

VARIAÇÃO DA TENSÃO MECÂNICA E DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES ELETROCRÔMICOS DE NiO_x (x < 1) EM ELETRÓLITOS AQUOSOS

J. Scarmínio
Departamento de Física
Universidade Estadual de Londrina

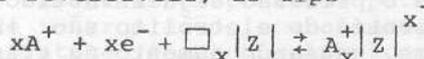
A. Gorenstein e F. Decker
Departamento de Física Aplicada
IFGW/UNICAMP
Caixa Postal 6165 - 13081-970 - Campinas/SP

RESUMO

Neste trabalho estudamos os efeitos da intercalação eletroquímica de íons H⁺ na variação da transmitância óptica e da tensão mecânica em filmes finos eletrocromicos de NiO_x, através de técnicas de medição simultânea destes parâmetros. Os resultados indicam que o processo de intercalação de H⁺ causa um aumento da tensão mecânica residual de compressão de um fator -16×10^8 N/m², para uma carga inserida de -17 mC/cm²; simultaneamente, a transmitância da amostra cresce de um valor inicial de 40% para um valor, ao final da intercalação de -90% . O processo é reversível. Discute-se também, neste trabalho, a influência do tratamento térmico das amostras nestes processos.

1. INTRODUÇÃO

No fenômeno de intercalação, reações em estado sólido permitem que uma espécie móvel A seja inserida dentro da rede de um material hospedeiro Z. Em condutores mistos iônicos-eletrônicos, íons podem ser intercalados por meio de reações eletroquímicas reversíveis, do tipo



onde cátions A⁺ provenientes do eletrólito se difundem através da rede hospedeira Z alojando-se nos sítios livres (□), simultaneamente com elétrons provenientes do circuito elétrico externo [1].

O processo de intercalação acarreta mudanças nas propriedades físicas do material. Em consequência, diversas aplicações tecnológicas têm sido propostas, como eletrodos de baterias secundárias de alta energia [2], sensores termocrômicos [3] e dispositivos eletrocromicos [4,5,6]. Quando o material hospedeiro está na forma de um filme fino, a intercalação gera adicionalmente uma tensão mecânica de compressão, devido à expansão restringida do volume do filme, em virtude de seu vínculo com o substrato.

Neste trabalho estudamos os efeitos da intercalação eletroquímica de íons H⁺, na variação da transmitância óptica e da tensão mecânica em filmes eletrocromicos de NiO_x [7].

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS

Medidas simultâneas da transmitância, tensão mecânica e dos parâmetros eletroquímicos (tensão e corrente) foram feitas "in situ" com uma montagem experimental contendo em sua parte inferior um laser He-Ne (λ = 632,8 nm; 1 mW de potência), um feixe é dirigido através de espelhos até a célula eletroquímica que contém a amostra de filme fino mais dois eletrodos. O feixe refletido na borda livre da amostra (a outra é rigidamente fixada) incide em um detetor de posição (UDT, LSC-5D) que permite medir variações da curvatura do filme, com a entrada ou saída de íons H⁺, e consequentemente a tensão mecânica gerada no mesmo [8]. O feixe transmitido incide em um fotodetetor (UDT, 44-D) pelo qual se mede a variação da transmitância óptica do filme. A cela eletroquímica foi construída com janelas ópticas paralelas contendo uma lâmina de Pd como contra-eletrodo (CE), em eletrodo de referência (RE) de calomelano saturado e o eletrodo de trabalho (WE) (amostra, Fig. 1. Como eletrólito usou-se uma solução 0,1 M de KOH desoxigenada previamente por borbulhamento de N₂ e mantido nesta atmosfera durante os trabalhos. Com isto procurou-se evitar reações eletroquímicas com O₂ presentes na solução saturada com ar.

A variação da tensão mecânica é calculada pela expressão

$$\sigma = \frac{E}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{t^2}{t_f} \cdot \frac{1}{R} \quad \text{com} \quad \frac{1}{R} = \frac{\Delta\theta}{S} \quad [1]$$

onde E = 7,0 x 10¹⁰ N/m², ν = 0,22 e t são os módulos de Young, a razão de Poisson e a espessura do substrato, respectivamente; t_f é a espessura do filme, Δθ o ângulo de deflexão do feixe do laser da amostra e S é o comprimento da região da amostra.

tra compreendida entre a superfície do eletrólito o o feixe do laser, Fig. 1. De talhes do equipamento são dados em [9].

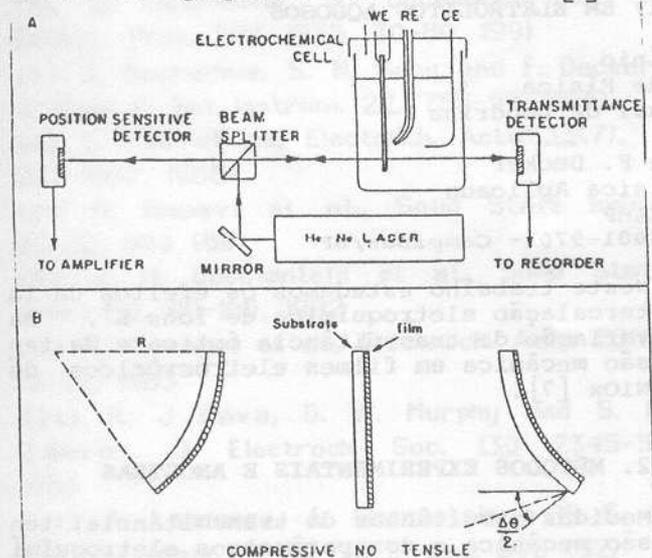


Fig. 1 - Montagem experimental para medidas simultâneas e "in situ" da variação mecânica e da transmitância em filmes de NiOx, em uma cela eletroquímica.

Os filmes de NiOx (1000 Å) foram depositados por "sputtering" de RF sobre lâminas de vidro Corning de 0,15 mm de espessura, recobertas previamente com um filme de óxido de índio e estanho (ITO), utilizado como condutor eletrônico. Foram feitas medidas em amostras com e sem tratamento térmico no ar, posteriores à deposição.

A intercalação de H⁺ nos filmes de NiOx foi feita pela aplicação de uma corrente elétrica constante entre a amostra (filme) e o contraeletrodo de Pt, através de um potenciostato/galvanostato PAR 173. Simultaneamente eram registradas a variação da transmitância, a da posição do feixe refletido do laser e o potencial elétrico de filme fino em relação ao potencial do eletrodo de referência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figs. 2 e 3 mostram os resultados obtidos. Aplicou-se inicialmente, em amostras não tratadas termicamente, pulsos distintos de correntes anódicas e catódicas de mesma duração e densidades 0,021 mA/cm² e 0,21 mA/cm², fig. 2.

Os pulsos anódicos fazem com que íons (provavelmente H⁺) previamente inseridos no filme de NiOx, difundam inicialmente para a interface filme/eletrólito, causando o escurecimento da amostra, Fig. 2C,acom-

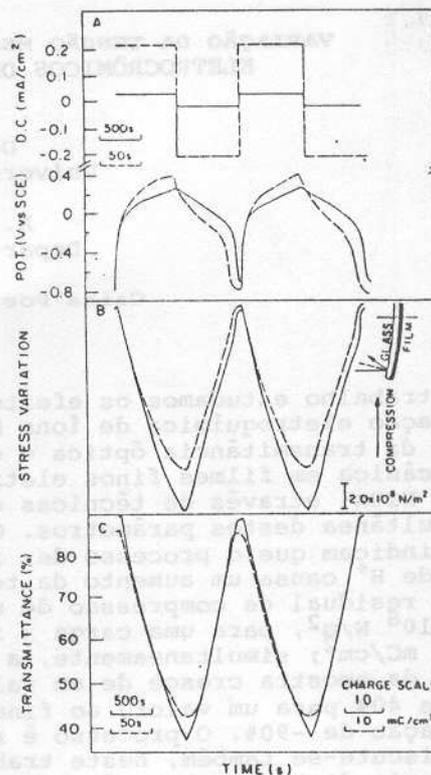


Fig. 2 - (A) Densidade de corrente aplicada e potencial (vs. SCE) vs. tempo. (B) Variação da tensão mecânica vs. Tempo. (C) Variação da transmitância vs. Tempo. Amostra: NiOx, espessura 1000 Å, Eletrólito KOH 0.1 M.

panhado de um relaxamento da tensão mecânica residual de compressão do filme, Fig. 2B. A aplicação de pulsos catódicos faz com que o processo seja invertido e íons provenientes do eletrólito são inseridos no filme, causando aumento da transmitância e da tensão de compressão, Figs. 2C e B.

A Fig. 2A mostra a dependência do potencial da amostra com a corrente aplicada. A variação lenta entre 0,4V e -0,3V caracteriza os processos de inserção e retirada de íons H⁺ do filme: a mudança brusca do potencial catódico em torno de -0,3V, acompanhada da saturação da transmitância e da tensão mecânica indica que o mecanismo de inserção de H⁺ não é mais efetivo, dando início então à reação eletroquímica de redução do próton com formação de hidrogênio. No pulso de corrente anódica a tendência à saturação do potencial em torno de +0,4V, indica que juntamente com o fim do processo de retirada de íons H⁺, inicia-se já neste potencial, reações eletroquímicas da oxidação da água, com formação de oxigênio.

Observou-se que o aumento de 10 vezes no valor da densidade de corrente aplicada, acompanhada de uma diminuição, na mesma proporção, na duração de cada pulso (de 500 para 50 s), não altera o comportamento da transmitância e da variação da tensão mecânica, indicando que a quantidade de carga inserida ou retirada é o fator fundamental na alteração das propriedades ópticas dos filmes electrocrômicos de NiOx. Deve-se ter em conta que a tensão mecânica de compressão é diretamente proporcional à quantidade de carga inserida no filme 10. O mesmo podemos concluir para a transmitância, Fig. 2C.

A Fig. 3 mostra os resultados da tensão mecânica e transmitância para amostras submetidas a tratamentos térmicos de 30 minutos, a temperaturas de 100, 250 e 400°C. Nestes experimentos aplicou-se uma densidade de corrente constante de 0,021mA/cm², invertida (+/- j) após a estabilização do processo de intercalação e retirada de íons H⁺.

Observou-se que o tratamento térmico a 100°C não altera significativamente a tensão mecânica e a transmitância em relação às amostras não tratadas. Porém, para tratamentos térmicos a 250 e 400°C há uma grande diminuição nas variações destas grandezas. Com o aumento da temperatura a quantidade de íons H⁺ inseridos diminui, indicado pela diminuição da tensão mecânica, Fig. 3A; o mesmo acontecendo com a variação da transmitância, Fig. 3B. Observa-se então que o tratamento térmico a altas temperaturas causa uma perda irreversível do fenômeno de electrocromismo nos filmes de NiOx. Não é claro contudo porque isto acontece, podendo este fenômeno estar relacionado com a diminuição no número de vacâncias disponíveis para o processo de intercalação, com alterações na microestrutura, fase ou estequiometria do filme de NiOx.

4. CONCLUSÃO

Medidas simultâneas e "in situ" da variação da tensão mecânica, da transmitância e do potencial elétrico indicam que o processo de intercalação electroquímica de próton H⁺ é o responsável pelo fenômeno de electrocromismo em filmes de óxido de níquel. Grandes alterações com tratamentos térmicos posterior nas amostras, sugerem que mudanças na microestrutura, fase ou estequiometria podem estar ocorrendo e afetam as propriedades electrocrômicas dos filmes.

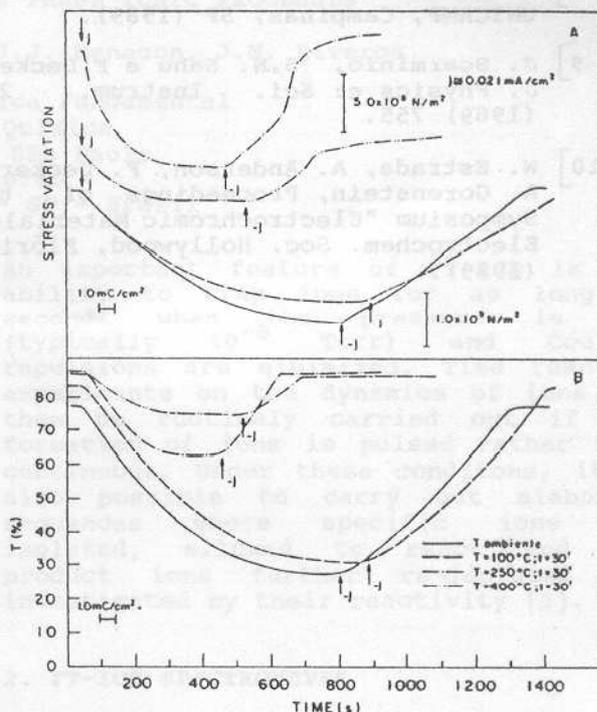


Fig. 3 - Tensão mecânica e transmitância em função do tempo para amostras submetidas a tratamento térmico em diversas temperaturas.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Schollhorn, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 19 (1980) 983.
- [2] C.A. Vincent, F. Bonino, M. Lazzari e B. Scrosati, "Modern batteries", Arnold Pub., Londres (1987).
- [3] M.O. Hakim, S.M. Babulananm, C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 158, (1988) 249.
- [4] T. Oi, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16, (1986) 185.
- [5] S.A. Agnihotry, K.K.Saini, S.Chandra, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 24 (1986) 19.
- [6] W.C. Dautreamont-Smith, *Displays*, janeiro 3, abril 67 (1982).
- [7] W. Estrada, "Electrochromic dc sputtered nickel oxide based films: optical structural and electrochemical characterizations", tese de doutorado, UNI, Lima, Peru (1990).

