

PELÍCULAS ELECTROCRÓMICAS DE NiO_x Y WO_xP_y OBTENIDAS POR ROCIADO PIROLÍTICO

Mónica Gómez, Angela Medina y Walter Estrada
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú

RESUMEN

Se obtuvieron películas delgadas electrocrómicas de níquel y óxido de empleándose la técnica de rociado pirolítico.

Las películas de óxido de níquel fueron obtenidas de dos formas. Una empleando soluciones alcohólicas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y otra usando soluciones acuosas $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionando pequeñas cantidades de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La temperatura de depósito para ambos casos fue de 300 °C. Ambas muestran un electrocromismo pronunciado; particularmente en el segundo caso cuando la proporción $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2:\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ es de 90:10 se obtiene un cambio de la transmitancia de 50% en el rango visible.

Las películas de óxido de tungsteno-fósforo se obtuvieron a partir de un sol de WO_x al cual se le añadió ácido fosfórico. El sol fue preparado por intercambio iónico de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en una resina fuertemente ácida. La temperatura de depósito fue 430°C. Se observó un incremento significativo de la capacidad de carga del WO_x a medida que se aumenta la proporción de P en la película.

ABSTRACT

Níquel oxide and tungsten-phosphorous oxide films were obtained by spray pyrolysis technique.

The níquel oxide films were obtained by two ways: i) by using alcoholic solutions of amounts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and ii) by using aqueous solutions of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adding different amounts of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The deposition temperature was 300°C for both cases. Both, showed a pronounced electrochromism; specially in the second case, when the ratio $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2:\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ is 90:10, it was obtained a transmittance change of 50% (between the colored and bleached states) in the visible range.

The tungsten-phosphorous oxide films were obtained from the addition of phosphoric acid to a tungsten sol WO_x . The sol was prepared by ionic exchanging of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ using a strong acid resin. The deposition temperature was 430°C. It was observed a significant increment in the charge capacity of WO_x as the amount of increments in the film.

INTRODUCCIÓN

Los materiales electrocrómicos en forma de películas delgadas despiertan un gran interés por sus interesantes aplicaciones potenciales en dispositivos como las denominadas ventanas inteligentes, los espejos con reflexión variable, las pantallas de información, los radiadores térmicos con emisión variable, entre otros.

Los materiales electrocrómicos tienen la capacidad de cambiar persistente y reversiblemente sus propie-

dades ópticas (transmitancia y/o reflectancia) cuando son sometidos a potenciales eléctricos; cuando dicho potencial se suspende o va en reverso estos materiales mantienen o recobran su estado original de forma reversible [1,9]. Esta variación de las propiedades ópticas se producen debido a la inserción/extracción de cationes en la película electrocrómica.

El electrocromismo se presenta en numerosos materiales, pero destacan particularmente los óxidos de los metales de transición como el WO_x [1-6] y el

NiO_x [1-5]; estos han sido ampliamente estudiados en sus propiedades electrocrómicas, ópticas y estructurales [1-9].

La técnica del rociado pirolítico se presenta como una alternativa interesante para la obtención de nuevos materiales [1], porque su implementación demanda bajos costos y, en el caso de películas delgadas se pueden depositar en áreas grandes sin mucha dificultad.

En el presente trabajo se presentan los resultados de la fabricación y caracterización de las películas electrocrómicas de NiO_x y WO_xP_y producidas usando la técnica del rociado pirolítico. En un trabajo previo se presentaron los resultados de las propiedades electrocrómicas de estos materiales; aquí presentamos nuevas condiciones de fabricación que dan lugar a la obtención de películas de características ópticas superiores, constituyéndose una alternativa promisoría a los recubrimientos electrocrómicos obtenidos por técnicas de vacío.

EXPERIMENTAL

El esquema del sistema de rociado pirolítico utilizado para este trabajo se muestra en detalle en una publicación anterior [1]. El proceso básicamente consiste en producir un aerosol de la solución pirolítica (acuosa o alcohólica) el cual es rociado sobre un sustrato caliente en donde se produce el crecimiento de la película. Los sustratos empleados fueron vidrios portaobjetos pre-recubiertos con una película delgada transparente y conductora de óxido de indio dopado con estaño (ITO).

La caracterización estructural se realizó mediante un equipo Zeiss Jena de difracción de rayos X con un goniómetro Siemens modelo D5000 con monocromador de grafito y una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ con 50 kV y 40 mA.

La propiedad electrocrómica de las películas fue evaluada con un potencióstato Wenkin POS 73 conectado a una celda de tres electrodos, en donde se usó una placa de platino y un electrodo de calomel saturado, como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Los electrolitos empleados para la inserción/extracción de cationes en la muestra fueron KOH_{ac} 0,1 M para el NiO_x y LiClO_4 1 M en

carbonato de propileno para el WO_xP_y . Las medidas de la transmitancia in-situ con las medidas electroquímicas se realizaron con un láser He-Ne (635 nm). Todas las medidas de transmitancia están referidas al sistema celda + electrolito + película; el 100% de la transmitancia está asignado al sistema celda + electrolito.

La caracterización óptica espectral se realizó con un espectrofotómetro Optometric modelo RS-325.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y ESTRUCTURAL

PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL.

Se obtuvieron películas con buena propiedad electrocrómica empleando dos caminos: *a.* usando soluciones alcohólicas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 0,25 M y *b.* soluciones acuosas de las mezclas $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la relación molar 90:10. Estas soluciones fueron rociadas sobre los sustratos a 300°C durante 30 minutos dando lugar a recubrimientos de 0,5-1 μm de espesor.

a) Películas obtenidas de soluciones alcohólicas.

En las películas obtenidas a partir de soluciones alcohólicas se observó que la velocidad de crecimiento aumenta con el incremento de la concentración de la solución; pero a medida que se aumenta la concentración de la solución la rugosidad superficial de la película tiende a incrementarse. Compatibilizando estos dos compromisos se obtuvo que la concentración adecuada estaba alrededor de 0,25M.

La figura 1 muestra los difractogramas de dos películas de óxido de níquel obtenidas ambas bajo las mismas condiciones. La curva (a) muestra la película de óxido de níquel crecida sobre vidrio. En ella puede observarse un solo pico a $2\theta = 37,3^\circ$ indicando una pobre cristalinidad. El pico observado es coherente con la estructura cubica del NiO . En la curva (b) se muestra el patrón de difracción de la película de óxido de níquel depositada sobre un sustrato de vidrio pre-recubierto con ITO, después de haber sido sometida a 3000 ciclos voltamétricos en un sistema electroquímico como el ya descrito. En esta última

curva se observa claramente que el material presenta picos agudos que corresponden al NiO cúbico. Aun no tenemos una explicación completa de este proceso de recristalización del material al cual ha sido también reportado por otros autores [6]; esto es, la película que en un principio es básicamente cuasi-cristalina, debido al ingreso/salida de iones se produce un mejor ordenamiento cristalino en el material. El electrocromismo de las películas evoluciona notoriamente conforme se van realizando los procesos de inserción/extracción de cationes. En el primer ciclo voltamétrico se produjo un intercambio de 5 mC/cm^2 ; luego de 20 ciclos la cantidad de carga intercambiada fue de 18 mC/cm^2 . Esta última situación se mantuvo hasta aproximadamente 3,000 ciclos. A este estado en el cual la cantidad de carga intercambiada por ciclo es reversible e invariante se le denomina "estado estable".

La figura 2 muestra la voltametría y la transmitancia óptica in-situ de una película de óxido de níquel en su estado electrocrómico estable. De la voltametría (curva inferior) se observa que en el recorrido positivo se presenta un pico alrededor de $0,6 \text{ V}$

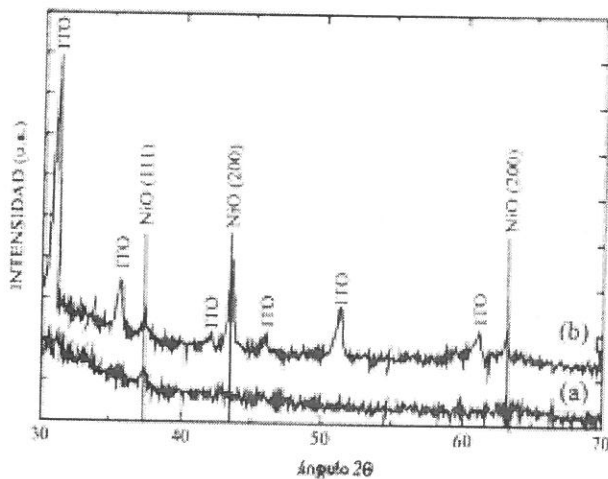


Figura 1: Difractogramas de rayos X de películas delgadas de óxido de níquel preparadas por rociado pirolítico a 300°C empleando una solución alcohólica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (a) Corresponde a la película tal como se deposita sobre vidrio, y (b) a la película depositada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

atribuido a la reacción de oxidación de la película. En el recorrido negativo se presenta un pico a $0,1 \text{ V}$ que corresponde a la reacción de reducción de la película.

Resultados electroquímicos similares se obtuvieron en un trabajo previo [1], en donde la respuesta voltamétrica fue básicamente la misma. La parte superior de la figura 2 muestra la medida de la transmitancia a 635 nm en una medida, in-situ con las medidas electroquímicas para la película en su estado electrocrómico estable. De esta curva se puede ver que la disminución de la transmitancia se presenta durante la reacción de oxidación de la película, correspondiendo este comportamiento a un material electrocrómico anódico. Es conveniente resaltar que la variación de la transmitancia entre el estado oscuro y el estado transparente es de aproximadamente 50%; este valor se incrementa notablemente para longitudes de onda menores de 635 nm , como se puede observar en la figura 3.

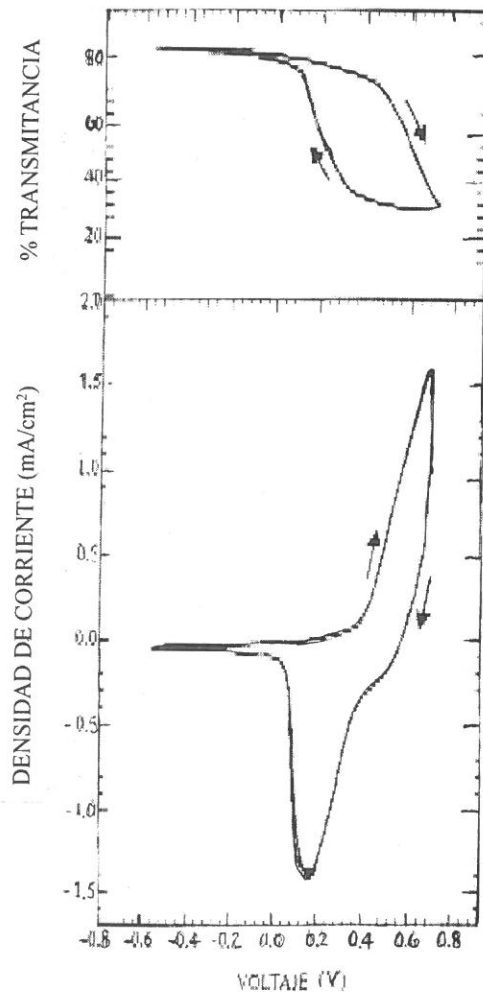


Figura 2: Voltametría cíclica (curva inferior) asociada a la transmitancia in-situ a 635 nm (curva superior), de una película delgada de óxido de níquel preparada por rociado pirolítico a 300°C de una solución alcohólica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ depositada durante 30 minutos.

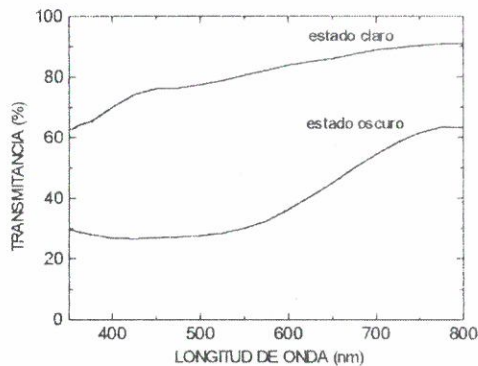


Figura 7: Transmitancia espectral óptica para los estados claro oscuro de una película delgada de óxido de níquel-cobalto (Co:Ni;90:10).

PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TUNGSTENO - FÓSFORO

Con la finalidad de mejorar las propiedades electrocromáticas que presentan las películas de óxido de tungsteno, obtenidas por rociado pirolítico según reportamos en un trabajo previo [1], en el presente trabajo reportamos el efecto de la inserción de fósforo en las películas.

Para la fabricación de estas películas, se partió de una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1M (pH ~ 8) que se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico fuertemente ácida, para extraer los cationes Na^+ ; luego se inicia el proceso de gelificación, de modo que el sistema puede representarse como $n\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH ~12), denominándose a esta fase ácido politungsténico, que es un gel de color blanco-amarillento [9]. Posteriormente se añadió H_3PO_4 en proporciones atómicas con respecto a los átomos de tungsteno de 0, 1, 5, 8.3, 30, 50, 100 y 300 %. Estas soluciones fueron rociadas sobre los sustratos a temperaturas de 430°C durante 40 minutos dando como resultado recubrimientos de ~1µm de espesor.

Es un hecho conocido que al mezclar los iones W^{6+} y P^{5+} se forman diferentes heteropolianiones, en don-

de el porcentaje atómico P:W de 8.3% (P:W = 12) se considera que produce la reacción estequiométrica: [10,11]

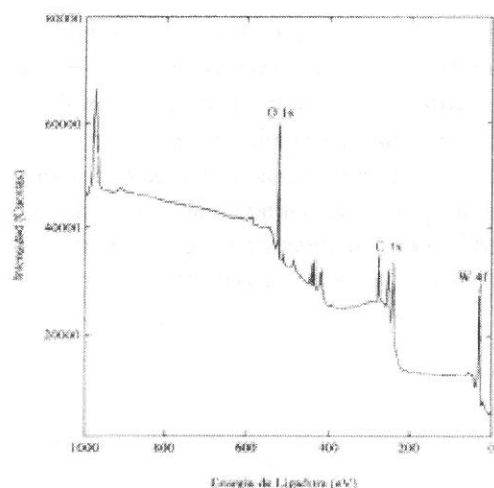


donde $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ es el anión fosfotungstato que en condiciones ácidas forma el ácido sólido fosfotúngstico.

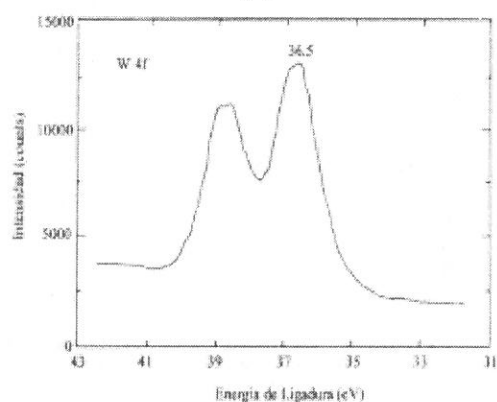
Los recubrimientos con 8.3% P:W fueron analizados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, obteniéndose el espectro mostrado en la figura 8. El espectro muestra un pico de tungsteno, correspondiente al nivel W 4f con una energía de ligadura $E_L=36,5$ eV indicando la presencia de un compuesto que contiene enlaces W-O [12]. El pico de oxígeno tiene una contribución predominante del O 1s de 530 eV, lo cual podría ser un enlace O-H, implicando que el compuesto se encontraría hidratado. La señal del fósforo P 2p con 134,4 eV, podría estar asociado con un compuesto donde se encuentren los enlaces P-O. La relación entre P:W, obtenido a partir de la relación de las áreas del espectro (singlete P 2p/doblete W4f), y multiplicado por las correspondientes sensibilidades, nos determina aproximadamente la proporción P:W de 7,1% (P:W =1:14). Teóricamente la estequiometría esperada del compuesto debiera ser 1:12 (P:W), correspondiente al ácido fosfotúngstico. Esta pequeña desviación podría atribuirse a la presencia de P_2O_5 en la superficie, formado durante la preparación de la muestra, el cual se evapora modificando la proporción P:W.

La Figura 9 muestra el análisis estructural por difracción de rayos X para una película con P:W = 1:12, depositada sobre un sustrato de vidrio. Los picos $2\theta = 8,0^\circ, 11,0^\circ, 26,55^\circ$ y $28,65^\circ$ corresponden a los planos cristalográficos (110), (210), (430) y (042) del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (ácido fosfotúngstico). Varios de los picos no se asocian a estructuras cono-

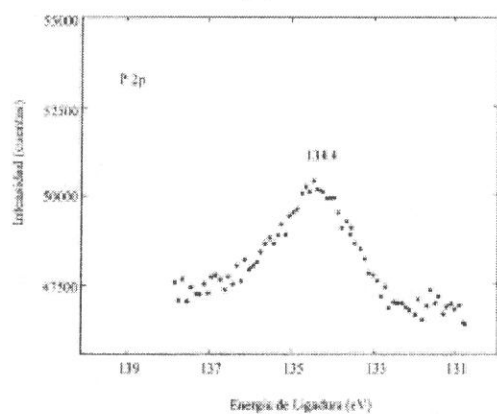
cidas de WO_3 ni de otro compuesto de este óxido con fósforo. Sin embargo, podrían ser indicadores de la existencia de fases hidratadas en la película.



(a)



(b)



(c)

Figura 8. (a) Espectros XPS para un recubrimiento de Tungsteno-fósforo con $P:W = 1:12$; (b) Ampliación del pico de tungsteno W 4f; (c) ampliación del pico de fósforo P 2p.

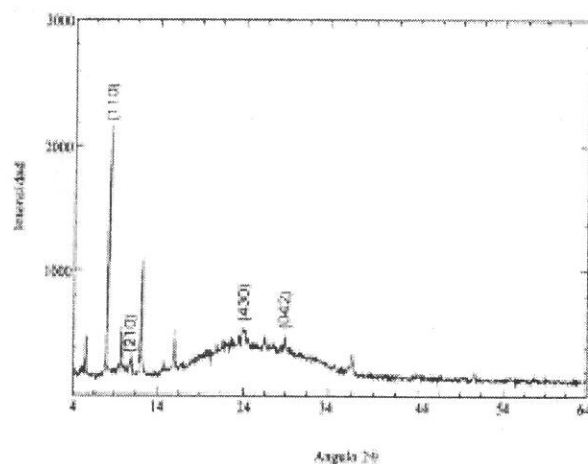


Figura 9. Patrón de difracción de rayos X de una película de tungsteno-fósforo en proporción atómica $P:W = 1:12$, depositada por rociado pirolítico a 430°C durante 40 minutos sobre un sustrato de vidrio.

La Figura 10 muestra los voltagramas cíclicos de los recubrimientos de tungsteno-fósforo y se observa su variación de acuerdo a la proporción de fósforo en la solución pirolítica, ($P:W$): 0,1, 8,3, 30, 100 y 300%. Se puede observar una variación en el área encerrada por las curvas de voltametría cíclica conforme se incrementa la cantidad de fósforo en la muestra. En la Figura 11 se ha graficado la cantidad de carga insertada en el material con respecto al porcentaje atómico $P:W$ de la solución pirolítica. En ella se observa que a medida que insertamos fósforo en la película desde 0 a 8.3 %, la cantidad de carga insertada se incrementa. Este comportamiento evidencia que la presencia del fósforo en la película favorece la inserción iónica. Este efecto podría deberse a la formación de ácido fosfotúngstico, que como se sabe es un buen conductor iónico y presenta electrocromismo [6, 11, 13]. Sin embargo, para mayores proporciones de $P:W (>8.3\%)$ probablemente se propicia la formación de P_2O_5 el cual no es un buen conductor iónico, produciendo una disminución de la capacidad electrocrómica del material.

La Figura 12, muestra la voltametría y la transmitancia óptica in-situ de la película de oxido de tungsteno- fósforo con P:W = 1;12 en su estado estable luego de 100 ciclos voltamétricos, siendo la carga insertada 65 mC/cm². De la voltametría (curva inferior) se observa que en el recorrido negativo se presenta un pico alrededor de -0,5V atribuido a la reacción de reducción de la película. La parte superior de la Figura 12 muestra la medida de transmitancia a 635 nm en una medida in-situ con las medidas electroquímicas.

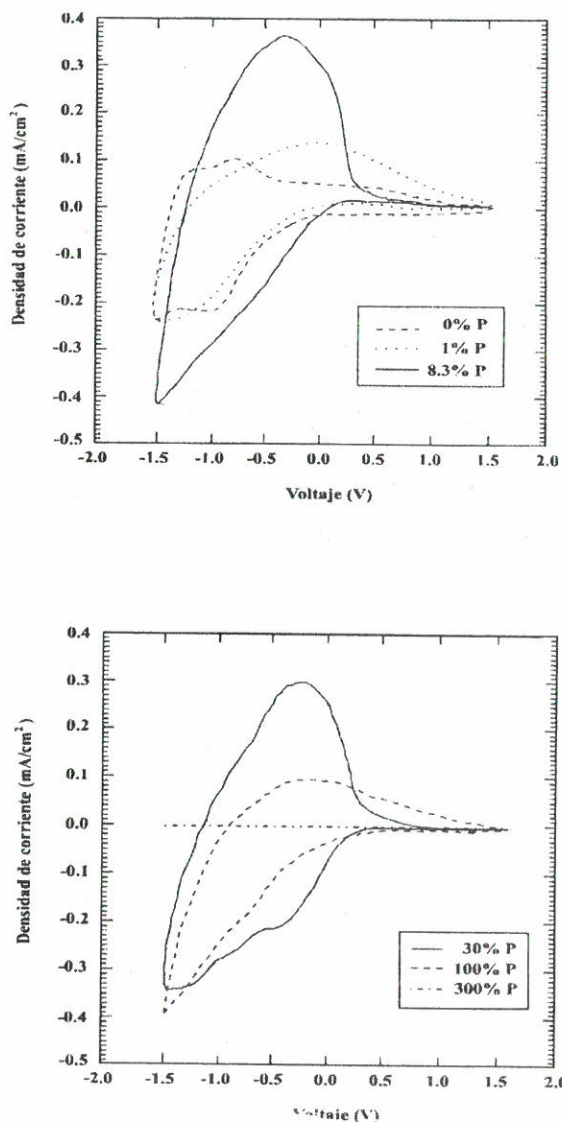


Figura 10. Voltagramas cíclicos de recubrimientos con diferentes proporciones atómicas de P:W. La velocidad de barrido fue de 10 mV/s.

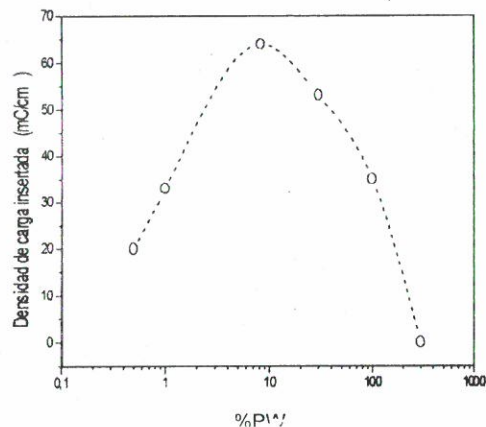


Figura 11. Variación de la carga insertada en los recubrimientos con respecto a la proporción P:W.

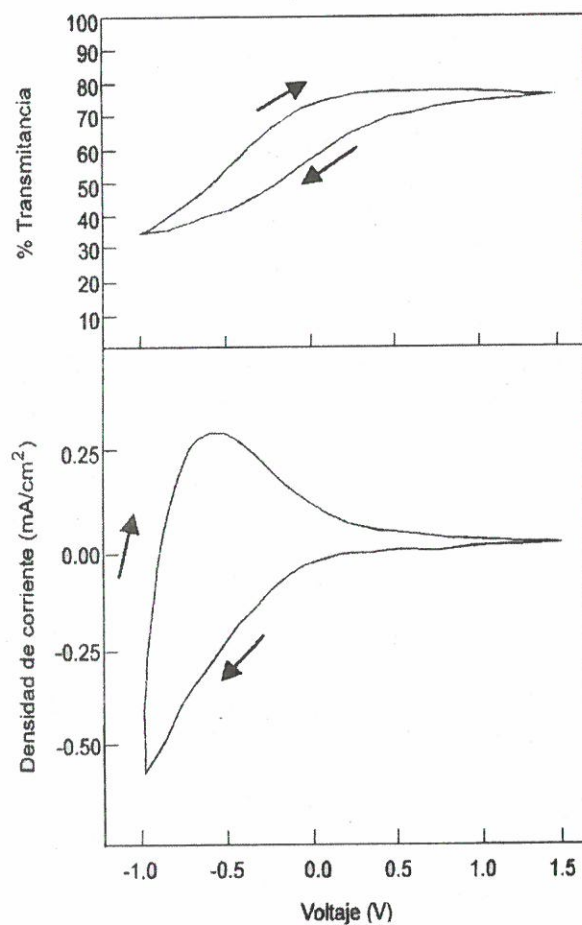


Figura 12. Voltametría cíclica (curva inferior) asociada a la transmitancia in-situ ($\lambda=632,8$ nm) (curva superior), para una película de tungsteno- fósforo (P:W=1:12). La velocidad de barrido fue de 10 mV/s.

De ambas curvas (inferior y superior), se observa que la disminución de la transmitancia se presenta con la inserción de cationes (reacción catódica de la película), correspondiendo este comportamiento a un material electrocrómico catódico. Debe resaltarse que la variación de la transmitancia entre el estado oscuro y el estado transparente es de aproximadamente 49%, superior al reportado anteriormente para el óxido de tungsteno [1].

En conclusión, podemos decir que el material obtenido en las películas de tungsteno-fósforo, presenta cualidades electroquímicas favorables a la modulación óptica bajo potenciales catódicos, y altas corrientes potenciométricas. Estas características lo hacen un material con mejores propiedades electrocrómicas que el WO₃ obtenido por rociado pirolítico [1].

REFERENCIAS

- [1] **Arakaki, J.; R. Reyes, M. Horn and W. Estrada.** *Electrochromism in NiO_x and WO_x obtained by spray pyrolysis.* Solar Energy Matter, **37**, 33-41 (1991).
- [2] **Estrada, W., Andersson and C. Granqvist,** *Electrochromic nickel-oxide-based coating: Preparation and optical properties.* J. Appl. Phys. **647**, 3678-3683 (1998).
- [3] **Carpenter, M.; R. S. Conell and D. A. Corrigan,** *The electrochromic properties of hydrous nickel oxide.* Solar Energy Matter, **16**, 133-346 (1987).
- [4] **Carpenter, M. and D. A. Corrigan (Eds.)** *Proc. Symp. Electrochromic Materials.* The Electrochem. Soc. **90** (2) (1990).
- [5] **Fantini, M. and A. Gorestein,** *Electrochromic nickel hydroxide films on transparent/conducting substrates.* Solar Energy Matter, **16**, 487-500 (1987).
- [6] **Granqvist, C. G.** *Handbook of Inorganic Materials.* Elsevier Science, Amsterdam (1995).
- [7] **Lampert, C. M. and C. G. Granqvist (Eds.),** *Large area chromogenics: Materials and devices for transmission control,* SPIE Press, **154**, (1988).
- [8] **Svensson, J. S. E. M. and C. G. Granqvist,** *Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows. Optical properties and coloration mechanism.* Appl. Phys. Lett., **49** (23) 1566-1568 (1986).
- [9] **H. Alarco, Y. Zenitagoya, A. Medina y W. Estrada.** *Películas electrocrómicas de óxido de tungsteno y óxido de hierro obtenidas por el proceso sol-gel.* Información Tecnológica, **8** N° 3. Chile (1997).
- [10] **D. L. Klepert,** *The Early Transition Metals.* Academic Press, USA, (1992).
- [11] **M. Thor ,** *Heteropoly and Isopoly Oxometales.* Springer. Verlag, (1983).
- [12] **H. Chermette, G. Hollinger and P. Pertosa** SCF MS X α Study of the electrochromic structure of A_xWO₃ bronzes. Chemical Physics letter, **86**, No 2, (1982).
- [13] **U. Lavrencic Stangar and B. Orel.** *Electrochromism of phosphotungstic acid incorporated in titanium alkoxide xerogel films.* SPIE. **2255**, 261. Oxford, U. K.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las siguientes personas e instituciones: Al Dr. José A. Alarco de la Universidad de Queensland, Brisbane, Australia, por la toma de los espectros de difracción de rayos X de las películas de óxido de tungsteno-fósforo y al Dr. Juan Dávalos del Instituto de Física Rocasolano en Madrid, por la toma de los espectros XPS de las películas de óxido de tungsteno-fósforo; al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, donde se elaboró el trabajo y al International Program for Physics Science, Uppsala University.

