

Avances en la construcción de dispositivos electrocrómicos descompensados

S. Hassab^{a*}, Víctor J. Rico^b, Agustín R. González-Elipe^b, J. Padilla^a

^aDpto. de Física Aplicada. ETSII. Campus Muralla del Mar. C/ Doctor Fleming S/N 30202 Cartagena.

^bInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla(CSIC-Univ. Sevilla).Avda. Américo Vespucio 49.41092 Sevilla
e-mail: sofiane.hassab@upct.es

Resumen. Las aplicaciones de los dispositivos electrocrómicos, capaces de modular reversiblemente su color por medio de una pequeña corriente eléctrica, varían en un amplio rango desde la construcción de ventanas inteligentes, capaces de controlar la luz que pasa a su través en función de las necesidades del usuario, hasta libros electrónicos, pasando por todo tipo dispositivos de generación de imagen. En el presente trabajo se muestran los últimos resultados obtenidos en esta línea en el grupo de Materiales Avanzados para la Producción y Almacenamiento de Energía. Estos se centran en el desarrollo de una nueva configuración para estos dispositivos, llamada configuración descompensada, que ofrece la posibilidad de reducir su consumo energético al mínimo, manteniendo un óptimo funcionamiento óptico. Nuestros resultados experimentales muestran que la inclusión de materiales nanoestructurados (nanocolumnas de ITO) en la estructura de los dispositivos es una posible vía hacia la obtención de esta configuración.

1. Introducción

Los dispositivos electrocrómicos son celdas electroquímicas cuyos electrodos son generalmente dos materiales de los que se obtiene de forma simultánea y complementaria un cambio de color por medio de procesos de oxidación y de reducción [1][2]. En esta configuración, la más comúnmente utilizada y denominada dual o complementaria, los dos materiales tienen aproximadamente la misma capacidad redox [3][4]. De esta manera las dos películas pueden completar simultáneamente su reacción redox y así mostrar su respuesta óptica máxima. Decimos en este caso de que el sistema está compensado. Sin embargo a pesar de los beneficios que da esta configuración en términos de estabilidad y larga vida útil del dispositivo, algunos trabajos han mostrado que tiene algunas limitaciones desde el punto de vista óptico (contraste máximo posible)⁵. Asimismo, desde el punto de vista electroquímico, el voltaje requerido para el funcionamiento del dispositivo depende de los materiales utilizados. Para un correcto funcionamiento, es necesario oxidar o reducir completamente los dos materiales, lo que en algunos casos implica un aumento considerable en el potencial requerido. Para superar estos inconvenientes desde el punto de vista óptico, algunas soluciones propuestas por varios grupos incluyen el uso de materiales transparentes en uno de los electrodos [6][7][8]. Desde el punto de vista electroquímico, se ha demostrado como la relación entre el aumento de la superficie de trabajo y el contraelectrodo (configuración descompensada) tiene importantes beneficios tanto para optimizar el contraste máximo alcanzable por el dispositivo como en la reducción del potencial necesario para lograr este rendimiento [9]. Sin embargo para realizar esta configuración descompensada se han utilizado dos electrodos con geometrías diferentes, lo cual resulta

en dispositivos poco prácticos para su uso. De esa manera se necesitan soluciones para la fabricación de contraelectrodos con una mayor superficie activa, pero en la misma geometría que el electrodo de trabajo. En este trabajo mostramos una posible solución para reducir esta proporción de superficie mediante el uso de óxido de indio y estaño nanoestructurado, depositado en forma de nanocolumnas, para su uso como un contraelectrodo transparente.

2. Experimental

Como material electrocrómico se utilizaron películas de Polipropilendioxitiofeno (PProDOT) depositadas sobre sustrato de ITO/vidrio (8-10 ohm-sq) por electropolimerización a potencial constante de 1.5 V durante 30 s, en disoluciones 5mM de monómero, 0.1 M LiClO₄ en acetonitrilo. Para conseguir un ratio de superficie elevado entre los dos electrodos, las películas de material electrocrómico se depositaron sobre superficies pequeñas, aprox. 0.28 cm², mientras que la superficie del contraelectrodo, formado por ITO nanocolumnar (aprox. 500 nm de espesor) se fijó en 4.2 cm². Con este ratio de superficie se formaron dispositivos electrocrómicos que se caracterizaron en disoluciones de acetonitrilo (0.1 M LiClO₄). La célula electroquímica se construyó en una configuración de dos electrodos aplicando el potencial respecto al contraelectrodo. Un pseudo-electrodo de referencia adicional (hilo de plata) se añadió al dispositivo para seguir el estado de oxidación individual de cada electrodo. Los detalles experimentales de esta técnica se pueden encontrar en trabajos previos de los autores [4].

3. Resultados

Las películas electrocrómicas se caracterizaron individualmente previa a su incorporación a los

dispositivos por medio de voltametrías cíclicas y saltos de potencial con adquisición simultánea de la absorción en el rango 350-850 nm, entre los potenciales 0.6 y -0.6 vs Ag. Mediante esta caracterización se obtienen los potenciales necesarios para generar el cambio de color, la carga necesaria para realizarla y la modulación óptica. Los valores obtenidos en este caso fueron un contraste óptico de 53,53% y una capacidad redox de 1,82 mC.cm⁻². La celda-dispositivo electrocrómico se configuró utilizando la película PProDOT como el electrodo de trabajo y el ITO nanocolumnar como contra electrodo. El ratio de superficie entre los dos electrodos era 14.2. Este ratio se calculó teniendo en cuenta la superficie de los substratos de cada electrodo. La superficie activa de las nanocolumnas de ITO, aunque no cuantificada, es considerablemente mayor. Una vez configurado el dispositivo, este es sometido a distintos saltos de potencial (1,1 V y -0,4 V), registrando el estado de oxidación de cada electrodo simultáneamente. La Figura 1-a presenta la evolución con el tiempo de los potenciales máximos alcanzados por ambos electrodos. La película electrocrómica alcanza los potenciales necesarios para completar su oxidación y reducción (-0.6V, 0,6 V vs Ag / Ag +) y permanece estable durante varios ciclos. El cambio de color que ocurre durante el barrido de potencial se comprueba con la obtención simultánea de la absorbancia del polímero a 566 nm.

La película exhibe un alto contraste de 49,25%, es decir, prácticamente el 100% del contraste alcanzable por la película según la caracterización individual previamente realizada aplicando un potencial de únicamente 1.5V (este contraste se calculó sin la contribución de la contraelectrodo). El pequeño valor de este potencial hace que la célula funcione de manera segura sin provocar ninguna otra reacción adicional que pudiese conducir a la degradación del material. En un estudio similar se alcanzó un contraste de 42% usando una relación de superficie de 23,33 y un potencial de célula de 1,6 V [9]. En comparación con estos resultados los nanocolumnas ITO permitida a la célula de funcionar con buenas performances (contraste óptico y potencial de la célula) mediante el uso de una relación de superficie menor.

4. Conclusiones

Hemos construido y caracterizado celdas electrocrómicas usando una configuración descompensada, utilizando películas de polímero (PProDOT) con pequeña superficie como material electrocrómico, y óxido de indio y estaño (ITO) como una capa transparente pasiva y electroactiva. La utilización de ITO nanoestructurado en columnas ha permitido disminuir el ratio de superficie entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo respecto a resultados previos obtenidos en el grupo (de 23.3 a 14.2) y al mismo tiempo mantener una respuesta óptica óptima en términos de contraste óptico a un potencial bajo de 1.5 V. El uso de ITO nanoestructurado representa un avance hacia la realización práctica de dispositivos electrocrómicos descompensados.

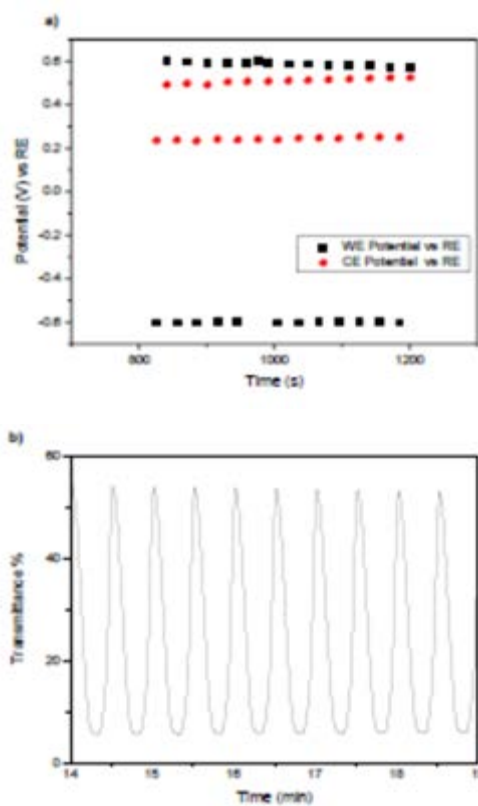


Figura 1. a) la evolución con el tiempo de los estados de oxidación y reducción máximo (potenciales vs RE) alcanzados por el trabajo y contra electrodo en ciclar la célula entre 1,1 V y -0,4 V (100 mV/s). b) Cambio de transmitancia a 566 nm de la película PProDOT durante ciclina el célula entre 1,1 V y -0,4 V.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación por parte de la Fundación Séneca (a través del proyecto 11955/PI/09) y de la Fundación Mapfre (a través de las ayudas a la investigación Ignacio H. de Larramendi 2013). S. Hassab agradece la concesión de una beca predoctoral a través del programa Erasmus Mundus-EU-Mare Nostrum.

Referencias

- [1] Lu, W. *et al.* Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices. *Science* 297, 983-987 (2002).
- [2] Deepa, M., Awadhia, A. & Bhandari, S. Electrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polyaniline/Prussian blue electrochromic devices containing an ionic liquid based gel electrolyte film. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 5674-5685 (2009).
- [3] Kang, J.H. *et al.* A dual-polymer electrochromic device with high coloration efficiency and fast response time: Poly(3,4-(1,4-butylene-(2-ene)dioxy)thiophene)-polyaniline ECD. *Chemistry - An Asian Journal* 6, 2123-2129 (2011).
- [4]. Padilla, J., Seshadri, V., Otero, T.F. & Sotzing, G.A. Electrochemical study of dual conjugated polymer electrochromic devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 609, 75-84 (2007).
- [5] Padilla, J. & Otero, T.F. Contrast limitations of dual electrochromic systems. *Electrochemistry Communications* 10, 1-6 (2008).
- [6] Knott, E.P. *et al.* A minimally coloured dioxypyrrole polymer as a counter electrode material in polymeric electrochromic window devices. *Journal of Materials Chemistry* 22, 4953-4962 (2012).
- [7] Corradini, A., Marinangeli, A.M. & Mastragostino, M. Ito as counter-electrode in a polymer based electrochromic device. *Electrochimica Acta* 35, 1757-1760 (1990).
- [8]. Llordés, A., Garcia, G., Gazquez, J. & Milliron, D.J. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites. *Nature* 500, 323-326 (2013).
- [9] Padilla, J. Increasing performance of electrochromic devices by modifying surface and charge ratio between electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 99, 56-61 (2012).