

## ESTUDO DE FILMES FINOS ELETROCRÔMICOS POR UMA ABORDAGEM TEÓRICO-EXPERIMENTAL

MARCO PAULSEN RODRIGUES<sup>1</sup>; Javier Antonio Gomez Romero<sup>2</sup>;  
João Francisco Prolo Filho<sup>3</sup>; Wladimir Flores<sup>4</sup>; André Gündel<sup>5</sup>; CÉSAR  
ANTONIO OROPESA AVELLANEDA<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – marco.paulsen.rodrigues@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – javiergomezromero@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Rio Grande – joãoprolo.furg@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pampa – wladimir.unipampa@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pampa – gundel@gmail.com

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – cesaravellaneda@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Eletrocromismo é o fenômeno pelo qual os materiais sofrem modificações reversíveis em suas propriedades ópticas sob a influência de um potencial ou carga elétrica (GRANQVIST, et al., 2018). Sua exploração tecnológica levou ao desenvolvimento de janelas inteligentes, espelhos de refletância variável, displays de informação e superfícies de emitância variável. Com efeito, muitos autores tem se dedicado a investigação das propriedades eletrocromicas de vários materiais.

Nesse contexto, o óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) se destaca como o material mais estudado. Muitos modelos foram criados para explicar suas propriedades, se baseando nos conceitos de transições eletrônicas em átomos e íons, bandas de energia, centro de cor e valência mista. No entanto, à exceção da influência da intercalação dos pares iônicos, não existe concordância científica sobre a questão. Em função disso, estudos sobre a difusão de íons em filmes finos de  $WO_3$  são muito importantes para a discussão científica

Têm-se como objetivos específicos a resolução da segunda lei de Fick, visando a obtenção de 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. Essas expressões do coeficiente de difusão iônica possibilitam um estudo do perfil de concentração. Nesta área, diferentes valores para o coeficiente de difusão (D) tem sido reportados para os mesmos perfis de concentração (CABANEL et al., 1993). Muitas dessas interpretações desconsideram parâmetros importantes, como a espessura do filme ou a dependência do potencial na intercalação, o que aponta a necessidade de mais estudos sobre os processos de intercalação (CANTÃO et al., 1994).

A eletrointeração e difusão de dos pares iônicos em filmes finos de  $WO_3$  foi estuda por autores como CRANDALL; FAUGHNAN (1975), que realizaram uma medição pioneira do coeficiente de difusão. DINI; DECKER; MASETTI (1996) apresentou resultados para a interação dos íons  $H^+$ ,  $Li^+$  e  $Na^+$ . MONK (1999) investigou a cinética das reações.

Este trabalho busca estudar a difusão química de íons lítio em filmes finos de  $WO_3$  preparados pelo processo Sol-gel. Um modelo matemático do problema é desenvolvido, 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.

## 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 WO<sub>3</sub>.

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 6h. 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<sub>α</sub> (λ = 1.5418 Å) e geometria Bragg-Brentano, com 30 kV de potencial, 30 mA de corrente elétrica e ângulo de escanimento (2θ) de 10 to 60 °. A microscopia de força atômica (AFM) foi realizada em um quadrado com área de 5 × 5 μm<sup>2</sup> com um microscópio Agilent Technologies (model 5500). Por fim, as simulações computacionais foram feitas no software OCTAVE, a partir do modelo matemático baseado 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

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

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

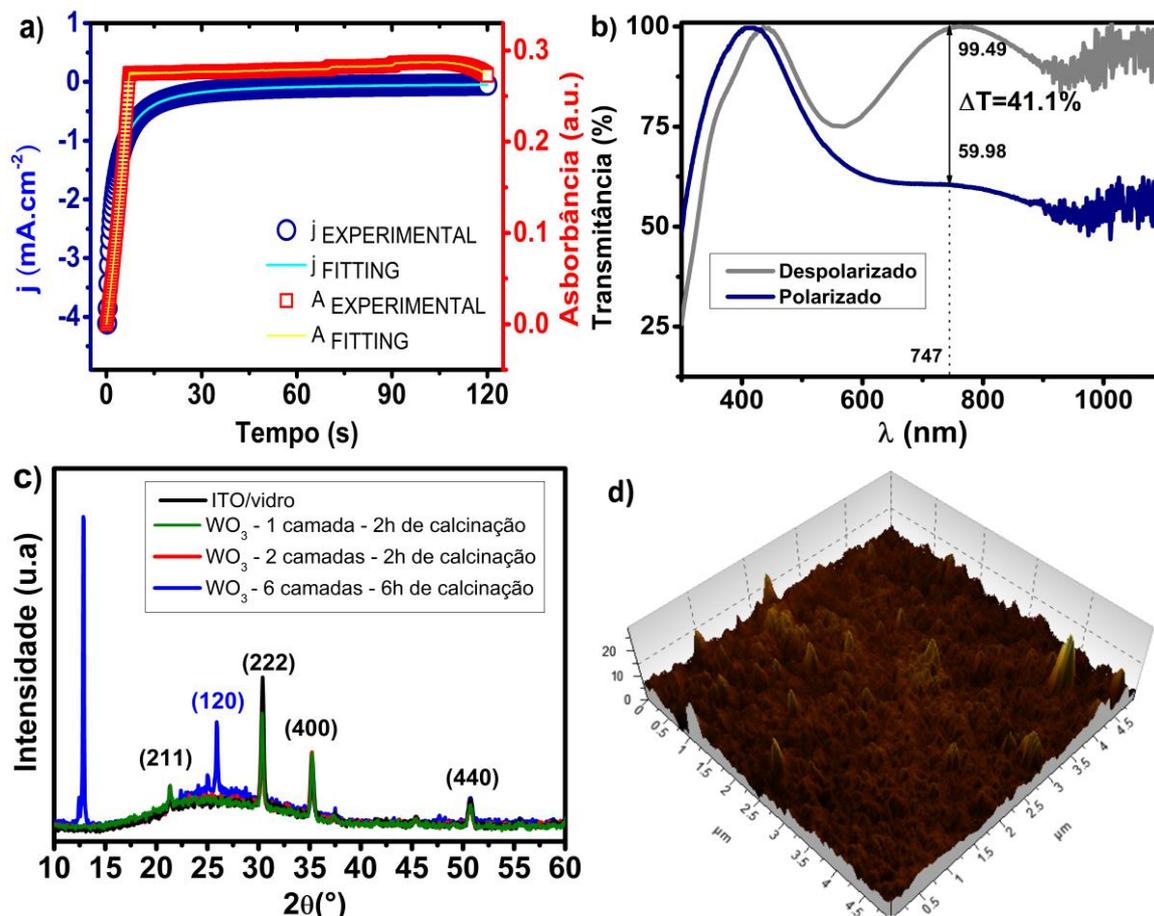
O problema foi dividido em uma parte transiente e outra permanente. A solução permanente foi obtida com o método de coeficientes à determinar, e a solução da parte transiente foi obtida pelo método de separação de variáveis, a partir das propriedades de ortogonalidade das séries de Fourier. A solução 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 Figura 1 apresenta os resultados obtidos nesse trabalho.



**Figura 1.** Resultados das caracterizações: a) perfis teóricos e experimentais de cronoamperometria in-situ e perfil de absorvância em função do tempo; b) espectro de transmitância em função do comprimento de onda; c) DRX dos filmes sob diferentes condições de calcinação; d) topologia dos filmes obtida por AFM.

A Figura 1a. revela que os perfis teóricos e experimentais são compatíveis, e que as mudanças do perfil de absorvância acompanham as variações do perfil de densidade de corrente. A Figura 1b. mostra o bom desempenho electrocromico dos filmes finos de WO<sub>3</sub>, que apresentaram uma variação máxima de transmitância de 41% entre os estados polarizado e despolarizado. A Figura 1c. mostra que os filmes tratados por 1h são amorfos, sendo os picos correspondentes as orientações nos planos (211), (222) (400) e (440) derivadas do substrato ITO/vidro. No entanto, com tratamento térmico de 6h ocorre sua cristalização para, se acredita, WO<sub>3</sub> monoclinico com contribuição da fase amorfa, sendo o pico em 11° derivado de flutuações de ordem eletronica provenientes da solução coloidal. Acredita-se que a cristalização seja decorrente tanto do aumento do tempo do tratamento térmico, como também do acréscimo em espessura, que causa a diminuição das tensões internas, principalmente próximo a interface filme/substrato. A topologia dos filmes, vista na Figura 1e. revela sua boa homogeneidade superficial, baixa porosidade e rugosidade, que são características benéficas para aplicações em janelas inteligentes.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados das caracterizações estruturais, ópticas e eletroquímicas revelaram as boas propriedades electrocromicas dos filmes finos obtidos nesse trabalho. A cristalinização dos filmes para  $WO_3$  monoclinico em função do aumento de sua espessura e tempo de tratamento térmico caracteriza-se como uma contribuição à literatura científica. Além disso, pôde-se fornecer perfis teóricos com excelente concordância com os resultados experimentais. Assim, conclui-se que a abordagem teórico-experimental gerou resultados benéficos a discussão dos processos de difusão e sua relação com o electrocromismo do  $WO_3$ .

## 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  $Nb_2O_5$  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  $WO_3$  films. **Applied Physics Letters**, v. 26, n. 3, p. 120, 1975.
- DINI D, DECKER F, MASETTI E. A comparison of the electrochromic properties of  $WO_3$  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  $WO_3$  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.
- 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  $WO_3$  using different lithium salts electrolytes. **Electr. Acta**, 247, 2017.