

## FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS: SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DIFUSIONAIS

MARCO PAULSEN RODRIGUES<sup>1</sup>; Javier Antonio Gomez Romero<sup>21</sup>;  
João Francisco Prolo Filho<sup>3</sup>; Lourenzo Menezes Rodrigues<sup>22</sup>, Luana  
Uaszacki Krüger<sup>24</sup>, CÉSAR ANTONIO OROPESA AVELLANEDA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – marco.paulsen.rodrigues@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – <sup>21</sup>javiergomezromero@gmail.com;

<sup>22</sup>lourenzo.menezes.rodrigues@hotmail.com; <sup>24</sup>luanauszacki@gmail.com;

<sup>3</sup>Universidade Federal de Rio Grande – joãoprolo.furg@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

O fenômeno do eletrocromismo é caracterizado pela modificação reversível da cor e das propriedades ópticas de um material pela ação de uma carga elétrica (GRANQVIST, et al., 2018). No âmbito tecnológico, esse fenômeno tem servido de base para a construção de janelas inteligentes, espelhos de refletância variável, displays de informação e superfícies de emitância variável. Em vista dessas aplicações, diversos autores têm dedicado seus esforços para o estudo desses materiais.

Devido as suas propriedades, o trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) tem sido o material eletrocromico mais estudado. Assim, diversos modelos para explicar o eletrocromismo foram baseados nesse material. Dentre esses se destacam aqueles baseados em transições eletrônicas em átomos e íons, bandas de energia, centro de cor e valência mista. Todavia, a concordância entre esses se limita a existência de uma relação entre a injeção e retirada de elétrons à causa do fenômeno. Portanto, em busca da compreensão do efeito eletrocromico, trabalhos sobre a difusão de íons em filmes de  $\text{WO}_3$  possuem grande valor. Consequentemente, este trabalho tem como objetivo geral estudar a difusão química de íons lítio em filmes finos de  $\text{WO}_3$  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.

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  $L/D$ , 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  $\text{Li}^+$  em filmes finos de  $\text{WO}_3$  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  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ . 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).

Em suma, construiu-se um modelo matemático do problema, cuja solução foi obtida por uma abordagem computacional baseada na aplicação de métodos numéricos e analíticos. A validação desse modelo e do código computacional foi realizada pela comparação com resultados experimentais. Assim, espera-se oferecer resultados benchmark, extrair conclusões inéditas sobre o impacto de propriedades físicas e unir o conhecimento físico-teórico da densidade de carga com a mudança de absorbância e transmitância. A conjunção dessas contribuições teóricas e experimentais justifica os esforços deste trabalho.

## 2. METODOLOGIA

Quanto a metodologia experimental, foram realizadas uma série de etapas. O sol de  $\text{WO}_3$  foi preparado conforme é proposto por CRONIN et al. (1993). Tungstênio metálico foi dissolvido em peróxido de hidrogênio (30%) e ácido acético glacial à temperatura de  $0^\circ\text{C}$  durante 48 horas. A solução foi filtrada, homogeneizada em um condensador e então evaporada em um rotavapor para a obtenção de um pó, o qual, uma vez dissolvido, produziu a solução final de  $\text{WO}_3$ .

Após o termino dos processos de preparação do sol, os filmes serão depositados na superfície do substrato (FTO) pelo método de Dip-Coating (por intermédio do equipamento MARCONI Dip-coating MA 765) com as seguintes velocidades de deposição 100, 110 e 120 mm/mim. Finalmente, para completar a produção dos filmes, se realiza um tratamento térmico à temperatura de  $240^\circ\text{C}$  pelos seguintes tempos de deposição 1h e 2h. A caracterização eletroquímica foi realizada num potenciostato/galvanostato da marca Autolab, pelas técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e cronocoulometria.

As simulações computacionais foram desenvolvidas por meio do software OCTAVE, apartir do modelo matemático baseado no fundamento teórico do projeto. A modelagem matemática foi baseada na solução da segunda lei de Fick, governante dos processos de difusão, dada por

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

com as seguintes condições de contorno

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad t > 0 \quad (2)$$

$$C(L, t) = C_0 \quad t > 0 \quad (3)$$

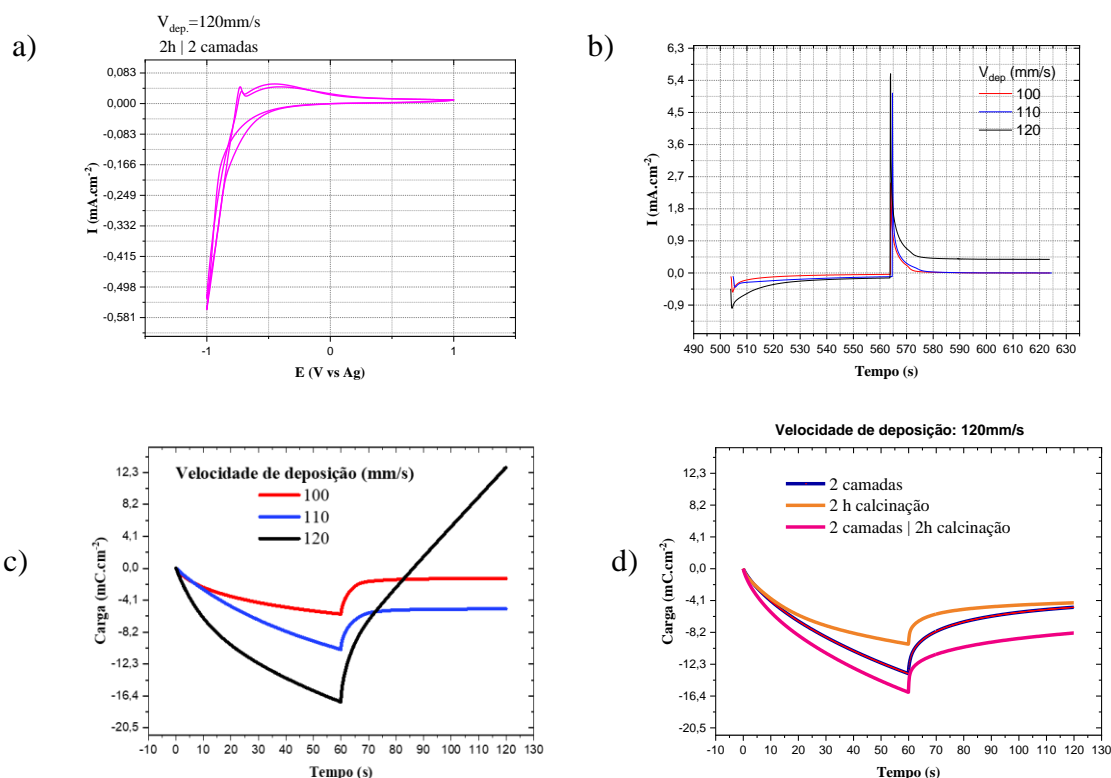
Para a obtenção do perfil de cargas, o problema foi reescrito em uma parte transiente e outra permanente. Pelo método de coeficientes à determinar se obteve a solução permanente, enquanto a solução da parte transiente foi obtida pelo método de separação de variáveis, com a utilização das propriedades de ortogonalidade das séries de Fourier. A solução geral, então, é expressa por

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

Os resultados teóricos foram obtidos à partir dessa expressão pelo método de ajuste de parâmetros, onde se utilizou o método de mínimos quadrados para conformá-los aos resultados experimentais.

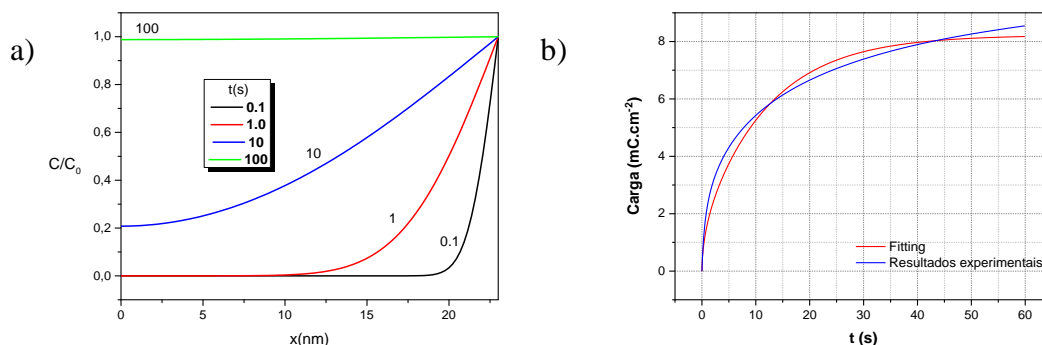
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais foram os seguintes:



A figura a) apresenta um resultado de voltametria cíclica, a figura b) compara os resultados das cronoamperometrias para filmes produzidos com diferentes velocidades de deposição e as figuras c) e d) apresentam os resultados para as cronocoulometrias de filmes produzidos com diferentes velocidades de deposição, tratamentos térmico e número de camadas.

Os resultados das simulações computacionais foram os seguintes:



A figura a) mostra o resultado teórico para o perfil de concentrações em função do tempo de inserção de cargas. A figura b) mostra uma comparação do resultado teórico e experimental da remoção de cargas de cronocoulometrias.

#### 4. CONCLUSÕES

Concluiu-se que os resultados das simulações computacionais foram compatíveis com as caracterizações eletroquímicas, as quais, por sua vez, estiveram de acordo com o que era esperado na literatura.

A maior liberdade para estudo das propriedades proporcionada pela abordagem computacional, aliada ao seu menor custo econômico e baixo tempo para obtenção de soluções, permite uma realização muito eficiente de análises físicas do fenômeno. Assim, conclui-se que uma abordagem teórico computacional é extremamente vantajosa para a compreensão dos processos de difusão.

#### 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 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 WO<sub>3</sub> films. **Applied Physics Letters**, v. 26, n. 3, p. 120, 1975.
- DINI D, DECKER F, MASETTI E. A comparison of the electrochromic properties of WO<sub>3</sub> films intercalated with H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>. **Journal of Applied Electrochemistry**. 1996: p. 647-653.
- CRONIN, J. P. et al. Microstructure and properties of sol-gel deposited WO<sub>3</sub> 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 WO<sub>3</sub> 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 WO<sub>3</sub>-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 WO<sub>3</sub> using different lithium salts electrolytes. **Electr. Acta**, 247, 2017.