

FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS: COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

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

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

²Universidade Federal de Pelotas – javiergomezromero@gmail.com

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

⁴Universidade 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 eletrocromicas dos materiais é de grande relevância científica.

O material mais estudado, devido a suas excelentes propriedades, é o óxido de tungstênio (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 iônicos. Portanto, aprimorar o conhecimento sobre processos difusionais 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 eletrointeração e difusão de dos pares iônicos 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 interação 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 absorvância e transmitância. A intercalação de diferentes pares iônicos 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 homogeneização 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 depositados em ITO pela 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 potenciostato/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 potenciostato galvanostato IVIUM; as 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 escanamento (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, a partir 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 transiente e outra permanente. A solução permanente foi obtida com o método de coeficientes à determinar, e a solução da parte transiente 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.

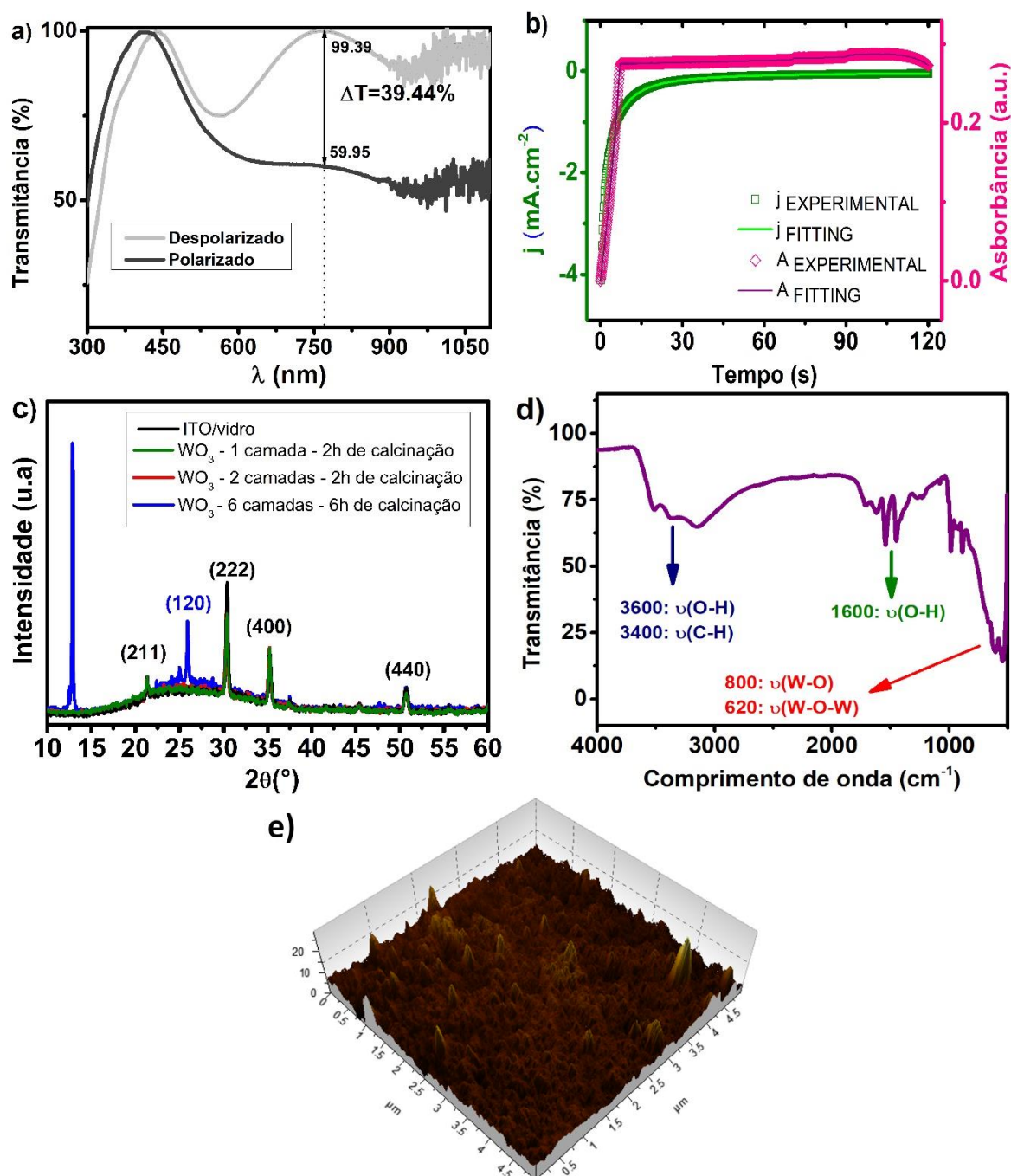


Fig. 1. Resultados das caracterizações: a); espectro de transmitância em função do comprimento de onda; b) perfis teóricos e experimentais de corrente e de absorvância em função do tempo, in-situ; c) DRX dos filmes sob diferentes condições de calcinação; d) espectro infravermelho do pó de PTA; e e) topologia dos filmes de WO₃ 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 absorvância 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 amorfa, sendo o pico em 11° derivado de flutuações de ordem eletrônica 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 homogeneidade.

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.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.