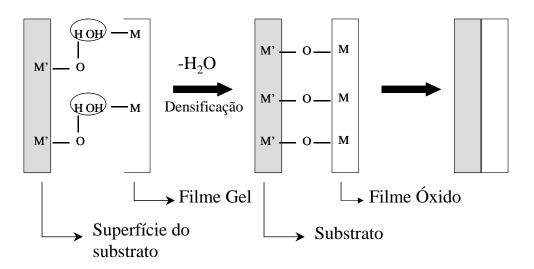


Figura (2): Formação das ligações químicas entre o substrato e o filme [8].

1.2 - Técnicas para deposição de filmes

Para obtenção das camadas dos filmes no processo sol-gel em substratos específicos, várias técnicas são utilizadas, como por exemplo: molhamento ("dipcoating"), rotação ("spin coating), "spray coating". Sendo que as duas primeiras são as mais utilizadas.

1.2.1- Técnica de Molhamento ou "Dip-coating"



Figura (3): Aparelho utilizado para deposição de filmes pelo processo "dip-coating".

A técnica de imersão vertical ou "dip-coating" consiste em cinco etapas: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação ^[8]. O substrato que pode ser uma lâmina de vidro é preso na garra do aparelho, figura (3). É feita então, a imersão e a retirada do substrato da solução sob velocidade e temperatura controladas. A evaporação do solvente ocorre simultaneamente à deposição e à drenagem. Estas etapas podem ser mais bem visualizadas na figura (4).

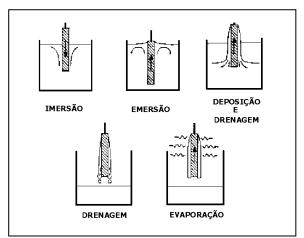


Figura (4): Etapas da técnica "dip-coating": imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação [3].

A hidrólise ocorre à medida que o filme fica exposto ao ar, onde a umidade controlada do ar é aproveitada. A camada de filme obtida é constituída por um gel úmido.

A eliminação dos componentes orgânicos e maior aderência ao substrato é realizada através da sinterização (densificação) do sistema (substrato + filme) em temperaturas que podem variar de 100°C a 400°C. Temperaturas superiores a estas permitem controlar a porosidade do filme e obter materiais cristalinos o que se torna viável quando se deseja um controle da estrutura formada [11].

A técnica "dip-coating" permite a deposição de mais de uma camada de deposição, desde que o filme esteja densificado em temperaturas elevadas. O processo pode ser repetido para aumentar a espessura do filme, tanto na mesma solução ou em outras soluções para depositar um material diferente. Ésta técnica permite também a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato além de ser fácil e de baixo custo financeiro. Apresenta a vantagem de obtenção de filmes com grandes dimensões (aproximadamente 10- 12m²) [12].

1.2.2- Rotação ou "Spin-coating"

O processo "spin-coating" diferencia-se do processo "dip-coating" no fato da deposição do filme ser realizado por espalhamento centrifugal do sol sobre o substrato, figura (5). O processo é dividido em quatro etapas: deposição, "spin-up", "spin-off" e evaporação, embora esta ocorra simultaneamente às outras etapas [11].

A deposição é feita em toda superfície do substrato. O substrato é rotacionado em alta velocidade angular, fazendo com que o excesso de líquido flua radialmente para fora, devido à força centrífuga, dando origem à etapa "spin-up". Todo o excesso

de líquido que flui para fora do substrato em forma de gotas, denomina-se a etapa "spin-off". Após este estágio, a fina camada que restou sobre o substrato se reduz ainda mais com a evaporação do solvente. A evaporação é tida como mecanismo primário de diminuição da espessura do filme.

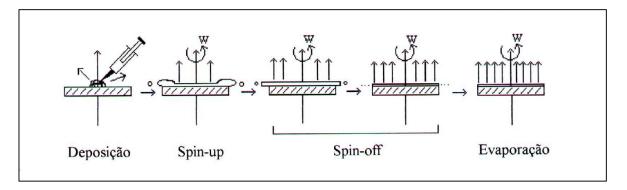


Figura (5): Etapas da técnica "spin-coating" [11].

1.3- O Método Sonocatalítico

As características físico-químicas de uma dispersão coloidal (sol) influência na obtenção de géis com os mais diversos tipos de estruturação. As reações químicas tais como hidrólise e condensação no processo sol-gel são muito importantes para sintetizar estas diferentes microestruturas de géis ^[13].

Diferentes métodos tem sido utilizados para controlar o processo de obtenção de géis, e um deles, consiste em submeter a amostra sob irradiação ultra-sônica, o chamado método sonocatalítico ^[13].

Os comprimentos de onda acústicos do ultra-som são muitos maiores que as dimensões das moléculas, sendo assim, seu efeito não surge da direta interação do campo acústico com as espécies químicas ^[14]. 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 [14].

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 [14]. O crescimento das bolhas em um campo acústico, tem sido estudado através de equações matemáticas, que descrevem seus movimentos [14]. Após este 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 [13].

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 [11].

No método sonocatalítico os reagentes são adicionados e levados ao ultra-som por aproximadamente cinco minutos onde se obtém a suspensão coloidal do alcóxido ^[15]. Outra vantagem apresentada por este método, é o fato destes filmes demonstrarem uma coloração eletrocrômica mais clara que nos métodos tradicionais ^[15]. No caso do uso destes filmes em janelas eletrocrômicas para aplicações em arquitetura, colorações mais suaves são mais aceitas pelos eventuais futuros usuários.

1.4- Eletrocromismo

Muitos materiais cromógenos podem mudar sua coloração quando expostos a luz visível ou ultravioleta, como por exemplo, vidros dopados com cádmio ou prata ou ainda, polímeros dopados com corantes orgânicos ou corantes orgânicos incorporados a matrizes porosas inorgânicas, além de certos óxidos de metais polivalentes cuja coloração depende do estado de oxidação dos seus cátions [1].

Alguns materiais, tais como VO₂ são conhecidos por apresentarem um efeito análogo quando aquecidos a uma determinada temperatura e são conhecidos como materiais termocrômicos. Outros, chamados materiais barocrômicos, mudam sua coloração quando expostos a uma alteração na pressão ambiente.

Outros dispositivos, mediante a aplicação de um campo elétrico, alteram a orientação de suas moléculas mudando a absorção óptica ou o espalhamento das camadas. Estes dispositivos são chamados de cristais líquidos ou materiais de polímeros dispersos incorporados a um líquido [1].

Tecnologicamente, o efeito cromógeno mais promissor é chamado eletrocromismo ^[1]. Este termo está associado a uma mudança de coloração reversível induzida em um material quando a este é aplicado um campo elétrico ^[1].

A ocorrência de uma mudança na coloração está associada à inserção simultânea de íons pequenos (H⁺, Li⁺, Na⁺) e elétrons em sua camada, fazendo com que haja mudanças nas propriedades óticas do material tais como transmissão, absorção, reflexão. Este efeito pode ocorrer em materiais sólidos ou líquidos, em filmes de compostos orgânicos ou inorgânicos, sendo que o tipo de resposta ao campo elétrico aplicado depende diretamente das características do material [16].

Uma propriedade comum dos materiais eletrocrômicos que os diferem do cristal líquido é que uma vez que se tornam coloridos, a voltagem aplicada pode ser desligada e a cor permanece, o chamado efeito memória, tornando o dispositivo eletrocrômico mais econômico em relação ao consumo de energia [1].

1.4.1- Dispositivos eletrocrômicos

No campo arquitetônico, o controle energético das edificações, tem sido motivo de grande preocupação, tanto em países com inverno rigoroso, como em países tropicais. O principal problema é o consumo e desperdício de energia, tanto com aquecimento das edificações como resfriamento delas [17].

Entretanto, o maior fluxo não só da luz, mas também de calor/frio é através das superfícies transparentes que geralmente são de vidros, logo essas superfícies deixam de cumprir somente o papel de iluminação e começam entrar no cálculo de desperdício de energia [17].

Com base nestes fatos, várias pesquisas vêm sendo direcionadas para o desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos, como por exemplo, as janelas eletrocrômicas também chamadas de janelas inteligentes, de grande interesse em projetos arquitetônicos, já que este dispositivo tem a possibilidade de adaptação às condições atmosféricas do ambiente externo [18].

Os dispositivos eletrocrômicos permitem regular a reflexão ou transmissão da luz quando uma pequena voltagem é aplicada nos seus condutores eletrônicos. Sendo 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.

Como mostra a figura (6), as janelas eletrocrômicas, são formadas por cinco camadas de filmes finos, onde no meio do dispositivo existe um condutor iônico (eletrólito), que pode ser um líquido, gel, filme ou um material polimérico laminado, o qual deve ser um bom condutor de pequenos íons, tais como H⁺ou Li⁺.

O eletrólito deve estar em contato com o filme eletrocrômico (neste caso, um filme fino de Nb₂O₅) 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, e sua função seria o transporte de cargas e gerar o campo elétrico ^[1].

Quando um pequeno potencial é aplicado, ocorre um deslocamento de íons do contra eletrodo, os quais difundem através do eletrólito, até à camada do filme eletrocrômico. Para manter a neutralidade de cargas, elétrons provenientes do circuito externo, são inseridos na camada eletrocrômica através do filme condutor eletrônico transparente, mudando desta forma as propriedades óticas do dispositivo.

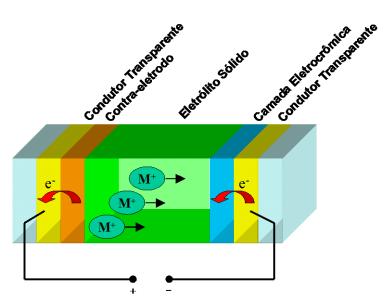


Figura (6): Esquema de uma janela eletrocrômica

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 que a luz atinja o filme eletrocrômico colorido proporcionando uma mudança na transmissão ótica do dispositivo. Desta forma, ocorre um controle da transmissão aos ambientes internos de comprimentos de ondas que variam desde o ultravioleta (prejudicial a saúde) ao infravermelho próximo (responsável pelo conforto térmico) [16].

Um dispositivo pode ser aproveitado como display, quando um dos condutores eletrônicos ou um dos vidros possuir uma superfície pigmentada com espalhamento difuso, neste tipo de dispositivo eletrocrômico, o tempo de resposta deve ser muito curto para atender a aplicabilidade^[16].

No caso dos condutores serem um material refletivo (espelho), o dispositivo pode ser utilizado como retrovisor com reflexão variável, logo, ocorre um decréscimo na reflexão nos olhos de um motorista quando uma luz alta for incidida. Estes retrovisores já estão no mercado e são produzidos pelas empresas Donnelly e Gentex ^[16]. Estes já se encontram instalados em carros do modelo Omega GM (Pilkington).

1.4.2- Materiais eletrocrômicos

Os materiais eletrocrômicos podem ser classificados de uma forma geral da seguinte forma: classe dos óxidos de metais de transição, a dos materiais orgânicos e a dos materiais intercalados ^[1].

A química envolvida no processo sol-gel utilizado na preparação de filmes eletrocrômicos está relacionada com a formação dos óxidos de metais de transição.

Como exemplo dos óxidos às quais apresentam propriedades eletrocrômicas, podemos citar: Nb₂O₅, WO₃, TiO₂, NiO₂, Fe₂O₃, MoO₃, V₂O₅ bem como os compostos mistos ou dopados: WO₃-TiO₂, V₂O₅-TiO₂, etc. ^[8]

Um importante ponto a ser ressaltado, é que as características básicas da microestrutura destes materiais têm decisiva importância nas suas propriedades eletrocrômicas ^[19]. As microestruturas muitas vezes mostram consideráveis variações na estequiometria, gerando defeitos de estruturas como vacâncias, que muito freqüentemente estão relacionados com as intensas colorações apresentadas por estes materiais ^[20].

Um dispositivo eletrocrômico foi observado por Deb ^[1] quem descreveu o eletrocromismo para filmes amorfos de WO₃ obtidos por evaporação térmica. Em seu experimento, 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 ^[1]. Sob estas condições, observou que o efeito de mudança de coloração era mais pronunciado em filmes amorfos que em cristalinos. Ele atribuiu a 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 WO₃ o que torna sua coloração suficientemente rápida, mesmo à temperatura ambiente ^[1].

Os óxidos eletrocrômicos podem ser divididos dentro de três grandes grupos dependendo da estrutura cristalina: como perovskita, rutila e estruturas em camadas e blocos ^[19]. O WO₃, 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 WO₆. Este material usualmente transparente se torna azul por inserção catódica de íons como H⁺ ou Li^{+ [19]}.

Quando ocorre coloração por inserção de íons (cátions), esta é chamada de coloração catódica, neste caso o material que apresenta a propriedade eletrocrômica é chamado de espécie eletrocrômica catódica. Por outro lado, quando a coloração ocorre após a extração de ânions, esta é chamada coloração anódica e a espécie é chamada de espécie eletrocrômica anódica [21].

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

$$MeO_n(transparente) + xI^+ + xe^- \iff I_x MeO_n(colorido)$$
 (6)

Onde: **Me** é um metal, \mathbf{I}^+ é um íon pequeno como \mathbf{H}^+ ou \mathbf{Li}^+ , \mathbf{e}^- é um elétron e \mathbf{n} depende do tipo do óxido. Como exemplo, \mathbf{n} é 3 para defeitos de perovskita ^[19].

O WO₃ foi o primeiro material eletrocrômico descoberto, e ainda hoje permanece como uma das mais viáveis opções para dispositivos. Atualmente, existem várias alternativas de materiais para dispositivos eletrocrômicos, e uma delas seria a utilização do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) à qual tem mostrando resultados promissores, em trabalhos reportados na literatura [8, 11, 15, 33].

1.4.2.1- O Óxido de Nióbio(V)

Os óxidos puros ou dopados de nióbio(V) são promissores materiais eletrocrômicos catódicos ^[11]. Sua performance ótico-eletroquímica depende fortemente de sua morfologia estrutural ^[15].

Desde a observação de Richman; Bard ^[22] do efeito da coloração no Nb₂O₅ sob a inserção de íons pequenos como H⁺ e Li⁺, muitos trabalhos tem sido reportados sobre o comportamento eletrocrômico destes materiais. Gomes et al. ^[23] encontraram uma coloração azul opaca em Nb₂O₅ crescido termicamente a aproximadamente 500°C em um disco metálico de nióbio. Alves ^[24] tem confirmado a possibilidade de inserção de íons lítio em uma cerâmica de Nb₂O₅ preparada a partir de um pó comercial sinterizado a 800°C.

A primeira preparação de filmes de Nb₂O₅ para propósitos eletrocrômicos, foi reportada por Lee; Crayston ^[25] utilizando um sol preparado a partir de uma mistura de NbCl₅, dissolvido em etanol. Avellaneda et al. ^[26, 27, 28] utilizando um sol preparado com pentacloreto de nióbio, via processo de sódio metálico, obteve filmes homogêneos sem rachaduras com boas propriedades eletrocrômicas. Faria; Bulhões^[29] prepararam filmes de óxido de nióbio, a partir do precursor [NH₄H₂(NbO₄C₂O₄)₃].3H₂O dissolvido em uma solução de ácido cítrico e etileno glicol. Filmes de Nb₂O₅ foram também preparados pelo método sonocatalítico, por Pawlicka et al. ^[30]. Ohtani et al. ^[31] e Ozer et al. ^[32] 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. Macek et al. [33] estudaram os filmes de Nb₂O₅ dopados com

LiCF₃SO₃, LiClO₄ e outros, demonstrando, que a adição do sal de lítio aumenta a diferença entre o estado transparente e colorido de 60% para 80%.

A adição do sal de lítio está relacionada 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, facilitando a saída das cargas quando um potencial anódico é aplicado [33].

1.4.2.2- O Óxido de Nióbio(V) e o Eletrocromismo

O processo de coloração e descoloração nos filmes de Nb₂O₅ pode ser representado pela eq. (7):

$$Nb_2O_5 + xLi^+ + xe^- \iff Li_x Nb_2O_5$$
 (7)

onde x é menor que 2.

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

Neste trabalho, foi utilizado como eletrólito, uma solução de LiClO₄ dissolvido em carbonato de propileno para todas as medidas eletroquímicas. Logo, quando potenciais catódicos são aplicados, íons lítio presentes na solução são incorporados na estrutura dos filmes finos de Nb₂O₅, ocorrendo sua coloração.

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 Li_xNb₂O₅.

No composto ternário formado, 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 (Nb⁺⁴ =O....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, ocorrendo desta foram, a descoloração do material [34].

A injeção de elétrons na estrutura do Nb_2O_5 , provoca um aumento no caráter da dupla ligação existente em Nb = O à qual é menos pronunciado para filmes amorfos do que em cristalinos. Isto indica, que filmes cristalinos de Nb_2O_5 apresentam maior capacidade em manter as ligações entre os átomos, na forma $(Nb^{+4} = O....Li^+)$. Portanto, estes apresentam, melhores propriedades eletrocrômicas do que filmes amorfos ^[33].

Sendo assim, neste trabalho foram pesquisados somente filmes finos de Nb₂O₅ e Nb₂O₅-Li⁺ com estruturas cristalinas, já que estes apresentam melhores performances eletrocrômicas do que os amorfos.

1.4.2.3- Coloração em sistemas de valência mista

A absorção ótica de um material pode surgir pela foto excitação de um elétron em um nível de energia mais baixo para um nível mais elevado. Isto pode ocorrer em uma mesma molécula (excitação intramolecular) ou dentro de uma vizinhança, o qual envolve uma interação intermolecular [21].

Esta interação intermolecular é chamada transferência de carga ótica, a qual é responsável pelas mais intensas absorções óticas presentes em grande parte dos óxidos metálicos que apresentam propriedades eletrocrômicas ^[21].

Nos dispositivos eletrocrômicos ocorre uma excitação elétrica (não específica), de elétrons de um íon (sítio) específico, fazendo com que estes se desloquem para orbitais vazios similares em um íon adjacente (com valência diferente). Logo após, ocorre a emissão dos fótons, as quais são percebidos como cores [21].

Em analogia aos filmes de WO₃, filmes de Nb₂O₅ apresentam intensa absorção, devido à transferência de carga ótica entre átomos do metal (Nb) com valências diferentes.

Considerando o trióxido de tungstênio (WO₃): antes da eletroredução, o óxido apresenta uma coloração amarela pálido, neste caso, todos os sítios de tungstênio apresentam o mesmo estado de oxidação (W⁺⁶). As inserções de elétrons na estrutura destes filmes provocam a redução de alguns átomos de tungstênio, passando de (W⁺⁶) para (W⁺⁵), e uma coloração azul pode ser observada. O que ocorre, é uma redução parcial, pois nem todos os átomos de tungstênio são reduzidos. As presenças de sítios W⁺⁵ e W⁺⁶ permitem uma coloração provocada por uma transição de efeito ótico entre estes sítios com diferentes valências. A eq. (8) ilustra o processo^[21].

$$W^{+5}_{A} + W^{+6}_{B} \rightarrow W^{+6}_{A} + W^{+5}_{B}$$
 (8)

Tais transições entre valências são caracterizadas por largas e intensas bandas de absorção no ultravioleta, no visível ou nas regiões do infravermelho próximo. Estas transições não ocorrem quando a redução for completa, ou seja, se todos os sítios W^{+6} forem reduzidos a W^{+5} [21].

Sistemas com diferentes estados de oxidação para um mesmo elemento, ou diferentes elementos com convenientes estados de oxidação permitem a transferência de carga ótica (fótons de energia).

A causa da absorção em sistemas com valência mista, ainda não está específica ^[35]. A questão da inicial deslocação dos elétrons ainda constitui um foco de intenso estudo ^[21].

Objetivos 24

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a preparação de sóis estáveis e homogêneos via método sonocatalítico, de forma fácil e rápida.

Esperou-se também, uma alteração dos espectros de transmissão entre o estado transparente e colorido de filmes finos de $\mathrm{Nb_2O_5}$ através da adição do sal de lítio, bem como uma diminuição da forte coloração azul apresentada por estes filmes.

O desenvolvimento de uma alternativa aos vidros comuns transparentes e coloridos, utilizados atualmente em arquitetura, visando a diminuição de gastos com energia elétrica nas edificações.

CAPÍTULO 2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Metodologia utilizada

Os sóis foram preparados pelo processo sol-gel (utilizando o método sonocatalítico) e os filmes depositados através da técnica dip-coating. Para caracterização, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, análise térmica (TG, DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta ao infravermelho próximo e espectroscopia eletroquímica (voltametria cíclica e cronoamperometria).

2.2- Preparação dos sóis

Os sóis de Nb₂O₅ com 5, 10, 15, 20% em mol de sal de lítio foram preparados através da solubilização do sais de NbCl₅ (1,3g, 0,005mol) e LiCF₃SO₃ (ambos pesados em uma câmera em atmosfera de nitrogênio super seco).

Logo após adicionou-se o solvente n-butanol (15mL, 0,16mol) e ácido acético glacial (3mL, 0,05mol) utilizado para manter a estabilidade do sol. Esta mistura foi submetida à irradiação ultra-sônica à potência de 95W (Sonicator W385 Heat System-Ultrasonic, Inc, a 20kHz) por aproximadamente 5 minutos. O fluxograma do procedimento utilizado pode ser observado na figura (7).

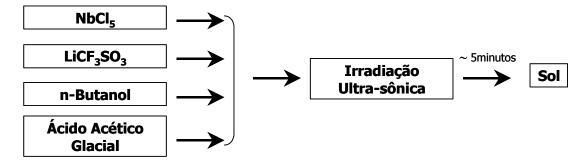


Figura (7): Fluxograma da preparação dos sóis de nióbio dopados com o sal LiCF₃SO₃ utilizando o método sonocatalítico.

Para caracterização do precursor, o solvente foi evaporado à temperatura ambiente, obtendo-se um precipitado. Os resultados das análises dos precipitados tratados termicamente serviram de analogia aos filmes.

2.3- Preparação dos filmes

Neste trabalho, os filmes foram depositados à temperatura ambiente sobre vidro recoberto com uma camada condutora eletrônica de ITO (Asahi Glass). As lâminas de ITO, antes de serem usadas, foram cuidadosamente 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 10cm/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 cinco vezes para obtenção de lâminas com uma a cinco camadas de filmes. Os filmes foram submetidos a um tratamento térmico final entre 400°C e 600°C durante 10min em atmosfera de ar.

2.4- Métodos de caracterização dos precipitados e dos sóis

2.4.1- Análises Térmicas

Foram realizadas as análises térmicas de TGA e DTA para precipitados de Nb_2O_5 dopados com Li^+ com a finalidade de caracterizar o comportamento do material em função da temperatura e em particular, determinar as temperaturas dos processos de cristalização.

2.4.1.1- Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA é uma técnica quantitativa, onde se obtém um termograma que registra a perda de massa da amostra em função da temperatura. As medidas foram feitas no equipamento Shimadzu TGA-50 a uma taxa de aquecimento de 10^{0} C/min em fluxo de ar.

2.4.1.2- Análise térmica diferencial (DTA)

A análise DTA é uma técnica onde a temperatura de uma amostra é comparada com a temperatura de um material de referência. As variações de temperatura entre as duas amostras são devidas à ocorrência de processos endotérmicos ou exotérmicos. Em geral pode-se dizer que, fusão, ebulição, desidratação, redução, etc. produzem reações endotérmicas, enquanto transições de fase, oxidação, etc. produzem efeitos exotérmicos [36].

As medidas foram feitas no equipamento TA 2000 a uma taxa de aquecimento de 10^{0} C/ min em fluxo de ar.

2.4.2- Espectroscopia no infravermelho

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas [37].

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas, características de grupos, que permite a obtenção através de simples exame do espectro e consultas a tabelas, de informações estruturais úteis, e é neste fato que se baseia a identificação de estruturas.

As bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4.000 e 400cm⁻¹, são as mais utilizadas. A freqüência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas e da geometria dos átomos, e das constantes de força das ligações ^[37].

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 [37].

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. Somente as vibrações, que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula, são observadas no infravermelho convencional [37].

O equipamento BOMEN-MB102 foi utilizado para as medidas de espectroscopia de infravermelho de sóis e precipitados de Nb₂O₅ dopados com Li⁺.

Capítulo 2- Parte Experimental

29

Para as medidas do sol, colocou-se uma gota do líquido (com proporções de 5, 10, 15, 20% mol do sal de lítio) entre duas pastilhas de KBr formando um "sanduíche".

As amostras dos precipitados foram previamente tratadas termicamente em atmosfera de ar, à temperatura de 400, 500, 560 e 600°C por 10 minutos. As amostras foram prensadas com KBr, e colocadas perpendicularmente ao feixe de infravermelho.

2.4.3- 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 arranjos atômicos e moleculares em sólidos. Pela análise de um difratograma é possível se fazer uma análise qualitativa e quantitativa 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 que tem alta energia e baixo comprimento de onda, cuja relação é descrita pela seguinte eq. (9):

$$E = h v = h c / \lambda \tag{9}$$

Onde: E= energia;

H= constante de Planck (6,63 x 10^{-34} J. s);

v= freqüência;

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

 λ = comprimento de onda.

Se um feixe de raios x com uma determinada freqüência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma freqüência do feixe incidente emitindo raios-X em todas direções e com a mesma freqüência do feixe incidente [38].

Por outro lado, 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 [38]. Para que ocorra interferência construtiva a lei de Bragg deve ser cumprida:

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{10}$$

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 $\mathrm{Nb_2O_5}$ dopado com $\mathrm{Li^+}$, utilizou-se à técnica de difração de raios-X, utilizando-se um difratômetro Universal, modelo URD6, marca VEB- Carl Zeiss Jena, com radiação $\mathrm{CuK_\alpha}$ (λ = 1,5405A°) monocromada com um filtro de níquel. As amostras foram previamente tratadas termicamente em atmosfera de ar, à temperatura de 400, 500, 560 e 600°C por 10minutos com a finalidade de se estudar o efeito da temperatura na estrutura do óxido formado.

Filmes de Nb_2O_5 e Nb_2O_5 dopados com 5 e 10% em mol de sal de lítio também foram estudados por esta técnica. Estes foram tratados à 600° C por 10minutos em atmosfera de ar. Para estas medidas utilizou-se o equipamento Rigaku RU200B.

2.5- Métodos de caracterização dos filmes

2.5.1 – Análises Microscópicas

2.5.1.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)

As análises através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) foram efetuadas, para filmes de Nb₂O₅ dopados com 10% em mol de Li⁺.

As medidas de MEV foram realizadas com o intuito de verificar a homogeneidade e textura dos filmes. Para as medidas foram utilizados filmes tratados à temperatura entre 400 a 600°C por 10minutos 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 eventuais dúvidas em relação a alguns elementos que poderiam aparecer na análise dos filmes. Como condições de tratamento térmico final dos filmes, foram utilizadas, temperaturas entre 350 e 600°C por 10minutos em atmosfera de ar.

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

2.5.1.2- Microscopia de força atômica (AFM)

As análises topográficas para filmes de Nb_2O_5 dopados com 10% em mol Li^+ foram realizadas utilizando o microscópio Nanoscope IIIa fabricado por Digital Instruments.

2.5.2- Voltametria cíclica e cronoamperometria

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste em aplicar um potencial (E) no eletrodo de trabalho (filme Nb₂O₅ depositado no substrato), onde a resposta da corrente é dada em função do potencial (E) aplicado.

Geralmente é utilizada uma cela 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.

É importante destacar que a altura do pico em um voltamograma cíclico depende de vários fatores, tais como velocidade de varredura, espessura do filme, coeficiente de difusão das espécies iônicas presentes no filme ^[8].

A técnica eletroquímica de cronoamperometria consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho potenciais em saltos onde a resposta da corrente é dada em função do tempo.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram efetuadas utilizando como fonte elétrica, uma interface eletroquímica Solartron 1286. Foi utilizada uma cela convencional de três eletrodos, onde como contra eletrodo foi utilizada uma lâmina de platina de 1cm² de superfície, e como eletrodo de pseudoreferência, um fio de prata. Como solução eletroquímica foi utilizada uma solução 0.1M de LiClO₄ em carbonato de propileno.

2.5.3- Medidas ótico eletroquímicas

A finalidade destas medidas foi estudar o comportamento dos filmes de pentóxido de nióbio e pentóxido de nióbio dopado com lítio frente aos comprimentos de onda (λ) na região do ultravioleta ao visível do espectro eletromagnético.

As medidas de transmissão ótica- eletroquímica do sistema substrato/filme Nb₂O₅ e Nb₂O₅ dopados com Li⁺ foram realizadas *in situ*, na faixa espectral de 350-800nm em um espectrofotômetro U-3501. O espectrofotômetro foi acoplado a um micro computador para obtenção dos resultados de transmissão.

Foi adaptada ao espectrofotômetro, uma cela eletroquímica com duas janelas de quartzo e três eletrodos. Como contra eletrodo foi usada 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 0.1 M de LiClO₄ em carbonato de propileno (PC). Esta cela foi ligada a um potenciostado/galvanostato (EG&G PAR 273) controlado por um micro computador, que controla a potência aplicada no filme (eletrodo de trabalho) através do programa (270 Electrochemical Analysis software). É importante ressaltar, que o substrato (vidro recoberto com o filme condutor de ITO) foi utilizado para a obtenção da linha de base, para os experimentos de transmissão ótica dos filmes finos depositados.

2.5.4- Medidas de espessura dos filmes finos

As espessuras dos filmes finos foram realizadas, utilizando o aparelho Talystep, do fabricante Taylor Hobson.

CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1- Caracterizações dos sóis

3.1.1- Espectroscopia no infravermelho

A figura (8) mostra os espectros de infravermelho de sóis de nióbio com diferentes razões molares de sais de lítio. Os espectros são praticamente iguais onde as diferentes intensidades das bandas podem ser devido a quantidades diferentes das amostras utilizadas.

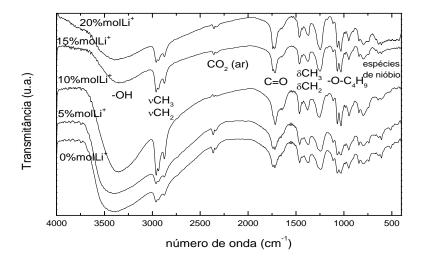


Figura (8): Espectros de infravermelho de sóis de nióbio dopados com 5, 10, 15 e 20% mol de Li⁺.

A banda larga que aparece em 3300cm⁻¹ em todos os espectros corresponde às vibrações do grupo -OH do butanol e ácido acético. As bandas localizadas na faixa entre 2860cm⁻¹ e 2970 cm⁻¹ correspondem às vibrações de estiramento dos grupos -CH₂ e -CH₃ dos grupos alquil dos ligantes butóxi e as bandas entre 1380 a 1470 cm⁻¹ correspondem às vibrações de deformação angular das mesmas espécies.

A banda que aparece em aproximadamente 1720 cm⁻¹ corresponde às vibrações do grupo carbonila (C=O), do ácido acético. As bandas entre 1000 e 1100cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos –OC₄H₉ dos ligantes butóxi ligados aos átomos de nióbio.

As bandas características dos compostos inorgânicos são localizadas na faixa espectral entre 1000 e 300cm⁻¹. Essas bandas são bastante largas e sobrepostas dificultando em muitos casos suas distinções ^[8]. A banda que aparece em 800cm⁻¹ juntamente com outras bandas difusas entre 600 e 950cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de estiramento das espécies de nióbio ^[30]. Não foi possível analisar as bandas referentes ao sal LiCF₃SO₃, pois estas se encontram nesta região de bandas sobrepostas.

Os espectros de infravermelho de precipitados de Nb₂O₅ dopados com 20% mol de Li⁺ tratados termicamente a 400, 500, 560 e 600°C por 10min estão representados na figura (9).

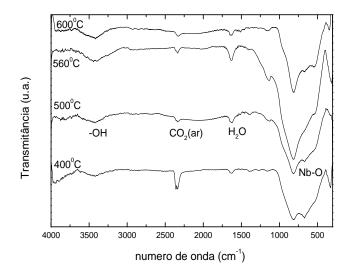


Figura (9): Espectros de infravermelho de precipitados de Nb₂O₅ dopados com 20% mol de Li⁺ tratados termicamente a 400, 500, 560 e 600°C por 10min. em atmosfera de ar.

Pode-se observar, que os espectros apresentam aspectos semelhantes para diferentes temperaturas de tratamento térmico. As diferentes intensidades das bandas são atribuídas às diferentes quantidades de material utilizado nas medidas. O espectro referente à temperatura de 600°C apresentou bandas (na região de 800 a 300cm⁻1) mais estreitas, já que nesta temperatura, o material encontra-se com uma estrutura cristalina mais definida, o que pode ser observado pelas medidas de difração de raios-X no item 3.1.2.

Pode-se observar em todos os espectros, uma banda pequena, porém larga na região em torno de 3300cm⁻¹, a qual pode ser atribuída às vibrações dos grupos -OH da água provavelmente adsorvida durante a preparação das pastilhas para a análise. Isto pode ser confirmado pela banda que aparece em 1630cm⁻¹ que corresponde às vibrações da água.

A banda pequena que aparece em torno de 2355cm⁻¹ corresponde ao CO₂ do ar atmosférico. As fortes bandas que aparecem na região de baixo número de onda (800cm⁻¹) são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações Nb-O às quais são mais definidas do que nos espectros dos sóis ^[30].

3.1.2- Análise de 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 [39].

Pelo menos uma dúzia de estruturas de Nb₂O₅ tem sido identificadas ^[40]. As formas estruturais mais freqüentemente observadas (TT, T, M, e H) em função da temperatura de tratamento térmico estão mostradas na figura (10):

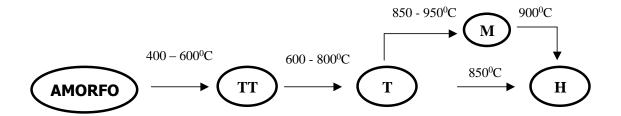


Figura (10): Evolução das estruturas cristalinas do composto Nb_2O_5 em função da temperatura. A escala de temperatura não deve ser tomada como absoluta, mas apenas como um indicativo [41].

As estruturas dependem de fatores tais como material de partida, nível de impurezas, taxa de aquecimento, temperatura e tempo de tratamento térmico [8].

Segundo Weismann ^[42] as fases T e TT são denominadas do alemão tief e tief-tief às quais significam, baixo e muito baixo, respectivamente. De acordo com a figura, em 400^oC observa-se um 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 a fase T. As fases M e H aparecem em temperaturas mais altas.

A primeira cristalização da fase TT-Nb₂O₅ ocorre aproximadamente à 400°C a partir do Nb₂O₅ amorfo, enquanto que a fase T-Nb₂O₅ surge a temperaturas um 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 Nb₁₆O₃₈X₄ ou Nb₂(OX)_{5+n} onde n é aproximadamente 0,25 e X as "impurezas" já citadas ^[40].

Com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes nos precipitados de Nb₂O₅ dopados com Li⁺, realizou-se medidas de difração de raios-X para estes, após tratamento térmico em atmosfera de ar a 400, 500, 560, 600^oC durante 10 minutos. A figura (11) mostra os difratogramas obtidos:

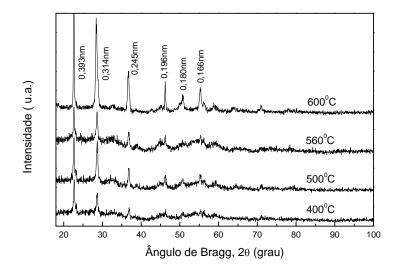


Figura (11): Difratogramas de raios-X para precipitados de Nb₂O₅ dopados com 10% mol Li⁺ após tratamento térmico em atmosfera de ar a 400, 500, 560, 600⁰C durante 10 minutos.

Analisando a figura (11), pode-se observar, que o início da cristalização, provavelmente ocorreu um pouco abaixo de 400°C, já que nesta temperatura, picos correspondentes a uma estrutura cristalina, já estão presentes. Estes picos, aumentam com a temperatura e suas posições são compatíveis com as fases cristalinas correspondentes às estruturas T ou TT determinadas por KO e Weissman [40].

É importante ressaltar, que as formas T-Nb₂O₅ e TT-Nb₂O₅ mostram similares valores de distâncias interplanares, logo, as análises das duas estruturas podem ser diferenciadas pelos valores das intensidades dos picos. Os valores das distâncias interplanares obtidas (0,393, 0,314, 0,245, 0,196, 0,180 e 0,166 nm) e a intensidades dos picos, estão de acordo com a estrutura pseudohexagonal (TT) [40]. Pode ser observado pela figura (11) que à 600°C de tratamento térmico, os picos estão mais definidos, demonstrando uma maior cristalização, portanto, uma melhor organização da rede cristalina do Nb₂O₅.

Foram obtidos também, difratogramas de raios-X para os filmes dopados e não dopados com sal de lítio, depositados sobre o substrato ITO. Os difratogramas apresentados pelos filmes foram semelhantes aos apresentados pelos precipitados, onde os valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos foram aproximadamente os mesmos. Isso indica, que medidas realizadas com os precipitados servem de analogia aos filmes.

Também foi obtido, o difratrograma para o substrato puro (sem os filmes depositados), para poder distinguir os picos deste com os das amostras. Observou-se, que alguns picos relacionados ao substrato coincidiram na mesma região que os filmes, mas os picos principais para os ângulos de $2\theta = 21$ e $2\theta = 28$ (indicados na figura 12 pelas setas) para os filmes, podem ser observados com total distinção.

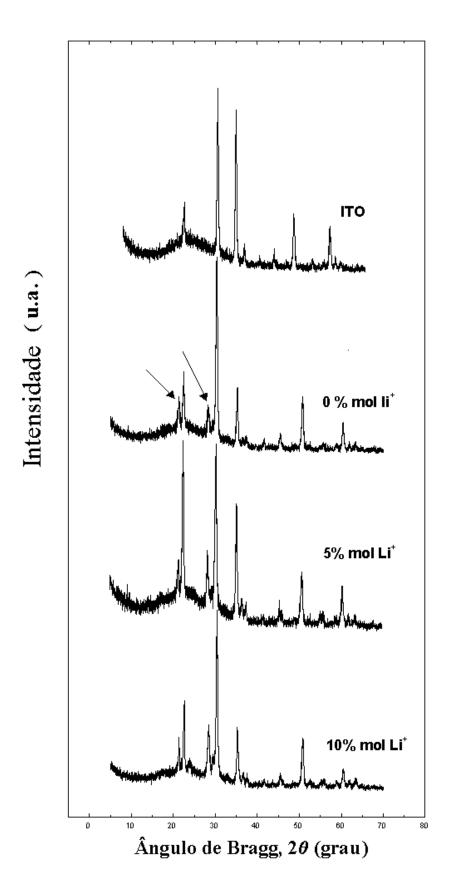
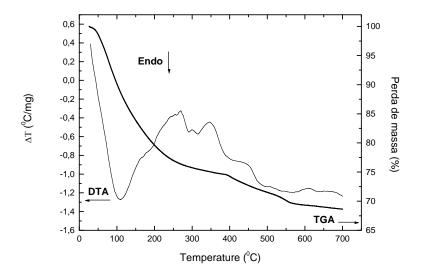


Figura (12): Difratogramas de raios-X para o substrato ITO, filmes de Nb_2O_5 e Nb_2O_5 dopados com 5 e 10% mol Li^+ após tratamento térmico em ar a 600^0C por 10 minutos.

3.1.3- Análises térmicas

A figura (13) mostra o resultado da análise térmica de TGA e DTA para o precipitado de Nb₂O₅ dopado com Li⁺.



Figuras (13): Espectros de DTA/ TG de precipitados de Nb₂O₅ dopado com 10% mol Li⁺ com taxa de aquecimento de 10⁰C/ min em fluxo de ar.

Pode-se observar a partir da figura (13) um pico endotérmico em torno de 100^{0} C seguido por uma perda de massa de aproximadamente 20%, correspondente à liberação de água (o sal LiCF₃SO₃ utilizado é bastante higroscópico) e compostos orgânicos usados para a preparação do sol. Em seguida no intervalo de 220 até 360^{0} C observa-se um conjunto de picos dentre os quais está provavelmente o pico exotérmico característico a cristalização do Nb₂O₅ em fase TT. Isso já foi confirmado anteriormente através de difração de raios-X onde a temperatura de 400^{0} C o precipitado de nióbia já se encontra cristalino. A pequena perda de massa (~5%) observada na faixa de temperatura entre 400 e 510^{0} C pode ser devido principalmente à evaporação de resíduos de HCl [43].

Por se tratar de um composto bastante higroscópico, não foram encontrados na literatura dados a respeito da temperatura de decomposição bem como o ponto de fusão do sal LiCF₃SO₃. Isto dificultou a análise para este sal nas medidas de TGA e DTA realizada.

3.2- Caracterização dos filmes finos

3.2.1- Análises microscópicas

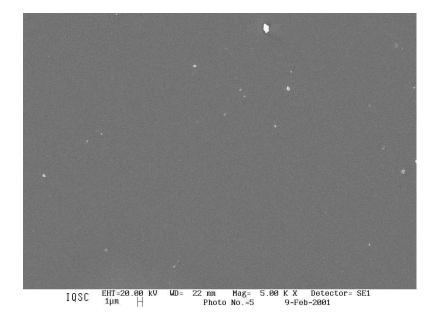
3.2.1.1- Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

É possível observar nas figuras (14a e b) e (15a e b) que os filmes de pentóxido de nióbio dopados com lítio tratados a temperaturas entre 400 e 600°C apresentam homogeneidade e ausência de rachaduras.

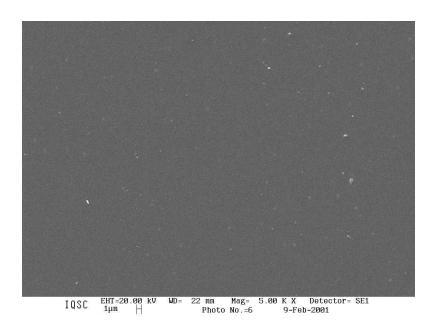
As texturas dos filmes foram melhor visualizadas nas imagens de microscopia de força atômica (AFM). Não foram observadas, mudanças nítidas na superfície dos filmes com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Os resultados de difração de raios-X mostraram que filmes tratados a partir de 400° C apresentaram cristalinidade, e esta aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esse aumento na cristalinidade, não foi possível ser observado, através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, por se tratarem de mudanças muito sutis nas microestruturas dos filmes.

Segundo Costa [8] os pontos brancos presentes nas imagens, são referentes à aglomeração de nióbio, isto é, existe uma maior concentração de átomos de nióbio do que em outros locais observados nas imagens. É importante ressaltar que não foi possível por análise de EDX, identificar a composição destes ponto brancos.

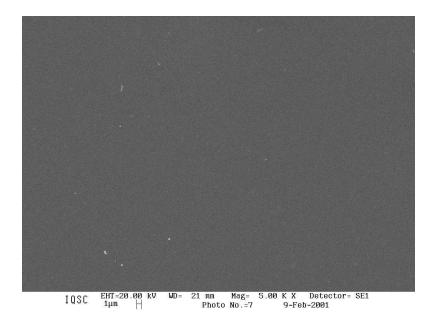


(a)

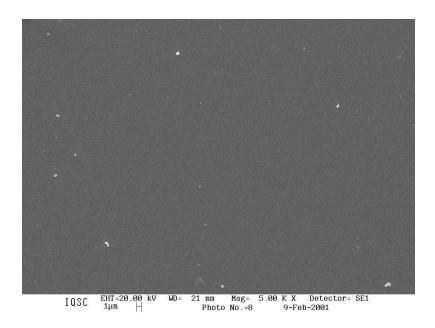


(b)

Figura (14): Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes Nb_2O_5 dopados com 10% mol Li^+ após tratamento térmico a 400^0 C **a**) e 500^0 C **b**) em atmosfera de ar durante 10 minutos.



(a)



(b)

Figura (15): Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes Nb_2O_5 dopados com 10% mol Li^+ após tratamento térmico a 560^0C **a**) e 600^0C **b**) em atmosfera de ar durante 10 minutos.

3.2.1.2- Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)

Analisando a figura (16), pode-se observar os picos relativos aos elementos nióbio (Nb) e oxigênio (O). Esta figura é representativa para filmes de Nb_2O_5 dopados com Li^+ , calcinados por 10 minutos a temperaturas entre 350 e $600^{0}C$.

A presença de outros picos referentes aos elementos Si, Na, Mg, Sn e In é devido ao substrato sobre o qual foram depositados os filmes (ITO depositado sobre vidro). O elemento alumínio (Al) provém provavelmente do suporte sobre o qual foram colocadas as amostras para as medidas.

É importante ressaltar, que não foi possível identificar o elemento lítio (Li) por esta técnica, devido suas limitações, portanto não foi possível comprovar sua presença na estrutura do filme.

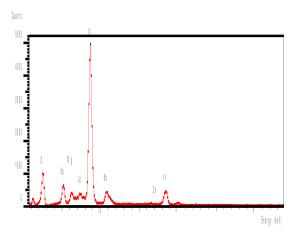


Figura (16): Medidas de EDX, com um aumento de 1000 vezes, para filmes de Nb₂O₅ dopados com 10% mol Li⁺ calcinados à temperatura entre 350 e 600⁰C por 10 minutos em atmosfera de ar.

Como já foi comentada no ítem 3.1.2, a fase TT pode possuir impurezas na sua estrutura [40]. Como foram atribuídos aos filmes somente os elementos Nb e O, isto sugere que não há impurezas presentes na fase TT encontrada. Entretanto, esta fase pode conter vacâncias, devido a falta de estequiometria do pentóxido de nióbio^[39].

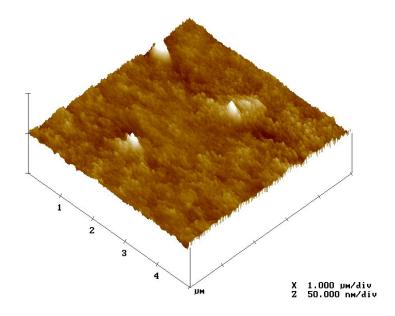
Os filmes em questão foram tratados à temperatura entre 350 e 600^oC o que vem a confirmar os dados mostrados pela medida de DTA onde em aproximadamente 260^oC ocorrem as liberações de componentes orgânicos, restando provavelmente apenas os elementos nióbio e oxigênio.

3.2.1.3- Microscopia de Força Atômica (AFM)

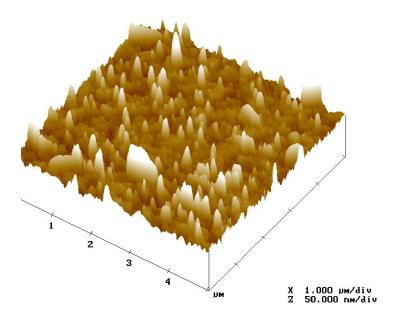
É possível observar na figura (17a) que o filme de pentóxido de nióbio dopado com sal de lítio tratado à temperatura de 560°C por 10 minutos, apresenta boa homogeneidade.

É interessante comparar a imagem topográfica do filme depositado sobre o substrato ITO e do próprio substrato figura (17b). Pode-se observar que as imagens apresentam características diferentes, portanto, o substrato utilizado para deposição do filme de Nb₂O₅ dopado com Li⁺ foi recoberto por este filme, mostrando a eficácia da técnica de deposição utilizada bem como das reações de hidrólise e condensação, características do processo sol-gel.

As texturas dos filmes foram visualizadas nestas imagens, o que não foi possível observar nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.



(a)



(b)

Figura (17): Imagens topográficas **a**) Filme de Nb₂O₅ dopado com 10% mol Li⁺ depositado sobre substrato **b**) Substrato (ITO sobre vidro), ambos após tratamento térmico a 560⁰C em atmosfera de ar durante 10 minutos.

3.2.2- Voltametria cíclica

O voltamograma típico de filmes finos de Nb_2O_5 pode ser observado na figura (18). De acordo com a literatura $^{[8, \, 11, \, 33, \, 30, \, 43]}$, este material apresenta coloração azul máxima, quando o potencial -1,8V é aplicado. Após a aplicação do potencial reverso variando de +1,0 a +2,0V, a transparência pode ser restabelecida. Utilizou-se para esta medida, uma velocidade de varredura de 50mV/s e uma faixa de potenciais entre -1,8 a +1,7V.

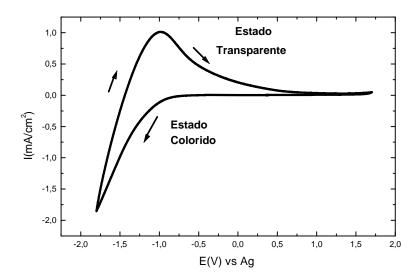


Figura (18): Voltamograma cíclico de um filme fino de Nb_2O_5 dopado com 10% mol Li^+ com 5 camadas depositadas no substrato (vidro recoberto com ITO), com tratamento térmico de 560^{0} C em atmosfera de ar por 10min., eletrólito 0.1M $LiClO_4/PC$, velocidade de varredura de 50mV/s de -1,8 a +1,7V em relação ao eletrodo de pseudo referência, um fio de prata (Ag).

Segundo Avellaneda [11] em velocidades de varredura menores que 10mV/s, os voltamogramas são complexos e podem ser explicados através de dois fenômenos de inserção. Estes fenômenos seriam 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 uma coloração azul e após a

extração de cargas o filme ainda apresenta-se ligeiramente 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 (18). Neste caso, o processo de inserção é devido apenas a inserção de cargas na camada do óxido de nióbio.

A velocidade de 50mV/s foi utilizada neste trabalho, porque esta deu ao sistema estudado, uma melhor performance eletroquímica, onde além dos valores de cargas inseridas e extraídas (obtidas pela integral das áreas dos voltamogramas) das camadas dos filmes finos de Nb₂O₅-Li⁺, apresentarem valores razoáveis, o sistema apresentou uma excelente reversibilidade no processo de oxi-redução.

Durante as medidas de voltametria cíclica observou-se uma mudança de coloração do filme, de transparente, para uma coloração azul acinzentado claro. Ao contrário do WO_3 , filmes finos de Nb_2O_5 dopados ou não, apresentam uma coloração mais neutra, ou seja, menos intensa. Isto ocorre, porque filmes de Nb_2O_5 apresentam alta absorbância em relação aos filmes de WO_3 na faixa espectral entre 300 a $500 \text{nm}^{[33]}$.

A suavidade da coloração observada durante o processo de inserção de cargas pode também ser atribuída, a utilização do método sonocatalítico ^[15]. A coloração ocorreu, quando foram aplicados potenciais negativos ou catódicos.

Pode ser observado na figura (18) que próximo à –1,0V há um aumento da corrente catódica associada à redução do Nb₂O₅. A redução do material ocorreu, devido à inserção dos cátions Li⁺ do eletrólito, e elétrons do circuito externo nos sítios ativos da camada do filme. Sendo assim, ocorre uma coloração máxima 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, ocorre uma oxidação, conseqüentemente observa-se a descoloração do filme. Ocorre um aumento da corrente anódica em aproximadamente –1,4V, onde se inicia o processo de oxidação ou extração dos cátions, seguidas por um pico anódico, bem definido, em –1,2V onde se observa o valor máximo desta corrente. A extração máxima de cargas (Li⁺) ocorreu em +1,7V (valor máximo do potencial anódico aplicado).

A voltametria apresentou um pico anódico, bem definido, em -1,2V, mas não apresentou o pico catódico, e sim um aumento do valor da corrente catódica. O pico catódico é localizado a potenciais menores que -2,0V ^[11]. Nesta faixa de potenciais, a corrente catódica cresce rapidamente, tornando a camada do filme escura, devido à redução da camada de ITO presente no substrato, o que danifica, a camada do filme fino. Nesta mesma faixa de potenciais, pode ocorrer a degradação do eletrólito utilizado, sendo assim, foi utilizado potenciais catódicos de no máximo -1,8V em relação ao eletrodo de pseudo-referência prata.

3.2.2.1- Influência da espessura dos filmes

Segundo Avellaneda [11] a espessura dos filmes eletrocrômicos pode influenciar na performance dos mesmos. Se a espessura for pequena, pode ocorrer inserção de cargas na camada do filme condutor (ITO, presente no substrato) quando o potencial externo for aplicado. Isto compromete a performance eletrocrômica do filme devido à existência de tempos maiores para inserção das cargas na estrutura do óxido. Conseqüentemente, ocorrerá um maior tempo de resposta para a coloração, ou

seja, haverá um comprometimento na mudança perceptível da absorbância do material ^[21]. Como as cargas podem ficar presas na estrutura do filme condutor (ITO), a performance eletroquímica torna-se também prejudicada, devido à pequena quantidade de cargas inseridas na estrutura do filme eletrocrômico, o que leva a pequenos valores de corrente catódica e anódica.

A figura (19) mostra voltamogramas cíclicos para filmes dopados com 10% mol de sal de lítio com 1 ,2, 3 e 4 camadas, variando os potenciais de –1,8V à +1,5V utilizando uma velocidade de varredura de 50mV/s.

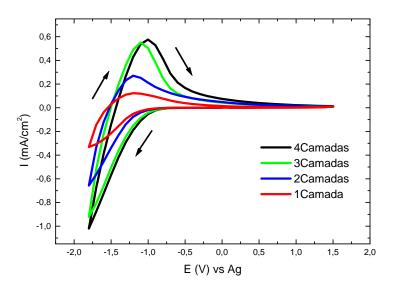


Figura (19): Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 10% mol Li^+ com 1, 2, 3 e 4 camadas depositadas sobre ITO, com tratamento térmico de 560^0 C em atmosfera de ar por 10min., eletrólito 0,1M $LiClO_4/PC$, velocidade de varredura de 50mV/s, de -1,8 a +1,5V.

Pode ser observado pela figura (19), que todos os filmes mostraram voltametrias cíclicas reversíveis. No entanto, filmes com uma (~70nm) e duas camadas (~140nm) não mostraram um bom comportamento eletroquímico. Pode ser

observado também, um aumento na densidade de corrente catódica e anódica, com o aumento do número de camadas.

O valor máximo na corrente catódica varia de -0,33 mA/cm² a -1 mA/cm² para filmes com uma e quatro camadas respectivamente. Ocorre também, um aumento máximo da corrente anódica de 0,13 mA/cm² para 0,57 mA/cm² para os mesmos filmes.

Filmes com 3 e 4 camadas mostraram comportamentos semelhantes, onde os valores de corrente catódica e anódica não apresentaram grandes diferenças. Sendo assim, foram estudados neste trabalho, filmes a partir de três camadas, ou seja, a partir de espessuras de aproximadamente 210 nm.

3.2.2.2- Influência do tempo de tratamento térmico

O tempo de tratamento térmico final dos filmes finos de Nb₂O₅, também influencia em suas propriedades eletroquímicas e eletrocrômicas, já que este fator pode modificar a espessura e morfologia dos filmes. Tempos maiores de tratamento térmico, podem provocar uma diminuição da espessura dos filmes ^[11].

Os resultados da voltametria cíclica de filmes dopados com 10% mol de sal de lítio com tratamento térmico final de 10, 15 minutos e 1, 2, e 3 horas, podem ser observados na figura (20):

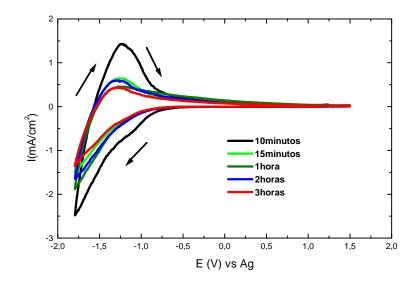


Figura (20): Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 dopados com 10% mol Li^+ com 3 camadas, com tratamento térmico de 560^0 C em atmosfera de ar por 10, 15 minutos e 1, 2, e 3 horas, eletrólito 0.1M LiClO₄/PC, velocidade de varredura de 50mV/s, de -1,8 a +1,5V.

Pela figura (20), pode-se observar, que os valores das correntes catódicas e anódicas, para o filme com 10 minutos de tratamento térmico, foram bem maiores que para os filmes tratados acima de 15 minutos.

Portanto, o filme com tratamento térmico de 10 minutos mostrou uma melhor performance eletroquímica, em relação aos demais. Isto indica, que o tempo de tratamento térmico final, influenciou nas propriedades eletroquímicas e conseqüentemente eletrocrômicas dos mesmos.

Tempos de tratamento térmico acima de 15 minutos podem ter provocado uma modificação na morfologia bem como nas espessuras dos filmes, levando a performances eletroquímicas ruins.

3.2.2.3- Performance eletroquímica de filmes dopados com Li⁺

Desde as primeiras medidas eletroquímicas realizadas neste trabalho, filmes de Nb₂O₅ dopados com 10% em mol de Li⁺ demonstraram melhores performances, tanto eletroquímicas, quanto óticas (como estão apresentadas ao longo das discussões).

Pode-se observar pela figura (21), que os voltamogramas para um filme de Nb₂O₅ não dopado, e dopados com 5, 10, 15 e 20% em mol de Li⁺ mostraram reversibilidade no processo de redução (inserção de cargas) e oxidação (extração de cargas).

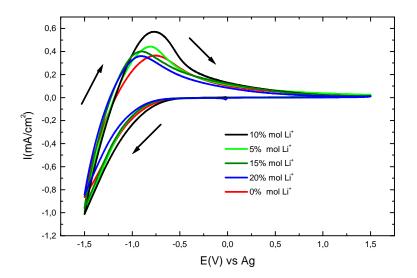


Figura (21): Voltamogramas cíclicos de filmes finos de Nb_2O_5 e Nb_2O_5 dopados com 5, 10, 15, 20% mol Li^+ com 3 camadas, tratamento térmico de 560^0C em atmosfera de ar por 10 minutos, eletrólito 0.1M $LiClO_4/PC$, velocidade de varredura de 50mV/s, de -1,5 a +1,5V.

Como pode ser observado na figura (21), o filme com 10% em mol de Li⁺, apresentou uma melhor performance eletroquímica, onde mostrou o pico anódico e um valor máximo da corrente catódica, mais intensos do que os demais filmes. Isto

indica, que houve maior inserção e extração de cargas da estrutura do filme, portanto uma melhor performance eletroquímica.

Pode ainda ser observado pela figura (21), que o filme dopado com 5% em mol de Li⁺ mostrou uma melhor performance eletroquímica quando comparado aos filmes dopados acima de 15%. O mesmo comportamento pode ser observado pela figura (22), onde mostra a variação da carga inserida e extraída em função do tempo, para um comprimento de onda λ =550nm, durante a aplicação da onda quadrada em um intervalo de 60 segundos entre os potenciais de -1,5V e +1,5V, para filmes de Nb₂O₅ dopado com 10% mol Li⁺.

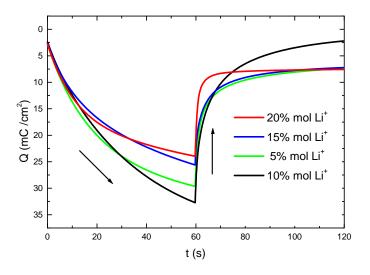


Figura (22): Densidade de carga filmes finos de Nb₂O₅ dopados com 5, 10, 15, 20% mol Li⁺, com intervalo de 60 segundos entre os potenciais -1,5V e +1,5V ambos com 3 camadas e tratamento térmico de 560° C em atmosfera de ar por 10, minutos.

Pela figura (22), pode-se observar que os filmes dopados com 5 e 10% mol Li⁺ apresentaram uma maior inserção de cargas (~30 e 33mC/cm² respectivamente), o que indica, uma coloração mais intensa, em relação aos filmes dopados com 15 e 20% mol Li⁺, as quais apresentaram (~25 e 24 mC/cm²). Mais uma vez, a performance do filme dopado com 10% mol Li⁺ superou os demais, onde a extração

de cargas no final de 60 segundos foi bem maior, em relação aos outros filmes, onde o valor inicial foi restabelecido, o que mostra uma melhor reversibilidade no processo de coloração e descoloração do filme.

3.2.3- Caracterizações ótico-eletroquímicas dos filmes

3.2.3.1- Influência da Temperatura de Tratamento Térmico

Como já comentado no ítem 1.4.2.2, potenciais catódicos quando aplicados em filmes de Nb₂O₅, provocam a redução do composto, onde Nb⁺⁵ são reduzidos a Nb⁺⁴ [³⁴]. Os átomos de nióbio continuam ligados aos de oxigênio, e surge uma fraca ligação entre os átomos de oxigênio e lítio (Nb⁺⁴=O...Li⁺). Quanto mais pronunciado o caráter da dupla ligação Nb=O, mais fortemente a ligação (O...Li⁺) será suportada, logo, o material mostrará melhores propriedades eletrocrômicas. Esta dupla ligação tem seu caráter mais pronunciado quando o Nb₂O₅ encontra-se no estado cristalino, do que no estado amorfo ^[33].

Sendo assim, foi realizado neste trabalho, um estudo do comportamento ótico dos filmes de Nb_2O_5 dopados com sal de lítio, na faixa de temperatura que abrange desde $400^{\circ}C$ (início de cristalização) até $600^{\circ}C$ (fase TT) para filmes de Nb_2O_5 dopados com Li^+ .

Pode ser observado na figura (23), os espectros obtidos *in situ* para a transmissão ótica na região do ultravioleta ao visível, de filmes no estado colorido tratados a temperaturas entre $400 - 600^{\circ}$ C:

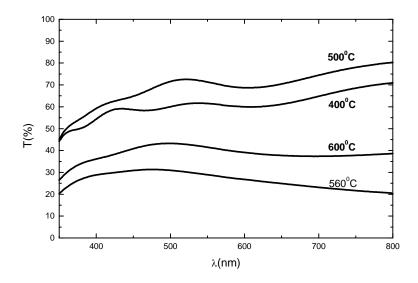


Figura (23): Espectro do ultravioleta ao visível observado *in situ* durante a performance eletrocrômica no estado colorido (-1,8V) para filmes finos de Nb₂O₅ dopados com 10% mol Li⁺ polarizados por 60 segundos, com 3 camadas e tratamento térmico entre 400 - 600⁰C em atmosfera de ar por 10 minutos.

É possível observar pela figura (23) que filmes tratados a temperaturas de 560 e 600°C apresentaram maiores intensidades de coloração, onde os valores de transmitância foram menores em toda a faixa do comprimento de onda estudado.

Os filmes tratados a temperaturas de 400 e 500°C mostraram valores de transmitância elevados para o estado colorido, o que demonstra uma inferior performance eletrocrômica comparada aos filmes com temperatura de tratamentos térmicos de 560 e 600°C. Isto pode estar relacionado com a cristalinidade das amostras, às quais apresentam uma estrutura cristalina mais definida quando tratados em temperaturas acima de 500°C.

3.2.3.2- Influência do potencial catódico e tempo de polarização

Com a finalidade de comparar a intensidade da coloração dos filmes, de acordo com o potencial catódico aplicado, filmes de Nb₂O₅ dopados com 5 e 10% em mol de Li⁺ foram estudados. Estes foram analisados, por apresentarem melhores performances eletroquímicas em relação aos filmes dopados acima de 15% em mol de Li⁺, de acordo com o item 3.2.2.3.

Neste caso, variou-se o potencial catódico entre -1,0V e -1,8V. Os resultados a seguir são referentes apenas aos potenciais de -1,5V e -1,8V às quais apresentaram melhores resultados.

A figura (24) mostra o espectro do ultravioleta ao infravermelho próximo, observado durante a performance eletrocrômica no estado colorido para filmes dopados com 5 e 10% mol Li⁺, polarizados a –1,5V por 15 segundos, tratados a temperaturas de 560^oC:

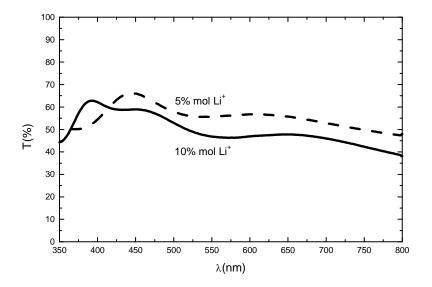


Figura (24): Espectro do ultravioleta ao visível observado *in situ* durante a performance eletrocrômica no estado colorido (-1,5V) polarizado por 15 segundos para filmes finos de Nb₂O₅ dopados com 5, 10% mol Li⁺ com 3 camadas e tratamento térmico de 560⁰C em atmosfera de ar por 10min.

Para o espectro mostrado na figura (24), o filme dopado com 10% mol de Li⁺ apresentou uma coloração mais intensa que o filme dopado com 5% mol de Li⁺. Mesmo assim, observou-se que estes resultados poderiam ser melhorados, já que os filmes apresentaram altos valores de transmitância para o estado colorido.

Neste caso, fixou-se o potencial catódico em -1,5V para o filme que mostrou melhor coloração (10% mol Li⁺) e variou-se o tempo de polarização em 15, 30 e 60 segundos. Os resultados estão apresentados na figura (25):

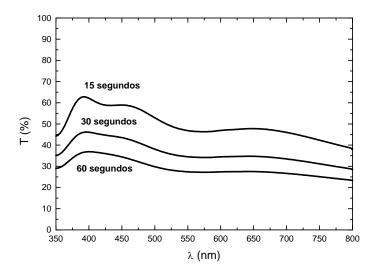


Figura (25): Espectro do ultravioleta ao visível observado *in situ* durante a performance eletrocrômica no estado colorido (-1,5V) por 15, 30 e 60 segundos de polarização, para filmes finos de Nb₂O₅ dopados com 10% mol Li⁺ com 3 camadas e tratamento térmico de 560⁰C em atmosfera de ar por 10min.

Como pode ser observado na figura (25), o tempo de polarização dos filmes influenciou nos resultados da performance eletrocrômica do estado colorido. Quanto maior o tempo de polarização ocorre uma maior inserção de cargas nas camadas dos filmes, consequentemente, a coloração do material torna-se mais intensa.

Visando melhorar ainda mais estes resultados, foi realizada então, outra medida, considerando neste caso, um tempo de polarização que mostrou melhores resultados (60segundos) para potenciais catódicos de −1,5 e −1,8V. Os resultados deste experimento podem ser observados na figura (26):

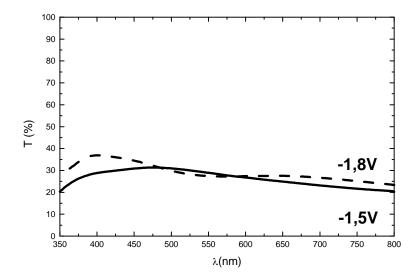


Figura (26): Espectro do ultravioleta ao visível observado *in situ* durante a performance eletrocrômica no estado colorido (-1,5 e -1,8V) com intervalo de 60 segundos de polarização para filmes finos de Nb₂O₅ dopados com 10% mol Li⁺ ambos com 3 camadas e tratamento térmico de 560° C em atmosfera de ar por 10min.

Na figura (26) observa-se que a diferença nos valores de transmitância na região visível do espectro eletromagnético é mínima, sendo um pouco menor quando o potencial de –1,8V foi aplicado.

Estes resultados estão de acordo com a literatura ^[8, 11, 33, 30, 43], onde filmes de Nb₂O₅ apresentam melhor coloração na região do visível, quando utiliza-se -1,8V como potencial catódico máximo.

Para encontrar as melhores condições onde ocorresse uma máxima descoloração dos filmes, realizou-se também, um estudo das variações nos tempos de despolarização, bem como dos potenciais anódicos, desde +1,0V a +2,0V. Os filmes mostraram melhor transparência, quando se utilizou um tempo de 60 segundos de despolarização a um potencial de +1,7V.

Conforme o item 3.2.2.1, onde foi discutida a influência da espessura dos filmes finos em suas propriedades eletrocrômicas, realizou-se medidas óticas *in situ* para observar o comportamento de filmes com 4 e 5 camadas.

Para estas medidas foram utilizadas as melhores condições encontradas. Desta forma, utilizou-se o filme de Nb₂O₅ dopado com 10%mol Li⁺. Um potencial catódico de -1,8V e anódico de +1,7V para se obter uma máxima coloração e descoloração, respectivamente. O tempo de polarização dos filmes nos referidos potenciais foi de 60 segundos.

Para obter o espectro do ultravioleta ao visível dos filmes *in situ*, inicialmente foi realizada uma varredura entre os comprimentos de onda de 350 a 800nm para os filmes sem polarização, ou seja, sem qualquer potencial aplicado, com a finalidade de se observar a transmissão original dos filmes na faixa do visível.

Em seguida, os filmes foram polarizados por 60 segundos a um potencial de -1,8V (para que ocorresse uma máxima coloração). Logo após, foi realizada a medida *in situ*, onde foi aplicada uma varredura entre 350 a 800nm para poder observar a performance eletrocrômica dos filmes no estado colorido.

Logo após, os filmes foram polarizados também por 60 segundos a um potencial de +1,7V, a fim de se restabelecer a transparência, obtendo desta forma, os valores de transmitâncias em relação aos comprimentos de onda na faixa estudada.

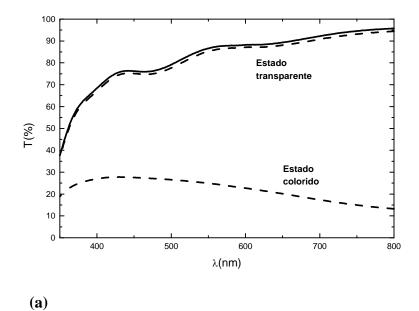
Considera-se uma boa performance eletrocrômica, quando filmes apresentam boa reversibilidade, ou seja, quando restabelecem a transparência original, após o processo de inserção de cargas (estado colorido) e extração (estado transparente).

A reversibilidade que pode ser observada nas figuras (27a e b) e (28a e b), mostram que os filmes polarizados a +1,7V retornaram em praticamente 100% aos valores de transmissão original, mostrando desta forma, uma boa reversibilidade.

Outro fator importante, é a diferença da transmitância entre o estado colorido e o transparente. Nos espectros das figuras (27a e b) e (28a e b), é possível observar, para λ =550nm (coloração mais intensa), que filmes com 4 e 5 camadas de deposições, tratados a 560 e 600 $^{\circ}$ C, apresentam uma diferença espectral a partir de 45% entre o estado colorido e transparente.

Em muitos casos, mais de 80% da luz do dia pode ser controlada por uma variação na transmissão de aproximadamente 50% ^[44]. Portanto os resultados obtidos para os filmes estão dentro do desejado.

É importante salientar que não foi observada uma diferença significante entre filmes com 4 e 5 camadas nestas medidas.



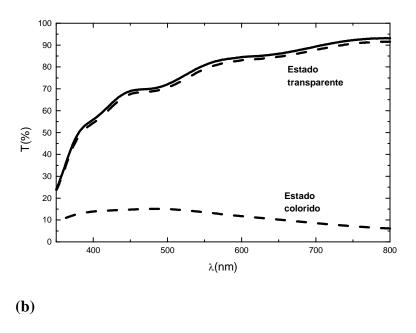
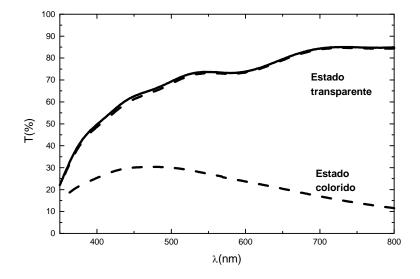
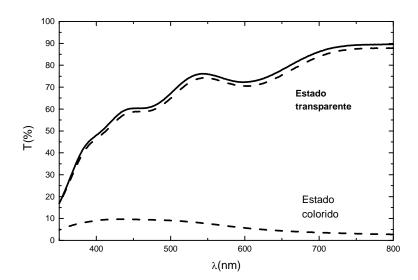


Figura (27): Espectro do ultravioleta ao visível observado *in situ* durante a performance eletrocrômica para filmes de Nb₂O₅ dopados com 10% mol Li⁺ (–) sem polarização e (---) polarizado à -1,8V e +1,7V com intervalo de polarização de 60 segundos com 4 camadas e com tratamento térmico **a**) 560^{0} C e **b**) 600^{0} C em atmosfera de ar por 10min.



(a)



(b)

Figura (28): Espectro ultravioleta ao visível observado *in situ* durante a performance eletrocrômica para filmes de Nb₂O₅ dopados com 10% mol Li⁺ (–) sem polarização e (---) polarizado à -1.8V e +1.7V com intervalo de polarização de 60 segundos com 5 camadas e tratamento térmico **a**) 560^{0} C e **b**) 600^{0} C em atmosfera de ar por 10min.

3.2.4- Estabilidade eletroquímica

Para as medidas de voltametria cíclica, filmes de Nb_2O_5 com 4 e 5 camadas dopados com sal de lítio mostraram boa reversibilidade eletroquímica desde o primeiro (1⁰) ao milésimo (1000⁰) ciclo.

Integrando á área dos voltamogramas cíclicos da figura (29) foram obtidos valores para as cargas inseridas de 11,47 e 11,74 mA/cm² para o primeiro e milésimo ciclo respectivamente. Os valores encontrados para as cargas extraídas foram praticamente os mesmos, indicando a reversibilidade no processo de inserção e extração de cargas.

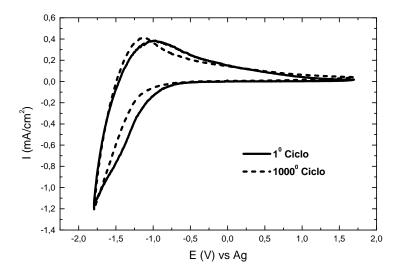


Figura (29): Voltamograma cíclico do 1° e 1000° ciclo para um filme fino de Nb_2O_5 dopado com 10% mol de lítio, com 5 camadas sobre o substrato ITO, com tratamento térmico de 600° C em atmosfera de ar, eletrólito 0.1M LiClO₄/PC, velocidade de varredura de 50mV/s entre os potenciais -1.8 e +1.7V.

3.2.5- Influência da dopagem com íons Lítio

A figura (30) mostra a variação da transmitância em função do tempo para um comprimento de onda λ =550nm, durante a aplicação da onda quadrada em um intervalo de 60 segundos entre os potenciais de -1.8V e +1.7V, para filmes de Nb_2O_5 não dopado e dopado com 10% mol Li^+ .

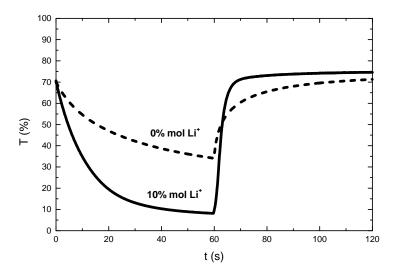


Figura (30): Variação da transmitância em função do tempo de inserção e extração de cargas para um filme de Nb_2O_5 com 3 camadas a 560^0C (---) e filme dopado com 10% mol Li⁺ com 5 camadas (–) ambos tratados a 560^0C por 10min. e polarizados a um intervalo de 60 segundos entre os potenciais de -1.8V e +1.7V.

Estas medidas foram realizadas *in situ*, onde os filmes foram primeiramente polarizados à –1,8V por 60s (para que ocorresse uma máxima inserção de cargas).

O comprimento de onda foi fixado a um λ=550nm. A medida da transmitância versus o tempo, foi realizada simultaneamente à inserção de cargas, durante o intervalo de 60 segundos.

Após o intervalo de 60 segundos, foi aplicado o potencial reverso +1,7V também por 60s. A medida termina no final deste intervalo, dando como resultado o

comportamento (valores de transmitância) do filme no comprimento de onda fixo, em relação ao tempo em que ocorre a inserção e extração de cargas, consequentemente, durante a coloração e descoloração dos filmes.

Pode-se observar que filmes dopados exibiram intensa mudança do estado transparente para o colorido. Neste caso, o valor de transmissão para o estado colorido foi de 8% dando uma diferença entre o estado transparente e o colorido de $(T_t - T_c = 62\%)$ onde T_t e T_c são valores de transmitância (em %) para o estado transparente e colorido respectivamente. Por outro lado o filme não dopado mostrou um valor de 33% para o estado colorido e T_t - T_c = 37%.

Estes resultados mostraram que o filme dopado exibiu uma maior intensidade de coloração e uma maior diferença entre o estado transparente e colorido.

Os dois filmes apresentaram uma reversibilidade do processo, pois as transmitâncias originais foram restabelecidas após 60s polarizados à +1,7V.

A coloração dos filmes aumentou com o tempo de inserção de cargas, onde a coloração foi máxima para o tempo de 60 segundos. Por outro lado, pode ser observado, que o filme dopado com 10% mol Li⁺ apresentou um tempo de 10 segundos para o processo de descoloração. A partir deste tempo, o valor de transmitância tornou-se constante, indicando que a transparência original do filme foi restabelecida. O filme não dopado apresentou um tempo de descoloração de aproximadamente 40 segundos.

A partir destes resultados, é possível entender uma das influências da dopagem dos filmes com íons lítio.

Segundo Machida et al. ^[45] o processo de descoloração é governado pela mobilidade dos íons Li⁺ nos filmes. Os íons Li⁺, presentes na estruturas de filmes dopados, agem como um componente modificador da rede Nb-O-Nb do óxido.

Sendo assim, estes filmes apresentam uma estrutura aberta em relação aos filmes não dopados. Isto significa, que quando ocorre o processo de extração de cargas, os íons ${\rm Li}^+$ são transferidos mais facilmente, apresentando desta forma, uma melhor cinética de descoloração ^[45].

Estas observações estão de acordo com resultados observados por Macek et al. [33] onde filmes dopados, apresentaram uma melhor cinética de extração de cargas bem como uma maior condutividade iônica e elétrica em relação aos filmes não dopados.

A mudança na coloração para filmes dopados e não dopados foram realizadas *in situ* na região de 350 a 800nm às quais estão mostradas na figura (31):

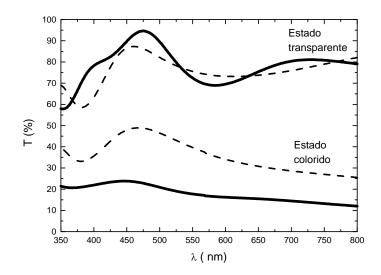


Figura (31): Espectro UV -visível observado *in situ* durante a performance eletrocrômica no estado transparente (+1,7V) e colorido (-1,8V) com intervalo de 30 segundos de polarização para (---) um filme fino de Nb₂O₅ não dopado e (–) Nb₂O₅ dopado com 10% mol Li⁺ ambos com 3 camadas com tratamento térmico de 560⁰C em atmosfera de ar por 10min.

Os resultados mostraram que os filmes exibiram uma diferente transmissão espectral, onde o filme dopado exibiu uma maior intensidade de coloração dando um valor de transmitância de 18% para o estado colorido e 72% para o estado

transparente (considerando λ=550nm), enquanto o filme não dopado, mostrou 40% de transmitância para o estado colorido e 75% para o estado transparente.

O filme dopado com sal de lítio apresentou uma maior diferença de transmissão entre o estado transparente e colorido, mostrando mais uma vez a importância da dopagem dos filmes com este sal [33, 45].

Uma mesma tendência pode ser observada pela performance eletroquímica para filmes de Nb₂O₅ dopados e não dopados na figura (32).

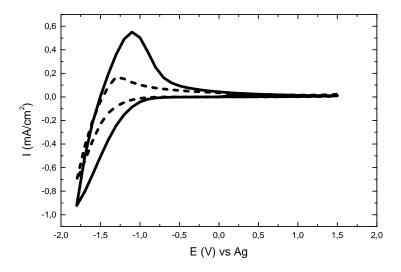


Figura (32): Voltamograma cíclico de filmes finos de pentóxido de nióbio não dopado (---) e dopado com 10 %mol de lítio (-), ambos com 3 camadas depositadas no substrato, vidro recoberto com ITO, com tratamento térmico de 560⁰C em atmosfera de ar, eletrólito 0,1M LiClO₄/PC, velocidade de varredura de 50mV/s.

Os voltamogramas para os filme não dopado e dopado com sal de lítio apresentaram reversibilidade no processo de inserção e extração de cargas. No entanto, o filme dopado com lítio mostrou valores de corrente catódica e anódica maiores que o filme não dopado, portanto uma melhor performance eletroquímica.

3.2.6- Vidros Comuns

A figura (33) ilustra os espectros de transmissão na região do ultravioleta ao infravermelho próximo para vidros comuns transparentes. Nesta mesma figura podese observar ainda, o comportamento do espectro de transmissão na região do ultravioleta ao visível para um filme de Nb₂O₅ dopado com Li⁺ no estado transparente.

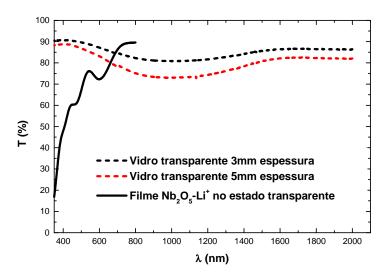


Figura (33): Espectro do ultravioleta ao infravermelho próximo observado para vidros comuns transparentes com 3 e 5mm de espessura e do ultravioleta ao visível, para um filme de Nb₂O₅ dopado com 10% mol Li⁺ no estado transparente, com aproximadamente 350nm de espessura, depositado sobre vidro recoberto com ITO.

Pode-se observar na figura (33) que quanto menor as espessuras dos vidros transparentes, maiores são os valores de transmitância. Logo, o vidro com 3mm de espessura mostrou uma maior transparência do que o vidro com 5mm.

Por outro lado, o filme de nióbio no estado transparente, depositado sobre vidro recoberto com ITO, apresentou menores valores de transmissão em relação aos vidros comuns, na região de 350 a 700nm, o que corresponde à região do ultravioleta

ao visível. Pode ser observado um aumento nos valores de transmitância para o filme na região do ultravioleta onde o valor máximo observado foi de aproximadamente 45% para o comprimento de onda de 390nm. Já os vidros transparentes comuns apresentaram aproximadamente 90% de transmissão para o mesmo comprimento de onda. O filme apresentou uma menor transparência na região do visível (400 a 700nm), já que os valores de transmitância foram um pouco menores que os vidros comuns nesta mesma região.

Na figura (34) pode ser observado o comportamento dos espectros de transmissão dos vidros coloridos comuns em relação ao filme de Nb_2O_5 dopado com Li^+ no estado colorido.

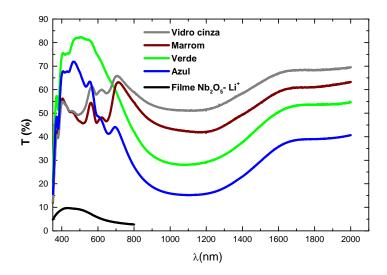


Figura (34): Espectro do Ultravioleta ao infravermelho próximo observado para vidros coloridos com 5mm de espessura e do Ultravioleta ao visível, para um filme de Nb₂O₅ dopado com 10% mol Li⁺ no estado colorido, com aproximadamente 350nm de espessura, depositado sobre vidro recoberto com ITO.

Pode ser observado na figura (34), que o filme de nióbio no estado colorido apresentou valores de transmitância menores na região do ultravioleta ao visível (350 a 800nm) em relação aos vidros coloridos.

O espectro relativo ao filme de Nb₂O₅ dopado com Li⁺ não apresenta o comportamento da amostra nos comprimentos de onda relativos ao infravermelho próximo. Mesmo assim, pode-se observar que o filme de nióbio mostrou uma tendência a transmitir muito pouco nesta região, o que não ocorre com os vidros coloridos comuns. Isto indica, que através dos vidros coloridos comuns, comprimentos de onda relativos ao infravermelho próximo, podem razoavelmente ser transmitidos para o interior dos ambientes. Conseqüentemente, estes vidros permitem um maior aquecimento interno em relação aos filmes de nióbio.

CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES

O processo sol-gel para obtenção de filmes finos de Nb₂O₅ mostrou resultados satisfatórios.

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

A análise de espectroscopia no infravermelho dos sóis mostrou as bandas características dos grupos de moléculas presentes no alcóxido formado, confirmando a formação do alcóxido de nióbio. A mesma análise para os precipitados tratados termicamente mostraram evidências da formação do pentóxido de nióbio, já que apareceram bandas bem definidas que caracterizam as ligações do tipo Nb-O.

Nas análises de TGA e DTA observou-se a perda de resíduos orgânicos e H_2O seguidos pelo processo de cristalização. A evolução da cristalização foi confirmada através da difração de raios-X.

As análises de difração de raios-X para os precipitados e filmes de Nb₂O₅ mostraram a estrutura cristalina correspondente à fase TT, onde os filmes mostraram um bom comportamento eletrocrômico.

As análises microscópicas dos filmes mostraram boa homogeneidade e ausência de rachaduras.

A adição do sal de lítio permitiu uma maior diferença espectrofotométrica entre os estado transparente e colorido dos filmes bem como uma coloração azul

acinzentado claro. A suavidade da coloração pode também ser atribuída ao método sonocatalítico, já que filmes não dopados também apresentaram uma coloração clara.

Filmes dopados com o sal LiCF₃SO₃ apresentaram uma melhor cinética no processo de extração de cargas em relação aos filmes não dopados.

Os filmes de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ apresentaram uma maior seletividade dos comprimentos de onda da região do ultravioleta ao visível, a partir de 350nm em relação aos vidros comuns transparentes e coloridos.

Os vidros coloridos apresentaram uma maior tendência em permitirem um certo aquecimento de ambientes internos do que os filmes de Nb₂O₅ dopados com sal de lítio no estado colorido.

Filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com sal de lítio mostraram bons resultados para possível aplicação em arquitetura através das janelas eletrocrômicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.1-9, 1999.
- [2] Bank fits climate-control windows. **Opto&Laser Europe**, n.68, p.6, 1999.
- [3] AVELLANEDA, César Antônio Oropesa. Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas preparadas pelo processo sol-gel. São Carlos, 1999. 102p. Tese (Doutorado) -Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [4] BRINKER, C.J. Sol-Gel Science. San Diego, Academic Press, 1990. 908p.
- [5] KISTLER, S.S. Coherent expanded aerogels. **Journal of Physical Chemistry**, v.36, p.52-64, 1932.
- [6] DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie**, v.10, n.6, p.363, 1971.
- [7] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico- química. **Química Nova**, v.18, n.2, p.171-80, 1995.
- [8] COSTA, E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅- TiO₂.** São Carlos, 1998. 83p. Dissertação (Mestrado) Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC, e IFSC, Universidade de São Paulo.

- [9] YI, G.; SAYER, M. Sol-gel processing of complex oxide films. **Ceramic Bulletin,** v.70, n.7, p.1173-79, 1991.
- [10] JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic- inorganic materials: a land of multidisciplinarity. **Journal of Materials Chemistry**, v.6, n.4, p.511-25, 1996.
- [11] AVELLANEDA, César Antônio Oropesa. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅**. São Carlos, 1995. 88p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [12] MESSIAS, Fábio Rogério. **Uma contribuição para a caracterização elétrica e ótica de filmes finos de SnO₂ preparados a partir de soluções coloidais.** São Carlos, 1998. 78p. Dissertação (Mestrado) Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC, e IFSC, Universidade de São Paulo.
- [13] 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.
- [14] SUSLICK, K. S.; DOKTYCZ, S. J.; FLINT, E. B. On The origin of sonoluminescence and sonochemistry. **Ultrasonics**, v.28, p.280-90, Sep. 1990.
- [15] 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.
- [16] MACEDO, Marcelo Andrade. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocrômicos.** São Carlos, 1994. 93p. Tese (Doutorado) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [17] LABAKI, L. C.; SICHIERI, E. P.; CARAM, R. M. Analysis of spectral transmission of solar radiation by window glasses. In: THE 7th INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDOOR AIR QUALITY AND CLIMATE, Nagoya, 1996. **Anais.** Japão, 1996. p.731-37.

- [18] MATHEW, J. G. H.; SAPERS, S. P.; CUMBO, M. J.; O'BRIAN, N. A.; SARGENT, R. B.; RAKSHA, V. P.; LAHADERNE, R. B.; HICHAWA, B. P. Large area electrochromics for architectural applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.218, p.342-46, 1997.
- [19] GRANQVIST, C. G. Electrochromic oxides: a bandstructure approach. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v.32, p.369-82, 1994.
- [20] DEB, S.K. Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v.39, p.191-201, 1995.
- [21] MONK, P. M. S.; MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. Electrochromism: fundamentals and applications. Weinheim, VCH, 1995. 216p.
- [22] REICHMANN, B.; BARD, A. J. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetronitrile solutions. **Journal of Eletrochemical Society**, v.127, n.1-3, p.241-42, 1980.
- [23] 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.
- [24] ALVES, Maria do Carmo Martins. **Estudo da inserção de lítio em pentóxido de nióbio.** São Carlos, 1989. 113p. Tese (Doutorado) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
- [25] 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. 381-86, 1991.
- [26] AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocrômicas. **Química Nova**, v.21, n.3, p. 365-67, 1998.

- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] FARIA, R. C., BULHÕES, L. O. S. A novel synthetic route to Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. **Journal of Electrochemical Society**, v.141, n.3, p.L29-30, 1994.
- [30] PAWLICKA, A.; Atik, M.; Aegerter, M. A. Synthesis of multicolor Nb2O5 coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, v.301, p.236-41, 1997.
- [31] 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, Sep. 1994.
- [32 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.
- [33] 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, Sep. 1997.
- [34] 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.
- [35] GRANQVIST, C. G. **Handbook of inorganic electrochromic materials.** Amsterdam, Elservier Science, 1995. 633p.

- [36] WENDLANDT, W. W. M. Thermal Analysis. New York, John Wiley, 1985. 814p.
- [37] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação** espectrométrica de compostos orgânicos. 5.ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1994. 299p.
- [38] PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo, Hemus, 1997. 349p.
- [39] CASTILHO, Marilza. **Desenvolvimento de sensores a metano, propano, e butano a partir dos óxidos de estanho e nióbio.** São Carlos, 1997. 121p. Dissertação (Mestrado) Departamento de química, Universidade Federal de São Carlos.
- [40] 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.
- [41] 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. 401-22, 2001.
- [42] 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.
- [43] Schmitt 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.
- [44] WITTKOPF, H. Electrochromics for architectural glazing applications. **Glass Processing Days**, v. 13-15, p.299-303, Sep. 1997.

[45] MACHIDA, N.; TATSUMISAGO, M.; MINAMI, T. Electrochromic properties of sputtered amorphous films in the systems WO₃-Nb₂O₅ and Li₂O-WO₃-Nb₂O₅. **Journal of Electrochemical Society: Solid- State Science and Technology,** v.133, n.9, p.1963-66, 1986.