

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Estudio de las Propiedades Electrocrómicas de Películas Basadas en NiO
Obtenidas por Baño Químico**

CINVESTAV IPN
USB INFORMACION Y DOCUMENTACION
SERVICIO DOCUMENTAL

Tesis que presenta

Mónica Araceli Vidales Hurtado

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Arturo Mendoza Galván

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro. octubre de 2007

CLASIF.: TA404.2 N.53
ADQUIS.: Bc-114
FECHA: 18-XI-2008
PROCE: 104-2008
\$

U. 147000 100'

DEDICATORIA

A mi pareja, José Luis
A mis hijos, Luis J. y Felipe

Por su amor, confianza e incondicional apoyo.

A mis padres
A mis hermanas
A mis hermanos

Por estar siempre, en especial cuando los necesito.

A Felipe Camacho

Por el invaluable regalo de vida.

A mis compañeros y amigos

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT, por el apoyo que tan amablemente me fue otorgado durante todo el programa de doctorado.

Al CINVESTAV Unidad Querétaro, por el apoyo durante mi permanencia en el programa de doctorado.

A J. L. Camacho Martínez, por su confianza y apoyo incondicional.

A Jovanny y Felipe, por ser mi motor.

Al Dr. Arturo Mendoza Galván, por sus enseñanzas, su confianza, y su invaluable ayuda durante el desarrollo de este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros, por hacer más gratos todos los momentos vividos en esta Institución.

A los Doctores de esta unidad, por su disponibilidad y compartir sus enseñanzas.

A Rodrigo Mayén, por su colaboración en las mediciones de transmisión in situ.

A los auxiliares de laboratorio: Araceli Mauricio, Rivelino Flores Farías, Martín Adelaido, Alfredo, Francisco, Eleazar, por el apoyo técnico proporcionado en el desarrollo de este trabajo.

A Elvia Araujo Gudiño, por su amistad y gran apoyo durante mi estancia en esta institución.

A Irene Amezcuca, por el apoyo en todos los trámites administrativos, durante mis estudios.

A toda la comunidad del Cinvestav Unidad Querétaro, por el apoyo proporcionado durante mi estancia en esta Institución.

TABLA DE CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
2.1. Antecedentes.....	3
2.2. Materiales y dispositivos electrocrómicos.....	5
2.3. Compuestos basados en Óxidos de níquel.....	7
2.3.1. Óxido de níquel (NiO).....	7
2.3.2. Hidróxidos de níquel	8
2.3.3. La transformación de hidróxidos de níquel “ α ” a β -Ni(OH) ₂	9
2.3.4. Oxihidróxidos de níquel	10
2.3.5. Esquema de Bode	11
III. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	12
3.1. Justificación	12
3.2. Objetivo general	13
3.3. Objetivos particulares	13
IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
4.1. Usos y preparación de substratos.....	14
4.2. Depósito en baño químico	15
4.2.1. Películas de NiO	15
4.2.2. Películas de hidróxido de níquel.....	17
4.3. Valoración electrocrómica.....	19
4.3.1. Voltametría cíclica y cronoamperometría	19
4.4. Técnicas de caracterización	22
4.4.1. Caracterización óptica	22
4.4.2. Caracterización estructural	24
4.4.3. Caracterización térmica	24
4.4.4. Caracterización morfológica	25
4.5. Mediciones de transmisión in situ	25

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL POR BAÑO QUÍMICO.....	27
5.1. Obtención de películas de óxido de níquel.....	27
5.2. Obtención de películas de hidróxido de níquel	41
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ELECTROCRÓMISMO DE PELÍCULAS BASADAS EN ÓXIDO DE NÍQUEL	53
6.1. Caracterización de los estados blanqueado y coloreado.....	53
6.2. Identificación de la fase γ -NiOOH	63
6.3. Modulación óptica	66
6.4. Parámetros electrocrómicos.....	67
6.4.1. Tiempo de vida	68
6.4.2. Tiempo de respuesta, relación de contraste y eficiencia en la coloración.....	73
VII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	90
7.1. CONCLUSIONES.....	89
7.2. PERSPECTIVAS.....	92
BIBLIOGRAFÍA	93
ANEXO 1.....	96
ANEXO 2.....	103

RESUMEN

La generación, almacenamiento y ahorro de energía son actualmente una prioridad en el contexto mundial que ha provocado el desarrollo de tecnologías que impacten este sector. Entre las tecnologías para el ahorro de energía se encuentran las ventanas electrocrómicas, dispositivos que permiten controlar la ganancia solar y la luz del día en interiores, reduciendo el consumo de energía para su enfriamiento. Con esta perspectiva, tales dispositivos se están considerando en el programa de construcción de Edificios Energía Cero (ZEB-Zero Buildings Energy) para el 2025 en E. U. A.

En el presente trabajo se evalúa el comportamiento electrocrómico de películas basadas en óxido de níquel depositadas por baño químico. Estos materiales son de los más promisorios debido a su alto contraste óptico y eficiencia. La obtención de las películas se realizó empleando dos métodos, uno basado en la descomposición de urea y el otro en la formación de un compuesto de coordinación.

Con el primer método se obtienen películas con una mezcla de las fases α y β de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, siendo la concentración de urea un parámetro importante en el proceso de depósito. El tratamiento térmico a temperaturas mayores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ revela que durante el depósito participan dos mecanismos. En el primero (ión por ión), se deposita una capa (30-40 nm) firmemente adherida al substrato. El segundo mecanismo (agregado por agregado), promueve el depósito de agregados grandes que son removidos con facilidad. De este modo, las películas tratadas consisten en una capa de NiO y una segunda capa formada por una mezcla de óxidos de níquel con estructura espinela. A partir de este resultado se desarrolló un procedimiento para la obtención de películas de NiO con mayores espesores a través de depósitos sucesivos en un mismo baño de reacción.

El método basado en la formación de un compuesto de coordinación produce películas bien cristalizadas en la fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, las cuales retienen su estructura hasta una temperatura de tratamiento de $300\text{ }^\circ\text{C}$.

El estudio del fenómeno electrocrómico se realizó en películas depositadas por ambos métodos sobre vidrios recubiertos con óxido de indio-estaño (ITO), variando la concentración de los precursores. Estas películas fueron caracterizadas en diferentes etapas, sin tratamiento térmico y con tratamientos entre $200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando difracción de rayos X, reflectancia en infrarrojo y espectroscopia Raman. Se encontró que el exceso de urea favorece la formación

de un tamaño de cristalito pequeño en las películas. Las pruebas electrocromáticas se realizaron utilizando voltametría cíclica, cronoamperometría y transmitancia *in-situ* en una celda electroquímica de tres electrodos, obteniéndose los estados blanqueado, coloreado y sobrecoloreado. El contraste óptico se determinó a partir de espectros de transmitancia *ex-situ*. El tamaño de cristalito, la temperatura de tratamiento y las fases originalmente presentes en las películas, resultaron ser factores importantes en el desempeño electrocromático. Las películas de α -Ni(OH)₂ obtenidas con exceso de urea presentan buena reversibilidad y altos contrastes en tanto las películas de β -Ni(OH)₂ son menos reversibles. Se obtuvieron eficiencias comparables a las reportadas en la literatura para películas obtenidas por otros métodos. Finalmente, el estudio presentado en esta tesis sobre materiales basados en óxido de níquel también puede impactar el área de pilas recargables, tecnología de interés en energías alternativas.

ABSTRACT

The generation, storage and energy savings actually are a priority in the worldwide context, which has caused the development of technologies that impact this sector.

Among the energy savings technologies there are the electrochromic windows, devices that allow to control the solar gain and the light of the day indoors, reducing the consumption of energy for its cooling. With this perspective, such devices are considered in the program construction of net-zero energy buildings (ZEB) to 2025 in the USA. In the present work, the electrochromic behavior of films based on nickel oxide obtained by chemical bath deposition method is evaluated. These materials are the most promissory due to their high optical contrast and efficiency. The films were obtained using two methods, one based on the urea decomposition and the other in the formation of a coordination compound.

With the first method, are obtained films with a mixture of α and β -Ni(OH)₂ phases, being the urea concentration an important parameter in the deposition process. The heat treatment to temperatures up 300 °C reveals that during the deposition two mechanisms participate. In first mechanism (ion by ion), a substrate firmly adhered layer (30-40 nm) is deposited. The second mechanism (cluster by cluster), promotes the deposition of big clusters that are easily removed. In this way, the treated films consist of a first layer of NiO and a second one formed by a nickel oxide mixture with spinel crystalline structure. From this result, a procedure to obtain NiO films with greater thickness through successive deposition processes in the same reaction bath was developed.

The method based on the formation of a coordination compound produces well crystallized films in the β -Ni(OH)₂ phase, which retain their structure until 300 °C of treatment temperature.

The study of the electrochromic phenomenon was made in films deposited by both methods on Indian-tin oxide covered glasses (ITO), varying the concentration of the precursors. These films were characterized in different stages, as deposited, and with treatments between 200-300 °C in air atmosphere, employ X-rays diffraction, infrared reflectance and Raman spectroscopy. The urea excess favors the formation of small size crystallites in the films. The electrochromic tests were made using cyclic voltammetry, cronoamperometry and *in-situ* transmittance in a three electrodes configuration cell, the states bleached, colored and over colored were obtained. The optical contrast was determined from

ex-situ transmittance spectra. The crystallite size, the treatment temperature and the original phases in the films, were the most important factors in the electrochromic performance. The α -Ni(OH)₂ films obtained with urea excess offer good reversibility and high optical contrast, while the β -Ni(OH)₂ films are less reversible. Comparable efficiencies to the reported ones in literature for films obtained by other methods were obtained. Finally, the study showed in this work about materials based on nickel oxide also could impact the area of rechargeable batteries, technology of great interest in alternative energies.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la preparación de películas delgadas con propiedades electrocrómicas ha llegado a ser de gran interés entre la comunidad científica, de la ciencia de materiales. Los materiales electrocrómicos tienen una aplicación potencial en ventanas inteligentes, espejos libre de reflexión y reflectancia variable, pantallas de alto contraste no emisivas, pantallas cambiables y dispositivos para control térmico, sensores basados en semiconductores, etc., de alta eficiencia energética.

Los dispositivos electrocrómicos pueden cambiar sus propiedades ópticas bajo la acción de un pulso de voltaje aplicado. Los materiales con propiedades electrocrómicas son clasificados en dos categorías: catódicamente coloreados, los cuales se oscurecen bajo la inserción de cargas, y los anódicamente coloreados, que se oscurecen bajo la extracción de cargas. Entre los diferentes óxidos electrocrómicos de metales de transición, el óxido de níquel es uno de los materiales más interesantes, debido a su alta eficiencia electrocrómica y bajo costo del material. El mecanismo generalmente aceptado de electrocromismo en el caso de materiales basados en óxido de níquel, es la coloración anódica. La transición de un estado blanqueado a un coloreado esta basada en el proceso redox $Ni^{+2} \leftrightarrow Ni^{+3}$. El fenómeno de electrocromismo anódico de óxido de níquel permite la aplicación potencial de este material como un electrodo contrario en dispositivos electrocrómicos, donde los cambios coloreado-blanqueado, se incrementan al cambiar simultáneamente, una película catódica y otra anódica.

Las películas de óxido de níquel han sido preparadas por varios métodos, entre los que se encuentran sputtering, rocío pirolítico, láser pulsado, sol-gel, electrodeposito, etc. Todos estos métodos ofrecen ventajas dependiendo de la aplicación de interés, tales como electrocrómicos, electrodos en baterías, sensores, protectoras, catalizadores, etc. Entre los diferentes métodos para el depósito de películas, la simplicidad del método de depósito en baño químico y su aplicación potencial en el depósito de grandes áreas, lo hace muy atractivo. Este método ha sido empleado para obtener películas semiconductoras a base de calcogenuros, sin embargo, existen pocos reportes de su aplicación en la obtención de películas a base de óxido de níquel. En este trabajo, se empleo dicho método para obtener películas de óxido-hidróxido de níquel, a través de la ruta de descomposición de urea, utilizando diferentes concentraciones, y del método Merlin.

El contenido del trabajo es el siguiente. En el capítulo II, se presenta un breve resumen de los métodos de obtención de películas a base de óxido de níquel, a partir del descubrimiento del fenómeno electrocrómico, así como de la interpretación dada a los cambios que ocurren durante el switcheo; también se revisan brevemente, los conceptos y características más importantes de los materiales electrocrómicos, así como las propiedades de materiales a base de óxido de níquel. El capítulo III contiene la justificación y los objetivos del trabajo. En el capítulo IV se describe el desarrollo experimental, el cual se divide en dos etapas: la obtención de películas y la valoración electrocrómica, en este capítulo se hace mención de las técnicas de caracterización empleadas durante el desarrollo del trabajo. La parte de resultados ha sido dividida en dos capítulos: el capítulo V, donde se presentan los resultados de la obtención y caracterización óptica y estructural de películas de NiO y Ni(OH)₂ obtenidas por baño químico; y el capítulo VI, en el que se presentan los resultados de la caracterización estructural de las películas en los estados blanqueado, coloreado y sobrecolorado, así como el desempeño electrocrómico. Finalmente, en el capítulo VII se presentan las conclusiones y perspectivas que se desprenden del presente trabajo. Los Anexos 1 y 2 corresponden a los artículos publicados a la fecha y derivados de este trabajo.

II. ANTECEDENTES

2.1. Antecedentes

El interés por el estudio de materiales a base de óxido de níquel se inició a partir del descubrimiento de su aplicación en pilas alcalinas. Las primeras patentes que involucran su uso como electrodos se registran a finales del siglo XIX.¹ A partir de entonces, se han realizado numerosos estudios para lograr el entendimiento de los fenómenos que ocurren en la carga y descarga de estos materiales. Por otro lado, con el descubrimiento del fenómeno de electrocromismo en la década de los años 60's del siglo pasado, en óxidos de metales de transición (MnO , WO_3),² muchos trabajos fueron enfocados a la obtención de estos materiales en forma de películas.

Las primeras películas electrocromicas de óxido de níquel fueron obtenidas en 1979 por oxidación anódica de placas de níquel metálico y por electrodeposito. Los cambios de color fueron reportados de menos coloreado a un color bronce intenso.³

En 1987 se reportó la obtención de películas de hidróxido de níquel por precipitación electroquímica, donde se reporta la modulación óptica y el efecto de memoria.^{4,5} Se reconoció que las reacciones de coloración son las mismas que se presentan durante el cargado anódico de electrodos de baterías de óxido de níquel.⁴ Simultáneamente, se reportó la obtención de películas de óxido de níquel por sputtering,⁶ y posteriormente fueron empleadas otras técnicas como: láser pulsado⁷, evaporación por láser de electrones,^{8,9} sol-gel,^{10,11,12}, etc.

Para explicar el mecanismo de coloración surgieron dos corrientes, la que atribuye la coloración a la deintercalación de protones,^{6,13} y la que lo atribuye a la inserción/deserción de iones OH^- ;^{4,10,14} ambas siguen el esquema de reacciones de Bode (Sección 2.3.5.), el cual establece que las transformaciones entre los estados cargado y descargado en electrodos de baterías, se presentan entre fases bien definidas. Más recientemente, Nam y Kim¹⁵ propusieron, a partir del análisis de mediciones electroquímicas con una microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM), que en la etapa inicial de la oxidación se liberan H^+ de la superficie oxidada y se combinan con OH^- en la solución para formar agua, y posteriormente, en la última etapa de la oxidación, se adsorben iones OH^- de la solución a la superficie oxidada; presentándose el proceso inverso durante la reducción.

Ha sido reconocido que los procesos que se presentan durante el coloreado-blanqueado son complejos^{4-6,13-16} y dependen de la estructura cristalina del material, donde el agua y los defectos de red juegan un papel importante.¹⁴

De los diversos estudios reportados se encontró que las películas depositadas electroquímicamente presentaron un tiempo de vida corto, por lo que las técnicas físicas para el depósito de estas películas, especialmente sputtering, cobraron fuerza; sin embargo, las películas así obtenidas presentaron otras fases de estos compuestos, como Ni_2O_3 ¹⁷ y Ni_3O_4 ,¹⁸ y en algunos casos fue necesario someterlas a un proceso de activación. Debido a que se reconoció que los hidróxidos son los materiales activos, fue propuesto un modelo para la reacción electrocrómica en sistema de óxido de níquel, el cual sugiere que en cada estado existen microcristalitos de NiO como un esqueleto, y su frontera juega un papel definitivo en la reacción electrocrómica. Se propuso que los sitios activos se forman gradualmente por repetición de ciclos voltamétricos. Este modelo implica que el estado de la frontera y la forma de los microcristalinos, son factores clave en la determinación del electrocromismo.¹⁹

Bouessay y col.^{7,20} quienes obtuvieron películas de NiO depositadas por láser pulsado, propusieron que los granos de NiO actúan como una fuente de capas de hidróxido activadas electroquímicamente, e investigaron el mecanismo de degradación de las películas, proponiendo que las películas de NiO son transformadas superficialmente a $\text{Ni}(\text{OH})_2$, por ser un material termodinámicamente más estable en medio alcalino acuoso, y que cuando se oxidan presentan un fenómeno de autodescarga con una disolución parcial.

Al mismo tiempo que se han reportado los mecanismos de coloración, se han reportado los parámetros del fenómeno electrocrómico. Los trabajos están enfocados a incrementar el tiempo de vida de las películas, y a elucidar las transformaciones estructurales y químicas que se presentan durante el switcheo. Para incrementar el tiempo de vida, se ha buscado la elaboración de películas a base de óxido de níquel mezcladas con otros óxidos.^{21,22}

Por otro lado, el método de depósito en baño químico ha sido empleado en la obtención de películas a base de calcogenuros, para su aplicación en semiconductores.²³ Existen pocos reportes de su uso en la obtención de película basadas en óxido de níquel,^{16,24,25,26,27} y aun es más restringido su empleo en la obtención de películas de estos materiales, para aplicaciones electrocrómicas. En 1992, Torresi y col.¹⁴ emplearon la ruta de descomposición de urea y el método Merlin, a partir de sulfato de níquel, para su obtención. En este trabajo se analizó la

influencia de la solución electrolítica en el fenómeno electrocrómico, sin estudiar el efecto de la composición y temperatura de tratamiento, sobre los parámetros electrocrómicos y la estructura de las fases coloreada y blanqueada.

Las perspectivas de los trabajos en este campo, se enfocan a la obtención de películas donde las fases oxidadas sean estabilizadas, incrementando su tiempo de vida y mejorando sus propiedades ópticas. Los mecanismos de reacción entre los estados blanqueado y coloreado continúan basándose en el esquema de reacciones de Bode, reconociendo que la naturaleza exacta de las diferentes fases presentes no puede ser descrita aun con precisión.²²

2.2. Materiales y dispositivos electrocrómicos

Un **material electrocrómico** es aquel que cambia sus propiedades ópticas de manera persistente y reversible, debido a una reacción de óxido-reducción (extracción-inserción de carga). Los cambios ópticos se presentan entre un estado transparente y un estado coloreado, o entre dos estados coloreados, en caso de que más de dos estados redox estén electroquímicamente disponibles. Los materiales que se oscurecen por extracción de carga, se dice que presentan electrocromismo anódico. Los que se oscurecen por inserción de carga presentan electrocromismo catódico.²⁸

Las especies que se colorean durante la reacción redox son llamadas **electrocromóforos** o **electrocromos**. Los electrocromos se dividen en tres tipos de acuerdo a su estado físico: los del tipo 1, comprenden especies permanentemente en solución; los del tipo 2, inicialmente están presentes en solución pero el producto coloreado de la reacción es sólido; los materiales tipo 3 son sólidos y permanecen fijos a los electrodos como películas delgadas. Este último es el de interés en este trabajo.

Cuando la película electrocrómica es sólida, la oxidación va necesariamente acompañada por la incorporación de un anión del electrolito circundante, o por la expulsión de un catión de la película, mientras que la reducción involucra la incorporación de un catión o la expulsión de un anión.

La limitante encontrada en la velocidad del proceso con electrocromos tipo 3, esta relacionada con el transporte de carga iónica a través del electrocromo sólido. Las especies entran en el electrocromo por la interfase electrolito-película y luego se mueven a través de

ésta, aunque no alcanza el substrato metal-conductor, en el lado opuesto del electrocromo. La transferencia del electrón ocurre en centros inmóviles del electrocromo, la carga protónica entra en el sólido como un ión contrario para mantener la neutralidad eléctrica.²⁹

Los materiales electrocrómicos pueden ser orgánicos e inorgánicos. Dentro de los materiales inorgánicos se encuentran los óxidos de metales de transición, como tungsteno, titanio, niobio, talio y molibdeno, los cuales presentan electrocromismo catódico; y níquel, cobalto, cromo, manganeso, hierro, cobalto, rodio e iridio que presentan electrocromismo anódico. El vanadio presenta ambos tipos de coloración, dependiendo de las fases empleadas.²⁹

Las películas de óxido de estos metales han sido depositadas por varias técnicas como: evaporación en vacío, sputtering, rocío pirolítico, electrodeposito, oxidación electroquímica de metal tungsteno, deposición química en fase de vapor, método sol-gel, etc.³⁰ Las películas de óxidos de metales de transición pueden cambiarse electroquímicamente entre estados redox no estequiométricos, los cuales tienen bandas de absorción electrónica intensas en la región visible del espectro electromagnético, debido a la transferencia de carga.

Los materiales electrocrómicos son empleados en dispositivos que permiten llevar a cabo el cambio en la coloración. Un **dispositivo electrocrómico** es esencialmente una pila recargable, en la que el electrodo electrocrómico (electrodo cubierto con el material electrocrómico) está separado por un electrolito, líquido o sólido, de un electrodo contrario y el cambio en el color ocurre por una carga y descarga de la celda electroquímica, al aplicar un potencial de pocos volts.

El dispositivo presenta un acomodo de capas superpuestas en forma de sándwich, como el mostrado en la Figura 2.1.^{30,31} En la parte central se encuentra el conductor iónico, que puede ser orgánico o inorgánico. Éste se encuentra en contacto con la película electrocrómica; en el otro lado del electrolito conductor hay una película que funciona como almacén de iones, puede ser una película electrocrómica complementaria a la primera. Esta estructura central de tres capas se encuentra posicionada entre dos películas transparentes conductoras soportadas sobre vidrio.^{30,32} Al aplicar un voltaje entre los conductores transparentes, se genera un pulso de corriente que activa la transferencia de electrones en el electrodo de trabajo, presentándose la coloración deseada en estos materiales. El color persiste por sí mismo debido al efecto de memoria. La aplicación de un voltaje en dirección opuesta,

invierte el proceso electroquímico y el dispositivo regresa a un estado blanqueado o menos coloreado.

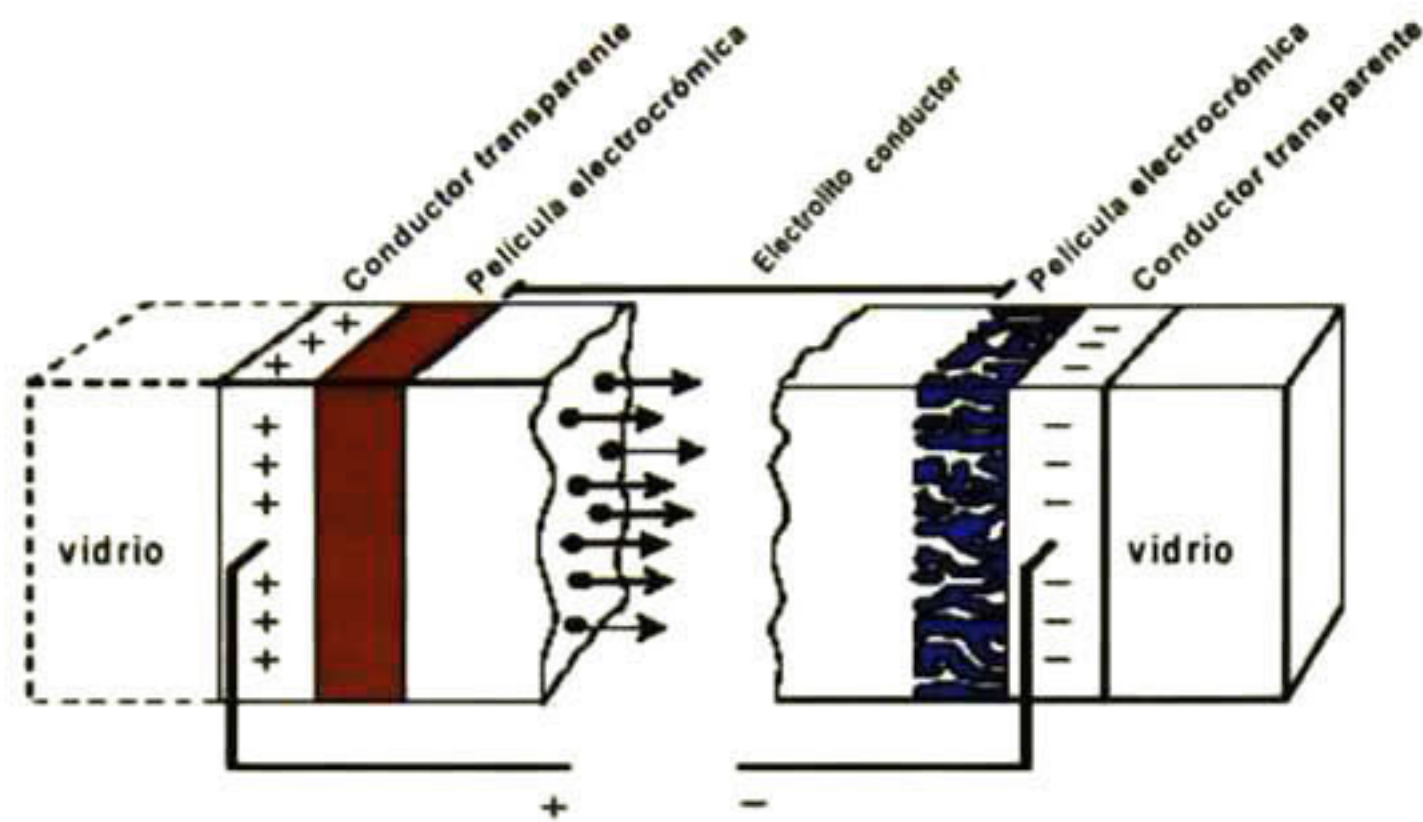


Figura 2.1. Esquema de la estructura de un dispositivo electrocrómico, donde se presentan las capas que lo forman.

2.3. Compuestos basados en Óxidos de níquel

2.3.1. Óxido de níquel (NiO)

El óxido de níquel es un aislante antiferromagnético tipo Mott, con una temperatura Néel de 523K (250°C).³³ Su estructura es básicamente una celda cúbica centrada en las caras, con una constante de red de aproximadamente 0.422 nm, aunque presenta una ligera distorsión trigonal a bajas temperaturas. Presenta una densidad de 6.67 g/cm³. Se ha determinado que tiene un ancho de banda prohibida de aproximadamente 4 eV, con una resistividad de 100 Ω·cm y un índice de refracción de 2.33, a una energía de 2eV. Se le ha clasificado como un semiconductor tipo *p*, debido a que siempre presenta un exceso de oxígeno, dando lugar a vacancias de Ni.

Su obtención en películas delgadas ha sido enfocada a la aplicación potencial en: dispositivos electrocrómicos, sensores de gases, superficies catalizadoras, etc. Las técnicas empleadas para su obtención son: sputtering, depósito por láser pulsado, rocío pirolítico y sol-gel, entre otras.^{7,34,35,36,37,38}

2.3.2. Hidróxidos de níquel

El hidróxido de níquel es el material catódico de todas las pilas alcalinas secundarias basadas en níquel; existe en dos modificaciones polimórficas, conocidas como α y β , siendo la forma β la más usada. Sin embargo, la forma α tiene una alta capacidad de descarga comparada con la forma β , por lo que su síntesis y estabilización es sujeto de gran interés en la tecnología de baterías.

El β -Ni(OH)₂ es la fase estequiométrica con fórmula Ni(OH)₂, cristaliza en el sistema hexagonal, y sus parámetros de celda unitaria son: $a= 3.126 \text{ \AA}$ y $c= 4.605 \text{ \AA}$. Su estructura consiste de un empaquetamiento hexagonal compacto de iones hidroxilo, con Ni⁺² ocupando capas alternas en sitios octaédricos. Esto puede ser visualizado como una estructura de capas, cada capa consiste en un arreglo hexagonal plano de iones Ni(II) con coordinación octaédrica de oxígeno, tres átomos de oxígeno se sitúan arriba del plano del níquel y tres abajo. Las capas se apilan a lo largo del eje c y no presentan enlaces de hidrógeno entre grupos OH de las dos capas adyacentes. En la Figura 2.2 se presenta la estructura cristalina de esta fase.³⁹

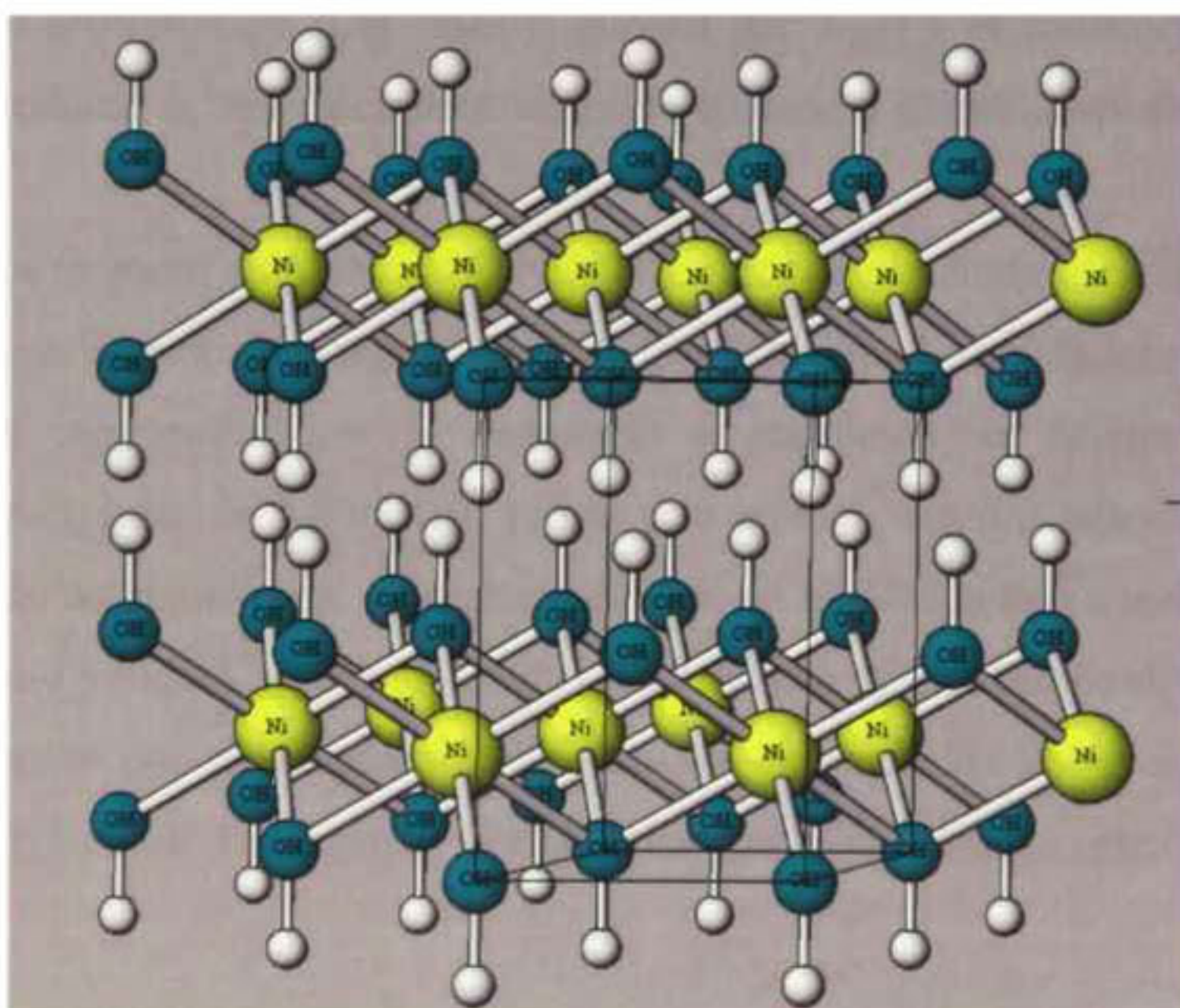


Figura 2.2. Estructura cristalina de β -Ni(OH)₂

Entre los hidróxidos tipo β ha sido identificada una fase modificada llamada β bc (bc: mal cristalizada). La fase β bc es estequiométrica pero contiene aniones adsorbidos y muestra picos anchos en sus patrones de difracción, indicativos de un desorden considerable.^{40,41} Se

crea que se obtiene cuando se introducen diferentes tipos de defectos tales como fallas en el crecimiento y en el empaquetamiento. Además, la pérdida de cristalinidad puede tener lugar por el crecimiento interestratificado de α -hidróxidos de níquel sobre la fase β .⁴¹

La fase α es una forma hidratada del β -hidróxido de níquel, caracterizado por un gran espaciamiento basal (7.6 Å) y desorden turbostrático. La turbostraticidad en los α -hidróxidos de níquel se debe a la intercalación de aniones y moléculas de agua en la región entre capas, la cual destruye la coherencia orientacional entre los eslabones. La denominación convencional α -Ni(OH)₂ se utiliza para una familia de hidróxidos Ni(II) desordenados y que no representan un polimorfismo bien definido de Ni(OH)₂.³⁹

El hidróxido de níquel es un semiconductor tipo n, con un gap entre 3.6 y 3.9 eV. El índice de refracción es de 1.41 y 1.46 para α y β , respectivamente, a 633 nm.³

Los hidróxidos de níquel han sido preparados por diferentes métodos químicos de precipitación, y electroquímicos. Los hidróxidos de níquel tipo α pueden ser obtenidos por precipitación química o por depósito catódico. Los álcalis fuertes o amoníaco son usados como agentes de precipitación. Las fases α pueden dar lugar a la transformación a la fase β -Ni(OH)₂. El producto del envejecimiento siempre contendrá iones huéspedes y moléculas de agua adsorbidas.

Uno de los métodos para obtener β -Ni(OH)₂ puro, es el método Merlin, que consiste en adicionar un exceso de amoníaco a una solución de sal de níquel, formándose un ion complejo de coordinación intermedio, que al calentarlo a ebullición se descompone formando lentamente un precipitado de β -Ni(OH)₂. Existe otro método, vía dos pasos de reacción para preparar hidróxido de níquel puro: (i) precipitación de un hidróxido tipo α turbostrático de una solución de amonio y níquel, y (ii) tratamiento hidrotérmico de este hidróxido turbostrático. El β -hidróxido obtenido por el método anterior consiste de partículas submicrónicas en placas hexagonales equivalentes. Tales placas hexagonales son monocristales orientadas en el plano (001).³⁹

2.3.3. La transformación de hidróxidos de níquel “ α ” a β -Ni(OH)₂

El crecimiento del cristal de hidróxido de níquel microcristalino ha sido investigado por Bagno, quien describió las partículas de hidróxido primario como delgadas placas

hexagonales, y estudió el envejecimiento de estas partículas primarias en la solución madre. Estableció que el crecimiento del cristal se lleva a cabo por unión de partículas primarias. Por otro lado, Le Bihan propuso un mecanismo para explicar la transformación de hidróxido de níquel turbostrático a β -Ni(OH)₂ en agua pura. Diversos estudios de productos intermedios soportan la hipótesis de que la lenta transformación a temperatura ambiente procede por un mecanismo bifásico. El hidróxido turbostrático parece disolverse lentamente en agua y aparece β -Ni(OH)₂ por nucleación y crecimiento en la solución.^{39,40}

2.3.4. Oxihidróxidos de níquel

En los estados cargados de baterías, las formas oxidadas NiOOH son los materiales activos, presentando dos tipos de estructuras conocidas como β y γ , que se sabe coexisten en cantidades relativas dependiendo del grado de carga. Bajo condiciones de oxidación química suave se favorece la transformación a la fase β (III), que presenta un estado de oxidación menor a 2.8; mientras que una fuerte oxidación química favorece la fase γ (III), con estados de oxidación mayores a 3, indicando que algunos iones níquel tetravalente están presentes en la estructura.⁴²

β -NiOOH. Cristaliza en el sistema hexagonal ($a = 2.82 \text{ \AA}$, $c = 4.85 \text{ \AA}$) y puede ser considerado como derivado de β -Ni(OH)₂ por una reacción directa, removiendo un protón y un electrón. Esta fase es una estructura con enlace de hidrógeno, que de acuerdo con los espectros de absorción infrarroja no contiene grupos hidroxilo libres.

γ -NiOOH. Cristaliza en el sistema romboédrico, con parámetros hexagonales correspondientes $a = 2.82 \text{ \AA}$ y $c = 20.65 \text{ \AA}$. Las capas son de la misma composición que la fase β -NiOOH, pero con cantidades variables de moléculas de agua y metales alcalinos intercaladas entre las capas.³⁹

Los oxihidróxidos tienen un índice de refracción de 1.54 y 1.74, para las fases γ y β , respectivamente.³ Se ha reportado su preparación a partir de los hidróxidos de níquel, empleando agentes oxidantes⁴³ y por reacción a altas temperaturas.⁴⁴

2.3.5. Esquema de Bode

Como se ha mencionado, los hidróxidos de níquel han sido objeto de múltiples investigaciones debido a su aplicación como electrodos positivos en celdas alcalinas secundarias. Muchos trabajos han sido realizados para entender la relación entre las características estructurales y la capacidad de almacenamiento de carga de estos materiales. Las transformaciones entre sus estados cargado y descargado, durante mucho tiempo fueron interpretadas sobre la suposición de que las reacciones redox altamente reversibles, se presentan entre fases bien definidas, descritas por Bode y col.,³⁹ las cuales se presentan en la Figura 2.3.⁴⁵

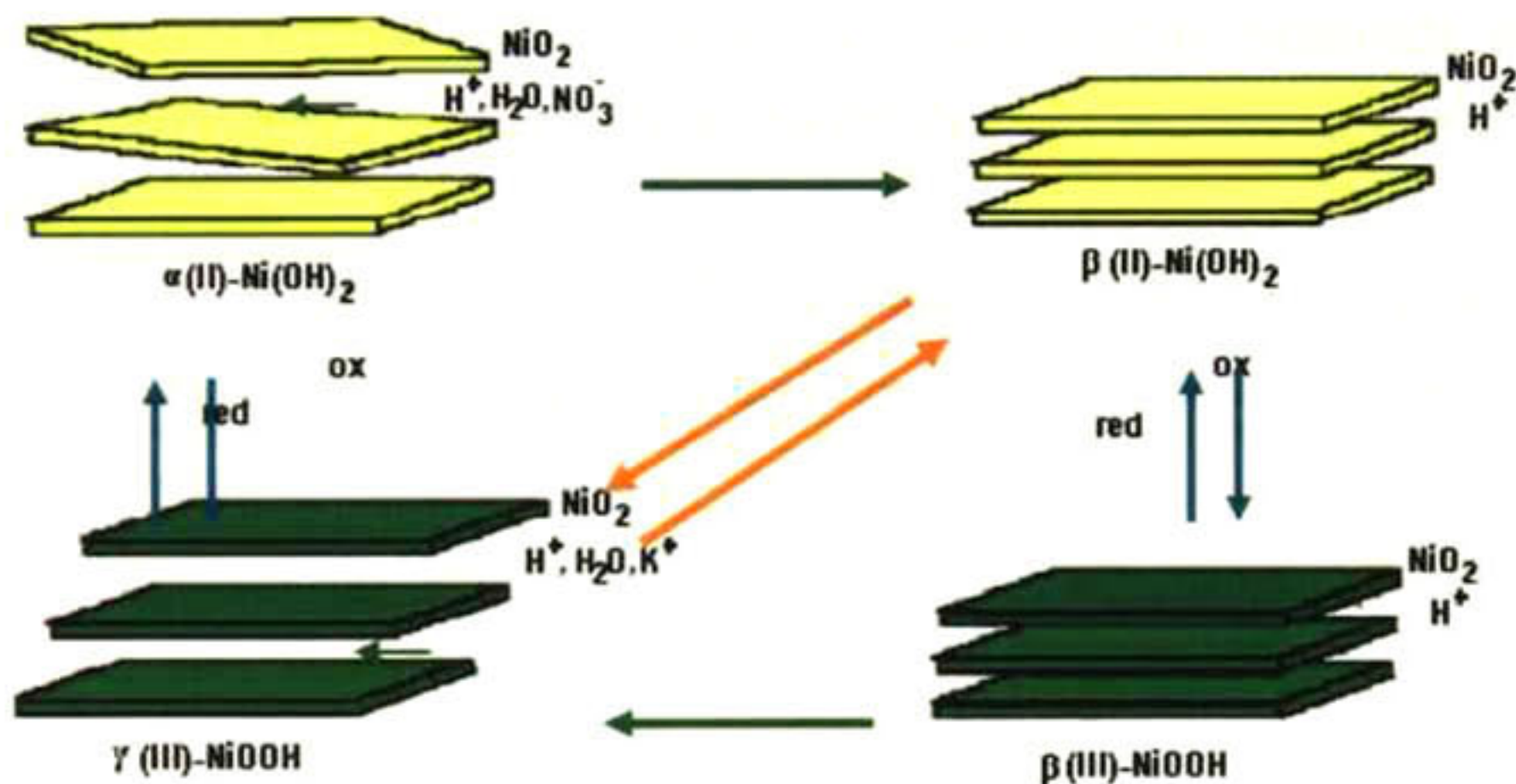


Figura 2.3. Diagrama de Bode, donde se presentan los cambios entre las fases descargadas y cargadas en baterías de níquel. Las transformaciones que se presentan en este esquema se dan entre estructuras bien definidas.

En la actualidad, se reconoce que las transformaciones son mecanismos complejos que aun no han sido elucidados y se recomienda que el esquema de reacciones sea aplicado con flexibilidad, considerando la influencia de diversos parámetros como: concentración y naturaleza del electrolito, velocidades de carga y descarga, textura del material, preparación, etc.

Es importante hacer notar que, aun cuando se reconoce que es un esquema idealizado no ha sido sustituido por ningún otro, y se continúa usando para explicar las transformaciones entre las fases que se presentan durante la carga y descarga de baterías, y el fenómeno electrocrómico.

III. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3.1. Justificación

Los dispositivos electrocrómicos presentan alternativas tecnológicas interesantes en el campo de las ventanas inteligentes, gracias a la facilidad que presentan en la modulación de sus propiedades ópticas.

Las ventanas electrocrómicas, son las ventanas inteligentes más promisorias hoy en día, sus ventajas principales son: i) el intervalo de modulación, que permite eliminar la ganancia de calor solar y dejar pasar la luz del día; ii) requiere de bajos consumos de energía para el switcheo; iii) presenta efecto de memoria, lo cual permite mantenerla en un estado coloreado por varios días; iv) presenta larga durabilidad y v) en circuito abierto presenta el estado de transparencia.

Gracias a sus propiedades que permiten controlar la luz del día y la ganancia solar en interiores, las ventanas electrocrómicas son una alternativa para ser usadas como dispositivos ahorradores de energía.

El Departamento de Energía de Estados Unidos, estima que el consumo de energía eléctrica en ese país se incrementará en un 45 % en los próximos 20 años, y que los proveedores de energía serán incapaces de cubrir la demanda, lo cual significa un aumento en los precios. Debido a esto, se ha incrementado el interés por desarrollar tecnologías de bajo consumo de energía que substituyan a las ya existentes, que involucran grandes consumos. Entre estas tecnologías están las ventanas inteligentes.⁴⁶

Las ventanas contribuyen aproximadamente al 30 % del calentamiento o enfriamiento eléctrico (por el uso de aire acondicionado y calefacción) a nivel nacional en E. U. A., por lo que 2 % del total de energía es “consumida” por ventanas residenciales. El ahorro potencial de energía a gran escala, usando ventanas inteligentes es del 6% del consumo nacional.⁴⁷

Debido al importante impacto en ahorro de energía al emplear ventanas inteligentes, el Departamento de Energía de Estados Unidos anunció en diciembre de 2006, el desarrollo del prototipo de la nueva generación de ventanas, que formaran parte del programa de “construcción de casas cero energía” para el 2025.

En México no se cuenta con datos tan específicos como los anteriores sin embargo, es un hecho que cada vez más gente recurre a sistemas de enfriamiento y calefacción que le

proporcionan mayor confort. En cuestión de energía, en nuestro país se están desarrollando políticas enfocadas al aprovechamiento de energías naturales no convencionales y al desarrollo de programas de ahorro de energía, sin embargo, no están contempladas tecnologías de ventanas inteligentes.

En la actualidad, todos los procesos y desarrollos científicos y tecnológicos que involucren alternativas y ahorros en energía, son considerados de alto impacto. El campo de los materiales electrocrómicos, en especial el de materiales basados en óxido de níquel, presenta ambas características, ya que pueden ser aplicados en dispositivos ahorradores de energía (ventanas inteligentes); y por otra parte, la investigación y conocimiento de las transformaciones que se presentan entre sus estados blanqueado (descargado) y coloreado (cargado), son aplicables en el campo de pilas recargables.

El electrocromismo es un área activa para investigación básica y aplicada con grandes posibilidades para su uso en tecnologías emergentes.

3.2. Objetivo general

Obtener películas de hidróxido-óxido de níquel por el método de baño químico y evaluar los parámetros del efecto electrocrómico

3.3. Objetivos particulares

- Obtener películas de óxido de níquel por baño químico.
- Obtener películas de hidróxido de níquel por baño químico.
- Caracterizar óptica y estructuralmente los estados blanqueado y coloreado de las películas electrocrómicas.
- Evaluar los parámetros del efecto electrocrómico.

IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para lograr los objetivos planteados en este trabajo, la experimentación se dividió en dos etapas principales:

- 1) *Depósito en baño químico*. En esta etapa, se obtuvieron películas de las fases basadas en óxido de níquel sobre diferentes tipos de sustratos: vidrio, cuarzo, silicio e ITO, para obtener una caracterización de sus propiedades lo más completa posible. Adicionalmente, se obtuvieron polvos de precipitado de reacción para estudios y caracterización complementaria de las películas.
- 2) *Caracterización electrocrómica*. Las películas depositadas sobre ITO fueron sometidas a pruebas electroquímicas (voltametría cíclica y cronoamperometría) en una celda de tres electrodos, para realizar la caracterización de los estados blanqueado y coloreado y evaluar las propiedades electrocrómicas.

4.1. Usos y preparación de sustratos

El depósito de películas se realizó sobre diversos sustratos: *portaobjetos de vidrio corning*, se utilizaron para probar la adherencia de películas y llevar a cabo la caracterización estructural y óptica en la región visible; *vidrios de cuarzo fundido*, para la caracterización óptica en la región ultravioleta; *obleas de silicio* tipo $(p)^n$ con orientación (100) y resistividad de $20 \Omega \text{ cm}$, para la caracterización óptica en el infrarrojo y sustratos de vidrio cubiertos con una película delgada de *óxido de indio estaño (ITO)*, para realizar las pruebas electrocrómicas y la caracterización de los estados blanqueado y coloreado. Se emplearon películas de ITO con dos valores de resistencia de hoja, 10 y 40-60 $\Omega \text{ cm}$ y con espesores de 130 y 40 nm, respectivamente, de acuerdo con los datos del proveedor (Delta Technologies Inc.).

Los sustratos fueron limpiados y preparados previamente al depósito. El vidrio corning y el cuarzo fueron atacados químicamente con una solución acuosa de ácido nítrico (1:3), posteriormente fueron puestos en una solución acuosa de cloruro de estaño (II) al 0.3 % durante 15 min, se enjuagaron con agua desionizada y se trataron térmicamente a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. Las obleas de silicio fueron tratadas con ácido fluorhídrico al 5 % durante 5 min, con el fin de remover el óxido nativo de la superficie, y enjuagadas con agua desionizada. Los sustratos con ITO se pusieron en una solución de etanolamina al 20 % en peso,

previamente calentada a 80 °C, en un baño ultrasónico para retirar grasa e impurezas de la superficie (método sugerido por el proveedor). Se agitaron en la solución por períodos de 10 a 15 min, posteriormente fueron enjuagados varias veces con agua desionizada y secados con N₂.

4.2. Depósito en baño químico

4.2.1. Películas de NiO

Para obtener películas de óxido de níquel se emplearon tres formulaciones, siendo la única diferencia entre ellas la concentración de Ni de acuerdo con la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Formulaciones del baño de reacción empleadas en la obtención de películas de NiO.

Formulación	[Ni(NO₃)₂] (mol)	Ni(NO₃)₂ (ml)	Urea (mol)	Urea (ml)	H₂O (ml)
C-1	0.05	50	0.025	25	25
C-2	0.025	50	0.025	25	25
C-3	0.015	50	0.025	25	25

El baño de reacción se preparó mezclando los componentes de la formulación en las concentraciones y cantidades indicadas en la Tabla 4.1, se empleó un vaso de precipitados de 100 ml como reactor. Los substratos previamente preparados, se colocaron verticalmente contra las paredes del vaso que contiene la solución de reacción, como se muestra en la Figura 4.1. El reactor con los substratos fue puesto en baño maría a temperatura de ebullición del agua (~ 93 °C). Los substratos fueron retirados de la solución de depósito a diferentes tiempos, se dejaron secar a temperatura ambiente y posteriormente fueron tratados térmicamente en atmósfera de aire a temperaturas de 300-350 °C, durante 30-60 min.



Figura 4.1. Baño de reacción que muestra el acomodo de los substratos alrededor de las paredes del reactor.

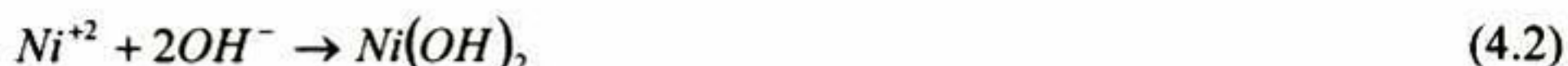
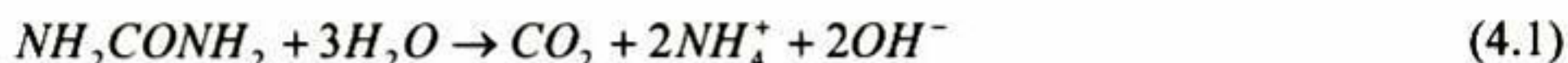
Se observó que las películas tratadas térmicamente presentan una capa de polvo que incrementa con el tiempo de depósito, la cual es retirada con facilidad. Bajo esta capa se encuentra una película bien adherida cuyo espesor es independiente del tiempo de depósito y de la concentración de Ni^{2-} en la solución de reacción. Sin embargo, su espesor (~ 39 nm) no es suficiente para aplicaciones electrocrómicas (~ 100 nm)²⁹, aunque pueden ser utilizadas para el estudio del fenómeno, por lo que fue necesario buscar la manera de incrementarlo.

El incremento en el espesor se llevo a cabo realizando depósitos sucesivos. Es decir, una vez que se obtuvo una capa de óxido de níquel, compuesto que se obtiene a temperaturas de 300- 350 °C durante 30-60 min en atmósfera de aire como se verá más adelante, las partículas superficiales fueron retiradas y el substrato con esta capa inicial se volvió a someter a un proceso de depósito. Lo anterior se repitió hasta lograr el espesor deseado. Debido a que los tiempos de depósito son relativamente cortos, es posible emplear una única solución de reacción, sin que esto afecte las propiedades de la película obtenida.

La obtención de películas por el método de baño químico, se basa en la formación *controlada* de un precipitado insoluble que se deposita sobre la superficie de un substrato, gracias a las reacciones químicas que ocurren en el seno de una solución acuosa. El control de la velocidad con que se forma el precipitado es importante para asegurar la formación y crecimiento de la película sobre el substrato.²³

La obtención de películas de óxido de níquel con la técnica de depósito en baño químico empleando urea, se basa en la formación de un precipitado de hidróxido de níquel, que se forma en una solución acuosa de manera controlada por el incremento gradual de iones

OH⁻, cuando el valor del producto iónico sobrepasa el valor de la constante de precipitación y se alcanza el punto de sobresaturación. La descomposición de urea provee el incremento gradual de iones OH⁻. Las reacciones químicas involucradas en el proceso de depósito son:



Los iones OH⁻ reaccionan con los iones níquel presentes en la solución, formando un precipitado insoluble de hidróxido de níquel, el cual se deposita sobre la superficie del substrato formando una película delgada. El tratamiento térmico a temperaturas de 300 °C y mayores, promueve la transformación de este compuesto a óxido de níquel.

4.2.2. Películas de hidróxido de níquel

Las películas de hidróxido de níquel se obtuvieron a partir de las formulaciones que se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Formulaciones del baño de reacción empleadas en la obtención de películas de Ni(OH)₂.

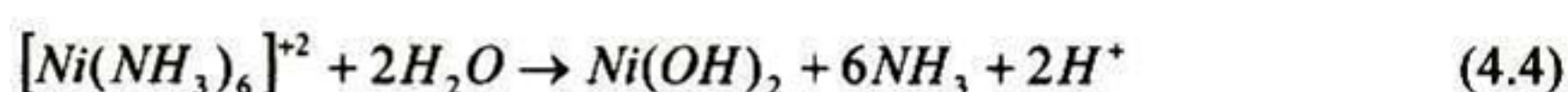
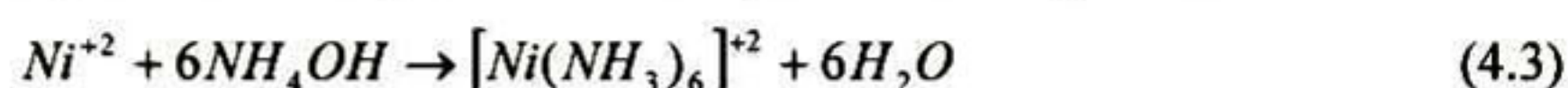
Formulación	[Ni(NO ₃) ₂] (mol)	Ni(NO ₃) ₂ (ml)	[Urea] (mol)	Urea (ml)	[NH ₄ OH] (mol)	NH ₄ OH (ml)	H ₂ O (ml)
p23	0.0016	16			0.16	80	
p24	0.005	84	0.2098	-			
p27	0.015	50	0.025	25		-	25

El baño de reacción se preparó mezclando los componentes de la formulación en las concentraciones y cantidades indicadas en la Tabla 4.2. Los substratos fueron colocados en la solución, la cual fue puesta en baño maría a temperatura de ebullición del agua, y se retiraron a diferentes tiempos, dependiendo del experimento y de la formulación empleada, enjuagándose con agua desionizada. Se dejaron secar a temperatura ambiente. Para su caracterización, se conservaron muestras sin tratamiento térmico y otras fueron tratadas a temperaturas de 250-350°C durante 30-60 min en atmósfera de aire.

Como puede apreciarse en la Tabla 4.2, se emplearon dos métodos para la obtención de películas de hidróxido de níquel; el primero, basado en la descomposición de urea, fue descrito

anteriormente, y corresponde las formulaciones p24 y p27. La diferencia entre estas formulaciones es la concentración de urea y iones níquel en la solución de reacción.

El segundo método, conocido como método Merlin, se basa en la formación de un ion complejo intermediario a base de níquel (formulación p23), que al someterlo a temperatura se descompone de manera gradual liberando iones níquel; por lo que la velocidad de formación del precipitado está controlada por la disponibilidad de iones libres Ni^{+2} en la solución de reacción. Las reacciones químicas correspondientes se expresan de la siguiente manera:



El compuesto de coordinación se forma a temperatura ambiente y su estabilidad está en función del pH y de la temperatura del medio acuoso. Con el incremento de la temperatura tiende a descomponerse, dejando libres a los iones Ni^{+2} , que reaccionan con los iones OH^- presentes en la solución formando un precipitado de $Ni(OH)_2$.

La diferencia básica entre los tipos de precipitados que forman las películas, a partir de los dos métodos empleados, es su estructura cristalina. A partir del método que involucra urea, se forman precipitados de una mezcla de la fase turbostrática $\alpha-Ni(OH)_2$ y la fase ordenada $\beta-Ni(OH)_2$; con el segundo método, se obtienen precipitados de $\beta-Ni(OH)_2$.³⁹



Figura 4.2. Baño de reacción de la formulación p23, la coloración azul de la solución se debe a la formación del ion complejo intermediario.

Una vez que se obtienen las películas y la solución se enfría se colecta el precipitado filtrando la solución, dejando posteriormente que el polvo se seque a temperatura ambiente para su caracterización.

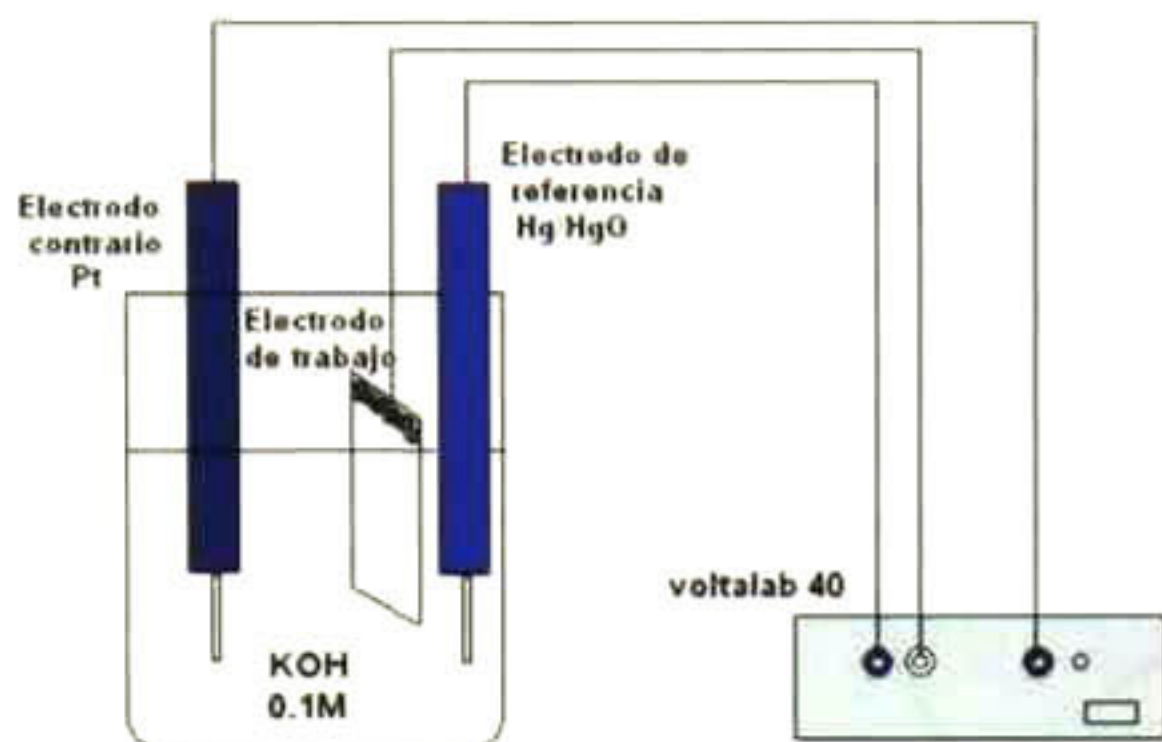
4.3. Valoración electrocrómica

Para realizar pruebas de electrocromismo es necesario que el material de interés esté depositado sobre un material conductor. Por ello, se obtuvieron películas sobre substratos de ITO con las tres formulaciones antes descritas (p23, p24 y p27). Se emplearon dos tipos de substratos de ITO con diferentes resistencias de hoja, 40-60 Ω y de 10 Ω .

Las técnicas electroquímicas empleadas para valorar el fenómeno de electrocromismo fueron voltametría cíclica y cronoamperometría. La voltametría cíclica permite aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y referencia, registrando la corriente entre el electrodo de trabajo y el contrario. La cronoamperometría permite aplicar pulsos de potencial que se mantienen durante cierto tiempo, midiendo la corriente generada.

4.3.1. Voltametría cíclica y cronoamperometría

Para realizar pruebas de voltametría cíclica y cronoamperometría, se empleó una celda electroquímica de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de referencia comercial de Hg/HgO, un electrodo de alambre de platino como contraelectrodo, y como electrodo de trabajo, la película electrocrómica. El electrolito empleado fue una solución 0.1 M de KOH. El esquema del arreglo experimental se muestra en la Figura 4.3 (a). La Figura 4.3 (b) muestra una imagen de la celda utilizada.



(a)



(b)

Figura 4.3. (a) Arreglo experimental de las pruebas de voltametría cíclica. (b) Fotografía mostrando la celda electroquímica empleada.

Los electrodos son conectados a un potencióstato Voltalab 40 (Radiometer Analytical), que regula el voltaje para mantener la diferencia de potencial a través de los electrodos de trabajo y referencia. El potencial es variado de una manera preprogramada vía un generador de función. El potencióstato fuerza la corriente a través del electrodo de trabajo hasta llegar al potencial deseado. En voltametría cíclica, el potencial es “rampeado” dos veces: el potencial del electrodo de trabajo comienza en un valor inicial E_{in} y es rampeado a un límite E_{λ} , conocido como potencial de cambio (switch), para ser luego regresado a E_{in} . El potencial es variado constantemente, a una velocidad de barrido dE/dt constante y la corriente es registrada como una función del potencial impuesto al electrodo, en un voltagrama cíclico, como el de la Figura 4.4. I_{pc} se refiere al pico de corriente para el proceso catódico (reducción) mientras I_{pa} se refiere al proceso anódico (oxidación). Tales valores de corriente aparecen a voltajes E_{pc} y E_{pa} , respectivamente. El pico de corriente voltaméricamente monitoreado I_p es proporcional a la concentraciones de especies electroactivas y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

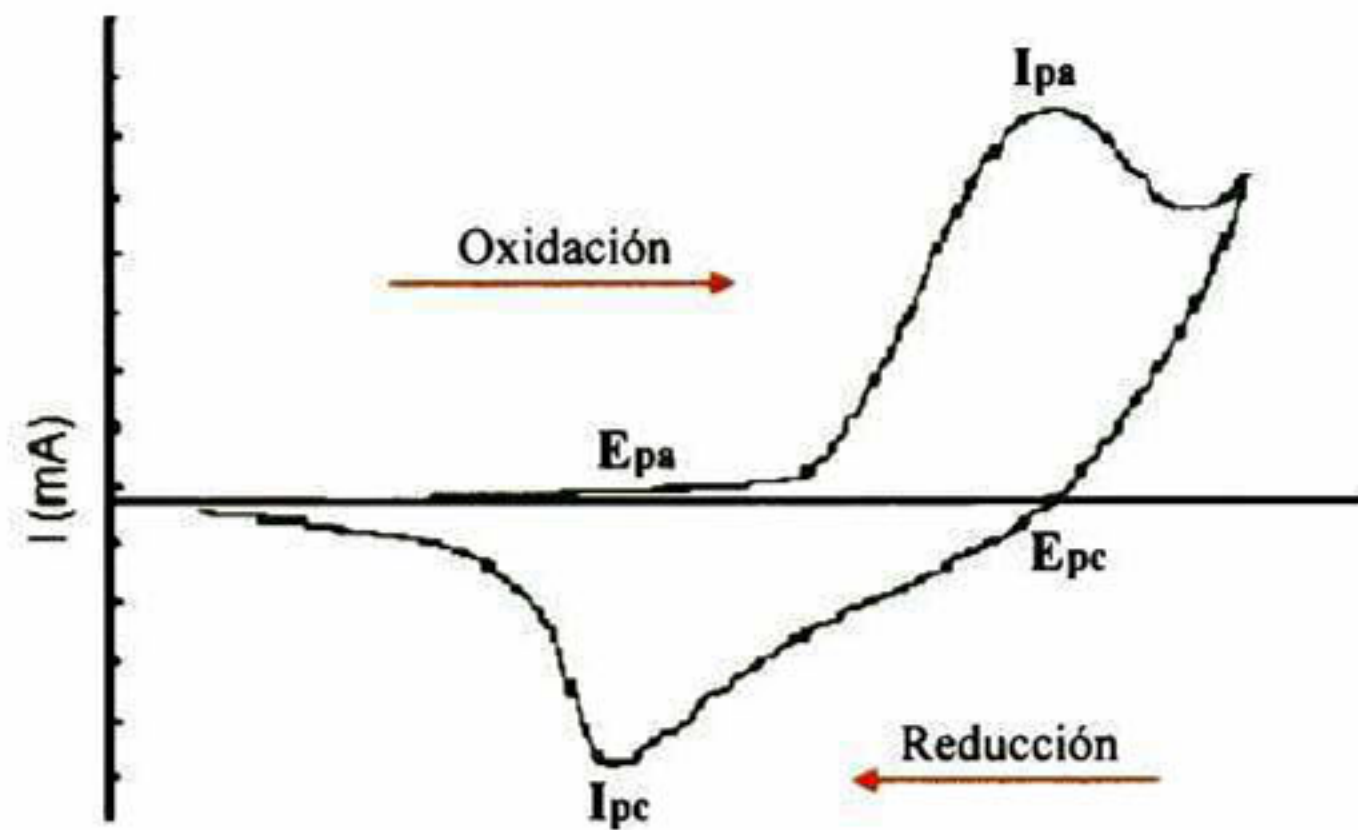


Figura 4.4. (a) Voltograma cíclico que muestra los picos anódico, donde ocurren las reacciones de oxidación; y catódico, donde se presentan las reacciones de reducción.

Por su parte, en cronoamperometría al aplicar un pulso de potencial se induce un cambio en la corriente. La corriente es registrada mientras el potencial en el electrodo de trabajo se mantiene a un valor preestablecido con el electrodo de referencia. El pulso comienza en un valor inicial y se mantiene durante un cierto tiempo, después es llevado a otro potencial donde se mantiene, para luego regresar al valor inicial cerrando el ciclo, como se muestra en la Figura 4.5 (a). Se obtiene una curva de corriente contra el tiempo, como la mostrada en la Figura 4.5 (b).

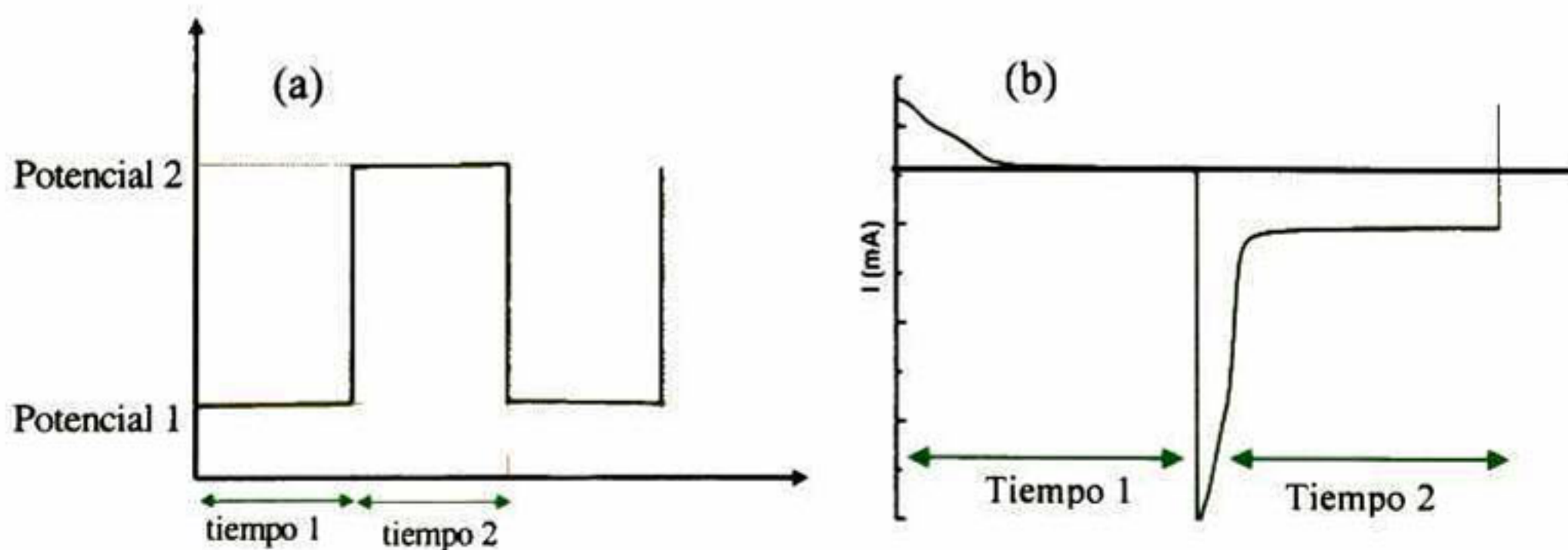


Figura 4.5. (a) Esquema que muestra la señal impuesta para obtener mediciones con cronoamperometría. (b) Cronoamperograma típico.

4.4. Técnicas de caracterización

Las muestras, en forma de películas, fueron caracterizadas en diferentes etapas: recién depositadas, tratadas térmicamente y en los estados coloreado y blanqueado. Para llevar a cabo la caracterización de los estados blanqueado y coloreado de las películas, con las diferentes técnicas, las muestras fueron sometidas a una serie de ciclos continuos para estabilizarlas, posteriormente se colorearon y fueron retiradas de la celda electroquímica para realizar las mediciones necesarias bajo este estado; luego se regresaron a la celda para su blanqueado y nuevamente fueron retiradas y medidas.

4.4.1. Caracterización óptica

Para la caracterización óptica fueron empleadas las siguientes técnicas:

Espectroscopia de reflexión y transmisión: las mediciones ópticas de transmisión y reflexión a incidencia normal fueron realizadas en el intervalo espectral UV-visible de 240 a 840 nm, usando un sistema de medición de películas delgadas FilmTek™ 3000, SCI. Inc.

Para realizar este tipo de mediciones, fue necesario retirar la capa superficial de polvo en las películas de NiO, y en todos los casos tener la película solo por uno de los lados del sustrato. Se realizaron mediciones sobre sustratos de silicio, cuarzo, vidrio corning e ITO. Con esta técnica, se obtuvieron las mediciones de transmisión y reflexión *ex-situ* de películas electrocromáticas en sus estados blanqueado y coloreado, bajo diferentes condiciones. Adicionalmente, se determinaron los espesores de las películas a través de un modelo que describe la estructura óptica del material; en este caso se empleó el sistema aire-película-sustrato con interfases planas. Con el espectro de reflectancia del sistema (R_m) y el espectro del sustrato solo R_s , se calcula la reflectancia de la película R_f , con la ecuación:

$$R_f = \frac{2R_m - R_s - R_m R_s}{2 - 3R_s - R_m R_s} \quad (4.5)$$

La R_f calculada de este modo, se analiza utilizando la expresión para medios no absorbentes a incidencia normal:

$$R_f = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta} \quad (4.6)$$

donde

$$\beta = \frac{4\pi d}{\lambda} n_f \quad (4.7)$$

y

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j}; i, j = a, f, s. \quad (4.8)$$

r_{ij} son los coeficientes de Fresnel para las interfaces aire-película (r_{12}) y película-substrato (r_{23}); d es el espesor de la película con índice de refracción n_f .

El espectro R_f presentará máximos y mínimos debido a las oscilaciones de interferencia, $R_{m\acute{a}x}$ y $R_{m\acute{i}n}$, localizados en longitudes de onda, $\lambda_{m\acute{a}x}$ y $\lambda_{m\acute{i}n}$, respectivamente. En el caso de observarse en cierta región espectral que $R_m > R_s$, se deduce que $n_f > n_s$, y por lo tanto se tiene:

$$\lambda_{m\acute{a}x} = \frac{4n_f d}{2m}; \quad m = 1, 2, \dots; \quad R_{m\acute{a}x} = \left(\frac{n_f^2 - n_a n_s}{n_f^2 + n_a n_s} \right)^2 \quad (4.9)$$

$$\lambda_{m\acute{i}n} = \frac{4n_f d}{2m+1}; \quad m = 0, 1, 2, \dots; \quad R_{m\acute{i}n} = \left(\frac{n_a - n_s}{n_a + n_s} \right)^2 \quad (4.10)$$

En un sistema transparente aire-película-substrato, los valores mínimos de la reflectancia, coinciden con la reflectancia del sistema aire-substrato en ciertas longitudes de onda $\lambda_{m\acute{i}n}$, lo cual indica la buena calidad óptica del sistema. Por su parte, los máximos de reflectancia permiten estimar el índice de refracción de la película y con las longitudes de onda correspondientes, se estima su espesor. En el caso de $n_f < n_s$, en las ecuaciones anteriores los subíndices máx y min se intercambian.

Espectroscopia de absorción IR: Las mediciones de infrarrojo fueron realizadas con un espectrómetro Nicolet 205 y un sistema FTIR Perkin Elmer en el infrarrojo medio. Este tipo de mediciones se realizaron en películas sobre substratos de silicio, tanto en películas frescas como en películas con tratamiento térmico. Para polvos se empleó reflectancia difusa.

Espectroscopia de Reflectancia en el IR: Se realizaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer; Las mediciones fueron tomadas en el intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} a un ángulo de incidencia de 30°. Como referencia se empleó una película de oro de calidad óptica provista por Perkin Elmer. Las mediciones fueron tomadas a películas depositadas sobre ITO en sus estados iniciales (antes de someterlas a voltametría cíclica) y en los estados blanqueado y coloreado.

4.4.2. Caracterización estructural

Difracción de rayos X: El análisis estructural se realizó utilizando un difractómetro Rigaku D/Max-2100, operando a 30 kV y 16 mA, usando radiación CuK_α con $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$; y Co con $\lambda = 1.78899 \text{ \AA}$. El intervalo angular 2θ fue entre 10 y 80° . Este análisis se realizó tanto a películas como a polvos. El tamaño de cristalito efectivo fue determinado a partir de los difractogramas, empleando la ecuación de Scherrer.

$$FWHM = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (4.11)$$

donde, B es el tamaño de grano efectivo, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer (con valor de 0.9 para partículas esféricas) y FWH es la anchura del pico a altura media, expresada en radianes.

Dispersión Raman: Los espectros Raman fueron obtenidos con un espectrómetro micro Raman Dilor, empleando un láser de He-Ne, con una longitud de onda de excitación de 633.8 nm . Esta técnica se empleó para la caracterización de los estados blanqueado y coloreado de películas electrocrómicas, y para caracterizar películas de óxido de níquel con estados de oxidación mayores a 2 .

4.4.3. Caracterización térmica

El *análisis termogravimétrico* fue realizado con un calorímetro Mettler Toledo; las mediciones se efectuaron en atmósfera de aire a una razón de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en un intervalo de temperatura de 25 a 400°C . Se emplearon muestras de polvo obtenidas de los precipitados de la solución de reacción; en cuanto a las películas, únicamente fue posible obtener los termogramas de la película p24, para ello se depositó sobre vidrio cubreobjetos.

4.4.4. Caracterización morfológica

Las imágenes de *microscopia electrónica de barrido* (SEM) para observar la morfología superficial de las películas fueron obtenidas con un XL30-ESEM. Se caracterizaron películas bajo diferentes condiciones, así como muestras de polvo. Para obtener mejores imágenes en los compuestos no conductores se evaporó oro en algunas muestras.

Para realizar estas mediciones, en las películas depositadas sobre ITO, se coloreó una zona de la película, de tal manera que en la misma muestra se tenían los estados blanqueado y coloreado haciendo mediciones de ambas regiones.

4.5. Mediciones de transmisión *in situ*

Las mediciones de transmisión *in situ* se realizaron empleando un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632 nm de la marca Melles Griot; para ello se utilizó una celda de vidrio de caras planas. El máximo en la transmisión se tomó de las mediciones de transmisión *ex-situ*, en los estados blanqueados de las películas, a 632 nm. Se empleó un sistema de adquisición de datos sincronizado con el potenciostato.

Se obtuvieron mediciones de transmisión sincronizadas con voltametría cíclica y cronoamperometría. Con estas mediciones y la transmisión *ex-situ* se obtuvieron los parámetros del efecto electrocrómico en las películas.

Capacidad de carga (Q): Es la carga efectiva intercalada que es reversiblemente transferida en el ciclado.²⁹ La capacidad de carga está relacionada con el proceso de coloración y fue obtenida de los ciclos de cronoamperometría y voltametría durante el proceso catódico, a partir de la integración de las curvas.

Eficiencia en la coloración (η): Combina el valor de la capacidad de carga con medidas de transmisión en los estados blanqueado T_b y coloreado T_c .^{3,29} Se obtiene de la relación:

$$\eta = \frac{\log\left(\frac{T_b}{T_c}\right)}{Q_c} \quad (4.12)$$

Tiempo de respuesta (τ): Es el tiempo requerido para que un material vaya de su estado coloreado a su estado blanqueado (y viceversa).²⁹ Para la mayoría de los dispositivos, los

valores de τ varían de décimas a unos cuantos segundos.³⁰ El tiempo se tomó en el momento en que se alcanzó la saturación en la capacidad de carga y/o en la transmitancia.

Otros parámetros obtenidos donde no se empleó la transmisión *in-situ*, fueron:

Tiempo de vida: Cuando un material entra en ciclos continuos entre sus estados coloreado y blanqueado fallará consecuentemente, resultando un cambio físico en la fase sólida o en las reacciones químicas. El ciclo de vida es una medida de la estabilidad electrocrómica del material, y es el número de ciclos posibles antes de su falla.²⁹ El ciclo de vida generalmente decrece al promover un cambio abrupto en la composición, esto es, si la cantidad de carga inyectada o removida es grande. Para determinar el tiempo de vida, las películas fueron sometidas a ciclos continuos, a una velocidad de barrido de 20 mV/seg, hasta ~1000 ciclos, o hasta que se desprendió o perdió reversibilidad. Las pruebas de tiempo de vida se realizaron en películas depositadas sobre vidrio recubierto con ITO, con resistencia de hoja de 40-60 Ω .

Relación de contraste: Es la relación entre la transmisión en el estado blanqueado y el coloreado.³ La relación de contraste se obtuvo a partir de los espectros de transmitancia *in-situ*.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL POR BAÑO QUÍMICO

5.1. Obtención de películas de óxido de níquel

El método de depósito en baño químico ha sido empleado principalmente para la obtención de películas delgadas a base de calcogenuros, para aplicaciones en semiconductores.²³ A pesar de ser un método antiguo, es en la actualidad que se están estudiando los principios básicos de la química y física del depósito. Son pocos los reportes que existen de la obtención de películas a base de óxido de níquel con este método^{16,24-27} y el mecanismo de depósito no está bien elucidado.

Los resultados presentados en esta sección han sido publicados en el artículo del Anexo 1. La Figura 5.1 presenta los difractogramas de rayos X de películas sobre sustratos de vidrio, con diferentes concentraciones de Ni^{+2} en la solución de reacción, sin tratamiento térmico. Las películas muestran patrones de difracción de $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dicha estructura se encuentra dentro de la clasificación de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Como puede apreciarse, la película obtenida con menor concentración de níquel (0.3 M) presenta picos más definidos, la asimetría en el intervalo 30-40 grados, en la escala 2θ , es característica de la fase turbostrática. La distancia interplanar a lo largo del eje c es de 0.736 nm, calculada en la línea a 12.2 grados.

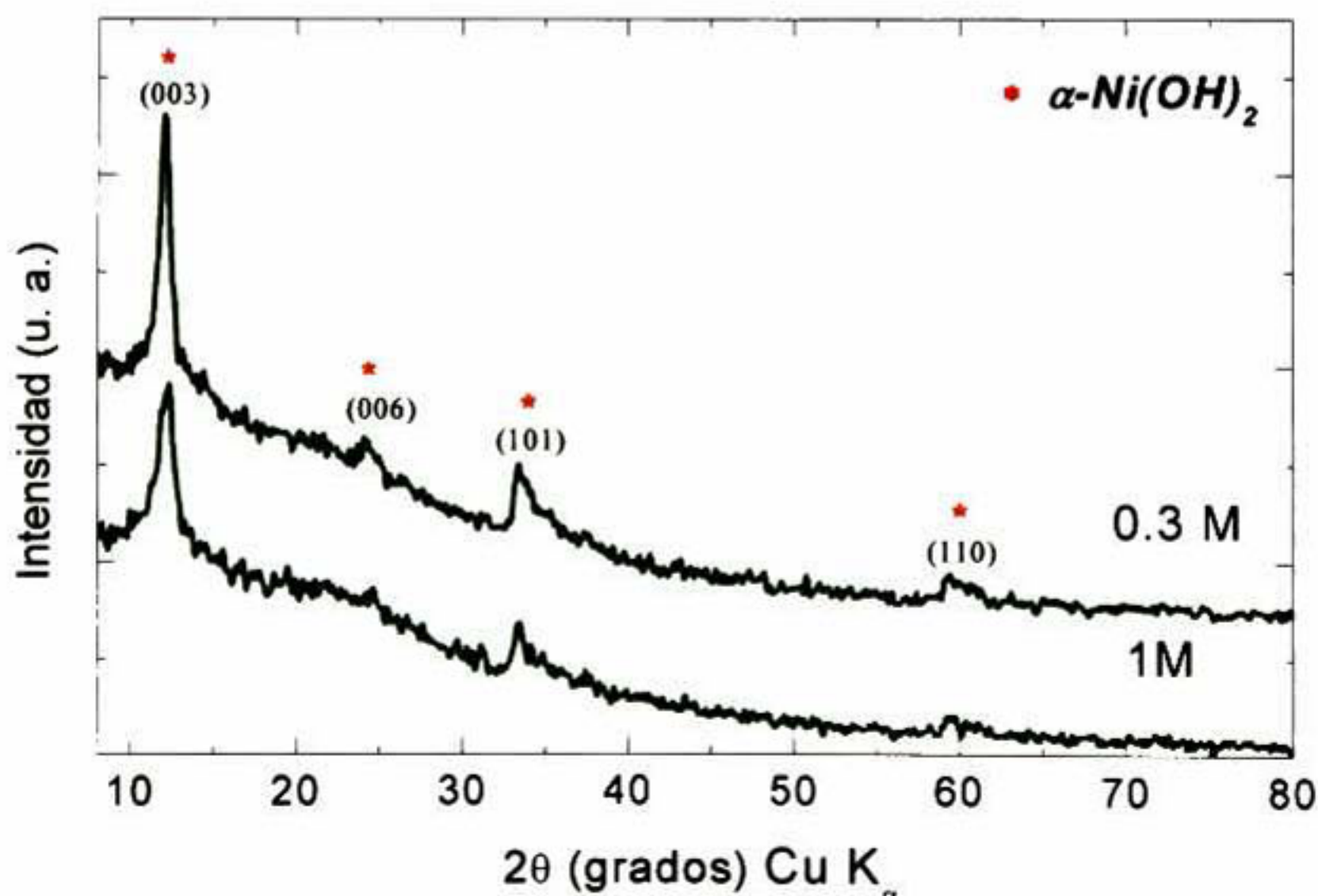


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de películas obtenidas con dos concentraciones de níquel, sin tratamiento térmico.

Los espectros de absorción infrarroja de películas depositadas sobre sustratos de silicio, a partir de un baño de reacción con concentración 0.3M de níquel, con diferentes tiempos de depósito se presentan en la Figura 5.2. La fase $\alpha(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$, cuya característica es la presencia de moléculas de agua y iones entre las capas, se identifica con las bandas de absorción en 640, 1640 y 3400 cm^{-1} debido a la vibración $\delta(\text{OH})$, y a las vibraciones de deformación angular y estiramiento de moléculas de agua, respectivamente. La banda en 474 cm^{-1} es debida a la vibración de estiramiento de Ni-O. Las bandas en 2200 y 1380 cm^{-1} se deben a la presencia de especies intercaladas de $-\text{NCO}$ y grupos nitratos, respectivamente.

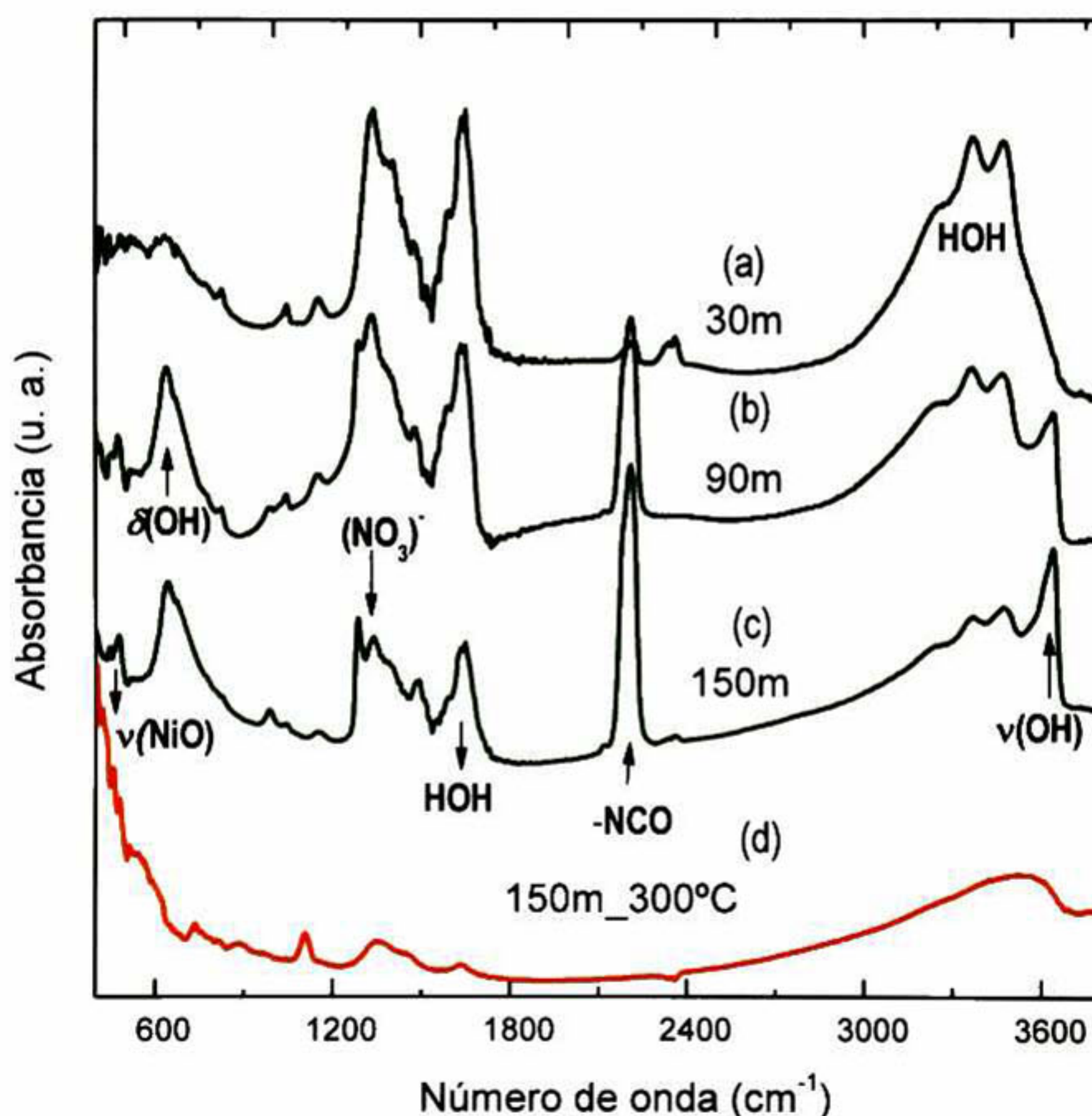


Figura 5.2. Espectros de absorción infrarroja de películas con diferentes tiempos de depósito, obtenidas con concentración 0.3M de Ni^{+2} sobre sustratos de silicio. (a) 30 min, (b) 90 min y (c) 150 min. (d) Depositada por 150 min y tratada a 300°C durante 60 min.

En la Figura 5.2 puede apreciarse que conforme se incrementa el tiempo de depósito, aparece e incrementa la intensidad de la banda aguda en 3640 cm^{-1} , correspondiente a

vibraciones de estiramiento de grupos OH no enlazados. Debido a que esta banda es característica de la fase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$, su presencia e incremento en intensidad, a tiempos de depósito mayores a 30 min, puede indicar una transformación parcial por envejecimiento $\alpha \rightarrow \beta$.³⁹

El espectro (d) corresponde a una película depositada durante 150 min y tratada a 300°C durante una hora. Es claro que en esta muestra la mayor parte de moléculas de agua y especies intercaladas son removidas con el tratamiento térmico, produciendo una película de óxido de níquel hidratado, el cual se identifica con una banda ancha en 3400 cm^{-1} debida a grupos OH^- y otra en 430 cm^{-1} por vibraciones NiO, la cual es difícil de resolver en la escala de la Figura.

La Figura 5.3 presenta los espectros de transmitancia y reflectancia de películas sobre substratos de vidrio, obtenidas a partir de una solución 0.3 M sin tratamiento térmico y con diferentes tiempos de depósito. Se pueden apreciar valores de transmitancia mayores al 80 % para películas con tiempos de depósito de hasta 120 min, en el intervalo del espectro visible. La fuerte absorción del substrato de vidrio alrededor de 300 nm es responsable de la abrupta caída de la transmitancia en esta zona. Los hidróxidos de níquel presentan absorción cerca de los 280 nm, (como se verá más adelante en muestras obtenidas sobre cuarzo). La disminución en la transmitancia en la región visible, así como el incremento en el número de oscilaciones de interferencia en los espectros de reflectancia, se deben al incremento del espesor con el tiempo de depósito.

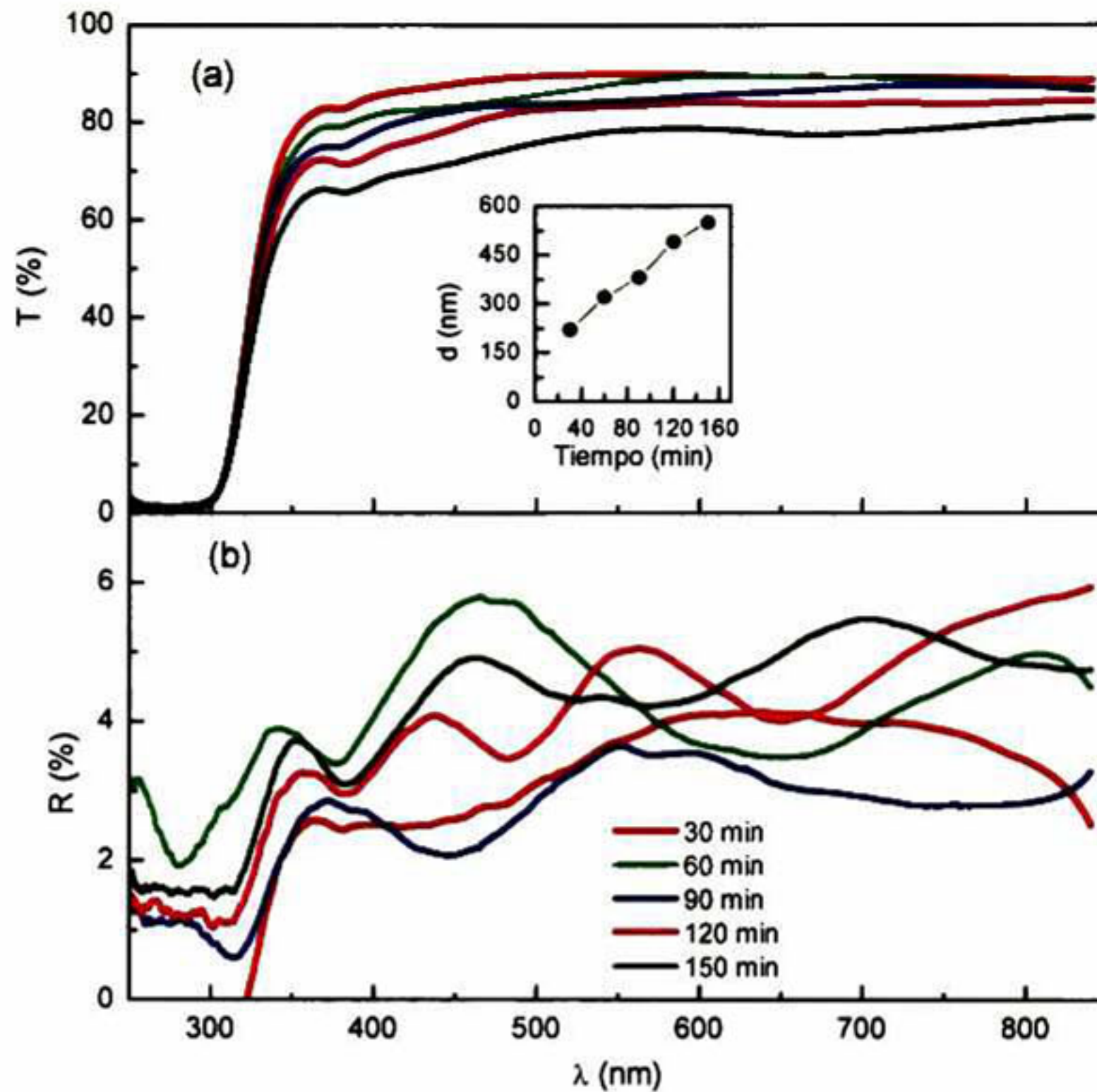


Figura 5.3. Espectro de transmisión y reflexión de películas sin tratamiento térmico obtenidas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito.

Para estimar el espesor de las películas a partir de los espectros de reflectancia se deben considerar algunas observaciones. Para una película transparente con índice de refracción n_f depositadas sobre un sustrato transparente, con índice de refracción n_s , los valores máximos (mínimos) del espectro de reflectancia deberían alcanzar los valores del sustrato, si $n_f < n_s$ ($n_f > n_s$).⁴⁸ En el caso de las películas aquí presentadas, para longitudes de onda en el intervalo de transparencia, de 350-840 nm, tomando $n_f = 1.41$ para la fase α -(II)-Ni(OH)₂ y $n_s = 1.51$ para el sustrato de vidrio, el espectro de reflectancia debería estar por debajo del 8%. Sin embargo, los máximos no alcanzan los valores, indicando una dispersión de luz debida a factores tales como: rugosidad, estructura en agregados, agregados en su superficie, estructura de capas no isotrópicas y desordenadas. A pesar de esta dispersión de luz, la posición de los máximos y mínimos de las oscilaciones de interferencia en los espectros de reflectancia pueden ser usados para estimar el espesor de las películas. El inserto de la Figura 5.3 presenta el incremento del espesor con el tiempo de depósito. Como puede

verse, se obtuvo una dependencia casi lineal del espesor de las películas con el tiempo de depósito. Estos resultados muestran que para la solución 0.3 M el tiempo de depósito no se completa después de 150 min. En cambio para la solución 1M el tiempo se completa cerca de las dos horas, tal como ha sido reportado,²⁵ debido a que la precipitación es más rápida formándose agregados de mayor tamaño.

La Figura 5.4 presenta los patrones de difracción de películas con diferentes concentraciones de Ni^{+2} en la solución de reacción, tratadas a 350 °C por una hora. Las líneas de difracción corresponden a la estructura de sal de roca de NiO.

Algunos autores reportan la obtención películas de óxido de níquel por baño químico empleando concentraciones elevadas de níquel (1M) en la solución de reacción. Por otra parte, para promover la transformación de la película de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiO utilizan tratamientos térmicos a temperaturas entre 350-400 °C durante tiempos prolongados (48-96 horas).^{25,26}

Los difractogramas de rayos X mostrados en la Figura 5.4 no presentan una diferencia importante en cuanto a la intensidad de los picos para ambas concentraciones, lo cual indica que para obtener las películas no es necesaria una alta concentración de níquel en la solución de reacción, ni tiempos de tratamiento térmico prolongados. También Wan Nam and Bum Kim, obtuvieron películas de NiO a partir $\text{Ni}(\text{OH})_2$, depositado electroquímicamente, con tratamientos térmicos a 300 °C durante 1 hora.¹⁵

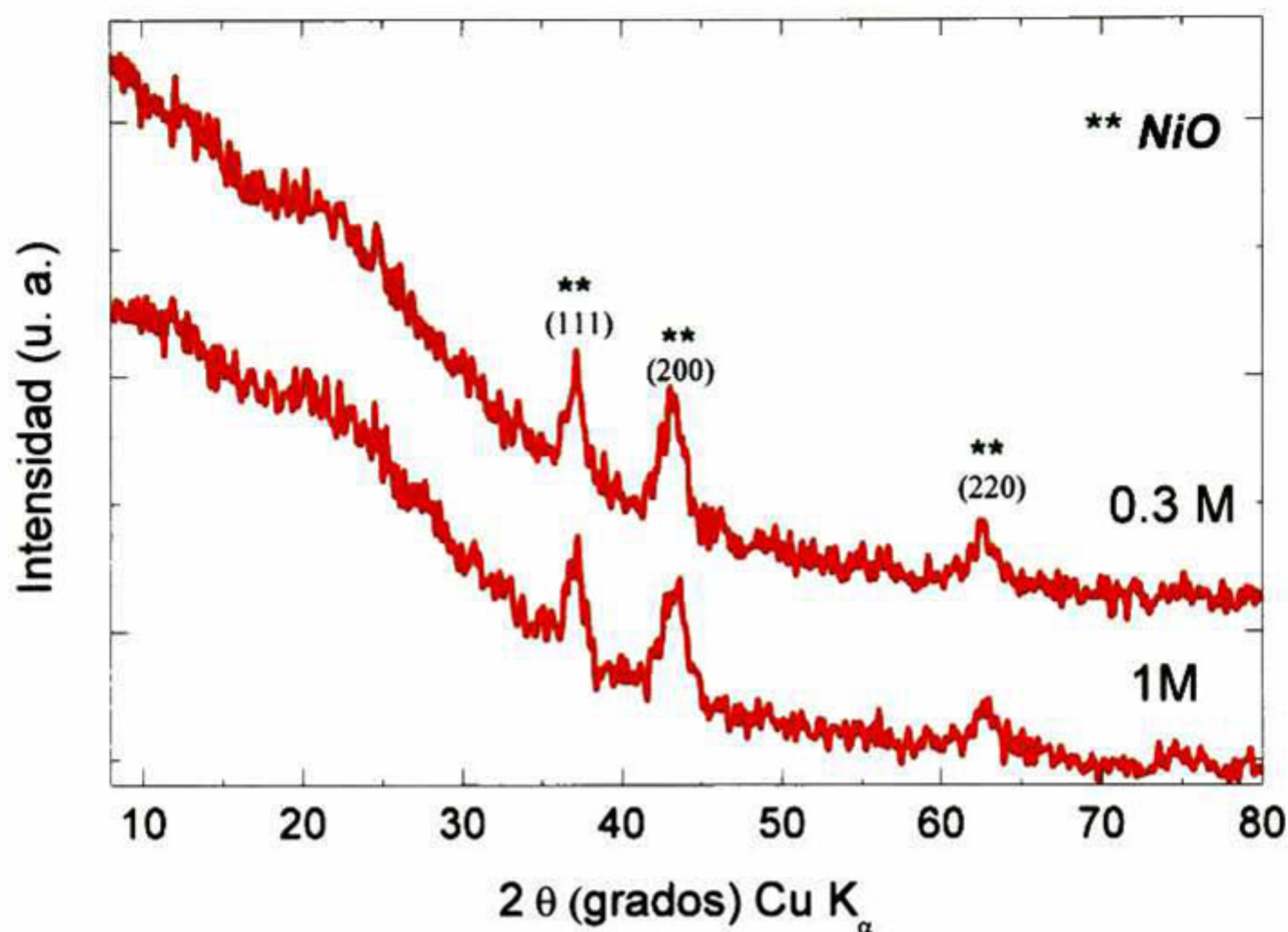


Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de películas obtenidas con dos concentraciones de níquel, tratadas a 350°C durante 60 min.

Los espectros de transmisión y reflexión, en la región ultravioleta y visible del espectro, de películas con dos concentraciones diferentes de níquel (1M y 0.3M), tratadas térmicamente a 350°C durante 60 min se presentan en la Figura 5.5. La diferencia en la transmisión, para diferentes concentraciones e igual tiempo de depósito, se debe a que la solución con 1M de Ni^{+2} reacciona más rápidamente, debido a que el producto iónico supera con mayor rapidez la constante de solubilidad e inicia antes la precipitación, que en la solución de concentración 0.3M, incrementando más rápidamente el espesor. Sin embargo, conforme transcurre el tiempo la calidad óptica de las películas es mejor para películas con menor concentración de níquel, lo cual se ve reflejado en la presencia de oscilaciones de interferencia en el espectro de reflexión correspondiente. Es importante señalar que se realizaron experimentos donde las películas fueron sometidas a tratamientos térmicos a 350 °C durante 24 horas, tal como lo reporta L. Berkat y col.,²⁶ sin embargo, los resultados obtenidos son similares a los de películas tratadas durante 1 hora, por lo que los tiempos de tratamiento prolongados no son necesarios.

Debido a que la precipitación es más rápida en la solución con mayor concentración de níquel, se alcanza más rápidamente la sobresaturación, lo cual limita el crecimiento de la película.

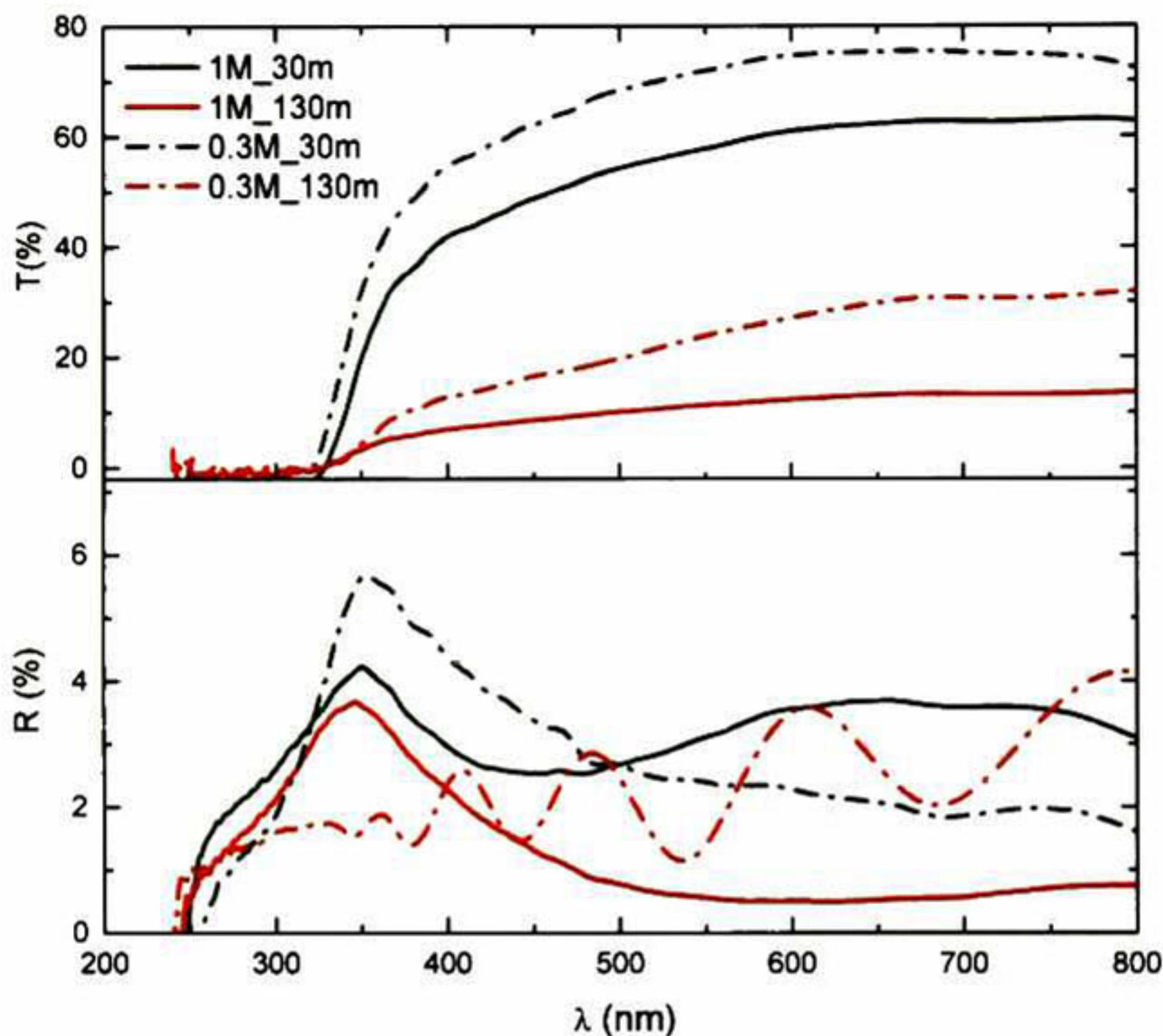


Figura 5.5. Espectros de transmisión y reflexión de películas obtenidas con diferentes concentraciones de níquel y tiempos de depósito, tratadas a 350°C durante 60 min.

Las películas sin tratamiento térmico son transparentes, como lo muestran los espectros de transmitancia de la Figura 5.3, con un color verdoso característico de los compuestos de hidróxido de níquel. Después del tratamiento térmico, presentan un color gris-negro de baja reflectividad, intensificándose con el tiempo de depósito.

Sin embargo, el color del NiO puro es verde pálido debido a que posee dos bandas de absorción de campo ligante en los extremos del espectro visible (708 y 420 nm), con un índice de refracción mayor a 2.^{49,50} Con esto se espera que el espectro de reflexión de películas de NiO sobre sustratos de vidrio se encuentre arriba del 8 % y que alcancen valores máximos cercanos al 30 %, con valores complementarios en el espectro de transmitancia. Es claro que ni el color de las muestras tratadas térmicamente ni los espectros de la Figura 5.5 coinciden

con lo esperado para el NiO, aun cuando los espectros de infrarrojo y de rayos X muestran parámetros consistentes con este compuesto. Esta contradicción se resuelve considerando que las películas presentan una fase de NiO rico en oxígeno, cuyo color característico es negro. Además, las películas tratadas térmicamente se dividen en 2 capas; la superficial, es una capa suelta de color negro formada por agregados que forman un sólido continuo el cual puede ser retirado con facilidad. Una vez que esta capa es retirada permanece una película transparente de color grisáceo con alta reflectividad.

El NiO rico en oxígeno es negro debido a que el exceso de oxígeno crea vacancias de níquel y para mantener la neutralidad eléctrica algunos iones de Ni^{+2} cambian su estado de oxidación a Ni^{+3} , provocando una fuerte absorción en el intervalo visible. Esta absorción óptica se explica por un proceso de transferencia de carga de alta intensidad, en una fase de estados de oxidación mezclados, Ni_3O_4 , con una estructura espinela dispuesta en una matriz de NiO. Esto puede explicar el color gris–negro de las muestras y la estructura de NiO presentes en los difractogramas de rayos X de la Figura 5.4. La Figura 5.6 muestra un esquema de las transformaciones que sufre el NiO para formar la estructura espinela.

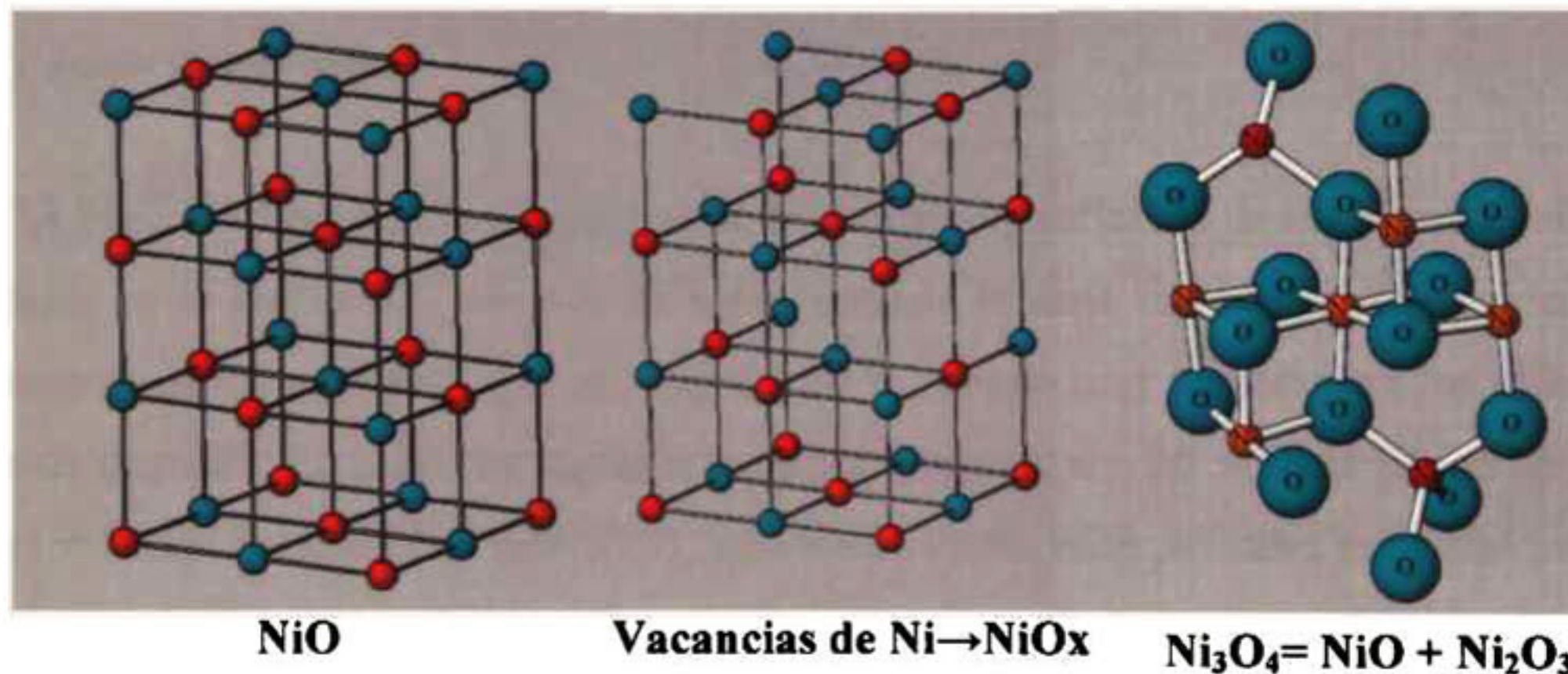


Figura 5.6. Formación de zonas tipo espinela en una matriz de NiO.

Adicionalmente, el NiO con estructura de sal de roca se espera que no muestre dispersión Raman de primer orden, pero las vacancias de níquel actúan como imperfecciones que rompen las reglas de selección, dando lugar al pico Raman en la región de 400 a 600 cm^{-1} .

La Figura 5.7 muestra un espectro Raman obtenido de la capa negra superficial (retirada en forma de polvo) de las películas con tratamiento térmico. La señal Raman en 500

cm^{-1} se atribuye a la presencia de óxido de níquel rico en oxígeno (Ni_3O_4), ya que las películas adheridas firmemente al sustrato no presentaron esta señal.

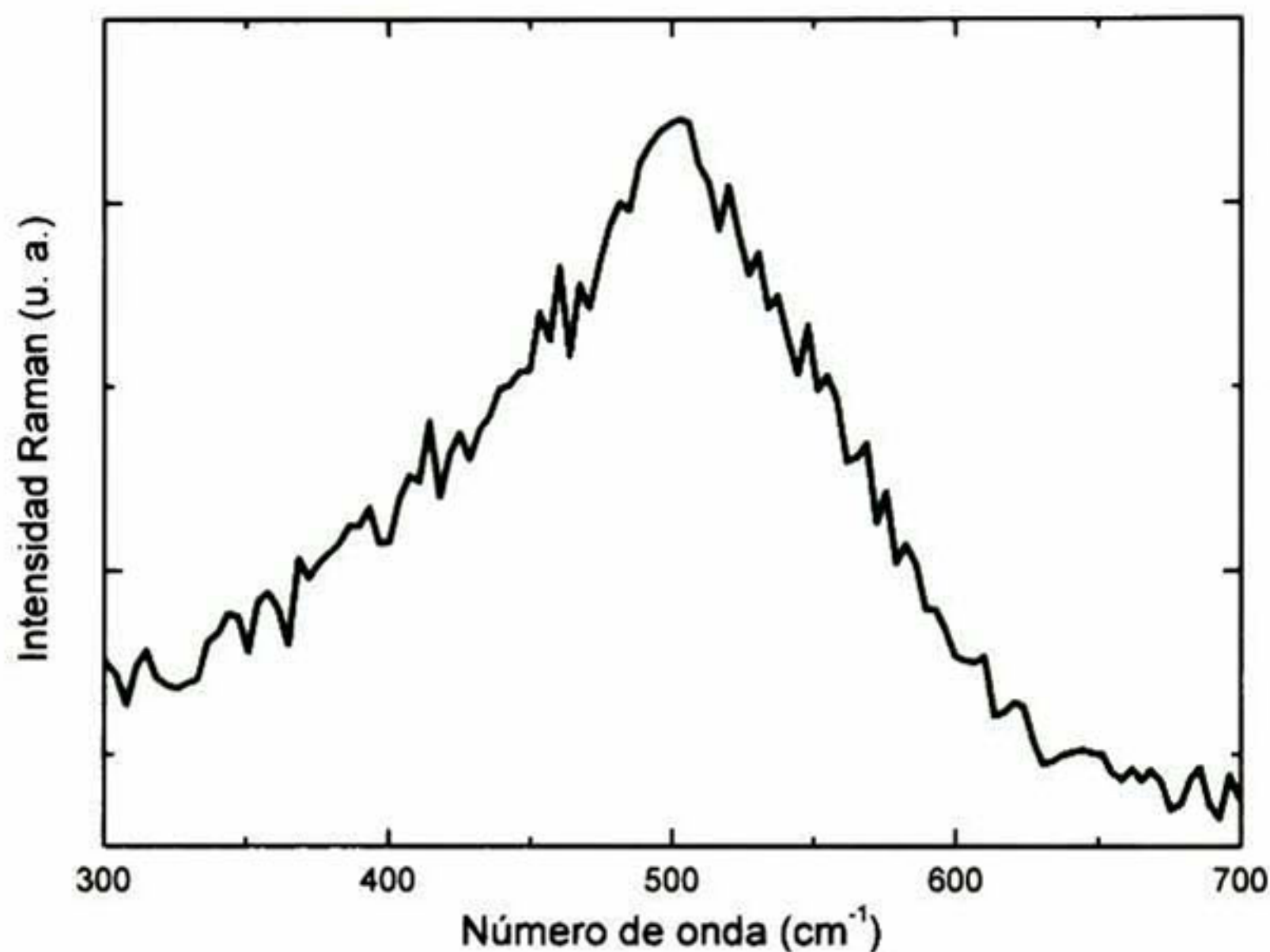


Figura 5.7. Espectro Raman de una película tratada a 300°. La muestra se tomó al raspar la superficie de la película y obtener la capa “suelta”

La Figura 5.8 muestra los espectros de transmisión y reflexión de las mismas películas presentadas en la Figura 5.5, después de haber retirado la capa superficial. Es apreciable el incremento de la transmitancia, por encima del 80 %, siendo muy similar para los diferentes tiempos de depósito. La reflexión también aumenta, llegando a ~ 20 % en la región de 250 a 350 nm (reflexión característica de NiO). Como puede verse, estas películas presentan una alta transparencia en la región visible del espectro con una reflectancia considerable. La poca variación en las curvas, tanto de reflexión como de transmisión, para los diferentes tiempos de depósito y concentraciones, sugiere un espesor similar para todas las películas, independientemente de la concentración de níquel empleada y del tiempo de depósito.

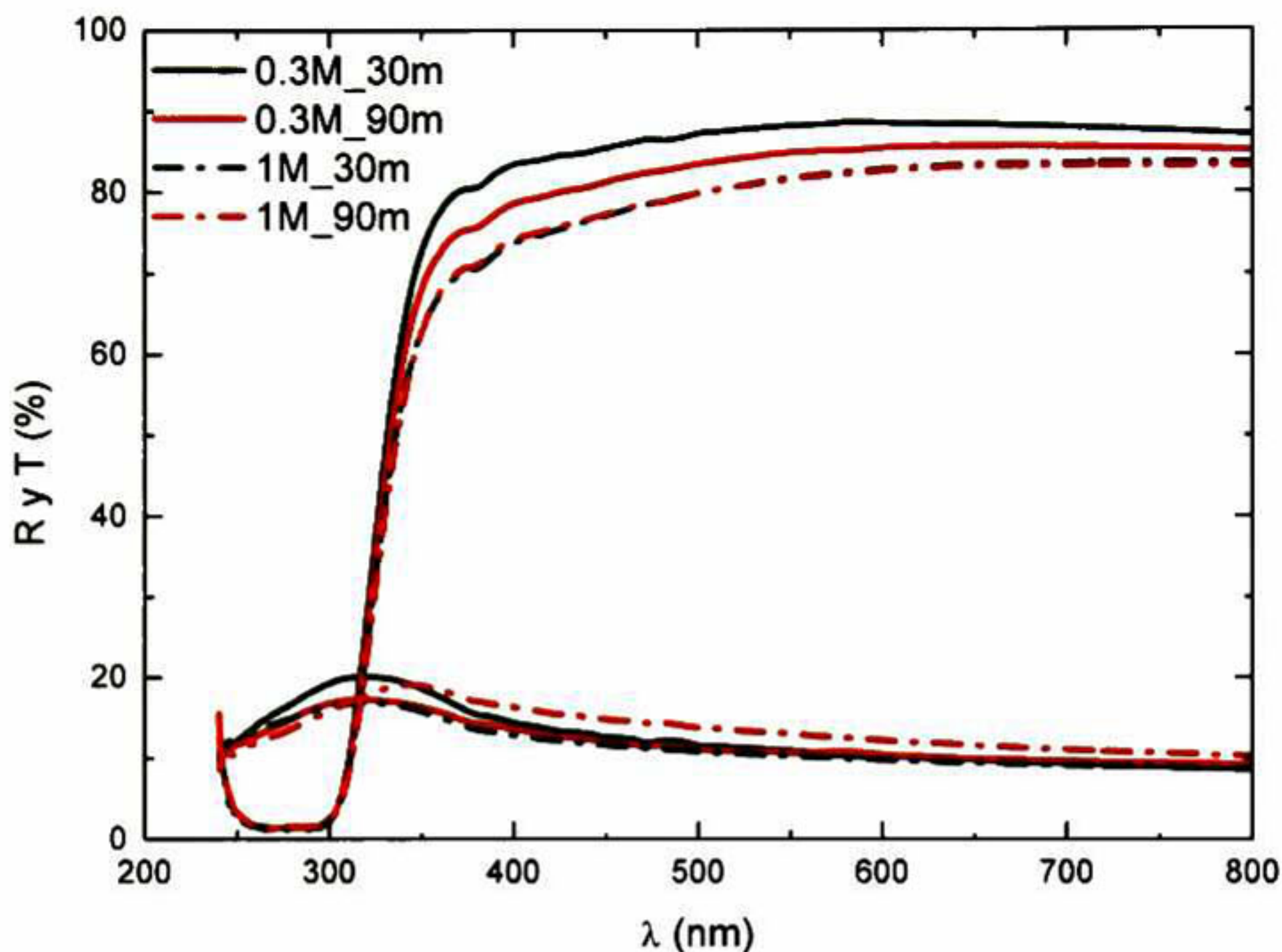


Figura 5.8. Espectros de transmisión y reflexión de las películas presentadas en la Figura 5.5, después de retirar la capa superficial.

Los resultados anteriores sugieren que el depósito en la solución puede llevarse a cabo en dos pasos. En el primero, se obtiene la capa que permanece adherida, posiblemente a través de un mecanismo ion por ion. Esta capa se obtiene desde los primeros minutos de depósito (menos de 10 min), y es independiente de la concentración de níquel en la solución de reacción. En el segundo paso, los agregados de hidróxido de níquel se depositan físicamente sobre la primera fase formada, incrementando su espesor con el tiempo de depósito, posiblemente a través de un mecanismo agregado por agregado. La película depositada y adherida firmemente al substrato, es transformada a NiO mediante un tratamiento térmico; en tanto que la capa superior presenta una mayor oxidación, formando estructuras con estados de oxidación mezclados (espinela).

Se encontró que el espesor de la capa adherida es de 30-40 nm, el cual es insuficiente para aplicaciones electrocrómicas. Con el fin de incrementar su espesor, se realizaron varios depósitos sucesivos, en el mismo baño de reacción (con la concentración más baja de níquel), haciendo tratamientos térmicos a 300°C durante media hora, entre cada depósito y retirando la

capa que no esta bien adherida. Conforme se incrementa el número de depósitos, resulta difícil retirar la película de NiO con ácidos; por lo que se obtienen películas bien adheridas, con diferentes espesores.

La Figura 5.9 muestra los espectros de reflexión y transmisión de películas con diferente número de depósitos; las curvas continuas corresponden a los espectros experimentales y las curvas discontinuas fueron calculadas empleando un modelo óptico apropiado, incluido en el software del equipo de mediciones ópticas. Esta gráfica presenta cambios apreciables tanto en transmisión como en reflexión, que van de 85 a 65 % y de 28 a 18 %, respectivamente. Estos cambios se deben principalmente al incremento del espesor con el número de depósitos.

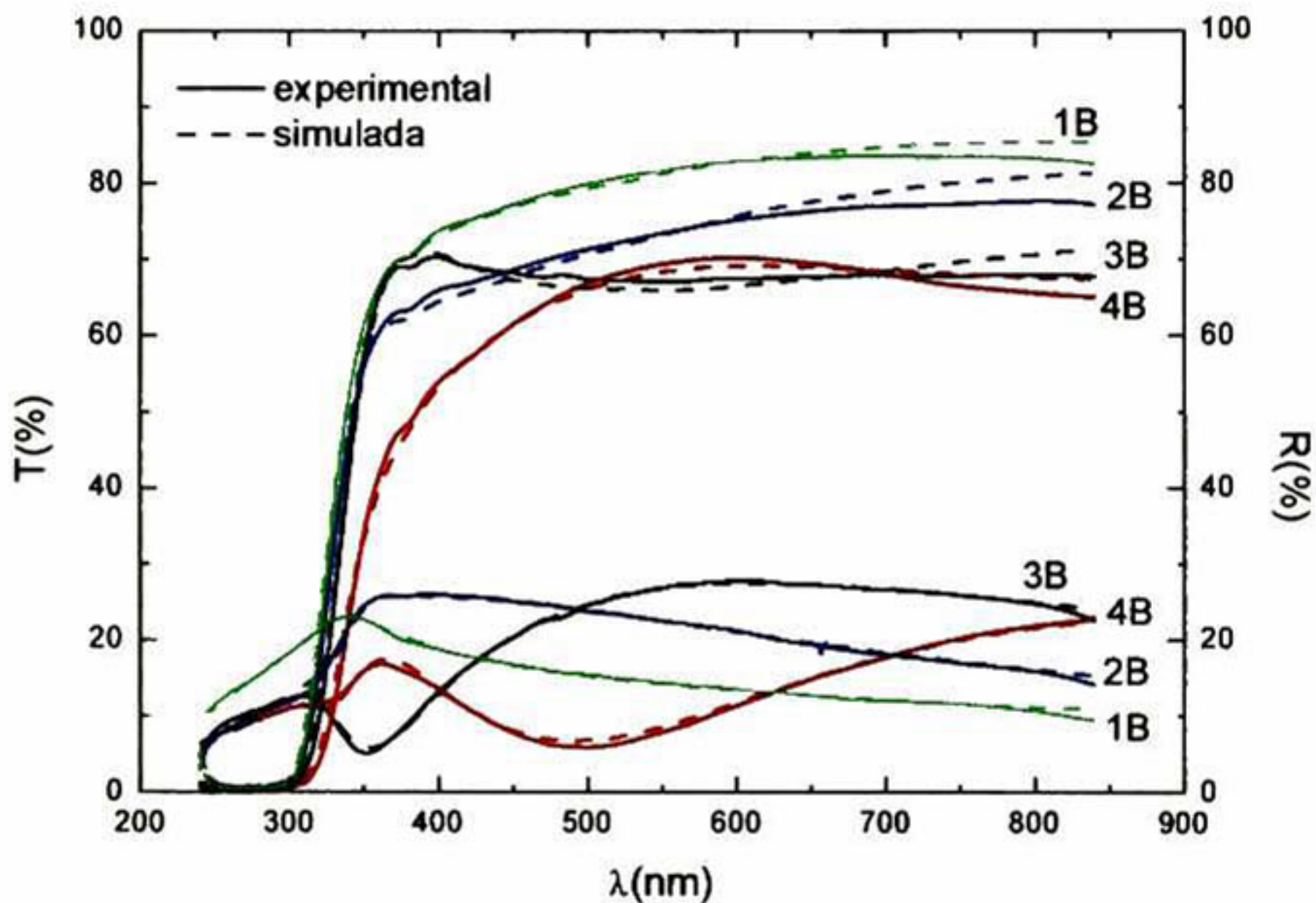


Figura 5.9. Espectros de reflexión y transmisión de películas de NiO con diferente número de depósitos obtenidas en el mismo baño de reacción, con concentración 0.3 M de Ni^{+2} .

Los espesores y constantes ópticas mostradas en la Figura 5.10, se obtuvieron a partir del modelo óptico que corresponde a un sistema aire-película-substrato y la relación de dispersión empleada es del tipo de oscilador de Lorentz. Tanto el índice de refracción (2.5), como en el coeficiente de extinción (de 0.88) coinciden con datos de NiO reportados en la literatura.⁴⁹ El incremento más importante en el espesor se da en el cuarto depósito, donde el aumento es aproximadamente el doble que la suma de los 3 anteriores; probablemente se deba

a que hay una mayor activación de la superficie; y por otro lado, para el cuarto proceso de depósito, una buena cantidad de Ni^{+2} ya ha reaccionado formando un precipitado que permanece en el fondo del vaso, de tal manera que en la solución quedan numerosos núcleos pequeños que se adhieren más fácilmente a la superficie de la película, que toma el papel de sustrato.

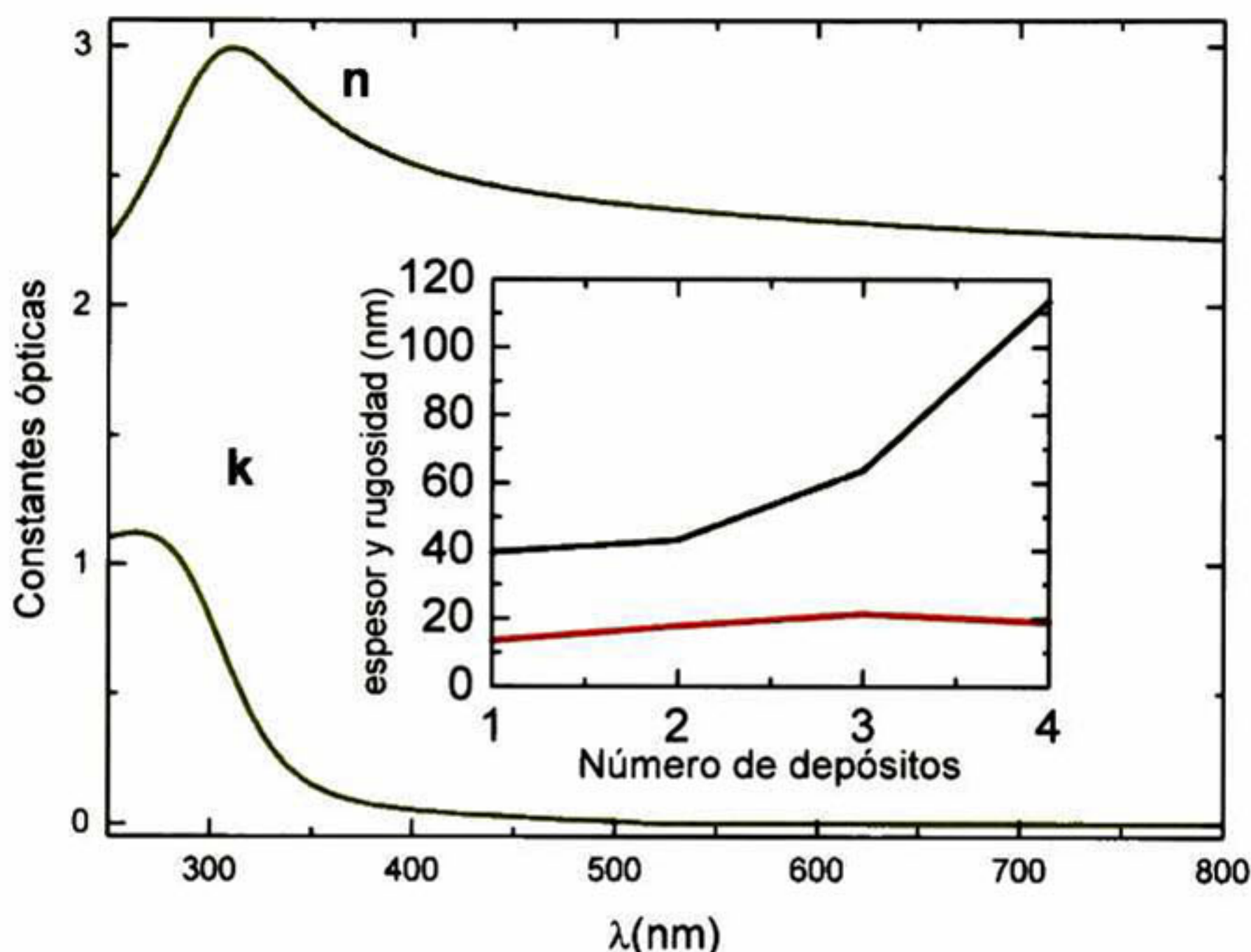


Figura 5.10. Constantes ópticas de películas de NiO e incremento del espesor con el número de depósitos.

La Figura 5.11 presenta difractogramas de rayos X de películas obtenidas con cuatro depósitos a partir de una solución 0.3M de Ni, es decir la muestra de la Figura 5.9. Estas películas presentan patrones de difracción de NiO con estructura de NaCl, la cual es congruente con las mediciones ópticas de reflectancia y transmitancia.

Otros autores,²⁶ han reportado la obtención de películas de NiO llevando a cabo depósitos sucesivos para incrementar el espesor la película. Cada depósito se lleva a cabo en baños nuevos y una vez que se alcanza el espesor deseado, la película es sometida a un único tratamiento térmico a 350 °C por varias horas. Sin embargo, al observar la superficie de las películas, éstas resultan muy porosas y con estructuras en forma de coliflor, las cuales no son consistentes con una estructura cúbica de NaCl.

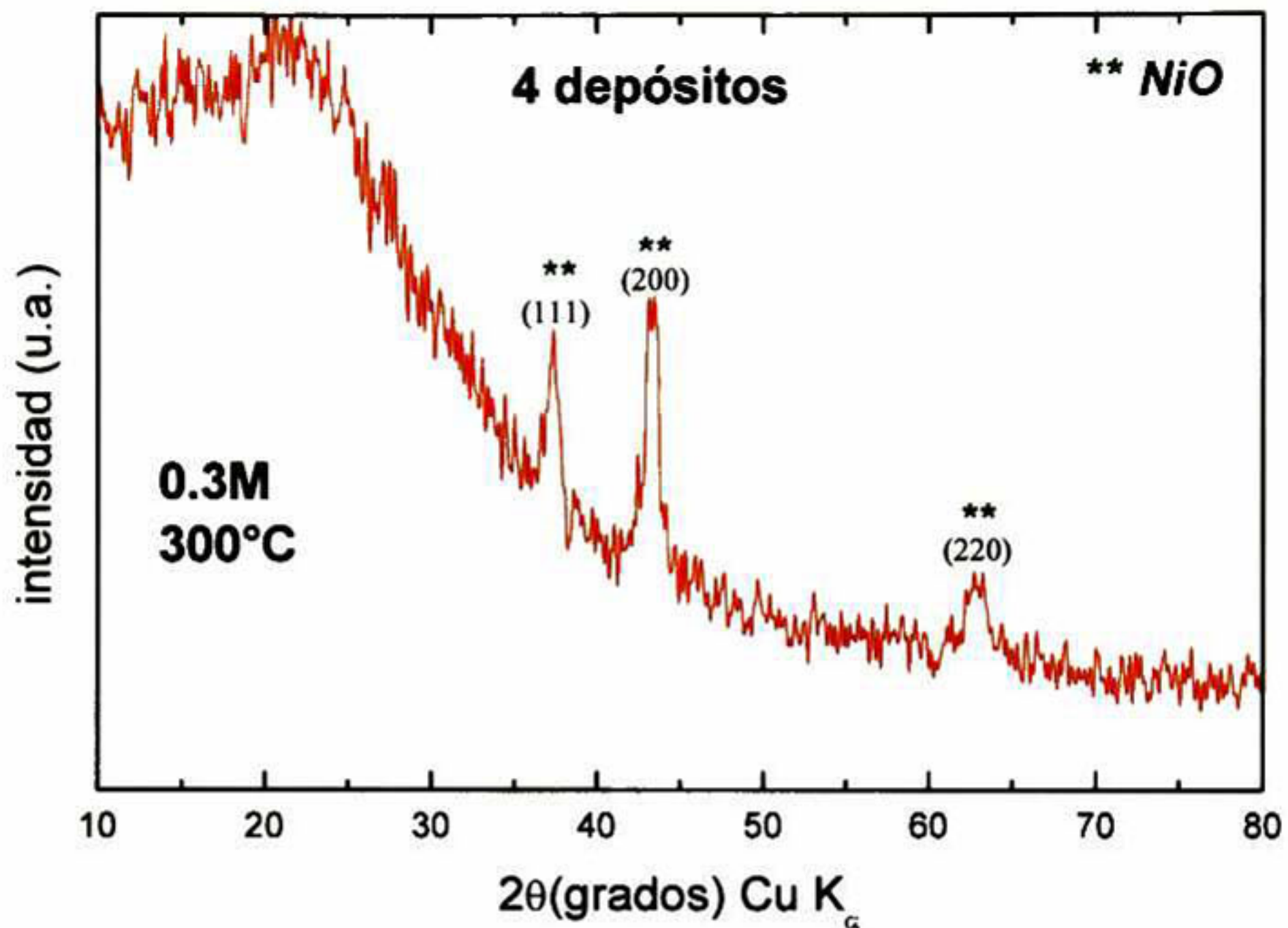


Figura 5.11. Difractogramas de rayos X de películas con cuatro depósitos con concentración de 0.3 M de Ni^{2+} en la solución de reacción.

La Figura 5.12 muestra las microfotografías de películas (a) sin tratamiento térmico, con concentración 1M de níquel y con 4 depósitos; (b) con 4 baños sucesivos, tratada a 350°C durante 1 hora al final de los depósitos (como lo señala L. Berkat²⁶); y (c) con concentración 0.3 M de níquel y 3 depósitos sucesivos, tratadas térmicamente a 300°C durante 30 min entre cada depósito, y retirando la capa superficial de polvo.

Tanto en las películas sin tratamiento térmico, como en las tratadas térmicamente, sin retirar la capa superficial, se presentan estructuras en forma de agujas, que vistas a detalle se observan como placas (hojuelas) delgadas orientadas de forma perpendicular al substrato, cuya conformación da origen a una elevada porosidad. En la superficie se observan cúmulos que se aglomeran formando agregados en forma de coliflor, cuya cantidad y tamaño incrementan, al tener una mayor concentración de níquel en la solución de reacción. Esta superficie irregular es responsable de la luz dispersada y explica los bajos valores de reflectancia de películas frescas y tratadas térmicamente, como las mostradas en las Figura 5.3 y 5.5. Como había sido ya mencionado, esta morfología no presenta concordancia con una estructura cúbica, como lo es la del NiO, por lo que estas imágenes también dan indicio de la formación de fases con

estados de oxidación mayores a Ni^{+2} . Por otra parte, morfologías en forma de agujas y de “coliflor” se han reportado en películas de níquel tratadas a temperaturas entre 300 y 400°C y han sido atribuidas a la fase hexagonal de Ni_2O_3 .⁵¹ La Figura 5.12 (c) presenta imágenes de SEM de películas con 3 depósitos sucesivos después de retirar la capa “suelta”, como puede verse, presentan una morfología continua y granular correspondiente a películas bien adheridas, acorde con la estructura cúbica del NiO .

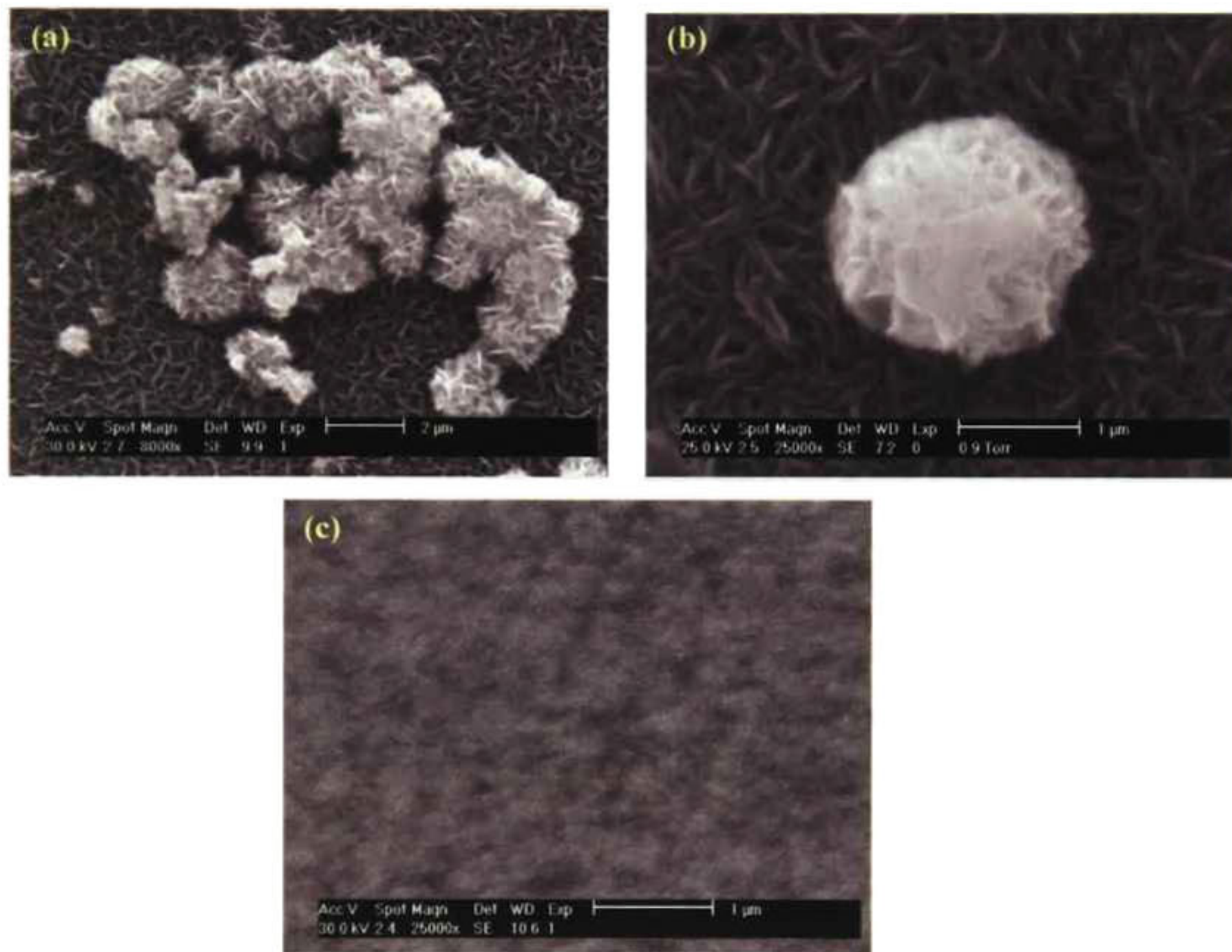


Figura 5.12. Microfotografías de películas (a) sin tratamiento térmico y con 4 depósitos sucesivos, a partir de soluciones con concentración 1M de níquel; (b) con 4 depósitos sucesivos y con un único tratamiento térmico a 350°C y (c) con concentración 0.3 M de níquel y 3 depósitos sucesivos, tratadas a 300°C durante 30 min entre cada depósito.

Como puede observarse, la estructura morfológica de la capa superficial no se modifica de manera importante con el tratamiento térmico; partiendo de que los hidróxidos de níquel presentan una estructura hexagonal muy porosa, es probable que tengan una mayor afinidad por el oxígeno para formar Ni_2O_3 sin que se modifique la estructura. En cambio la capa bien

adherida al presentar una mayor densidad, por el propio acomodo atómico de los iones en las etapas iniciales del depósito, acepta menos oxígeno evolucionando a una estructura cúbica correspondiente a NaCl, con el tratamiento térmico.

5.2. Obtención de películas de hidróxido de níquel

Como se ha mencionado, los hidróxidos de níquel presentan una estructura hexagonal de capas. La fase β es estequiométrica con capas apiladas una sobre otra a lo largo del eje c . La fase α , en tanto, se considera una forma hidratada, con diferentes relaciones estequiométricas. Durante el proceso de síntesis se absorben moléculas de agua y iones propios de la solución de reacción en los espacios entre las capas, a esto se debe la diferencia notable en las distancias interplanares. Los iones hidroxilo forman enlaces con el agua intercalada perdiendo la orientación y dando un carácter turbostrático a la estructura; debido a este desorden, los picos son anchos y asimétricos en los difractogramas.

La Figura 5.13 (a) y (b) presenta los difractogramas de rayos X de polvos y películas respectivamente, obtenidas con las formulaciones p23, p24 y p27 (Tabla 4.2, pag 17). Los picos de difracción de las películas obtenidas con la formulación p23, corresponden a los patrones de difracción de β -Ni(OH)₂, con una distancia interplanar de 0.460 nm a lo largo del eje c , en el plano (001). Las películas obtenidas con las formulaciones p24 y p27 presentan líneas de difracción correspondientes a la fase turbostrática de hidróxidos de níquel, α -Ni(OH)₂, con picos asimétricos en el intervalo 30 a 40 grados en la escala 2θ , evidenciando el desorden cristalino en su estructura. La distancia interplanar a lo largo del eje c , obtenida en 12.2° es de 0.736 nm. Es apreciable que las películas obtenidas con p23 presentan un crecimiento preferencial en el plano (001), tal como lo muestra la Figura 5.13 (b).

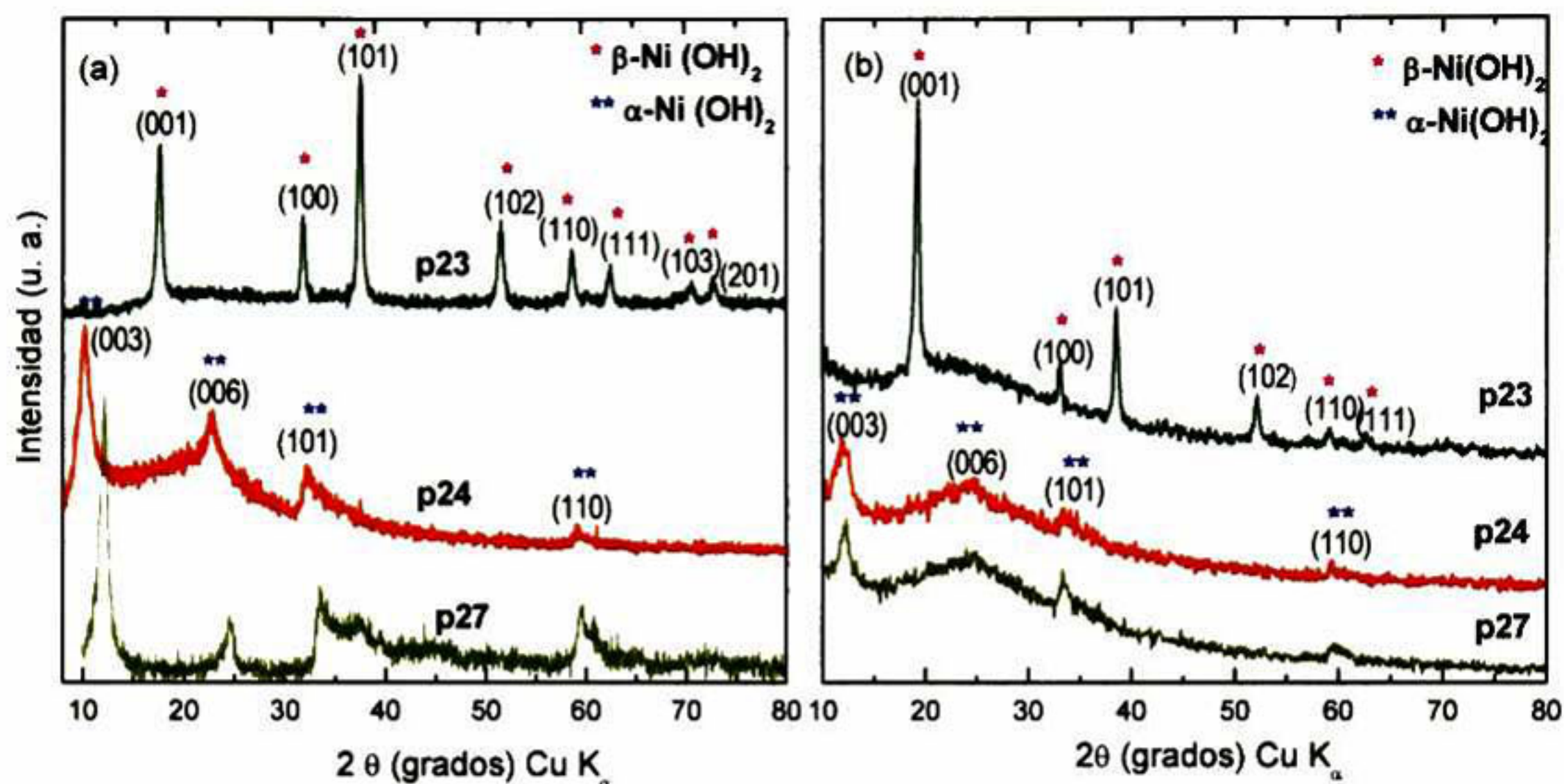


Figura 5.13. Difractogramas de rayos X de películas obtenidas con las formulaciones p23 y p24 y 27, sin tratamiento térmico en polvos (a) y películas (b).

La Tabla 5.1 presenta los tamaños de cristalito, obtenidos a partir del ancho medio del pico principal, en polvos (101) y películas (001), sin tratamiento térmico. Nótese que el tamaño de cristalito en películas obtenidas con la formulación p24, disminuye aproximadamente a la mitad, respecto a los polvos; para las otras formulaciones las variaciones no son muy apreciables.

Tabla 5.1. Tamaño de cristalito en polvos y películas obtenidas con las formulaciones p23 y p24 y 27, sin tratamiento térmico.

Muestra	Tamaño de cristalito (Å)	
	Polvo	Película TA
p23	147	165
p24	67	38
p27	86	88

La Figura 5.14 presenta los difractogramas de rayos X de películas obtenidas con las tres formulaciones, tratadas a 250 y 300°C durante 30 min. Como puede apreciarse, a 250 °C

no se presenta transformación estructural en ninguna película, ya que se observan líneas de difracción correspondientes a β -Ni(OH)₂ en películas p23 y α -Ni(OH)₂ en películas obtenidas con p24 y p27. A 300°C, p24 y p27 presentan líneas de difracción correspondientes a NiO y p23 permanece sin cambio.

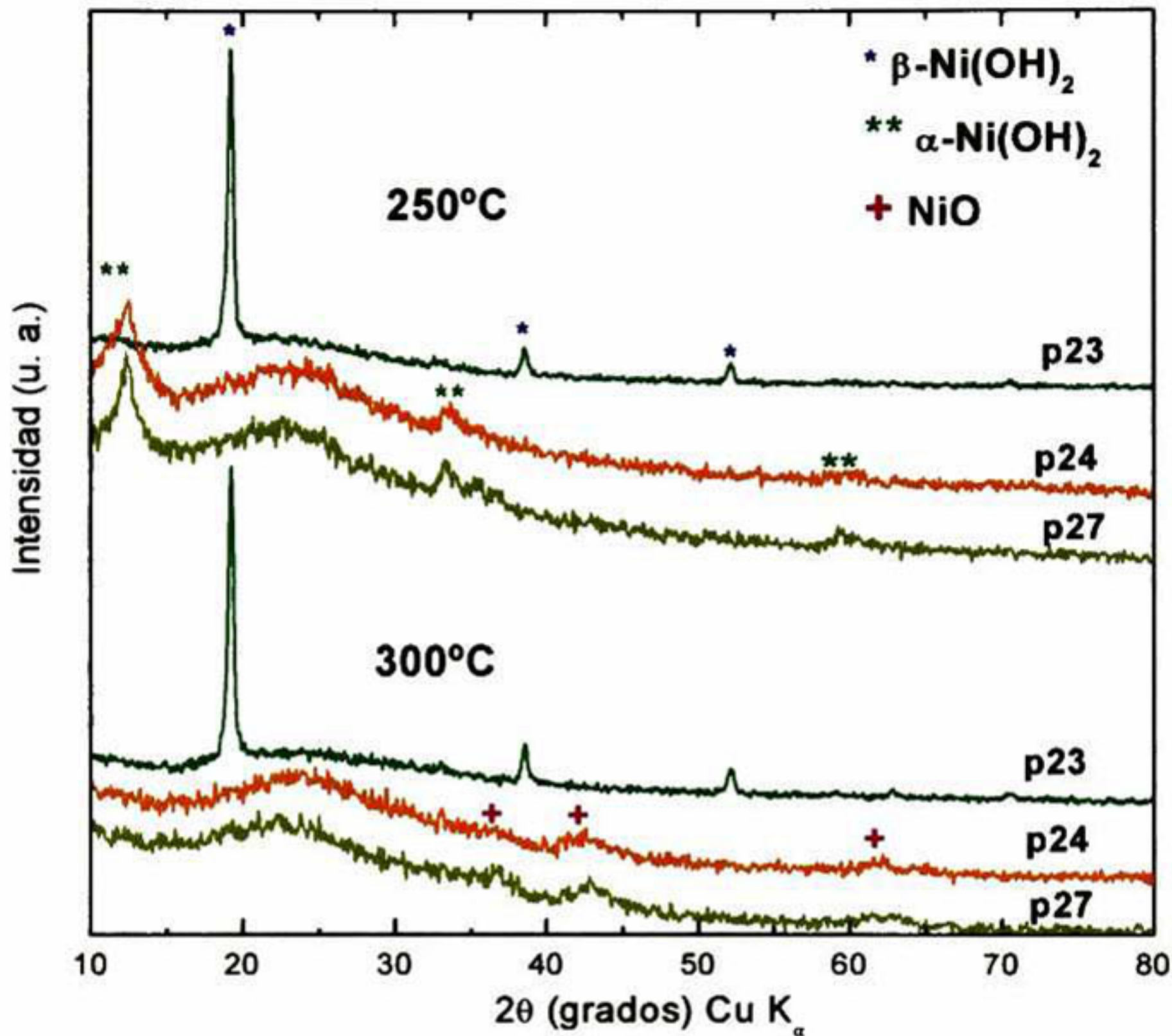


Figura 5.14. Difractogramas de rayos X de películas obtenidas con las formulaciones p23 y p24 y 27 con tratamientos a 250 y 300°C.

Se ha reportado que las transformaciones de los hidróxidos a óxidos de níquel se presentan entre los 250-350 °C, dependiendo de la técnica de obtención. En la mayor parte de estos reportes, parten de α -Ni(OH)₂.^{15,52,53}

En la Figura 5.15 se presentan los termogramas de los polvos obtenidos con las tres formulaciones. Estas mediciones se realizaron en atmósfera de aire a una razón de calentamiento de 10 °C/min. Claramente la pérdida de peso para cada una de las muestras es diferente.

El polvo obtenido de p23 presenta una pérdida de peso total de ~ 18 % en un solo paso, en el intervalo de temperatura de 300-340 °C aproximadamente, la cual es atribuida a la

transformación de β -Ni(OH)₂ en NiO. Este valor coincide de manera aproximada con el valor esperado que es de ~ 19 %. Tanto la temperatura como el porcentaje de masa perdido coinciden con otros datos reportados.⁵⁴ La transformación que se considera es la siguiente:



Los polvos obtenidos con p24 presentan una pérdida de peso en tres pasos, la primera de 8 % a 100 °C, se atribuye a la evaporación de agua; la segunda de 14 %, entre 140 y 300 °C se debe a la descomposición de residuos de la formulación, como nitratos y grupos residuales de urea. La última disminución de peso se presenta en 300-350 °C, con una pérdida de 22 %, debida a la transformación a óxidos de níquel. Este material presenta una pérdida total de ~ 44 % de su peso.

Los polvos obtenidos con p27 presentan una pérdida de peso de 9 % en 100 °C, además de una lenta y continua pérdida similar, en el intervalo de 100-250 °C. En 260-320 °C se presenta la mayor disminución (20 %). Dichas pérdidas se asocian a las transformaciones ya mencionadas para p24.

El hecho de que la pérdida de peso sea considerablemente mayor en p24 y p27, respecto a p23, se debe a la diferencia en la estructura inicial entre ambos tipos de muestra.

Es importante mencionar que en el último paso, donde el porcentaje de pérdida es mayor, se presenta una transformación estructural, pasando de la hexagonal, de los hidróxidos, a la cúbica centrada en las caras del óxido de níquel, sin descartar la presencia de estructuras hexagonales y espinelas que presentan los óxidos con estados de oxidación mayores a 2.

En el inserto de la Figura 5.15 se presenta el termograma obtenido a partir de una película p24 depositada sobre un vidrio cubreobjetos. Es notable que la transformación estructural de Ni(OH)₂ a NiO se presenta aproximadamente a los 300 °C. La diferencia con las muestras de polvo, donde la transformación se da a 350 °C, es atribuida al tamaño de partícula, el cual es considerablemente menor en películas de acuerdo a la Tabla 5.1. En la literatura se han reportado corrimientos de 30 °C en las transformaciones estructurales entre películas y polvos debidas al tamaño de partícula.⁵² Cabe mencionar que no fue posible obtener resultados para las otras dos formulaciones en películas.

Como puede verse, la película p23 presenta la menor pérdida de peso, como es de esperarse, debido a que su estructura limita la presencia de moléculas de agua y iones. Por otra parte, se evidencia el carácter turbostrático de las muestras p24 y p27, aunque no pueden ser

consideradas como el mismo material (la química del proceso de depósito varía en ambas formulaciones), ya que la cantidad de iones y moléculas de agua adsorbidos es variable, por tanto su estequiometría y grado de desorden.

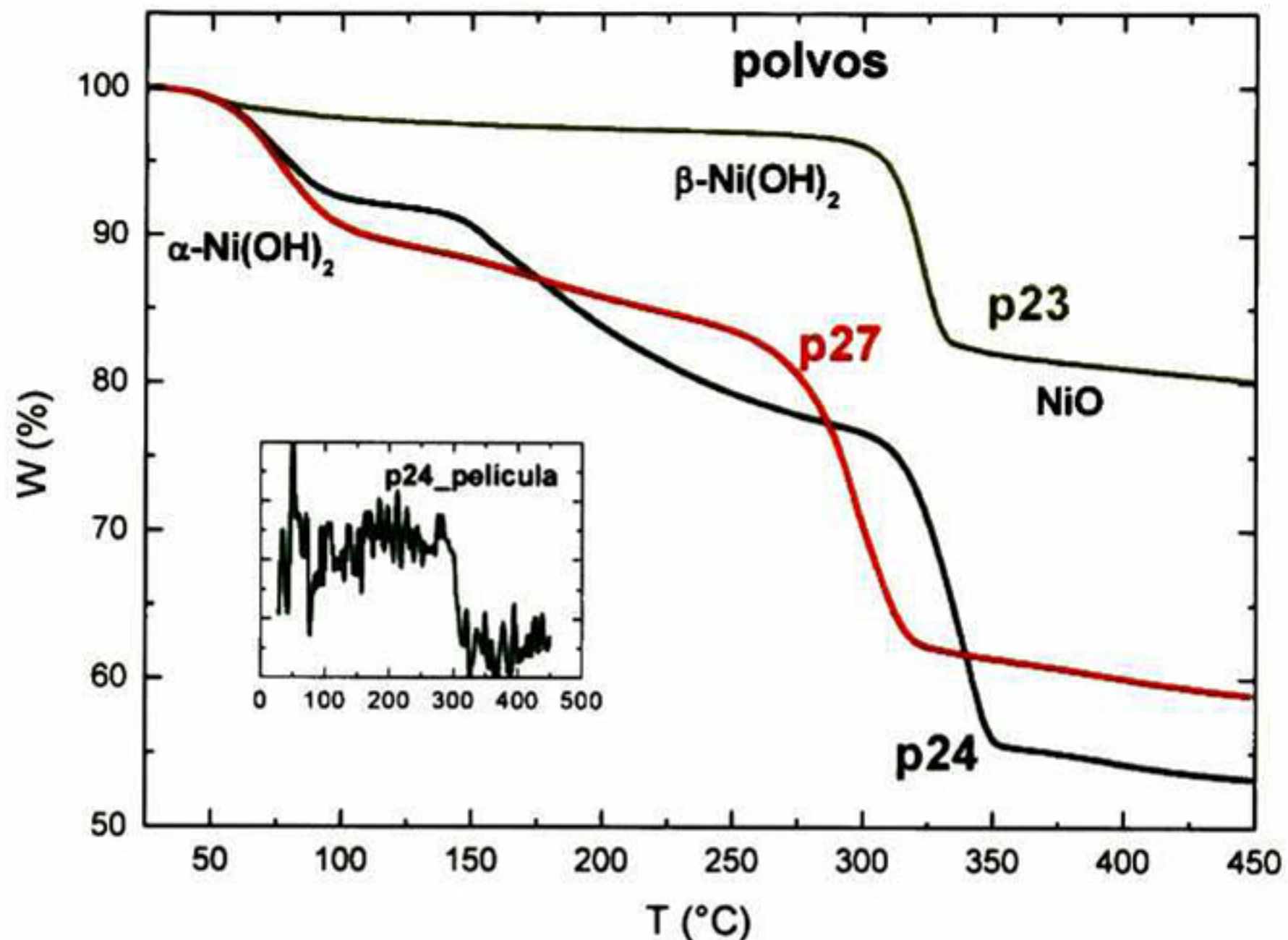


Figura 5.15. Termogramas de polvos obtenido del precipitado de la solución de reacción, después de 2.5 hrs. de calentamiento a temperaturas mayores a 90 °C, con las formulaciones p23, p24 y p27. El inserto corresponde a una película p24 sobre vidrio cubreobjetos.

La Figura 5.16 presenta las curvas DTA de las mismas muestras. Como puede apreciarse, la muestra p23 presenta un cambio endotérmico a los 326 °C, que puede estar relacionado con el cambio de estructura de los materiales, es decir, es la transición del $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, que presenta una estructura hexagonal, a NiO, con una estructura cúbica centrada en las caras. En esta etapa hay una pérdida de agua de acuerdo a la ecuación (5.1). La muestra p24 en esta región de temperatura presenta cambios exotérmicos; probablemente, esto se deba al desorden estructural en estas muestras que antes de pasar a NiO tengan un reajuste a una estructura más estable. P27 presenta un comportamiento diferente teniendo ligeras variaciones respecto a la línea base, entre 250 y 325 °C, tanto exotérmicas como endotérmicas. Es probable que esto sea un reajuste estructural que lleve consigo la formación de diferentes estados de oxidación del níquel.

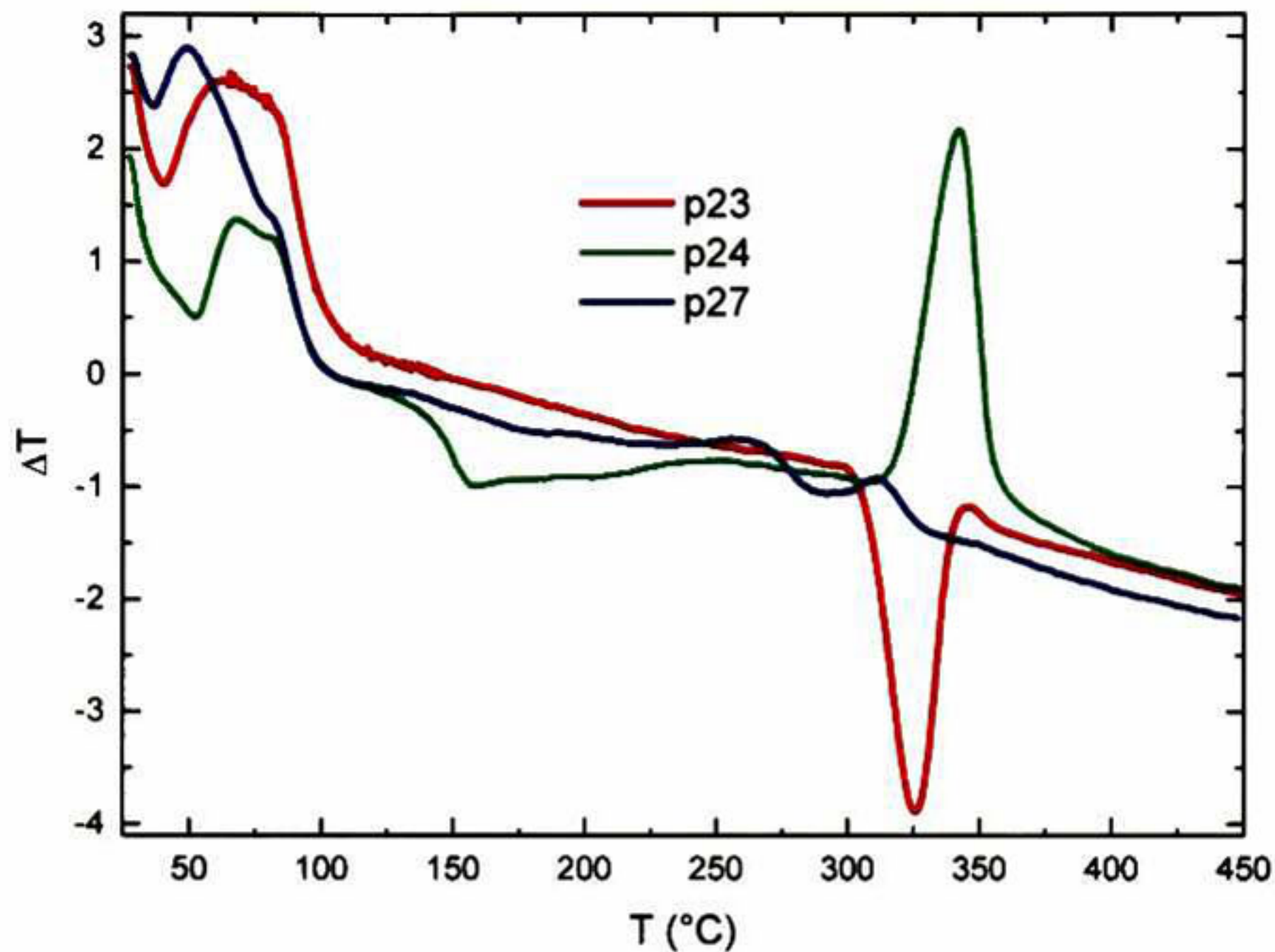


Figura 5.16. Curvas DTA de polvos obtenido del precipitado de la solución de reacción, después de 2.5 hrs de calentamiento a temperaturas mayores a 90 °C, con las formulaciones p23, p24 y p27.

La Figura 5.17 (a) presenta los espectros de reflectancia infrarroja de películas obtenidas con la formulación p23 (método Merlin), con tiempos de depósito de 15 min (con un espesor de 550 nm), sin tratamiento térmico y tratadas a 250 y 300 °C, sobre substratos de vidrio recubiertos con ITO. Todos los espectros presentan las mismas bandas sin cambios apreciables en su intensidad. Se presenta una banda aguda e intensa en los 3641 cm^{-1} asociada al modo vibracional de estiramiento ν_{OH} de grupos OH libres, característicos de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. A 450 , 505 y 640 cm^{-1} se presentan las bandas relacionadas con la vibración de estiramiento de NiO ν_{NiO} , y las vibraciones de deformación angular δ_{OH} en el plano, respectivamente.

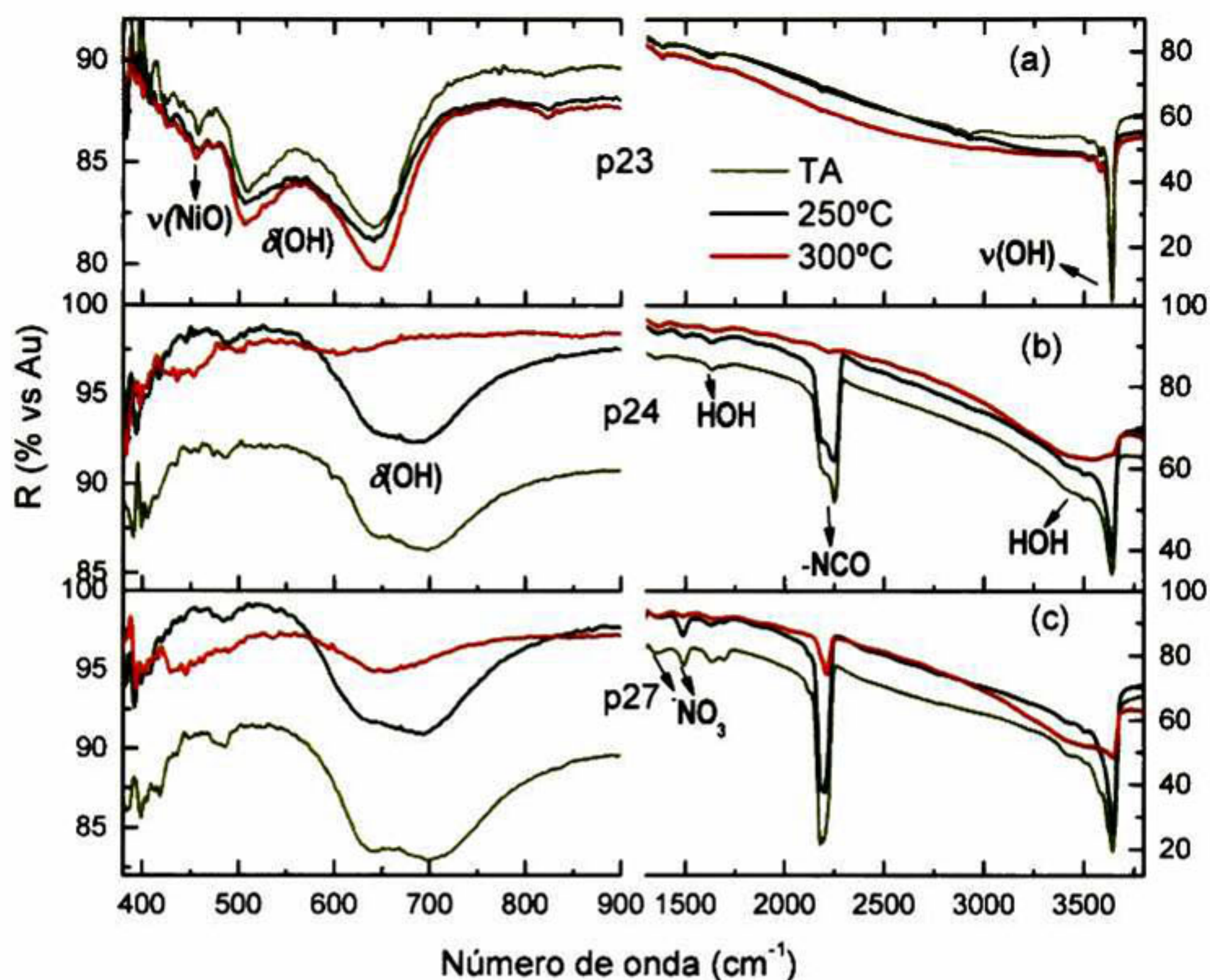


Figura 5.17. Espectros de reflectancia infrarroja de películas obtenidas con las formulaciones p23 y p24 y p27 sin tratamiento térmico y tratadas a 250 y 300°C, sobre substratos de vidrio recubiertos con ITO.

La Figura 5.17 (b) y (c), presenta los espectros de reflectancia infrarroja de películas obtenidas con las formulaciones p24 y p27, a partir del método de descomposición de urea, con 30 y 90 min de depósito respectivamente, sin tratamiento térmico, y tratadas a 250 y 300 °C. Las películas con p24, son obtenidas a tiempos de depósito menores debido a que la reacción es mucho más rápida, obteniendo espesores apropiados (210-230 nm) a tiempos relativamente cortos, respecto a las películas con p27. Películas con buenas propiedades ópticas, obtenidos a partir de esta última formulación, presentan espesores de 350-420 nm. En los espectros de las películas con ambas formulaciones y tratadas a 250 °C, aparecen las bandas características de grupos OH⁻ no ligados en 3641 cm⁻¹, así como las bandas relacionadas con modos vibracionales de moléculas de agua adsorbida en 3400 y 1640 cm⁻¹. Se observa también, una banda aproximadamente en 2220 cm⁻¹ atribuida a la vibración de estiramiento de C-N del ión NCO⁻ y otra más débil en 1380 cm⁻¹, asociada a nitratos iónicos.

Estas bandas se presentan con mayor intensidad en películas p27. Las bandas relacionadas con la vibración de estiramiento de NiO ν_{NiO} , y la vibración del modo deformacional δ_{OH} en el plano, se presentan en 470 y 660 cm^{-1} respectivamente. Como puede verse, presentan un corrimiento a mayores números de onda, respecto a las observadas en p23. En las películas tratadas a 300 °C, disminuye considerablemente la intensidad de grupos residuales de urea y nitratos iónicos, así como la señal por parte de moléculas de agua adsorbida. En p24 desaparece la señal de grupos OH⁻ no ligados y en p27 aparece solo un hombro, indicando una transformación del material, tal como había sido ya visto en los difractogramas de rayos X.

La presencia de bandas debidas a especies intercaladas (agua y iones) en las películas p24 y p27, muestran la presencia de una estructura desordenada. Debe notarse que en los espectros p23 la presencia de estas especies es mínima.

Los hidróxidos de níquel tradicionalmente han sido preparados para su aplicación como electrodos positivos en celdas alcalinas secundarias. El interés en su estudio se ha enfocado principalmente a sus características estructurales y composición, debido a que estas afectan su desempeño durante el ciclado reversible. Tanto los difractogramas de rayos X, así como los resultados del análisis termogravimétrico y reflectancia infrarroja son consistentes entre sí, mostrando una estructura de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ en películas obtenidas con el método Merlin, formulación p23. Dependiendo de las condiciones de obtención, estas películas pueden presentar un cierto grado de hidratación.

Las reacciones involucradas en el proceso de formación de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ son:



Por su parte, los resultados de películas obtenidas a partir del método de descomposición de urea también son consistentes entre sí, reflejando la presencia de la fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. La presencia de la banda aguda en 3641 cm^{-1} es probable que muestre indicios de la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. En la literatura se ha reportado una mezcla de fases en películas, cuando los hidróxidos son preparados a través de la ruta de descomposición de urea.¹⁶ Otros autores han estudiado la cinética de descomposición para formar los hidróxidos y han reportado espectros similares a los de la Figura 5.17, atribuyéndolos a la fase α .^{55,56} Ellos concluyen que la única fase formada en el intervalo de temperaturas de 70-90 °C es solamente α , y la transformación a la fase β se da por un tratamiento hidrotérmico a mayores temperaturas.

Las ecuaciones involucradas en la formación de α -Ni(OH)₂ por este método son:



Soler-Illia y col.⁵⁵ proponen un modelo bidimensional de condensación para explicar el mecanismo de precipitación, a partir de la regla de paso de Ostwald en términos del principio de cambio estructural mínimo, esto implica que el medio ambiente de las especies acuosas que promueven la precipitación debe asemejarse lo más posible a aquel de los iones en el estado sólido. Ellos proponen que la nucleación de α -Ni(OH)₂ se da por una condensación de unidades tetraméricas de Ni₄(OH)₄⁺⁴ (donde los iones OH⁻ son los responsables de la nucleación) a través de las cuales se desarrollan los planos que dan lugar a la estructura.

Por otra parte, Mavis⁵⁶ propone que el mecanismo de crecimiento se da por agregación de cristalitos primarios de tamaño nanométrico para formar partículas de tamaño micrométrico. Los cristalitos primarios formados en diferentes estados del proceso, exhiben diferencias composicionales que causan variación a través de la sección transversal de las partículas. La variación en la composición la adjudican a los cambios en la concentración de iones simples y complejos en la solución. Mavis propone una serie de esquemas de reacciones de compuestos intermedios en la descomposición de urea, entre los cuales están los compuestos de coordinación de níquel e iones intermedios a base de cianatos.

En cuanto a la transformación de α -Ni(OH)₂ a β -Ni(OH)₂, se acepta que la transformación es a través de un mecanismo de disolución-recristalización.⁵⁵

Es importante tener presente que aun cuando las películas p24 y p27 tienen los mismos precursores, las condiciones de obtención son diferentes y por lo tanto ambos materiales son diferentes. La velocidad de reacción es considerablemente mayor en la formulación p24 (pH 7.1) que en p27 (pH 5.5); debido a las condiciones de pH, mayor concentración de urea y menor concentración de níquel, se favorece más rápido la precipitación en p24 debido a que se alcanza con mayor rapidez el punto de saturación y por lo tanto se favorece la precipitación.

Con una mayor concentración de urea en la solución de reacción, el pH se vuelve más alcalino, por otra parte, su descomposición incrementa los OH⁻ disponibles en la solución, de tal manera que el valor del producto iónico alcanza en poco tiempo el valor de la constante de solubilidad y lo sobrepasa, iniciando la precipitación.

En la reacción de las películas con p24, al darse con mayor rapidez, no se da el tiempo suficiente para alcanzar el envejecimiento de las partículas, formándose principalmente la fase α en la superficie del sustrato. Para explicar la mezcla de fases, se propone el siguiente mecanismo: con el incremento de iones OH^- en la solución es probable que se presente el equilibrio:



el amoníaco reacciona con los iones Ni^{+2} presentes en la solución formando el ion complejo intermediario, presentado en la ecuación (5.2); con la temperatura, dicho compuesto se descompone liberando lentamente a los iones Ni^{+2} , mismos que reaccionan con los iones OH^- de acuerdo a la ecuación (5.5), formando $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, con lo que se obtiene una mezcla de ambas fases.

En cambio en las películas con p27, al necesitar más tiempo de depósito es probable que se llegue a la transformación entre partículas, sin descartar este último mecanismo.

Las Figuras 5.18 (a) y (b) muestran los espectros de transmisión y reflexión, de películas obtenidas con la formulación p24 y p27 a diferentes tiempos de depósito, sobre sustratos de vidrio y cuarzo. La fuerte disminución en la transmitancia alrededor de los 300 nm en películas sobre vidrio, se debe a la absorción de este sustrato. En películas sobre cuarzo, es apreciable la banda de absorción de hidróxido de níquel alrededor de 380 nm. Esta banda de absorción ha sido asociada con iones Ni^{+2} con coordinación octaédrica. En el intervalo espectral donde el sustrato de vidrio es transparente, la transmitancia varía de un 92 a un 80 % para películas obtenidas con p24, y de 82-80 % para películas con p27. En los espectros se consideran los tiempos de depósito donde las películas presentan buenas propiedades ópticas, con espesores de 210-230 nm en películas p24 y de 350-420 nm en películas p27. El incremento del espesor de las películas con el tiempo de depósito está relacionado con el aumento en el número de oscilaciones de interferencia en el espectro de reflexión. Como puede observarse, las películas obtenidas con p27 presentan menores valores de reflexión que p24, indicando una mayor dispersión de luz, por una mayor rugosidad superficial.

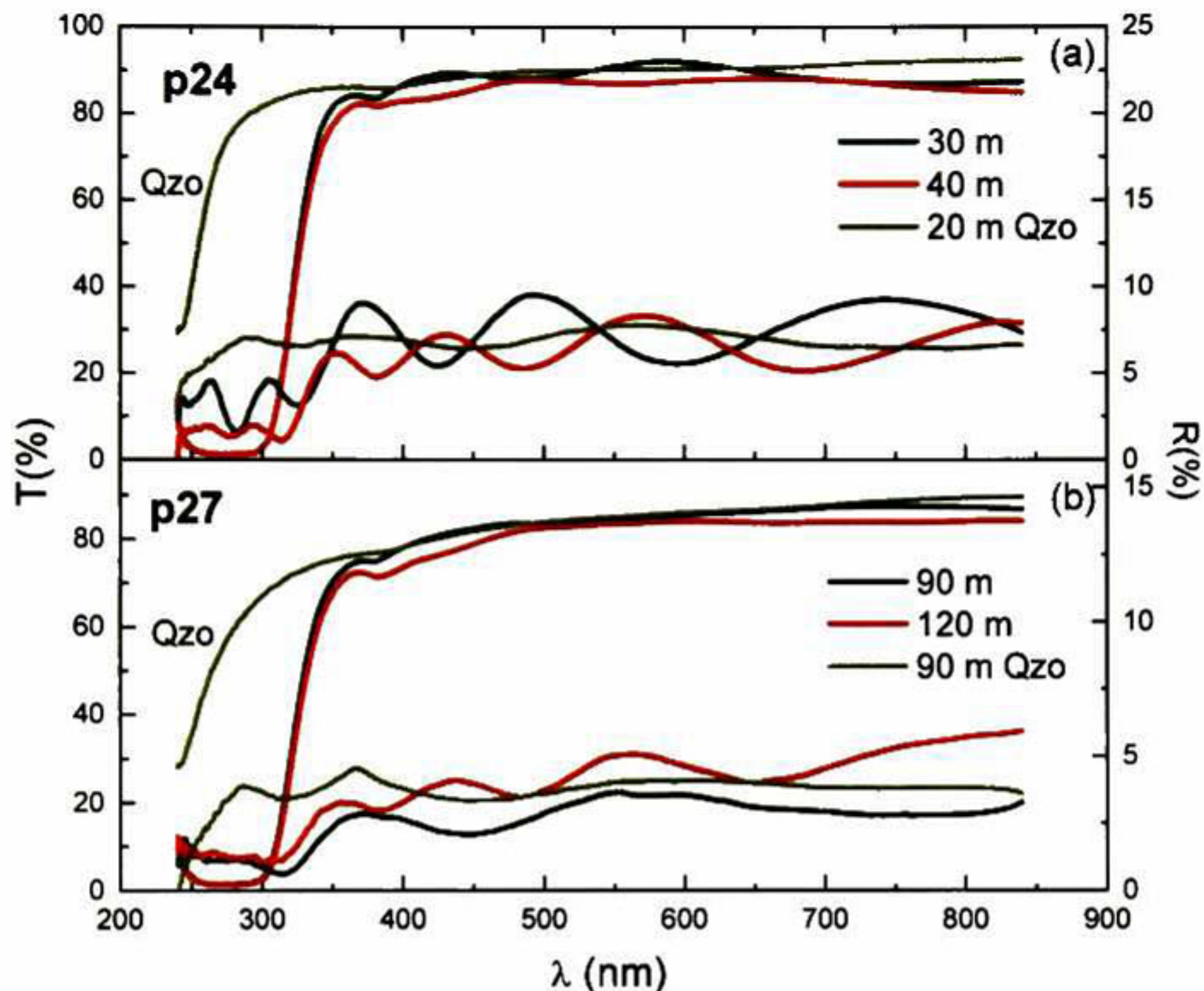


Figura 5.18. Espectros de transmisión y reflexión de películas obtenidas con la formulación p24 (a) y p27 (b) sobre sustratos de vidrio y cuarzo a diferentes tiempos de depósito.

La Figura 5.19 muestra las imágenes de SEM de películas obtenidas con las tres formulaciones, sin tratamiento térmico. La imagen (a) corresponde a películas obtenidas con la formulación p23. Se observa una estructura en forma de hojuelas hexagonales, las cuales presentan una orientación paralela a la superficie del sustrato. Las películas obtenidas con la formulación p24, imagen (b), presentan una morfología en forma de agujas que se aglutinan para formar agregados esféricos, que se localizan tanto dentro de una matriz del mismo material como en la superficie. La Figura (c) presenta las imágenes obtenidas de las películas p27, su morfología fue ya discutida en la Figura 5.12, y solo se presenta aquí para fines comparativos. Al parecer, la morfología de la película p24 presenta menor porosidad que la que presentan las películas con p27. Microscópicamente la superficie de estas películas es más homogénea y transparente, tal como puede verse en los espectros de R y T , ya descritos.

La morfología de muestras tratadas térmicamente, es similar a la de las muestras sin tratamiento térmico. Algunos autores reportan morfologías similares a la de la muestra p24 donde el tratamiento térmico no modifica la morfología superficial.¹⁵

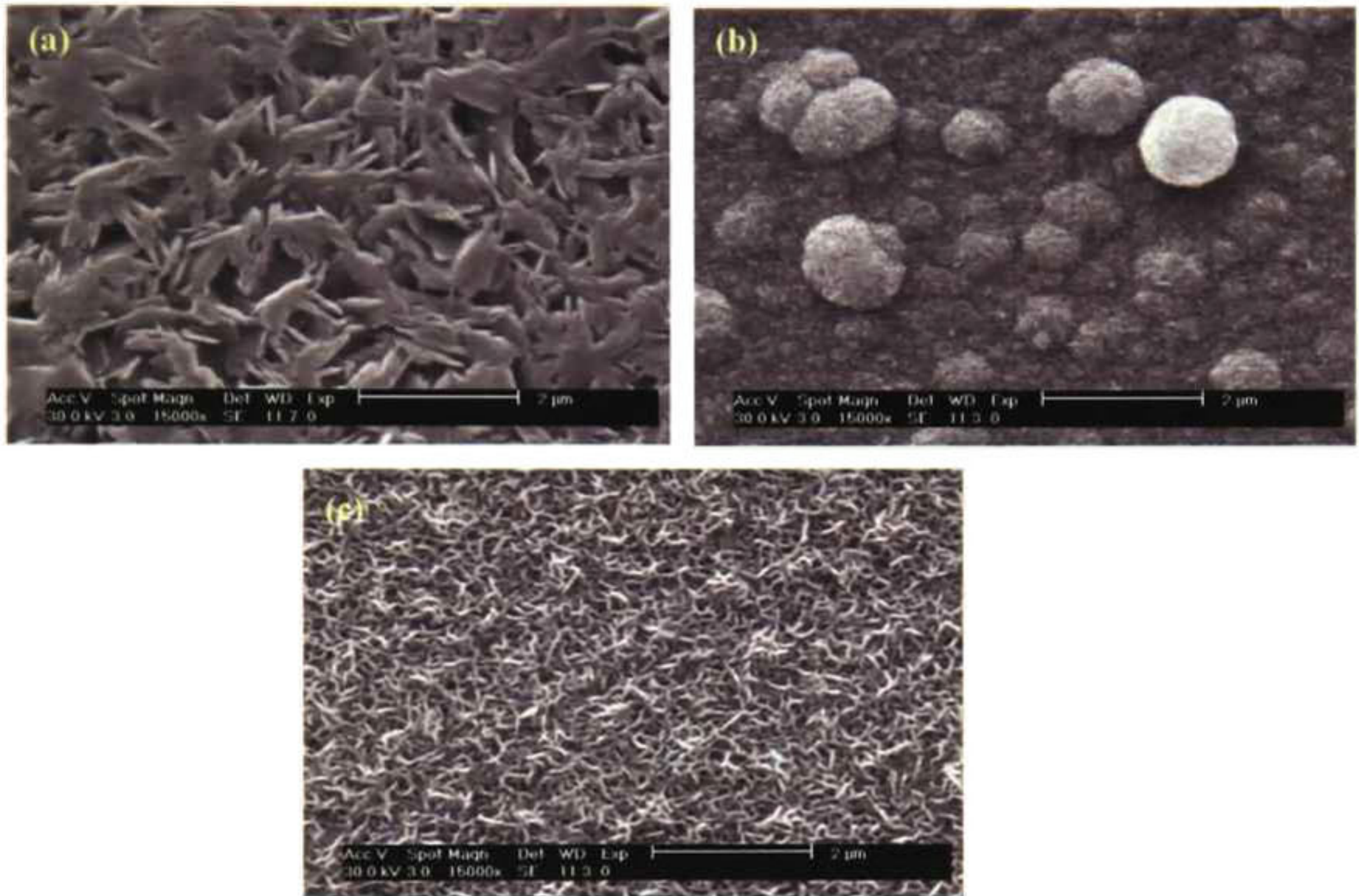
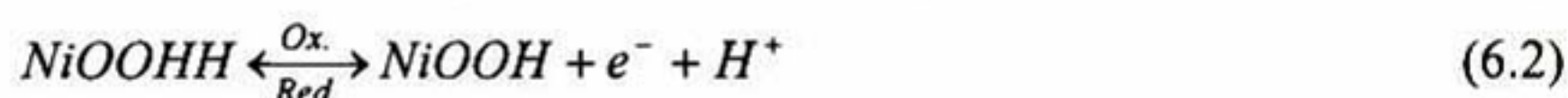
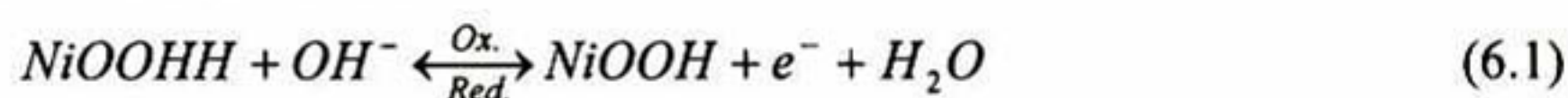


Figura 5.19. Imágenes de SEM de películas obtenidas con las formulaciones p23 (a), p24 (b) y p27 (c), a tiempos de depósito de 15, 90 y 30 min, respectivamente.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ELECTROCROMISMO DE PELÍCULAS BASADAS EN ÓXIDO DE NÍQUEL

6.1. Caracterización de los estados blanqueado y coloreado

La voltametría cíclica es la técnica electroquímica empleada para llevar a cabo los procesos de oxidación y reducción en las películas, que permiten investigar el fenómeno electrocromático. Tales procesos se dan de la siguiente manera: al establecerse una diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo (película electrocromática) y referencia, comienza el flujo de electrones entre el electrodo de trabajo y el contrario, provocando la oxidación del níquel; en este momento, el electrodo de trabajo queda con un exceso de carga positiva. Para mantener la neutralidad eléctrica se insertan iones contrarios (OH^-) del electrolito circundante en el electrodo de trabajo (Ec. 6.1), o salen (deserción) protones de la película hacia el electrolito (Ec. 6.2). Este proceso se ve reflejado en los voltagramas con el pico anódico. Las ecuaciones involucradas en este proceso son:



La Figura 6.1 muestra un esquema de los procesos involucrados. Cuando se llega a un cierto potencial, el barrido se invierte, dando la reacción contraria, es decir, el electrodo de trabajo funciona ahora como cátodo, donde se dan las reacciones de reducción, con la consecuente ganancia de electrones y deserción del anión o inserción del catión.

Debido a que el hidróxido-óxido de níquel presenta electrocromismo anódico, se oscurece bajo la extracción de cargas, es decir, cuando se oxida.

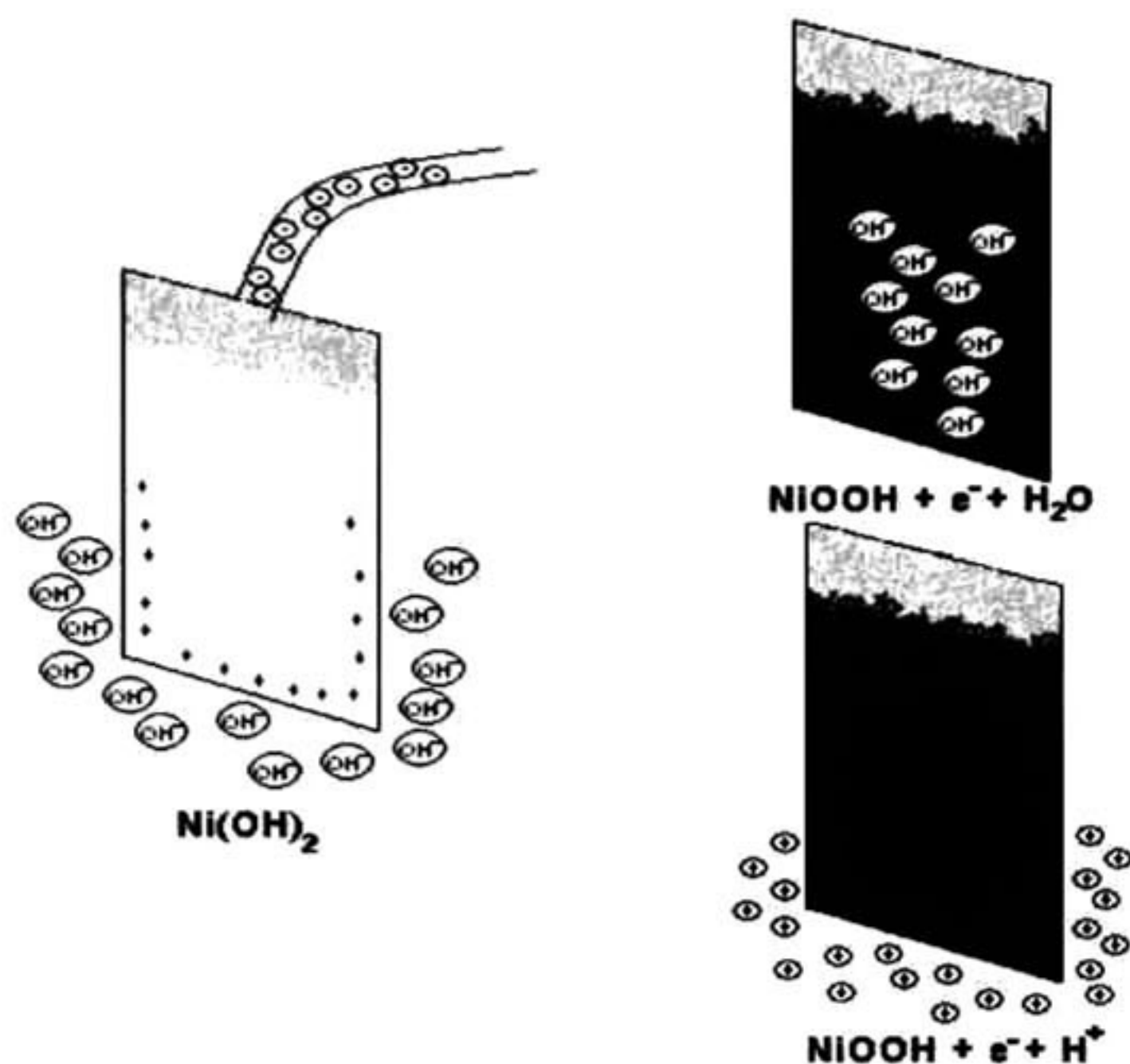


Figura 6.1. Esquema del proceso anódico que involucran la inserción de aniones o deserción de protones para la formación de la fase coloreada NiOOH.

En las pruebas de voltametría, las películas se someten a ciclos continuos de oxidación-reducción, dándose de manera reversible y persistente el coloreado y blanqueado.

Las pruebas electrocromicas se realizaron en películas depositadas sobre substratos de ITO, con resistencia de hoja de 40-60 Ω y 10 Ω , con las tres formulaciones ya descritas. Los tiempos de depósito fueron de 5-15 min para películas obtenidas con p23; 20-40 min en películas p24 y de 80-120 min en películas p27.

Para determinar la velocidad de barrido adecuada, se realizaron pruebas de voltametría cíclica. La Figura 6.2 presenta los voltagramas de una película obtenida con la formulación p27 con 90 min de depósito y tratada a 300°C sobre substratos de ITO, con resistencia de hoja de 10 Ω , a diferentes velocidades de barrido. Como puede verse, a velocidades bajas se obtienen de manera clara los picos de corriente anódica, I_{pa} , y catódica, I_{pc} , los cuales se han identificado para una velocidad de barrido de 5 mV/seg. También se identifica la evolución de oxígeno en potenciales cercanos a 0.7 V en las mediciones a 5 y 10 mV/seg, por el aumento en la corriente. Conforme se incrementa la velocidad de barrido, el pico de oxidación aparece incompleto, sin embargo a través de mediciones de transmisión la reversibilidad del proceso se

comprueba. En este sentido, es importante diferenciar la velocidad de barrido (que se elige en el potenciostato) de la velocidad de reacción que se presenta en el electrodo de trabajo. El hecho de que a altas velocidades no se vea el pico de oxidación, indica que la velocidad de reacción del proceso de oxidación en el electrodo de trabajo es menor a la velocidad de barrido impuesta.

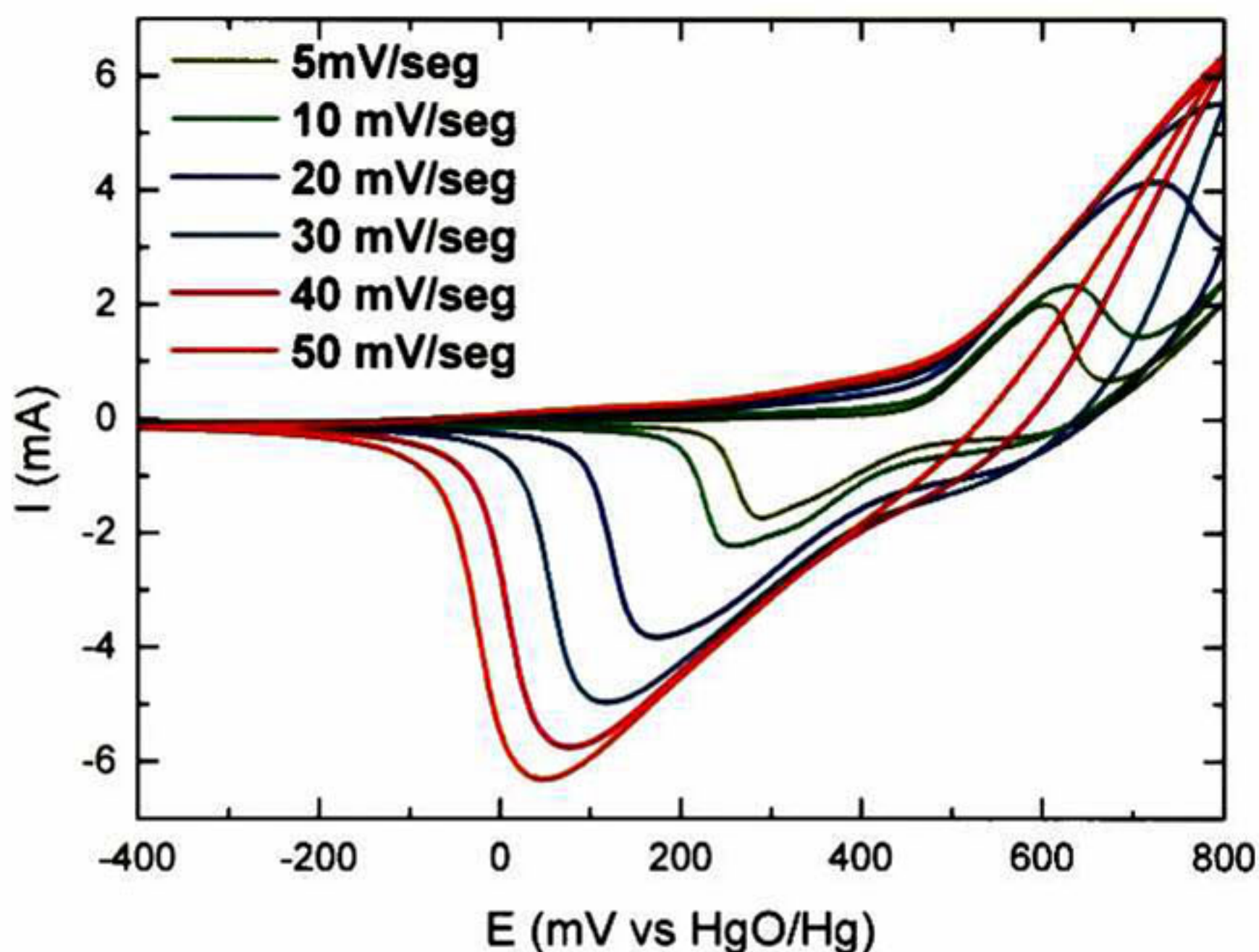


Figura 6.2. Voltagramas de una película obtenida con la formulación p27 con 90 min de depósito y tratada a 300 °C, a diferentes velocidades de barrido sobre un sustrato de ITO, con resistencia de hoja de 10 Ω .

Para mantener la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y referencia, cuando la velocidad de barrido aumenta, la movilidad de electrones del electrodo de trabajo debe aumentar (como puede verse por el incremento de los picos I_{pa} e I_{pc} en la corriente), lo cual a su vez aumenta la inserción y deserción de iones en la película, para mantener la neutralidad eléctrica.

Otro factor que incrementa la movilidad de electrones e iones en el sistema es la resistividad de los sustratos. En películas depositadas sobre ITO con menor resistividad (10 Ω), se promueve una elevada movilización de carga, lo cual trae consigo coloraciones más intensas a voltajes y velocidades menores. Sin embargo, la intensa inserción y deserción de iones en la película disminuye su tiempo de vida. Para valorar el efecto electrocrómico se

eligió una velocidad intermedia de 20 mV/seg y se utilizaron substratos de ITO de 40-60 Ω . Adicionalmente, los espectros de reflexión y transmisión de películas de ITO con menor resistividad, presentan oscilaciones de interferencia en la región visible del espectro, lo cual no es deseable al evaluar la respuesta óptica de las fases coloreada y blanqueada de la película electrocrómica.

La Figura 6.3 presenta los voltogramas cíclicos de películas obtenidas con las formulaciones p23, p24 y p27, con tiempos de depósito de 20, 30 y 90 min respectivamente, y con tratamientos térmicos de 250 (a) y 300 °C (b).

En los voltogramas de la película p24 a 250°C (a) se observa que entre -400 y 200 mV la corriente permanece sin cambio importante, posteriormente aumenta continuamente dando lugar a la formación del pico anódico con un máximo en 430 mV. Este incremento se asocia al proceso de oxidación en la película. Después de 575 mV, se presenta un notable incremento de corriente debido a la evolución de oxígeno del medio electrolítico. En el escáneo inverso se presenta una caída casi lineal en la corriente, hasta un mínimo en -41 mV seguida de un incremento lineal, hasta alcanzar 0 mA en -400 mV, lo que da lugar a la formación del pico catódico.

El comportamiento de los voltogramas obtenidos con las muestras p27, es similar al descrito en el párrafo anterior para la muestra p24, la diferencia principal es que los valores de corriente durante los procesos anódico y catódico son mayores y el pico anódico está menos diferenciado. El incremento en la corriente anódica comienza en 135 mV y el mínimo en el escáneo catódico se presenta en -108 mV. La corriente no alcanza el cero por lo que no se llega a completar la reacción de reducción; sin embargo, ésta continúa en el escáneo anódico a potenciales bajos.

La Figura 6.3 (b) muestra los voltogramas cíclicos de las muestras tratadas a 300°C. En el voltograma de la muestra p23, se mantiene la corriente entre -400 y 360 mV sin cambios apreciables, posteriormente se da un incremento sin que se defina el pico anódico. En el escáneo catódico, se presenta de forma clara el pico de corriente correspondiente a las reacciones de reducción, con un mínimo en 60 mV.

El voltograma de la película p24 a 300°C presenta notables diferencias con el de la película tratada a 250°C. En el barrido anódico se observan de manera clara dos incrementos de corriente (picos anódicos), en 96 y 470 mV, asociados a dos transformaciones (procesos

oxidativos) en la película. En el barrido inverso se presentan un pico ancho con un mínimo en -56 mV.

El voltagrama de la película p27 tratada a 300°C es muy similar que su correspondiente a 250 °C, con un mínimo en el pico catódico en -75 mV.

Para películas basadas en NiO obtenidas por sol-gel, se ha reportado que la temperatura de tratamiento adecuada para el mejor desempeño electrocromático esta entre 250-300 °C.^{10,11,22,38} ya que a estas temperaturas se conserva agua entre las capas y la compactación del material no es considerable, lo que permite conservar su conductividad iónica.²²

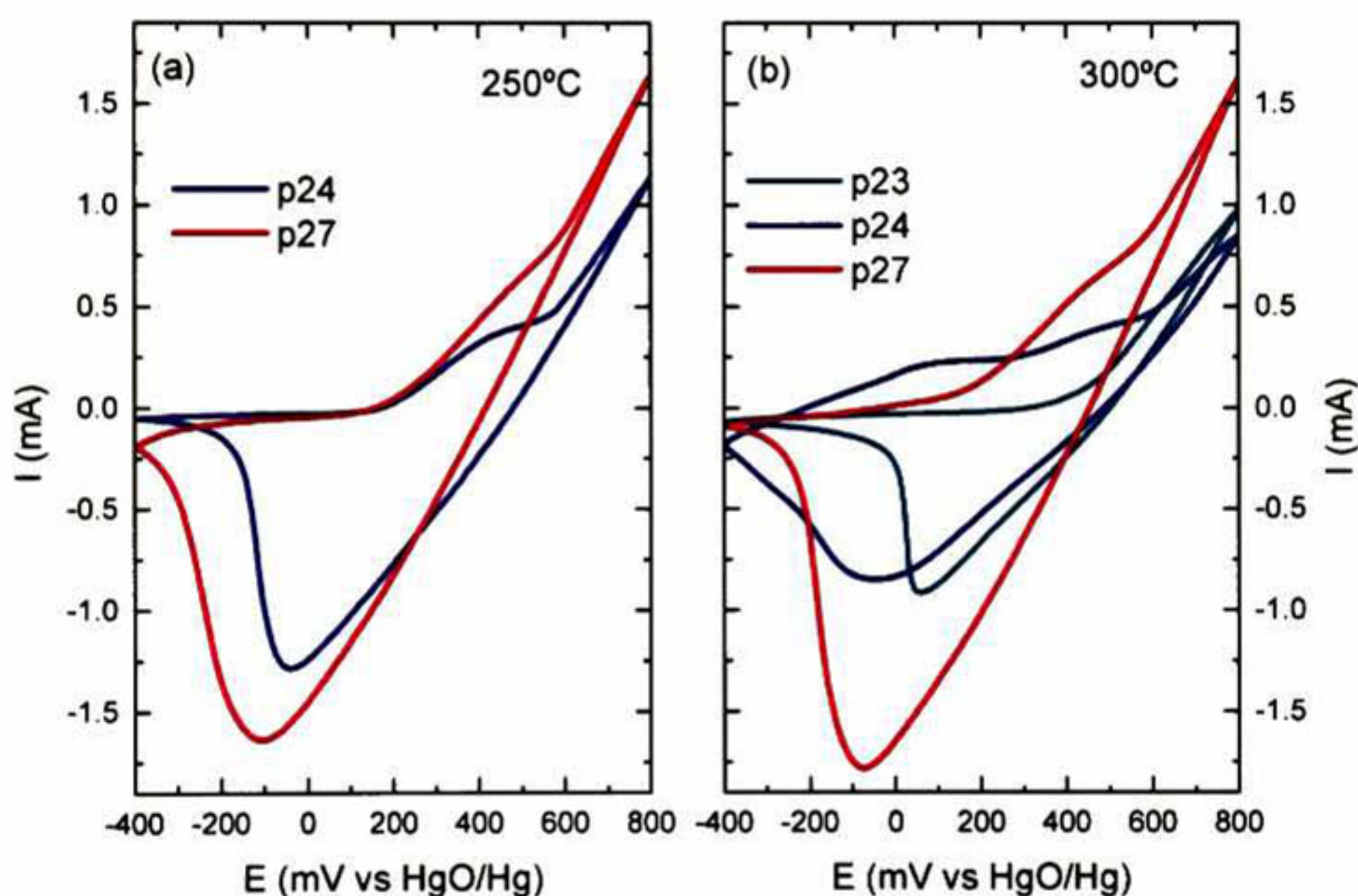


Figura 6.3. Voltagramas cíclicos de películas obtenidas con las diferentes formulaciones, tratada a 250 y 300°C, con una velocidad de barrido de 20 mV/seg.

Es apreciable en la Figura 6.3 que p23 es la película que presenta menos movimiento de carga, en tanto p27 es la que presenta mayores corrientes durante el ciclado, siendo mayor a 300°C. Por otra parte, en las películas p24 el movimiento de carga es mayor en la película tratada a 250°C que en la tratada a 300°C, exhibiendo esta última, dos procesos oxidativos. Como se había mencionado, en los difractogramas de rayos X de películas obtenidas sobre vidrio presentados en la Figura 5.14 en el capítulo anterior, se identificó la presencia de la fase α de hidróxidos de níquel en películas tratadas a 250°C, y NiO en películas tratadas a 300°C. En general, el fenómeno electrocromático ha sido explicado en base al esquema de Bode por lo

que se reconoce que las fases activas son los hidróxidos. La presencia de un doble pico en los voltogramas de películas tratadas a 300 °C podría deberse a una transformación de NiO a la fase activa Ni(OH)₂ en la superficie de las partículas, donde se lleva a cabo el fenómeno electrocrómico. Dicha transformación ha sido reportada para explicar el fenómeno y la durabilidad en películas de NiO.²⁰

A pesar de que los difractogramas de rayos X también muestran un patrón de difracción de NiO en películas p27 tratadas a 300 °C, sus espectros de infrarrojo (Figura 5.17) muestran una mayor hidratación e iones entre las capas, que películas p24 (lo cual explica mayor movimiento de carga de acuerdo con Al-Kahlout²²). Además, como se vió en el capítulo anterior, el tratamiento térmico induce la formación de otras fases por lo que su comportamiento electrocrómico difiere con p24, lo cual confirma la hipótesis de que se tienen diferentes materiales.

La Figura 6.4 presenta los difractogramas de rayos X de películas obtenidas con la formulación p23 en sus estados coloreado y blanqueado (a) y (b) respectivamente, después de someterla a 170 ciclos. En los difractogramas se aprecian las señales correspondientes al sustrato de ITO. Los picos de difracción principales de la fase oxidada β -NiOOH se encuentran en 18.3 y 37.2 ° en la escala 2θ , la fase reducida β -Ni(OH)₂ presenta picos en 19.2, 33.09, 38.5 y 52.1 ° en 2θ . De los valores anteriores puede notarse que el pico principal de ambas fases puede sobreponerse por lo que es difícil distinguir entre ellas. En el difractograma de la fase coloreada, la característica señalada con una flecha puede ser una traza del pico en 37.2 °, el cual pertenece a la fase oxidada β -NiOOH y que no se observa en el estado blanqueado. Debido a que se considera que el fenómeno se presenta en la superficie de los gránulos, el estado coloreado corresponde a una mezcla de los compuestos de las fases oxidada y reducida. En tanto que en el estado blanqueado inicialmente se encuentra la fase reducida, pero al incrementar el número de ciclos quedará algo de la fase oxidada, especialmente en las películas p23 que pierden más rápidamente su reversibilidad.

Es importante mencionar que las demás películas también fueron caracterizadas con esta técnica y en diferentes fases de su coloración, sin embargo los difractogramas que se obtienen presentan señales únicamente del ITO.

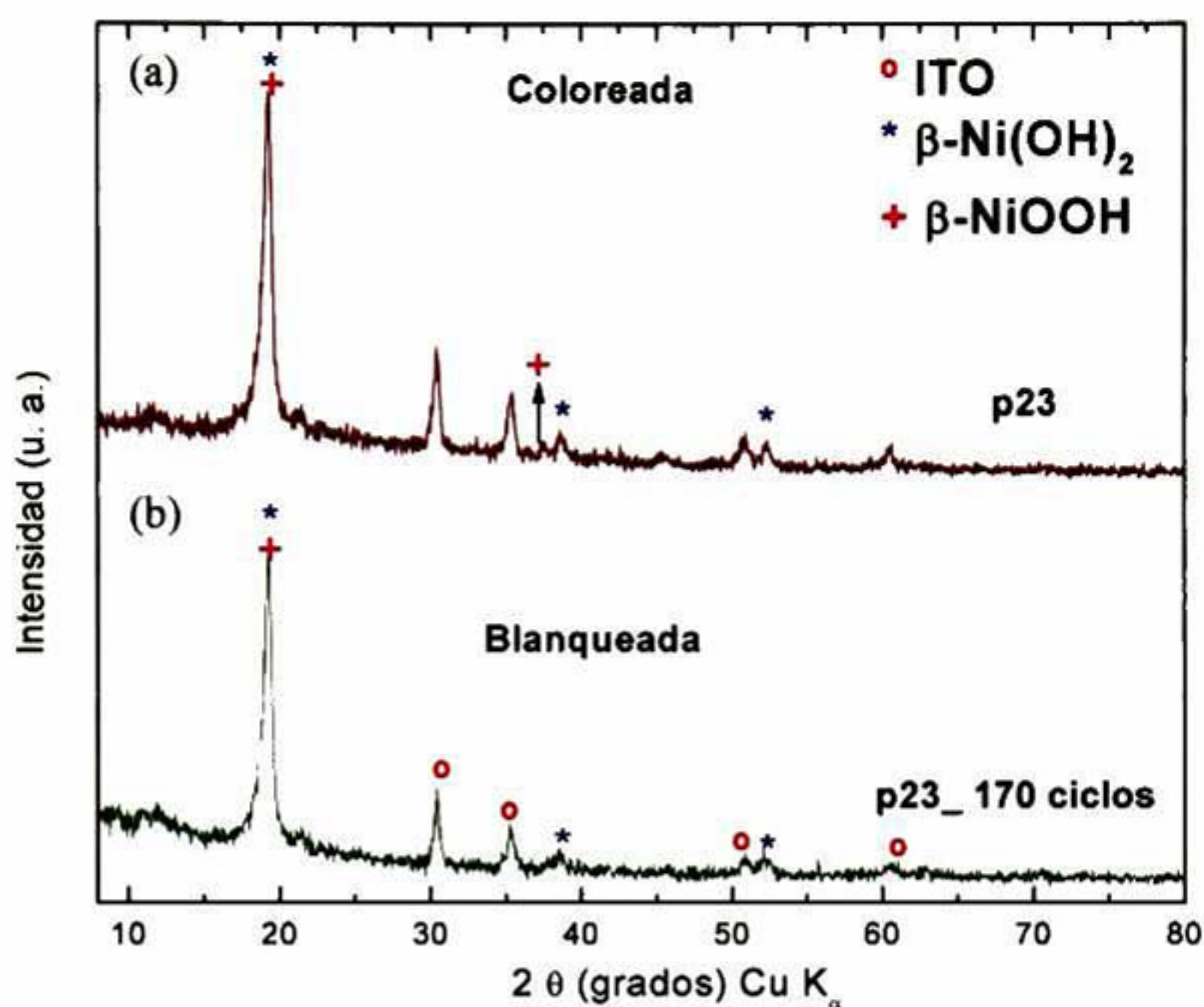


Figura 6.4. Difractograma de rayos X de una película obtenida con p23 en sus estados (a) coloreado y (b) blanqueado.

La Figura 6.5 y 6.6 presenta los espectros de reflectancia en el infrarrojo de películas obtenidas con las formulaciones p23, p24 y p27 con tratamientos térmicos a 250 y 300°C respectivamente, en sus estados blanqueado y coloreado. Los altos valores de reflectancia en los espectros, a bajos números de onda son debidos a la capa de ITO. En general, los espectros del estado coloreado presentan reflectancias menores que los del estado blanqueado debido a que las fases oxidadas son más absorbentes. Como puede apreciarse, todos los espectros presentan bandas de absorción en 1380 cm^{-1} por la presencia de nitratos iónicos, y en 1640 cm^{-1} debidas a moléculas de agua.

Los espectros de las muestras p23 en sus estados blanqueados con ambas temperaturas son similares a los presentados en la Figura 5.17, donde se presentan las muestras sin ser sometidas a voltametría cíclica. Se presentan bandas en 450 , 505 y 640 cm^{-1} , debidas a la vibración de estiramiento de NiO ν_{NiO} , y las vibraciones del modo deformacional δ_{OH} en el plano, así como la banda aguda e intensa en 3640 cm^{-1} de grupos OH no enlazados de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Los cambios principales en los estados coloreados, son la disminución en la intensidad de esta última banda, así como el corrimiento de la banda ubicada en 640 a 620 cm^{-1} , el cual es más notorio en la película tratada a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Los espectros de infrarrojo de las películas p24 y p27 tratadas a 250 y 300 °C en el estado blanqueado, muestran las bandas características de la fase α -Ni(OH)₂ en 3400 y 660 cm⁻¹, debidas a la presencia de moléculas de agua y grupos hidroxilos entre las capas. En el estado coloreado, la banda asociada a grupos OH libres disminuye su intensidad en el caso de películas tratadas a 250 °C y desaparece en las de 300 °C, indicando la formación de enlaces de hidrógeno entre las capas; en lugar de la banda en 660 cm⁻¹ aparece una en 578 cm⁻¹ indicando la transformación a la fase oxidada NiOOH. Los corrimientos de las bandas en los espectros de los estados coloreados así como su interpretación, coinciden con reportes de estados cargados en electrodos para baterías de hidróxido de níquel,⁵⁷ así como en materiales que han sido oxidados con ozono.⁴³

La presencia de la banda en 3640 cm⁻¹ debida a grupos OH libres, en la muestra p24 tratada a 300°C en estado blanqueado, es un indicativo claro de la transformación superficial de partículas de NiO a Ni(OH)₂, cuando la muestra es sometida a voltametría cíclica.

En los espectros de las películas a 250 °C en ambas formulaciones, y p27 a 300 °C, se observan además bandas de -CON (2150-2240cm⁻¹)⁵⁶ y nitratos covalentes en 1460 cm⁻¹.⁴³

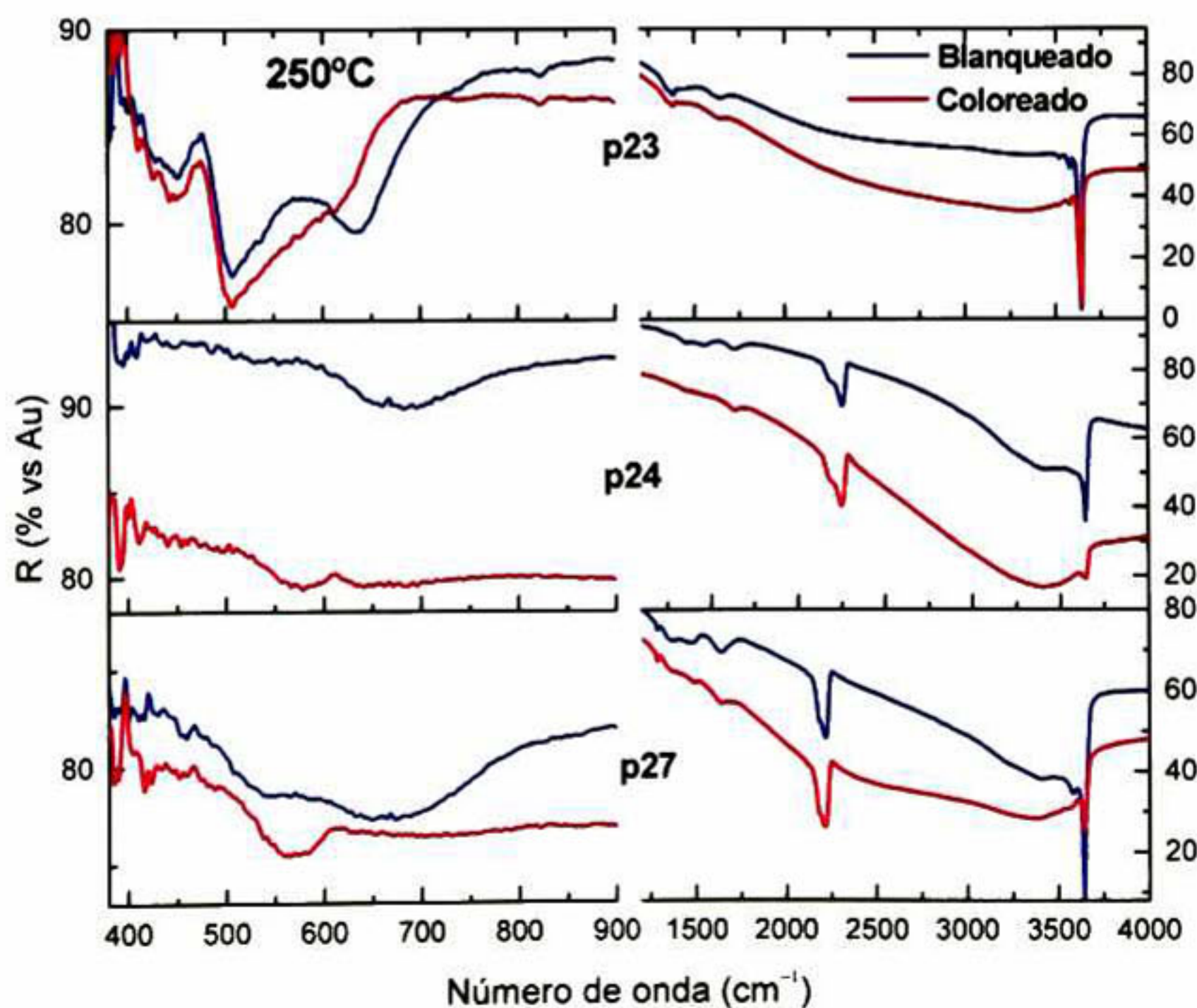


Figura 6.5. Espectros de reflectancia infrarroja de películas obtenida con la formulación p23, p24 y p27 tratadas a 250°C en sus estados blanqueado y coloreado.

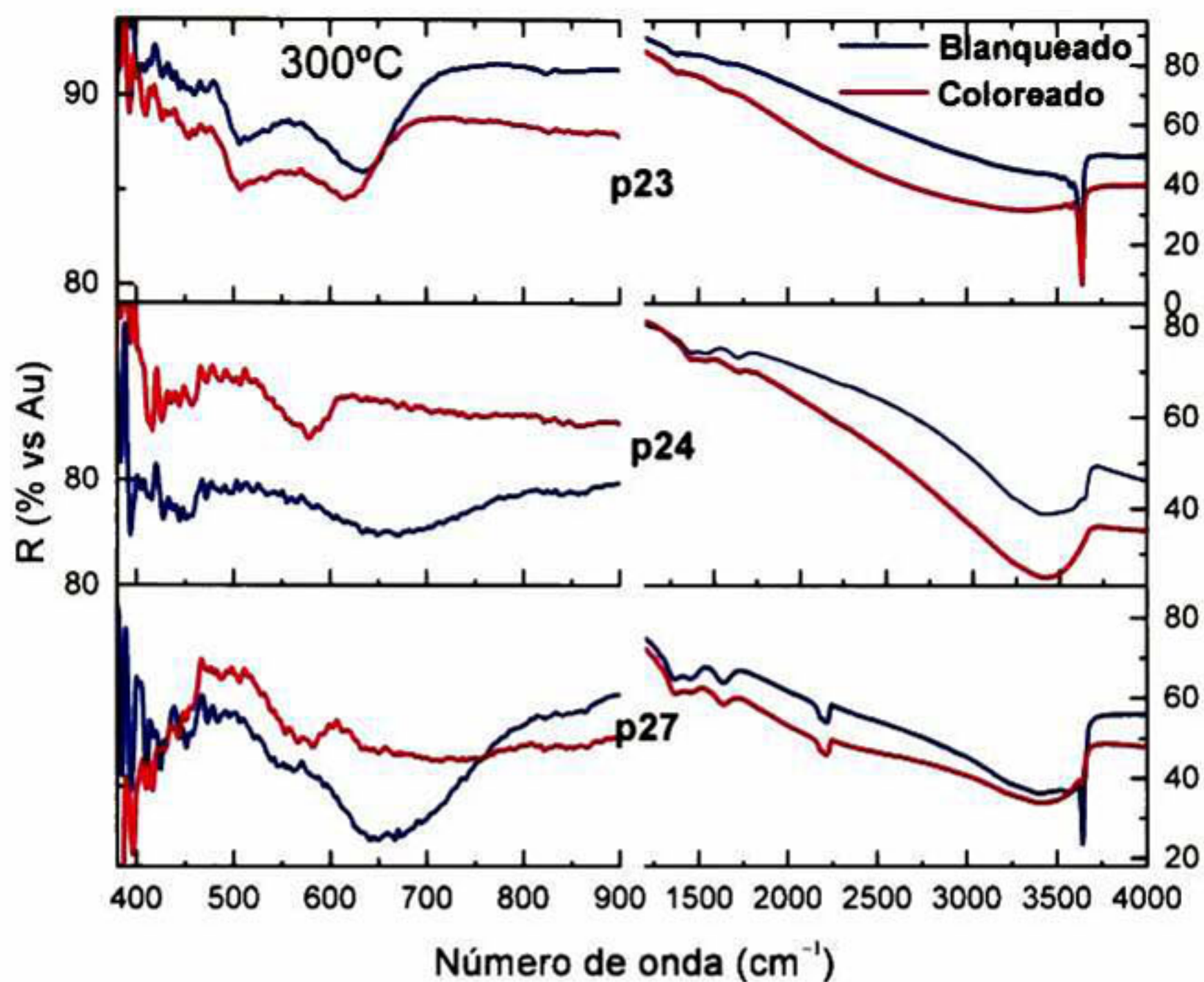


Figura 6.6. Espectros de reflectancia infrarroja de películas obtenida con la formulación p23, p24 y p27 tratadas a 300°C en sus estados blanqueado y coloreado.

La Figura 6.7 presenta los espectros de dispersión Raman de la muestra p23, p24 y p27 en sus estados blanqueado y coloreado después de 100 ciclos. Como se mencionó en el capítulo anterior, la estructura de sal de roca de NiO no presenta dispersión de primer orden, por lo que en el NiO la señal de dispersión Raman se debe al exceso de oxígeno presente en la red, con la transformación a una estructura de espinela local de Ni_3O_4 , dispersa en una matriz de NiO. De acuerdo a la literatura, esta señal se presenta en $500\text{-}520\text{ cm}^{-1}$. En las fases α y β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se presentan bandas en 450 cm^{-1} ; compuestos con estados de oxidación mayores como β - NiOOH , γ - NiOOH y $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$ presentan bandas en $470\text{-}480\text{ cm}^{-1}$. Además, la fase γ tiene una banda adicional en $550\text{-}560\text{ cm}^{-1}$.^{14,58,59} En el estado blanqueado, la película p23, la cual presenta originalmente una fase β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ha sido parcialmente transformada a NiOOH ; las muestras p27 y p24 tratadas a 300°C presentan espectros con una banda ancha en 500 cm^{-1} y hombros en 470 y 560 cm^{-1} , correspondientes a una mezcla de NiO y α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. En el caso de la muestra tratada a 250 °C se observan tres bandas a 450 , 500 y 560 cm^{-1} , las cuales identifican la película como α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. En los estados coloreados, los espectros de

p23 y p24 a 300°C, y p24 a 250°C, muestran bandas características de las fases β y γ -NiOOH. El espectro de p27 es diferente y es asociado con Ni₂O₃.

Debe recordarse que todas estas muestras han sido sometidas a diversas series de ciclos voltamétricos y que en este proceso hay una inserción y deserción de iones de manera continua, lo que va alterando la estructura original de los materiales de alguna manera que aun se desconoce.

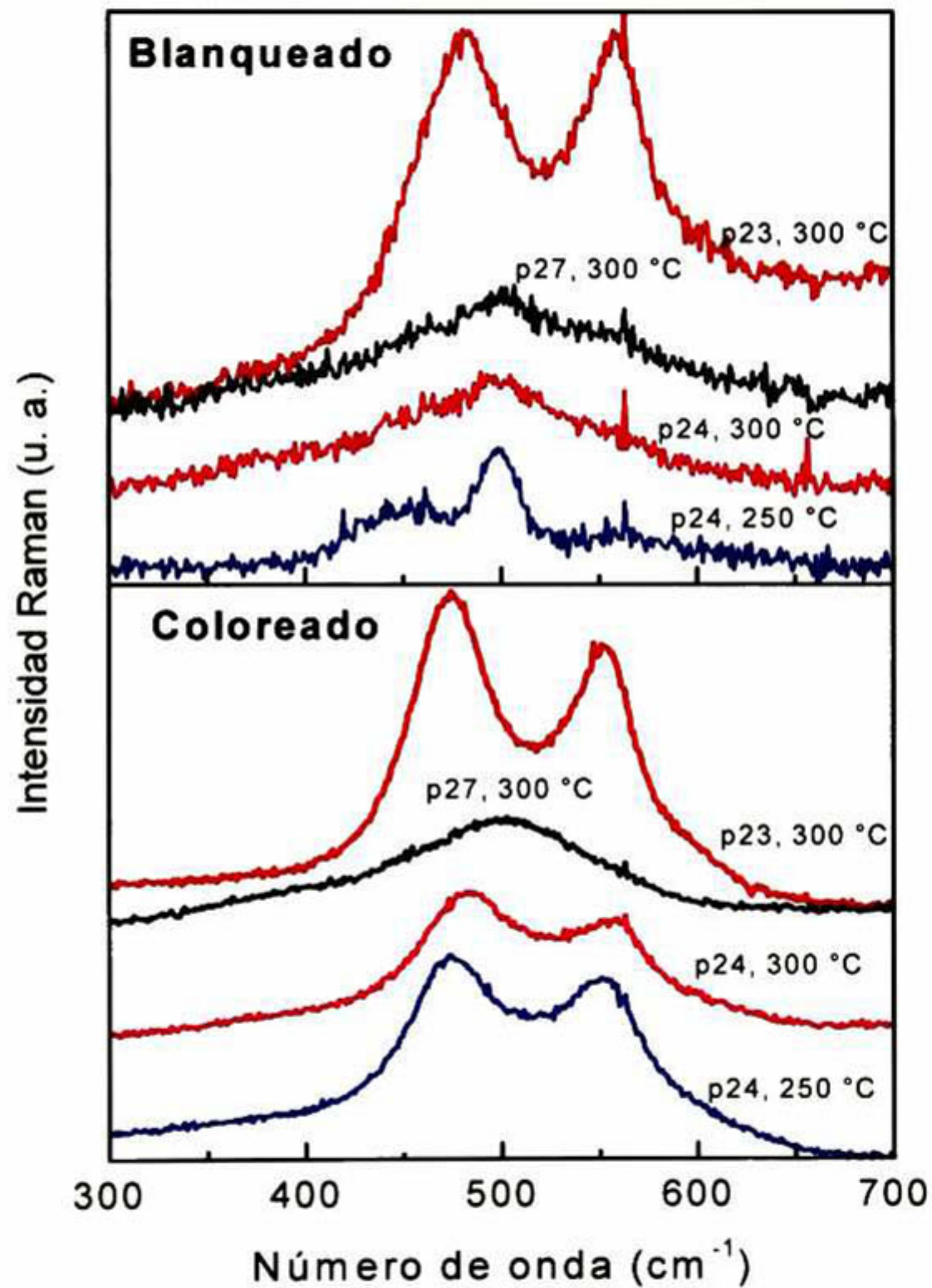


Figura 6.7. Espectros de dispersión Raman de películas obtenidas con las formulaciones p23, p24 y p27 tratadas a 300 °C y de p24 tratada a 250°C, en sus estados blanqueado y coloreado.

6.2. Identificación de la fase γ -NiOOH

Dado que los espectros Raman reportados en la literatura son controversiales y en ocasiones contradictorios, las películas se sobrecargaron a un potencial de exceso de 2, V con el fin de obtener y caracterizar la fase γ -NiOOH.

La Figura 6.8 presenta los difractogramas de rayos X de las películas obtenidas con las formulaciones estudiadas tratadas a 300°C, en un estado de sobrecarga. Como puede apreciarse, al aplicar un exceso de potencial, las muestras p23 y p27 presentan líneas de difracción de la fase oxidada γ -NiOOH; en tanto la película p24 sólo presenta líneas de difracción del substrato (ITO). La presencia de la fase γ , se relaciona con la pérdida de reversibilidad de las películas y se asocia con la permanencia de color, ya que existen pocos reportes donde se haya detectado con rayos X.⁷ Las películas p23 y p27 llevadas a un exceso de potencial de 2 V, pierden reversibilidad, no así la película p24, que vuelve a blanquearse. Su alta reversibilidad se debe, probablemente, al tamaño de cristalito y a su composición (agua, iones, etc). La muestra tratada a 250 °C que presenta un menor tamaño de partícula (Tabla 6.1) y una mayor cantidad de iones entre las capas, muestra mayor reversibilidad, como se verá más adelante. La película obtenida con p23 en el sobrecoloreado, presenta trazas correspondientes a los patrones de difracción de la fase reducida β -Ni(OH)₂.

El hecho de que en p24 no aparezca línea de difracción de ningún compuesto de níquel, indica la carencia de orden de largo alcance o bien tamaño de cristalitos muy pequeños.

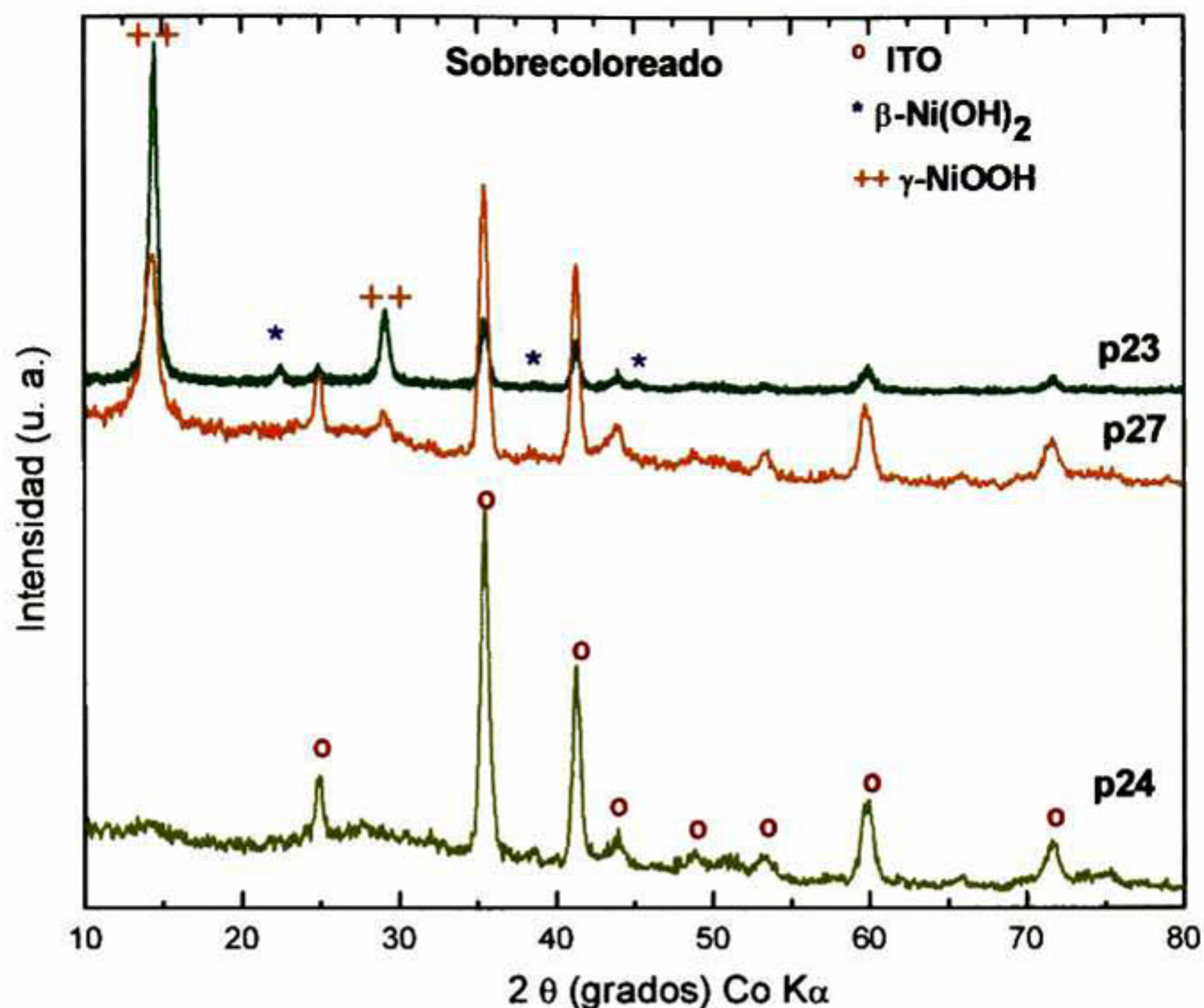


Figura 6.8. Difractograma de rayos X de películas llevadas a un exceso de potencial.

Tabla 6.1. Tamaño de cristalito de muestras tratadas a 250, 300 °C y 300 °C sobrecolorada.

Muestra	Tamaño de cristalito (Å)		
	250 °C	300 °C	300 °C Sobrecolorada
P23	205	201	168
P24	27	42	
P27	59	88	96

La Figura 6.9 presenta los espectros de reflectancia infrarroja de las películas sobrecoloradas. Se presentan los estados sobrecolorados y sus correspondientes estados blanqueados. Es importante mencionar que la película p23 es la que presenta menor reversibilidad; la p24 presentó mayor reversibilidad, fue blanqueada al exponerla a un potencial inverso; en tanto la p27 presentó reversibilidad intermedia, ya que se blanqueó parcialmente. Las mediciones en el estado blanqueado fueron tomadas el mismo día después de someterlas a dicho potencial.

Como puede apreciarse, en la región de bajas frecuencias los espectros de los estados sobrecoloreados muestran la ausencia de bandas características de grupos OH libres (640 cm^{-1} en p23 y 660 cm^{-1} en p24 y p27), así como la notable disminución de la banda aguda en 3640 cm^{-1} en p23, y su ausencia total en p24 y p27, lo cual indica la formación de enlaces de hidrogeno entre los OH de las capas, con la correspondiente formación de la fase $\gamma\text{-NiOOH}$, a la que se le atribuye por tanto, la presencia de la banda en 570 cm^{-1} debida a la vibración de red de enlaces de hidrógeno.⁵⁷ Los estados blanqueados muestran el grado de reversibilidad de las películas sobrecoloreadas, el espectro de la muestra p23 es muy similar al del estado sobrecoloreado (la película no recuperó su estado inicial, éste puede recuperarse después de meses). El espectro del estado blanqueado de p24 es similar a su correspondiente de la Figura 6.6, lo cual indica su alta reversibilidad. La película p27 presenta una ligera recuperación con bandas en 660 y 570 cm^{-1} , indicando esta última la persistencia de la fase γ .

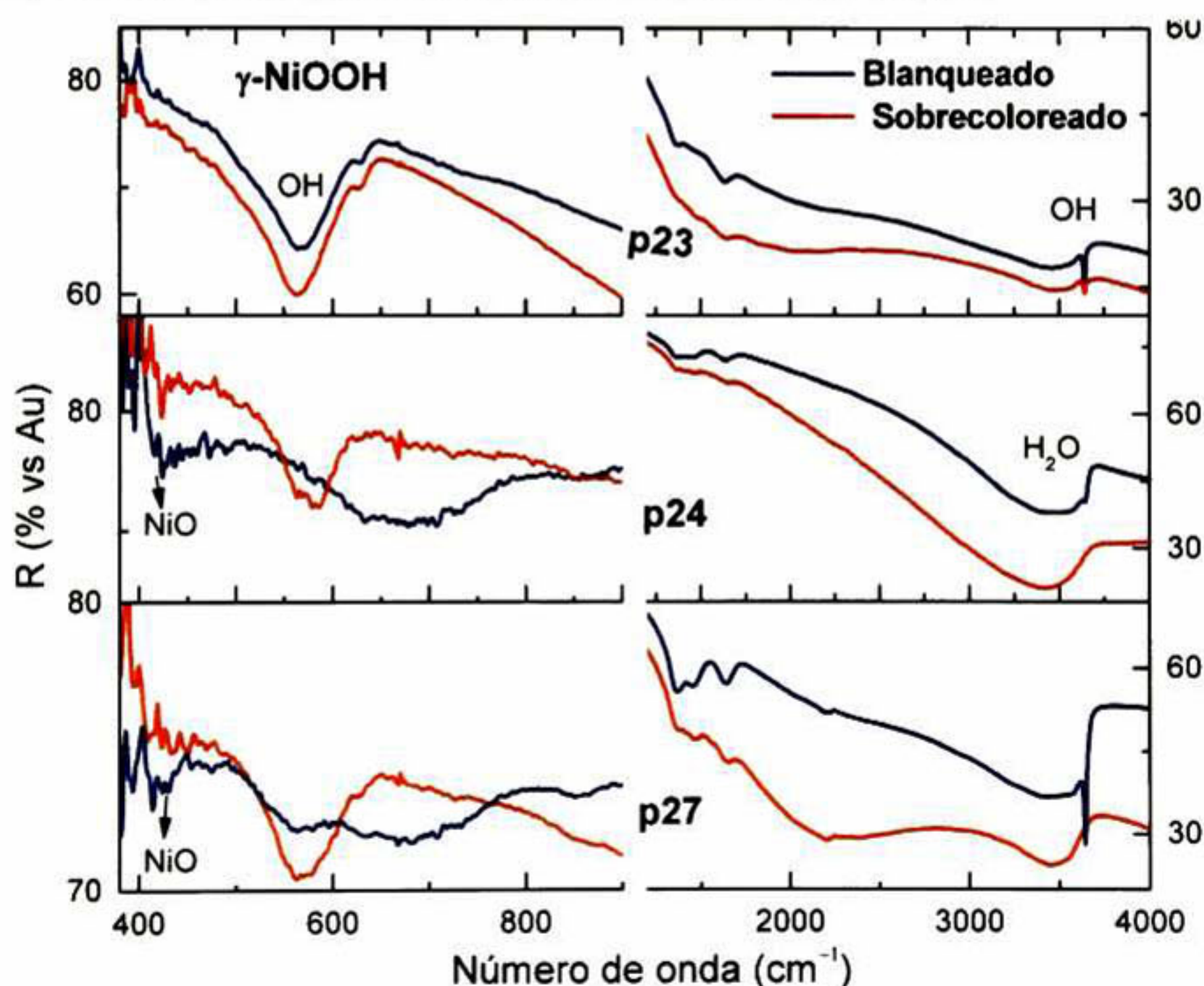


Figura 6.9. Espectros de reflexión infrarroja de películas tratadas a 300°C obtenidas con las diferentes formulaciones, en sus estados sobrecoloreados y posteriormente blanqueados.

La Figura 6.10 presenta espectros de dispersión Raman de las muestras sobrecoloreadas, las cuales presentan picos anchos de dispersión Raman en 473 y 547 cm^{-1} .

Dichos picos por lo tanto, pueden ser catalogados como característicos de la fase γ -NiOOH de películas electrocromáticas. Además, en la muestra p23 están más claramente definidos que en la p27 probablemente por el mayor tamaño de cristalito, Tabla 6.1. El hecho de que la muestra p24 presente una banda ancha se asocia con la falta de orden de largo alcance o tamaño pequeño de cristalito que tampoco se detectó en la Figura 6.8.

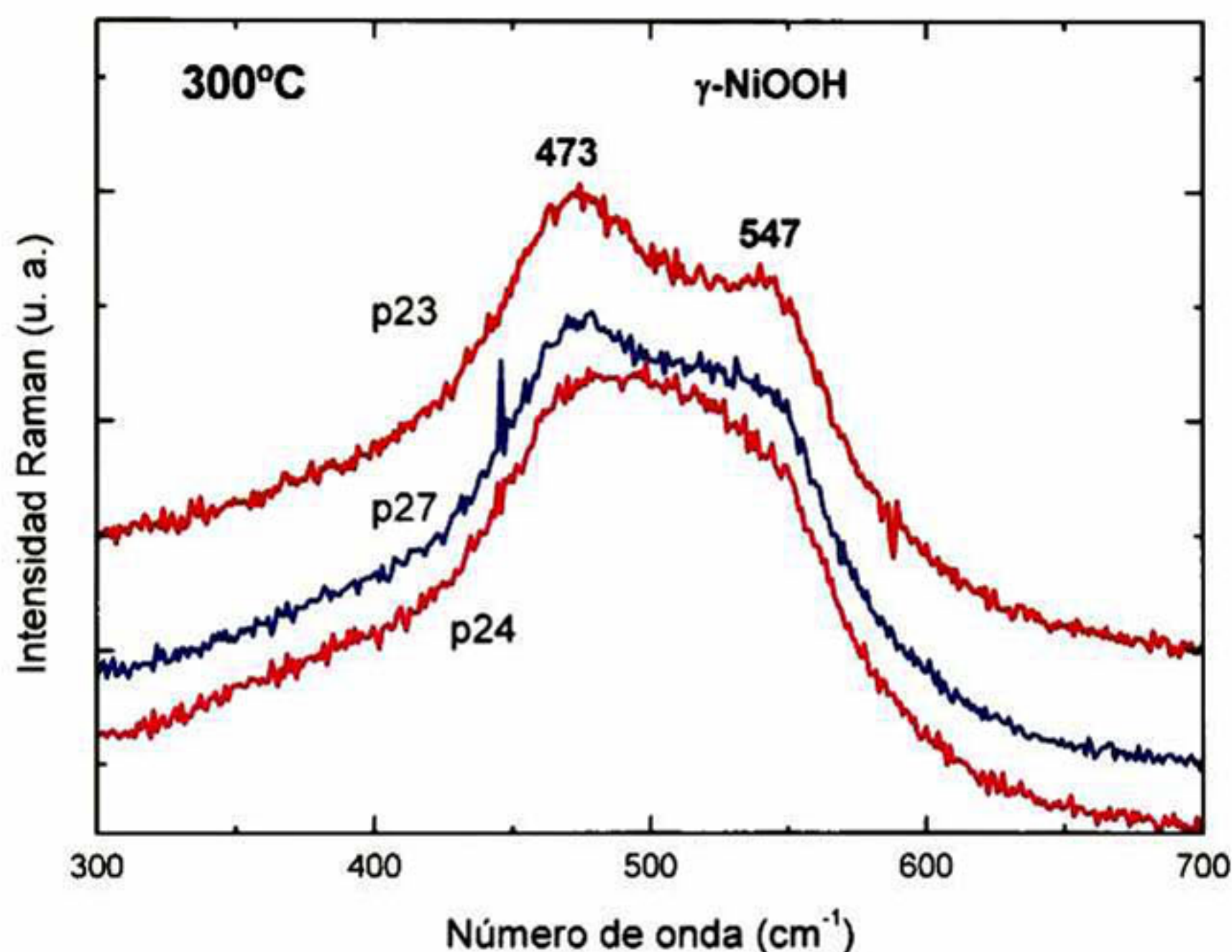


Figura 6.10. Espectros de dispersión Raman de películas sobrecoloreadas, donde se ha identificado la fase oxidada γ -NiOOH.

6.3. Modulación óptica

La Figura 6.11 presenta los espectros de transmitancia de películas obtenidas con las tres formulaciones, con tratamientos térmicos a 300°C, en diferentes etapas: antes de someterlas a voltametría cíclica, en sus estados blanqueado y en diferentes estados de coloración. Los espectros fueron tomados después de estabilizar las películas, aplicando un potencial y retirándolas de la celda para su medición. Como puede apreciarse, se puede lograr diferentes estados de coloración en la película y conservan efecto de memoria, por un tiempo que depende del tipo de película. Los materiales formados durante la oxidación absorben en la región visible del espectro, preferentemente a longitudes de onda bajas. Es posible lograr

estados con un elevado nivel de absorción, con transmisiones del 10-20 %, a partir de un estado con transmisiones arriba del 80 %.

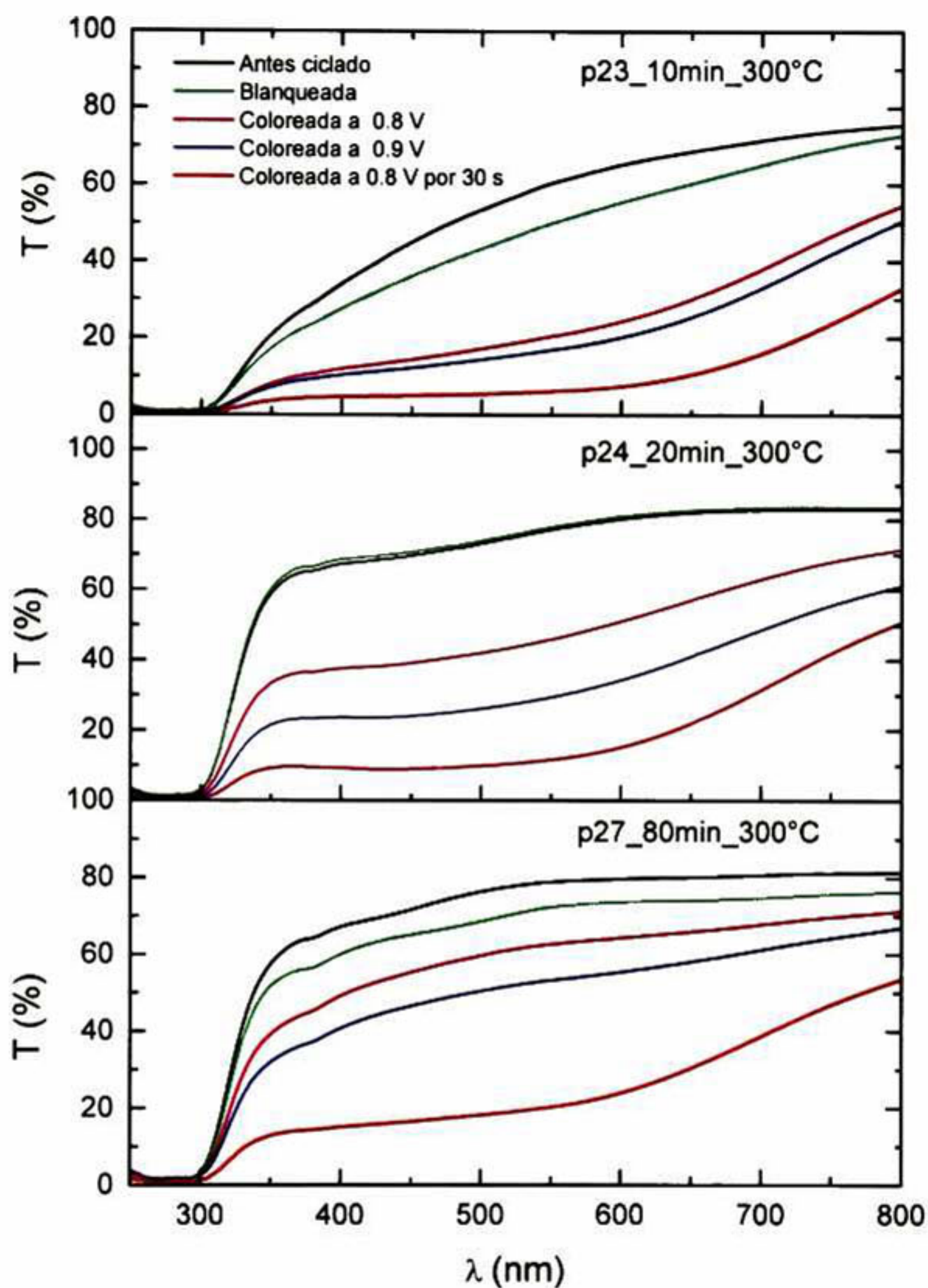


Figura 6.11. Espectros de transmisión de películas obtenidas con las tres formulaciones en su estado blanqueado y con diferentes estados de coloración.

Torresi,¹⁴ quien obtuvo películas a partir de sulfato de níquel, por el método de descomposición de urea, reporta que las películas inicialmente presentan una transmitancia del 75 % y después del primero ciclo caen al 55% y se estabilizan en dicho valor. Las películas aquí obtenidas a partir de este método, presentan alta reversibilidad y contrastes similares a los reportados, obtenidos con técnicas tanto químicas como físicas.^{3,60,61}

6.4. Parámetros electrocrómicos

6.4.1. Tiempo de vida

La Figura 6.12 presenta los voltagramas de películas obtenidas con las tres formulaciones p23, p24 y p27, con tiempos de depósito de 15, 30 y 90 min respectivamente, sobre substratos de ITO, con resistencia de hoja de 40-60 Ω ; tratadas a 200, 250 y 300 °C. Para evaluar los parámetros electrocrómicos se considera el pico catódico, ya que los cambios son más apreciables y su intensidad no es afectada por la evolución de oxígeno presente. De manera general, durante los primeros ciclos (10-20), la intensidad del pico catódico se incrementa progresivamente y su posición se va corriendo hacia potenciales menores, ver Anexo 2, Figura 1. Este comportamiento corresponde a la etapa de activación de las películas. Visualmente la coloración comienza a notarse a partir del 3er ciclo y conforme aumenta el número de ciclos se percibe un claro contraste entre los estados blanqueado y coloreado. Una vez que se alcanza la cantidad máxima de especies que pueden participar en la reacción electroquímica bajo las condiciones establecidas, los cambios son más lentos y corresponden a la etapa de estabilización. Ambas etapas puede durar de pocos a cientos de ciclos y depende de la concentración del electrolito y de la ventana de potencial escaneado, además de los parámetros de obtención.^{7,20} En la etapa final, las curvas comienzan a cerrarse con la correspondiente disminución en la corriente y el corrimiento a mayores potenciales, lo cual marca el período de degradación.

Las características principales de los voltagramas ya fueron discutidos al presentar la Figura 6.2, por lo que no se consideran en esta parte. Los voltagramas de la Figura 6.12 (a) corresponden a una película obtenida con p23 y tratada a 300°C. Bajo las condiciones dadas, la película se colorea poco y preferentemente en la parte superior (interfase aire-solución), para lograr un mayor coloreado se amplió el intervalo de barrido a 1100 mV sólo por 3 ciclos, sin embargo la película conserva color en su estado blanqueado. Esta pérdida de reversibilidad se observa en muestras obtenidas con esta formulación por lo que se cicló solo 450 veces.

Los voltagramas de la Figura 6.12 (b) y (c) corresponden a películas p24 y p27 tratadas a 200 °C; dependiendo de la formulación, éstas películas presentan un tiempo de vida corto, (82 y 287 ciclos respectivamente) por lo que se presentan para fines comparativos y para

señalar la importancia del tratamiento térmico en el desempeño electrocrómico. No son consideradas posteriormente.

La Figura 6.12 (b1) presenta los voltogramas de una película obtenida con p24 tratada a 250 °C. Esta película se colorea uniformemente y presenta un alto contraste entre los estados blanqueado y coloreado manteniendo una alta reversibilidad. De 1 a 30 ciclos la corriente aumenta considerablemente, después de lo cual permanece sin modificaciones importantes hasta 150 ciclos; entre 200 y 1000 ciclos disminuye lentamente, sin embargo la disminución a 1000 ciclos corresponde a un 18 %. Dicho valor se toma considerando el máximo en la corriente alcanzada como 100 %. Bouessay, quien investigó el tiempo de vida de películas electrocrómicas obtenidas por láser pulsado propone que el período de degradación inicia después de una pérdida del 20 %.²⁰

Los voltogramas de la Figura 6.12 (b2) corresponden a películas p24 tratadas a 300 °C. La estabilidad se alcanza entre 80 y 100 ciclos, posteriormente la corriente disminuye lentamente hasta que a los 1000 ciclos la pérdida de carga es del 20 %.

La Figura 6.12 (c1) y (c2) muestra los voltogramas de películas obtenidas p27 tratadas a 250 y 300 °C, respectivamente. Para la primera, la estabilidad se alcanza alrededor de 150 ciclos, después de 400 ciclos la disminución es considerable. La tratada a 300 °C alcanza la estabilidad en 50 ciclos, pero tiene una fuerte caída en la corriente después de 200 ciclos, a un 46.6 % en la carga. Como puede verse estas muestras son las que alcanzan el período de degradación, a diferencia de las p24 donde a 1000 ciclos se mantienen en la etapa estable, lo cual podría deberse al tamaño pequeño de cristalito de las películas, Bouessay²⁰ reporta que el decremento de la capacidad coulométrica de sus películas en el periodo de degradación es mayor en el caso de películas aglomeradas más densas.

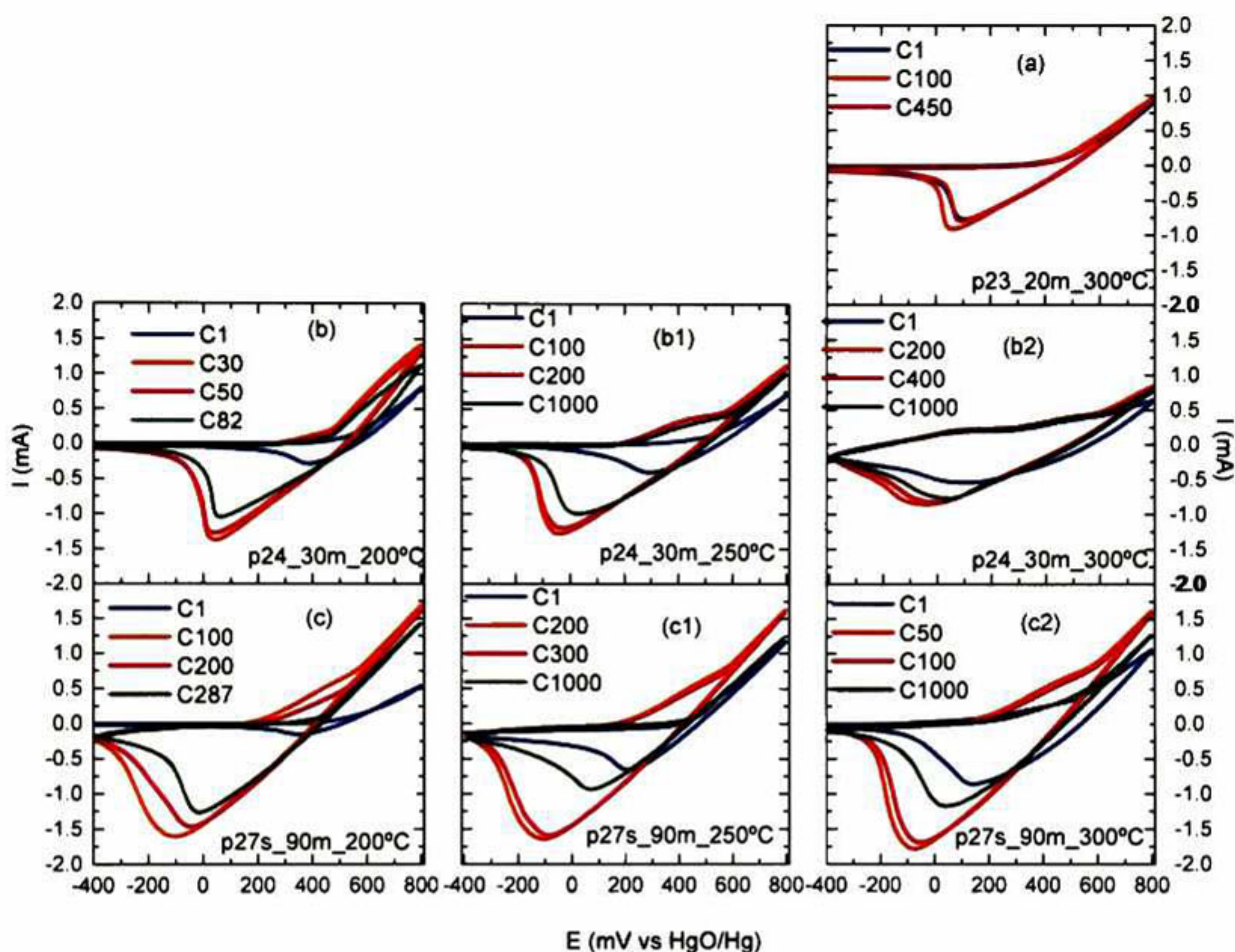


Figura 6.12. Voltagramas de películas obtenidas con las tres formulaciones y tratadas a diferentes temperaturas.

En la Figura también se aprecia la dependencia de la intensidad de la corriente con la formulación, y la temperatura de tratamiento térmico, en lo cual se ahondará más adelante.

Como ya fue mencionado, el pico de oxidación no se presenta claramente por lo que la evaluación del tiempo de vida se realiza calculando la carga extraída, mediante la integración del pico catódico. La Figura 6.13 presenta las curvas de extracción de carga respecto al número de ciclos a los que fueron sometidas las películas. En esta Figura se pueden apreciar las diferentes etapas del tiempo de vida de las películas: i) activación, ii) estabilidad y iii) degradación. La primera se caracteriza por el incremento de la capacidad coulométrica, cuando se alcanza el máximo comienza la etapa de estabilización, donde la carga decrece lentamente; en la última etapa, la carga disminuye considerablemente debido a la pérdida de reversibilidad de las películas, o bien a la degradación o desprendimiento de las mismas. Existen reportes²² donde sólo se consideran las etapas de activación y degradación.

Las etapas y su duración dependen de la técnica y parámetros de obtención de las películas. En este caso, las películas tratadas a 200 °C después de alcanzar el máximo en la carga coulométrica, presentan una caída abrupta, por lo que no se considera una etapa de estabilización; las películas p27 presentan una disminución notoria, con una corta etapa estable; en tanto que las películas p24 presentan una caída tenue, de tal manera que hasta 1000 ciclos no alcanzan la etapa de degradación. Esto se ve reflejado en sus propiedades ópticas, ya que las transmitancias en el blanqueado después de este número de ciclos son similares a las que presentan antes de ser sometidas a voltametría cíclica.

La película p23 presenta estabilidad a pesar de su irreversibilidad, por que la carga es compensada con nuevo material que se activa con el ciclado.

Las películas obtenidas con la formulación p27 son las que presentan mayor capacidad de carga, lo cual permite obtener altos contrastes ópticos entre el blanqueado y el coloreado; sin embargo, esto reduce su tiempo de vida, ya que los cambios que se presentan a nivel estructural pueden ser más demandantes. La considerable caída de carga en estas películas puede ser debidas al daño estructural, formación de estados de oxidación mayores a 3, daño en la interfase película-substrato, entre otros factores.

Las películas p24 tratadas a 250 °C son las que presentan mayor estabilidad con una capacidad de carga adecuada que permite obtener una buena relación de contraste. Es obvio que su estructura presenta una gran flexibilidad para la inserción/deserción de iones y carga.

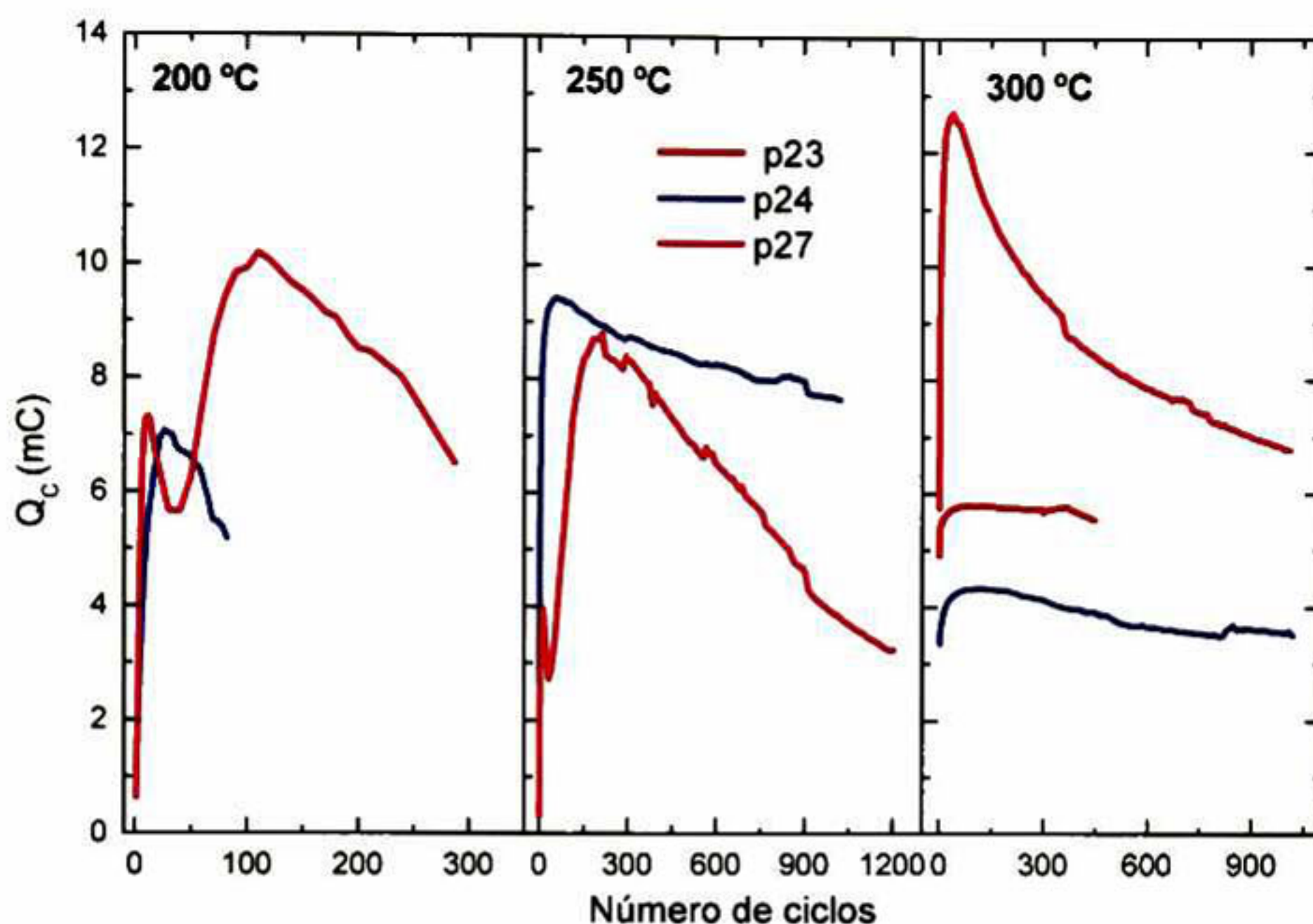


Figura 6.13. Curvas de inserción de carga respecto al número de ciclos, donde se observan las etapas del tiempo de vida de las películas.

Al-Kahlout,²² quien evaluó el tiempo de vida de películas de NiO-TiO₂ obtenidas por sol-gel, propone que la etapa de activación es el resultado de la actividad electrocrómica que inicia en una capa de interfase, la cual crece con el ciclado hasta alcanzar el total del espesor de la película, con un máximo en la capacidad coulométrica; y que de manera simultánea se presenta la etapa de degradación, la cual se caracteriza por la formación de una capa pasiva e irreversible en la interfase electrolito-película, tomando mayor importancia una vez que ha concluido la primer etapa. Sin embargo, por los resultados obtenidos, se puede ver que dependiendo de la película y de las condiciones de escáneo no necesariamente se ve involucrado el total del espesor.

El tiempo de vida reportado en la literatura varía desde pocos ciclos, hasta miles.⁶¹ Este factor depende propiamente de la estructura de la película, adherencia, resistividad del ITO y velocidad de barrido.

La Figura 6.14 muestra los cambios en la transmitancia durante los primeros ciclos de una película p24 tratada a 250°C, como puede apreciarse los cambios en la coloración se presentan en los primeros ciclos, de tal manera que en el décimo ciclo, se tiene una alta

relación de contraste. En esta Figura es apreciable la buena reversibilidad y estabilidad de la película.

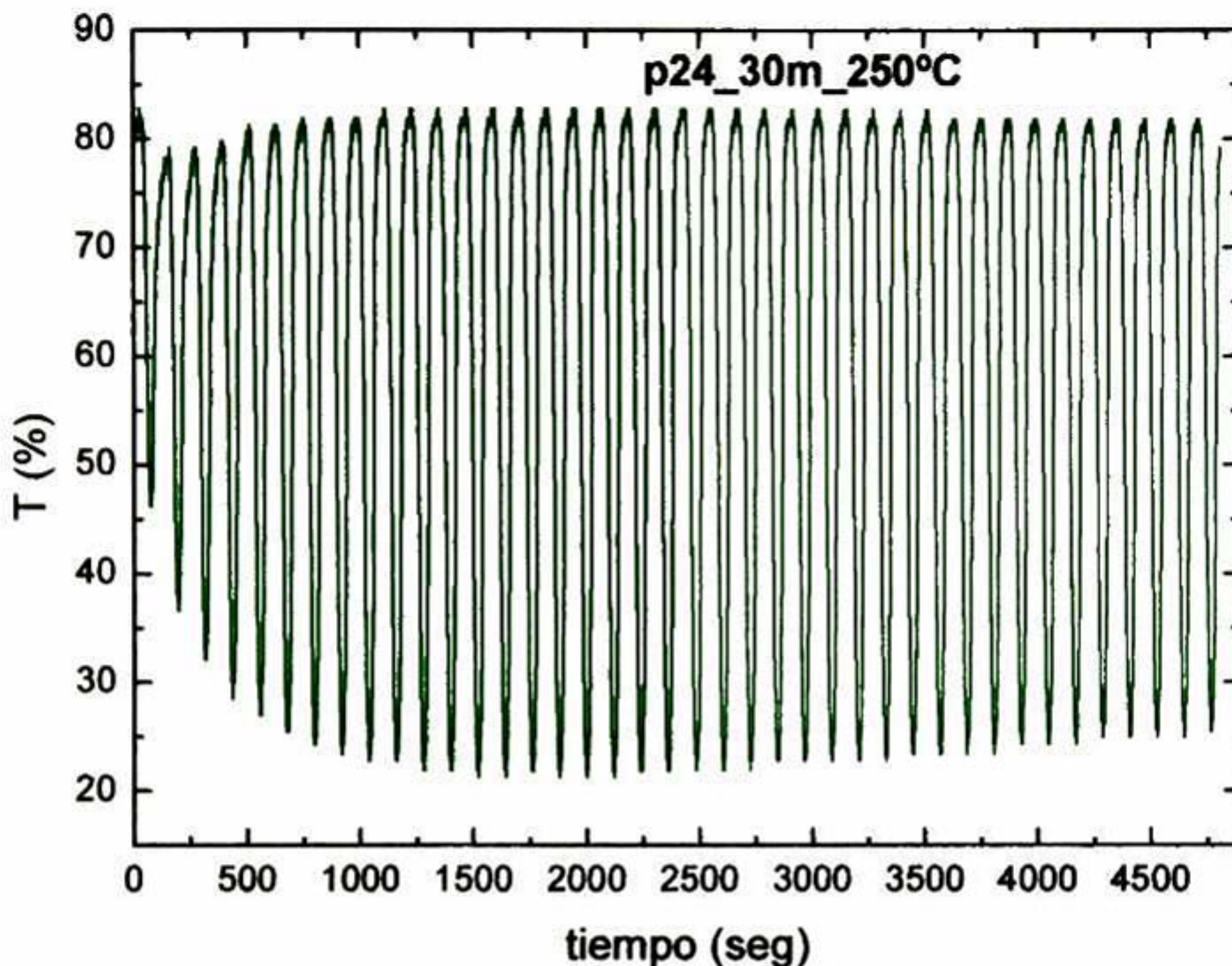


Figura 6.14. Transmisión *in-situ* a 632 nm de una películas p24 tratada a 250°C sometida a ciclos voltamétricos continuos.

6.4.2. Tiempo de respuesta, relación de contraste y eficiencia en la coloración.

En la Figura 6.15 (a) se observa la señal de los diferentes pulsos de voltaje aplicados a la muestra p23 tratada a 300 °C con la técnica de cronoamperometría. La Figura 6.15 (b) presenta la transmitancia *in-situ* a 632 nm, donde se muestran varios ciclos de 4 minutos para diferentes pulsos de voltaje en el coloreado, el potencial de blanqueado fue a -400 mV en todos los casos. La Figura 6.15 (c) muestra los cronoamperogramas correspondientes. Las mediciones se realizaron iniciando con el menor potencial de coloración (600 mV) e incrementándolo consecutivamente, hasta el de 1000 mV. Al incrementar el potencial aplicado se observa que el nivel de coloración aumenta y que la película no recupera en nivel de blanqueado original. Al iniciar cada secuencia de pulsos la transmisión inicial en el blanqueado va disminuyendo. Al mismo tiempo, la película también pierde reversibilidad al

someterla durante tiempos prolongados a un potencial dado, por lo que en el último ciclo la transmitancia es menor que la inicial durante la misma secuencia, esto se vuelve más apreciable a mayores voltajes. Debido a esto la relación de contraste entre los estados blanqueado y coloreado no sufre una variación considerable, presentándose entre 2.5 y 4. A diferencia de la transmitancia, la densidad de carga se incrementa visiblemente, lo cual se ve reflejado en la eficiencia, ya que al disminuir el intervalo de contraste con mayores movimientos de carga, la eficiencia disminuye casi a la mitad entre 600 y 1000 mV (Tabla 6.2)

La saturación (máximo en la coloración o densidad de corriente), se alcanza a tiempos más prolongados. La saturación de las películas, bajo las condiciones impuestas, se presenta hasta los 800 mV. Los tiempos de repuesta se pueden obtener tanto de las curvas de transmisión, cuando la curva se vuelve asintótica; como de los cronoamperogramas, cuando la densidad de corriente se vuelve constante, el tiempo coincide en ambas curvas. El tiempo de respuesta en el coloreado al aplicar el pulso de 800 mV fue de 62 seg, con un mínimo en la transmitancia de 12%. Conforme se incrementa el voltaje, el tiempo de repuesta en el proceso de oxidación disminuye. El tiempo de blanqueado es mucho menor que el de coloreado e incrementa con el potencial. En el caso de esta película, que pierde reversibilidad, para lograr transmisiones mayores en el blanqueado es necesario mayor tiempo de recuperación y/o potenciales menores a -400mV.

Entre mayor es el voltaje que se aplica, se presenta una mayor movilidad de carga, por lo tanto una mayor inserción de aniones o deserción de protones, si además el voltaje se mantiene por un tiempo considerable, hasta lograr la saturación en la película, es probable que se alcance la formación de una fase con estados de oxidación mayores a 3, como es el caso de la fase γ -NiOOH, con la correspondiente pérdida de reversibilidad.

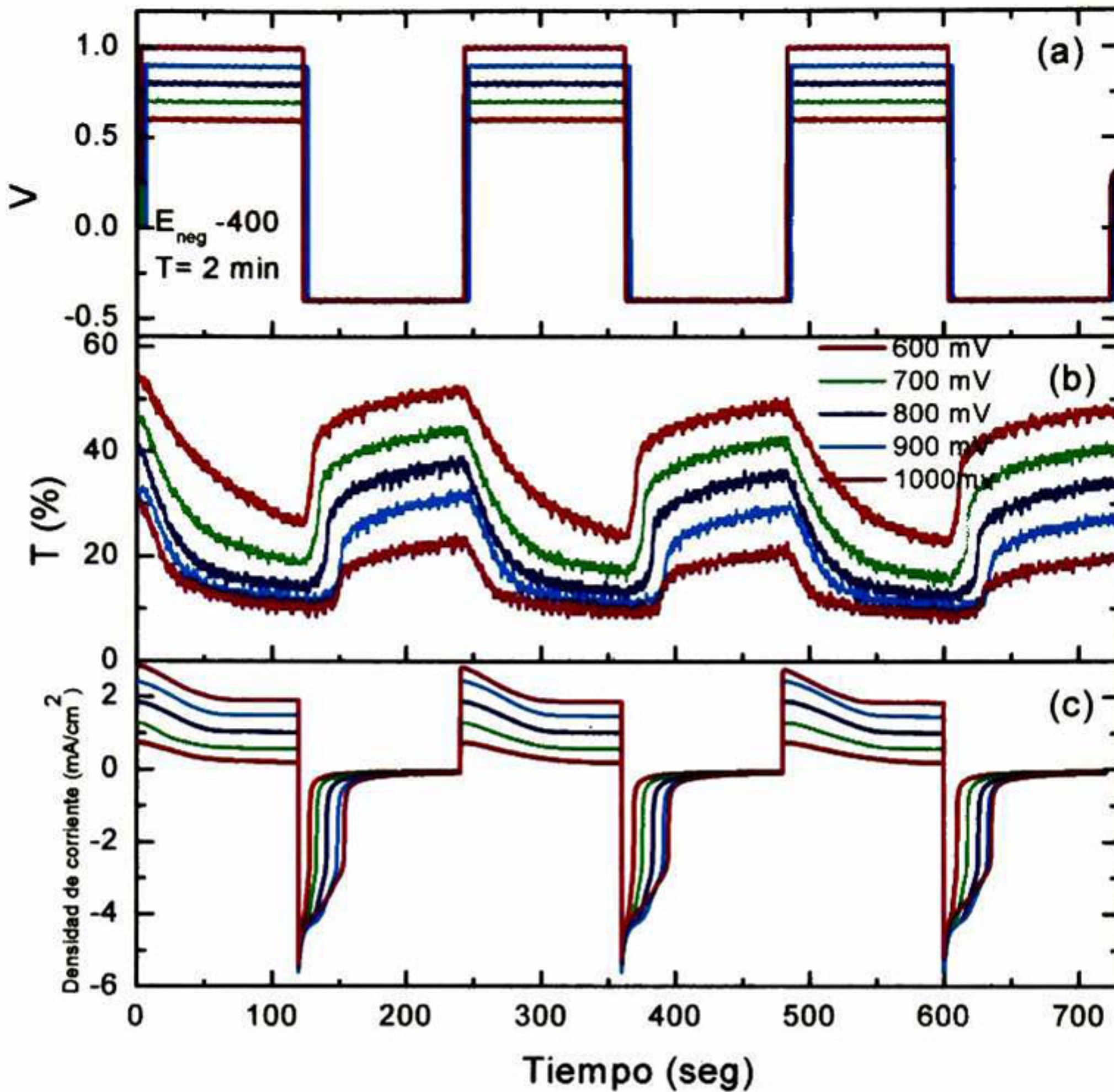


Figura 6.15. (a) Pulsos de voltaje aplicados en cronoamperometría; (b) Transmitancia in situ (632 nm) y (c) cronoamperogramas de películas p23 tratadas a 300 °C. En (b) se observa la relación de contraste entre los estados blanqueado y coloreado a diferentes potenciales, en tanto que de (b) y (c) es posible determinar el tiempo de respuesta. El potencial de blanqueado en todos los casos es de -400 mV vs HgO/Hg.

Es importante señalar que para realizar estas mediciones, las películas fueron sometidas a condiciones extremas para medir tiempos de respuesta. La Tabla 6.2 resume los tiempos de respuesta en los estados blanqueado y coloreado, a diferentes potenciales y presenta las relaciones de contraste y eficiencias en cada potencial.

Tabla 6.2. Tiempo de respuesta, relación de contraste y eficiencia de películas p23 tratadas a 300 °C.

V	TR (seg)		Relación de contraste (Tb/Tc)	Eficiencia (cm ² /C)
	Coloreado	Blanqueado		
600	-	14	2.5	21.45
700	-	24	3.35	17.57
800	62	34	3.9	13.64
900	62	40	3.7	10.27
1000	55	45	4	10.6

La Figura 6.16 presenta ciclos de transmisión a 632 nm (a) y sus cronoamperogramas correspondientes (b) de películas obtenidas con la formulación p24 tratadas a 250 °C, después de activarlas (fueron sometidas a 80 ciclos de voltametría cíclica). Las mediciones se realizaron aplicando un voltaje positivo durante un minuto, para llevar la película a su estado coloreado, y posteriormente, aplicando un voltaje de -400 mV por un minuto para blanquearla. Los voltajes positivos empleados fueron de 400-800 mV.

Como puede apreciarse, a 400 mV las reacciones que ocurren en el electrodo son limitadas, en el estado de oxidación, la película apenas alcanza una transmisión del 66.8 % por lo que la relación de contraste entre el blanqueado y el coloreado es apenas de 1.2. A mayores potenciales, la transmisión en el coloreado disminuye progresiva y considerablemente. Por otro lado, la película presenta buena reversibilidad alcanzando valores de transmisión cercanos al original en el blanqueado (82.8 %), por lo cual se logran contrastes considerables, de 2.1 a 135.5 para voltajes de 500 y 800 mV respectivamente, con altas eficiencias.

En las curvas de transmitancia se aprecia que las películas expuestas a los diferentes potenciales durante un minuto no alcanzan la saturación, ni aun en el mayor voltaje aplicado, donde se alcanza un mínimo de transmitancia del 3 %, en el estado coloreado. Esto muestra la capacidad de carga y coloración que tiene la película, pues no es necesario someterla a condiciones muy demandantes para obtener coloraciones con transmitancias bajas, lo cual puede incrementar su tiempo de vida.

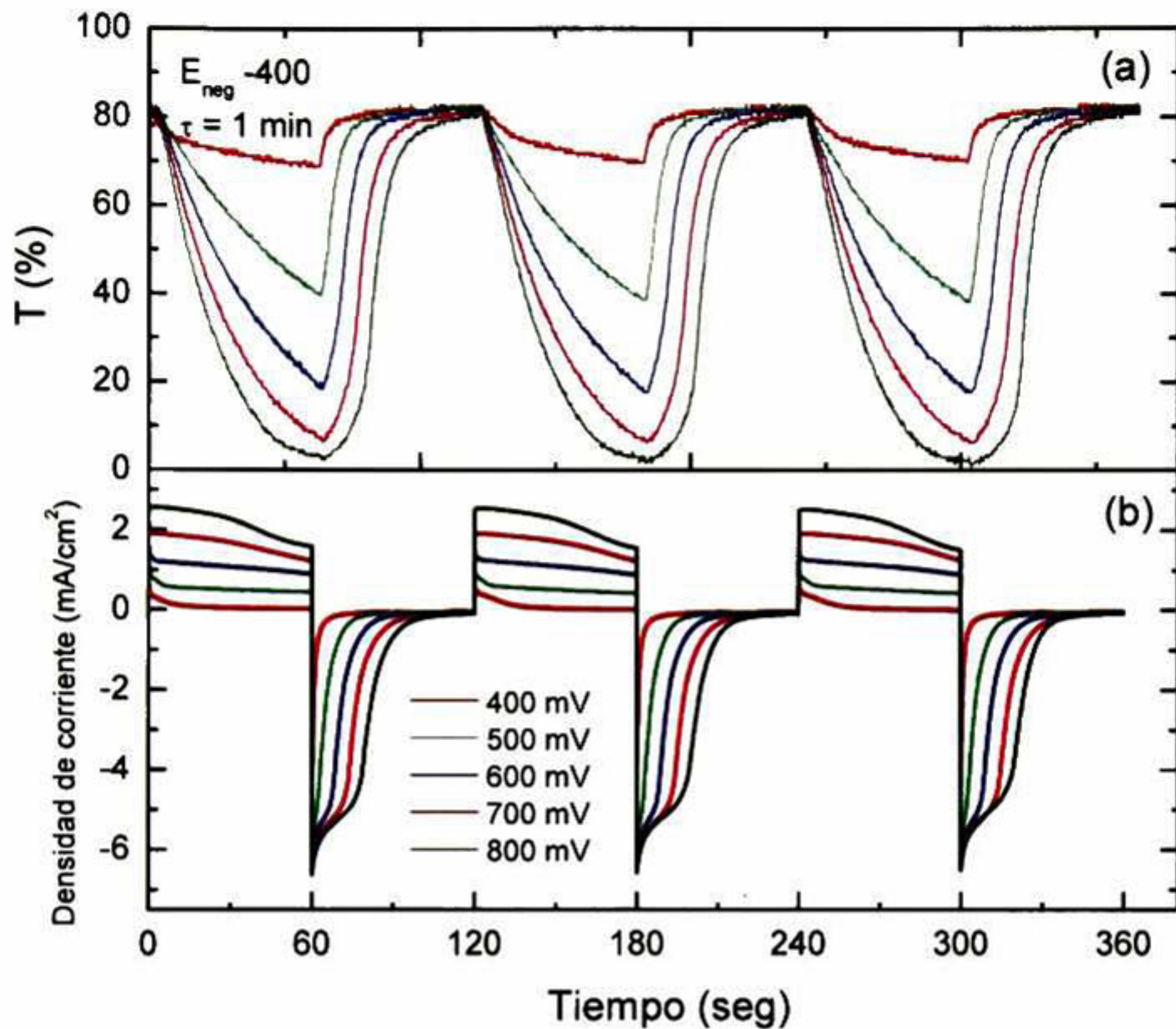


Figura 6.16. Transmitancia in situ (632 nm) y cronoamperogramas de películas p24 tratadas a 250 °C, expuestas a diferentes potenciales durante 1 min.

La Tabla 6.3 muestra los parámetros electrocrómicos de las películas. Como no se llegó a la saturación, no es posible obtener los tiempos de coloreado. Las relaciones en el contraste, así como la eficiencia incrementan considerablemente con el potencial.

Tabla 6.3. Tiempo de respuesta, relación de contraste y eficiencia de películas p24 tratadas a 250 °C a diferentes pulsos de potencial aplicados durante 1 min.

V	TR (seg)		Relación de contraste (Tb/Tc)	Eficiencia (cm ² /C)
	Coloreado	Blanqueado		
400		8	1.2	18
500		18	2.1	19.9
600	-	27	4.7	20.4
700	97	34	13.7	23.6
800	78	38	135.5	35.7

Al incrementar el tiempo durante un pulso de potencial (mayor a 500 mV), en estas películas se alcanza el máximo de especies que se pueden colorear, es decir, se alcanza la saturación de la película, como se muestra en las curvas de transmisión y cronoamperometría de la Figura 6.17. A potenciales de 400 y 500 mV se presenta el mismo comportamiento ya descrito en la Figura 6.16, donde la corriente no presenta un cambio notorio y no se alcanza la saturación. Sin embargo, a 500 mV la transmisión en el coloreado alcanza valores del 20 % resultando en una relación de contraste apropiada, de 5. Al colorear a 600 mV se alcanzan valores de transmitancia cercanos al 0 %, con una saturación a los 97 seg. A mayores potenciales disminuye el tiempo de respuesta en el coloreado, presentando relaciones de contraste mayores a 135; las eficiencias van del 14.5 al 33.7 cm²/C (Tabla 6.4)

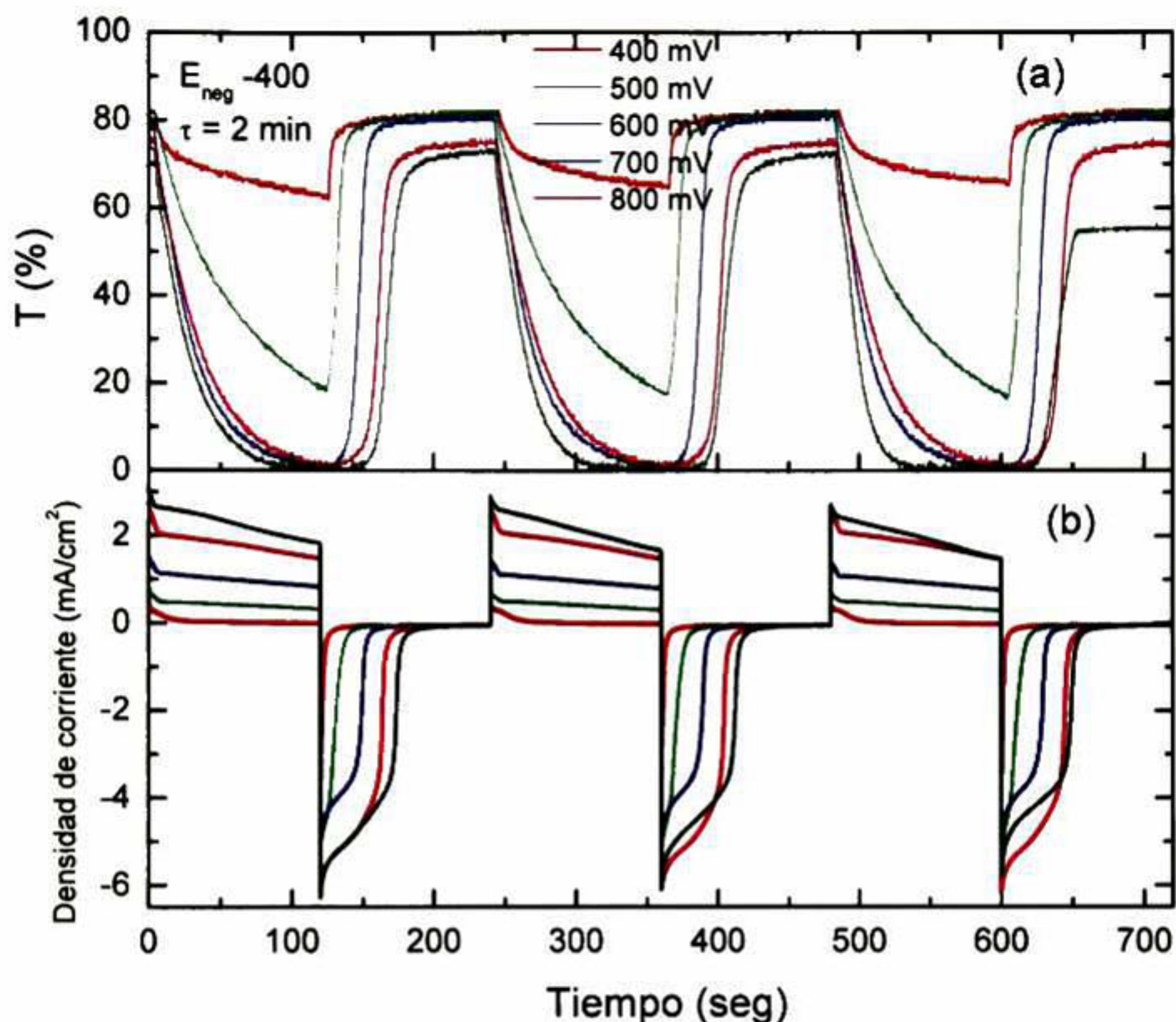


Figura 6.17. Transmitancia in situ (632 nm) y cronoamperogramas de películas p24 tratadas a 250 °C, expuestas a diferentes potenciales durante 2 min. El potencial de blanqueado en todos los casos es de -400 mV vs HgO/Hg.

El tiempo de respuesta en el coloreado se determinó en las curvas de transmisión, ya que no se alcanza la saturación en la corriente, es decir, las películas pueden llegar al 0 % en transmitancia sin alcanzar la saturación en la carga. El tiempo de respuesta en el blanqueado se determinó a partir de los cronoamperogramas. Como puede verse en la Tabla 6.4, el tiempo en el coloreado disminuye con el potencial, debido al incremento de la velocidad con la que se mueven las especies hacia adentro o fuera de la película, mientras que el tiempo de blanqueado aumenta, en este último la reacción no depende de la velocidad sino de la cantidad de especies intercaladas.

La gran movilidad de carga ocasiona daño en la película, en este caso no a nivel estructural, (ya se había visto que esta película puede sobrecolorearse y tiene la capacidad de volver a blanquearse, a diferencia de p23) sino más bien en la interfase substrato-película, haciendo que esta última se desprenda. A esto se debe la notable disminución en la transmisión en el último ciclo a 800 mV.

Tabla 6.4. Tiempo de respuesta, relación de contraste y eficiencia de películas p24 tratadas a 250 °C, a diferentes pulsos de potencial aplicados durante 2 min.

V	TR (seg)		Relación de contraste (Tb/Tc)	Eficiencia (cm ² /C)
	Coloreado	Blanqueado		
400		10	1.3	11.1
500	-	22	5	14.5
600	100	31	135.6	33.7
700	92	58	∞	
800	70	64	∞	

La Figura 6.18 presenta los espectros de transmisión *in situ* y sus correspondientes cronoamperogramas de películas p24 tratadas a 300 °C, con un pulso de potencial aplicado, a diferentes valores para el coloreado, durante dos minutos. De manera similar a las películas anteriores, se observa la alta reversibilidad a los diferentes potenciales. Como se había mostrado ya, esta película tiene la capacidad de mover menos carga que su correspondiente tratada a 250 °C. Sin embargo, presenta un alto contraste, con transmisiones que van del 77 % en el estado blanqueado, a transmisiones cercanas al 20 % en el coloreado.

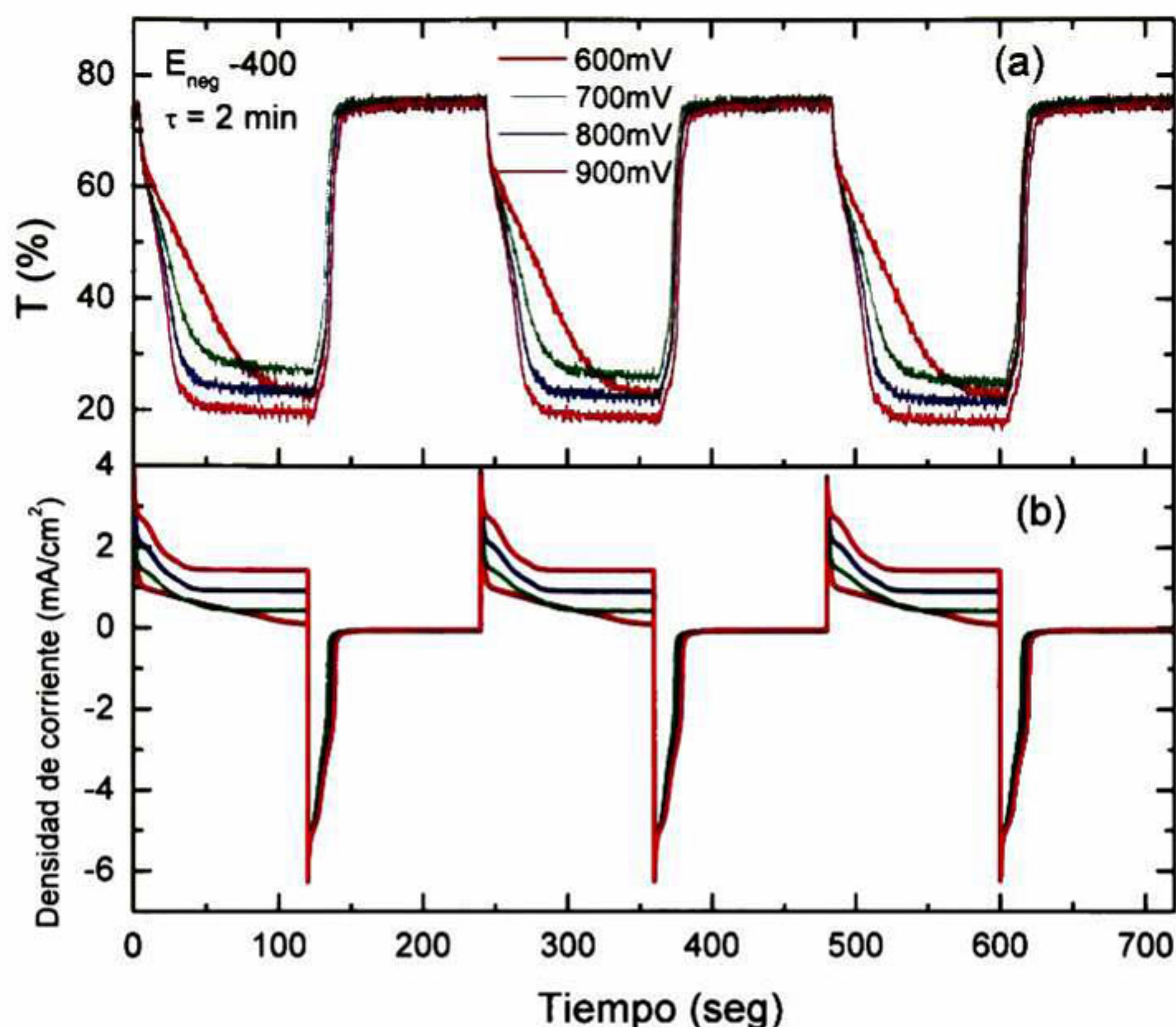


Figura 6.18. Transmitancia in situ (632 nm) y cronoamperogramas de películas p24 tratadas a 300 °C, expuestas a diferentes potenciales durante 1 min. El potencial de blanqueo en todos los casos es de -400 mV vs HgO/Hg durante 1 min.

Como puede apreciarse en los cronoamperogramas, la película alcanza la saturación en 700 mV a los 54 seg. La transmitancia de saturación es menor en estas películas que en las tratadas a 250 °C, y se alcanza a tiempos y potenciales menores, ya que acepta menos carga debido a que su estructura es más densa por el tratamiento térmico, y por la presencia de óxido de níquel (NiO); sin embargo, presenta buena relación de contraste (3.6 a 4.7), con eficiencias considerables. En los cronoamperogramas es posible ver dos procesos durante la oxidación, en voltajes de 700-900 mV.

Los tiempos de respuesta y demás parámetros electrocrómicos son mostrados en la Tabla 6.5. Es interesante ver que los tiempos de respuesta en el blanqueo son similares para todos los potenciales aplicados, lo cual podría estar relacionado con una cantidad casi constante de especies intercaladas. Resultados similares para la muestra p24 se reportan en el Anexo 2.

Tabla 6.5. Tiempo de respuesta, relación de contraste y eficiencia de películas p24 tratadas a 300 °C, a diferentes pulsos de potencial aplicados durante 2 min.

V	TR (seg)		Relación de contraste (Tb/Tc)	Eficiencia (cm ² /C)
	Coloreado	Blanqueado		
600	101	16	3.6	20.2
700	54	16	3.2	19.9
800	42	16	3.8	20
900	44	16	4.7	20.1

La Figura 6.19 presenta los espectros de transmisión *in situ* (632 nm) y sus correspondientes cronoamperogramas de películas p27 tratadas a 250 °C, con un pulso de potencial aplicado a diferentes valores para el coloreado, durante dos minutos.

Como puede verse, esta película presenta una elevada capacidad de carga, ya que alcanza su saturación en la transmitancia desde los 600 mV, con valores cercanos al 0 %. La saturación en la carga se alcanza en 700 mV a 68 seg. Debido a esta gran capacidad de carga, someterla hasta 800 mV durante 2 min es excesivo, por lo que se desprende durante el último ciclo; a esto se debe la disminución en la transmisión en el blanqueado. Al ser sometida a condiciones menos extremas, presenta buena reversibilidad y estabilidad, tal como se muestra al evaluar el tiempo de vida, en la Figura 6.13.

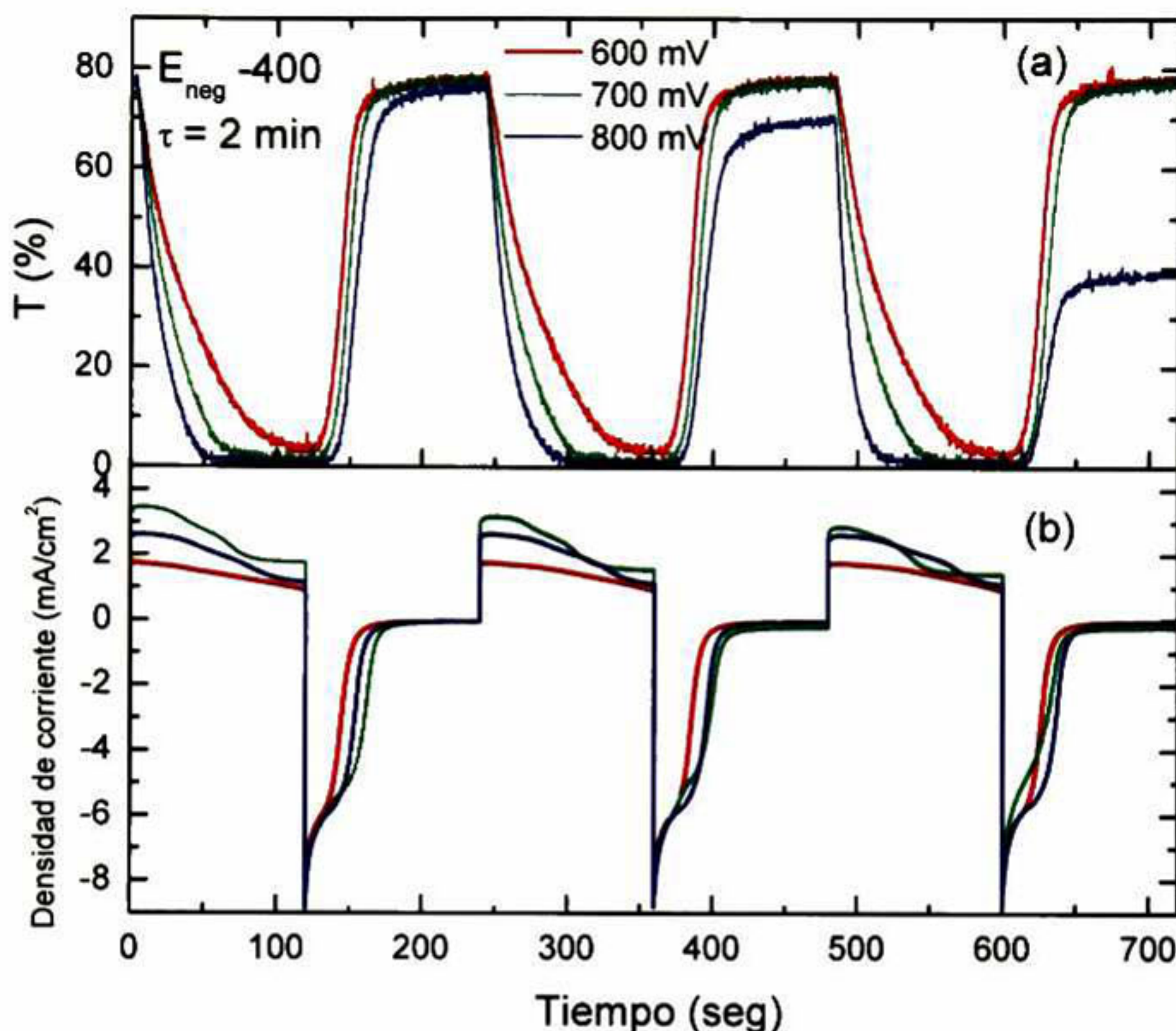


Figura 6.19. Transmitancia in situ (632 nm) y cronoamperogramas de películas p27 tratadas a 250 °C, expuestas a diferentes potenciales durante 1 min. El potencial de blanqueado en todos los casos es de -400 mV vs HgO/Hg durante 1 min.

El contraste óptico es de 57.7 en 600m mV con eficiencia de 26.2 cm²/C. La Tabla 6.6 muestra los parámetros electrocrómicos de esta película. Los valores de transmitancia cercanos a cero, para voltajes de coloración de 700 y 800 mV, impiden calcular la relación de contraste y eficiencia electrocrómica.

Tabla 6.6. Tiempo de respuesta, relación de contraste y eficiencia de películas p27 tratadas a 250 °C, a diferentes pulsos de potencial, aplicados durante 2 min.

V	TR (seg)		Relación de contraste (T _b /T _c)	Eficiencia (cm ² /C)
	Coloreado	Blanqueado		
600	105	38	57.7	26.2
700	68	52	-	-
800	50	52	-	-

La película p27 tratada a 300 °C fue la que presentó un mayor movimiento de carga, al medir su tiempo de vida (Figura 6.13); adquirió una coloración negra cuando se sometió a oxidación, probablemente por la cantidad y tipos de especies que actúan en la reacción electroquímica. Como puede verse en la Figura 6.20, la película se colorea totalmente desde potenciales de 600 mV, lo que representa una alta movilidad de carga con formación probable de fases oxidadas del tipo γ -NiOOH y óxidos de níquel de valencias mayores a 3. La saturación en la carga se presenta en los 800 mV. El excesivo movimiento de carga provoca daños en la estructura y la interfase substrato-película, provocando su desprendimiento; es por eso que se presenta la caída en la transmitancia.

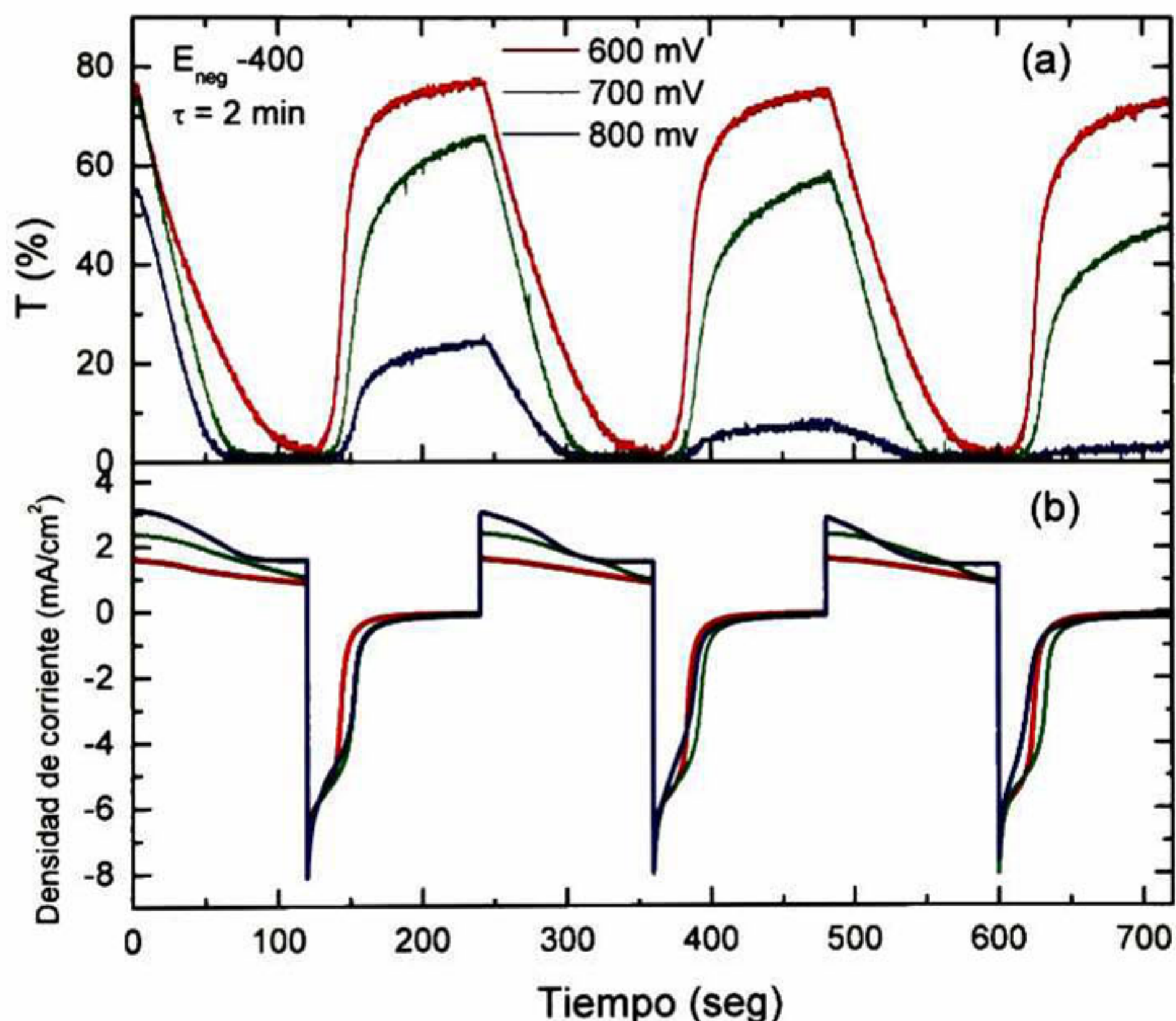


Figura 6.20. Transmitancia in situ (632 nm) y cronoamperogramas de películas p27 tratadas a 300 °C, expuestas a diferentes potenciales durante 2 min. El potencial de blanqueado en todos los casos es de -400 mV vs HgO/Hg .

La Tabla 6.7 muestra los parámetros electrocrómicos de esta película.

Tabla 6.7. Tiempo respuesta, relación de contraste y eficiencia de películas p27 tratadas a 300°C, a diferentes pulsos de potencial, aplicados durante 2 min.

V	TR (seg)		Relación de contraste (Tb/Tc)	Eficiencia cm ² /C
	Coloreado	Blanqueado		
600	120	32	144	38.71
700	77	32	-	-
800	67	32	-	-

En la literatura, las eficiencias reportadas para materiales basados en óxido de níquel están en el intervalo de 25-40 cm²/C,^{4,11,17,24,60,61,62} dependiendo de la técnica de obtención, tipo de electrolito, potencial empleado, velocidad de escáneo, longitud o intervalo de longitud de onda donde se determina, etc. Existen algunos reportes de materiales a base de nanopartículas de Ni(OH)₂ depositadas sobre ITO, donde las eficiencias alcanzan valores superiores a 80 cm²/C;⁶³ sin embargo, sus resultados muestran baja reversibilidad desde los primeros ciclos y bajas relaciones de contraste. E. Avendaño y col.,⁶⁴ quienes obtuvieron películas de Ni_{1-y}V_yO_z preparadas con diferentes relaciones O/H por sputtering, reportan eficiencias máximas entre 80-100 cm²/C en la región de 370 nm; la eficiencia disminuye a 40-58 cm²/C para una longitud de onda de 630 nm. Dado que las relaciones de contraste de las películas para las diferentes formulaciones son mayores a menores longitudes de onda, sus eficiencias se incrementan en esta última región, aunque es importante señalar que los valores obtenidos en este trabajo se encuentran dentro de la media reportada.

Se ha reportado que la eficiencia en la coloración esta relacionada con tamaños de grano y altos contenidos de oxígeno en películas obtenidas por sputtering, ya que poseen elevada capacidad de carga. Este comportamiento esta soportado por la idea de que la gran área superficial del interior de las películas esta conectado con la actividad electrocrómica y que el proceso de coloración toma lugar en la superficie de los granos.

En cuanto a los tiempos de repuesta, es deseable que sean cortos, aunque dependen de la aplicación final de la película. Se han reportado tiempos de 1.8 para el blanqueado y 2.9 para el coloreado, en película obtenidas mediante evaporación por haz de electrones; la medición que realizan es sin alcanzar la saturación, para transmisiones del 83-53 %.⁹ En

películas de Ni_2O_3 los tiempos de respuesta han sido de 1.7 y 3.3 seg para el coloreado y blanqueado respectivamente, en un intervalo de transmitancias de 87-54 %. También han sido reportados tiempos de respuesta de 0.3 seg en las películas hechas a base de nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, el tiempo de respuesta se toma en el blanqueado, cuando la transmitancia alcanza 2/3 del máximo.⁶³ En películas obtenidas por precipitación química, se reportan tiempos de respuesta de 10-80 seg en el coloreado, dependiendo del potencial aplicado, y 40 seg para el blanqueado, estos datos son tomados en la transmisión y carga de saturación.⁵

La Figura 6.21 (a) presenta los voltogramas cíclicos obtenidos a 20 mV/seg de películas p24 y p27 tratadas a 250°C, así como sus correspondientes curvas de transmisión a 632 nm. Como puede observarse en (a), el estado blanqueado de las películas p24 se mantiene aproximadamente hasta los 350 mV después de lo cual la transmisión comienza a disminuir, marcando el inicio de las reacciones de oxidación en la película. El estado coloreado con la transmisión mínima, se alcanza hasta que se invierte el potencial de switcheo, aproximadamente en los 300 mV. El blanqueado o proceso catódico inicia en 200 mV y se mantiene hasta llegar a -400 mV con una transmitancia cercana a la original.

En las películas p27, el blanqueado se mantiene hasta 420 mV, después de lo cual la película comienza a colorearse, la máxima intensidad en el coloreado se alcanza en 230 mV en el barrido catódico, es decir después de switcheo; posteriormente comienza la pérdida de color, con el regreso al estado blanqueado en transmisiones cercanas a la original. El pico anódico en p24 se localizan aproximadamente en 400 mV, en p27 no se aprecia, bajo las condiciones experimentales realizadas, por la evolución de oxígeno en el electrodo; los picos catódicos se presentan en -150 y -79 mV, respectivamente.

En estas figuras se aprecia la capacidad de carga que presentan las películas, los contrastes a los que pueden llegar y la buena reversibilidad.

La Figura 6.21 (b) muestra los espectros de transmisión *ex situ* de las películas en sus estados inicial, blanqueado y coloreado, después de su activación. Los espectros fueron tomados en el estado máximo de coloración, cuando las películas fueron sometidas a voltametría cíclica (~300 mV en el potencial de cambio). Como se aprecia, la película p24 presenta una alta reversibilidad; los espectros de transmisión en el blanqueado de la película activada, así como de la película después de haber sido ciclada más de 1000 veces, son similares a los del estado inicial.

El espectro de transmisión de la película p27 en su estado blanqueado, presenta una ligera disminución en la transmisión respecto al estado inicial, esto sugiere un cambio a nivel superficial de la película, ya sea por formación de especies termodinámicamente más estables en el medio electrolítico, o bien por una ligera transformación de los compuestos de níquel iniciales, a especies más absorbentes.

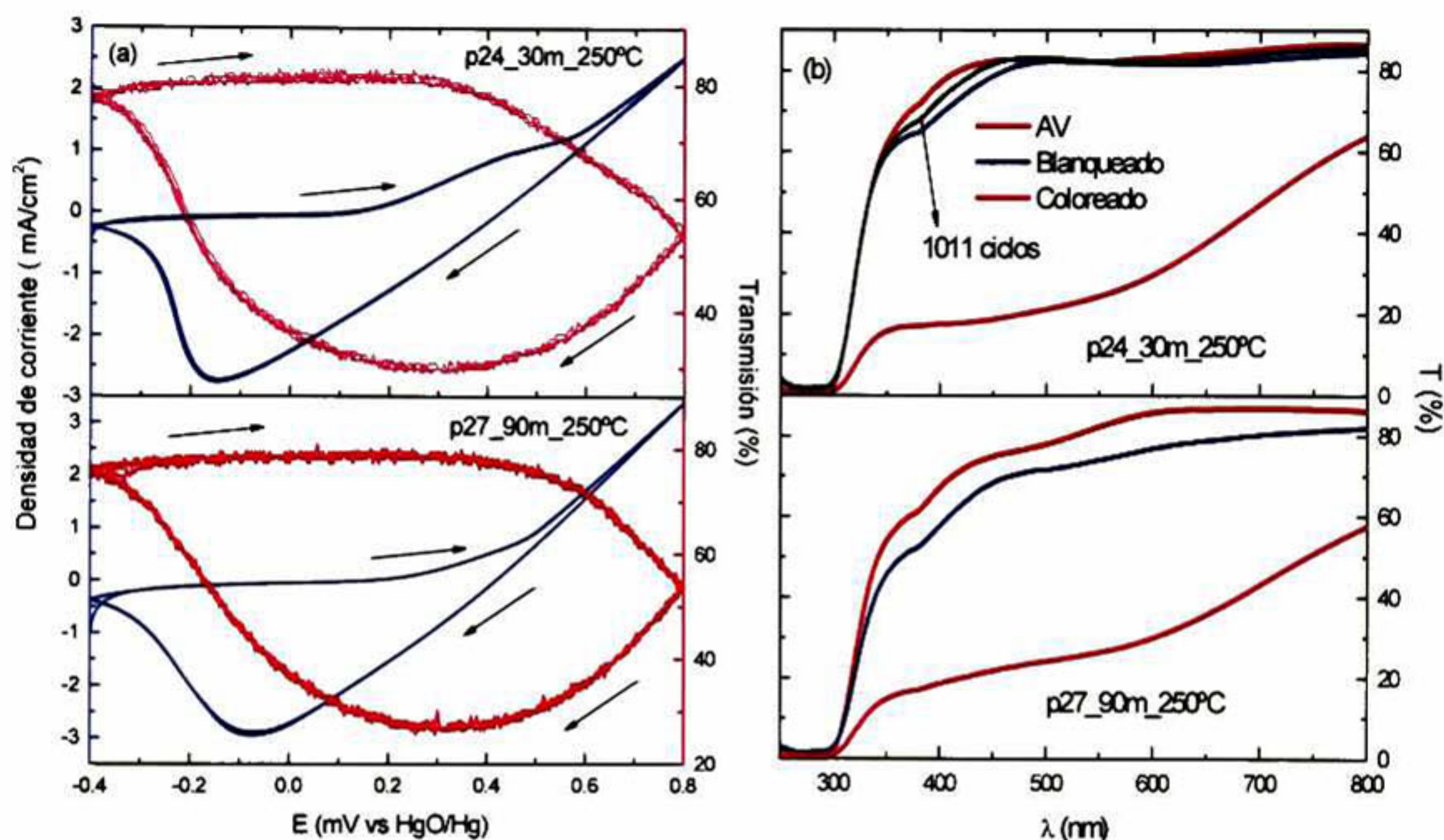


Figura 6.21. (a) Voltagramas cíclicos y transmitancia in situ (632 nm) de películas p24 y p27 tratadas a 250°C. La velocidad de barrido empleada fue de 20 mV/seg. (b) Espectros de transmisión ex situ.

La Figura 6.22 (a) muestra los voltagramas cíclicos y sus respectivas mediciones de transmisión in situ a 632 nm, de películas p23, p24 y p27 tratadas a 300 °C. Estas películas presentan el mismo comportamiento que las descritas anteriormente, donde alcanzan el estado de máxima coloración durante el barrido de reducción. La película p23 inicia el proceso de coloración aproximadamente en los 700 mV, en el switcheo continua el coloreado hasta 550 mV; posteriormente, se estabiliza y comienza a blanquearse cerca de 200 mV. La película p24 mantiene su estado de transparencia hasta 520 mV, donde comienza el proceso de oxidación; el cambio al estado blanqueado se inicia en 200 mV en el barrido catódico. La película p27 se colorea en 460 mV y al igual que en las anteriores, el blanqueado se inicia en 200 mV. Como

puede apreciarse, el proceso de coloración es considerablemente mayor que el de blanqueado en todos los casos.

En la Figura 6.22 (b) se muestran los espectros de transmisión de las películas antes de someterlas a voltametría cíclica, y en sus estados blanqueado y coloreado; además, se muestra un espectro del estado blanqueado de la película p24, después de más de 1000 ciclos. La película p23 presenta bajos valores de transmitancia debido a la dispersión de luz, lo cual es más notorio para longitudes de onda menores a 500 nm, también es apreciable la pérdida de reversibilidad la cual incrementa con el número de ciclos. La película p24 presenta una transmisión mayor en sus estados blanqueados que en el estado inicial, aun después de haber sido ciclada por más de 1000 veces; lo cual podría deberse a una transformación superficial de las partículas de NiO a Ni(OH)₂, como lo mencionan algunos autores.²⁰ Las películas obtenidas con esta formulación presentan buena reversibilidad, el espectro de transmisión tomado después de más de 1000 ciclos voltamétricos es una prueba de ello. La película p27 presenta una disminución ligera en la transmisión en su estado blanqueado respecto al inicial, esto nos sugiere que las transformaciones que se presentan entre las películas p24 y p27 en la etapa de activación, son de diferente naturaleza.

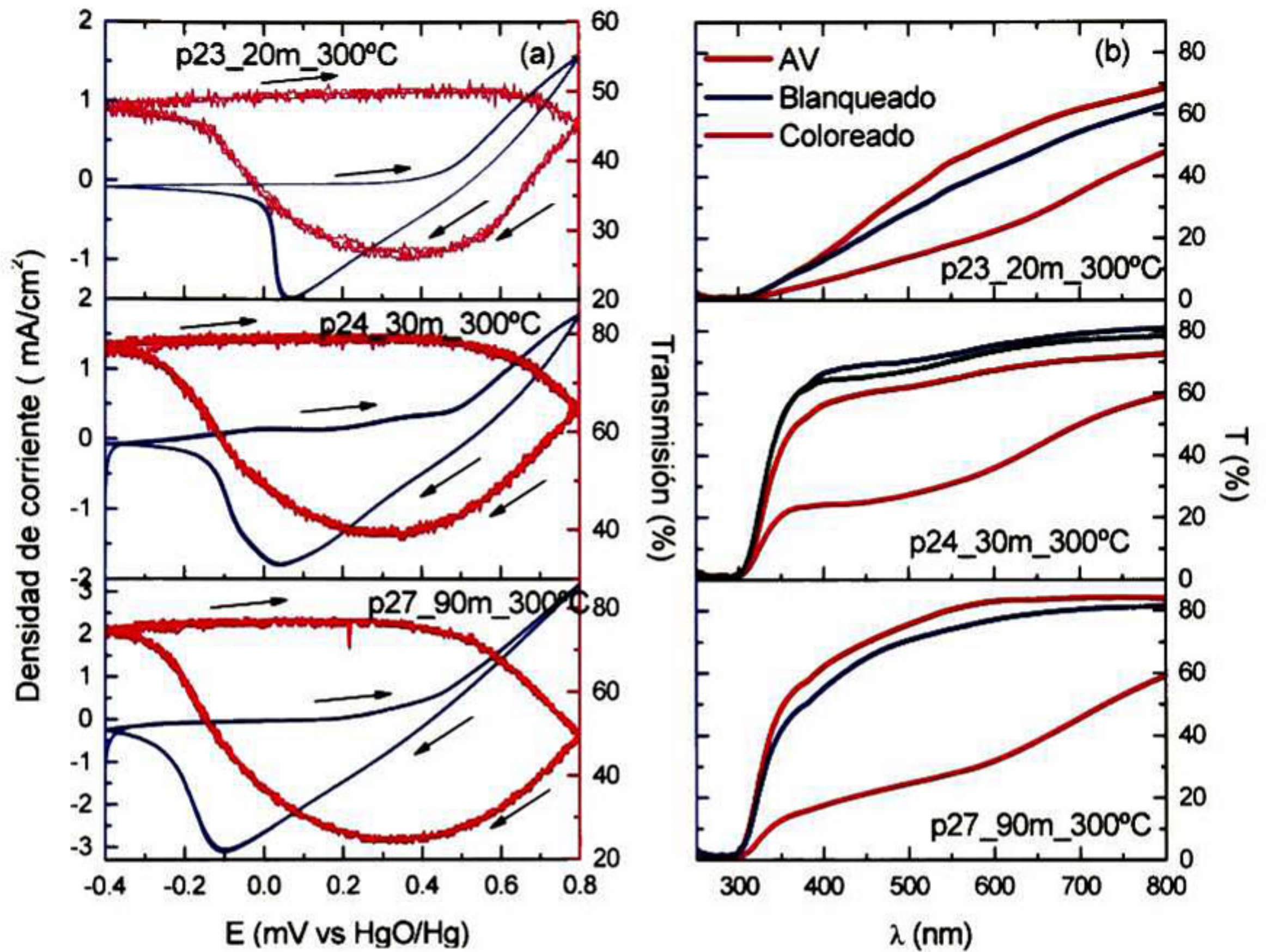


Figura 6.22. Voltagramas cíclicos y transmitancia in situ (632 nm) de películas p23, p24 y p27 tratadas a 300°C. La velocidad de barrido empleada fue de 20 mV/seg. (b) Espectros de transmisión *ex situ*.

Con la evaluación del fenómeno electrocrómico se alcanzaron los objetivos, y el trabajo fue concluido, dejando un antecedente en el Cinvestav, de una línea de investigación que es importante, como ya fue mencionado, dado el contexto energético mundial.

VII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

7.1. CONCLUSIONES

Los resultados discutidos en los dos capítulos anteriores muestran que el objetivo general planteado fue alcanzado, al obtener películas de hidróxido-óxido de níquel por el método de baño químico y evaluar los parámetros del efecto electrocrómico. Esto fue posible al cumplir cada una de las etapas propuestas en los objetivos específicos.

Obtención de NiO

- Se obtuvieron películas de NiO bien adheridas, con diferentes espesores empleando la técnica de depósito en baño químico.
- El tratamiento térmico, promueve la separación de dos capas en las películas depositadas.
- El espesor de la capa adherida es independiente de la concentración de iones Ni^{+2} en la solución de reacción y del tiempo de depósito.
- La capa bien adherida corresponde a una estructura cristalina de NiO.
- La capa suelta es rica en oxígeno, por lo que se presentan óxidos de níquel con estructura espinela.

Obtención de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

- Dependiendo de la formulación empleada, el método de baño químico permite obtener películas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ con diferentes estructuras cristalinas.
- La formación de un in complejo de coordinación origina películas con la fase cristalina $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. La descomposición de urea origina la formación de películas con una mezcla de fases α y β .
- El exceso de urea en la solución de reacción, favorece la disminución en el tamaño de cristalito en $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

Caracterización óptica y estructural de los estados blanqueado y coloreado de las películas electrocrómicas.

- Las películas obtenidas con la técnica de depósito en baño químico presentan el fenómeno electrocrómico.
- La presencia de una débil absorción en 3640 cm^{-1} , en el estado blanqueado de películas tratadas a 300 °C , obtenidas con urea en exceso, es indicativo de la transformación superficial de NiO en Ni(OH)₂.
- El sobrecoloreado origina la pérdida de reversibilidad en películas con la fase β , no así, en películas con mezclas de fases α y β .
- Los espectros IR de γ -NiOOH se caracterizan por la banda de absorción en 570 cm^{-1} , y ausencia de la banda en 640 cm^{-1} de grupos OH.
- Las transformaciones, en el estado oxidado de las películas obtenidas con urea y tratadas a 300 °C durante 30 min, pueden implicar $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2$, $\text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$ (o Ni_3O_4) y $\text{Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \text{NiOOH}$.

Evaluación de los parámetros del efecto electrocrómico

- El tiempo de vida se incrementa con el tratamiento térmico.
- Las películas obtenidas con urea en exceso, presentan mayor reversibilidad.
- Las películas obtenidas a partir de compuestos de coordinación pierden reversibilidad en pocos ciclos.
- Las eficiencias electrocrómicas de las películas obtenidas a partir de la descomposición de urea, son comparables a las reportadas en la literatura.

7.2. PERSPECTIVAS

- Investigar el proceso de depósito en las primeras etapas.
- Investigar las modificaciones necesarias en la solución de reacción para obtener películas de óxido de níquel con espesores mayores a 100 nm en un solo depósito.
- Modificar la solución de reacción para obtener películas de hidróxido de níquel mejorando su adherencia al substrato.
- Estudiar el efecto de la velocidad de escáneo, concentración y tipo de electrolito sobre los parámetros electrocrómicos.
- Investigar las condiciones para la activación de películas obtenidas en la primer etapa del trabajo (películas de NiO) y evaluar el efecto electrocrómico.
- Realizar mediciones con XPS para investigar las fases de los estados coloreado y blanqueado.
- Obtener recubrimientos sobre substratos con mayores dimensiones.
- Construir un dispositivo con películas obtenidas bajo las condiciones aquí descritas.
- Profundizar en el entendimiento de los estados cargado y descargado de las películas para contribuir con la investigación en el área de pilas recargables.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ F. Bardé, M. R. Palacin, Y. Chabre, O. Isnard, and J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3936.
- ² Satyen K. Deb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 39 (1995) 191.
- ³ Esteban Damián Avendaño Soto, *Electrochromism in nickel-based Oxides*, *Uppsala Dissertation from the Faculty of Science and Technology*, Sweden, Uppsala 2004.
- ⁴ Michael K. Carpenter, Robert S. Conell and Dennis A. Corrigan, *Sol. Energy Mater.* 16 (1987) 333.
- ⁵ Marcia Fantini and Annette Gorenstein, *Sol. Energy Mater.* 16 (1987) 487.
- ⁶ J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 1566.
- ⁷ I. Bouessay, A. Rougier, and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) H145.
- ⁸ A. Nemetz, A. Temmink, K. Bange, S. Cordoba de Torresi, C. Gabrielli, R. Torresi and A. Hugot-Le Goff, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 25 (1992) 93.
- ⁹ Do Jin Jeong, Woo-Seong Kim and Yung-Eun Sung, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L708.
- ¹⁰ A. Surca, B. Orel, B. Pihlar, P. Bukovec, *J. Electroanal Chem.* 408 (1996) 83.
- ¹¹ Zheng Jiao, Minghong Wu, Zheng Qin and Hong Xu, *Nanotechnology* 14 (2003) 458.
- ¹² Cerc Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar, J. Padznik Gomilsek, *Termochim. Acta* 402 (2003) 57.
- ¹³ P. C. Yu, and C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater.* 19 (1989) 1.
- ¹⁴ S. I. Cordoba-Torresi, A. Hugot-Le Goff and S. Joiret, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1554.
- ¹⁵ Kyung-Wan Nam and Kwang-Bum Kim, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A346.
- ¹⁶ R. M. Torresi, M.V. Vázquez, A. Gorenstein, S.I. Córdoba de Torresi, *Thin Solid Films*, 229 (1993) 180.
- ¹⁷ Robert S. Conell, Dennis A. Corrigan and Bob R. Powell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 25 (1992) 301.
- ¹⁸ W. Estrada, A. M. Andersson and C. G. Granqvist, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1715.
- ¹⁹ Kazuki Yoshimura, Takeshi Miki and Sakae Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 2440.

-
- ²¹ E. Avendaño, A. Azens, G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) F203.
- ²² A. Al-Kahlout, S. Heusing, M. A. Aegerter, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 39 (2006) 195.
- ²³ Gary Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Film* (Marcel Dekker, New York, 2003).
- ²⁴ M. Ristova, J. Velevska, M. Ristov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 71 (2002) 219.
- ²⁵ B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, I. Grozdanov, *Appl. Surf. Sci.* 165 (2000) 271.
- ²⁶ L. Berkat, I. Cattin, A. Reguig, M. Regragui, J. C. Bernède, *Mat. Chem. Phys.* 89 (2005) 11.
- ²⁷ T. J. Richardson and M. D. Rubin, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2119.
- ²⁸ Prakash R. Domani, S. Radhakrishnan, *Mater. Chem. Phys.* (2002) 77.
- ²⁹ P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Application* (VCH Weinheim, 1995).
- ³⁰ C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- ³¹ G. Granqvist, E. Avendaño and A. Azens, *Thin Solid Films* 442 (2003) 201.
- ³² Gunnar A. Niklasson and Claes G. Granqvist, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 127.
- ³³ A Barry Kunz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14 (1981).
- ³⁴ I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, *Thin Solid Films* 418 (2002) 9.
- ³⁵ M. Ando, Y. Sato, S. Tamura, T. Kobayashi, *Solid State Ionics* 121 (1999) 307.
- ³⁶ A. Azens, L. Kullman, G. Vaivars, H. Nordborg, C.G. Granqvist, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 449.
- ³⁷ M. Gómez, A. Medina, W. Estrada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 64 (2000) 297.
- ³⁸ R. Cerc Korošec, P. Bukovec, B. Pihlar, A. Šurca Vuk, B. Orel, G. Dražic, *Solid State Ionics* 165 (2002) 191.
- ³⁹ P. Oliva, J. Leonardo, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Fligarz, F. Fievet, A. de Guibert, *J. Power Sources* 8 (1982) 229.
- ⁴⁰ C. Faure, C. Delmas, and M. Fouassier, *J. Power Sources* 35 (1991) 279.
- ⁴¹ R. S. Jayashree, P. Vishnu Kamath and G. N. Subbanna, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2029.
- ⁴² N. Sac-Epée, M. R. Palacin, A. Delahaye-Vidal, Y. Chabre, and J-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 145, 5, (1988) 1434.

-
- ⁴³ F. Bardé, M. R. Palacín, B. Beaudoin, and J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* 17 (2005) 470.
- ⁴⁴ Manoj Komath, Suja Thomas, Kuruvilla A. Cherian and Arabinda Ray, *Materials Chemistrand Physics*, 36 (1993) 190.
- ⁴⁵ F. Bardé, M. R. Palacín, Y. Chabre, O. Isnard and J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3936.
- ⁴⁶ <http://www.eere.energy.gov/buildings/tech/lighting>
- ⁴⁷ <http://www.nrel.gov/buildings/windows.html>
- ⁴⁸ O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover, New Cork, 1965).
- ⁴⁹ R. Newman, R. M. Chrenko, *Phys. Rev.* 114 (1959)1507.
- ⁵⁰ R. J. Powell, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* 2 (1970) 2182.
- ⁵¹ B. Sasi, K. G. Gopchchandran, P. K. Manoj, P. Koshy, P. Prabhakara Rao, V. K. Vaidyan, *Vacuum* 68 (2003) 149.
- ⁵² R. Cerc Korosec and P. Bukovec, *J. Therm. Anal. Calorim.* 56 (1999)587.
- ⁵³ Gerrit Boschloo and Ander Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 3039.
- ⁵⁴ Xiaomin Ni, Qingbiao Zhao, Beibei Li, Ping Cheng, Huagui Zheng, *Solid State Commun.* 137 (2006) 585.
- ⁵⁵ Galo J. de A. A. Soler-Illia, Matías Jobbágy, Alberto E. Regazzoni, and Miguel A. Blesa, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3140.
- ⁵⁶ Bora Mavis and Mufit Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 471.
- ⁵⁷ Frederick P. Kober, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 215.
- ⁵⁸ C. Johnston and P. R. Graves, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 105.
- ⁵⁹ Yi Ling Lo and Bing Joe Hwang, *Langmuir* 14 (1988) 944.
- ⁶⁰ J. L. García Miquel, Q. Zhang, s. J. Allen, A. Rougier, A. Blyr, H. O. Davies, A. C. Jones, T. J. Leedham, P. A. William, S. A. Impey, *Thin Solid Films* 424 (2003) 165.
- ⁶¹ Wei Feng Chen, Shu Yii Wu, Yi Fang Ferg, *Mater. Lett.* 60 (2006) 790.
- ⁶² K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 93.
- ⁶³ Marcio Vidotti, Christhiaan van Greco, Eduardo A. Ponzio, Susana I. Córdoba de Torresi, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 554.
- ⁶⁴ E. Avendaño, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, A. Azens, *Thin Solid Films* 496 (2006) 30.

Anexo 1

M.A. Vidales-Hurtado, A. Mendoza-Galván, Optical and structural characterization of nickel oxide-based, Thin films obtained by chemical bath deposition, Mater. Chem. Phys. (2007).

Anexo 2

Vidales-Hurtado, M.A. Mendoza-Galván, A. "Electrochromic nickel hydroxide thin films chemically deposited", in Solid-State Ionics, edited by Enrico Traversa, Timothy Armstrong, Christian Masquelier, and Yoshihiko Sadaoka (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 972, Warrendale, PA 2007), AA09-08.

Electrochromic Nickel Hydroxide Thin Films Chemically Deposited

Monica Araceli Vidales-Hurtado and Arturo Mendoza

Unidad Queretaro, Cinvestav, Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Queretaro, Mexico

ABSTRACT

Nickel hydroxide thin films were deposited on ITO-coated glass substrates by the chemical bath deposition method. Two formulations using nickel nitrate were employed to obtain the films. The first one is through coordination compounds by using an ammonia complex producing the well crystallized phase $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$. The second formulation is based on the decomposition of urea at temperatures above of 90 °C, which promotes the deposition of the turbostratic phase $\alpha(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2$. After thermal annealing in air at temperatures of 250-300 °C, the $\beta(\text{II})$ films retain their polycrystalline structure, while the $\alpha(\text{II})$ films are partially transformed to NiO. The electrochromic behavior of the films was tested by cyclic voltammetry in a three electrodes configuration cell. Also, chronoamperometry and in-situ single wavelength transmittance measurements were carried out to evaluate the switching time response. From Raman spectroscopy the structural transformations between colored and blanched states were studied. In the colored state most of the films show a mixture of $\beta(\text{III})$ and $\gamma(\text{III})$ phases of NiOOH, and in one case the Ni₂O₃ phase was found. It is shown that the films can exhibit high optical contrast depending on the processing conditions and electrical potential applied.

INTRODUCTION

Nickel oxide based thin films for electrochromic applications are of current interest because their high coloration efficiency. Physical and chemical methods like sputtering, pulsed laser deposition, spray pyrolysis, sol-gel, electrodeposition, and chemical precipitation, have been employed to obtain films exhibiting electrochromism [1-5]. Depending on the method, specific conditions during deposition and post-deposition processing, different electrochromic behavior has been reported. Among bleached phases are NiO and Ni(OH)₂, while colored phases include Ni₂O₃ and NiOOH. However, in some cases, it has been difficult to resolve what phases are responsible during switching. Although the chemical bath deposition method has been successfully used to obtain chalcogenide based semiconductors and other compounds, to the date there are only a few reports about its application to obtain nickel oxide based films with electrochromic properties [6-8]. In this work we show that the chemical bath deposition method is promissory to obtain nickel hydroxide films for electrochromic applications. For that, different formulations with variable composition in solution and post-annealing treatment have been tested in the study of the electrochromic behavior of the films and several parameters like modulation in transmittance, coulometric capacity, and response time, are evaluated.

EXPERIMENTAL DETAILS

Two methods were employed to obtain homogeneous and transparent Ni(OH)₂ thin films using nickel nitrate. In the first method, deposition was achieved through coordination compounds by forming an ammonium complex, formulation p23 in Table I. The second method is based on the decomposition of urea, formulations p4 and p27 in Table I, where formulation p24 contains urea in excess and formulation p27 includes an additional dilution.

Table I. Composition of formulations employed to obtain Ni(OH)₂ films.

Formulation	Ni(NO ₃) ₂	Urea	DI Water	NH ₄ OH
p23	16 ml, 0.1M	-	-	80 ml, 2M
p24	84 ml, 0.06M	12.6 g	-	
p27	50 ml, 0.3M	25 ml 1M	25 ml	-

The films were deposited on ITO-coated glass substrates with a sheet resistance of 40-60Ω (Delta Technologies, Inc.). These substrates were immersed in the bath solution and vertically supported on the walls of the container, maintaining the bath temperature above 90 °C. Because depending on the formulation employed the precipitation had different rate, the deposition time was varied to achieve appropriate film thicknesses (40-250 nm). X-ray diffraction show that the precipitated from p23 solution correspond to the β(II)-Ni(OH)₂ phase and those from p24 and p27 formulation to the turbostratic α(II)-Ni(OH)₂ phase. After deposition the samples were rinsed with DI water and annealed at temperatures of about 250-300 °C in air for 1 h. The electrochromic behavior was tested using the films as working electrodes by cyclic voltammetry in a three electrode cell in a 0.1M KOH solution using as reference a commercial Hg|HgO|0.1 M KOH electrode, whereas a platinum wire was the counter electrode. These measurements were carried out with the Voltalab 40 equipment at potentials between -0.4 and 0.8 V with a scan speed of 20 mV/s. The switching between colored-bleached states was studied by simultaneous chronoamperometry and in-situ transmittance of laser light (632 nm) measurements applying a step potential between 0.8 and -0.4 V for 3 min. Ex-situ optical transmittance spectra were acquired with a thin film metrology system FilmTek 3000 (Scientific Computing International) at normal incidence in the spectral range of 240 to 840 nm. Raman spectra were obtained with a micro-Raman Dilor system using an excitation wavelength of 630 nm.

DISCUSSION

Figure 1(a) shows cyclic voltammetry measurements of a p24 sample deposited for 10 min and annealed at 300 °C. The arrows indicate the increasing number of cycles. As can be seen, during the first ten cycles the cathodic peak largely increases in intensity and its position is shifted from 0.3 V to lower potentials. This behavior corresponds to the activation stage. For cycles between 10 and 100 these changes are slower, indicating film stabilization. Although not clearly seen, the anodic peak shows a similar behavior. Both, activation and stabilization periods depend on processing parameters. In figure 1(b) are shown the transmittance spectra for the film at different conditions: before cycling, and at the bleached and colored states after 150 cycles. It should be noticed the good reversibility of the film between the bleached state and before cycling.

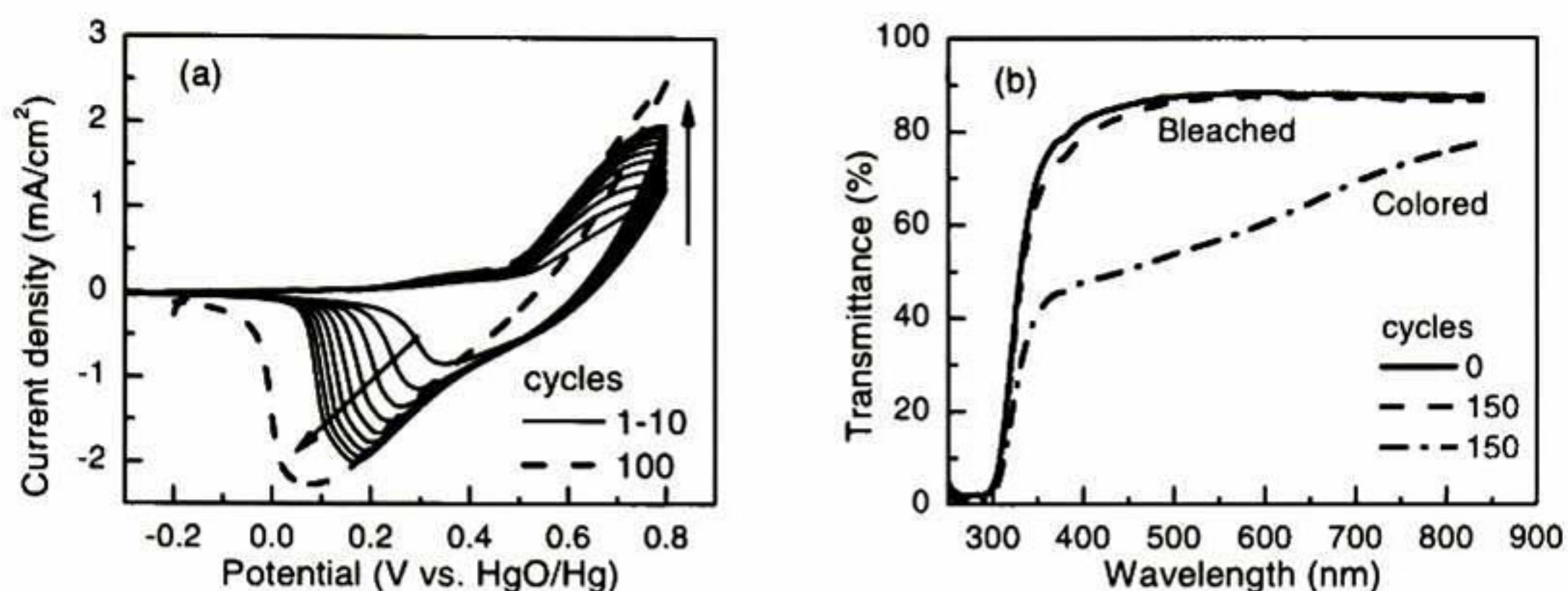


Figure 1. (a) Cyclic voltammety measurements during activation and stabilization stages. (b) Ex-situ transmittance spectra in the bleached and colored states after stabilization. Sample is p24 with 10 min of deposition time, and annealed at 300 °C.

Raman spectra

Raman spectra of samples in the bleached (a) and colored (b) states after 100 cycles are shown in figure 2. According to the literature [1,9-11], NiO shows a dominating band at 500-520 cm^{-1} ; α - and β -Ni(OH)₂ phases show a main band at 450 cm^{-1} ; the higher oxides β -NiOOH, γ -NiOOH, and Ni₂O₃(OH)₄ have bands at 470-480 cm^{-1} , and the γ -phase has an additional band at 550-560 cm^{-1} . Therefore in the bleached state, the p23 sample (ia) originally identified as β -Ni(OH)₂ phase has been partially transformed to NiOOH; samples p27 (iia) and p24 (iiia) annealed at 300 °C show quite similar spectra with a broad band at 500 cm^{-1} , and shoulders at 470 and 560 cm^{-1} , corresponding to a mixture of NiO and α (II)-Ni(OH)₂. In the case of sample p24 at 250 °C (iva) three bands at 450, 500, and 560 cm^{-1} are observed, which identifies the film as α (II)-Ni(OH)₂. Whereas, in the colored state, figure 2(b), the spectra of p23 (ib) and p24 at 300 °C (iiib) and 250 °C (ivb) show bands characteristic of the β - and γ -NiOOH phases. Clearly, spectrum (iib) of sample p27 is quite different and is associated to Ni₂O₃.

Cyclic voltammetry

In figure 3 are shown typical cyclic voltammety measurements for samples obtained at different deposition times from the three formulations studied and annealed at 300 °C. Also is included the voltammogram for one sample annealed at 250 °C. These measurements were acquired after the 100th cycle once the films were stabilized. It is clear in figure 3 that both, the shape and position of cathodic peak depend on formulation employed and annealing temperature, which is associated to the presence of different phases in the films and their transformations during cycling. As can be seen in figure 3(a), the p27 sample shows a broader peak than the p23 sample and at lower potentials. By its side, in figure 3(b) it is shown that annealing at higher temperatures the p24 sample produces a broader cathodic peak and two anodic peaks

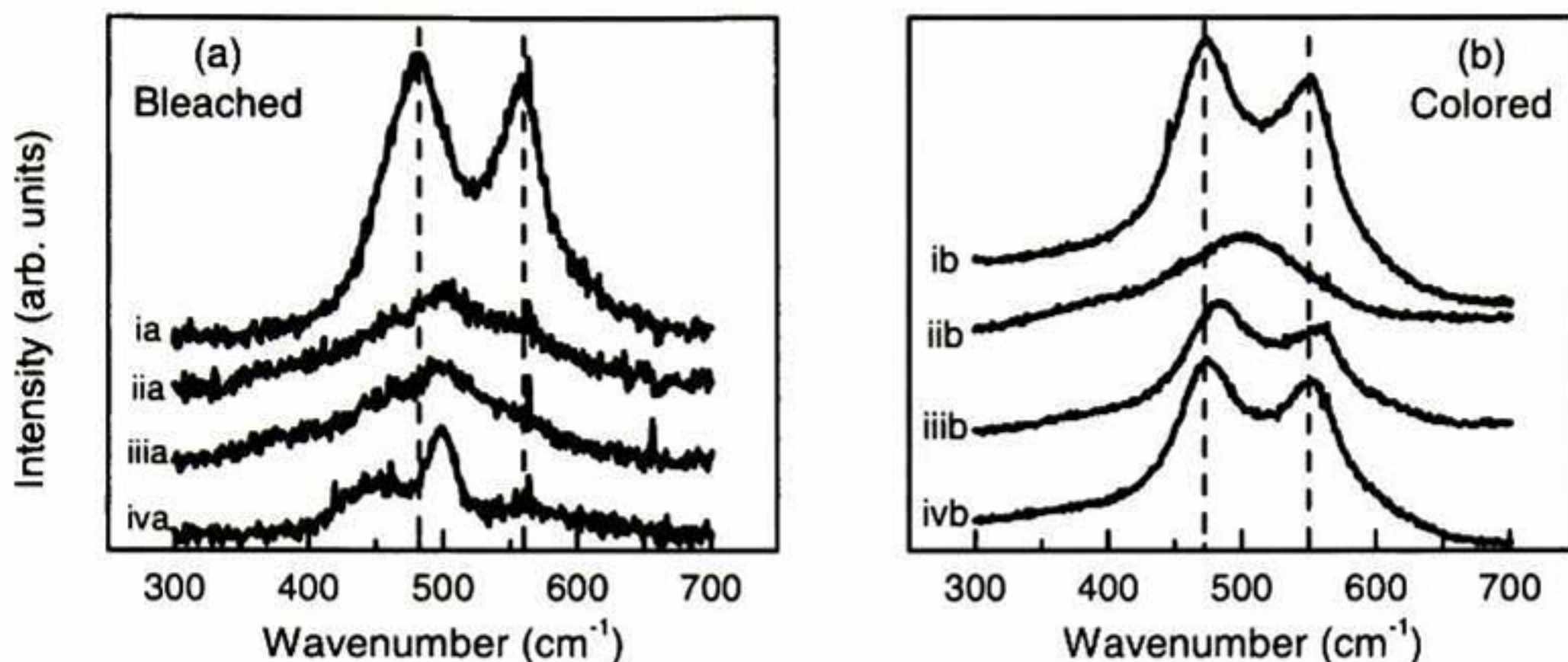


Figure 2. Raman spectra of samples in the bleached (a) and colored (b) states. Labels i, ii, and iii, are for samples p23, p27, and p24 annealed at 300 °C, and label iv corresponds to sample p24 annealed at 250 °C. Dashed lines are at 482 and 560 cm^{-1} in (a) and at 472 and 550 cm^{-1} in (b).

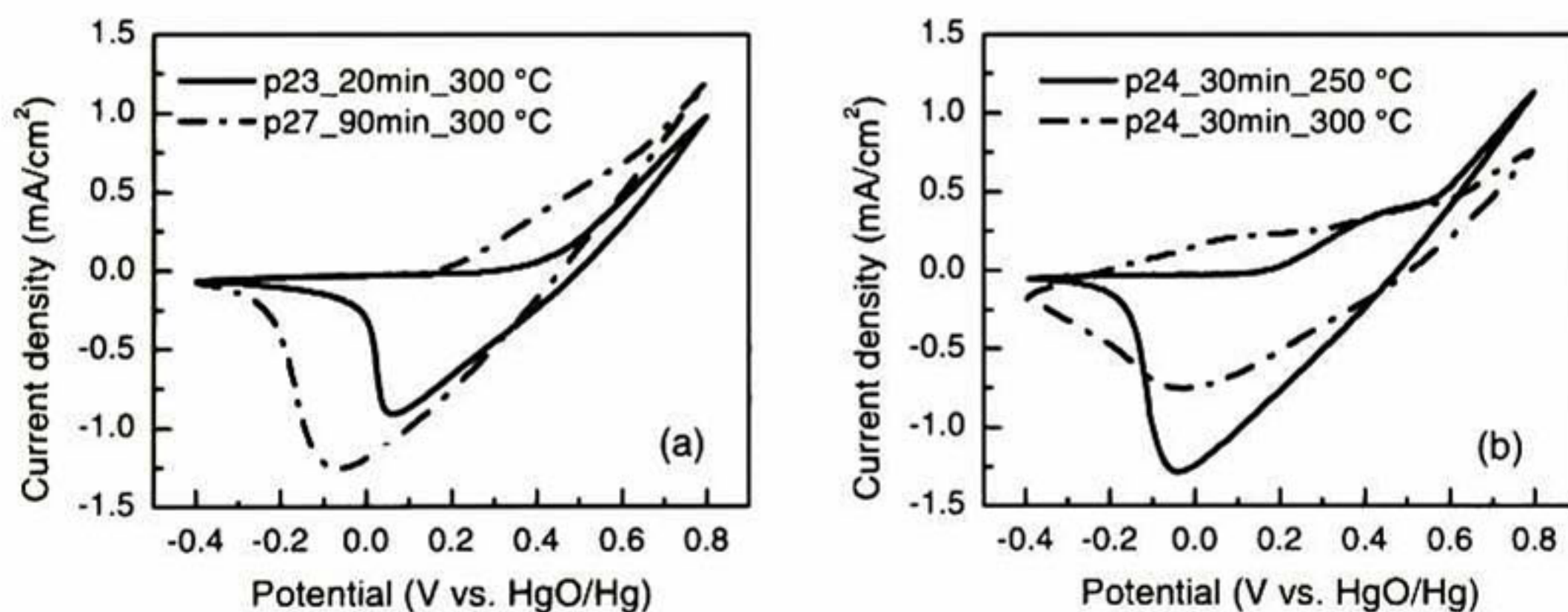


Figure 3. Cyclic voltammetry measurements for samples obtained with formulations (a) p23 and p27, and (b) p24. Deposition time and annealing temperature are indicated.

Time response during switching

Figure 4 shows chronoamperometry and in-situ transmittance (at 632 nm) measurements for samples obtained from p24 solution and cycled for several hundred times. The potential step applied was from 0.8 to -0.4 V by 3 min. In general, for all films the coloration speed is slower than the bleached process for about a factor of two. It is clear that the film annealed at 250 °C shows a higher optical contrast, exemplifying that annealing temperature is an important factor in the electrochromic behavior. From the deintercalated charge at 0.8 V and

the contrast ratio, $\log (T_{\text{bleached}}/T_{\text{colored}})$, the coloration efficiency was 26.4 and 13.1 cm^2/C , for p24 samples annealed at 250 and 300 °C, respectively. The latter result shows that the denser NiO phase difficulty the coloring process. Samples from p23 and p27 solutions show coloration efficiencies of 14.7 and 19.0 cm^2/C , respectively.

Transmittance spectra

In figure 5 are shown the ex-situ transmittance spectra of p24 (a) and p27 (b) films annealed at 300 °C in the bleached state and colored at different potentials. These spectra were recorded after several hundred of cycles. As can be seen in figure 5, depending on composition in solution, different levels of transmittance can be achieved by applying different voltages as indicated by the labels. Coloring was achieved with a ramp voltage from zero at 0.8 and 0.9 V, and in other case the 0.8 V was maintained for 30 s. The differences in modulation of transmittance spectra in the colored state are owing to the difference in composition of the films.

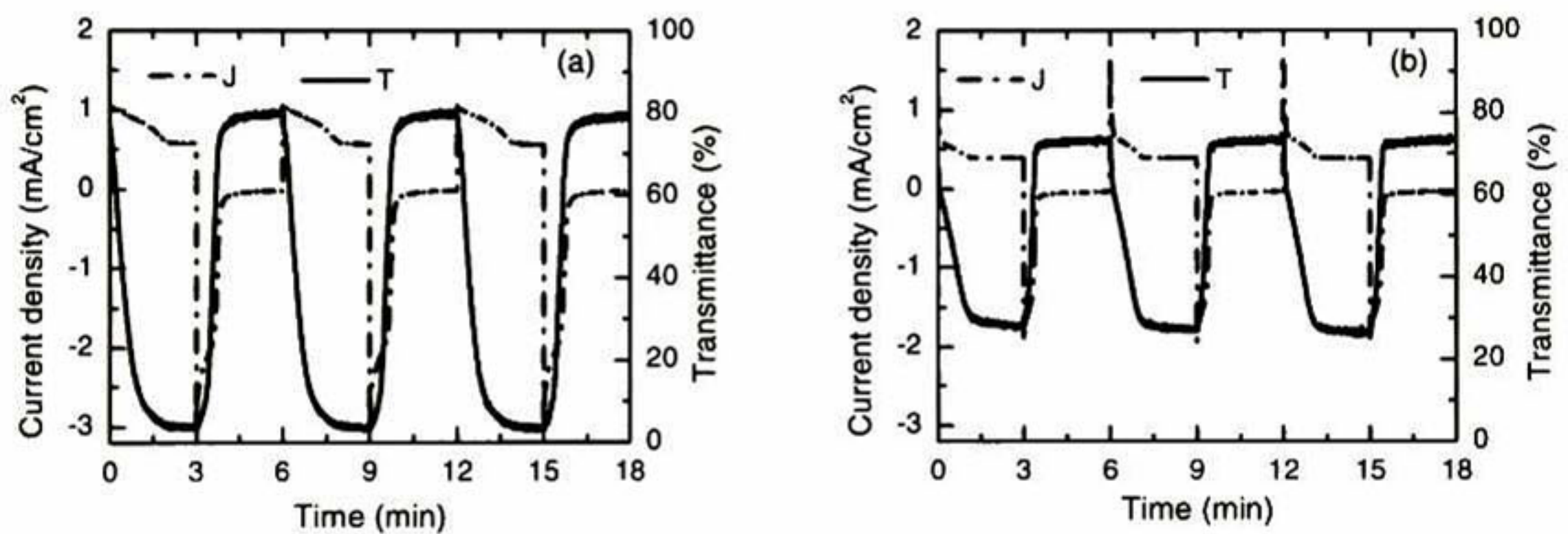


Figure 4. Time response of current and transmittance at 632 nm for p24 samples annealed at (a) 250 °C and (b) 300 °C. The switching potential applied was from 0.8 to -0.4 V vs. HgO/Hg.

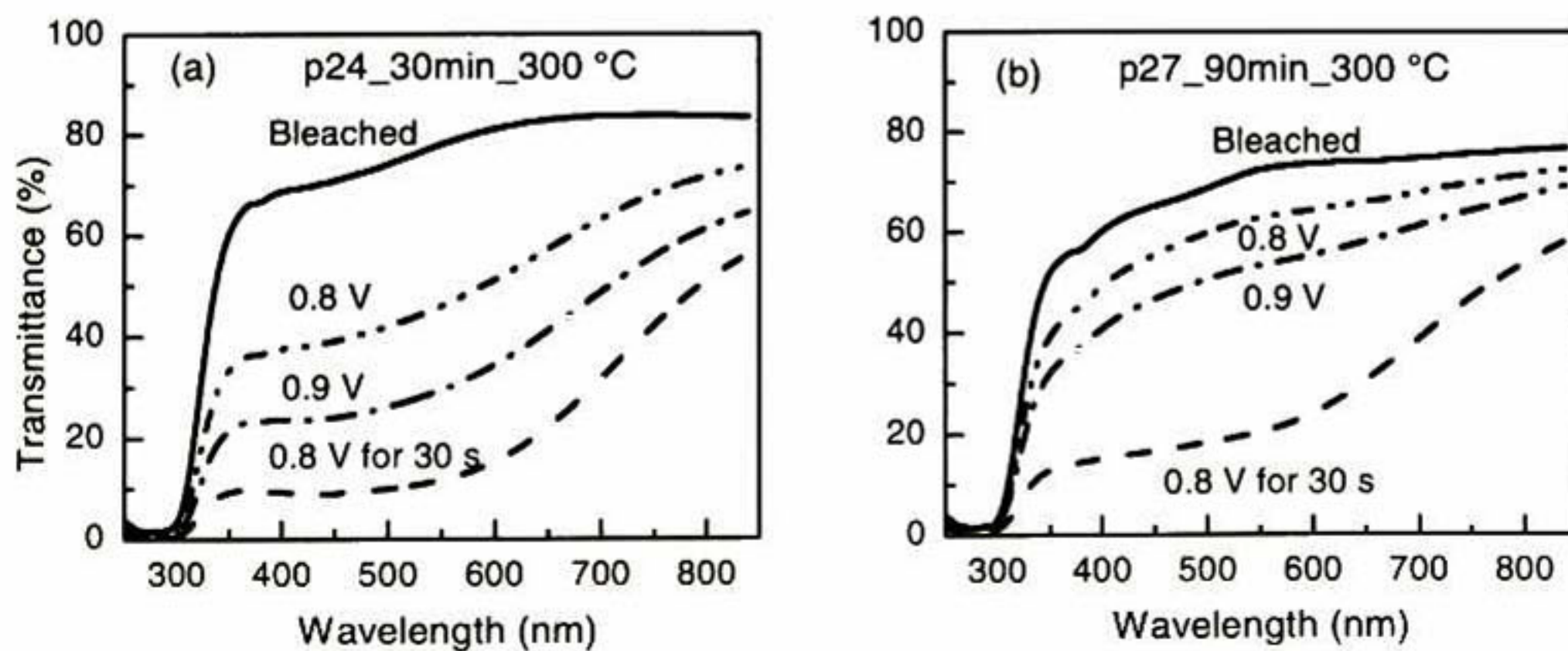


Figure 5. (a) Modulation of transmittance spectra at various potentials. (b) Optical contrast between bleached and colored states after 1000 cycles.

CONCLUSIONS

Electrochromic nickel hydroxide thin films were successfully obtained using the chemical bath deposition method. It was shown that depending on composition in solution and annealing temperature, the films are comprised of different phases which affect the optical contrast between the bleached and colored states. In particular, films obtained from a solution with urea in excess show good reversibility, coloration efficiency, and cycle life. Future work will be carried out to optimize the processing conditions that improve the electrochromic behavior.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the technical assistance of F. Melgarejo. This work was partially supported by Conacyt, Mexico.

REFERENCES

1. C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Elsevier, Amsterdam, 1995).
2. I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin, and J.B. Leriche, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 490 (2002).
3. R. Cerc-Korosec, P. Bukovec, B. Pihlar, and J. Padeznik Gomilsek, *Termochim. Acta* **402**, 57 (2003).
4. M. Gómez, A. Medina, and W. Estrada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **64**, 297 (2000).
5. K. Nakaoka, J. Ueyama, and K. Ogura, *J. Electroanal. Chem.* **571**, 93 (2004).
6. R.M. Torresi, M.V. Vazquez, A. Gorenstein, and S.I. Cordoba de Torresi, *Thin Solid Films* **229**, 180 (1993).
7. W.F. Chen, S.Y. Wu, and Y.F. Ferng, *Materials Letters* **60**, 790 (2006).
8. M. Ristova, J. Velevska, and M. Ristov, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**, 219 (2002).
9. C.A. Melendres and S. Xu, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2239 (1984)
10. S.I. Cordoba-Torresi, A.H.-Le Goff, and S. Joiret, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1554 (1991).
11. C. Johnston and P.R. Graves, *Appl. Spectroscopy* **44**, 105 (1990).



Cinvestav-Querétaro

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. MÓNICA ARACELI VIDALES HURTADO TITULADA: "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROCRÓMICAS DE PELÍCULAS BASADAS EN NiO OBTENIDAS POR BAÑO QUÍMICO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS CINCO DÍAS DEL MES DE OCTUBRE DEL AÑO DOS MIL SIETE

Dr. ARTURO MENDOZA GALVÁN

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL

DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ

DR. JOSÉ ROGELIO RODRÍGUEZ TALAVERA



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006344