

Estudio electrocrómico, estructural y morfológico del óxido de níquel obtenido por rocío pirolítico

M. Gómez, D. Rodríguez y W. Estrada (*)

RESUMEN

Usando la técnica del rocío pirolítico (spray pyrolysis) se obtuvo el óxido de níquel electrocrómico en forma de película delgada. Los recubrimientos presentan una transmitancia óptica en el estado claro de $\approx 85\%$ (para $\lambda = 630 \text{ nm}$), con una modulación óptica entre el estado claro y el estado coloreado de $\approx 50\%$.

Las películas fueron fabricadas siguiendo dos procedimientos: (a) usando como solución pirolítica nitrato de níquel disuelto en alcohol, (b) agregando pequeños porcentajes de nitrato de cobalto a las soluciones acuosas de nitrato de níquel. Los recubrimientos obtenidos mediante (a) muestran una estructura de NiO-bunsenita, mientras que aquellos obtenidos mediante (b) presen-

(*) Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Casilla postal 31-139. Lima.

tan una mezcla de fases de NiO y Co₃O₄. Ambos procedimientos producen recubrimientos con propiedades electrocrómicas comparables a aquellas obtenidas por técnicas de vacío: buen contraste óptico, reversibilidad y durabilidad.

ABSTRACT

Thin films of nickel-oxide-based coatings have been obtained using the spray pyrolysis technique. The coatings show electrochromism with an optical transmittance of $\approx 85\%$ (at $\lambda = 630$ nm) in the bleached state, and an optical modulation of $\approx 50\%$ between the bleached and colored states.

The coatings were fabricated following two procedures: (a) using a pyrolytic solution of nickel nitrate dissolved in alcohol, (b) mixing cobalt nitrate and nickel nitrate in water solution. Films obtained by procedure (a) show a NiO-bunsenite structure while those obtained by procedure (b) present the NiO and Co₃O₄ phases. These two procedures give coatings with electrochromic properties as good as those obtained by vacuum techniques: high optical contrast, reversibility and durability.

Palabras claves

Spray pyrolysis	Rocío pirolítico
Electrochromism	Electrocromismo
Thin films	Películas delgadas
Nickel oxide	Oxido de níquel
Cobalt oxide	Oxido de cobalto

Introducción

El electrocromismo es un fenómeno que despierta mucho interés por sus potenciales usos en las llamadas "ventanas inteligentes" (smart windows), el cual permite balancear la energía térmica y la luminosidad de los ambientes, en los espejos retrovisores de autos, en las pantallas de información no emisivas, etc. Un material electrocrómico se caracteriza por cambiar en forma reversible y persistente sus propiedades ópticas cuando es sometido a la acción de un campo eléctrico. Un dispositivo electrocrómico es un sistema que básicamente está compuesto por una capa electrocrómica, un contraelectrodo y un medio conductor iónico. La modulación óptica está asociada a la inserción y extracción de cationes al material electrocrómico por medios electroquímicos. Excelentes tratados sobre los materiales electrocrómicos así como de dispositivos se dan en las siguientes referencias: Lampert and Graqvist (1988), Carpenter and Corrigan (1990), and Granqvist (1995).

Uno de los materiales que ha recibido mucha atención es el óxido de níquel debido a sus buenas propiedades electrocrómicas: contraste óptico pronunciado, durable, tiempo de respuesta adecuado para los "smart windows", etc. Para la obtención del óxido de níquel en forma de película delgada con propiedades electrocrómicas se han empleado varios tipos de técnicas, destacándose que mayoritariamente predominan aquellas basadas en métodos de vacío [Svensson and Granqvist, 1987, Estrada et al, 1988] y aquellas basadas en técnicas electroquímicas [Fantini and Goresntein, 1987, Carpenter et al, 1987]. Recubrimientos electrocrómicos usando el método del rocío pirolítico ha sido escasamente empleado [Arakaki et. al, 1995], a pesar de ser una técnica de bajo costo, sencilla y potencialmente útil para recubrimientos en áreas grandes.

En un trabajo previo [Arakaki et. al, 1995] publicamos el comportamiento electrocrómico del NiO_x obtenido por rocío pirolítico a partir de una solución acuosa de nitrato de níquel. Estos recubrimientos mostraron un marcado electrocromismo, aunque con una transmitancia óptica para el estado transparente relativamente baja si se piensa en aplicaciones prácticas ($\approx 60\%$). Este efecto se asoció principalmente al carácter rugoso de la superficie del recubrimiento, intrínseco a la interacción del sustrato caliente con las soluciones acuosas del nitrato de níquel.

En este trabajo se presentan superficies de NiO_x substancialmente mejoradas usando la misma técnica del rocío pirolítico; las películas presentan un electrocromismo pronunciado y con alta transmitancia en el estado claro. Para este resultado se realizaron dos procedimientos que dieron igualmente resultados satisfactorios: (a) empleando una solución alcohólica de nitrato de níquel, (b) usando una solución acuosa de la mezcla de nitrato de níquel con nitrato de cobalto.

Experimento

Las películas de NiO_x fueron obtenidas mediante un sistema de rocío similar al descrito en un trabajo previo [Arakaki et. al. 1995], utilizando aire filtrado como gas portador del aerosol. El electrocromismo se estudió mediante medidas in-situ y ex-situ de la voltametría cíclica con la transmitancia óptica. Para la voltametría cíclica (inserción/extracción de carga) se utilizó un potentiostato WENKING POS 73 en una celda electroquímica de tres electrodos: la muestra como electrodo de trabajo (ET), una lámina de platino como contraelectrodo (CE) y calomel saturado como electrodo de referencia (ER). La transmitancia óptica fue medida con un sistema láser He-Ne -detector- registrador y un espectrofotómetro Optometric RS 375 para el caso monocromático y espectral, respectivamente. El proceso de inserción/extracción de carga se realizó en un medio electrolítico que consistió de una solución acuosa básica de KOH 0,1M.

Como sustrato se empleó portaobjetos de vidrio pre-cubiertos de una película transparente y conductora eléctrica, comercialmente conocido como ITO. El espesor

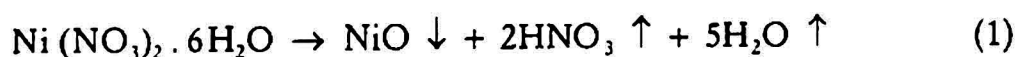
de los recubrimientos fueron medidos por el método de la interferometría óptica. Las soluciones pirolíticas empleadas en los procedimientos mencionados fueron las siguientes: soluciones alcohólicas de nitrato de níquel con concentraciones de 0,05; 0,1 y 0,25 M; soluciones acuosas de la mezcla de nitrato de níquel: nitrato de cobalto en las proporciones molares de 100:0, 90:10, 70:30 y 50:50.

Para el análisis estructural de las películas se empleó difracción de rayos X, y para el estudio de la relación Ni: Co en las películas se empleó fluorescencia de rayos X.

Resultados y discusión

PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE SOLUCIONES ALCOHÓLICAS DE NITRATO DE NÍQUEL

Las películas obtenidas a partir de soluciones alcohólicas fueron crecidas a la temperatura de 300 °C. A este nivel de temperatura se presume que el solvente alcohólico no interviene en la reacción pirolítica, siendo su papel básicamente como transportador del aerosol. Considerando que la sal empleada era hexahidratada probablemente la reacción química que se produce en el sustrato, dando origen a la fase sólida de óxido de níquel, pueda globalmente ser representada por:



Se encontró que las velocidades de crecimiento de los recubrimientos tenían una dependencia directa de la concentración de nitrato en la solución. Desde que el límite de solubilidad del nitrato de níquel en el alcohol es de 0,3 M; los mejores resultados (compatibilizando el espesor con la adherencia) se obtuvieron para las concentraciones de 0,25 M. Por consiguiente los parámetros óptimos experimentales se encontraron a T=300 °C y concentración de 0,25 M. Los resultados de caracterización que se indican en lo que sigue son básicamente referidos a estas condiciones de preparación.

La fig. 1(a) muestra el resultado del patrón de difracción de una película de óxido níquel crecido sobre un sustrato de vidrio pre-cubierto con ITO. El espesor de la película fue de ~500 nm para un tiempo de rocío de 30 minutos. De ella puede deducirse que la estructura corresponde al NiO cúbico del tipo Bunsenite. En la fig. 1 (b) se muestra el patrón de difracción de rayos X para la misma película después de haber sido sometido sucesivamente a 3000 ciclos voltamétricos en un sistema electroquímico tal al descrito en la sección anterior. Aquí puede observarse claramente que para este último caso todos los picos presentan perfiles más agudos respecto a las muestras no-cicladas, pero particularmente se observa que este efecto es notoriamente más pronunciado en la dirección (200). Aún no tenemos una explicación completa

de este resultado, pero el mismo podría ser atribuido a los siguientes factores: recristalización de las regiones amorfas de la estructura durante la inserción/extracción de cationes, particularmente en los bordes de grano en donde hay alta concentración de defectos; otra posibilidad podría ser el crecimiento ulterior de nuevas capas de NiO durante el ciclaje electroquímico. Recientes estudios que estamos realizando en el laboratorio mediante microscopía electrónica indican un claro proceso de envejecimiento en los bordes de grano compatibilizando mejor con la primera hipótesis. Estos resultados y mayores elementos que nos permitan entender esta "recristalización" se viene estudiando y será materia de una próxima publicación.

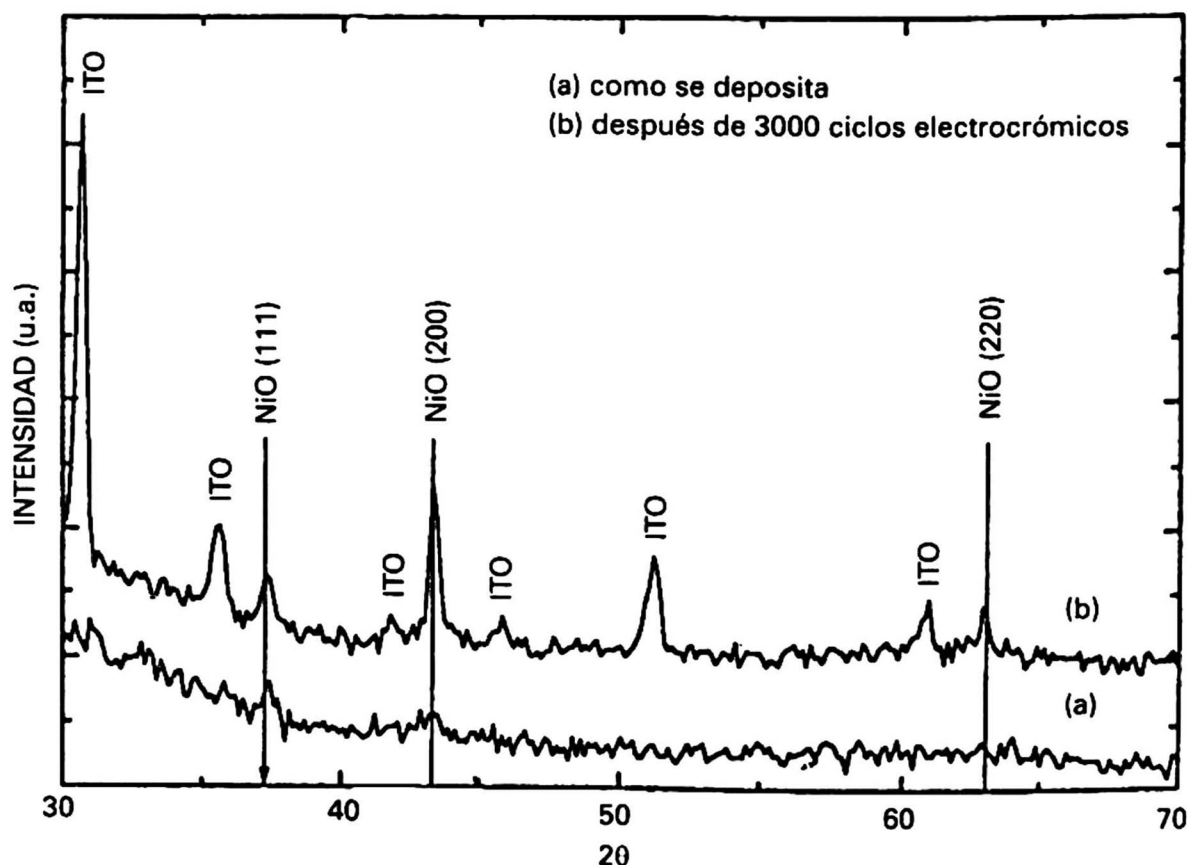


Fig. 1
Difractogramas de rayos X de películas delgadas de óxido de níquel preparadas empleando una solución 0,25 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 300°C . (a) Corresponde a la película tal como se deposita sobre vidrio, y (b) a la película depositada sobre ITO después de ser sometida a 3000 ciclos voltamétricos.

El electrocromismo del NiO_x evoluciona paulatinamente conforme se va aumentando el número de ciclos voltamétricos. En la fig. 2 se muestra la transmitancia

óptica monocromática (parte superior) in-situ con la voltametría cíclica (parte inferior). De aquí se puede deducir varios detalles. En primer lugar que la cantidad de carga insertada/extraída (área positiva/negativa del perfil voltamétrico con el eje del potencial) crece paulatinamente a medida que aumenta el número de ciclos.

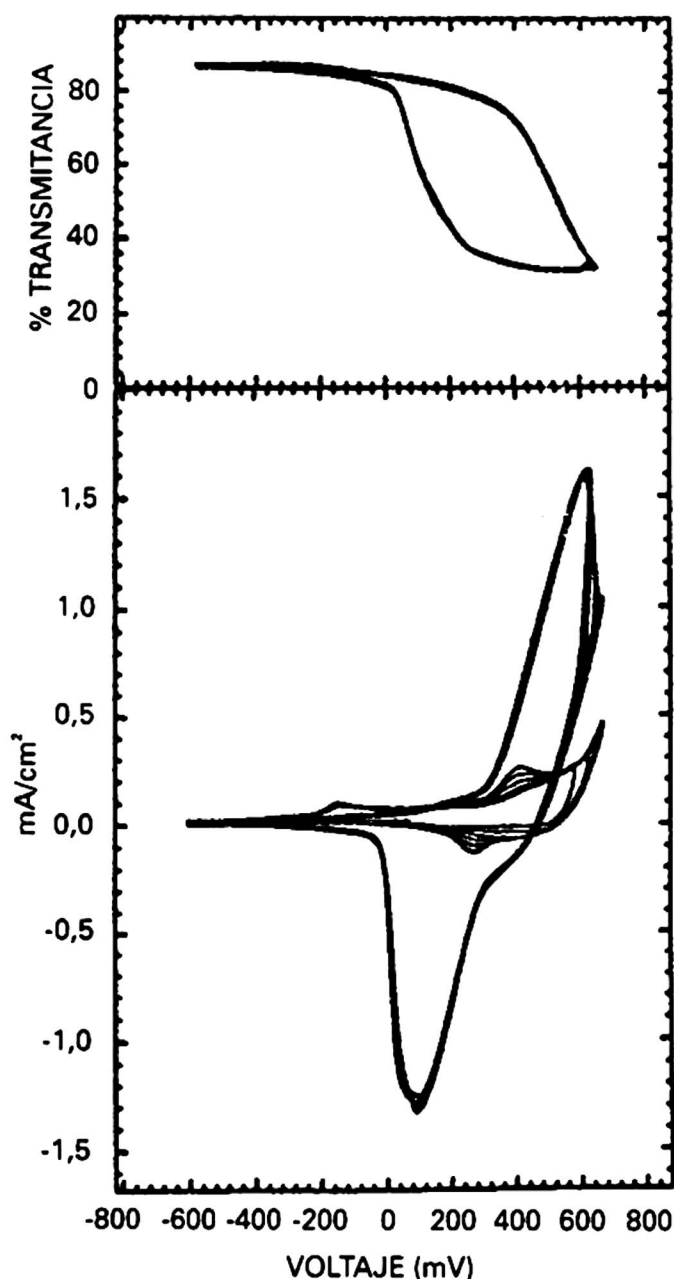


Fig. 2

Voltametría cíclica (parte inferior) asociada a la transmitancia in-situ (parte superior), de una película delgada de óxido de níquel preparada por rocío pirolítico partiendo de una solución alcohólica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,25 M y depositada a 300°C.

En efecto para los primeros ciclos (perfiles pequeños en la parte inferior de la fig. 2) se tiene un valor aproximado de carga insertada/extraída de 6 mC/cm^2 ; luego de 20 voltametrías cíclicas el perfil voltamétrico crece hasta corresponder a una cantidad de carga insertada extraída de 30 mC/cm^2 . Para ulteriores incrementos de ciclos voltamétricos el perfil no experimenta mayor variación. El perfil mayor mostrado en la fig. 2 (parte inferior) se mantiene para más de 3000 ciclos. A este estado límite se le denomina **estado electrocrómico "estable"**, en donde se produce un proceso reversible de inserción y extracción de carga. La curva de transmitancia (parte superior de la fig. 2) corresponde al estado "estable". De ella podemos observar que la transmitancia óptica varía desde 85% de transmitancia hasta 35% conforme se va insertando carga al ET, indicando un proceso de coloración anódico.

En la fig. 3 se muestra la transmitancia espectral para la misma película en sus estados de mayor transparencia y de mayor coloración. Se observa que el electrocromismo es pronunciado en la región de 400-600 nm. Por ejemplo para 550 nm de longitud de onda se alcanza una variación entre los estados claro y coloreado de $\sim 50\%$. Este resultado indica claramente que las películas electrocrómicas de NiO_x obtenidas por rocío pirolítico a partir de soluciones alcohólicas poseen características electrocrómicas tan competentes como aquellas producidas por "sputtering" [Estrada et. al, 1988] con el adicional de ser bastante más sencillas y de menor costo.

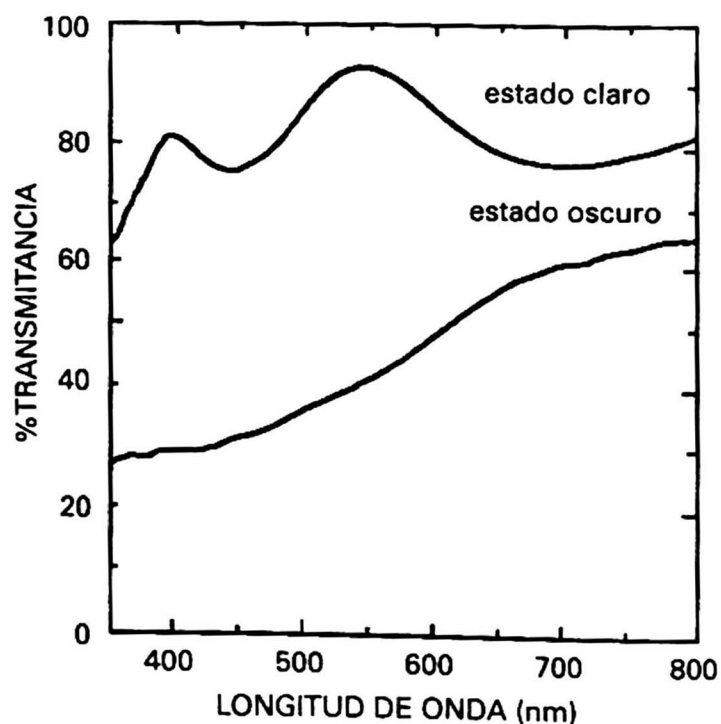


Fig. 3

Transmitancia espectral óptica de una película delgada de óxido de níquel en sus estados claro y oscuro. Las condiciones de preparación son las mismas que las de la figura 2.

PELÍCULAS OBTENIDAS A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATO DE NI: CO

Un proceso alternativo a fin de obtener NiO_x con propiedades electrocrómicas óptimas se obtuvo a partir de soluciones provenientes de mezclas acuosas de nitrato de níquel y nitrato de cobalto. Para la obtención de las películas y el análisis electrocrómico ulterior se procedió de una manera similar al descrito en la parte (a). Utilizando diferentes proporciones molares de nitrato de níquel: nitrato de cobalto según especificadas en la sección anterior se procedió a rociar la solución sobre el sustrato caliente a 300°C . La fig. 4 muestra el contenido de Co (% atómico) en la película versus el contenido de cobalto en la solución. Estos datos fueron extraídos mediante medidas de fluorescencia de rayos X. De este resultado podemos entonces establecer una correlación directa entre el contenido de nitrato de cobalto en la solución con el % atómico de Co en la película.

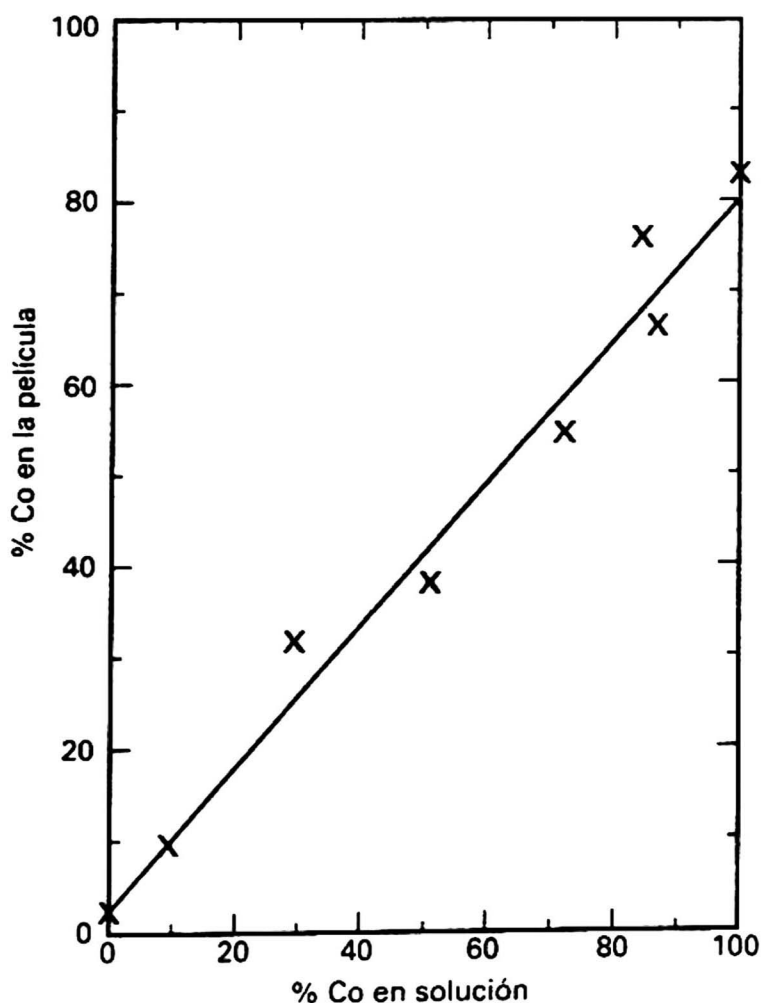


Fig. 4

Medidas de fluorescencia de rayos X que relaciona los contenidos de Co (% atómico) en la película delgada con la concentración de Co en la solución que se emplea para su depósito.

Las diversas caracterizaciones electrocrómicas de las películas obtenidas indicaron que la proporción de Ni: Co correspondiente a 90:10 muestran efectos optimizados de contraste óptico entre los estados transparente y coloreado. Así mismo presentan los más altos valores de transmitancia óptica para su estado transparente. Los resultados que se discutirán en adelante corresponden principalmente a muestras con esta proporción.

En la fig. 5 se muestra el patrón de difracción de rayos X para una muestra correspondiente a la proporción Ni: Co de 90:10. De ella se puede deducir que en la película están presentes las fases NiO y Co_3O_4 , aunque no podemos dar más detalles microestructurales de los mismos. Un efecto notable de la introducción de nitrato de cobalto en la solución acuosa de nitrato de níquel es la reducción substancial de la rugosidad superficial del recubrimiento.

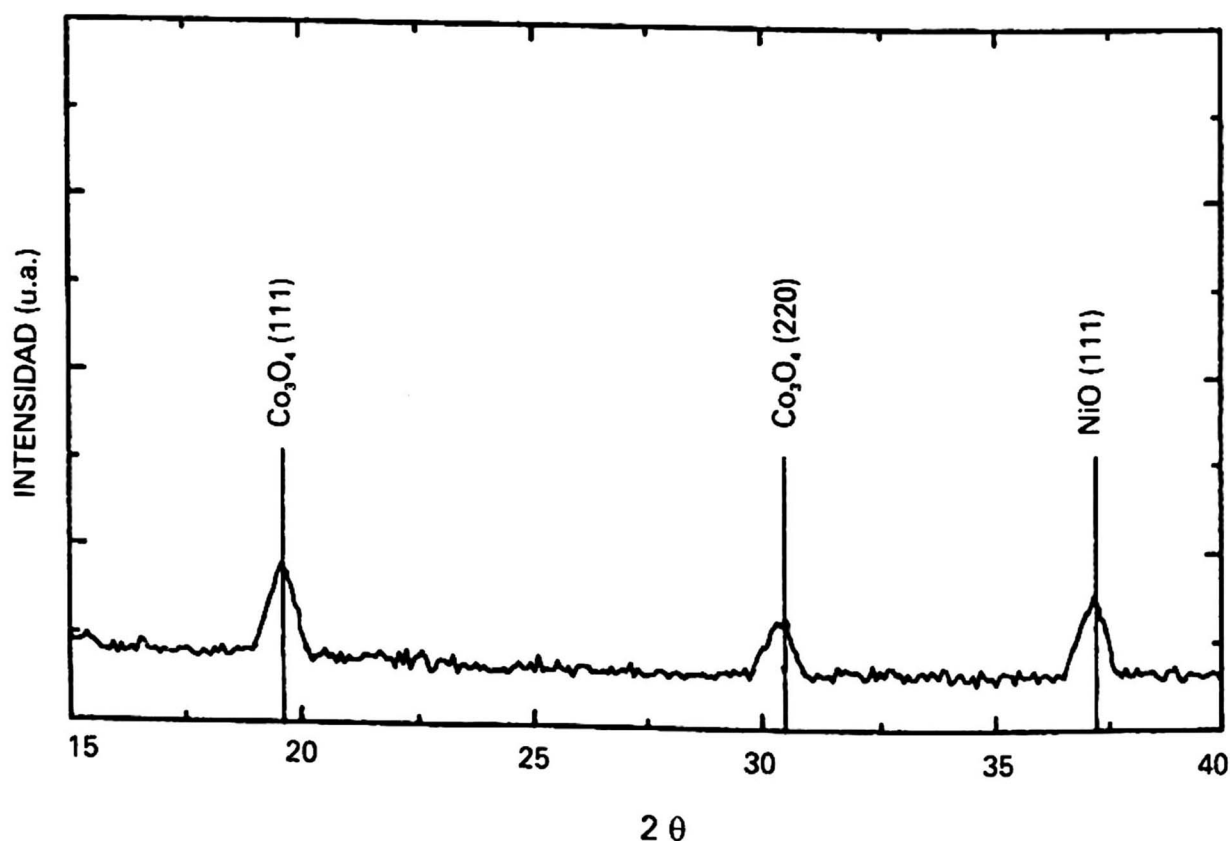


Fig. 5

Patrón de difracción de rayos X de una película delgada de óxido de níquel y cobalto en la proporción 90:10.

La fig. 6 muestra la micrografía óptica para dos superficies una (fig. 6a) correspondiente al óxido de níquel obtenido usando una solución acuosa de nitrato de níquel, y otra (fig. 6b) usando una solución acuosa conteniendo nitrato de níquel

y nitrato de cobalto en la proporción 90:10 respectivamente. De ella podemos notar que detalles morfológicos irregulares que son visiblemente notorios en la fig. 6a, prácticamente no se observan en la fig. 6b. La adición de nitrato de cobalto en la solución permite que esta "moje" más eficientemente el sustrato permitiendo un mejor cubrimiento sobre este. En efecto, experimentos realizados con soluciones acuosas de nitrato de cobalto permitieron obtener películas de óxido de cobalto cuyas superficies eran muy uniformes y regulares, aunque su electrocromismo fue muy pobre (menos de 10% de contraste óptico). Por consiguiente se presume que en la mezcla acuosa de nitrato de níquel y nitrato de cobalto se producen dos factores que compiten: el buen electrocromismo y la alta rugosidad superficial del NiO_x con el pobre electrocromismo y la buena regularidad superficial del CoO_x . Por consiguiente la proporción óptima de Ni: Co, que combina apropiadamente los factores que compiten, estaría alrededor de 90:10.

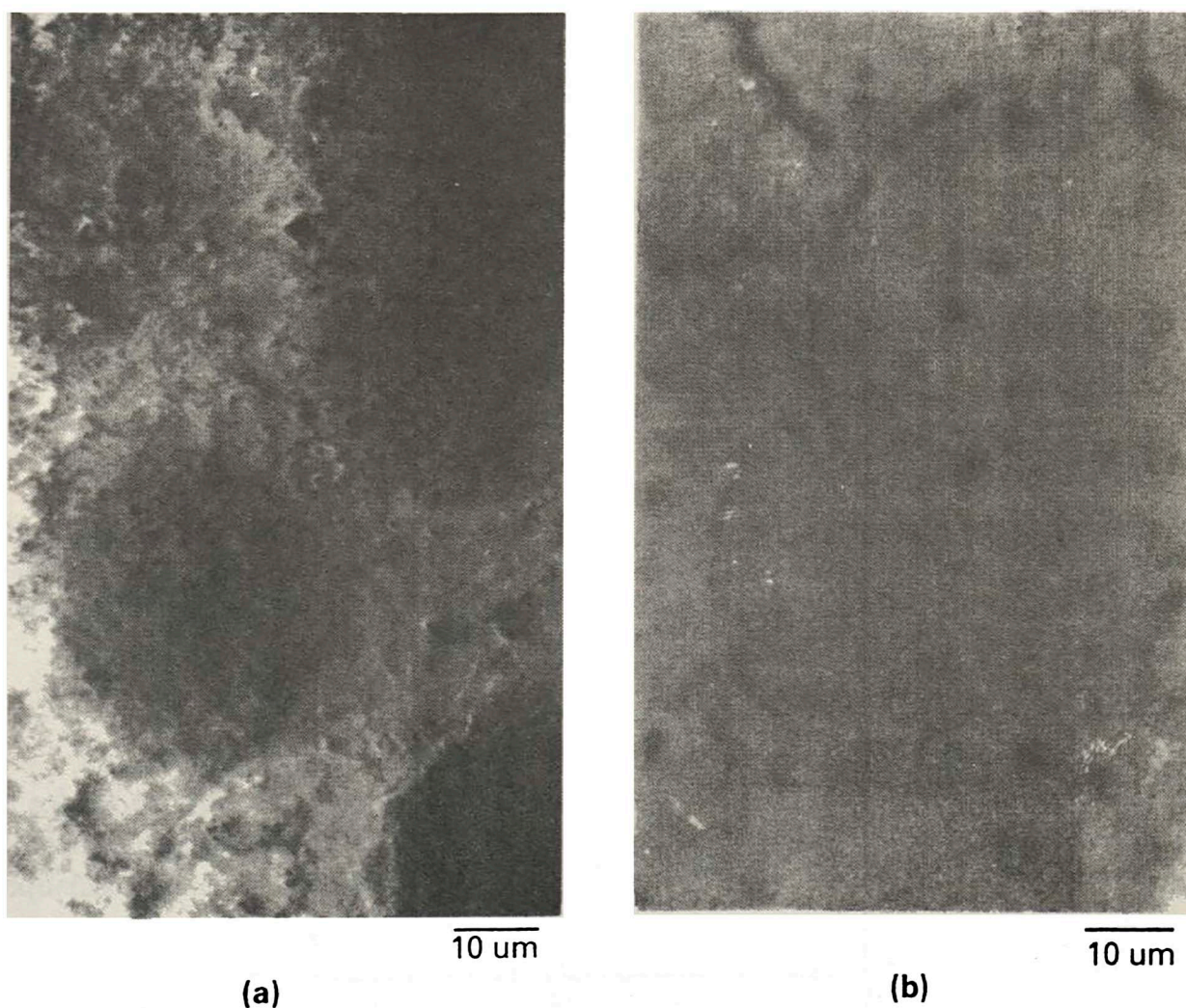


Fig. 6

Micrografías ópticas de películas delgadas de óxido de níquel preparadas en diferentes condiciones. (a) Corresponde al óxido de níquel obtenido usando una solución acuosa de nitrato de níquel, y (b) usando una solución acuosa conteniendo nitrato de níquel y nitrato de cobalto en la proporción 90:10 respectivamente.

La fig. 7 muestra los resultados de las medidas in-situ de la transmitancia óptica (parte superior) y la voltametría cíclica (parte inferior), para el estado estable de inserción/extracción reversible de carga. Podemos observar un electrocromismo pronunciado (un contraste óptico de más de 50%), apreciándose el carácter anódico del proceso de coloración. El perfil voltamétrico difiere ligeramente al mostrado en la fig. 2 correspondiente al NiO_x , particularmente en la zona catódica. Esto probablemente se deba a la influencia electroquímica del óxido de cobalto, presente en la película.

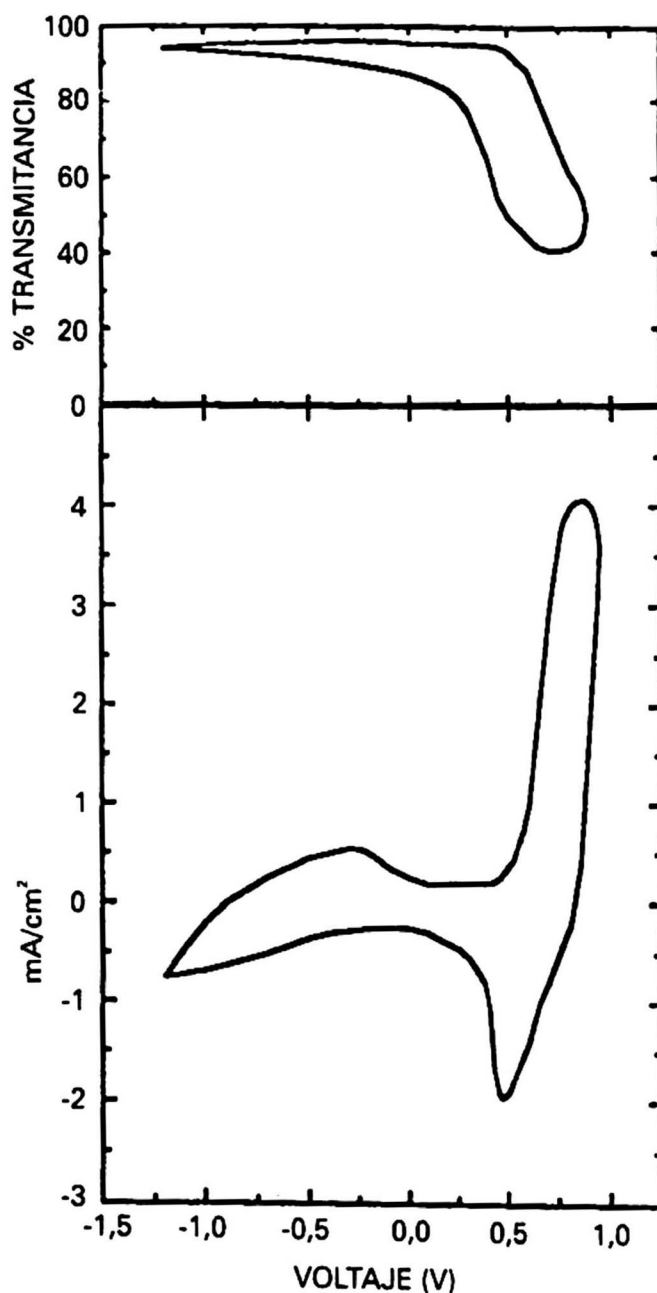


Fig. 7

Voltametría cíclica (parte superior) asociada a la transmitancia in-situ (parte inferior) de una película delgada de óxido de níquel y cobalto (Ni: Co) para una proporción de 90: 10 respectivamente. El sustrato es vidrio precubierto de ITO y el tiempo de depósito de 30 min.

Por otro lado debemos resaltar la alta transmitancia para el estado transparente, casi 95% para $\lambda = 630$ nm, el mismo que se corrobora en la fig. 8 en donde se muestra los valores de la transmitancia espectral para los estados de mayor transparencia y de mayor coloración, respectivamente.

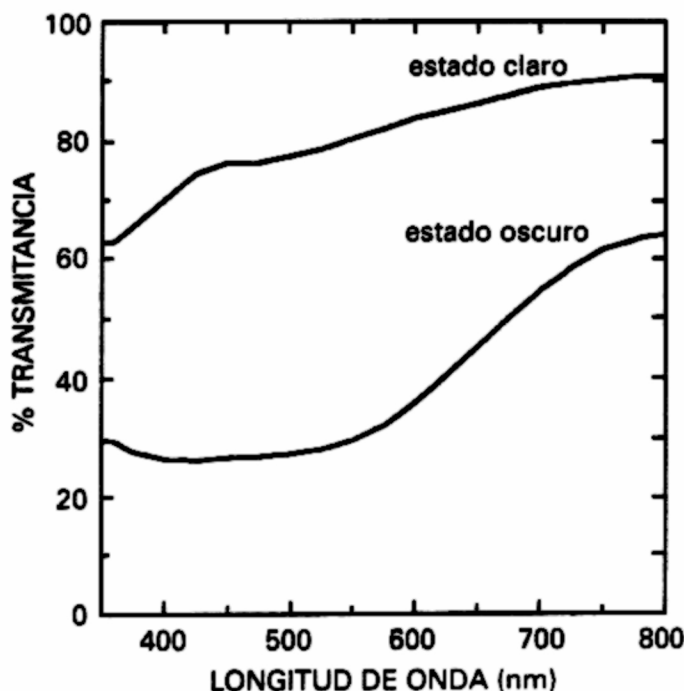


Fig. 8

Transmitancia espectral óptica para los estados claro y oscuro de una película delgada de óxido de níquel y cobalto, preparada de una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una proporción molar de 90:10 respectivamente. Substratos de vidrio precubierto con ITO y con un tiempo de depósito de 30 min.

Esta notable mejora del comportamiento óptico, respecto a aquellas obtenidas de soluciones acuosas de nitrato de níquel [Arakaki et. al.], está probablemente ligada al dramático cambio de la calidad superficial del recubrimiento con la adición de pequeñas porciones de nitrato de cobalto en la solución pirolítica.

Conclusión

Puede conseguirse un buen comportamiento electrocrómico en las películas de óxido de níquel pirolítico utilizando cualquiera de los procedimientos discutidos: empleando soluciones alcohólicas de nitrato de níquel o añadiendo a la solución acuosa de nitrato de níquel cantidades ~10% de nitrato de cobalto.

Este resultado indica que usando la técnica del rocío pirolítico o "spray pyrolysis", técnica sencilla y de bajo costo, es posible obtener óxido de níquel electrocrómico con propiedades similares a aquellas obtenidas con técnicas más sofisticadas y de mayor costo, como la técnica de "sputtering".

REFERENCIAS

1. Arakaki, J.; Reyes, R.; Horn, M. and Estrada, W. *Solar Energy Matter.*, 37 (1995) 33.
2. Carpenter, M.; Conell, and D. A. Corrigan, D. A. *Solar Energy Matter*, 16 (1987) 333.
3. Carpenter, M. and Corrigan, D. (Eds.), *Proc. Symp. Electrochromic Materials, The Electrochem. Soc.* 90 (2) 1990.
4. Fantini, M. and Gorenstein, A. *Solar Energy Matter*, 16 (1987) 487.
5. Granqvist, C. G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, 1995.
6. Lampert, C. M. and Granqvist, C. G. (Eds.), *Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmission Control*, SPIE Press, Vol. IS4, 1988.
7. Svensson, J. S. E. M. and Granqvist, C. G. *Solar Energy Matter.*, 16 (1987) 19.