

ELECTROCROMISMO DEL NiOx y WOx OBTENIDOS POR ROCIADO PIROLITICO

J. Arakaki, R. Rodriguez, M. Horn y W. Estrada

Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Ingeniería
Casilla 31-139, Lima, Perú

RESUMEN

Películas de NiOx y WOx fueron producidas por la técnica de rociado pirolítico (spray pirolisis). Las películas NiOx fueron obtenidas a partir de una solución acuosa de nitrato de níquel. Aquellas producidas por debajo de 300 °C no presentan picos de difracción al ser analizadas por difracción de rayos-x, y las obtenidas sobre los 400 °C presentan una estructura policristalina correspondiente al NiO cúbico. Sólo las películas producidas debajo de 300 °C presentan electrocromismo. Se midió para el NiOx una eficiencia electrocrómica de 21 cm²/C.

Las películas de WOx fueron obtenidas a partir de una solución de H₂WO₄ en amoníaco al 10%. Las películas se obtuvieron a temperaturas menores de 300 °C, y todas presentan una estructura nanocristalina (ó amorfa). Estas películas presentaron un claro electrocromismo, midiéndose en ellas una eficiencia electrocrómica de 42 cm²/C.

INTRODUCCION

El fenómeno del electrocromismo ha despertado enorme interés en los últimos diez años, dadas las interesantes aplicaciones que podrían realizarse con materiales que posean esta propiedad. Dentro de estas aplicaciones destacan el control del flujo de la radiación solar hacia los ambientes interiores en viviendas ("smart windows") y autos, espejos retrovisores en autos y pantallas de información no-emisivas [1,2]

El electrocromismo se define como el cambio persistente y reversible de las propiedades ópticas de un material cuando este es sometido a la acción de un campo eléctrico. Un material que puede en forma reversible variar su transmitancia óptica al paso de una corriente eléctrica se denomina electrocrómico.

En un dispositivo electrocrómico práctico, la película electrocrómica está integrada dentro de una configuración de multicapas, la cual comprende un contraelectrodo, un conductor iónico y conductores electrónicos transparentes. La modulación óptica está asociada con la inserción y extracción electroquímica de iones del material electrocrómico.

El fenómeno del electrocromismo se presenta en muchos materiales, particularmente en los óxidos de los metales de transición. Dentro de estos óxidos los más ampliamente estudiados son el WOx [1-3] y el NiOx [1-5], los cuales han mostrado poseer buenas características electrocrómicas: buen contraste óptico, buena eficiencia electrocrómica y alta durabilidad. Las técnicas empleadas generalmente han sido basadas usando alto vacío (sputtering, evaporación, etc) ó técnicas electroquímicas.

En el presente trabajo se presenta los primeros resultados de las características electrocrómicas del WOx y del NiOx obtenidos por rociado pirolítico (spray pirolisis), que en adelante denominaremos RP. Esta técnica es simple y de bajo costo, lo cual la hacen atractiva para aplicaciones en áreas grandes y por consiguiente para ser implementado industrialmente.

EXPERIMENTO

Las películas de NiOx y el WOx se obtuvieron por RP cuya disposición experimental se muestra en la fig.1. El aerosol se produce en P, al entrar en contacto el gas portador (aire) con la solución acuosa que contiene los iones metálicos. El aerosol arrastrado por el gas portador sube por la tobera B mediante un flujo laminar, llegando sobre el substrato caliente (F, en la fig.1), en donde se produce la reacción pirolítica para la formación del óxido.

El substrato empleado para la deposición de los óxidos de níquel y tungsteno, fué ya sea simplemente un portaobjeto de vidrio ó un vidrio portaobjeto recubierto de una película transparente y conductora de SnO₂:F,

también producido por R.P en nuestro laboratorio [6]. Típicamente el $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ tenía una resistencia de 50 Ohms/□.

Para los análisis de difracción por rayos-x se empleó un difractómetro ZEIS JENA, de $\text{CuK}\alpha$ a 40 KV/35 mA.

Para el estudio del electrocromismo se emplearon aquellas muestras con sustrato de vidrio recubierto con la película transparente y conductora, los mismos que fueron dispuestos como electrodos de trabajo dentro de una celda electroquímica de tres electrodos. Los otros dos electrodos de la celda electroquímica fueron un contraelectrodo de Pt, y un electrodo de referencia calomel saturado. La inserción y extracción de los iones se procedió mediante la voltametría cíclica con un instrumento Wenkin, POS 73. La solución electrolítica empleada fue una solución acuosa de KOH 0.1M para el NiO_x , y una solución acuosa de ácido sulfúrico de 0.1M para el WO_x .

Las medidas electroquímicas fueron acompañadas con medidas in situ de transmitancia óptica monocromática. Para esto se empleó la luz de un laser HeNe de 635 nm de longitud de onda, que luego de atravesar al sistema, celda + electrolito + muestra, fue detectada por un fotodiodo. Se tomó como 100% de transmitancia al sistema, celda + electrolito. Todos los datos de la voltametría cíclica y de la transmitancia óptica fueron registrados en una computadora personal compatible mediante una tarjeta A/D.

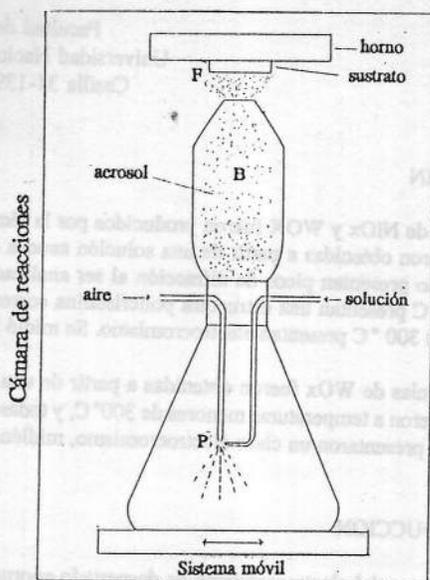


Fig. 1 Sistema de deposición pirolítica. El aerosol producido en P es llevado por el gas portador (aire) hacia la columna B en donde se equilibran las fuerzas de stokes con las gravitatorias, produciendo un flujo laminar. Finalmente se produce la deposición pirolítica en F.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

a. Películas de NiO_x

Las películas de NiO_x fueron obtenidas a partir de una solución acuosa 0.1M de nitrato de níquel que en forma de aerosol fue transportada por el gas portador (aire) hacia el sustrato caliente, según el esquema descrito en la sección anterior. La temperatura del sustrato se varió entre 220°C y 400°C , y la solución pirolítica se pre-calentó hasta 50°C . El tiempo de deposición se fijó para todas las muestras en 30 minutos.

Las películas de NiO_x obtenidas fueron posteriormente sometidas al análisis por difracción de rayos-x. Las películas producidas por debajo de 300°C mostraron una apariencia gris oscura, y no presentan picos de difracción. Aquellas producidas alrededor de 400°C muestran una apariencia verdusca transparente, y presentan un patrón de difracción coincidente con la del NiO cúbico [7]. La fig.2 muestra los picos de difracción para este caso, y en ella se observa los picos de difracción correspondientes a los ángulos $2\theta = 37.4^\circ$ y 43.5° .

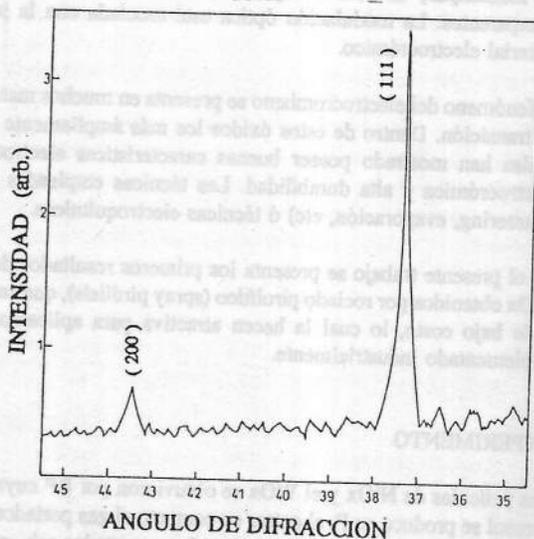


Fig. 2 Patrón de difracción de rayos-X para una muestra de NiO_x producida a 400°C . Los picos corresponden a la estructura cúbica de NiO .

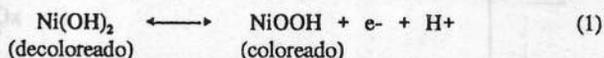
Las muestras obtenidas a alta temperatura (400 °C) al ser sometidas a la inserción/extracción de cargas mediante la voltametría cíclica, a un barrido de potencial de 10 mV/s, producen respuesta electroquímica, pero la variación de su transmitancia óptica entre el estado más transparente (decolorado) y el estado menos transparente (coloreado) fué muy pequeña. La curva potenciométrica indicó claramente los picos de reacción anódica y catódica en 0.6 V y 0.1 V respectivamente, sin embargo el cambio de transmitancia óptica fué alrededor del 5%.

Las muestras obtenidas a baja temperatura (< 300 °C) si presentan un claro efecto electrocrómico. La fig.3 muestra los resultados de las medidas in-situ de la voltametría cíclica y de la transmitancia óptica para una muestra de NiOx obtenida a 220 °C. Aquí también podemos observar que a medida que el barrido de potencial varía de negativo a positivo (fig. 3b), la transmitancia (fig. 3a) va disminuyendo progresivamente desde 50% hasta 15%. Cuando se llega a 0.6V se produce la reacción anódica, después del cual no hay más variación de la transmitancia, indicando que la reacción electrocrómica se ha completado, con una variación total de la transmitancia del 35%. El pequeño pico que empieza a evolucionar después de 0.6V corresponde a la evolución del oxígeno.

Cuando el barrido de potencial varía de positivo a negativo, la transmitancia óptica aumenta paulatinamente desde 15% hasta 50%. La reacción catódica se produce a 0.1V, de modo que cuando esta termina la película ya alcanzó el máximo valor de su transmitancia, esto es que nuevamente se obtiene un 35% de incremento total de la transmitancia. Este proceso cíclico continúa reversiblemente, y no se ha observado cambio significativo en la transmitancia óptica ni en la cantidad de carga anódica y catódica (área positiva y negativa respectivamente de la curva voltamétrica) después de haber efectuado más de 100 voltametrías cíclicas, indicando buena durabilidad de la película electrocrómica.

La fig.4 muestra los datos de la densidad óptica (-log T) en función de la cantidad de carga extraída por unidad de área (mC/cm²). A partir de ella podemos deducir que el NiOx pirrolítico posee una eficiencia electrocrómica de 21 cm²/C (pendiente de la curva), indicando un buen comportamiento electrocrómico de la película.

El proceso de inserción y extracción de cargas en el NiOx ha sido ampliamente discutido en numerosos trabajos, por el gran interés que despertó este material para aplicaciones en las baterías de Ni/Cd [8,9]. De acuerdo a ellas el óxido de níquel adopta dos estructuras básicas que se diferencian por el estado de valencia del Ni. El estado transparente ó decolorado corresponde a una fase en donde el níquel está con valencia +2, y que globalmente se la representa como Ni(OH)₂, y el estado coloreado corresponde a una fase en donde el níquel está con valencia +3, y que globalmente podemos representarla como NiOOH, de modo que las reacciones anódica y catódica se producen por un intercambio de electrones y cationes (protones, H+) de acuerdo a la siguiente reacción [8,9] :



Lo anterior implica que la película original de NiOx después de producidos los primeros ciclos voltamétricos se transforma en hidróxido de níquel, Ni(OH)₂, a partir del cual se produce el intercambio de cationes y electrones, según la reacción (1).

En conclusión, el NiOx pirrolítico es un material electrocrómico de coloración anódica y de buena durabilidad. Por otro lado el grado de electrocromismo en esta película depende de las características estructurales del material que a su vez dependen de los parámetros de fabricación. Así estructuras nanocristalinas (ó eventualmente amorfas) son favorables para la inserción y extracción de los cationes, y por consiguiente la aparición del fenómeno del electrocromismo; en cambio estructuras policristalinas dificultan la inserción iónica, produciendo un escaso efecto electrocrómico. Finalmente debemos señalar el bajo nivel de transmitancia óptica para el estado transparente. Atribuimos este hecho al carácter rugoso de la superficie de la película, el cual estaría provocando pérdidas por "scattering" de la radiación transmitida. Actualmente estamos trabajando para disminuir estas pérdidas, introduciendo innovaciones en los parámetros de deposición.

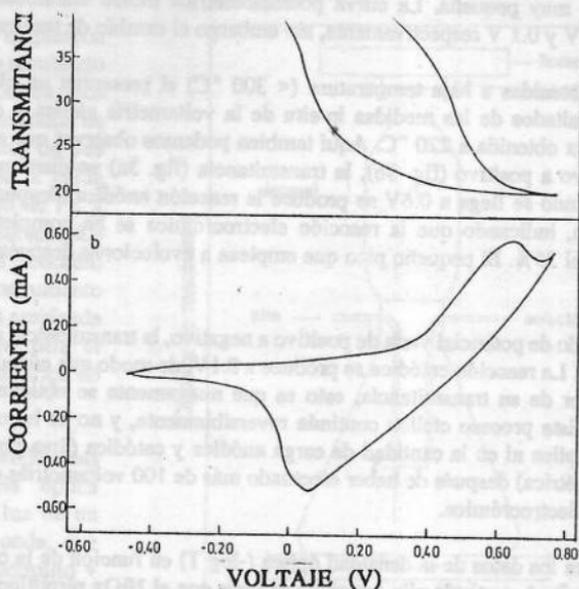


Fig. 3 Transmitancia óptica a una longitud de onda de 635 nm para una muestra de NiOx obtenida a 220°C. Esta medida se hizo in-situ con la voltametría cíclica, bajo un barrido de 10 mV/s, indicada en (b). Las muestras tuvieron una área de 0,5 cm², y se usó como electrolito KOH, 0,1 M.

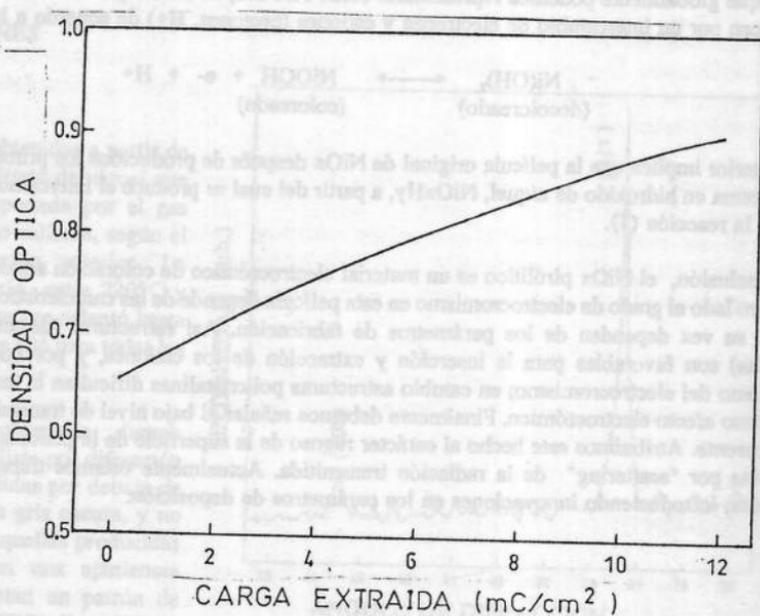


Fig. 4 Densidad óptica en función de la carga extraída para una película pirolítica de NiOxHy, correspondiente a la fig.3.

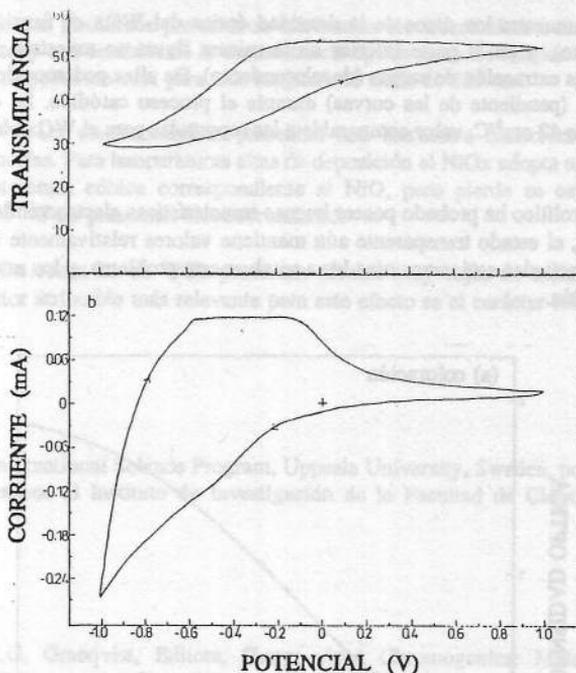


Fig. 5. a) Transmitancia óptica para una película pirolítica WO_x , para la longitud de onda de 635 nm. b) Medida in-situ de la voltametría cíclica, a una velocidad de barrido de 10 mV/s. La muestra posee un área de 0,5 cm^2 , y el electrolito empleado fue H_2SO_4 , 0,1 M.

b. Películas de WO_x

Las películas de WO_x se obtuvieron a partir de una solución de ácido de wolframio (VI) en amoníaco a La proporción empleada fué de 10 gr de H_2WO_4 , en 500 ml de amoníaco. Se procedió de una manera similar a la obtención del óxido de níquel, obteniéndose las mejores películas cuando se precalentó la solución pirolítica a 40 °C, previo al rociado del aerosol sobre el substrato caliente. La temperatura del substrato se varió entre 150 °C y 250 °C, y el tiempo de deposición empleado fué de 30 minutos.

Las películas de WO_x depositadas fueron analizadas por difracción de rayos-x, y no mostró la presencia de picos de difracción. Indicando también en este caso el carácter nanocristalino de la muestra, aunque no se descarta la posibilidad de una estructura amorfa.

Para el estudio del electrocromismo se empleó la misma disposición experimental que para el caso del electrocromismo de NiO_x , usándose para este caso una solución acuosa 0.1M de ácido sulfúrico.

La figura 5, muestra los datos de la voltametría cíclica in situ con la transmitancia óptica. En este caso se empleó un barrido de potencial de 10 mV/s. De la parte inferior de la figura podemos observar que durante el barrido se realiza del potencial negativo al potencial positivo el proceso anódico se produce alrededor de 0.4V y yendo de positivo a negativo el proceso catódico se produce alrededor de -0.4V. De la parte superior de la figura, se observa que el coloramiento se produce durante la reacción catódica, y el decoloramiento durante la reacción anódica, indicando que a diferencia del NiO_x , el WO_x es un material electrocromico de coloración catódica. Esto abre la posibilidad de utilizar ambos materiales simultáneamente dentro de un dispositivo electrocromico.

La transmitancia varía desde un 30% hasta un 56% durante el proceso anódico, obteniéndose una variación de la transmitancia de un 26%. En el retorno, durante el barrido catódico, se logra variar la transmitancia

te superior) muestra los datos de la densidad óptica del WOx en función de las cargas por cm² (coloramiento), y en la parte inferior de la misma figura se muestran los datos de los mismos electrocromos durante la extracción de cargas (decoloramiento). De ellas podemos deducir que hay una mayor electrocromía (pendiente de las curvas) durante el proceso catódico. La eficiencia electrocromática obtenida es de 42 cm²/C, valor comparable a las reportadas para el WOx obtenidas por otras técnicas

El WOx pirolítico ha probado poseer buenas características electrocromáticas. Sin embargo, al igual que el NiOx, el estado transparente aún mantiene valores relativamente bajos de la transmitancia. Los trabajos actuales están encaminados a resolver este problema, y los resultados serán presentados en una futura publicación.

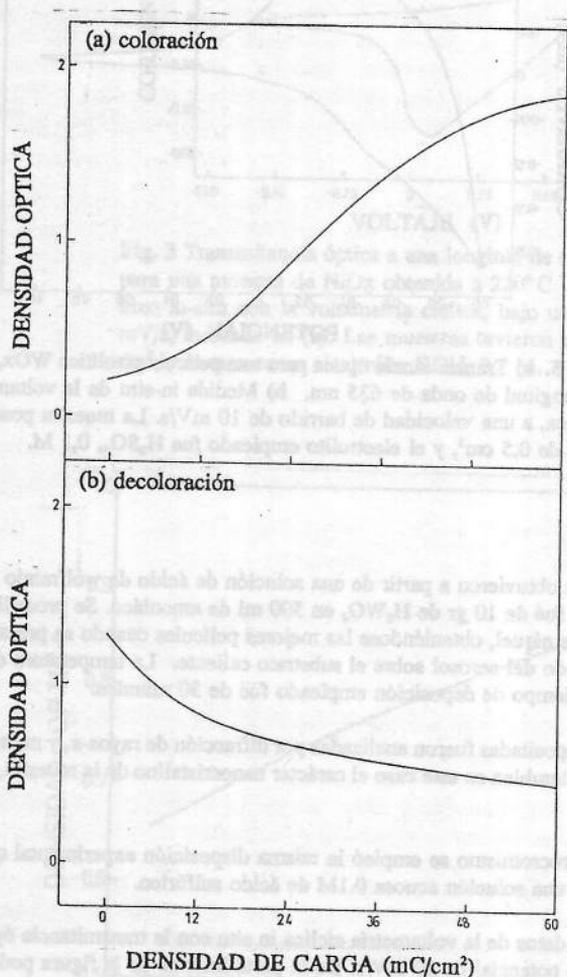


Fig. 6. a) Densidad óptica versus carga insertada, para una muestra de WOx. El electrolito empleado fue H₂SO₄, 0,1 M. b) Densidad óptica versus carga extraída, para una situación similar en (a).

NiOx y WOx. Estos materiales pirolíticos presentaron eficiencias electrocrómicas buenas, del orden 21 cm²/C y 42 cm²/C respectivamente, y con cambios de la transmitancia óptica entre los estados transparente y colorido del orden de 35% y 25% respectivamente, para una longitud de onda de 635 nm.

Las películas de NiOx y WOx electrocrómicas presentan una estructura nanocristalina, sin descartarse posibilidad de que sean amorfas. Para temperaturas altas de deposición el NiOx adopta una estructura claram polycristalina, con una estructura cúbica correspondiente al NiO, pero pierde su capacidad electrocrómica. Películas depositadas a 400 °C no presentan electrocromismo.

Tanto las películas de NiOx como las de WOx presentan niveles muy bajos de transmitancia óptica, por estado transparente. El factor atribuible más relevante para este efecto es el carácter relativamente rugoso de la superficie de las películas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al International Science Program, Uppsala University, Sweden, por financiar parte de proyecto. También se agradece al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias, UNI, por financiar parcialmente este trabajo.

REFERENCIAS

1. C.M. Lampert and C.G. Granqvist, Editors, "Large Area Chromogenics: Materials and Devices Transmission Control". SPIE Press Vol. IS4, 1988.
2. C.M Lampert and C.G. Granqvist, Editors, "Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion X". Proc. SPIE, Vol. 1536 (1991)
3. M. Carpenter and D. Corrigan, Editors, Proc. Symp. Electrochromic Materials, The Electrochem. Soc., Vol. 90-2 (1990).
4. W. Estrada, A.M. Andersson and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys., 64, 3678 (1988)
5. A.M. Andersson, W. Estrada and C.G. Granqvist, A. Gorenstein and F. Decker, "Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion IX", Proc. SPIE, Vol. 1272 (1990).
6. A. Gutarra, Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNI (Lima, Perú), 1990.
7. ASTM card 4-0865
8. G.W.D Briggs, "Specialist Periodical Report", The Chem. Soc., London, Vol.4, 33 (1974).
9. P. Oliva, J. Leonardi, J. Laurent, C. Delmas, J.Braconnier, M. Figlarz, F. Fiebet and A. Guibert, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20, 229 (1982)
10. S.I. Córdova de Torresi, A. Gorenstein, R. Torresi and M. Vásquez, J. Electroanal. Chem. 318 (1991) 144.