

FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS: SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DIFUSIONAIS

MARCO PAULSEN RODRIGUES¹; Javier Antonio Gomez Romero²; João Francisco Prolo Filho³; CÉSAR ANTONIO OROPESA AVELLANEDA⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – marco.paulsen.rodrigues@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – javiergomezromero@gmail.com

³ Universidade Federal de Rio Grande – joaoprolo.furg@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Pelotas – cesaravellana@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de eletrocromismo é caracterizado pela modificação reversível da cor e demais propriedades ópticas de um material pela ação de uma carga elétrica (GRANQVIST et al., 2018). Este efeito é bastante importante para a engenharia porque, conforme GRANQVIST (2015), apresenta aplicações em dispositivos como painéis solares, janelas inteligentes, espelhos de refletância variável, displays de informação e superfícies de emitância variável. Assim, por meio do emprego de materiais eletrocromicos, i.e. passíveis à sofrerem esse efeito, obtém-se benefícios como aumento do conforto térmico, visibilidade, proteção pessoal e eficiência de painéis solares, e a redução dos gastos em controle da temperatura e das emissões de CO₂ (GRANQVIST et al., 2018).

Em vista dessas vantagens, diversos autores têm dedicado esforços no estudo desses materiais, dos quais nenhum foi tão amplamente estudado como o trióxido de tungstênio (WO₃) (GRANQVIST, 2015). Portanto, vários modelos com objetivo de explicar o eletrocromismo foram baseados nesse material. Todavia, a concordância dentre esses se limita a existência de uma relação entre a injeção e retirada de elétrons à causa do fenômeno. Logo, em busca da compreensão deste efeito, com consequente aumento da eficiência de dispositivos, trabalhos sobre a difusão de íons em filmes de WO₃ possuem grande valor.

Consequentemente, este trabalho tem como objetivo geral estudar a difusão química de íons lítio em filmes finos de WO₃ preparados pelo processo Sol-gel. Para tanto, se resolverá matematicamente a segunda lei de Fick, obtendo as expressões do coeficiente de difusão química para a difusão de íons de lítio para um caso com fluxo constante e outro à concentração constante na interface eletrodo-eletrólito. As expressões exatas e aproximadas do coeficiente de difusão iônica, usadas nas medidas em eletrodos de intercalação, serão deduzidas, possibilitando um estudo do perfil de concentração.

Por conseguinte, foi construído um modelo matemático apropriado ao problema, cuja solução será obtida por uma abordagem computacional baseada na aplicação de métodos numéricos e analíticos. A validação do modelo e do código computacional se dará pela comparação com resultados obtidos através de uma análise experimental. A comprovação da precisão dos resultados computacionais permitirá que, em prosseguimento, sejam obtidas conclusões a respeito do comportamento eletrocromico e que se proponha recomendações direcionadas à melhoria da eficiência dos dispositivos baseados no fenômeno.

O coeficiente da difusão dos íons pode ser determinado por meio de diferentes experimentos eletroquímicos, como por técnicas potenciostáticas, galvanostáticas ou de impedância eletroquímica. O modelo mais empregado assume que os processos difusionais se comportam de acordo com a lei de Fick, e que as condições de fronteira estão associadas com o potencial (i.e., a

concentração ligada a difusão) ou corrente (i.e., fluxo de difusão) na interface eletrólito/óxido. No caso de uma difusão plana, como ocorre em filmes finos, o parâmetro determinado é L^2/D , onde L é a espessura e D o coeficiente de difusão. No entanto, realça-se que diferentes comportamentos de D para os mesmos perfis de concentração foram reportados (CABANEL et al., 1993). Neste sentido, observa-se que certas interpretações desconsideram algumas propriedades físico-químicas importantes ao assumir a espessura do filme como parâmetro de difusão ou ao considerar a dependência do potencial na intercalação, revelando a necessidade de estudos sobre processos de intercalação (CANTÃO et al., 1994).

Para uma melhor compreensão da intercalação e difusão dos íons de Li^+ em filmes finos de WO_3 se indica uma série de trabalhos. CRANDALL; FAUGHNAN (1975) realizaram uma medição pioneira do coeficiente de difusão. Uma análise em filmes amorfos foi estudada por HASHIMOTO; MATSUOKA (1991). DINI; DECKER; MASETTI (1996) estuda a intercalação por íons de H^+ , Li^+ e Na^+ . O movimento de cargas foi analisado por MONK (1999), e a dependência na difusão da espessura por KIM; CHOI; KIM (2014). Já uma investigação de sais de lítio como eletrólitos foi realizada por WEI, et al. (2017).

2. METODOLOGIA

As simulações computacionais estão sendo desenvolvidas por meio do software MATLAB, apartir do modelo matemático baseado no fundamento teórico do projeto. A validação do código computacional e do modelo se dará pela comparação com resultados obtidos experimentalmente. Desta forma, é importante escalar a metodologia para preparação dos filmes.

O sol de WO_3 foi preparado conforme é proposto por CRONIN et al. (1993) Tungstênio metálico é dissolvido em peróxido de hidrogênio (30%) e ácido acético glacial à temperatura de 0°C durante 24 horas. A solução misturada e filtrada foi evaporada para a obtenção de um pó.

Os filmes a serem caracterizados foram depositados pela técnica dip-coating, preparados à uma velocidade de 10 cm/min e calcinados à temperatura de 240°C durante uma ou duas horas.

Quanto a obtenção de resultados experimentais, a caracterização eletroquímica está sendo realizada num potenciostato/galvanostato da marca Autolab, por meio da rede de cooperação estabelecida pelo orientador, estudando-se assim técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o desenvolvimento deste projeto, obteve-se a construção de um modelo para o perfil da cronocoulometria. Para tanto, foi necessário trabalhar-se com as leis de Fick, capazes de descrever o processo de eletro-intercalação na geometria da folha plana, dadas pelas equações 1-2

$$D \frac{\delta C}{\delta x} = -J, \quad (1)$$

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2}, \quad (2)$$

onde D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, C é concentração de Li^+ em mol cm^{-3} , J é o fluxo em $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ e x é a posição ao longo da abcissa em cm.

Seguindo os argumentos e as condições de contorno, a solução da equação de Fick foi demonstrada, e é dada pela equação 3 (BARD; FAULKNER, 2001)

$$C = C_0 - \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right] \cos \left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L} \right], \quad (3)$$

onde L é a espessura do filme. Logo, obteve-se a relação entre o fluxo J e a densidade de corrente j na interface do filme/eletrólito, conforme a equação 4

$$j = zFJ = zF \left[D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} \right], \quad (4)$$

onde z = 1 e F é a constante de Faraday. Integrou-se j como função do tempo, gerando a expressão para a carga acumulada no processo de eletro-intercalação, dada pela equação 5

$$q(t) = \frac{8zFC_0L}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right] \right\}. \quad (5)$$

A equação 5 está sendo aplicada de modo a se adequar aos dados experimentais das medidas de cronocoulometria de densidade de carga em função do tempo. Os parâmetros de $8zFC_0L/\pi^2$ e D/L^2 estão sendo utilizados para calcular os valores dos coeficientes de difusão a partir destes ajustes.

Para obtenção do perfil de concentração, considerou-se que o coeficiente de difusão não depende da concentração ou da posição e que toda corrente aplicada é consumida na reação eletrocromica, o que é valido na deintercalação. Assim, o modelo só é adequado quando a corrente que flui pelo eletrodo é anódica. Supõe-se que no estado escuro a concentração de intercalante é constante, tal qual a corrente anódica, assim as condições iniciais e de contorno utilizadas foram

$$C = C_0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq l \text{ e } t = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{j}{zFD} = \text{cte} \quad \text{para } x = l \text{ e } t > 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{para } x = 0 \text{ e } t \geq 0. \quad (8)$$

Em x=0 a superfície é impermeável aos íons Li⁺ (embora não aos eletrons) e a interface filme/eletrólito a x=L. Nesse caso, a solução para as equações de Fick, dadas as condições inicial e de contorno foi obtida como

$$C(x, t) = C_0 - \frac{jL}{zFD} \left\{ \frac{Dt}{l^2} + \frac{3x^2 - l^2}{6l^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left[-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \cos \left(\frac{n\pi x}{l} \right) \right\} \quad (9)$$

Por fim, a concentração na superfície, C_s = C(L,t), foi demonstrada, sendo

$$C_s = C_0 - \frac{jL}{zFD} \left\{ \frac{Dt}{l^2} + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \right\} \quad (10)$$

4. CONCLUSÕES

Durante o desenvolvimento desse trabalho foi possível gerar uma maior compreensão de processos de intercalação nos filmes finos. Além disso, já obteve-se uma base para realizar a simulação dos processos difusionais.

No decurso, a relação deste grupo de pesquisa com grupos referenciais no país está sendo fortalecida através de contribuições em relação à métodos de desenvolvimento de materiais nanoestruturados e sua aplicação. Recursos humanos em nível de mestrado e Iniciação Científica são formados no processo.

A maior liberdade para estudo de diferentes propriedades proporcionada pela análise teórica, aliada ao menor custo econômico e menor tempo de obtenção de soluções computacionais, permitirá a realização de observações importantes à respeito do eletrocromismo, que resultarão em recomendações em respeito à eficiência eletrocromica de dispositivos. Pretende-se assim promover as aplicações de filmes finos, apresentando análises das vantagens técnicas e econômicas de seu emprego.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Nova York: Wiley, 2001.
- CABANEL, R. et al. Determination of the diffusion coefficient of an inserted species by impedance spectroscopy: application to the H/H x Nb₂O₅ system. **J. Appl. Electrochem.**, 23, 1993. 93-97.
- CANTÃO, M. P. et al. Inorganic oxide solid state electrochromic devices. **Mater. Sci. Eng**, v. B26, p. 157-161, 1994.
- CRANDALL, R. S.; FAUGHNAN, B. W. Measurement of the diffusion coefficient of electrons in WO₃ films. **Applied Physics Letters**, v. 26, n. 3, p. 120, 1975.
- DINI D, DECKER F, MASETTI E. A comparison of the electrochromic properties of WO₃ films intercalated with H⁺, Li⁺ and Na⁺. **Journal of Applied Electrochemistry**. 1996: p. 647-653.
- CRONIN, J. P. et al. Microstructure and properties of sol-gel deposited WO₃ coatings for large area electrochromic windows. **Sol. Energy Mater Sol. Cells**, v. 29, n. 4, p. 371-386, 1993.
- GRANQVIST, C. G. et al. Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. **Elect. Acta**, 259, 2018. 1170-1182.
- GRANQVIST, C.-G. Electrochromic Metal Oxides: An Introduction to Materials and Devices. In: MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R.; MONK, P. M. S. M. **Electrochromic Materials and Devices**. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2015.
- HASHIMOTO, S.; MATSUOKA, H. Mechanism of electrochromism for amorphous WO₃ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 2, p. 933, 1991.
- KIM, M. H.; CHOI, H. W.; KIM, K. H. Thickness Dependence of WO₃-x Thin Films for Electrochromic Device Application. **Mol. Cryst. Liq. Cryst**, v. 598, n. 1, 2014.
- MONK PMS. Charge Movement through Electrochromic Thin-Film Tungsten Trioxide. **Critical Reviews in Solid State Materials Sciences**. 1999; 24(3)
- WEI, Y. et al. Electrochemical investigation of electrochromic devices based on NiO and WO₃ using different lithium salts electrolytes. **Electr. Acta**, 247, 2017.