

---

# *Electrocromismo del NiO<sub>x</sub> y WO<sub>x</sub> obtenidos por rociado pirolítico*

J. Arakaki, R. Rodríguez, M. Horn y W. Estrada (\*)

---

## *Resumen*

*Películas de NiO<sub>x</sub> y WO<sub>x</sub> fueron producidos por la técnica de rociado pirolítico (spray pirolisis). Las películas NiO<sub>x</sub> 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 NiO<sub>x</sub> una eficiencia electrocrómica de 21 cm<sup>2</sup>/C.*

*Las películas de WO<sub>x</sub> fueron obtenidas a partir de una solución de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 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 cm<sup>2</sup>/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**.

---

(\*) UNI, Facultad de Ciencias - Escuela Profesional de Física.

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  $\text{WO}_x$  [1-3] y el  $\text{NiO}_x$  [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.) o técnicas electroquímicas.

En el presente trabajo se presenta los primeros resultados de las características electrocrómicas del  $\text{WO}_x$  y del  $\text{NiO}_x$  obtenidos por rociado pirolítico (spray pirólisis), 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  $\text{NiO}_x$  y el  $\text{WO}_x$  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 sustrato caliente (F, en la fig. 1), en donde se produce la reacción pirolítica para la formación del óxido.

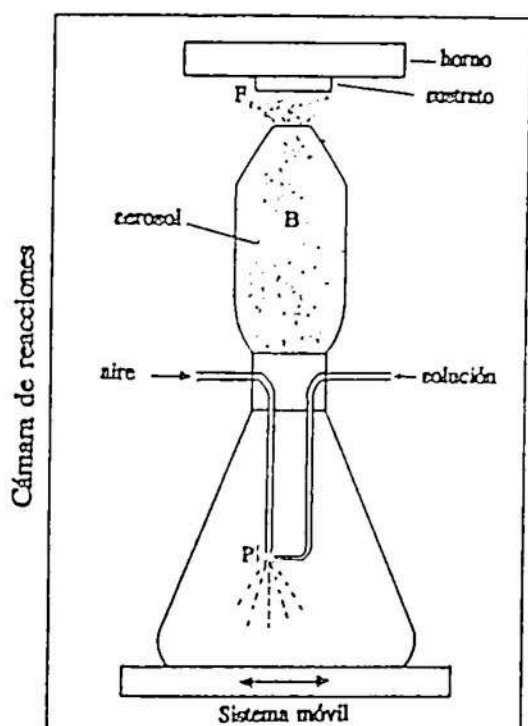
El sustrato empleado para la deposición de los óxidos de níquel y tungsteno, fué ya sea simplemente un portaobjeto de vidrio o un vidrio portaobjeto recubierto de una película transparente y conductora de  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , también producido por R.P. en nuestro laboratorio [6]. Típicamente el  $\text{SnO}_2\text{:F}$  tenía una resistencia de 50 Ohms/ $\square$ .

Para los análisis de difracción por rayos-X se empleó un difractómetro ZEIS JENA, de  $\text{CuK } \alpha$  a 40KV/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  $\text{NiO}_x$ , y una solución acuosa de ácido sulfúrico de 0,1M para el  $\text{WO}_x$ .

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

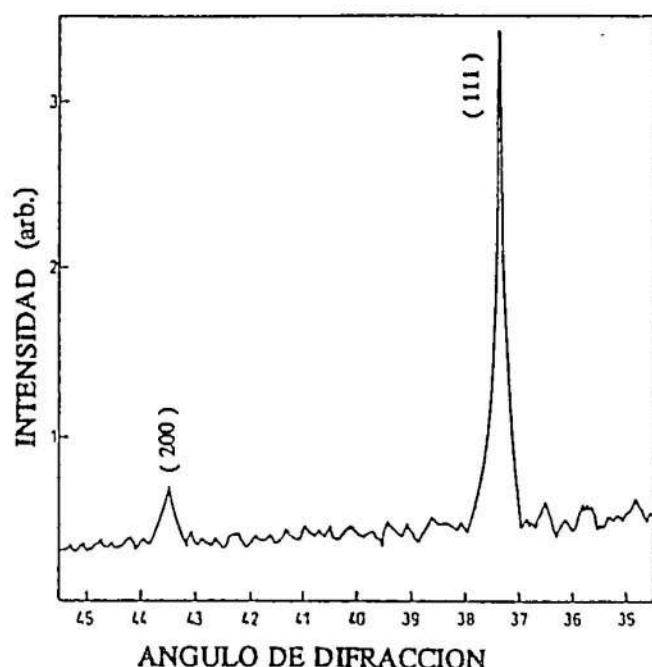
### Películas de $\text{NiO}_x$

Las películas de  $\text{NiO}_x$  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 substrato caliente, según el esquema descrito en la sección anterior. La temperatura del substrato 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  $\text{NiO}_x$  obtenidas fueron posteriormente sometidas al análisis por difracción de rayos-x. Las películas producidas por debajo de 300°C

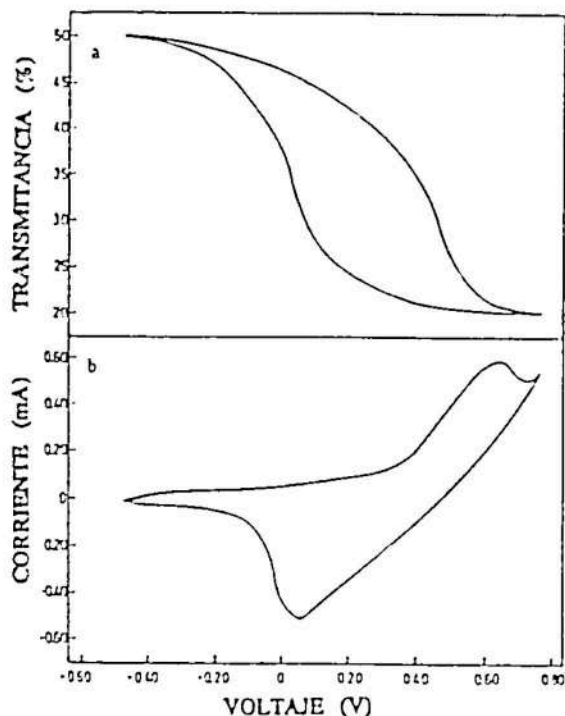
mostraron una apariencia gris oscura, y no presentan picos de difracción. Aquellas producidas alrededor de 400°C muestran una apariencia verdusca transparente, y presentan un patrón de difracción coincidente con la del NiO cúbico [7]. La fig. 2 muestra los picos de difracción para este caso, y en ella se observa los picos de difracción correspondientes a los ángulos  $2\theta = 37,4^\circ$  y  $43,5^\circ$ .

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) fue 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 fue alrededor del 5%.



**Fig. 2** Patrón de difracción de rayos-X para una muestra de  $\text{NiO}_x$  producida a 400°C. Los picos corresponden a la estructura cúbica de NiO.

Las muestras obtenidas a baja temperatura ( $< 300^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{NiO}_x$  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.



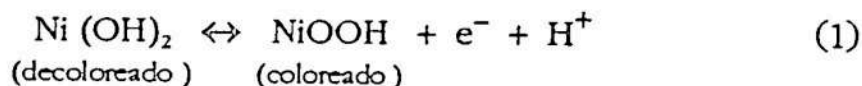
*Fig. 3 Transmittancia óptica a una longitud de onda de 635 nm para una muestra de  $\text{NiO}_x$  obtenida a  $220^\circ\text{C}$ . Esta medida se hizo in-situ con la voltametría cíclica, bajo un barrido de  $10 \text{ mV/s}$ , indicada en (b). Las muestras tuvieron una área de  $0,5 \text{ cm}^2$ , y se usó como electrolito  $\text{KOH}$ ;  $0,1 \text{ M}$ .*

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  $0,1\text{V}$ ; 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 ( $\text{mC/cm}^2$ ). A partir de ella podemos deducir que el  $\text{NiO}_x$  pirolítico posee una eficiencia electrocrómica de  $21 \text{ cm}^2/\text{C}$  (pendiente de la curva), indicando un buen comportamiento electrocrómico de la película.

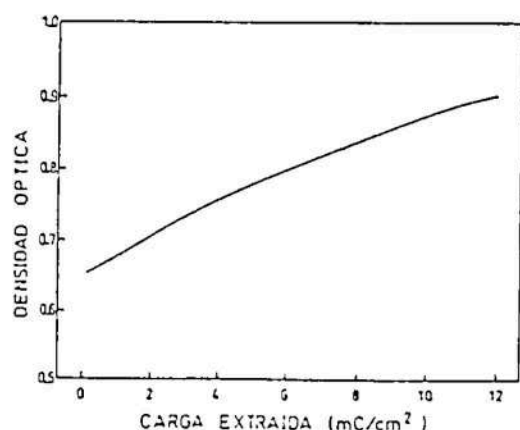
El proceso de inserción y extracción de cargas en el  $\text{NiO}_x$  ha sido ampliamente discutido en numerosos trabajos, por el gran interés que despertó este material para aplicaciones en las baterías de  $\text{Ni/Cd}$  [8,9]. De acuerdo a ellas el óxido de níquel adopta dos estructuras básicas que se diferencian por el estado de valencia del  $\text{Ni}$ . El estado transparente o decolorado corresponde a una fase en donde el níquel está con valencia  $+2$ , y que globalmente se la representa como  $\text{Ni(OH)}_2$ , y el estado coloreado corresponde a una fase en donde el níquel está con valencia  $+3$ , y que globalmente podemos representarla como  $\text{NiOOH}$ , de modo que las reacciones anódica y catódica se producen por un intercambio de electrones y cationes (protones,  $\text{H}^+$ ) de acuerdo a la siguiente reacción [8,9]:





Lo anterior implica que la película original de  $\text{NiO}_x$  después de producidos los primeros ciclos voltamétricos se transforma en hidróxido de níquel,  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ , a partir del cual se produce el intercambio de cationes y electrones, según la reacción (1).

En conclusión, el  $\text{NiO}_x$  pirolítico es un material electrocrómico de coloración anódica y de buena durabilidad. Por otro lado el grado el electrocromismo en esta película depende de las características estructurales del material que a su vez dependen de los parámetros de fabricación. Así estructuras nanocristalinas (o 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. 4 Densidad óptica en función de la carga extraída para una película pirolítica de  $\text{NiO}_x\text{H}_y$ , correspondiente a la fig. 3.*

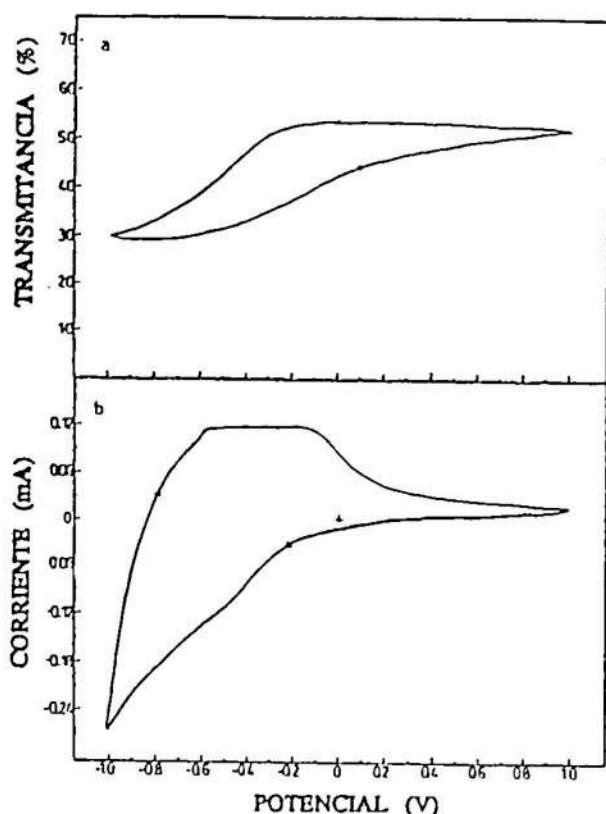
### **Películas de $\text{WO}_x$**

Las películas de  $\text{WO}_x$  se obtuvieron a partir de una solución de ácido de wolframio (VI) en amoníaco al 10%. La proporción empleada fue de 10 grs de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  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  $40^\circ\text{C}$ , previo al rociado del aerosol sobre el sustrato caliente. La temperatura del sustrato se varió entre  $150^\circ\text{C}$  y  $250^\circ\text{C}$ , y el tiempo de deposición empleado fue de 30 minutos.

Las películas de  $\text{WO}_x$  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 una estructura amorfa.

Para el estudio del electrocromismo se empleó la misma disposición experimental que para el caso del  $\text{NiO}_x$ , 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 también se empleó un barrido de potencial de 10 mV/s. De la parte inferior de la figura podemos observar que cuando el barrido se realiza del potencial negativo al potencial positivo el proceso anódico se produce alrededor de -0,6V, 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 al decoloramiento durante la reacción anódica, indicando que a diferencia del  $\text{NiO}_x$ , el  $\text{WO}_x$  es un material electrocromico de coloramiento catódico. Esto abre la posibilidad de utilizar ambos materiales simultáneamente dentro de un dispositivo electrocromico.



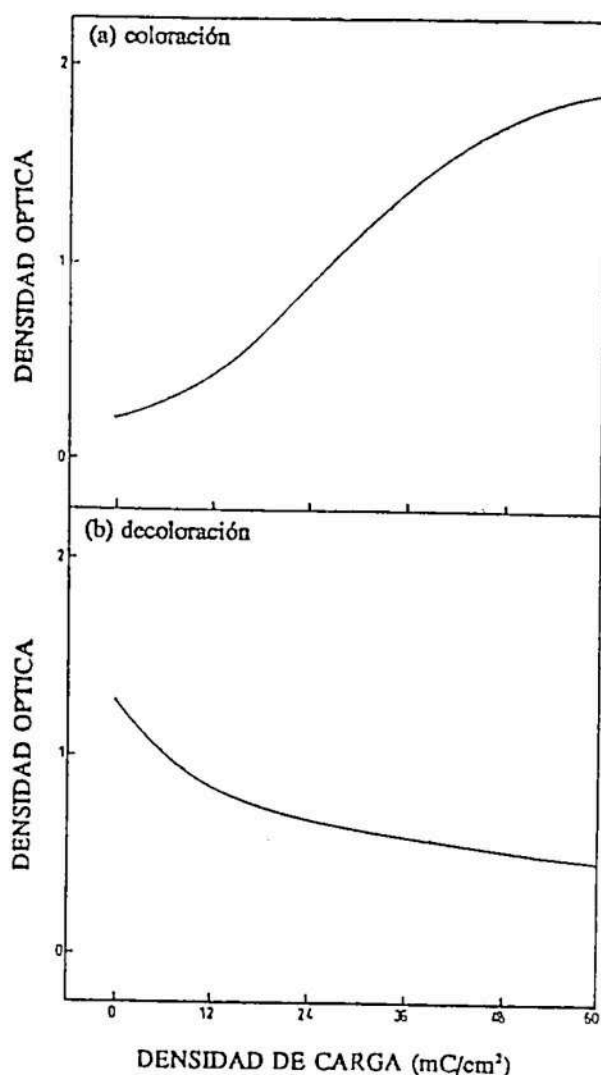
*Fig. 5 a) Transmitancia óptica para una película pirolítica  $\text{WO}_x$  para la longitud de onda de 635 nm. b) Medida in-situ de la voltametría cíclica, a una velocidad de barrido de 10 mV/s. La muestra posee un área de  $0,5 \text{ cm}^2$ , y el electrolito empleado fue  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; 0,1 M.*

La transmitancia varía desde un 30% hasta un 56% durante el proceso anódico, obteniéndose una variación total de la transmitancia de un 26%. En el retorno, durante el barrido catódico, se logra variar la transmitancia en los mismos niveles, desde un estado completamente transparente hasta un estado completamente coloreado. Este proceso cíclico continúa de una manera

reversible, no observándose degradación en las películas después de 100 ciclos consecutivos.

La fig. 6 (parte superior) muestra los datos de la densidad óptica del  $\text{WO}_x$  en función de las cargas por  $\text{cm}^2$  introducidas (coloramiento), y en la parte inferior de la misma figura se muestran los datos de los mismos parámetros pero durante la extracción de cargas (decoloramiento). De ellas podemos deducir que hay una mayor eficiencia electrocrómica (pendiente de las curvas) durante el proceso catódico. La eficiencia electrocrómica durante la coloración es de  $42 \text{ cm}^2/\text{C}$ , valor comparable a las reportadas para el  $\text{WO}_x$  obtenidas por otras técnicas [10].

En conclusión el  $\text{WO}_x$  pirolítico ha probado poseer buenas características electrocromáticas. Sin embargo, al igual que en el caso el  $\text{NiO}_x$ , el estado transparente aún mantiene valores relativamente bajos de la transmitancia óptica. Nuestros trabajos actuales están encaminados a resolver este problema, y los resultados serán presentados en una próxima publicación.



*Fig. 6 a) Densidad óptica versus carga insertada, para una muestra de  $\text{WO}_x$ . El electrolito empleado fue  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,1 M. b) Densidad óptica versus carga extraída, para una situación similar en (a).*



## Conclusiones

Mediante una técnica simple y de relativo bajo costo, pero potencialmente una técnica con muchas posibilidades de ser utilizada para la fabricación de recubrimientos en áreas grandes, se han fabricado películas delgadas de  $\text{NiO}_x$  y  $\text{WO}_x$ . Estos materiales pirolíticos presentaron eficiencias electrocrómicas buenas, del orden  $21 \text{ cm}^2/\text{C}$  y  $42 \text{ cm}^2/\text{C}$  respectivamente, y con cambios de la transmitancia óptica entre los estados transparente y coloreado del orden del 35% y 25% respectivamente, para una longitud de onda de 635 nm.

Las películas de  $\text{NiO}_x$  y  $\text{WO}_x$  electrocrómicas presentan una estructura nanocristalina, sin descartarse la posibilidad de que sean amorfas. Para temperaturas altas de deposición el  $\text{NiO}_x$  adopta una estructura claramente policristalina, con una estructura cúbica correspondiente al  $\text{NiO}$ , pero pierde su capacidad electrocrómica. Películas depositadas a  $400^\circ\text{C}$  no presentan electrocromismo.

Tanto las películas de  $\text{NiO}_x$  como las de  $\text{WO}_x$  presentan niveles muy bajos de transmitancia óptica, para el 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 este 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 for 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. Power Sources* 8, 229 (1982).
- [10] S.I. Córdova de Torresi, A. Gorenstein, R. Torresi and M. Vásquez, *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 131-144.