

UNI

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Post - grado y de Segunda Especialización Profesional



Tesis para optar el Grado de Maestría en Ciencias, mención
Física, Línea de Energía No Convencionales

« Investigación del Electrochromismo del
Óxido de Níquel »

PRESENTADA POR:

MARIA DEL CARMEN ESTEVES OSTOLAZA

LIMA PERU

1992

INDICE

PREFACIO

INTRODUCCION	1
Visión Global	1
Motivación-Problemática y Objetivos	2
Contenido del trabajo	4

CAPITULO I: PELICULAS DELGADAS ELECTROCROMICAS

I.1 Superficies Selectivas de la Radiación Solar.	5
I.2 Control del flujo de la Radiación.	8
I.3 Materiales Electrocrómicos.	9
I.4 Electrochromismo en recubrimientos de Oxidos Hidratados de Níquel.	11

CAPITULO II: ELABORACION DE PELICULAS DELGADAS DE NiOxHy BASADOS EN METODOS QUIMICOS.

II.1 Generalidades.	14
II.2 Elaboración de películas delgadas de NiOxHy, usando técnicas electroquímicas de deposición.	15
II.3 Elaboración de películas delgadas de NiOxHy por la técnica de Precipitación química de inmersión alternada (Dipping).	21

II.4 Obtención de Películas Delgadas de NiOx por la Técnica de Pulverización Reactiva (PRFV).	23
--	----

CAPITULO III: TECNICAS DE CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS.

III.1 Técnicas Electroquímicas.	29
1.1.Voltametría cíclica.	29
1.2.Cronopotenciometría.	32
1.3.Cronoamperometría.	33
III.2.Técnicas Ópticas.	35
2.1.Trasmisión Espectral.	35
2.2.Trasmisión monocromática in situ.	36
III.3.Técnica de Difracción de Rayos X.	36

CAPITULO IV: CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DELGA- DAS DE NiOxHy.

IV.1. Caracterización de las Películas delgadas obtenidas, por Técnicas Electroquímicas.	38
1.1.Voltametría cíclica asociada a transmisión in situ.	39
1.2.Cronoamperometría asociada a transmisión in, situ.	46
1.3.Durabilidad y adherencia	48
IV.2. Caracterización de las películas delgadas de NiOxHy obtenidas por inmersión química alternada.	49

2.1.Preparación del material Electrocrómico.	49
2.2.Voltametría cíclica asociada a transmitancia, in situ.	52
2.3.Cronoamperometría asociada a transmitancia, in situ.	55
2.4.Cronopotenciometría asociada a transmitancia, in situ.	57
2.5. Influencia del tratamiento térmico en las, muestras obtenidas por dipping.	65
2.6.Análisis estructural de las muestras, tratadas térmicamente.	67
IV.3. Caracterización de las películas delgadas de NiOxHy obtenidas por PRFV.	69
DISCUSION DE LOS RESULTADOS	74
CONCLUSIONES	77
SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	80
BIBLIOGRAFIA	81
APENDICE	

PREFACIO

Este trabajo fue realizado en el marco de la Maestría en Ciencias Físicas, en la línea de Energías no Convencionales, que ofrece la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería del Perú (U.N.I.). Los datos reportados en este trabajo fueron obtenidos en los Laboratorios de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la U.N.I. y en los laboratorios del Instituto de Física de la Universidad Estadual de Campinas en São Paulo-Brasil.

Parte de este trabajo está publicado en:

- "electrocromismo em óxidos hidratados de níquel obtidos por precipitação química", C. Carvalho., A. Gorenstein (DFA/IFGW/UNICAMP, Brasil), C. Esteves (Dpto. de Ciencias-Física, Pontificia Universidad Católica del Perú), SIBEE VIII, abril 1990. S. P. Brasil.

- A. Gorenstein, F.Decker, W. Estrada, C. Esteves, A. Andersson S.Passerini, Pantaloni y B. Scrosati. *Electroanalchem.*(1990), 277 277.

- "Electrocromismo en el Oxido de Níquel: Técnicas de fabricación y caracterización óptica." C. Esteves (P.U.C.), W. Estrada (Fac. de Ciencias, U.N.I. Lima-Perú). XVII Congreso Peruano de Química, Octubre 1991. Lima-Perú.

INTRODUCCION

VISION GLOBAL

Este trabajo reporta el electrocromismo de los óxidos hidratados de níquel los cuales fueron producidos por métodos químicos, y/o electroquímicos. El electrocromismo es un fenómeno por el cual el material varía reversiblemente su transparencia óptica por la acción de un campo eléctrico.

Las investigaciones con estos materiales están motivadas en el interés de producir superficies que permitan un control dinámico y reversible del flujo de radiación, útiles en sistemas que permiten un control dinámico del flujo de radiación hacia los ambientes (ventanas dinámicas). Así mismo el fenómeno electrocrómico es útil para pantallas de información no emisivas.

Los trabajos en esta área se intensificaron a partir de 1973, como resultado de la crisis energética. Con el interés de conseguir un mejor aprovechamiento de la energía solar se estudiaron recubrimientos que tuvieran propiedades ópticas estáticas y/o dinámicas que permitieran el control de la radiación en el rango térmico y solar. Los materiales con propiedades dinámicas son llamados cromogénicos [1] y particularmente su aplicación en ventanas para controlar el flujo de radiación, ("smart window") tienen un futuro promisorio. Una categoría de estos materiales son aquellos cuyo control dinámico es dependiente de impulsos de naturaleza eléctrica, por lo que son llamados electrocrómicos.

Trabajos en esta área son reportados en revistas y artículos sobre materiales cromogénicos y de control de transmitancia. El autor particularmente refiere a los

trabajos reportados por: Svensson y Granqvist (1985-1987) [1], Granqvist (1987-1990) [2, 3], Lampert(1983) [4, 5], otros.

Artículos sobre materiales electrocrómicos recientes son reportados por Carpenter M.K, y Corrigan D.A (1990) [6]. Específicamente trabajos en óxidos hidratados de níquel producidos por sputtering son reportados por Granqvist [1], Estrada [7, 8], Andersson [9], entre otros y por técnicas electroquímicas, Lampert [4], Gorenstein [11] Fantini [10], etc.

MOTIVACION-PROBLEMATICA Y OBJETIVOS

El propósito de este trabajo es contribuir en el estudio de los materiales electrocrómicos en dos direcciones importantes. La primera se orienta a la búsqueda de un material que posea un buen comportamiento electrocrómico, esto es que sea reversible, durable, eficiente, etc. y al mismo tiempo que su fabricación no requiera de altos costos de producción y equipamiento sofisticado. La segunda es la de contribuir en el mejor conocimiento de los procesos involucrados en el electrocromismo a fin de poder tomar acciones que conlleven a la optimización del material y sus posibles aplicaciones en "smart windows".

Los paneles electrocrómicos poseen potencialmente una interesante aplicación en ventanas, debido a la ventaja que proporciona el control dinámico de sus propiedades ópticas, que nos permitiría elegir las condiciones óptimas requeridas según el propósito de su utilización. Su uso es aún un campo poco explorado que se presenta con futuro: en la arquitectura no convencional como ventanas propiamente dichas, en la electrónica como filtros, en la industria automovilística en el área de los espejos retrovisores, sensores, displays etc.

Por otro lado, en la aplicación de los materiales electrocrómicos en ventanas se busca optimizar los siguientes aspectos: a.- Obtener un buen contraste óptico entre el estado oscuro y el estado claro, es decir un cambio de coloración del orden del 40% b.- Reversibilidad y estabilidad del electrocromismo, y c.-Una respuesta suficientemente rápida, es decir que el cambio de coloración se realice en un tiempo relativamente corto según sea los requerimientos de su aplicación. Así se estima como un buen tiempo de respuesta alrededor de 60 seg, para su aplicación en "smart windows". En este trabajo se evaluará estos aspectos, con el objeto de caracterizar el electrocromismo de los materiales que se han fabricado.

Uno de los principales problemas que enfrenta la producción de estos materiales para sus aplicaciones tecnológicas, es su durabilidad. Este factor es muy importante, ya que una vez degradado el material el proceso es irreversible, es decir pierde su electrocromismo. Se estima que una durabilidad aceptable para "smart windows" sería de por lo menos 10 años. En este trabajo se estudia este aspecto sometiendo al material a tratamiento térmico con el fin de analizar su influencia en la durabilidad.

Hasta el momento se conoce por la literatura, que el NiOxHy obtenido por "sputtering" es un buen material electrocrómico, [1, 9, 12]. Sin embargo se conoce poco aún de los procesos involucrados en el fenómeno electrocrómico, y la tecnología empleada en su producción en general es relativamente más costosa y sofisticada que las técnicas electroquímicas y químicas. El objetivo central de este trabajo es la fabricación de estos materiales electrocrómicos mediante técnicas de bajo costo y la caracterización de los parámetros involucrados en el fenómeno electrocrómico, que permita formular un modelo teórico del efecto electrocrómico en este material.

Para lograr estos objetivos se han empleado técnicas de fabricación basadas en procesos químicos, y la caracterización se ha realizado por técnicas electroquímicas tradicionales, como voltametrías cíclicas, amperometrías, potenciometrías, difracción de rayos X. Muchas de las medidas electroquímicas se asocian a mediciones "in situ" de la transmisión óptica.

CONTENIDO DEL TRABAJO

Este trabajo está organizado de la siguiente manera: En el Cap.I se describen los materiales electrocromicos en general, y entre estos se ubica a los óxidos hidratados de níquel, y se describen las reacciones químicas y transformaciones que sufre el material durante un cambio electrocromico. En el Cap. II se describen las técnicas usadas en la fabricación del material, es decir del NiOxHy, basadas en métodos químicos, como la pulverización reactiva en fase de vapor (PRFV), la deposición electroquímica, y la precipitación química. En el Cap.III se describen las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales fabricados por métodos químicos. Para conocer los procesos involucrados en la intercalación iónica usamos las técnicas electroquímicas. Para determinar el electrocromismo del material usamos técnicas ópticas, (como por ej.: medidas de la transmitancia). Para determinar la estructura del material, empleamos difracción de rayos X. En el Cap.IV se describen y analizan los resultados de la caracterización de las películas delgadas de NiOxHy obtenidas por los métodos descritos en el Cap.II. A continuación se discuten los resultados obtenidos y se identifican patrones de comportamiento en los materiales en estudio, luego tendremos las Conclusiones en la que se trata de dar un modelo de comportamiento del material fabricado. Finalmente en las recomendaciones y sugerencias damos la motivación para la continuación de este trabajo.

CAPITULO I

PELICULAS DELGADAS ELECTROCROMICAS.

I.1.SUPERFICIES SELECTIVAS DE LA RADIACION SOLAR

Los materiales, en general para cualquier longitud de onda, absorben, reflejan y transmiten la radiación. Este comportamiento puede ser caracterizado a través de sus constantes ópticas: el índice de refracción $n(k)$ y el coeficiente de extinción $K(\lambda)$, que dependen intrínsecamente del material [13].

En general se entiende por superficies selectivas a aquellos materiales que poseen propiedades ópticas con características diferenciadas, para determinados rango de longitud de onda (λ) del espectro de radiación electromagnético. Esto significa que algunas de las propiedades ópticas como la reflectancia (ρ), la transmitancia (τ), etc. tienen valores que se ajustan para una aplicación específica en los distintos rangos del espectro. Así se tiene una gama de superficies con diferentes tipos de selectividad, como los llamados espejos de calor, selectivos absorbentes, enfriadores por radiación, etc. [2, 13].

Los coeficientes que dan cuenta de las propiedades ópticas, la absorción (α), reflexión (ρ) y transmisión (τ), se definen como:

$$\alpha_{\lambda} = \frac{\text{Potencia absorbida por el cuerpo}}{\text{Potencia incidente en } \lambda}$$

$$\rho_{\lambda} = \frac{\text{Potencia reflejada por el cuerpo}}{\text{Potencia incidente en } \lambda}$$

$$\tau_{\lambda} = \frac{\text{Potencia transmitida por el cuerpo}}{\text{Potencia incidente en } \lambda}$$

Tomando en cuenta la conservación de energía, estos coeficientes deben satisfacer:

$$\alpha_{\lambda} + \tau_{\lambda} + \rho_{\lambda} = 1$$

Por otro lado el coeficiente de emitancia (ϵ) es definido como:

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{\text{Potencia emitida por el cuerpo}}{\text{Potencia emitida por el cuerpo negro}}$$

donde ambas potencias se refieren a la misma temperatura., Además la ley de Kirchhoff establece que:

$$\alpha_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}$$

El tipo de recubrimiento a usarse para regular el flujo de radiación solar dependerá de la aplicación específica que se busca. Así por ejm. en lugares donde el "clima es cálido" se presentan problemas de sobre calentamiento del ambiente habitacional debido a que la energía radiante que ingresa por las ventanas posee un gran ingrediente de radiación infra-roja. En este caso sería conveniente usar un recubrimiento en el vidrio de las ventanas cuya selectividad este orientada a dejar pasar la luz en el rango que permite la visualización de las cosas es decir en el rango de $0.4 < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$ y no dejar pasar la radiación que incluya el rango cercano al infra rojo (IR), o sea de $0.7 < \lambda < 3 \mu\text{m}$ haciendo que la ventana sea reflectante de la radiación IR (fig.1-b). Estos recubrimientos se llaman superficies de control solar y con ellas se puede disminuir el sobrecalentamiento en un 50 % sin perder visibilidad [14].

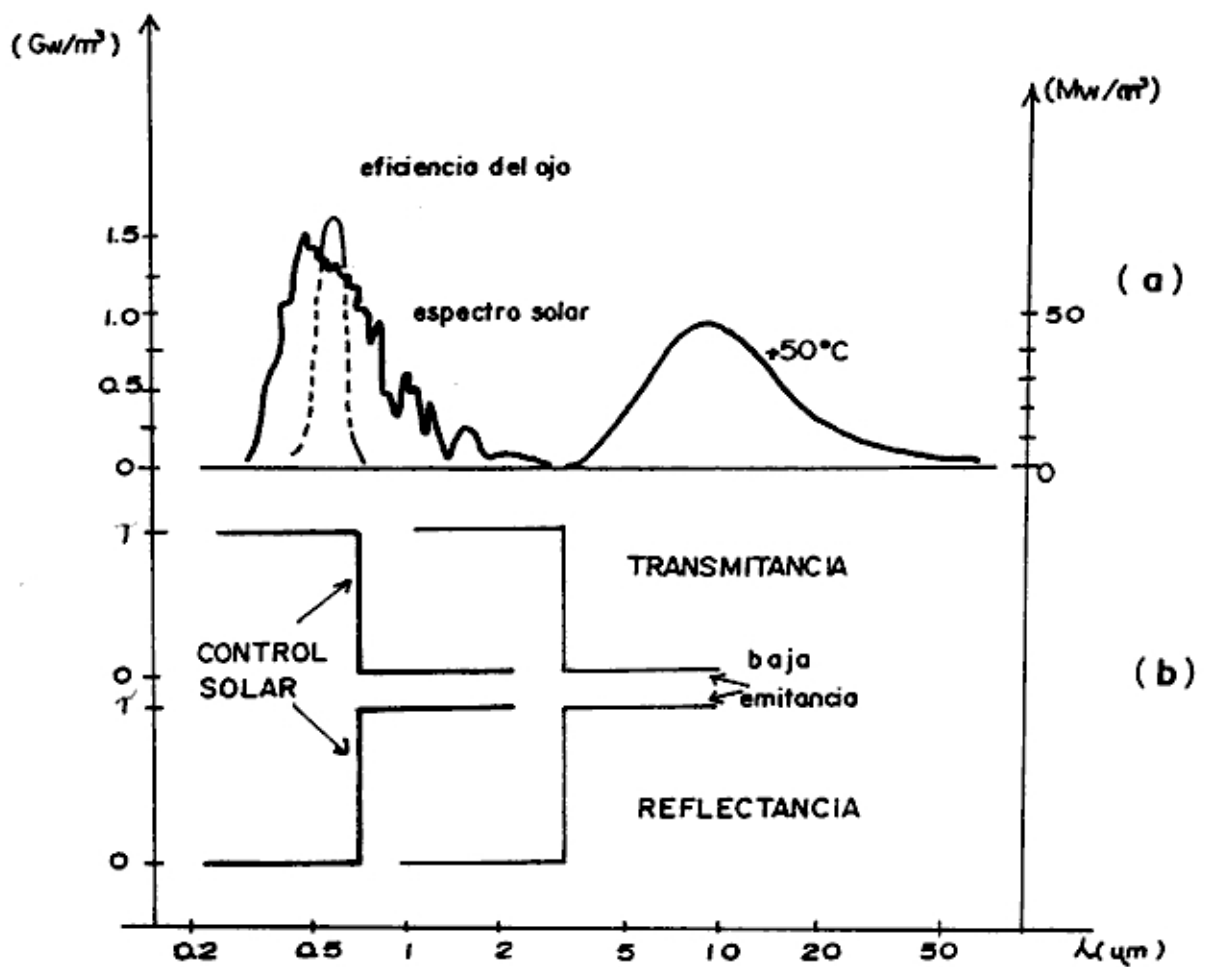


Figura: I.1 Superficies Selectivas para control Solar:

- a.- El Espectro Solar y el espectro de un cuerpo negro a la temperatura de 50°C
- b.- Trasmitancia y reflectancia en ventanas ideales para control solar de baja emisividad térmica.

En cambio en lugares en que el clima es frío, hay que evitar las pérdidas de calor que por radiación térmica se producen a través de las ventanas hacia el exterior de las viviendas. Un recubrimiento selectivo para esta necesidad, sería aquel que tenga alta trasmisividad tanto en el rango visible como en el infrarrojo es decir desde $0.3 \mu\text{m}$ hasta $3 \mu\text{m}$, pero deberá actuar como reflector en el rango térmico para no dejar escapar el calor del interior de la vivienda, es decir deberá tener la máxima reflectancia en el rango térmico, $3 < \lambda < 100 \mu\text{m}$, a estas se les llama espejos de calor.

I.2. CONTROL DEL FLUJO DE RADIACION

Las superficies selectivas (S.S) para controlar el flujo de radiación pueden ser estáticas y dinámicas.

S.S. Estáticas.- Se caracterizan porque sus propiedades ópticas permanecen sin cambios al variar las condiciones físicas externas como intensidad de radiación, presión, etc.. Estos recubrimientos pueden servir para control solar o para control de la emisividad térmica, por ejemplo: el óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) y el óxido de indio (ITO) son buenos espejos de calor de baja emisividad, y el TiO_2 para control solar [13].

S.S. Dinámicas.- Son aquellas superficies cuyas propiedades ópticas varían bajo condiciones ajustables de temperatura, luz, campo eléctrico, etc, y son de varios tipos:

- fotocromáticas: varían con el flujo de radiación.
- termocromáticas: varían con la temperatura.
- electrocromáticas: varían con la intensidad de campo eléctrico y también con la polaridad del mismo.

Desde que las condiciones climatológicas son variables, es evidente la ventaja funcional de los recubrimientos dinámicos respecto a las de carácter estático, ya que estos últimos no podrían adecuarse a la variabilidad climatológica.

El presente trabajo se enmarca dentro del estudio de los materiales electrocrómicos a fin de que los recubrimientos dinámicos estudiados puedan tener posibilidades de ser usados en los dispositivos que controlan los flujos de radiación en los sistemas arquitectónicos, más comúnmente conocidos como "smart windows".

1.3. MATERIALES ELECTROCROMICOS.

Son materiales cuyas propiedades ópticas pueden ser modificadas en forma persistente y reversible a través de una reacción electroquímica [15]. Esta modificación tiene las cualidades de permitir un control dinámico voluntario y además de poseer memoria, esto es que puede fijarse en un estado o condición óptica temporalmente, con una duración que varía según el material.

La variación de las propiedades ópticas se evidencia en un cambio de coloración en el material, entre un estado oscuro y uno claro, que será determinado por la cantidad de iones intercalados dentro de él; es decir por la inserción o extracción de iones del material, bajo la acción de un pequeño voltaje. Algunos materiales se tornan oscuros en una reacción catódica (WO_3) y otros en una reacción anódica (Ir_2O_3), [15].

Los primeros materiales con cambio de color asociado a la inserción o extracción de iones fueron reportados por Brim (1971) para sales de sodio-tungsteno. Actualmente se conocen muchos materiales en los que se evidencia electro-

cromismo, como en óxidos de metales de transición, W, V, Ni, Mo, Ti, Ir, etc.[2] y en algunas sustancias orgánicas [2, 4].

Desde 1980 se han intensificado las investigaciones sobre materiales y dispositivos electrocrómicos, particularmente en los llamados "smart windows" (Carpenter, [16] 1987, Svensson [1] y Granqvist, [2, 3] 1984-1990, Yu, [17] 1987, Estrada, [8] 1990, Gorenstein, [10, 12] (1987-1990) etc.).

En la figura (I.2) tenemos un ensamblaje típico de un dispositivo electrocrómico para "smart windows".

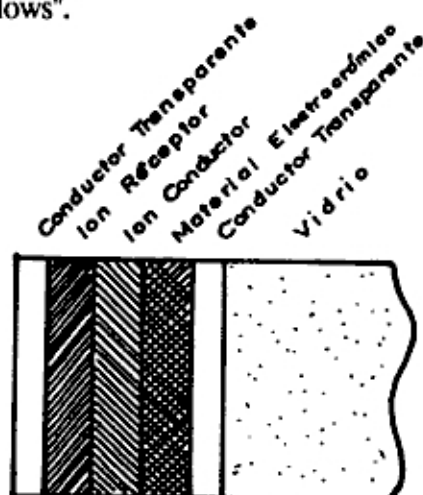


Figura I.2: Esquema básico de un recubrimiento electrocrómico para "smart windows"[2].

El ensamblaje tipo batería como se muestra en la figura requiere de dos conductores transparentes entre los cuales se debe aplicar la diferencia de potencial o campo eléctrico. El material almacenador de iones proporciona y recibe los iones que entran y salen del material electrocrómico. La coloración y clareamiento viene justamente acompañando esta inserción/extracción de iones. El tiempo que toma la máxima decoloración, es el tiempo de respuesta del dispositivo y es un

factor importante aunque no crítico para las "smart windows", en los cuales son permisibles tiempos en orden de minutos.

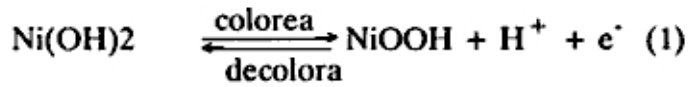
Uno de los materiales más estudiados es WO_3 que colorea catódicamente, en solución acuosa de HCl; se reduce tomando una coloración amarillenta y en la oxidación se torna de color azul, con la formación de H_xWO_3 . [18].

Una importante categoría de materiales electrocrómicos son los óxidos hidratados de níquel [19]. Sobre estos materiales trataremos con más detenimiento en lo que sigue de este trabajo.

1.4.-ELECTROCROMISMO DE RECUBRIMIENTOS DE OXIDOS HIDRATADOS DE Ni.

El electrocromismo en óxidos hidratados de Ni fueron estudiados inicialmente por Lampert, (1984) [19]. Lampert reporta la eficiencia en la coloración en la región visible para aplicaciones en ventanas selectivas, llamadas "smart windows". Así para películas delgadas de NiO_xH_y electrodepositadas sobre un conductor transparente como el óxido de indio, reporta un cambio de coloración en el rango visible bien pronunciado, teniendo una transmisión en el estado claro de 80% y 10% en el estado oscuro [19]. En tanto que en las cercanías del infrarojo el cambio de coloración se evidencia pero no es pronunciado, así la transmisión es de 75% para el estado claro, 60% para el estado oscuro.

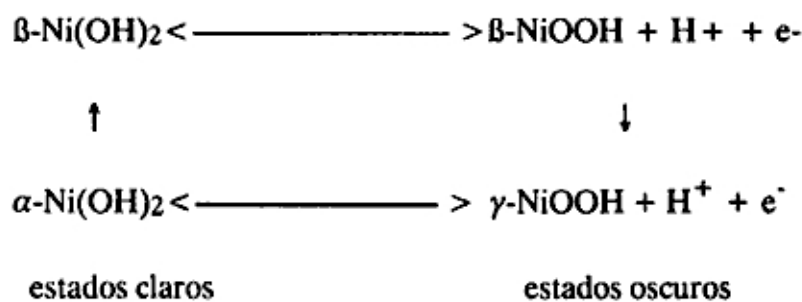
Sometida la película delgada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a un proceso de oxidación en una solución alcalina, el producto de la oxidación es descrito como NiOOH (oxihidróxido). La reacción general que se acepta para las reacciones de oxidación y reducción del hidróxido de níquel en solución alcalina es la siguiente: [20].



El cambio de coloración del material está ligado a la inserción o extracción de iones (presumiblemente protones) del óxido de níquel, correspondiendo a los procesos de oxidación el estado oscuro y a los de reducción el estado claro. Dependiendo de las condiciones de formación de la película delgada, diferentes estructuras son posibles de obtenerse en la fase transparente. La más estable se llama β -Ni(OH)₂ y otra más hidratada, α -Ni(OH)₂, de estructura inestable [16, 21, 22].

El producto oxihidróxido NiOOH también puede presentar diferentes fases: β -NiOOH menos estable y γ -NiOOH más estable. Estas fases en principio pueden ser identificadas en las voltametrías cíclicas. En efecto, intensos trabajos de electroquímica [16, 23], muestran diferentes picos de reacción atribuibles a las diferentes fases presentes en el material durante el proceso de intercalación.

Bode propuso un diagrama de las posibles fases que se pueden presentar, mediante el siguiente esquema [20].



Sin embargo, aún no han sido caracterizadas con certeza cada una de estas fases mediante técnicas alternativas de modo que no se tiene en la actualidad un entendimiento completo de las diferencias estructurales de las fases presentes en estos materiales, de naturaleza compleja.

CAPITULO II

ELABORACION DE PELICULAS DELGADAS DE NiOxHy BASADOS EN METODOS QUIMICOS

II.1.-GENERALIDADES

Existen múltiples técnicas para la fabricación de películas delgadas, unas basadas en métodos físicos como la técnica de "sputtering", otras en métodos de crecimiento de cristales, como el "solgel", y otras por métodos químicos como el de la electrodeposición o el de la pulverización en fase de vapor etc. En este trabajo hemos utilizado los métodos químicos para fabricar nuestros recubrimientos.

Hay muchos reportes de trabajos sobre las películas delgadas de NiOxHy electrocrómicas, debido al gran interés científico que ha despertado éste material. Sin embargo aún existen aspectos por dilucidar que permitan formular un modelo que explique su comportamiento electrocrómico. Este trabajo esta encaminado a contribuir en este objetivo, aportando nuevos elementos en la fabricación y caracterización del NiOxHy.

Los métodos químicos en general, presentan la ventaja de ser técnicas de bajo costo, fáciles de implementar y bajo condiciones apropiadas, pueden producirse materiales de buena calidad. De allí nuestro interés por emplear estas técnicas.

El presente trabajo reporta el uso de tres técnicas basadas en métodos químicos, para la elaboración de las películas delgadas de NiOxHy. Estas son:

- pulverización reactiva en fase de vapor, (PRFV). llamada comúnmente " Spray Pyrolis".
- técnica electroquímica de deposición de películas delgadas, o simplemente "electrodeposición"
- técnica de inmersión química alternada conocida como "dipping".

II.2. OBTENCION DE PELICULAS DELGADAS DE NiO_xHy USANDO TECNICAS ELECTROQUIMICAS DE DEPOSICION.

La técnica electroquímica de deposición de películas delgadas o electrodeposición esta basada en un proceso electrolítico similar al empleado en la anodización. En nuestro caso como ánodo se usó una plaquita de platino, como cátodo el sustrato de vidrio recubierto con un conductor transparente, como el SnO₂ ó ITO (óxido de indio), (menor de 100Ω/□).La solución electrolítica usada deberá contener los iones del material que se desea depositar sobre el sustrato. En nuestro trabajo usamos la solución Wynne Jones [24], cuya composición es la siguiente:

- sulfato de níquel: 0.1 Molar(M)
- acetato de sodium: 0.1 M
- hidróxido de potasio: 0.001 M
- agua tridestilada.

La solución en esta concentración tiene PH 7.2.

El equipo usado en la fabricación de las películas por éste método electroquímico fue básicamente el siguiente:

- a).-una celda electrolítica de acrílico o de vidrio en donde se localizaron:
 - electrodo de trabajo (ET) (sustrato de vidrio recubierto de SnO₂).

- electrodo auxiliar o contra electrodo (CE), (lámina de platina).
- electrodo de referencia (ER), (calomel saturado).

b).-un potencióstato: PAR -173 asociado a un Programador Universal PAR_175.

c).-un registrador x-y HP-70046-B (ver apéndice).

Previa a la deposición se limpió cuidadosamente el sustrato, debido a que en esta técnica así como en las otras técnicas químicas la limpieza es fundamental particularmente para la adherencia de la película. En casos simples se procedió a lavar el sustrato usando agua y detergente a fin de eliminar todo resago de polvo y grasa en su superficie, luego se enjuagó con abundante agua ordinaria, seguidamente se enjuagó con agua destilada. Finalmente se secó con aire o nitrógeno.

Sin embargo en casos persistentes de grasa u otros agentes contaminantes se procedió a una limpieza más profunda, como la que indicamos a continuación, en la siguiente secuencia:

- 1.- se lavó con agua y detergente refregando la superficie sin maltratar la película conductora,
- 2.- se enjuagó con agua destilada, removiendo las impurezas mediante baño ultrasónico en agua destilada y se volvió a enjuagar,
- 3.- se procedió a la limpieza con ácido nítrico diluido, removiendo en el ultrasonido por unos minutos,
- 4.- se procedió con el enjuague como en el paso 2,
- 5.- en algunos casos extremos, se hirvió el sustrato en acetona, durante 5 minutos, dentro de una campana extractora,
- 6.- se procedió como en el paso 2, finalmente,
- 7.- se secó con nitrógeno.

La electrodeposición de las películas delgadas de NiOxHy se consiguió por barrido cíclico de una diferencia de potencial, entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, de variación continua (triangular), entre -0.9 y 1.2 V vs ECS, con una velocidad de barrido de 20mV/seg. El número de ciclos para formar la película delgada fue variado entre 10 y 20 ciclos.

El espesor de la película es dependiente del número de ciclos. El crecimiento de la película fue registrado, mediante gráficos de corriente vs potencial (I vs V), como el que se aprecia en la figura (II.1)

La figura II.1 muestra las curvas de crecimiento de la película durante 13 ciclos. Observamos que el proceso anódico (región A), el rango de -0.3V a +0.7V es electroquímicamente inerte, seguida de una región con corriente anódica que nos indica que esta ocurriendo una reacción electroquímica. En esta región observamos lo siguiente:

- a partir del primer ciclo se presenta un pico anódico que va creciendo ciclo a ciclo a la par que se observa un corrimiento hacia valores de potencial mayores. Al principio este crecimiento es notable, y se hace menos apreciable a partir del 10mo ciclo.
- un segundo pico no tan notable se presenta a la izquierda del pico original.

En las pruebas preliminares se observó que no hay crecimiento notorio de los picos después de 30 ciclos. También se apreció que si se llega a valores de potencial de más de 1.2 V se entra a una región de evolución de oxígeno.

En el proceso catódico (región B), el proceso electroquímico tiene lugar ente los valores de potencial + 1.1 V y +0.3 V, seguida de una región inerte electro-

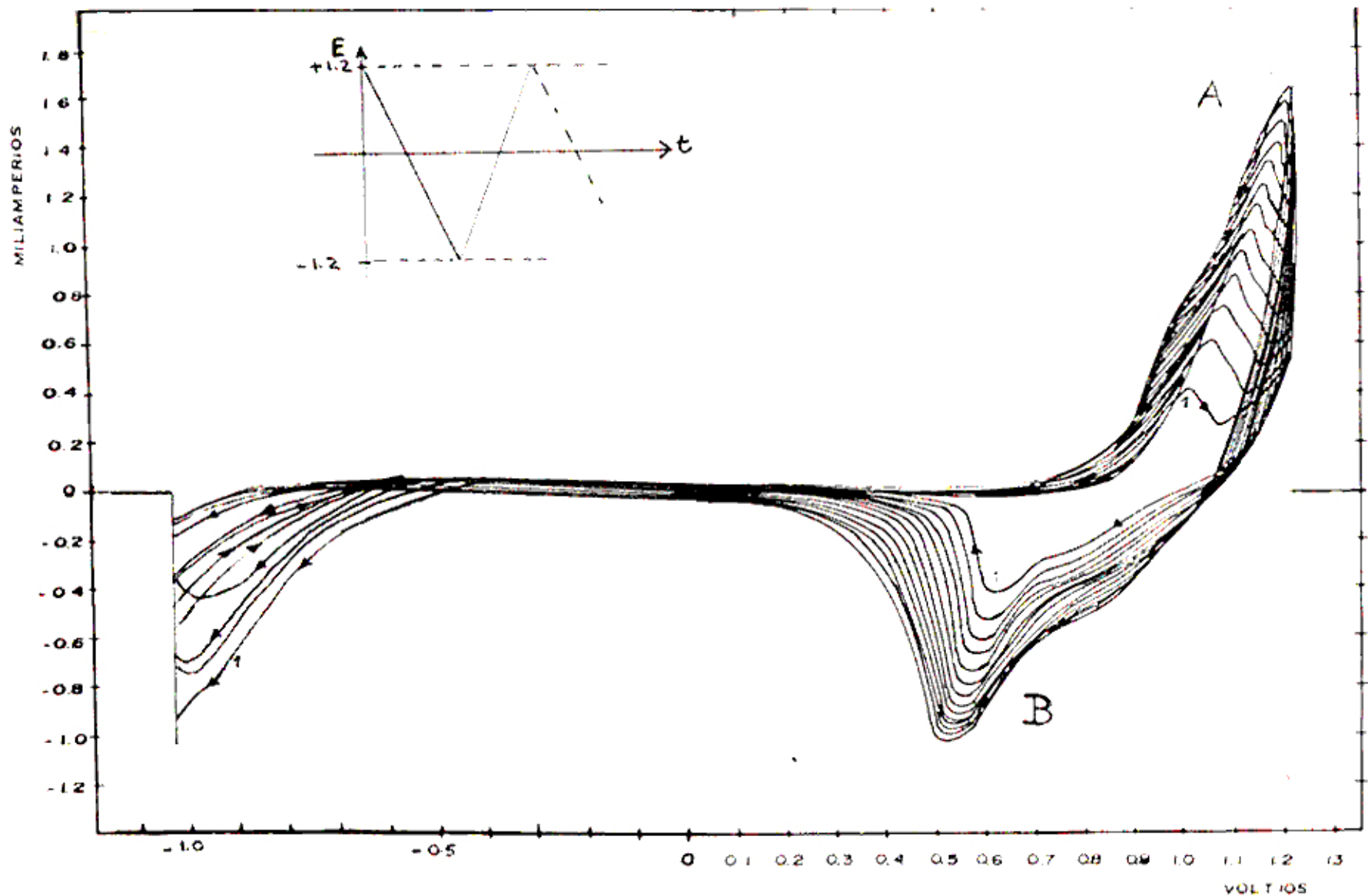


Figura II.1: Crecimiento de una película delgada de Hidróxido de Níquel, obtenida por deposición electroquímica, en solución Wynne Jones (1M), Velocidad de barrido 20 mV/s sobre sustrato de SnO₂. Área del sustrato: 1.2cm².

químicamente, hasta el límite de potencial inferior, si se deja avanzar a potenciales menores se presenta evolución de hidrógeno. En la región activa se observa lo siguiente:

- desde el primer ciclo se presenta un pico catódico, que crece y a la par experimenta un corrimiento hacia valores menores de potencial, en forma similar a lo que acontece con la región anódica.
- aparece a la derecha del pico original un segundo pico catódico no tan notable.

Se pudo apreciar por simple inspección visual del sustrato que un proceso electrocromático de coloración/clareamiento comienza a presentarse en 2 ó 3 ciclos y va intensificándose para mayor número de ciclos. Por el incremento de la corriente se puede deducir que hay una carga electrónica entrando al material. El proceso de deposición requiere de 2 electrones para precipitar una molécula de Ni(OH)_2 [10]. La presencia de los picos anódico/catódico esta asociada a la reversibilidad del proceso de transformación del $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$.

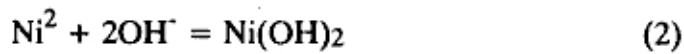
Analizando la carga anódica Q_a y la carga catódica Q_c de los primeros ciclos (Tabla I), deducimos que la película de Ni(OH)_2 depositada es sólo parcialmente transformada en NiOOH . Se requiere de un electrón para que el Ni(OH)_2 pase a NiOOH . Cuando los valores de Q_a y Q_c se van equiparando quiere decir que el proceso de deposición llega a su fin, y la película depositada es electroquímicamente activa, en lo que concierne al proceso de transformación reversible $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$.

TABLA I: VALORES DE CARGA ANODICA Y CARGA CATODICA DURANTE EL CRECIMIENTO DE LA PELICULA DELGADA DE NiOxHy ELECTRODEPOSITADA. (Fig. II.1)

Número de ciclo	Carga depositada mC/cm ²	Carga anódica mC/cm ²	Carga Catódica mC/cm ²
1	-10.1	5.66	-4.16
2	-9.2	7.30	-5.58
3	-8.4	8.42	-6.39
4	-7.8	9.45	-7.26
5	-6.7	10.26	-8.35
6	-5.4	11.10	-9.58
7	-4.9	12.00	-10.70
8	-4.6	13.43	-11.96
9	-3.7	14.87	-13.34
10	-2.3	15.62	-14.59
11	-1.9	16.87	-15.67
12	-1.8	17.33	-16.75
13	-1.2	17.62	-17.59

II.3. ELABORACION DE PELICULAS DELGADAS DE NiO_xHy POR LA TECNICA QUIMICA DE INMERSION ALTERNADA.

La técnica de "dipping" se basa en la precipitación química o electrodisolución de una solución ante la presencia de otra [22]. Una de ellas contiene el ión metálico, como en nuestro trabajo los iones Ni⁺² y la otra contiene los iones OH⁻, de modo que por ejemplo en nuestro caso, la posible reacción a ocurrir en el sustrato sea:



formándose el hidróxido de níquel.

En el presente trabajo la precipitación se hizo sobre un sustrato de vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (SnO₂), el cual se sumerge en

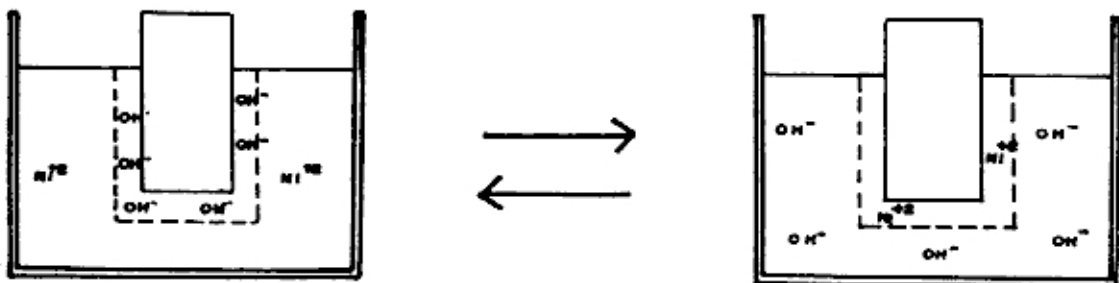


Figura II.2: Esquema de la deposición del hidróxido de níquel por la técnica de precipitación química alternada.

forma alternada en cada una de las soluciones, durante períodos de tiempo iguales y cortos, primero en la solución que contiene los iones OH^- e inmediatamente en la otra solución que contiene el ión metálico. Este proceso se repite un número apropiado de veces, (ver figura II.2). La reacción antes mencionada ocurre en la interface y la precipitación se queda impregnada en la superficie del sustrato.

La concentración de cada solución, el número de inmersiones y la duración de cada inmersión, determinan el espesor de la película delgada y también su homogeneidad y adherencia.

Para la elaboración del NiOxHy mediante la técnica del dipping se utilizó una solución de hidróxido de potasio (KOH) con una concentración de 0.05 molar, que proporciona los iones OH^- , y otra de nitrato de níquel ($\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) en concentración de 0.05 molar, que proporciona los iones Ni^{+2} , al reaccionar en la interfase del sustrato con la solución dan lugar a la formación de la película delgada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Las películas se fabricaron bajo las siguientes condiciones de trabajo:

- el tiempo de inmersión en cada solución, se varió entre 5 segundos y 30 segundos.
- el número de inmersiones alternadas se varió entre 5 y 30 veces en cada solución
- la temperatura de trabajo, fue la ambiental.

La elección de los valores óptimos de tiempo y número de inmersiones será discutida en el cap IV, pero la caracterización de las muestras procedió para aquellas obtenidas en las siguientes condiciones: 15 inmersiones alternadas con duración de 15 segundos cada inmersión.

II.4.-OBTENCION DE PELICULAS DELGADAS DE NiO_x POR LA TECNICA DE PULVERIZACION EN FASE DE VAPOR.

Esta técnica se basa en la pulverización de una solución por medio de un gas como aire o nitrógeno, a fin de formar un aerosol de gotitas muy finas (con un diámetro del orden de micrones), conteniendo el material que desea depositarse, el cual es transportado por el gas hasta la superficie de un sustrato caliente, donde tiene lugar una reacción química endotérmica. Como resultado de ésta reacción las partículas del material, se adhieren a la superficie del sustrato formando una película delgada muy fina. Las características estructurales y el espesor de la película obtenida dependen esencialmente de las siguientes variables: tiempo de pulverización, fórmula y concentración de la solución, temperatura del sustrato, flujo del gas portador. Estas variables intervienen en la optimización del material depositado. [14].

El diseño del pulverizador debe garantizar que sólo las gotas más finas lleguen a las vecindades del sustrato, a fin de obtener películas de buena calidad y el proceso sea más controlable.

El sistema utilizado para el pulverizado en éste trabajo se muestra en la figura II.3. Este diseño permite seleccionar, por gravedad, el tamaño de las gotas. Así mismo, mediante el control apropiado de los parámetros de deposición se permite un fácil control de la reproducibilidad de las películas. La pulverización de la solución ocurre en la zona (a) del sistema, luego en la zona (b) tiene lugar la discriminación de las gotas por su tamaño, de modo que lleguen a las vecindades del sustrato caliente, zona (c), sólo aquellas que están por debajo de un diámetro crítico.

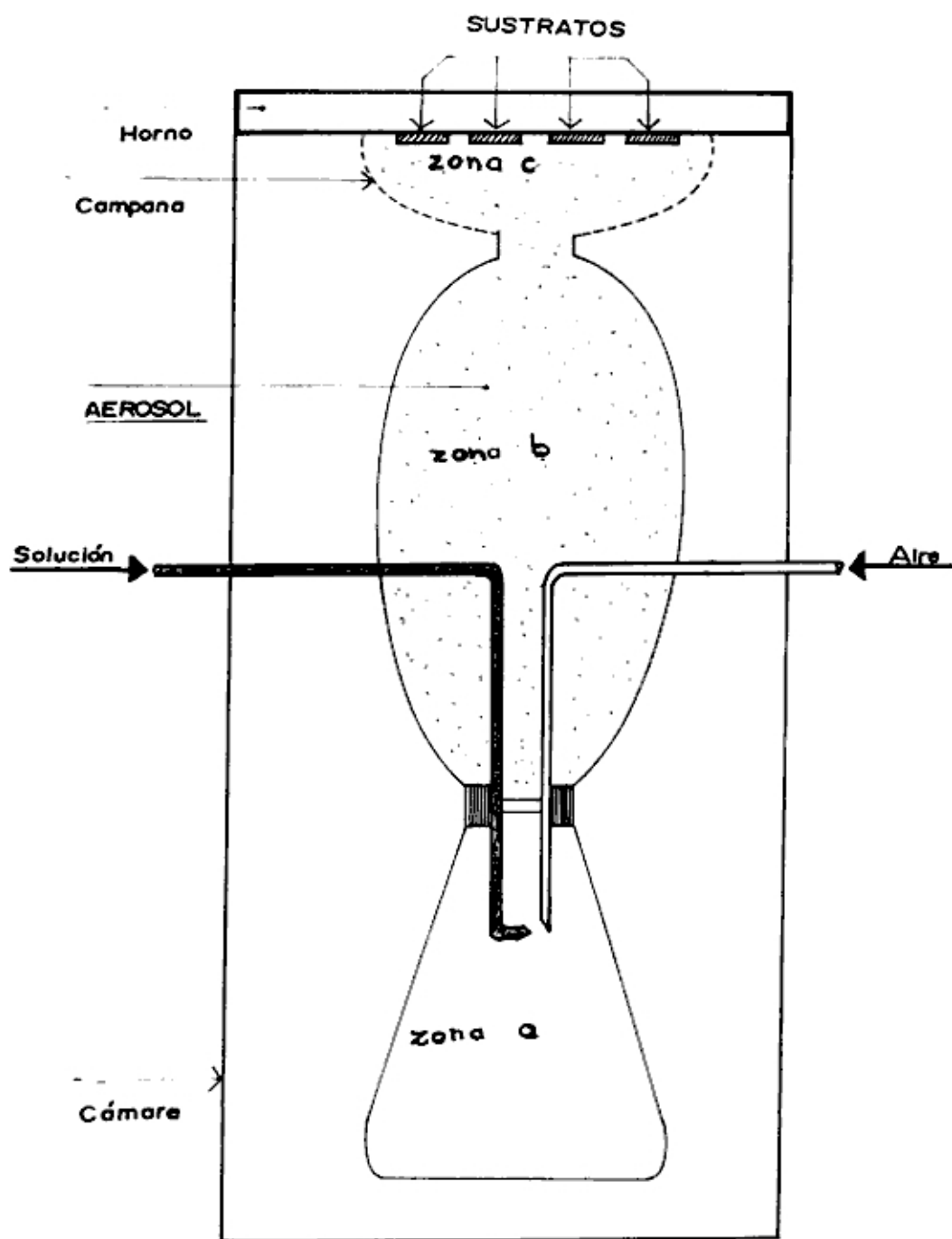


Figura II.3: Esquema de la cámara de deposición con la técnica de pulverización reactiva en fase de vapor

La figura II.4 muestra esquemáticamente el proceso de descomposición de la solución en función de la temperatura. La configuración más apropiada para obtener películas de buena calidad ésta representada en la forma C del gráfico [29,3], correspondiente a una descomposición química en fase de vapor (CVD) [14,25]. Si la temperatura es demasiado alta (forma D) la solución se deposita cristalizada y poco homogénea, en cambio si la temperatura es muy baja (formas A y B) las partículas precipitan sobre el sustrato formando una capa de polvo fino de apariencia lechosa y de estructura amorfa.

Podemos decir en resumen que en un proceso de PRFV pueden suceder las siguientes reacciones (fig.II.4):

forma A: las gotas llegan al sustrato y al evaporarse el solvente queda un precipitado sólido, tipo polvo que no tiene adherencia en el sustrato.

forma B: se evapora el solvente antes de que las gotas lleguen al sustrato y la precipitación se produce en fase sólida.

forma C: el solvente se evapora, el compuesto se vaporiza, la difusión de estos vapores llegan a las cercanías del sustrato, se produce una reacción química y se deposita la película. Esta es la situación óptima de deposición.

forma D: a muy alta temperatura la reacción química se realiza, mucho antes de llegar al sustrato, dando lugar a la formación de productos sólidos finamente divididos que se depositan sobre el sustrato.

En este trabajo para fabricar las películas delgadas de NiOx por el método químico de pulverización reactiva en fase de vapor se utilizó una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, usando aire como gas portador y un sustrato de vidrio corriente previamente recubierto con una película delgada conductora transparente de

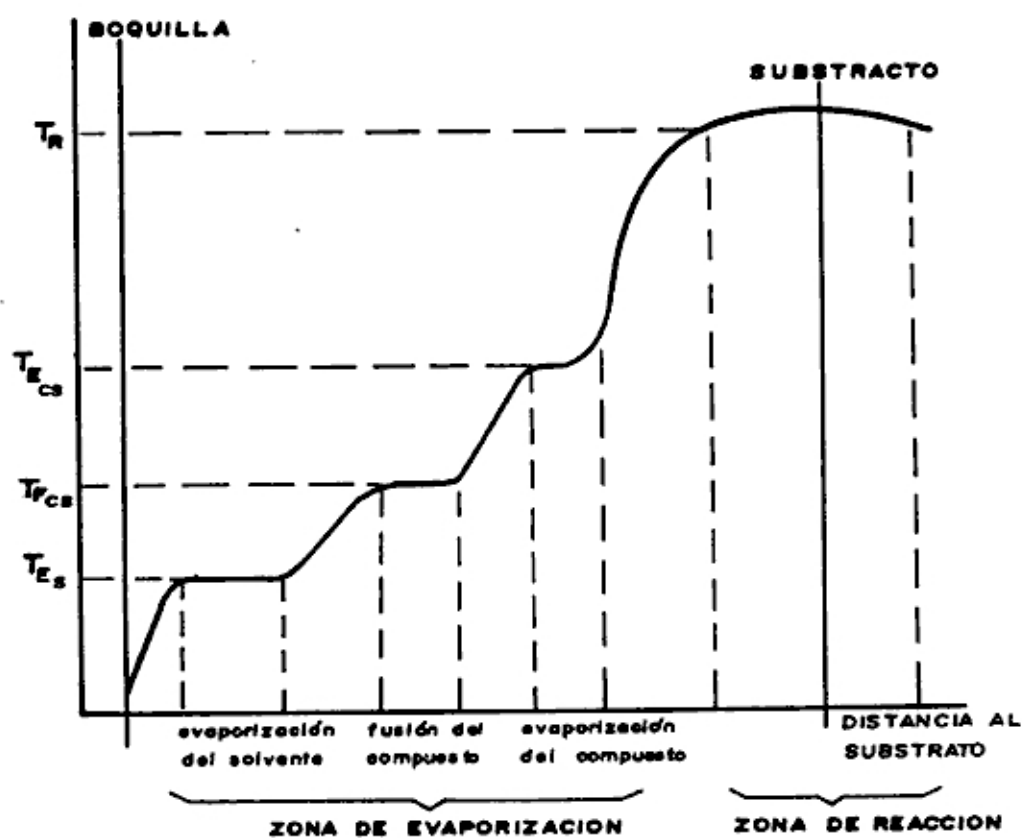
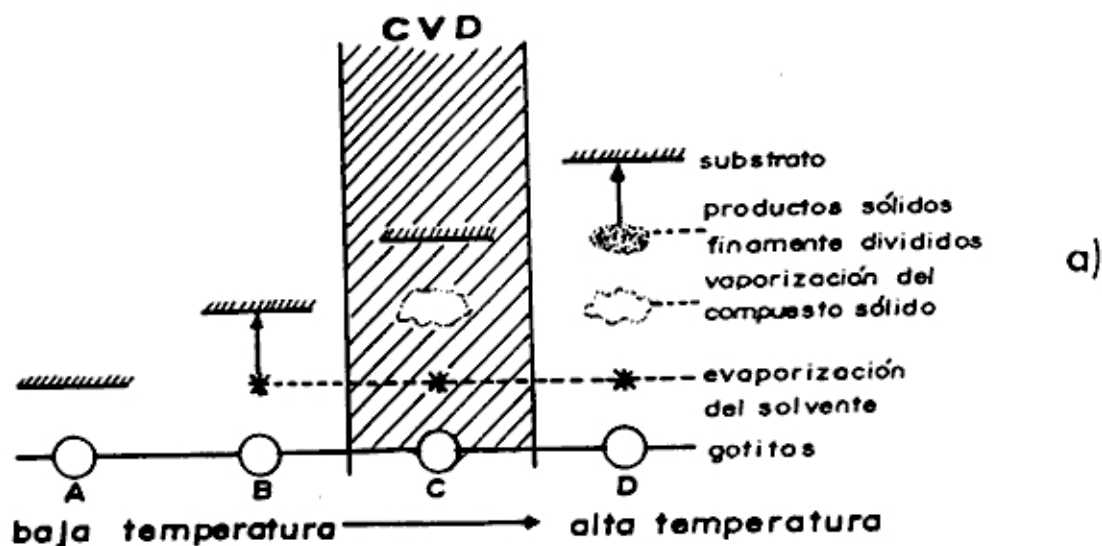


Figura II.4 (b) Perfil de la temperatura en las vecindades del sustrato., (a) Esquema de descomposición en función de la temperatura.[14].

SnO₂, calentado a temperaturas de trabajo entre 250° C y 450° C. Las películas de SnO₂ también fueron producidas por PRFV, mediante técnicas y parámetros desarrollados en nuestro laboratorio.[26].

Durante la fabricación de la película delgada electrocrómica de NiOx se controlaron los siguientes parámetros a fin de lograr condiciones óptimas de deposición:

- concentración molar de la solución de Ni(NO₃)₂.6H₂O.
- distancia del pulverizador al sustrato.
- temperatura del sustrato.
- tiempo de pulverizado.
- flujo del aire para el pulverizado.
- formas de la boquilla del sistema de pulverización.

Supuestamente la reacción de descomposición térmica del Ni(NO₃)₂ que da origen al depósito de óxido de níquel es:



Los parámetros óptimos que nos llevaron a la obtención de la película de óxido de níquel fueron determinados teniendo en cuenta la homogeneidad, la transparencia, el espesor de la película ($\cong 600 \text{ \AA}$), etc.

Se usaron los siguientes parámetros:

- flujo de aire: 15 lt/min .
- concentración de la solución: 1 molar,
- temperatura del sustrato: 420° C .
- tiempo de pulverizado: 1 hora 30 minutos.

- distancia de la boquilla al sustrato: 5 cm.
- forma de la boquilla: rectangular; 3mm de abertura, 5cm de largo.

CAPITULO III

TECNICAS DE CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS

En este capítulo se describirán las principales técnicas de caracterización empleadas en este trabajo. Esencialmente se describirán las técnicas para la caracterización electroquímica, óptica y estructural.

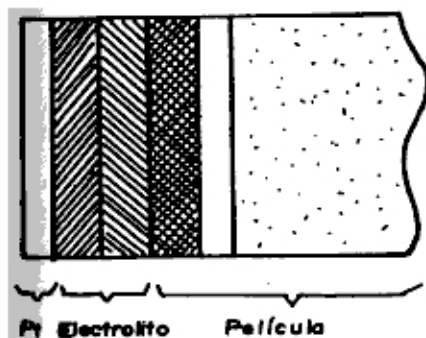
III.1.-TECNICAS ELECTROQUIMICAS

El electrocromismo de las películas o recubrimientos delgados se presentan debido a la inserción o extracción de iones en la película, como ya hemos descrito anteriormente (Ver sección I.3), de este modo las técnicas electroquímicas son ideales para el estudio de estos procesos de inserción /extracción iónica.

Una celda electrolítica nos proporciona la forma adecuada de hacer el ensamble tipo batería necesario para tener una configuración "smart window" (ver sección I.3), con el fin de facilitar la variación de los parámetros experimentales. Las figuras III.1 (a y b) muestran ambas disposiciones comparativamente.

El electrolito utilizado para este trabajo es una solución alcalina de KOH que proveerá a la película electrocromática de los iones H^+ para el proceso redox que se da en la reacción electrocromática. Por otro lado es bien conocido que el hidróxido de níquel es muy estable en medios alcalinos, [10].

El contraelectrodo (CE) es una lámina de platino y el electrodo de trabajo (ET) es la película electrocromática. Se usó como electrodo de referencia (ER), calomel saturado.



221

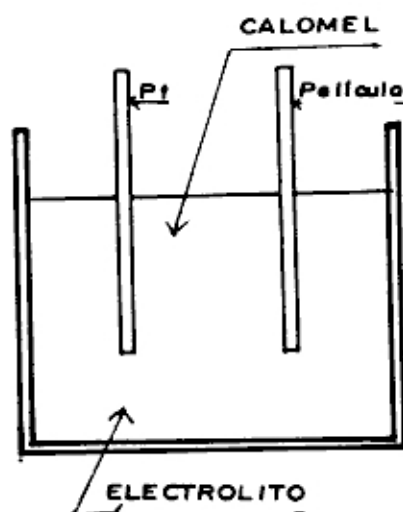


fig (a) fig (b)
 Figura III.1: Esquema comparativo del ensamblaje de una "smart, window" (a) y el ensamblaje simulado para trabajo, experimental de la misma (b).

Con el Potenciostato se procedió a la aplicación de las diferentes técnicas electroquímicas, cuyos resultados se registran mediante un graficador x-y, x-t, facilitando la interpretación de los procesos que ocurren en la celda electroquímica.

III.1.1 VOLTAMETRIA CICLICA

En esta técnica electroquímica un potencial $E(t)$ es aplicado entre el electrodo de trabajo, y el de referencia, en forma continua y cíclica en el tiempo (usualmente es una función triangular) entre un valor mínimo de potencial y un valor máximo de potencial. (ver figura III.2)

La corriente I de respuesta es registrada para cada potencial por lo que se pueden obtener gráficos I vs E cuya forma típica es denominada voltamograma (ver figura III.3).

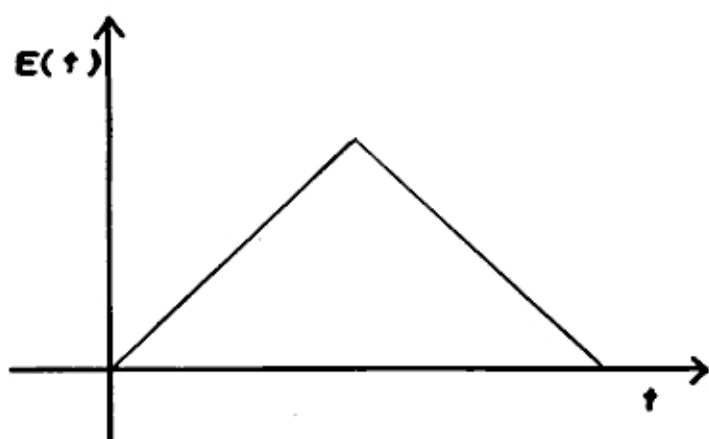


Figura III.2: Potencial triangular aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

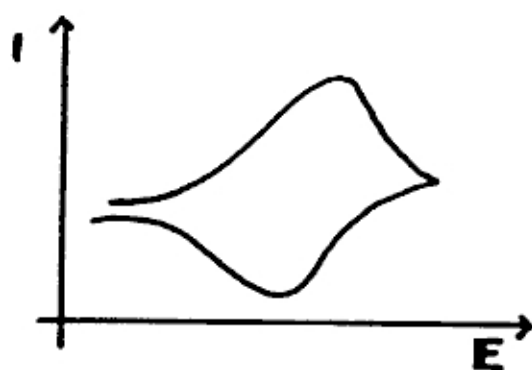


Figura III.3: Voltamograma típico de una diferencia, de potencial $E(t)$, cíclico, triangular, I (corriente)vs E (potencial de variación continua).

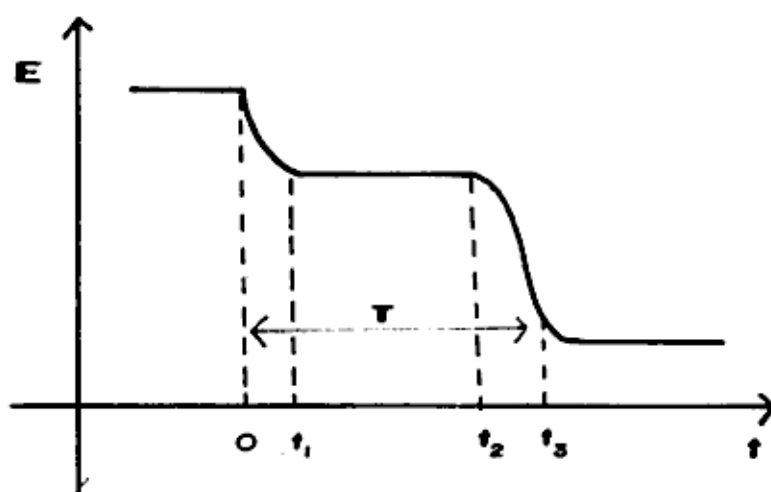
La velocidad de barrido del potencial se elige de acuerdo a la rapidez con que ocurren los procesos de inserción/extracción de iones en el material a fin de que se produzca una reacción electroquímica completa.

Las posibilidades de interpretación de un voltamograma son variadas y de gran utilidad para entender el mecanismo de la intercalación iónica:

- el área bajo la curva I vs E nos da información de la carga que entra (Q_a) y la carga que sale (Q_c) del material electrocrómico, ya que al conocerse la velocidad de barrido el área de dicha curva es proporcional a $I \times t$.
- también es posible determinar algunos procesos mediante la identificación de valores límites de corriente y/o voltaje, lo cual permite por ejemplo determinar el rango de trabajo de la reacción electrocrómica, así como la estabilidad del electrolito.
- la comparación de las voltametrías de los primeros ciclos respecto de los subsiguientes, nos da información sobre la evolución del proceso electrocrómico.
- el número de picos anódicos o catódicos nos indica el número de procesos electroquímicos que están ocurriendo y también nos informa sobre la reversibilidad de estos mismos procesos.

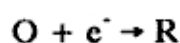
III.1.2.- CRONOPOTENCIOMETRIA

Es una técnica electroquímica que consiste en el estudio de la variación de la diferencia de potencial entre el ET y el ER con el tiempo, cuando se aplica a la muestra una corriente constante [27]. (ver figura III.4)



FiguraIII.4: Gráfico típico de una cronopotenciometría, (E vs t).
 τ = medida del tiempo de transición

Cuando un sistema en equilibrio es sometido a una corriente catódica, el potencial rápidamente decrece y continua decreciendo en tanto alguna especie en la interfase continúe en proceso de reducción,



A pesar de que la corriente aplicada es constante, ésta en realidad tiene dos componentes: una corriente faradaica (I_f) variable con el tiempo, y una corriente (I_c) dependiente de la razón de cambio del mismo potencial en el tiempo y de la capacidad de la muestra [27].

$$I_c = C(dE/dt)$$

en donde C es la capacitancia del sistema .

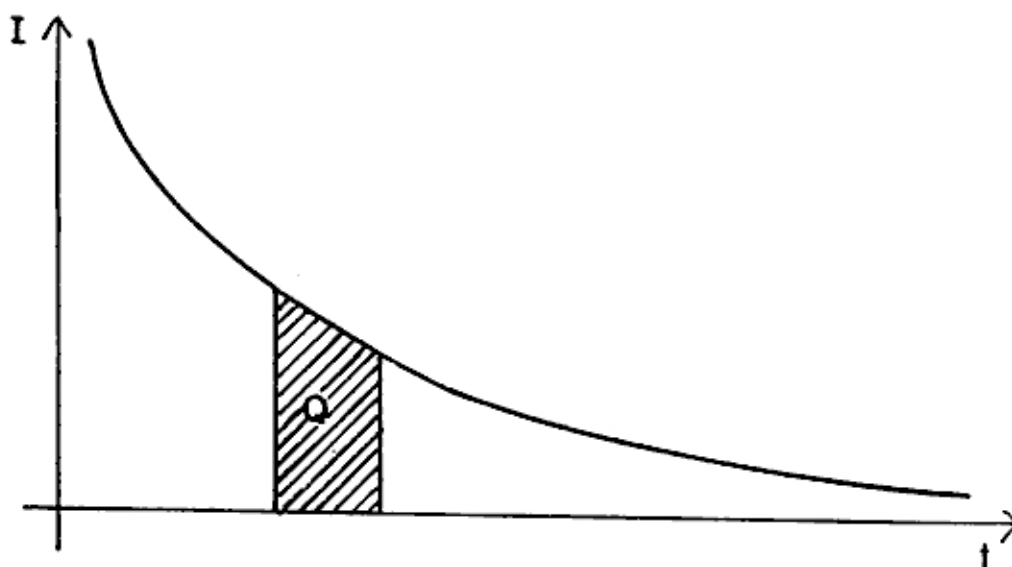


Figura III.5: Gráfico típico de una cronoamperometría (I vs t)

Este tipo de gráficos nos permitirá identificar las fases presentes en el proceso electroquímico determinando los diferentes niveles de potencial.

III.1.3. CRONOAMPEROMETRIA

Esta técnica electroquímica esta basada en la aplicación de, una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (ET) y el de referencia (ER), de valor constante, para observar la variación de la corriente en el tiempo. La respuesta típica es tal como se muestra en la figura III.5.

Este gráfico asociado a la medida "in situ" de la trasmitancia, nos permite conocer el tiempo de respuesta del material en el proceso de intercalación anódica y catódica. Es decir el tiempo empleado por el sistema para el coloración/decoloración.

Una información indirecta que nos proporciona esta técnica es la de la carga transferida en el proceso de intercalación

$$Q(t) = \int I(t) dt$$

En el gráfico el valor de la carga se podrá encontrar como el área bajo la curva. La misma información se puede obtener de una cronopotenciometría, la carga es calculada multiplicando la corriente aplicada por el tiempo al final de la reacción electrocrómica, indicado por la variación brusca del potencial, que busca una reacción electroquímica diferente. Esto es más fácilmente observado en la reacción catódica.

La cronoamperometría así como la cronopotenciometría cuando es asociada con medidas de transmitancia óptica in situ deviene en una forma eficiente de caracterizar los procesos que se dan en el fenómeno electrocrómico.

En este trabajo hemos particularmente enfatizado el uso de éste procedimiento de trabajo.

III.2.TECNICAS OPTICAS

III.2.1.-TRANSMITANCIA ESPECTRAL

La transmitancia espectral nos permite caracterizar el comportamiento óptico del material para los diferentes estados de coloración de la muestra. Estas medidas son necesarias para la obtención de las constantes ópticas, como el índice de refracción, coeficiente de extinción, así como evaluar el comportamiento electrocrómico para los diferentes rangos espectrales.

La medición de la transmitancia espectral es muy difícil realizarla in situ, con las medidas electroquímicas, por lo que el procedimiento natural consiste en elegir un estado de coloración determinado, extraer la muestra de la celda y llevarla al espectrofotómetro, donde se realizará la medición. Se repetirá el procedimiento para los estados de coloración que sean de interés, entre los estados de máxima a mínima transparencia.

III.2.2. TRANSMITANCIA MONOCROMÁTICA IN SITU

Este procedimiento óptico nos permite observar la variación de la transmitancia durante el proceso de intercalación iónica. En general es conveniente trabajar con luz monocromática, estable, por ejemplo con la luz laser. Para garantizar la estabilidad de la intensidad del haz luminoso es necesario el uso de dos detectores uno para la luz directa, de modo de poseer la información de cualquier variación de la intensidad de la luz, y el otro para la luz que viene de pasar a través la muestra.

Esta medición de transmitancia permite acompañar el proceso electrocrómico en los diferentes procedimientos electroquímicos. Esto resulta muy conveniente a fin de caracterizar los distintos parámetros electrocrómicos asociados a parámetros electroquímicos.

III.3. TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos-X es una técnica para analizar la estructura de los materiales cristalinos. En general los instrumentos de difracción de R-X usan contador de fotones, obteniéndose una alta precisión en la medida de la intensidad y el ángulo de difracción., Partiendo de la relación de Bragg,

$$\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

donde "d" es la distancia de separación de los planos atómicos y θ es el ángulo de difracción; se encuentra la siguiente relación, que nos permitirá determinar la precisión en la medida del parámetro "d",

$$\frac{\Delta d}{d} = -\theta/\text{tang}\theta.$$

En los difractómetros modernos la lectura puede hacerse desde $\theta = 0,01^\circ$ a 80° y variaciones de $\Delta d/d$ son detectadas hasta órdenes de 10^{-5} .

La lectura de los datos en el espectro de R-X nos permite identificar los ángulos en que se presentan los picos de difracción, y las intensidades con que se presentan. A través de estos datos podremos identificar la estructura del material en estudio.

En el presente trabajo se uso un difractómetro de tipo $\text{CuK}\alpha$ de $V = 40\text{KV}$, $I = 30\text{mA}$, $\text{RM} = 400$ cps.

Capítulo IV

CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DELGADAS DE NiOxHy

IV.1 CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DELGADAS OBTENIDAS POR LA TECNICA ELECTROQUIMICA DE DEPOSICION

Las películas obtenidas por electrodeposición cuya caracterización reportamos en este capítulo, fueron elaboradas tal como se refirió en el Capítulo II.2.

Para la caracterización electroquímica se utilizó un Potenciostato Fac 201B asociado a un generador Ramp generator Fac 201B. Se sometió a potencial de barrido entre -0.9V y 1.2 V, con una velocidad de barrido de 10 mV/seg. Las películas caracterizadas fueron aquellas producidas durante 13 y 18 ciclos. Aproximadamente fue recubierto 1.2 cm^2 de un sustrato de 2 cm^2 . La apariencia de la muestra es de transparencia con un matiz verde claro muy transparente.

La caracterización de las muestras se realizaron por métodos electroquímicos y se acompañaron con medidas de transmitancia in situ. El proceso electroquímico se trabajó con dos concentraciones diferentes de la solución alcalina KOH, 0.1 y 1 Molar. Se usó como contraelectrodo una lámina de platina y como electrodo de referencia calomel saturado.

Para hacer posible el estudio de la transmitancia in situ se usaron celdas de acrílico donde dos de sus caras eran de vidrio transparente. La luz monocromática en $\lambda \cong 0.45 \mu\text{m}$ fue proporcionada por una lámpara de filamento de tungsteno con un monocromador Jarel Ash 82-410, colimada a través de lentes cóncavas dispuestas sobre un banco óptico. Para la determinación de la transmitancia se dividió el

haz de luz en dos mediante un "beam splitter" y para su detección se usaron dos detectores de fotocelda, uno de ellos recibiría la luz directa de la lámpara (haz de referencia) y el otro la luz que atraviesa el sustrato dentro de la celda electrolítica. (ver apéndice). Para las medidas de transmitancia en este trabajo se tomó como 100% de transmitancia al valor asociado al sistema celda + electrolito.

La transmitancia y las medidas electroquímicas se registraron a través de un Registrador x-y¹-y². Esto permitió conocer la variación del electrocromismo in situ, ciclo a ciclo, a través de las curvas voltamétricas y/o amperométricas para los diferentes potenciales del electrodo de trabajo.

IV.1.1 VOLTAMETRIA CICLICA ASOCIADA A TRANSMITANCIA IN SITU.

Usando una solución de 0.1 M de KOH se aplicó una diferencia de potencial de variación continua entre el ET y el ER, desde -0.9 V hasta 0.9 V cíclicamente, y con una velocidad de barrido de 10mV/s. Se registró la voltametría simultáneamente con la transmitancia. La figura IV -1 muestra los resultados experimentales del ciclo 12, sin embargo cabe mencionar que desde el primer ciclo se observó el electrocromismo. En la curva de la transmitancia podemos apreciar que se produce una disminución brusca de la transmisión a partir de los 430mV, durante el barrido en la dirección positiva del potencial llegando a un máximo de coloración en un potencial de 750 mV. Durante el barrido en dirección negativa, la muestra comienza a clarear, llegando a su estado de máxima transparencia para potenciales de -650mV.

En la fig IV-1 se muestra la voltametría asociada a la transmitancia, y en ella podemos apreciar la curva voltamométrica típica del hidróxido de níquel electro-

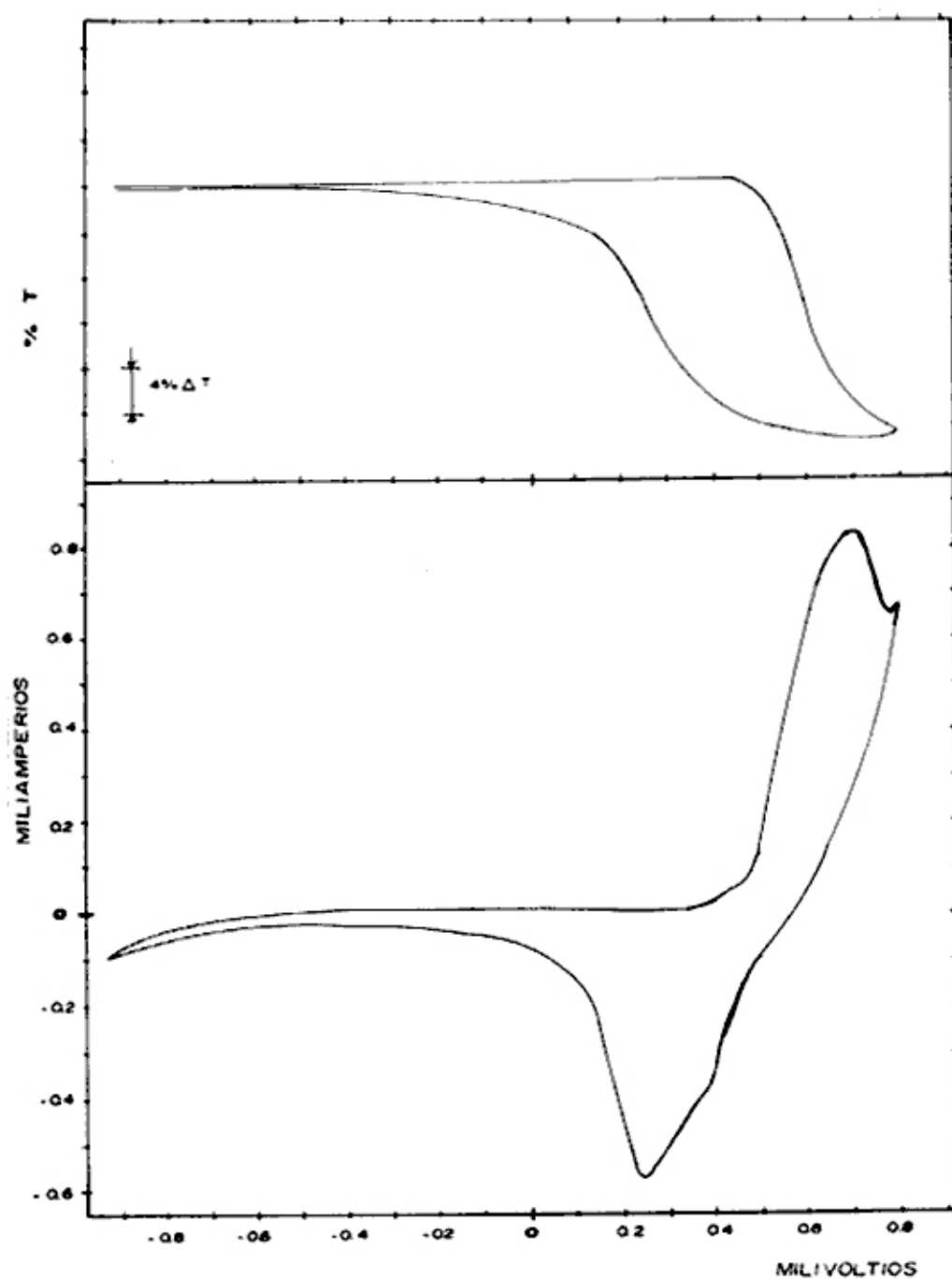


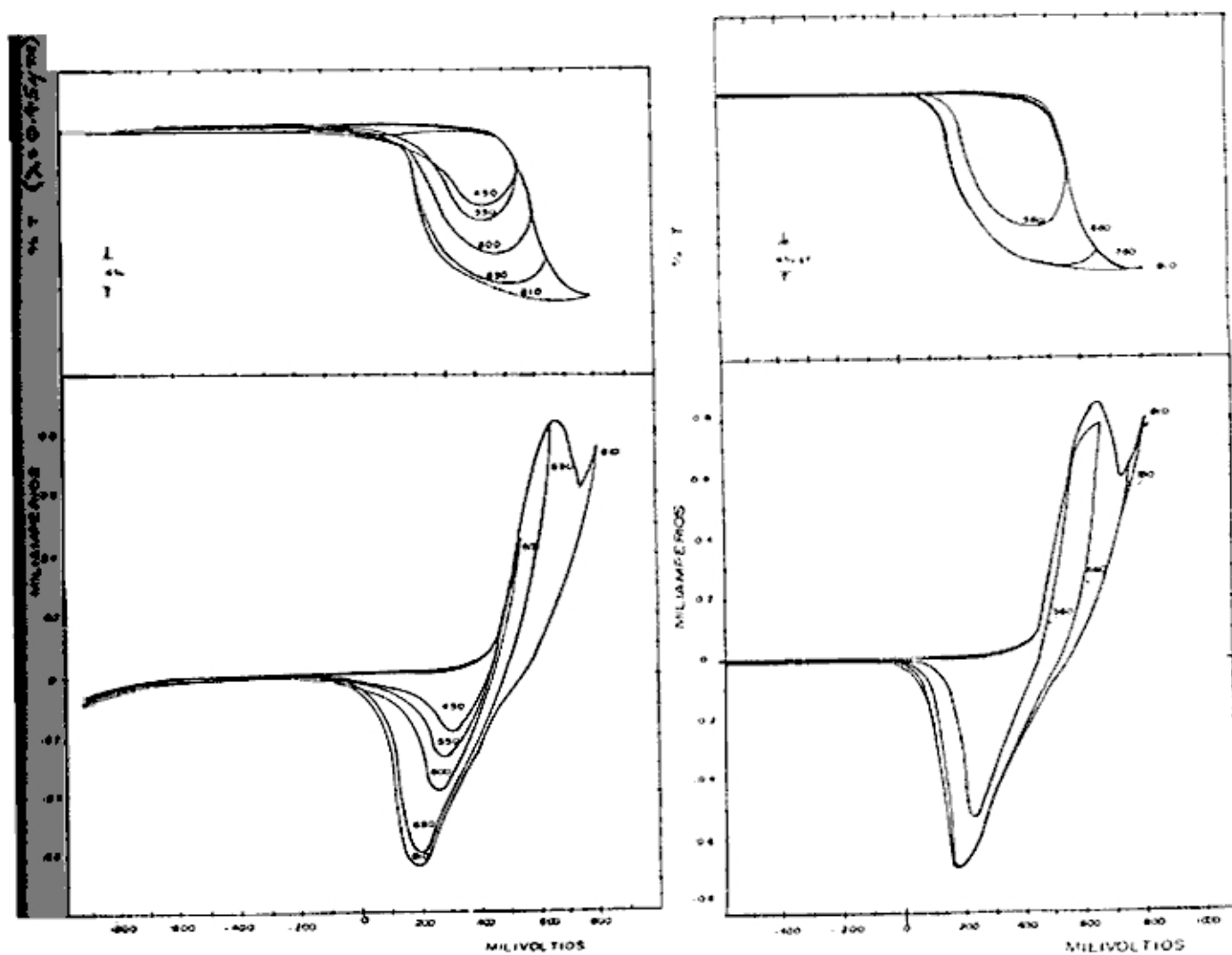
Figura IV.1: Voltamograma asociado a trasmitancia in situ, en 0.1 M KOH, velocidad de barrido 10mV/s sustrato SnO₂, resistividad 43Ω/□, crecida en 12 ciclos, área geométrica: 1.2cm².

crómico [19]. Un pico anódico en 650mV con $I = 0.85\text{mA}$, y un pico catódico en 170mV con $I = -0.7\text{mA}$.

Comparando con los primeros ciclos, se pudo apreciar que los picos anódico y catódico experimentaron corrimientos notorios. Después de aproximadamente 12 ó 14 ciclos se estabilizan en los valores de potencial mencionados anteriormente (fig.IV.1). Estos corrimientos se deben a la transición entre las diferentes estructuras del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NiOOH , [11]. Estas estructuras son las fases a que hacemos referencia en el Cap II. En la voltametría la presencia de estas fases se puede asociar a la manifestación de un pico anódico distinto del original alrededor de los +0.35 voltios opacado por la intensidad del pico correspondiente a la estructura predominante. Lo mismo en el proceso catódico, la presencia del segundo pico menos notable alrededor de -0.4 voltios, esta asociado a la reducción electrocrómica del correspondiente pico anódico menos notable. [10].

Cuando la muestra está estabilizada, la transmitancia en el estado claro es de $T \cong 95\%$ y se consigue el estado de máximo oscurecimiento con una transmitancia de $T \cong 65\%$, en proceso anódico alrededor de los 750mV. La variación de la transmitancia $\Delta T \cong 30\%$, con $Q_c = 17 \text{ mC/cm}^2$. Si sometemos a la película delgada a potenciales mayores de 800mV, es decir entramos en la región de evolución oxígeno, la muestra no incrementa significativamente su coloración, aunque la carga anódica es mayor, parte de esa carga va a la reacción de oxígeno que se superpone a la electrocrómica, y si se sobrepasa los 1200mV, empieza a evidenciar signos de deterioro irreversible.

En las Figuras IV.2 (a) y (b), apreciamos la relación entre la carga anódica (curva voltamométrica) y el electrocromismo de la muestra (curva de transmitancia); la Tabla II nos permite comparar cuantitativamente los valores de carga



(a)

(b)

Figura IV.2: Voltametrías cíclicas asociadas a trasmittancia in situ para diferentes límites de potencial superior: 0.1 M KO, 10 mV/s de velocidad de barrido.

Area: 1.2cm².

a) decreciendo el potencial límite.

b) creciendo el potencial límite.

TABLA II: INFLUENCIA DE LA CARGA ANÓDICA Y CATÓDICA EN EL ELECTROCROMISMO DE LA PELICULAS DELGADAS DE NiO_xHy, OBTENIDAS POR ELECTROQUIMICA

Potencial superior (mV)	Carga Anódica mC/cm ²	Carga catódica mC/cm ²	Transmitancia $\Delta T\%$ $\lambda = 0.45\mu\text{m}$
560 ↑	4.2	8.5	18.0
660 ↑	18.0	16.5	23.2
760 ↑	23.0	17.0	24.0
810 ↑	29.0	17.0	24.0
760 ↓	23.0	17.0	24.0
650 ↓	15.0	15.0	22.0
600 ↓	11.0	10.0	18.0
550 ↓	4.0	7.0	13.2
450 ↓	1.7	4.5	11.2

Nota: El potencial límite catódico fue mantenido en -900mV.

anódica, correspondiente a los diferentes límites de potencial anódico, y los valores de ΔT máximo que presenta la muestra. La relación entre Q_a y ΔT es directa, es decir a mayor Q_a , mayor variación de transmitancia ΔT .

Se aprecia también que para valores de potencial en que no se llega a una reacción electrocrómica completa la cantidad de Q_a es similar a la Q_c , así por ejemplo a 600mV, $Q_a = 11\text{mC/cm}^2$ y $Q_c = 10\text{mC/cm}^2$, y para 650mV, $Q_a = 15\text{mC/cm}^2$ y $Q_c = 15\text{mC/cm}^2$. Es decir toda la carga que entra en el material durante el proceso de oxidación, sale del material en el proceso de reducción, verificándose la reacción electrocrómica. Cuando la carga anódica es mayor que la catódica es probable que parte de dicha carga vaya a una reacción paralela de evolución de oxígeno que se superpone a la electrocrómica, como ocurre para valores más positivos de los límites de potencial superior.

Los resultados encontrados cuando se trabajó con una concentración mayor del electrolito, 1 molar de KOH, difieren de los resultados reportados para la concentración de 0.1 molar. Trabajando con las mismas características y condiciones experimentales (velocidad de barrido, límites de potenciales, luz etc.) obtuvimos los resultados observables en la Figura IV.3 El gráfico nos muestra durante los primeros ciclos una voltametría típica de las películas delgadas de hidróxido de níquel electrocrómicas y una curva de transmitancia con un $\Delta T \approx 35\%$, lo cual es mayor que la máxima correspondiente a la concentración de 0.1 M KOH ($\Delta T \approx 30\%$), Fig.IV.1 y con una carga $Q_a = 27\text{ mC/cm}^2$ y $Q_c = 13.04\text{mC/cm}^2$, similar a su correspondiente en 0.1M ($Q_a = 29$ y $Q_c = 17\text{mC/cm}^2$). Sin embargo, a partir del tercer ciclo la muestra empieza a degradarse bruscamente, (fig.IV.3) perdiendo 7% de su transparencia en el estado de máxima transparencia y manteniendo el mismo valor de transmitancia en su estado más oscuro. Al cuarto ciclo la muestra presenta una mayor degradación en su electrocromismo, con un ΔT de

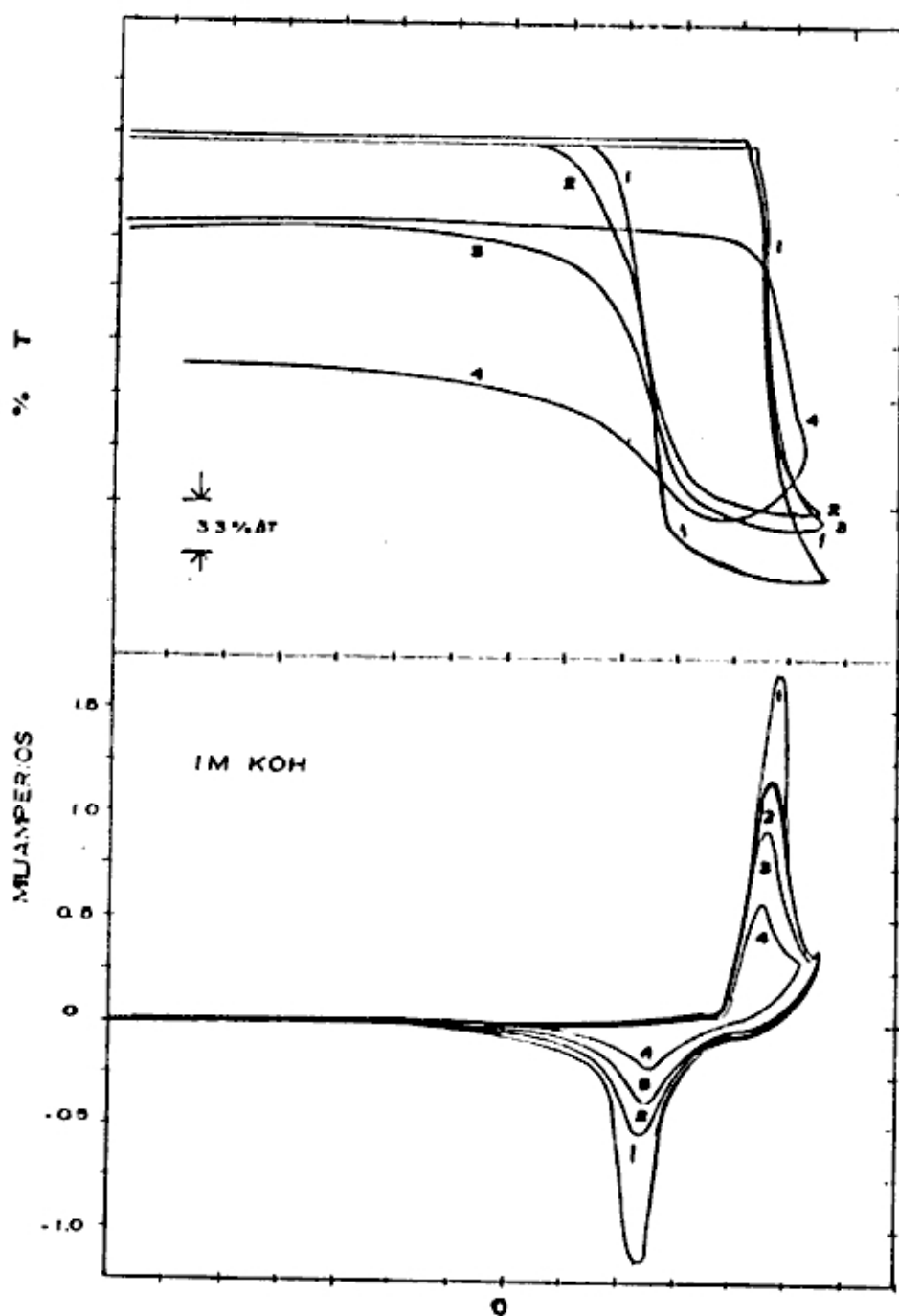


Figura IV.3: Voltamograma cíclico asociado a trasmittancia in situ en 1M KOH, 10mV/s, crecida en 13 ciclos, en solución Wynne Jones

10 %. Después de unos ciclos más, la degradación es total, disolviéndose el material electrocrómico en el electrolito.

IV.1.2 CRONOAMPEROMETRIA ASOCIADA A TRANSMITANCIA IN SITU

Usando como electrolito 0.1 M de KOH se aplicó un potencial constante al electrodo de trabajo WE y se registró las señales de transmitancia (T) vs tiempo (t); en los rangos en que la voltametría acusa presencia de proceso electrocrómico en el recubrimiento, (400mV-750mV) (ver secc 1.1 de este Capítulo).

Para cada potencial se procuró llegar al valor más estable de la corriente, o sea el mínimo, y al valor de transmitancia también mínimo. El clareamiento se realizó para todas las cronoamperometrías en potencial anódico de -700mV.

La figura IV.4 nos presenta las cronoamperometrías para diferentes potenciales (I vs t) y la respectiva curva de transmitancia. Se observa que el tiempo de respuesta es más corto para valores mayores del potencial y más largo para valores de menor potencial. A 700mV se requiere sólo 15 segundos para oscurecer la muestra en un 50 % del máximo de ΔT y a los 30 segundos ya oscureció en un 90%. En cambio para 300mV en 120 segundos apenas si inicia recién el oscurecimiento.

Se puede relacionar este resultado con el análisis de la curva I vs t. Así en ella vemos que a los 15 segundos para 700mV la corriente es grande y el valor en el cual estabiliza de 0.65mA lo consigue desde el 4º seg. Así a los 15 segundos habrá entrado en el recubrimiento electrocrómico una carga anódica de $Q_a \cong 10\text{mC}$ y a los 30 seg. ya habrá entrado $Q_a \cong 19\text{mC}$.

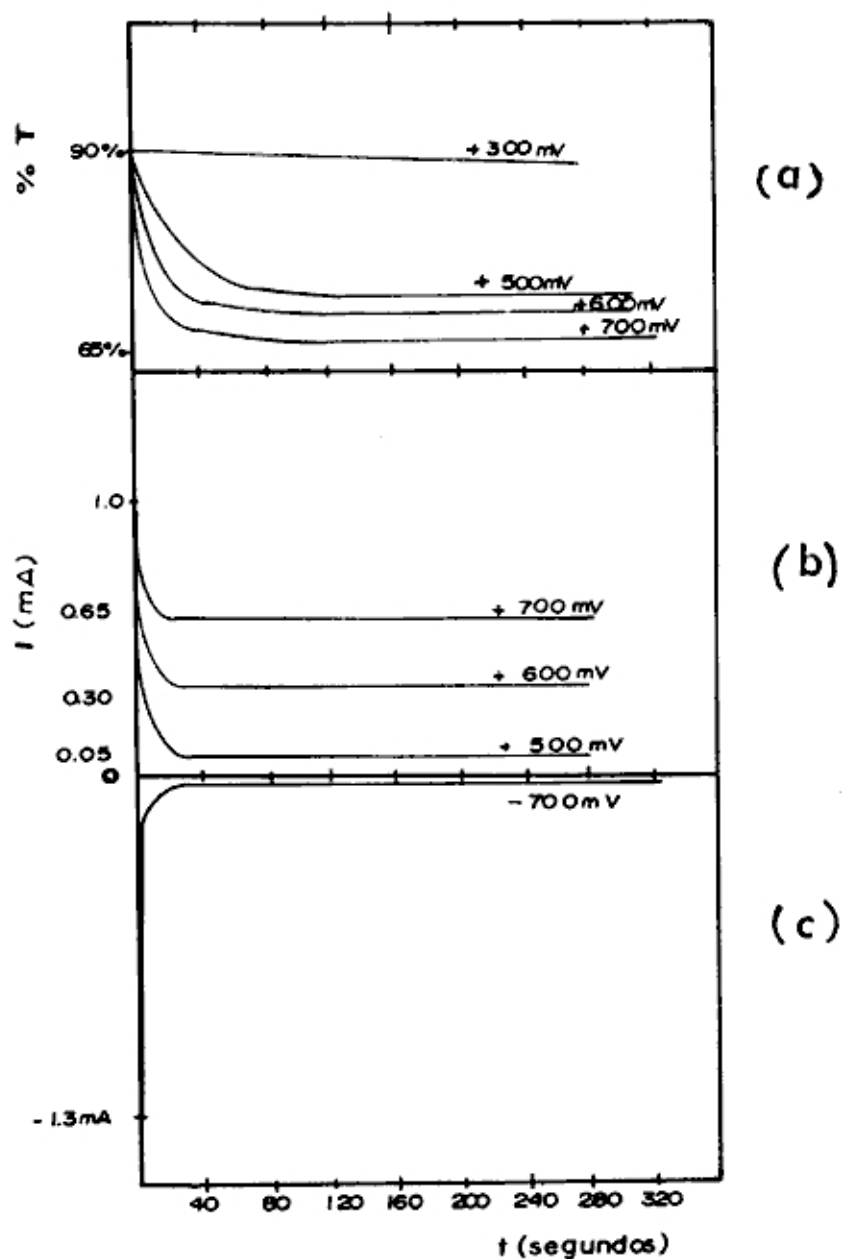


Figura IV.4: Cronoamperometría en solución 0.1M KOH, para una muestra crecida en 13 ciclos, sustrato SnO₂, área geométrica: 1.25cm².

IV.1.3. DURABILIDAD Y ADHERENCIA

Se sometió al sustrato con recubrimiento electrocrómico a un potencial de variación cíclica continua, entre los valores límites de -500mV y $+750\text{mV}$, con una velocidad de barrido de 10mV/seg , y asociada con medidas de trasmittancia simultánea. Se observó que después de unos 140 ciclos la muestra aún presenta electrocromismo, aunque el ΔT se había reducido significativamente. Esencialmente el estado oscuro no variaba su trasmittancia (T_8 ; 165%), pero la trasmittancia en el estado claro decreció a $T \approx 80\%$ (ver figura IV.5).

El que la trasmittancia en el estado oscuro permanezca constante nos indica que el proceso de degradación no significa necesariamente la destrucción de la

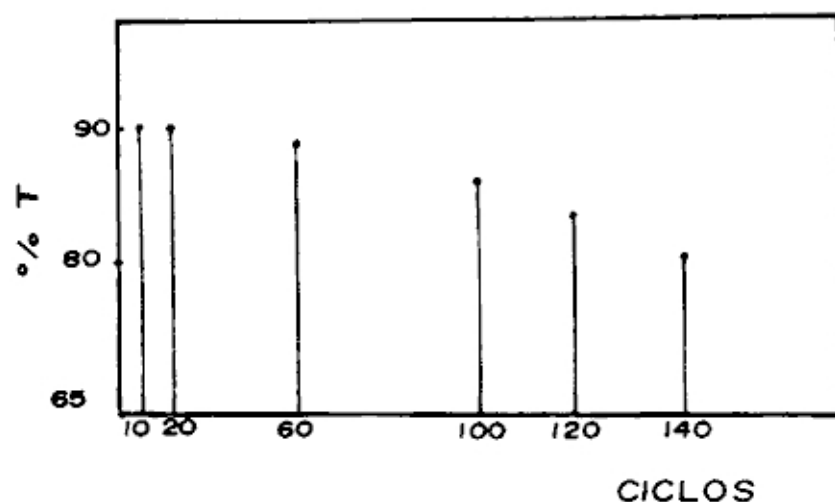


Figura IV.5: Test de durabilidad para una muestra de NiOxHy electrodepositada sometida a ciclado continuo entre -500mV y 750mV , en 0.1M KOH .

película depositada sino que ésta hace una transición a una fase más oscura y más estable, cuyo electrocromismo se encuentra disminuido.

El proceso de degradación del electrocromismo fue relativamente lento, evidenciándose el mismo después de unos 50 ciclos. La degradación se pudo apreciar cualitativamente por simple inspección de la muestra. En los primeros ciclos la apariencia que presenta la muestra, bajo potenciales catódicos, es de transparencia con un matiz de verde claro. Cuando se inicia la degradación se observan pequeñas manchas ligeramente marrones. Cuando la degradación se hace mayor, estas manchas se incrementan y cubren la muestra manteniendo la apariencia aun transparente pero con un matiz marrón. El recubrimiento de NiOxHy en este estado tiene aún buena adherencia y soporta ser lavada en forma simple, sin destruirse.

IV.2. CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DELGADAS DE NiOxHy OBTENIDAS QUIMICAMENTE POR INMERSION ALTERNADA.

IV.2.1 PREPARACION DEL MATERIAL ELECTROCROMICO

El procedimiento general que se siguió para la fabricación de las películas delgadas por inmersión alternada es aquel descrito en el Cap II secc 3.

Para el efecto se utilizó las soluciones acuosas de Ni(NO₃)₂ y KOH. El objetivo fue determinar las condiciones óptimas de preparación a fin de obtener una película electrocrómica de buena calidad, es decir que posea un gran contraste óptico durante el ciclo electrocrómico (ΔT relativamente grande), buena reproducibilidad, durabilidad etc.

Las películas de NiOxHy se fabricaron sobre vidrios de 2.5x2.5 cm² previamente recubiertos con SnO₂:F ó In₂O₃: Sn (ITO).

Se observó que la calidad de las películas de NiOxHy, depende de los parámetros de deposición tales como la concentración del nitrato de níquel y del hidróxido de potasio, tiempo de inmersión en cada una de las soluciones, así como también del tiempo de cada inmersión y la temperatura de las soluciones.

El recubrimiento obtenido fue posteriormente sometido a voltametría cíclica en KOH. Dada la apariencia transparente del recubrimiento inmediatamente depositado, se presume que la película obtenida sea Ni(OH)₂ [28] siguiendo probablemente la reacción química (2) descrita en el Cap II, de modo que la reacción electrocrómica en KOH sería:



El espesor de las películas se estimó a través de la relación, [18]

$$l(\text{\AA}) = \frac{Q_c M}{F d} = 43.3 Q_c$$

donde "l" es el espesor de la muestra calculado en anstroms

Q_c es la carga catódica, calculada en mC/cm² durante la inserción potenciodinámica y M/Fd tiene un valor experimental de 43.3, basado en la estequiometría del Ni(OH)₂. [18]

La calidad de las películas depositadas se evaluó utilizando las técnicas descritas en el cap III., asociadas a medición de transmitancia in situ.

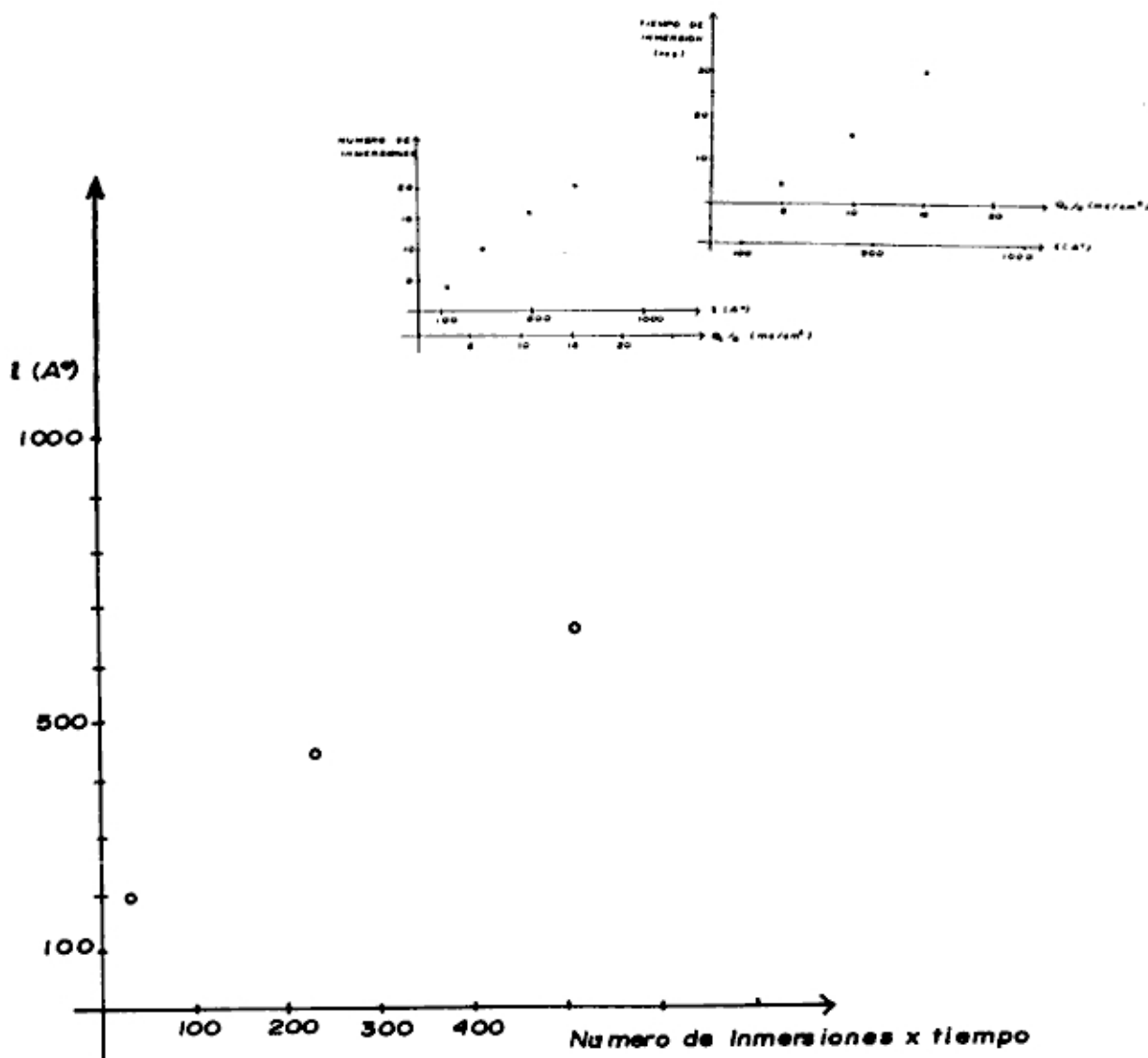


Figura IV.6: Dependencia del espesor de la muestra "I" de los parámetros: Nº de inmersiones y tiempo de inmersión.

En general se observó que Q_c (y por consiguiente el espesor), depende del producto tiempo de inmersión x número de inmersiones tal como lo muestra la figura (IV.6). A su vez el electrocromismo cuantificado por ΔT , tiene también una dependencia directa del parámetro tiempo de inmersión x número de inmersiones (ver figura IV.7), de modo que, si cruzamos dicha información encontramos que: películas delgadas (menores de 300 Å) no presentan un ΔT apreciable (menos de 20%). Por otro lado películas gruesas (mayores de 700 Å), presentan escasa durabilidad, experimentando deterioro notorio, desde los primeros ciclos potenciodinámicos. De éste modo se encontró un rango de espesor óptimo a fin de lograr películas con un buen comportamiento electrocromático.

Experimentalmente se encontró que las películas de Ni(OH)_2 , obtenidas en 0.005M de $\text{Ni(NO}_3)_2$ y 0.05 M de KOH, con alrededor de 15 inmersiones alternadas, con un tiempo de duración de 15 segundos por inmersión, presentan un $\Delta T \cong 40\%$, buena durabilidad, reproducibilidad y homogeneidad.

Se eligieron estos parámetros para la producción de las muestras que serán sometidas a caracterización, la cual reportamos en la siguiente sección.

IV.2.2. VOLTAMETRIA CICLICA ASOCIADA A TRANSMITANCIA IN SITU

Las películas delgadas obtenidas por el método químico de inmersión alternada presentan una voltametría característica, típica del hidróxido de níquel. En la figura (IV. 8) presentamos la voltametría para las películas delgadas de NiOxHy obtenidos bajo las condiciones siguientes:

- tiempo de inmersión: 15 seg.
- número de inmersiones alternadas: 15, (al referirnos a estas condiciones anotaremos: 15-15/15.)

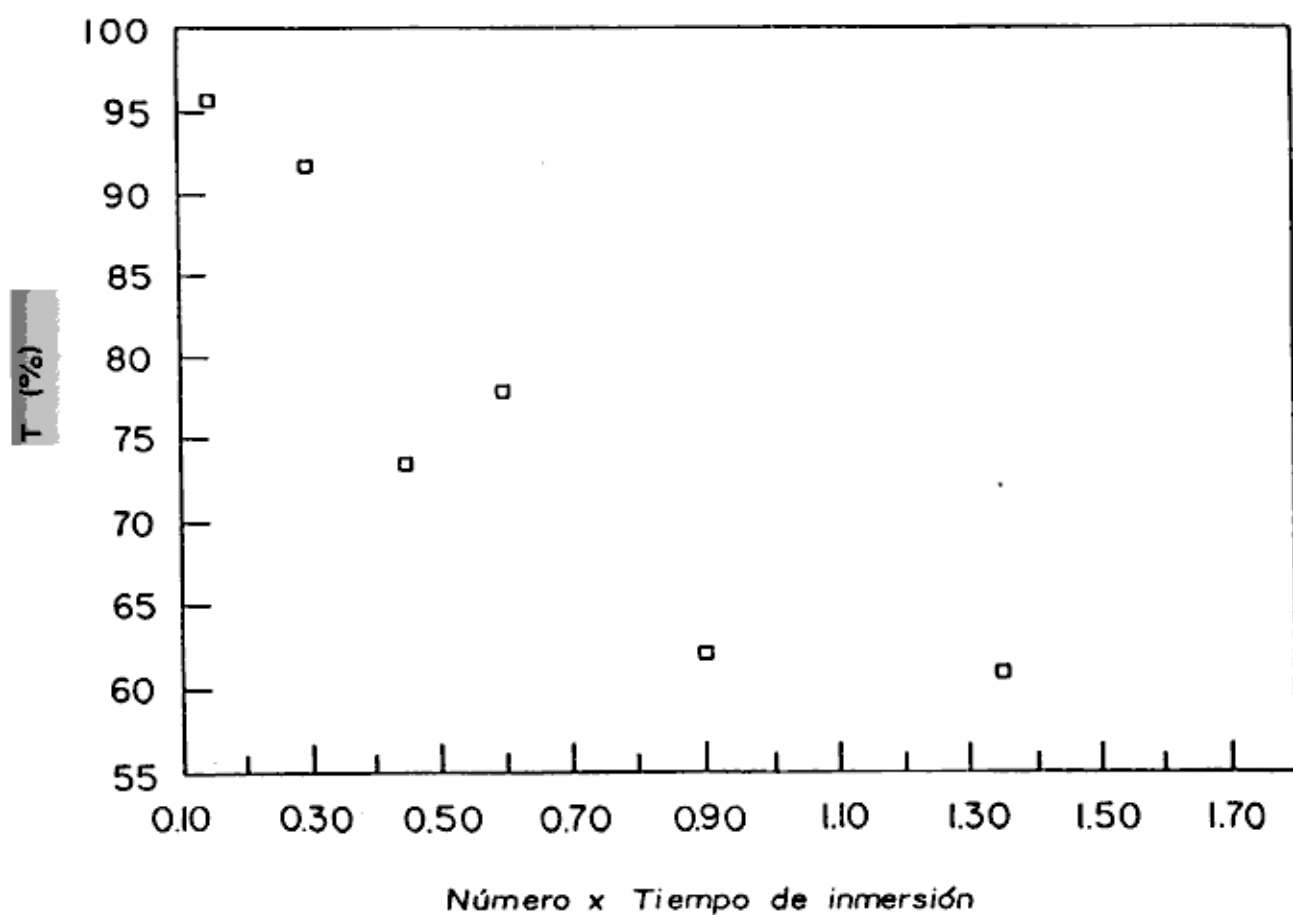


Figura IV 7: Trasmítancia del estado oscuro en función del parámetro N° de inmersiones x tiempo de inmersión.

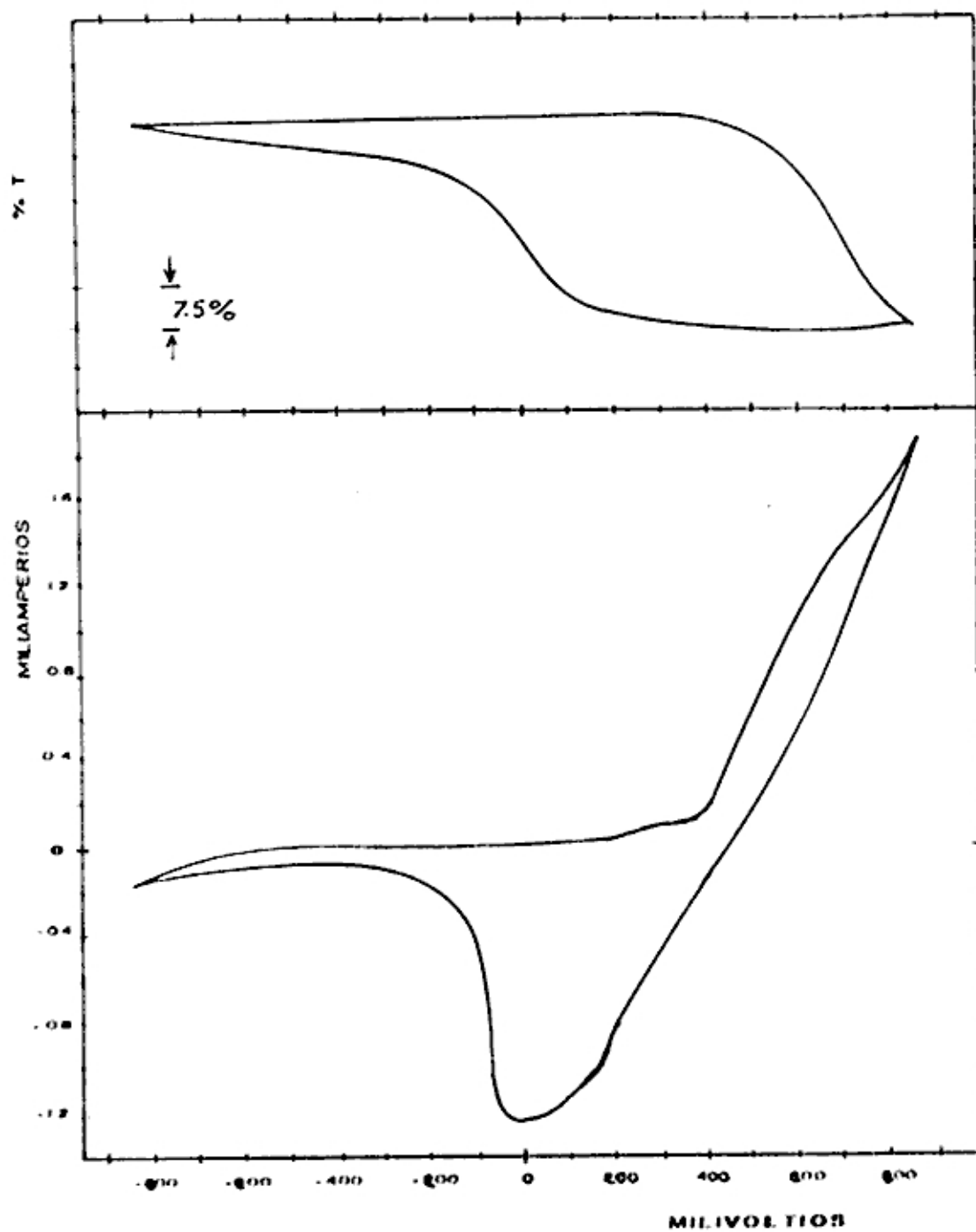
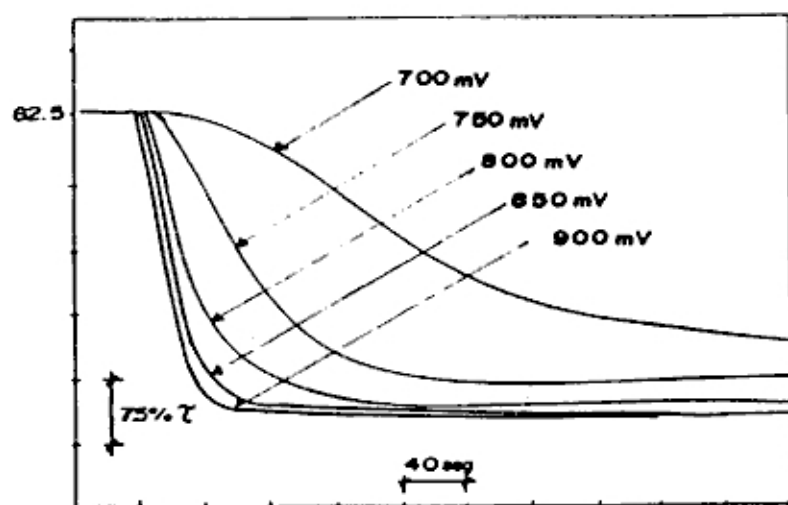


Figura IV.8: Voltamograma cíclico asociado a trasmittancia in situ de un muestra obtenida por precipitación, química alternada, 15 veces, 15/15 seg. Electrolyto, 0.1 M KOH, sustrato SnO₂ Area: 1.25 cm²

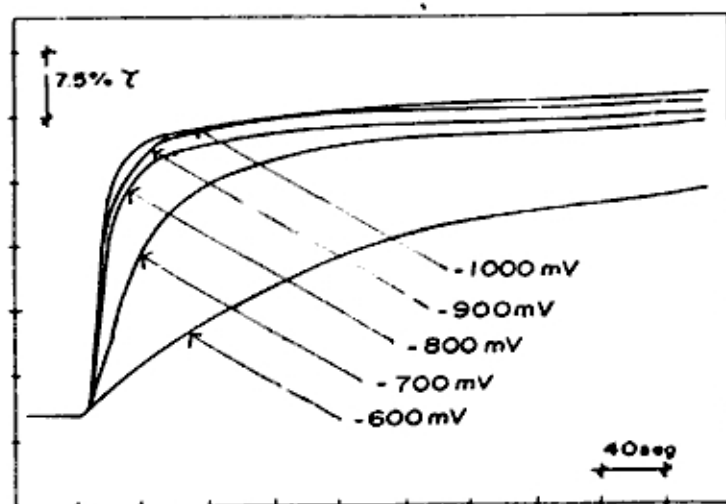
Las características del proceso electrocrómico observados son similares a los de los electrodepositados descritos en la sección anterior (IV. 1-1); con algunas variantes en cuanto al potencial en que se presentan los picos, y el ΔT . La conductividad del sustrato ejerce influencia en los potenciales de los picos anódico y catódico. Así por ejemplo, para $\text{SnO}_2 < 60 \Omega/\square$, el pico anódico se presenta bien definido en 1000 mV con $I = 1.2 \text{ mA}$ y el pico catódico tiene su máximo en 300 mV con $I = -1.2 \text{ mA}$. La muestra presenta un ΔT de 40% (con $Q_c = 10 \text{ mC/cm}^2$) después de 10 ciclos, y la muestra llega a su estado de transparencia inicial cuando el potencial llega a -300mV. Por otro lado para $\text{SnO}_2 < 200\Omega/\square$, el pico anódico se presenta en 750 mV con 1.3 mA, y el catódico cerca a 0 V con una corriente de 1.2 mA. La muestra presenta un $\Delta T \cong 33\%$, ($Q_c = 6.5 \text{ mC/cm}^2$) con una transmisión de 80 % en el estado transparente. A diferencia de las electrodepositadas [10], las películas obtenidas por este método presentan pico anódico desde el primer ciclo y el corrimiento de los potenciales de los picos anódico y catódico a medida que aumenta el número de ciclos no es muy significativo.

IV.2.3 CRONOAMPEROMETRIA ASOCIADA CON TRANSMITANCIA IN SITU

La figura (IV.9-a) muestra las diferentes curvas de transmitancia de una muestra sometida a potenciales constantes entre 750 y 900 mV. El tiempo de coloración es menor cuanto mayor es el potencial sometido. Así a 900 mV ha obtenido el máximo de oscurecimiento en 40 segundos y $\Delta T \cong 40\%$, mientras que en 750 mV en ese mismo tiempo solo ha oscurecido un 10%. A 900 mV la rapidez de coloración es muy acentuada, así a los 20 segundos ya la muestra oscureció el 70% del oscurecimiento total.



(a)



(b)

Figura IV.9: Cronoamperometría asociada a transmitancia in situ para una muestra crecida por precipitación, química alternada 15-15/15s.

a) Potenciales anódicos.

b) Potenciales catódicos.

En el clareamiento ocurre la misma relación (fig.IV.9-b) mayor potencial negativo clarea mas rápido, sin embargo el clareamiento es mas lento que el oscurecimiento. Así por ejemplo el estado de máximo clareamiento a partir del estado de máximo oscurecimiento bajo el potencial de -900 mV se logra en 120 segundos, y el 80% del clareamiento se alcanzó en 40 segundos.

Sometiendo la muestra a saltos de potencial obtenemos información sobre como es la variación ciclo a ciclo de la corriente y de la transmitancia. La figura (IV.10) nos muestra algunos de estos saltos de potencial, donde el oscurecimiento se fijó en 950 mV y el clareamiento en -750 mV. En primer lugar podemos notar que la corriente en los 3 primeros segundos es de un valor muy grande que decrece, súbitamente; luego su decrecimiento es mas lento hasta hacerse cero, coincidiendo con el momento en que la muestra alcanza su máximo oscurecimiento (la duración de cada salto, tuvo en cuenta el alcanzar el máximo oscurecimiento).

IV.2.4.CRONOPOTENCIOMETRIA ASOCIADA A TRANSMITANCIA IN SITU.

Se aplicaron diferentes valores de corriente constante a las muestras a partir de sus estados de completa transparencia, o en otros casos a partir de su estado de mínima trasmisión (máximo oscurecimiento). Seguidamente se midió la evolución de la diferencia de potencial entre el ET y el ER (calomel) en el tiempo.

La figura IV.11 muestra el comportamiento del potencial para valores de corriente catódica entre -0.1 mA y -1.0 mA aplicados con el electrodo de trabajo en su estado más oscuro. El proceso que tiene lugar es el de decoloración galvanostática. Se puede observar que luego de aplicar la corriente, el potencial experimenta un decrecimiento brusco en los primeros segundos (fase 1), seguido

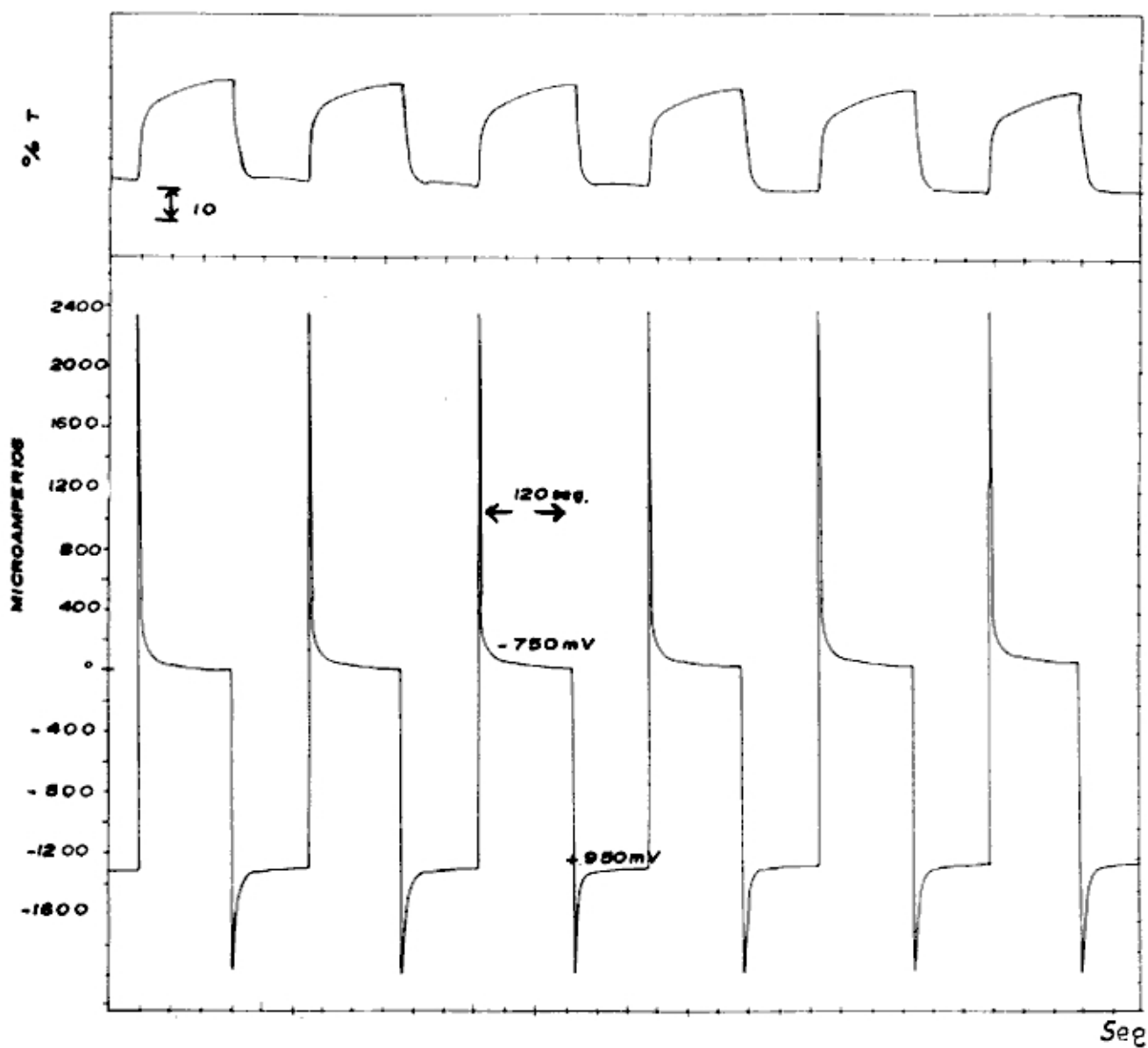


Figura IV.10: Saltos de Potencial para una muestra crecida, por precipitación química alternada, 15-15/15s.

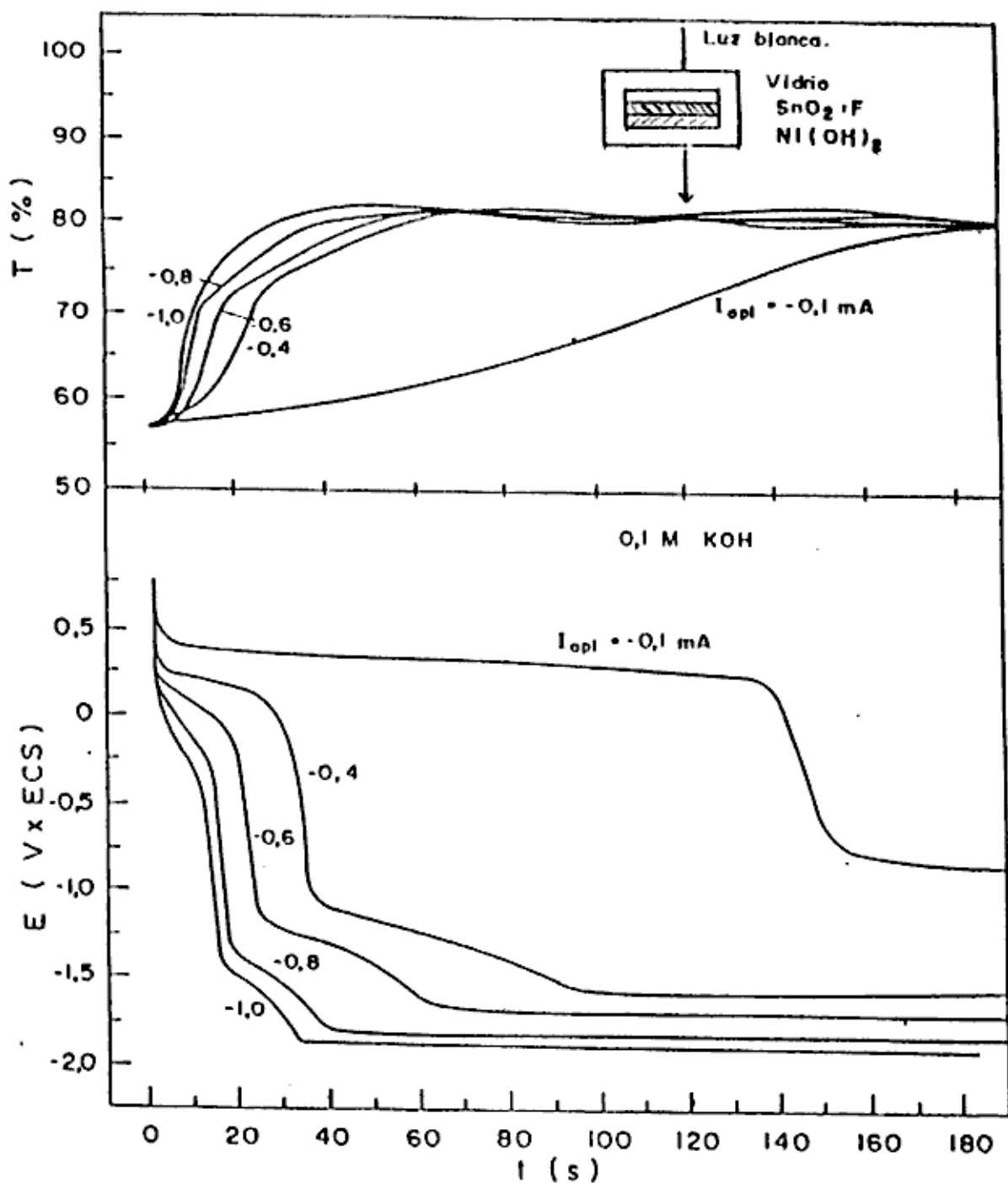


Figura IV.11: Decoloración galvanostática. Cronopotenciometría asociada a transmitancia para diferentes valores de corriente catódica. Muestra obtenida por inmersión alternada 15-15/15. área: 1.2 cm^2 , Electrolito: 0.1 M KOH [28].

de un decrecimiento paulatino (fase 2), hasta alcanzar un valor límite, cuyo valor depende de la corriente impuesta.

Por otro lado la transmitancia de la muestra aumenta simultáneamente con la variación del potencial, alcanzándose el nivel de mayor transparencia cuando se arriba al potencial límite. Así mismo la rapidez del clareamiento depende del valor de la corriente galvanostática, pero el nivel de transparencia alcanzado para cualquiera de los valores es siempre el mismo (o sea el nivel de máxima transmisión), independientemente del valor de la corriente, (ver figura V.11). Así por ejemplo para una corriente de -0.1mA el máximo de clareamiento se alcanza después de 180 segundos, mientras que para corrientes de -1.0mA este nivel es alcanzado tan sólo en 40 segundos.

Si se mantiene la corriente galvanostática después de alcanzar el potencial límite, se observa que el proceso electrocrómico no presenta variación, es decir a concluido la intercalación iónica, y en lugar de la reacción (1), se produce la evolución del H_2 por recomposición de las moléculas de H_2O .

En el proceso de coloración galvanostática esencialmente se observa un comportamiento análogo al descrito para el caso de la decoloración, esto es que, al someter a la muestra en el estado de máxima transparencia a una corriente anódica constante (ver figura IV.12) el proceso electrocrómico de oscurecimiento siempre alcanza el estado de mínima transparencia, independientemente del valor de la corriente, lo único que varía es la rapidez con que se realiza el proceso. Así por ejemplo para corrientes de 0.2 mA el máximo de oscurecimiento se alcanza después de 70 segundos, mientras que para corrientes de 1.0 mA el máximo de oscurecimiento se alcanza se obtiene alrededor de los 15 segundos.

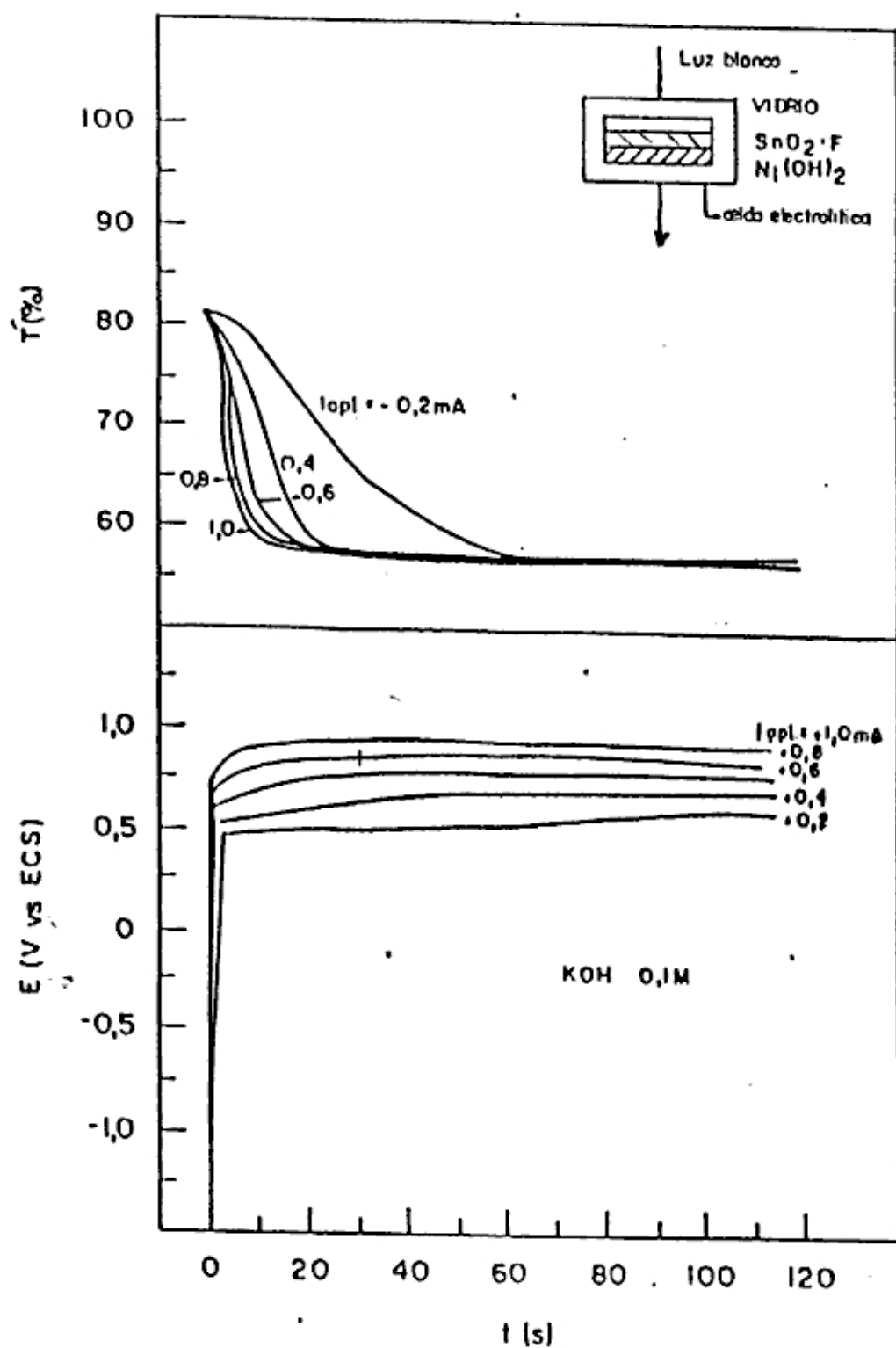


Figura IV.12: Coloración galvanostática. Cronopotenciometría asociada a transmitancia para diversos valores de corriente anódica. Condiciones idénticas a las de la figura IV.11 [28].

En general se ha observado que para estas muestras el proceso de oscurecimiento es más rápido que el de clareamiento como se puede deducir de los ejemplos dados y de las figuras IV.11 y IV.12. Este comportamiento es contrario a lo que sucede con las muestras de NiOxHy obtenidas por sputtering [7].

Análogamente al proceso de decoloración, cuando termina el proceso electrocrómico, un valor de potencial límite es alcanzado. Si se mantiene la corriente, este nivel no se modifica, ni tampoco hay cambio significativo en el electrocromismo. Se presume que el proceso que está ocurriendo es el correspondiente a la evolución del O₂ por disociación de las moléculas de H₂O. Este proceso de evolución de oxígeno para corrientes anódicas esta ligado a la presencia de las dos fases mencionadas en la evolución del potencial en el proceso catódico electrocrómico.

En la figura IV.13 observamos que cuanto mas tiempo se dejaba la corriente anódica después de alcanzado el potencial límite, más lenta se presentaba la fase 2. Esta relación aparece clarificada en la figura IV.14 en la que presentamos la cronopotenciometría de la muestra trabajada en las mismas condiciones electroquímicas, pero bajo atmósferas distintas. En un caso se tiene la atmósfera de oxígeno (ó aire) y en la otra la atmósfera de nitrógeno para el electrólito. Esta última se consiguió burbujeando nitrógeno en la celda de trabajo durante un tiempo aproximado de una hora, y durante el proceso se mantuvo el burbujeo en las vecindades. Aquí observamos que bajo la atmósfera de nitrógeno, desaparece la fase 2 de la voltametría (fig.IV.14), sin embargo el comportamiento electrocrómico no experimenta variación significativa. Esto nos prueba en forma concluyente que la fase 2 corresponde a la evolución de oxígeno.

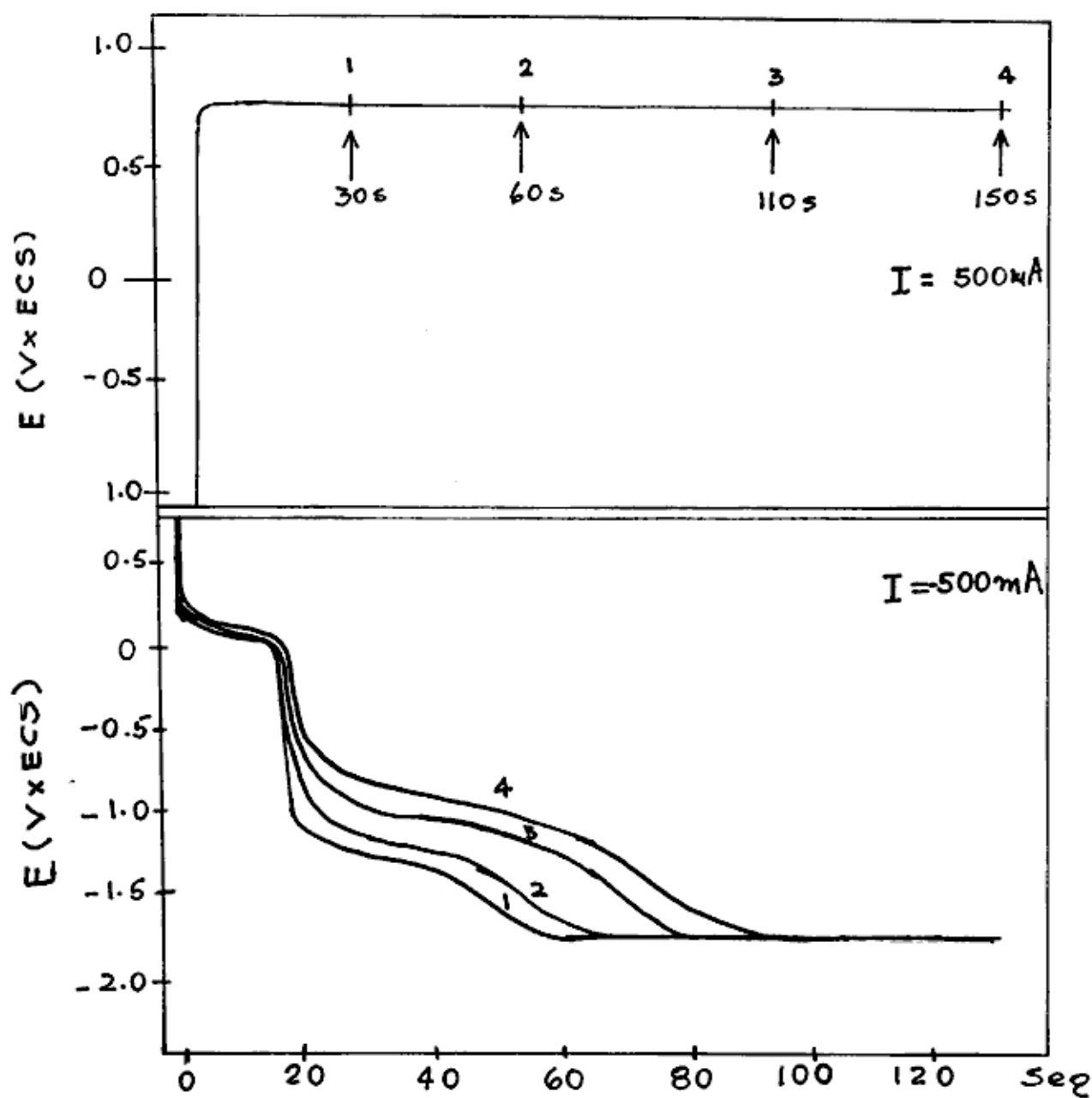


Figura IV.13: Cronopotenciometría del proceso catódico con diferentes tiempos en el proceso anódico de evolución de oxígeno. Potencial límite 900mV.

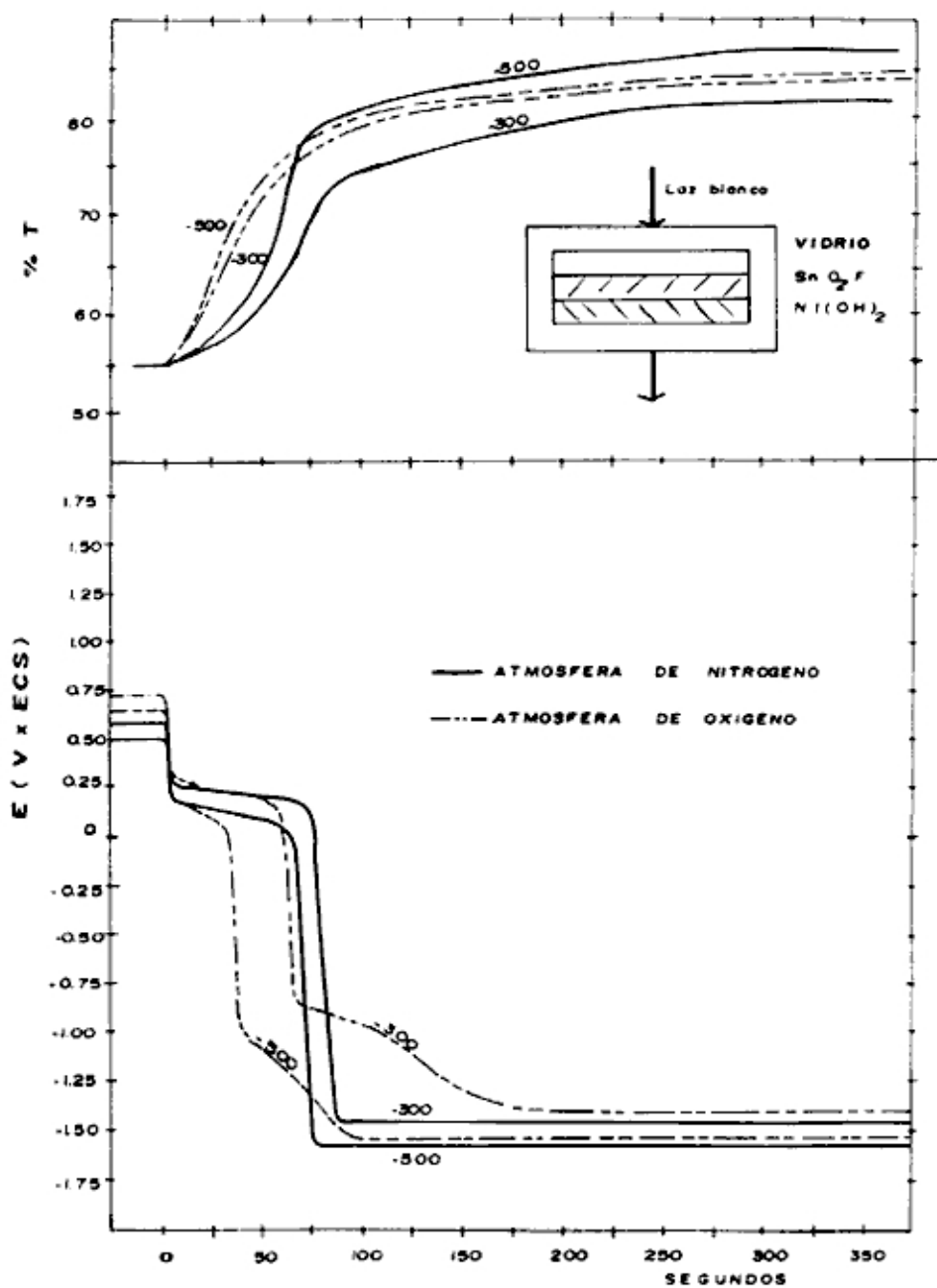


Figura IV.14: Cronopotenciometria asociada a transmitancia in situ trabajada en atmósferas distintas bajo las, mismas condiciones electroquímicas. 0.1 M KOH.

IV.2.5. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS MUESTRAS, OBTENIDAS POR DIPPING

Las muestras se sometieron a tratamiento térmico bajo diferentes condiciones experimentales. Observándose lo siguiente:

Cuando se someten las muestra a temperaturas de 100° C por aproximadamente 15 minutos, en general las películas mejoran su adherencia y el proceso de coloración se hace más lento, pero el electrocromismo no se altera significativamente.

Si las muestras se someten a temperaturas cercanas a 200° C, por 15 minutos, se observa una significativa disminución del electrocromismo, con una caída de la variación de la transmisión ΔT , en un 50%, respecto de la muestra sin tratamiento térmico. Por otro lado el proceso de coloración se hace aún más lento respecto del tratamiento térmico anterior.

En la figura IV.15 se observa que para temperaturas sobre los 250° C prácticamente el hidróxido de níquel no muestra electrocromismo.

Las películas delgadas de NiOxHy sin tratamiento térmico son amorfas y no muestran picos en el espectro de difracción de rayos-X. Sin embargo con tratamiento térmico sobre los 100° C, la muestra presenta una estructura cristalográfica, (ver figura IV.16) que vuelve a transformarse en amorfa si sometemos la muestra a tratamiento electroquímico.

Estos resultados se discutirán con mayor detalle en la próxima sección IV.2.6.

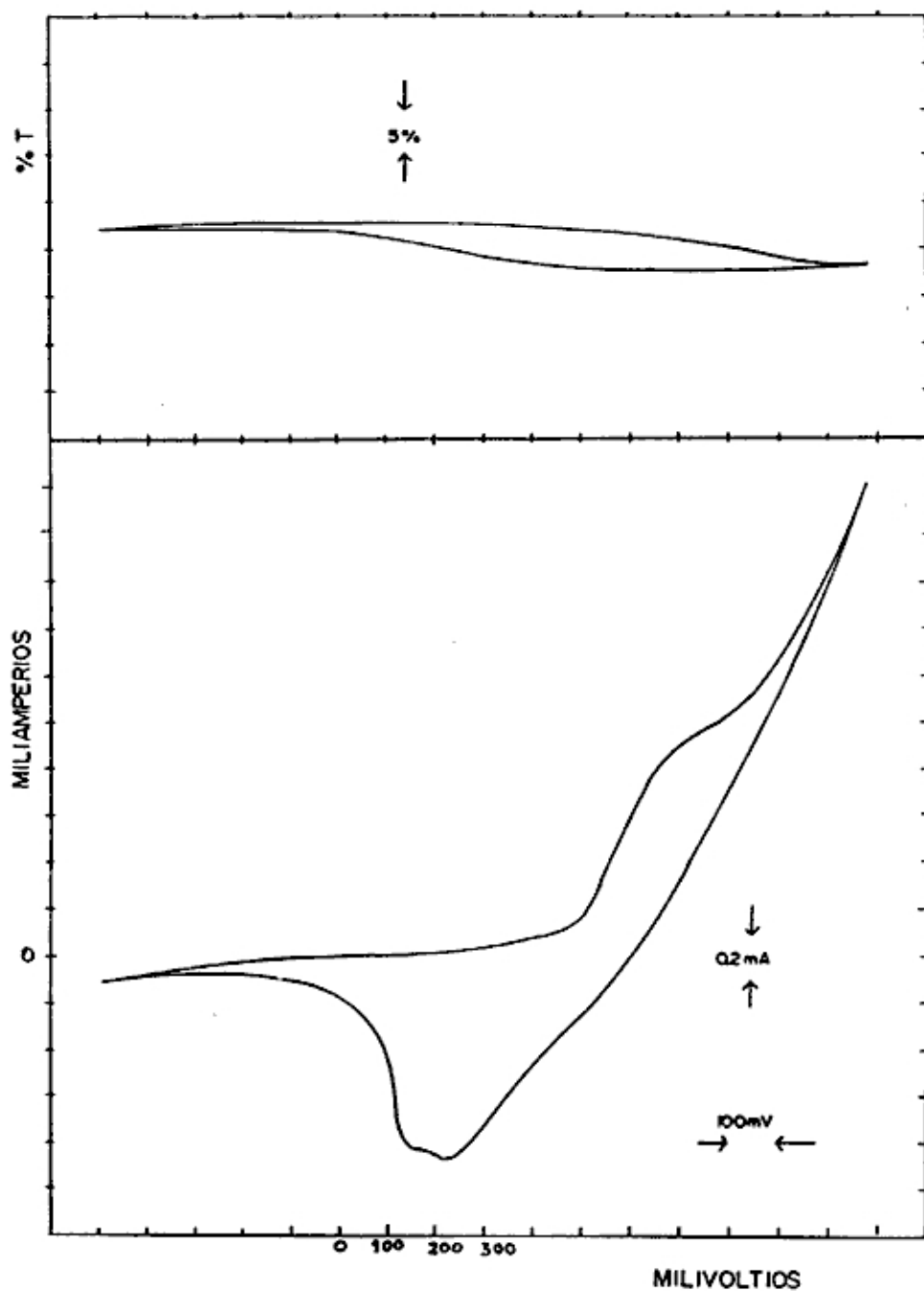


Figura IV.15: Voltametría cíclica asociada a trasmittancia in situ de una muestra sometida a tratamiento término 300° C durante 15 min.

IV.2.6 ANALISIS ESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

Empleamos la técnica de difracción de rayos X para determinar la estructura del material depositado por la técnica de inmersión química alternada y la influencia del tratamiento térmico sobre su electrocromismo.

Se trabajó con un difractómetro de radiación de tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 40KV, 30 mA, 400 cps, $t_c = 1\text{seg.}$, $DS = 1/2$ $RS = 0.15 \text{ mm.}$

Se planeó una serie de muestras a ser analizadas por rayos-X, que cubren todas las etapas de la preparación y caracterización de las muestras. Los difractogramas en la figura (IV.16) muestran los aspectos mas importantes observados. La estructura de la película electrocrómica depositada sobre el sustrato de SnO_2 sin tratamiento térmico, con/sin tratamiento electroquímico no presentan picos que puedan asociarse a algún tipo de compuesto del Ni; sólo se aprecian los picos correspondientes al SnO_2 en forma bien definida (fig.16-a) dando cuenta de que posee una estructura amorfa.

La figura 16-b muestra el difractograma cuando la muestra es sometida a tratamiento térmico de 100°C , durante 30 minutos. Aquí se observa la presencia de picos distintos de los del SnO_2 y que se asocian a la estructura de la película depositada, así por ejemplo los picos en los ángulos, $2\theta = 19.3$, que corresponde al plano (001) y $2\theta = 39.1$, que corresponde al plano (002) del Ni(OH)_2 hexagonal. Estos picos también se presentan para temperaturas mas altas, así la fig.16.c muestra el difractograma cuando en el tratamiento térmico se llega a 250°C durante 30 minutos.

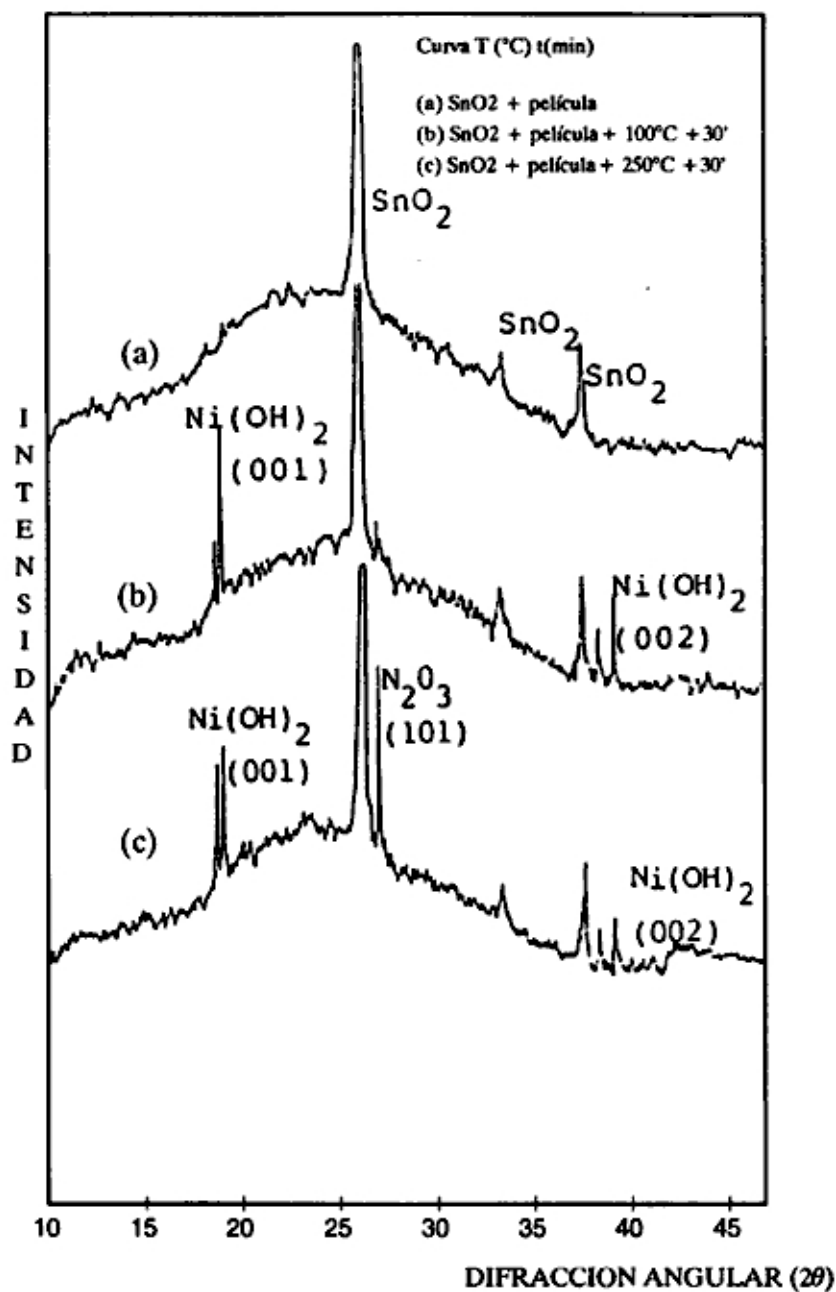


Figura IV.16: Espectros de difracción de Rayos-X, para diferentes temperaturas de tratamiento térmico, de muestras obtenidas por dipping, 15-15/15 sobre SnO₂ Area: 1.25 cm²

Se observa que cuando la temperatura en el tratamiento térmico es mayor se van presentando picos que están asociados a la presencia de óxidos de níquel, así por ejemplo en el ángulo $2\theta = 27.6$ se identifica un pico correspondiente al plano (101) del NiO , que tiene un carácter cristalino absorbente, esto se manifiesta también en la apariencia física de la muestra, que toma una coloración marrón oscuro.

Se pudo determinar también que si sometemos la muestra después del tratamiento térmico a ciclado electroquímico, se pierde el carácter cristalino del material (fig. d) y nuevamente se torna amorfa. Probablemente la intercalación de H_2O en el material destruye dicha estructura cristalina.

El tratamiento térmico a $100^\circ C$ mejora la adherencia de la película depositada sin perder transparencia y conservando su electrocromismo, en cuanto al proceso de intercalación de iones. Los tiempos de coloración y clareamiento aumentan respecto de los requeridos antes del tratamiento térmico pero alcanzan los mismos niveles de transmitancia en los 2 estados.

Para temperaturas mayores de $100^\circ C$ (fig. IV.15) se observa degradación de la muestra, perdiendo su electrocromismo. En muestras sometidas a $200^\circ C$, el ΔT es solamente el 18% y a $300^\circ C$ se ha reducido al 5%, valor comparable al error de medición, lo cual nos indica la pérdida del electrocromismo.

IV.3 CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DELGADAS DE NiO_xHy OBTENIDAS POR LA TECNICA PRFV

La película delgada obtenida por la técnica PRFV, fue depositada sobre un sustrato de vidrio previamente recubierto con SnO_2 de resistividad aproximada

de $40 \Omega/\square$, en las condiciones descritas en el capítulo II de este trabajo. Los parámetros óptimos encontrados fueron:

- solución acuosa del $\text{Ni}(\text{NO}_3)$ al 1 Molar,
- tiempo de pulverizado = 1: 30 horas,
- temperatura del sustrato = 420°C ,
- distancia al sustrato = 5cm.,
- tipo de boquilla: ranura de 5cm x 0.3cm .

La apariencia de las películas obtenidas era algo opaca y de coloración marrón claro. Las muestras fueron sometidas a voltametría cíclica, donde la diferencia de potencial aplicado variaba entre los límites -1200mV y 1000mV , y la velocidad de barrido usada es de 20mV/s .

La figura IV.17 muestra un voltamograma típico obtenido en donde se puede observar los picos anódico y catódico característico del hidróxido de níquel. Estas reacciones electroquímicas se manifiestan desde el primer ciclo aunque la cantidad de carga involucrada en las reacciones catódica/anódica de la muestra es pequeña, y no se aprecia cambio de coloración en la muestra mediante inspección visual directa. Se observó también un pico no representativo de los hidróxidos de níquel electrocromicos, en el potencial anódico -20mV , que se hace más grande ciclo a ciclo. Aunque no podemos dar una explicación del origen de este pico presumiblemente éste asociado a la presencia de alguna fase metálica del Ni, en la película depositada, [18]. Sin embargo el difractograma de rayos X de la película delgada depositada sobre vidrio (ver figura IV-18), presenta una microestructura cristalina, cúbica correspondiente al óxido de níquel (NiO).

Durante los 10 primeros ciclos el área de los voltamogramas aumenta progresivamente indicando que la cantidad de carga, involucrada en la reacción

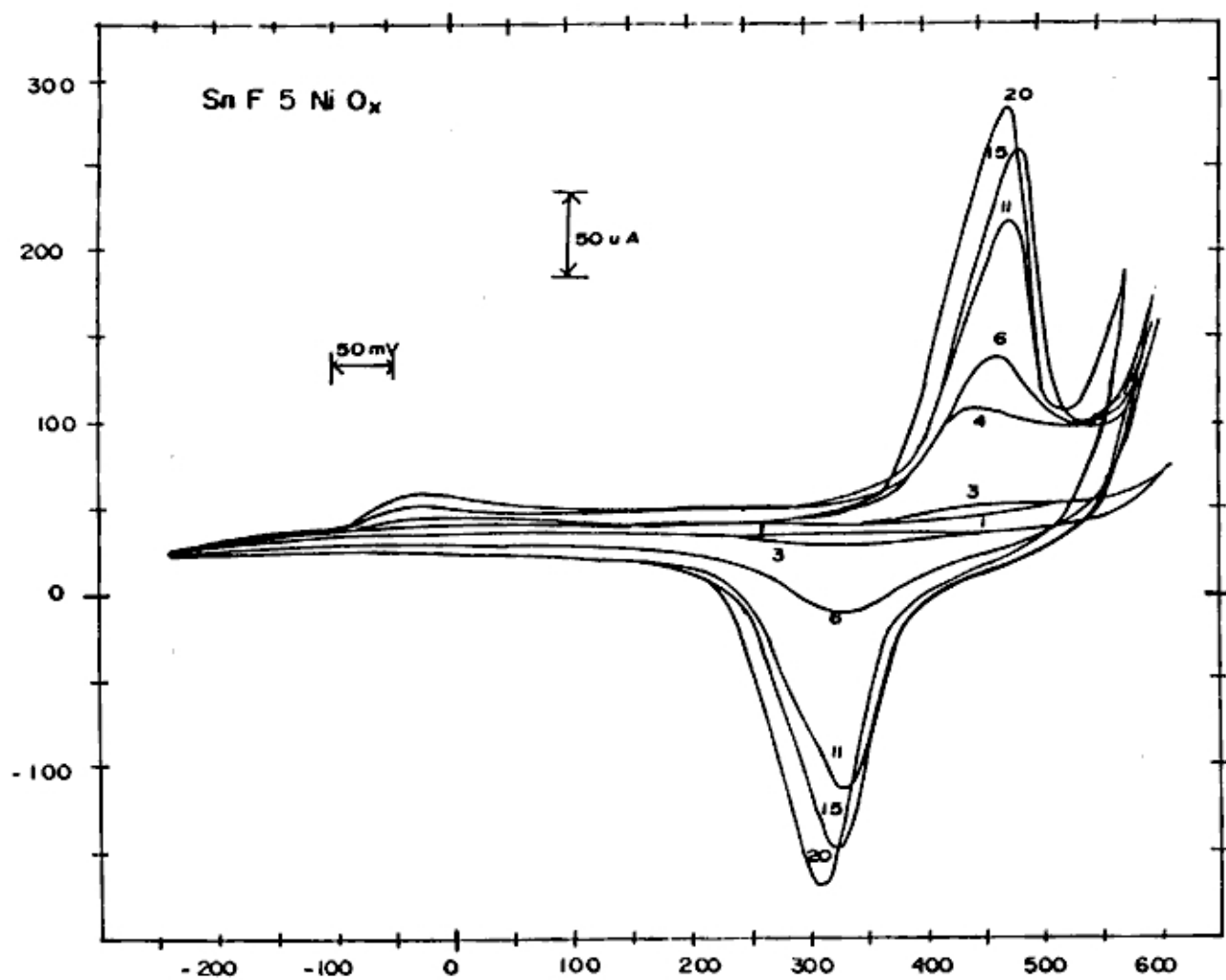


Figura IV.17: Voltametría cíclica del NiO_x obtenido por PRFV, electrolito al 0.1 M KOH, velocidad de barrido 20mV/s. Área depositada: 2.5cm²

electroquímica se incrementa. Después de 15-20 ciclos prácticamente las cargas anódica y catódica no aumentan más, mostrando un voltamograma estable, ver figura IV.17. Sin embargo a pesar de que la muestra presenta un cambio de coloración perceptible, éste no es significativo tal como lo indica la medida in-situ de la transmitancia, $\Delta T \cong 5\%$.

Estos resultados parciales muestran que usando la técnica de PRFV a altas temperaturas las películas de NiOx presentan un electrocromismo pobre. Es necesario realizar pruebas adicionales de fabricación, con temperaturas menores, variando concentraciones, tiempos de pulverización etc. a fin de obtener películas con un comportamiento electrocrómico óptimo.

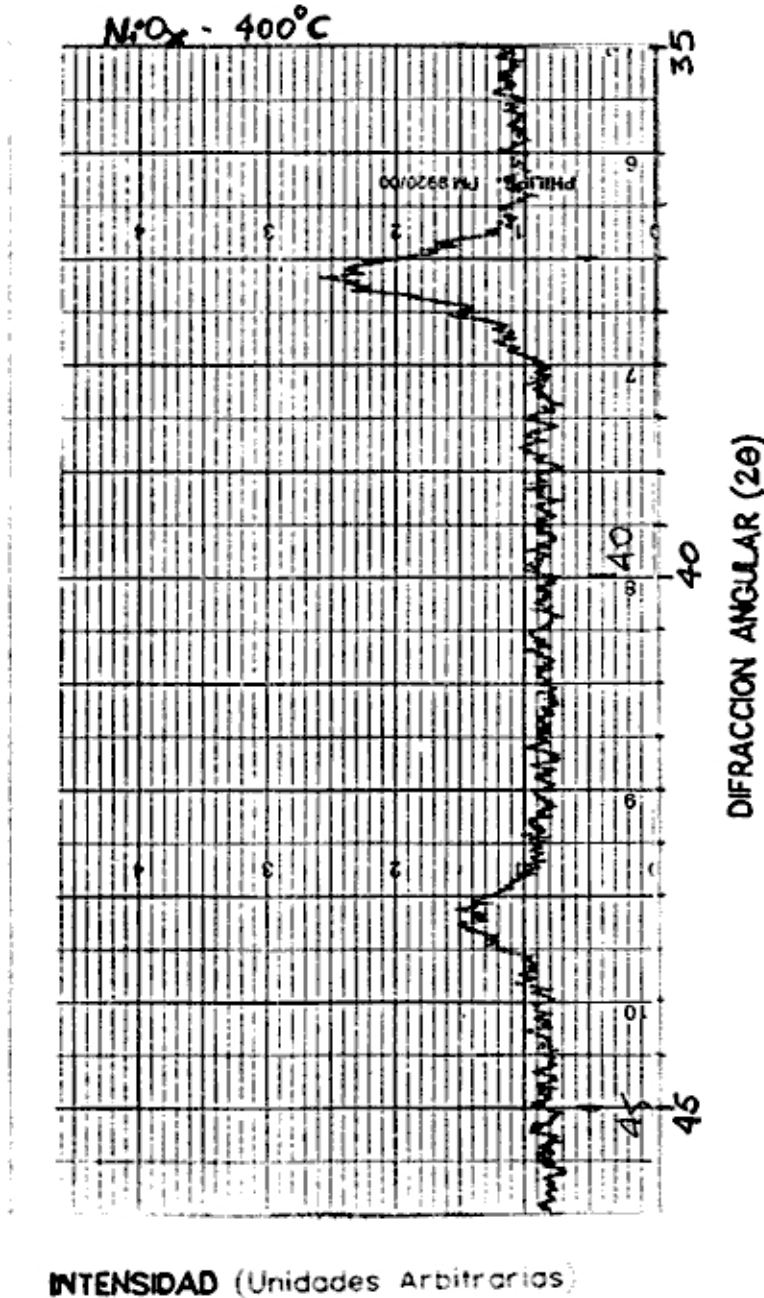


Figura IV-18: Difractograma de Rayos-X de una película depositada por la técnica de PRFV, en las condiciones óptimas elegidas. Sustrato de vidrio.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos muestran que las diferentes técnicas de fabricación de las películas de NiOx juegan un rol importante en el comportamiento electrocrómico del material. En el presente trabajo hemos focalizado la preparación en técnicas que se basan en procesos químicos y electroquímicos.

Las películas de hidróxido de níquel obtenidas por electrodeposición química y por deposición coloidal ó inmersión alternada, muestran un claro comportamiento electrocrómico, con variaciones de la trasmittancia óptica entre el estado transparente y coloreado de 35% y de 40% respectivamente. Sin embargo aquellas obtenidas por spray (PRFV) presentan un electrocromismo muy pobre con una variación total de la trasmittancia del orden del 5%. Aunque la voltametría cíclica muestra un comportamiento similar a las muestras obtenidas por las otras técnicas, hay una cantidad muy inferior de carga involucrada en las reacciones anódica/catódica para las películas obtenidas por spray, como se evidencia del área de las curvas voltanométricas, dando por consiguiente un comportamiento limitado del electrocromismo en estas muestras.

Los resultados por difracción de rayos-X evidencian notables diferencias de microestructura entre las películas coloidales y las obtenidas por spray. Estas últimas presentan una clara estructura cristalina identificable como la estructura cúbica del NiO, mientras que las películas coloidales son prácticamente amorfas. por otro lado es plausible la existencia de moléculas de agua dentro de la estructura de las películas coloidales debido al carácter hídrico de la preparación. En efecto otros autores [20, 37] han probado analíticamente la presencia de estas moléculas de agua en el NiOx coloidal. Mientras que para las películas producidas por spray,

dado el carácter anhídrico de la técnica, es razonable esperar poca influencia de las moléculas de agua en la microestructura del material.

Estos argumentos, y tomando en cuenta el carácter inerte del NiO respecto del hidrógeno [38] así como su alta resistencia electrónica, permiten explicar las diferencias en el proceso electrocromático entre las películas coloidales y las obtenidas por spray. En efecto, el carácter amorfo y la presencia de agua en las películas coloidales de NiOx permiten una mejor intercalación iónica en estas y por ende un electrocromismo más pronunciado.

Adicionalmente las técnicas hídricas en general producen materiales que presentan tiempos de respuesta muy rápidos respecto a aquellas obtenidas en condiciones secas, como se puede deducir de los trabajos de Gorenstein et. al [29], Estrada et al [8], sin embargo presentan poca resistencia a la fatiga mecánica por ende una menor durabilidad.

Las consideraciones mencionadas son consistentes con nuestros resultados de tratamiento térmico aplicado a las muestras obtenidas por inmersión química alternada. En efecto las muestras coloidales de Ni(OH)₂ presentan aún buen comportamiento electrocromático cuando son tratadas térmicamente entre 100-150° C, aunque el tiempo de respuesta incrementa ligeramente. Este efecto podría atribuirse a la disminución de agua intergranular como consecuencia del calor. Los resultados obtenidos por Fantini et al [39] para NiOx coloidal a través del análisis termogravimétrico es consistente con nuestro resultado.

Cuando se efectúan tratamientos térmicos a 250° C el efecto global es la pérdida acentuada del electrocromismo, pero que es posible recuperarlo a medida que se incrementa el número de voltametrías cíclicas. Es también remarcable que conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico aparece en el

difractograma un pico en 2θ igual a 27.6 que se asocia a la fase Ni_2O_3 . Este resultado estaría indicando que esta fase con exceso de oxígeno se va transformando reversiblemente en hidróxido de níquel electrocromático a medida que se va incrementando el número de voltametrías cíclicas, y al mismo tiempo la microestructura va adquiriendo su carácter amorfo.

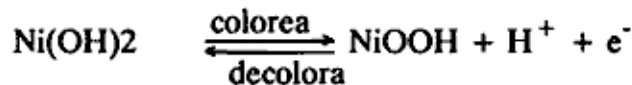
Cuando el tratamiento térmico se efectúa a temperaturas sobre los 300°C la película pierde irreversiblemente su electrocromismo, el cual ya no es recuperable mediante tratamientos químicos posteriores.

CONCLUSIONES

En los capítulos anteriores a la par de describir los experimentos se han ido discutiendo los resultados y al mismo tiempo se han expresado también algunas conclusiones. En este capítulo resumiremos los más importantes y sobre todo los confrontaremos con nuestros objetivos iniciales.

1.- El hidróxido de níquel obtenido por las técnicas de deposición electroquímica y por inmersión química alternada presentan un buen electrocromismo, en cambio el depositado por pulverización reactiva en fase de vapor en las condiciones que fue trabajado presenta un electrocromismo muy pobre, posiblemente degradado por el uso de temperaturas de deposición tan altas (400° C).

2.-En estos materiales electrocromicos se observa que el cambio de coloración de la muestra se asocia a la intercalación de iones y electrones con el electrolito, en este caso KOH, según la reacción química de reducción/ oxidación



La reversibilidad de la reacción se comprueba por la semejanza de los valores de carga que entra al material Q_a y la que sale del material Q_c para las muestras ya estabilizadas (después de 10 ciclos), además de la recuperación de su estado de transparencia máximo.

3.- En las cronoamperometrías y en las potenciometrías se comprobó que el grado de oscurecimiento de la muestra no depende del valor límite ni del potencial ni de la corriente, más si de la cantidad de carga que logra transferirse en los

procesos correspondientes, es decir se puede alcanzar el máximo grado de oscurecimiento con un potencial bajo dejándolo actuar un tiempo mayor que el empleado con un potencial mayor de modo que la carga que ingrese sea la máxima suficiente que el material emplea en la transformación electrocrómica.

4.-Se comprobó que hay una reacción electroquímica paralela a la reacción electrocrómica asociada a la reducción de oxígeno molecular presente en el electrolito como consecuencia de haber llegado, en el proceso anódico, a potenciales en que se ingresa en la región de evolución de O_2 . Esto se manifiesta por la presencia de 2 regiones en la curva de potencial catódico en la cronopotenciometría cuando se trabajó con atmósfera de oxígeno. Al trabajar con atmósfera de nitrógeno la segunda región desaparece y la caída del potencial es más brusca, es decir, se elimina la reacción paralela de reducción del O_2 y el proceso electrocrómico se da más directamente. Esto se nota en el hecho que se consigue más rápidamente el valor de máximo clareamiento.

5.-Las películas de $Ni(OH)_2$ obtenidas por electrodeposición caracterizadas electroquímicamente en 0.1 M de KOH presentan electrocromismo con un ΔT aproximado de 30% con un nivel de máxima transparencia en 95% en el rango visible. Cuando la caracterización se hace en un electrolito de 1M de KOH el ΔT aumenta un poco, 35%, pero se observa a partir del tercer ciclo degradación del electrocromismo.

Las películas obtenidas por inmersión química alternada en 0.1 de KOH presentan un ΔT de 40%, con un estado de transparencia máximo de 83% .

6.- La transmitancia de las muestras en el estado claro y oscuro dependen del espesor de la película depositada, teniéndose que para espesores muy delgados el cambio de coloración o electrocromismo es muy pobre y no aceptable para

aplicaciones en "smart window", y que espesores muy gruesos no tienen una buena adherencia y se deterioran fácilmente.

7.-Las películas obtenidas por inmersión química alternada presentan un tiempo de respuesta bastante corto. Así tenemos que la muestra ya oscureció un 70% en 20 segundos con una diferencia de potencial de 0.9V. El tiempo para el clareamiento es un poco mayor sin dejar de ser corto, a los 40 segundos ya clareó el 80% sometido a una diferencia de potencial de -0.9V. Estos tiempos se hacen mayores para potenciales menores, por ejemplo para 0.7V la muestra recién alcanza el 50% de oscurecimiento en 200 segundos. Para potenciales mayores los tiempos se hacen menores, pero se corre el riesgo que se produzca evolución de O_2 y el burbujeo deteriore la película.

8.- Analizando los resultados del tratamiento térmico de las muestras para diferentes temperaturas y tiempos, se determinó que no se mejora significativamente el electrocromismo y que a temperaturas mayores de $200^\circ C$ se degrada el electrocromismo. También se determinó que a temperaturas de $100^\circ C$ o menores, la película mejora su adherencia y su electrocromismo no sólo no deteriora sino que en algunos casos mejora aunque muy ligeramente. Se pudo apreciar un cambio en el tiempo de respuesta que aumenta un poco, pero no de un modo crítico. Se comprueba con esto que el agua contenido en el $Ni(OH)_2$ y el $NiOOH$, juega un rol importante en el proceso reversible de oxidación/reducción, de la transformación electrocrómica.

SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

1.- A fin de determinar el exacto rol del agua en el proceso de oxidación/reducción en la transformación electrocrómica se hace necesario someter las muestras al análisis con espectroscopía IR (infrarojo), por lo menos en tres momentos: a.-inmediatamente después de depositadas la película delgada b.- después de ser ciclada durante 10 ciclos o hasta que estabilice la muestra, sacada en estado claro y c.-estabilizada la muestra sacada en el estado de máximo oscurecimiento; de manera que pueda observarse el comportamiento del agua intergranular en el interior de la película depositada.

2.- Para las películas depositadas por la técnica PRFV se recomienda hacer ensayos de fabricación con temperaturas inferiores a 250° C, y también probar con concentraciones inferiores a 1 M, a fin de determinar los parámetros para un electrocromismo óptimo, ya que siendo la adherencia de la película depositada bastante aceptable, es una alternativa importante para fabricar electrocrómicos con una tecnología de costo bajo y que se encuentra implementada en el ámbito industrial para otro tipo de recubrimientos, pero que no sería difícil adaptarla con facilidad a nuestros objetivos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Svensson JSEM y Granqvist CG (1984) Appl Phys Lett 45 828., (1986) Appl Phys Lett 49 1566, (1987) Appl Opt 26 1554, (1985) Sol Ene Mat.12 391.
- 2.-Granqvist CG, (1987) in Physics of Non Conventional Energy Sources and Materials Science for Energy eds.Furlan G, Nobili D, Sathing AM and Seraphin BO(Worl Scientific, Singapore)
- 3.-Granqvist CG y Niklasson GA, (1990) Thin Film Tecnology (Compendium, Chalmers University of Tecnology, Sweden) (no publicada.).
- 4.-CM Lampert, G.Nazri y Yu. Solar Energy y Mater16 (1987)
- 5.-CM Lampert Solar Energy Mater 11 (1984)
- 6.-Carpenter MK y CorriganD A (1990) Proc.Symp. Electrochromic Matert.The Electrochemic Soc. Vol 90-2
- 7.-W. Estrada L. Tesis fac. Ciencias U.N.I. Doctorado en física Perú (1990).
- 8.-Estrada W, Andersson A, Decker F, Gorenstein A Electrochem, Soc vol 90-2(1990) p.54
- 9.-Andersson A, Granqvist M, y Stevens J.R (1989) Appl. Opt. 28 3295.
- 10.-Fantini M, y Gorenstein A, Solar Energy Mater 16 (1987) 487.
- 11.-Gorenstein A. SIBEE VII/USP (1989).

- 12.-Gorenstein A, Decker F, Estrada W, Esteves C, Andersson A, Passerini S, Pantaloni y Scrosati B. *Electroanal Chem* (1990) 277 277.
- 13.-J.Duffie, W. Beckman. *Solar Energy Thermal Processes*. (1974)
- 14.-Jorge Retamozo, Tesis Instituto Nacional Politecnico de Grenoble (1983). Doctorado de tercer ciclo. Francia.
- 15.-W.C Dautremont-Smith, *Displays*, Enero 1982.
- 16.-Carpenter M K, Conell R S y Corrigan D A (1987), *Solar Energy Mater.* 16 333.
- 17.-Yu PC, Nazri G y Lampert CM (1987) *Solar Energy, Mater.*16.
- 18.-R.E.Carbonio, V.A.Macagno, M.C.Giordano.J.R.Vilchey A.J.Arvia, *Electrochem soc.*135(1989)1856.
- 19.-CM Lampert, T.Omstead y PC YU.*Spie* 29 ann. int. tech. symp. on optical and electrooptical eng. san diego (1984).
- 20.-P.Oliva J.Leonardi J.F.Laurent, C Delmas, JJ Braconier. M.Figlarz, F.Fievet y A. de Gilbert. *J.Power sources*, 8(1982)229
- 21.-Delichere, S.Joiret, A.Hugot Legoff, K. Bange y B.Herzt, *J Electrochem. Soc.* 135 (1982) 983.
- 22.-S.S Guzman, JR Vilche y A.J Arvia, *J. Electrochem. Soc.*125(1978)1578.
- 23.-Vilche J y Arvia A (1982) *Proc. Electrochem Soc.* 82

- 24.-P Benson, G.W Briggs y W.F.K Wynne Jones, *Electrochimica Acta*, 9(1964)275
- 25.-J.C.Viguie y J. Spitz, *Journal of Elec.Soc.* Vol 122, 4, Abril 1976.
- 26.-Abel Gutarra, Tesis de Licenciatura, U.N.I.Facultad de Ciencias. 1989
- 27.-Digby D. Mac Donald, Plenum Press N.York 1981.
- 28.-Carvalho C, Gorenstein A, Esteves C, SIBEE VIII FFCLRP/USP 1990.
- 29.-Gorenstein A, Decker F, Fantini M, y Estrada W. in *Large Area Chromogenics"Materials and Devices for transmittance Control* eds. Lampert CM, y Granqvist CG, (SPIE Opt. Engr.Press, Bellingham, U.S.A.)
- 30.-M. E. Folquer, J.R.Vilche y A.J.Arvia, *J. Electrochem. Soc.* Dic(1980)2634
- 31.-D. Tuomi, *J. Electrochemical Soc. Ene.*(1965) Vol 112
- 32.-C. A. Melendres, W. Paden, Tani y W. Walczak, *J. Electrochem. Soc* 134 (1986) 762.
- 33.-S. Morisaki, K. Kawakami y N. Baba.*J apanese Journal of appl. Physics.* Vol 27N 2 (1988) 314.
- 34.-J. L.Vossen, *Physics of thin film.* 9 (1977)
- 35.-S. M. Babulam, W. Estrada, M. Hakin, S. Yatsuya, A. M. Anderson, J. R. Stevens, J. S. Svensson y C.G.Granqvist. *SPIE* vol 823 (1987) 71.
- 36.-R. S Mc Ewen *The Journal of Physical Chem.*Vol 75 N°12, 1971.

37.-F. P Kober, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 1064.

38.-J.M. Blaisdell and A. B Kunz, Phys. Rev. B, 29 (1984) 98.

39.-M.C.A Fantini, G. H Becerra. C. R. C. Carvalho and A. Gorenstein,
Proc.soc.Photo Opt. Instrum. Engr. (1991). A ser publicado