

ANNAIS

UNIVERSITÄTS- und
HANNOVER
TECHNISCHE
INFORMATIONSBIBLIOTHEK

*ergänzt, da grammatikalisch
sonst falsch!*

VUR neu erl.

[Congresso] III
IBEROAMERICANO
DE CERAMICA,
VIDRIOS Y REFRACTARIOS

26 a 29 de maio de 1991
BELO HORIZONTE MG

XXXV
CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CERAMICA

TOC

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA JANELA ELETROCRÔMICA

Bruno Valla

Marcelo A. Macedo

Luiz H. Dall'Antonia

Juan Carlos López Tonazzi

Michel A. Aegerter

Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química
de São Carlos, 13560 São Carlos, SP, Brasil

Luis O. Bulhões

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de
Química, 13560 São Carlos, SP, Brasil

Resumo

Camada de óxido misto cério-titânio obtida pelo processo sol-gel dip-coating foi usada como contra-eletródo transparente em uma janela eletrocromica de estado sólido :

VIDRO/ITO/WO₃/PEO-LiN(CF₃SO₂)₂/CeO₂-TiO₂/ITO/VIDRO

Descreve-se o funcionamento do sistema, os meios de produção dos elementos e apresenta-se as suas características óticas e elétricas. A resposta a um sinal potenciostático mostra que o processo limitante é a inserção de lítio na camada de CeO₂-TiO₂ e fornece indicações sobre a variação do coeficiente de difusão do lítio com a sua concentração nesse material.

Abstract

Sol-gel cerium-titanium oxide layer is used as a transparent counter-electrode in an all solid-state electrochromic window :

GLASS/ITO/WO₃/PEO-LiN(CF₃SO₂)₂/CeO₂-TiO₂/ITO/GLASS

After an explanation of the processes involved in this device, we present its optical and electrical characteristics. The potentiostatic response shows that the limiting process is the diffusion mechanism in the CeO₂-TiO₂ oxide layer and allows the observation of a variation of the Li⁺ diffusion coefficient in this layer.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas eletrocromicos é de grande interesse, tanto para economia de energia (janelas de alta superfície para prédios) como para a segurança (espelhos inteligentes para veículos).

Uma parte das pesquisas sobre esse assunto é a elaboração das camadas, tanto eletrocromicas como as que atuam como reservatório de ions (contra-eletrodo). Varios métodos para a preparação de filmes podem ser utilizados. As técnicas CVD (Chemical Vapor Deposition), "sputtering" e a evaporação sob vácuo são as mais tradicionais. Mais recentemente o uso do método sol-gel por "spraying" ou "dip-coating" mostrou vantagens importantes em relação aos primeiros métodos. Seu baixo custo de investimento inicial e menor consumo energético torna-o um dos processos industriais da vanguarda para a preparação de filmes de alta qualidade ótica sobre substratos de vidro.

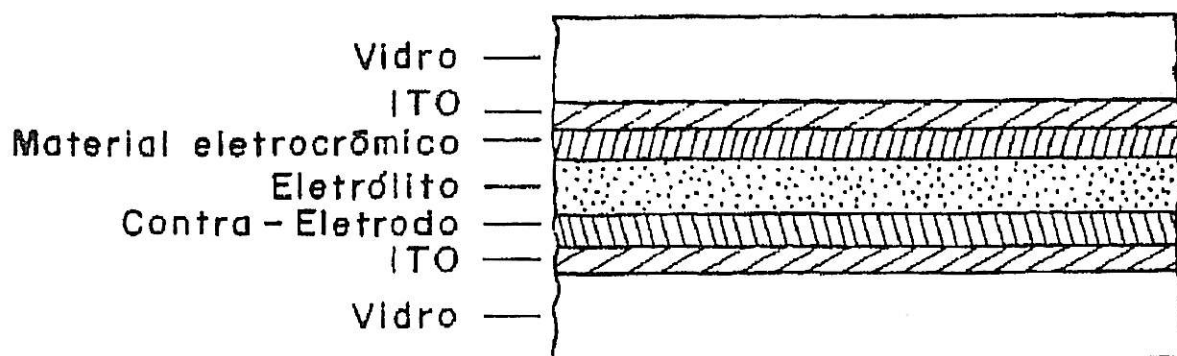


Figura 1 : Vista transversal esquemática de uma janela eletrocromica de estado sólido.

A Figura 1 mostra um esquema típico de uma janela com transmissão ótica variável. Ela é composta de cinco camadas transparentes prensadas entre duas placas de vidro. Destas cinco, duas são os condutores elétricos transparentes necessários para estabelecer uma distribuição uniforme do campo elétrico. As outras são : uma camada eletrocromica, um reservatório de ions (contra-eletrodo) e um eletrólito sólido (condutor iônico). Para sistemas de grande superfície, tais como janelas, as camadas devem ser de preferência de estado sólido.

Quando um pequeno potencial é aplicado nas camadas condutoras, os ions armazenados no contra-eletrodo migram para a camada eletrocromica provocando a sua coloração. A transmissão ótica da janela pode variar continuamente de 80% até 10%, enquanto o tempo de resposta varia de alguns segundos a um minuto.

O filme eletrocromico fica escuro quando a corrente para (efeito memória), e volta ao seu estado inicial quando a polarização é invertida. Todo o processo deve ser completamente reversível.

Para os coletores de corrente, usa-se geralmente filmes condutores eletronicos do tipo óxido misto $In_2O_3-SnO_2$ (ITO). Além de cumprir a condição de transparência, este apresenta uma

extendido sobre o filme de WO_3 e em seguida evaporado a $50^\circ C$ durante 48h. O tratamento sob vácuo e a conservação do filme em uma atmosfera seca elimina o solvente e a água residual. A espessura dos filmes assim preparados varia de 50 a 200 nm.

- Contra-eletrodo

Filmes de TiO_2-CeO_2 com razão molar $Ti:Ce = 1:1$ foram realizados pelo processo sol gel dip-coating. O sol precursor foi preparado com uma solução de sal de cerio ($Ce(NO_3)_6(NH_4)_2$) em etanol, na qual foi adicionado iso-propóxido de titânio ($Ti(OPr)_4$). A concentração do sal de cerio não pode ultrapassar $0.25 M$ (limite de solubilidade), sendo este responsável pela redução do pH impedindo a precipitação do $Ti(OPr)_4$.

Os filmes foram depositados diretamente sobre o vidro com ITO. A velocidade de extração das lâminas do gel foi de 10 cm/min. Em seguida, os filmes foram secos com um tratamento de 15 min na estufa a $80^\circ C$ e densificados num forno a $450^\circ C$ durante 15 min. A espessura para cada "dip" é de 60 a 80 nm, podendo todo o processo ser repetido para aumentá-la.

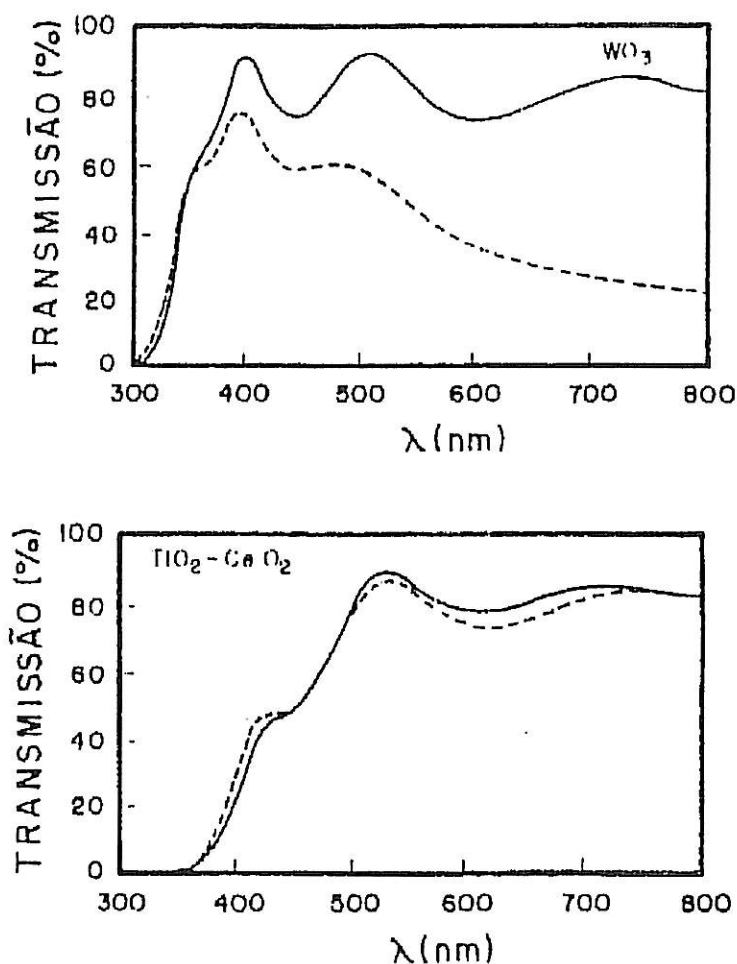


Figura 2 : Curvas de transmissão ótica dos sistemas vidro/ITO/ WO_3 (em cima) e vidro/ITO/ CeO_2-TiO_2 (em baixo). () sem lítio, () com lítio inserido ($10mC/cm^2$). A camada de WO_3 foi depositado por evaporação sob vácuo (250 nm de espessura). O filme de CeO_2-TiO_2 foi elaborado com 3 dips.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

- Caracterização ótica dos filmes

A Figura 2 mostra as respostas dos filmes de WO_3 e de CeO_2-TiO_2 quando é inserido o íon lítio.

A transmissão do filme de WO_3 não inserido é da ordem de 80% acima de 400 nm. A camada torna-se azul após a inserção de lítio o que promove uma redução na curva de transmissão ótica.

O espectro de transmissão da camada de CeO_2-TiO_2 é semelhante ao do WO_3 sem lítio. A inserção dos íons de lítio (10 mC/cm^2) não modifica o espectro, mostrando assim a possibilidade do uso deste filme como contra-eletrodo em uma janela electrocrômica.

As ondulações observadas nesses dois espectros são devidas a fenômenos de interferência.

- Caracterização da janela completa

Uma janela completa foi construída segundo a metodologia descrita anteriormente. As caracterizações óticas e elétricas são apresentadas e analisadas em seguida.

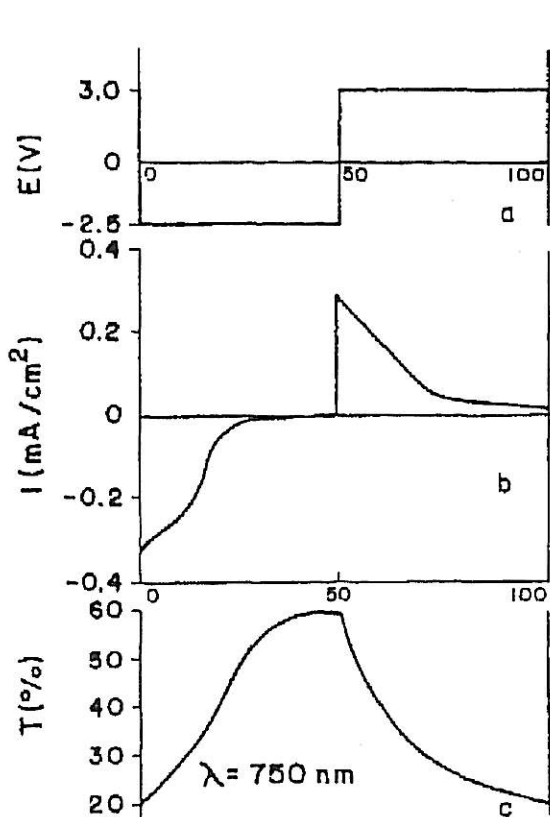


Figura 3
Resposta potenciostática
da janela electrocrômica :
a : tensão aplicada (vs WO_3)
b : corrente
c : transmissão ótica

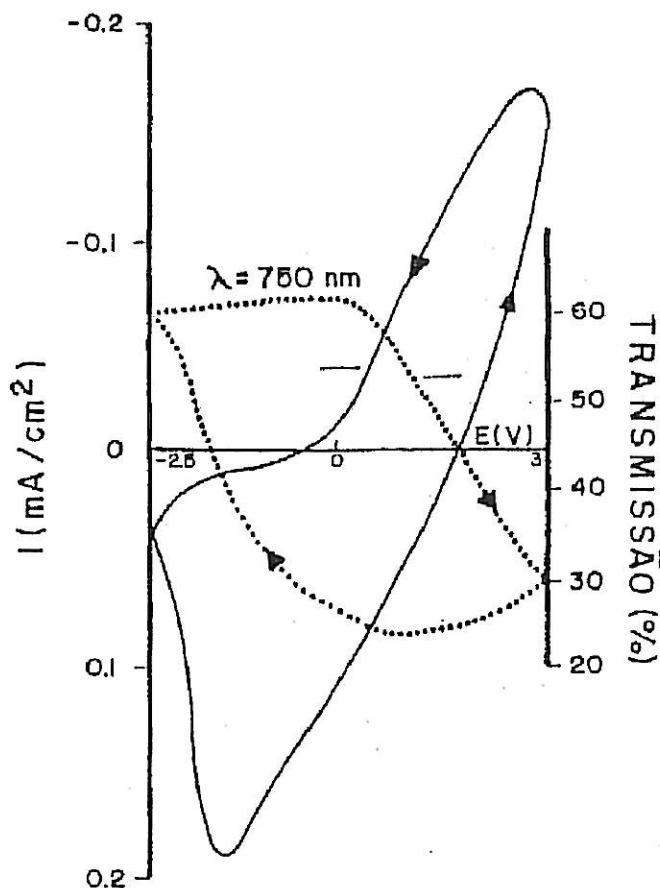


Figura 4
Voltametria da
janela electrocrômica.
 $v = 50 \text{ mV/s}$, E vs WO_3
() : corrente
() : transmissão ótica

A resposta a um sinal potenciostático é mostrada na Figura 3. Enquanto a resposta permanece com um perfil regular durante a polarização anódica de WO_3 (+3.0 V), a corrente apresenta uma variação rápida durante a polarização catódica (-2.5 V) em torno de $t=20$ s.

Nesse último potencial os íons passam do WO_3 ao CeO_2-TiO_2 . Essa variação de corrente foi também observada nas respostas da camada de CeO_2-TiO_2 em meio $PC/LiClO_4$ 0.1 M.

Isto mostra que a etapa determinante desse processo é a inserção do lítio no CeO_2-TiO_2 . Atribuímos esse decrescimento a uma diminuição do coeficiente de difusão do lítio (\bar{D}) com o aumento da quantidade inserida (Figura 5).

Para comprovar esse modelo fizemos curvas da resposta a sinais similares ao da Figura 3, variando os limites do potencial (Figura 6). Podemos fazer uma analogia entre o potencial médio desses degraus e a carga residual (x) em lítio na camada de CeO_2-TiO_2 antes de cada inserção. Observamos que quanto menor é esse potencial (x elevado) mais rapidamente aparece a queda da corrente. Isto confirma nossa hipótese pois o aumento do conteúdo de lítio no filme acelera o decrescimento do coeficiente de difusão. Este fenômeno não ocorre durante a desinserção, pois a concentração de lítio na frente de reação é máxima, reduzindo-se durante o processo.

A variação da transmissão óptica da janela é mostrada na Figura 7. No estado transparente a janela possui uma transmissão máxima de 60% entre 700 e 1000 nm. Esse valor reduz-se até 20% quando a polarização da janela é invertida (estado colorido).

A figura 4 representa o comportamento dinâmico da janela onde registrou-se simultaneamente uma voltametria cíclica e a transmissão óptica a $\lambda=750$ nm. Dessa maneira obtivemos uma opto-voltametria que mostra o acompanhamento real das características óticas da janela com os fenômenos elétricos.

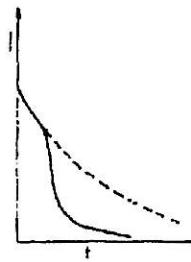


Figura 5: Exemplo da diminuição da corrente numa descarga potenciostática

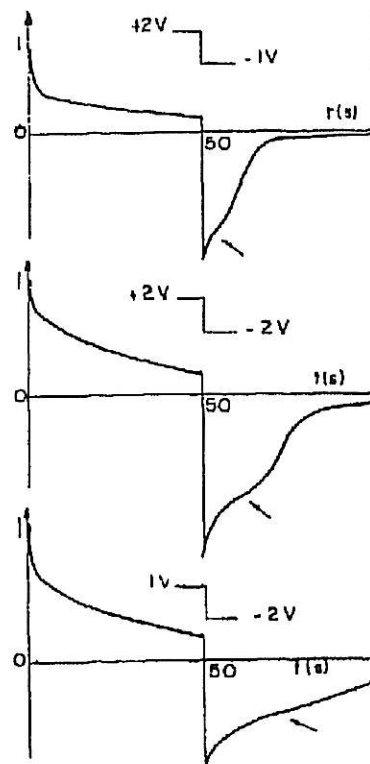


Figura 6 Resposta da janela com diferentes limites do degrau de potencial.

CONCLUSÃO

Foi realizada uma janela eletrocromica completa usando um contra eletrodo de CeO_2-TiO_2 . Ela mostra propriedades óticas e elétricas reversíveis e apresenta um efeito memoria. A transmissão ótica varia de 60% até 20% e o tempo para passar do estado colorido ao transparente é da ordem de 50 segundos.

A limitação da velocidade da resposta é devida a inserção do lítio no oxido misto CeO_2-TiO_2 . Observa-se uma brusca queda da corrente na resposta potenciométrica compatível com um importante decrescimo do coeficiente de difusão do lítio a partir de um certo valor de x em $Li_x(CeO_2-TiO_2)$.

Substituindo uma camada de ITO por uma de alumínio depositada por evaporação, esse mesmo sistema pode ser transformado num espelho com reflexão variavel.

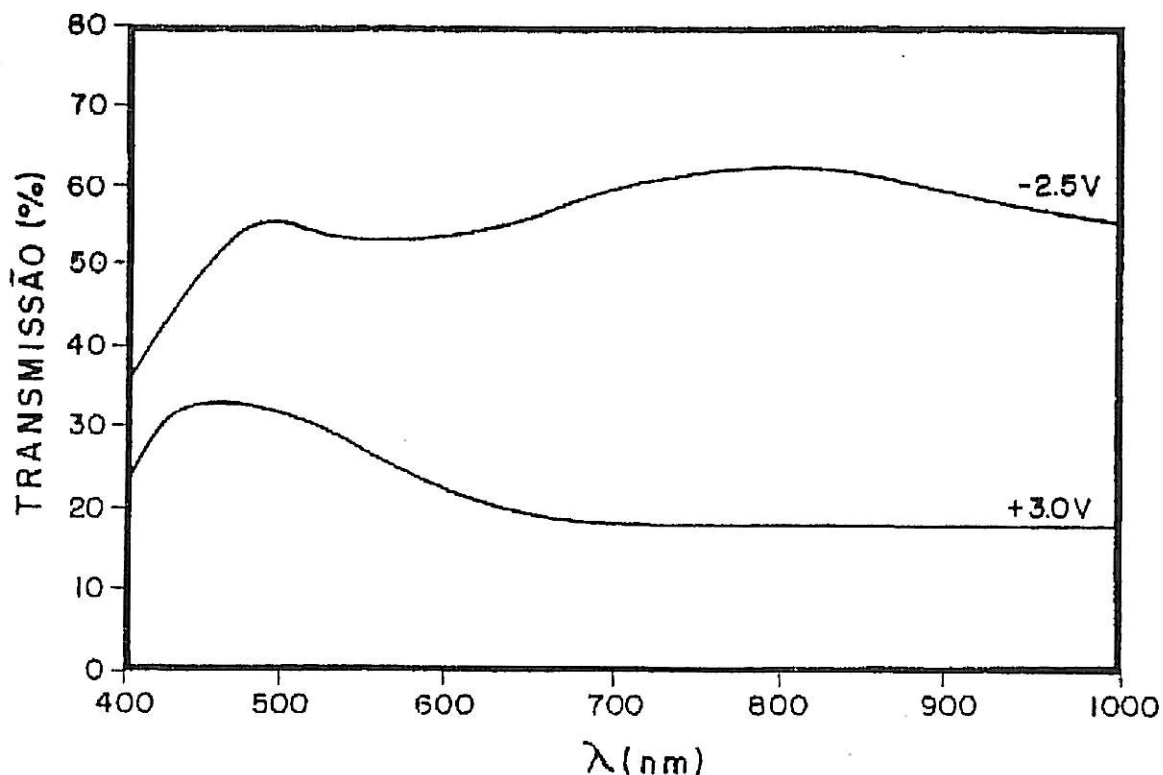


Figura 7 : Transmissão de uma janela eletrocromica :
vidro/ITO/WO₃/PEO-LiN(CF₃SO₂)₂/CeO₂-TiO₂/ITO/vidro
para diferentes voltagens (vs WO₃).

REFERÊNCIAS

- 1 D.R.Uhlmann and G.P.Rajendran, Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, J.D.Mackenzie and D.R.Ulrich ed., pp 241-253, Wiley Interscience (1988).
- 2 J.D.Mackenzie, J.Non-Cryst. Solids 48 (1982) 1.
- 3 M.Misonon and H.Kawahara, SPIE Institut for Advanced Optical Technologies, C.M.Lampert and C.G.Granqvist ed., vol. 1S4, pp 402-412, Bellingham (1990).

- 4 M.Armand, "Polymer Electrolytes Reviews", pp 1-22,
J.R.Mac Callum ed.-Elsevier (1987).
- 5 P.Baudry, A.C.M.Rodrigues, M.A.Aegerter e L.O.Buhoes,
J. non Cryst. sol. 121, 319-322 (1990).
- 6 J.C.L.Tonazzi, B.Valla, M.A.Macedo, P.Baudry, M.A.Aegerter,
A.C.Rodrigues e L.O.Bulhões ; SPIE Vol.1328 Sol-Gel Optics,
pp375-390 (1990).
- 7 P.Baudry, M.A.Aegerter, D.Deroo e B.Valla, Proc. 176
Symposium of the electrochemical society, Hollywood, FL,
october 14-20,1989.

AGRADECIMENTOS

Essa pesquisa foi financiada pelo CNPq, FAPESP e FINEP (Brasil). B.Valla agradece o Ministère des Relations Extérieures (France) por fornecer uma bolsa de pesquisa.