

FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS: COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

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

¹*Universidade 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 – cesaravellaneda@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno do eletrocromismo é definido pela modificação reversível das propriedades ópticas dos materiais sobre a ação de um potencial ou carga elétrica (GRANQVIST, et al., 2018). Tal característica serve como base para o funcionamento de janelas inteligentes, espelhos de refletância variável, displays de informação e superfícies de emitância variável. Por essa razão, o estudo das propriedades eletrocromáticas dos materiais é de grande relevância científica.

O material mais estudado, devido a suas excelentes propriedades, é o óxido de tungsténio (WO_3). Existem diferentes modelos que buscam explicar suas propriedades. Os principais são aqueles baseados em transições eletrônicas em átomos e íons, bandas de energia, centro de cor e valência mista. No entanto, entre eles não existe concordância científica, exceto quanto a influência da intercalação dos pares iónicos. Portanto, aprimorar o conhecimento sobre processos difusivos se faz necessário. Este trabalho busca estudar a difusão química de íons lítio em filmes finos de WO_3 preparados pelo processo Sol-gel.

Especificamente, pretende-se obter a resolução da segunda lei de Fick, adquirindo-se expressões do coeficiente de difusão química para a difusão de íons de lítio para casos com fluxo constante, ou concentração constante, na interface eletrodo-eletrólito. Como resultado, poderá-se analisar diferentes perfis de concentração e o comportamento do coeficiente de difusão (D). Segundo CABANEL et al. (1993), são encontradas diferentes relações entre esses parâmetros na literatura. Isso ocorre porque fatores importantes, como a espessura do filme ou a dependência do potencial na intercalação, são usualmente ignorados (CANTÃO et al., 1994).

Estudos pioneros sobre eletrointercação e difusão de dos pares iónicos em filmes finos de WO_3 podem ser encontradas em CRANDALL; FAUGHNAN (1975), que realizaram uma medição pioneira do coeficiente de difusão. HASHIMOTO; MATSUOKA (1991), contém um estudo sobre filmes com estrutura amorfa. DINI; DECKER; MASETTI (1996) fornece uma análise da intercação dos íons H^+ , Li^+ e Na^+ . MONK (1999) apresenta uma investigação da cinética das reações. Já a influência da espessura foi estudada por KIM; CHOI; KIM (2014). WEI, et al. (2017) analisou a influência de diferentes eletrólitos baseados em sais de lítio.

Neste trabalho desenvolve-se um modelo matemático do problema, obtendo soluções por uma abordagem computacional baseada na aplicação de métodos numéricos e analíticos. A comparação de resultados teóricos e experimentais une o conhecimento físico-teórico da variação na densidade de carga com a mudança de absorbância e transmitância. A intercalação de diferentes pares iónicos também



é analisada. Além disso, caracterizações estruturais e morfológicas fortalecem as contribuições deste trabalho.

2. METODOLOGIA

Utilizou-se a rota estabelecida por CRONIN et al. (1993), segundo o método sol-gel. Pó de tungstênio metálico dissolvido em peróxido de hidrogênio e ácido acético glacial foi colocado em refluxo à 0°C por 48 horas. Após filtragem e homogenização por condensação, utilizou-se de um rotavapor para a obtenção do pó de ácido peroxotungstênico (PTA), o qual foi dissolvido em etanol absoluto para a obtenção da solução de WO₃.

Os filmes foram depositos em ITO pelo técnica de Dip-Coating com o equipamento MARCONI Dip-coating MA 765. A velocidade de deposição ótima foi estabelecida como 2mm/s. Os filmes foram em seguida calcinados à temperatura de 240°C por 2 ou 5h. Um potenciómetro/galvanostato da marca Autolab foi utilizado nas caracterizações eletroquímicas; as medidas ópticas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 100, em conjunto com um potenciómetro galvanostato IVIUM; a caracterizações estruturais por difração de Raios-X utilizaram uma fonte de radiação de CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano, com 30 kV de potencial, 30 mA de corrente elétrica e ângulo de escаниamento (2θ) de 10 to 60 °. A técnica de FTIR foi realizada com um equipamento FShimadzu (model IRPRESTIGE - 21), em 24 scans com resolução 4.0. A microscopia de força atômica (AFM) foi realizada em um quadrado com área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ com um microscópio Agilent Technologies (model 5500). Por fim, as simulações computacionais foram feitas no software OCTAVE, apartir do modelo matemático baseada na solução da segunda Lei de Fick.

Tal lei, que governa os processos de difusão, é dada por

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

em que, para os casos estudados, se utilizou as seguintes condições de contorno

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

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

O problema foi dividido em uma parte transitória e outra permanente. A solução permanente foi obtida com o método de coeficientes à determinar, e a solução da parte transitória foi obtida pelo método de separação de variáveis, a partir das propriedades de ortogonalidade das séries de Fourier. A solução geral é

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

Os resultados teóricos, então, puderam ser obtidos pelo método de ajuste de parâmetros.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 contém os resultados deste trabalho.

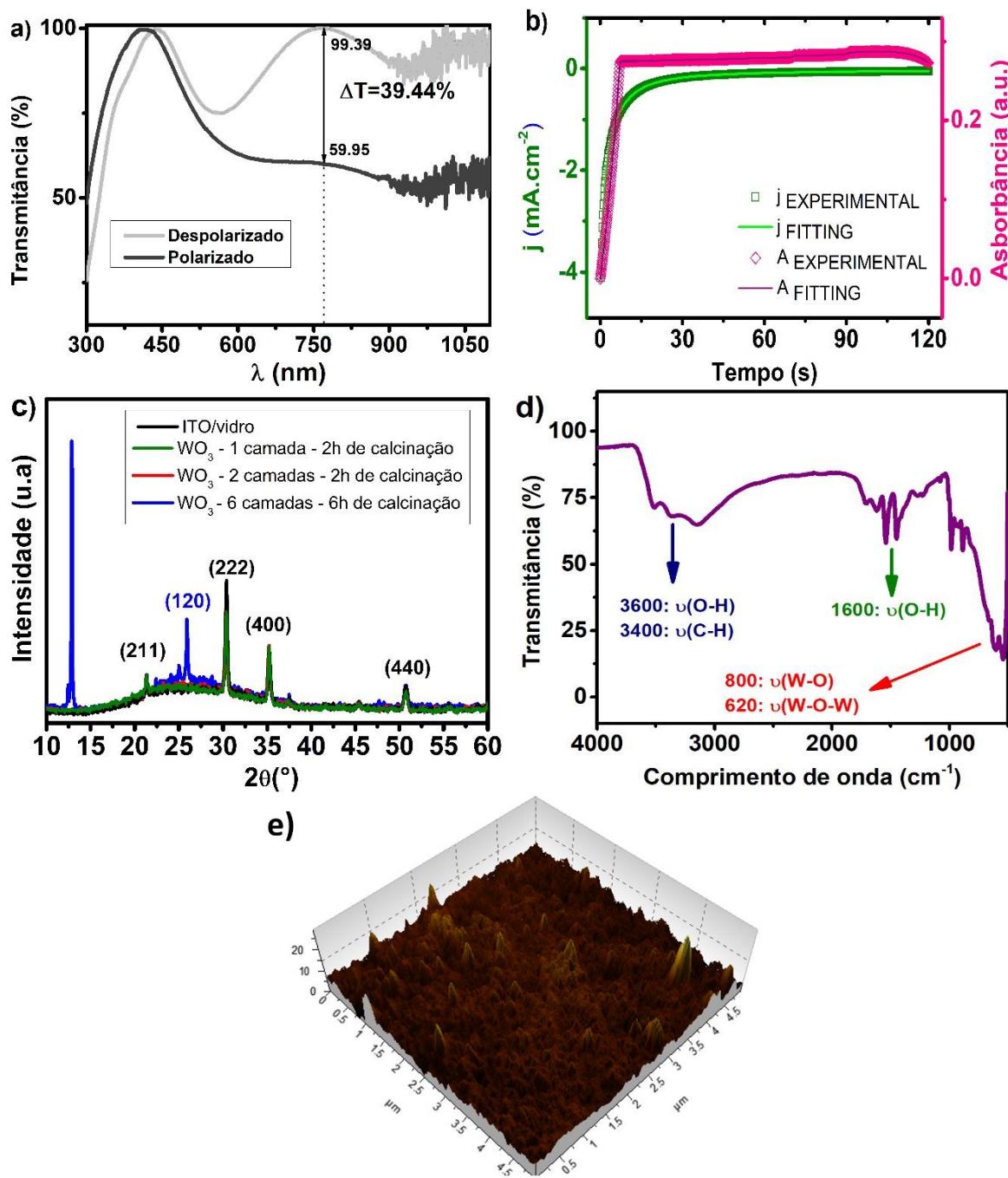


Fig. 1. Resultados das caracterizações: a); espectro de transmitância em função do comprimento de onda; b) perfis teóricos e experimentais de corrente e de absorbância em função do tempo, in-situ; c) DRX dos filmes sob diferentes condições de calcinação; d) espectro infravermelho do pó de PTA; e e) topologia dos filmes de WO_3 obtida por AFM.

A Fig. 1a. revela uma variação máxima de transmitância de 41% entre os estados colorido e descolorido. Na Fig. 1b. observa-se que existe uma diferença pequena entre os perfis teóricos e experimentais, sendo que as mudanças do perfil de absorbância acompanham as variações do perfil de densidade de corrente. Pela Fig. 1c. é possível concluir que os filmes tratados por 1h são amorfos, sendo os picos referentes as orientações nos planos (211), (222) (400) e (440) derivadas do



substrato ITO/vidro. Além disso, com o tratamento térmico de 6h, para pode-se contemplar a cristalização dos filmes para, se acredita, WO₃ monoclinico com contribuição da fase amorfica, sendo o pico em 11° derivado de flutuações de ordem eletronica provenientes da solução coloidal. Finalmente, a Fig. 1d. confirma a presença de água no pó de PTA pela picos derivados do alongamento vibracional O-H em torno de 3600 e 1600 cm⁻¹. A Fig. 1e. apresenta a topologia dos filmes de WO₃, revelando sua porosidade e atestando sua homogenidade.

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que os resultados teóricos apresentaram valores precisos, próximos aos obtidos nas caracterizações eletroquímicas, e de acordo com os valores presentes na literatura. Em suma, realça-se que através de simulações computacionais, pode-se estudar problemas com maior liberdade quanto aos sistemas, à menores custos e maior velocidade para obtenção de soluções. Dessa forma, afirma-se que abordagens teórico-computacionais são ferramentas valiosas na 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 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.I.]: 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 WO_{3-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.