





# **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CHETUMAL**

**Aplicación de NiO como material anódico en  
ventanas electrocrómicas para la reducción  
calorífica en edificios inteligentes**

Tesis que para obtener el Grado de:  
**Maestra en Construcción**

Presenta:

**Arq. Estefanía Duarte Fernández**

Directora:

**Dra. Danna Lizeth Trejo Arroyo**

Chetumal, Quintana Roo, México, Diciembre de 2017



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

DEPENDENCIA: DIRECCIÓN  
SECCIÓN: División de Estudios de Posgrado  
OFICIO No. W-375/2017

Chetumal, Q. Roo, 8 de diciembre de 2017.

ASUNTO: Autorización de impresión.

**C. ESTEFANÍA DUARTE FERNÁNDEZ**

De acuerdo a las Disposiciones para la Operación de Estudios de Posgrado de el Tecnológico Nacional de México, dependiente de la Secretaría de Educación Pública, y habiendo cumplido con todas las indicaciones que el comité tutorial le hizo con respecto a su tesis titulada:

**"APLICACIÓN DE NiO COMO MATERIAL ANÓDICO EN VENTANAS ELECTROCRÓMICAS PARA LA REDUCCIÓN CALORÍFICA EN EDIFICIOS INTELIGENTES"**

La División a mi cargo le concede la autorización para que proceda a la impresión de la misma.

3

ATENTAMENTE

"Cultura Ciencia y Tecnología para la superación de México"

DRA. ALICIA CARRILLO BASTOS

ENCARGADA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA  
INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE CHETUMAL  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

C.o.p. Departamento de Servicios Escolares.  
C.o.p. Minutario  
ACB/galy



Aunque este trabajo hubiere servido para examen de grado y hubiere sido aprobado por el H. Sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él.

---

“La ciencia es bella y es por esa belleza debemos trabajar en ella, y quizás, algún día, un descubrimiento científico como el radio, puede llegar a beneficiar a toda la humanidad”

**Marie Curie**

---

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por escucharme siempre y no soltarme.

A mis padres Gonzalo Duarte y Lupita Fernández por ser mi fortaleza y mi ejemplo. Por apoyarme en todo momento y por los valores que inculcaron en mí. Por brindarme sus consejos y motivación constante. Pero más que nada, por su amor incondicional en cada paso del camino.

A mi asesora de tesis la Dra. Danna Lizeth Trejo Arroyo por ser una guía y brindarme su tiempo. Por su apoyo y motivación desde el inicio del proceso hasta el final. Por su orientación y por ser un ejemplo para mí.

Al Dr. Julio Cesar Cruz Arguello por confiar en mí, por haberme permitido aprender de él y de todos sus conocimientos. Por contagiarme su amor por la ciencia. Por su apoyo y amistad.

Al Instituto Tecnológico de Cancún, en especial a la Dra. Ana María Valenzuela por brindarme su apoyo en la realización de SEM y Rayos X. Al Centro de Investigación Científica de Yucatán y al Dr. Luis Carlos Ordoñez por permitirme realizar mi estancia en dicha institución. A ECOSUR por permitirme el uso del microscopio electrónico de barrido para realizar muestras de MEB.

Al cuerpo académico del Instituto Tecnológico de Chetumal por transmitirme sus conocimientos. En especial al Dr. Ricardo Enrique Vega por su entusiasmo.

A CONACYT por la beca brindada a lo largo de esta maestría.

A mis compañeros, con los que viví momentos inolvidables. Gracias por coincidir en esta aventura.

## INDICE

<b>INDICE DE TABLAS Y FIGURAS</b> .....	III
<b>RESUMEN</b> .....	VII
<b>ABSTRACT</b> .....	IX
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	X
<b>CAPITULO 1 FUNDAMENTOS</b> .....	1
1.1 ANTECEDENTES.....	2
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	6
1.3 MARCO TEÓRICO.....	8
1.4 JUSTIFICACIÓN.....	15
1.5 HIPÓTESIS.....	16
1.6 OBJETIVOS.....	16
1.7 METAS.....	17
<b>CAPITULO 2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	18
2.1 ESQUEMA METODOLÓGICO.....	19
2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	20
<b>CAPITULO 3 METODOLOGÍA</b> .....	22
3.1 PROCESO DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE NIO.....	23
3.2 PRUEBAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	27
3.3 PRUEBAS DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)..	28
3.4 ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS).....	30
3.5 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	31
3.6 DEPÓSITO DE ITO EN VIDRIO.....	33
3.7 DEPÓSITO DE NIO.....	36
3.8 ENSAMBLE DE DISPOSITIVO.....	38
3.9 PRUEBAS UV- VIS.....	40

<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	43
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL NANOMATERIAL MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	44
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL NANOMATERIAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	47
4.3 IMÁGENES DE MEB.....	47
4.4 CARACTERIZACIÓN DEL NANOMATERIAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS).....	49
4.5 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	52
4.6 PRUEBAS UV-VIS.....	67
<b>CONCLUSIONES</b> .....	69
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	71
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	72
<b>ANEXOS</b> .....	78

## INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

### TABLAS

<b>Tabla 4.1</b> Tabla EDS de NiO calcinado a 400°C.....	50
<b>Tabla 4.2</b> Tabla EDS de NiO calcinado a 500°C.....	51
<b>Tabla 4.3</b> Tabla EDS de NiO comercial.....	52
<b>Tabla 4.4</b> Tabla de Resistencias de NiO en electrolito KOH.....	66

### FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Funcionamiento térmico de un dispositivo electrocrómico.....	3
<b>Figura 1.2</b> Tabla periodica de elementos.....	4
<b>Figura 1.3</b> Reacción esquematica del W y NiO en su forma transparente y en su forma tintada.....	5
<b>Figura 1.4</b> Representación de la radiación solar en el espacio y en la superficie de la tierra.....	8
<b>Figura 1.5:</b> Configuración esquematica de un dispositivo electrocromico.....	9
<b>Figura 1.6:</b> Diseño de un dispositivo electrocromico de cinco capas.....	10
<b>Figura 1.7</b> Diagrama de la Ley de Bragg.....	13
<b>Figura 3.1</b> Peso de la sal precursora de Cloruro de Niquel Hexahidratada.....	23
<b>Figura 3.2</b> 20 ml de 1-Butanol agregado a la sal precursora.....	23
<b>Figura 3.3</b> Mezcla obtenida de la Sal Precursora Cloruro de Niquel con el 1-Butanol. Previo a la mezcla.....	24
<b>Figura 3.4</b> Mezcla en Agitador Lab Companion a 15 RPM.....	24
<b>Figura 3.5</b> Ácido Cítrico molido mecánicamente en mortero de ágata.....	24
<b>Figura 3.6</b> Mezcla en horno a 100°C.....	25
<b>Figura 3.7</b> Polvo obtenido despues de secado.....	25
<b>Figura 3.8</b> Mufla Terlab con NiO calcinado a 400°C.....	26

<b>Figura 3.9</b> Óxido de Níquel obtenido como resultado final.....	26
<b>Figura 3.10</b> Muestras a Caracterizar: Nickel (II) Oxide Aldrich y Oxido de Níquel realizado en el laboratorio a 400°C y 500°C.....	27
<b>Figura 3.11</b> Equipo de Rayos X D8 Advanced de Bruker (ITC.....	28
<b>Figura 3.12a</b> Porta muestras Libres de residuos.....	29
<b>Figura 3.12b</b> Porta muestras con NiO 500°C, 400°C y comercial.....	29
<b>Figura 3.13</b> Platina en microscopio MEB con muestras de NiO.....	30
<b>Figura 3.14</b> Micropipeta y celda utilizadas en las pruebas.....	31
<b>Figura 3.15</b> Depósito de NiO en la Celda electroquímica.....	31
<b>Figura 3.16</b> Montaje de la celda electroquímica.....	32
<b>Figura 3.17</b> Celda electroquímica conectada al potencióstato BIOLOGIC SP 150 con ayuda del Software EC- Lab V11. 10.....	33
<b>Figura 3.18</b> Estructura de un dispositivo electrocrómico.....	34
<b>Figura 3.19</b> Mezcla de isopropanol e ITO.....	34
<b>Figura 3.20</b> Vaciado de mezcla en el compartimento de aerógrafo.....	35
<b>Figura 3.21</b> Depósito de ITO en Vidrio.....	35
<b>Figura 3.22</b> Vidrios con depósito de ITO con cobre ya instalado.....	35
<b>Figura 3.23</b> Depósito de ITO en Vidrio de 2x1cm por Hot Spray.....	36
<b>Figura 3.24</b> Vidrio depositado con ITO.....	37
<b>Figura 3.25</b> NiO con alcohol en aerógrafo para realizar el depósito.....	37
<b>Figura 3.26</b> Vidrio con ITO colocado en plancha a 30°C.....	37
<b>Figura 3.27</b> Depósito de NiO en Vidrio.....	37
<b>Figura 3.28</b> Proceso finalizado de vidrio depositado con ITO y Níquel.....	38
<b>Figura 3.29</b> Distribución de los componentes en el dispositivo electrocrómico a elaborar.....	38
<b>Figura 3.30</b> Ensamble de dispositivo por medio de silicón para vidrio y aluminio.....	39
<b>Figura 3.31</b> Aplicación de Litio en el centro del dispositivo.....	39
<b>Figura 3.32</b> Voltaje aplicado al prototipo de Ventana electrocrómica ensamblada, por medio de un potencióstato galvanostato portátil.....	40

<b>Figura 3.33</b>	Depósito de NiO en vidrio sobre plancha calentada a 30°C.....	41
<b>Figura 3.34</b>	NiO sobre Vidrio, con ITO ya depositado.....	41
<b>Figura 3.35</b>	Celda electroquímica utilizada para la aplicación de potenciales....	41
<b>Figura 3.36</b>	UV- Vis Cary 60 de Agilent Technologies.....	42
<b>Figura 4.1</b>	Patrón de DRX de la muestra calcinada a 400°C.....	45
<b>Figura 4.2</b>	Patrón de DRX de la muestra calcinada a 500°C.....	45
<b>Figura 4.3</b>	Patrón de DRX de la muestra NiO Comercial.....	46
<b>Figura 4.4</b>	Microscopia electrónica de barrido de NiO a 1000x con una calcinación de <b>A)</b> 400°C, <b>B)</b> 500°C, <b>C)</b> NiO comercial.....	47
<b>Figura 4.5</b>	Microscopia electrónica de barrido de NiO a 5000x con una calcinación de <b>A)</b> 400°C, <b>B)</b> 500°C, <b>C)</b> NiO comercial.....	48
<b>Figura 4.6</b>	Grafica EDS de NiO calcinado a 400°C.....	49
<b>Figura 4.7</b>	Grafica EDS de NiO calcinado a 500°C.....	50
<b>Figura 4.8</b>	Grafica EDS de NiO Comercial.....	51
<b>Figura 4.9</b>	Pruebas electroquímicas de NiO 400°C en Ion Litio <b>A)</b> Voltamperometría Cíclica <b>B)</b> VC Anódica <b>C)</b> VC Catódica <b>D)</b> EIE.....	54
<b>Figura 4.10</b>	Pruebas electroquímicas de NiO 500°C en Ion Litio <b>A)</b> Voltamperometría Cíclica <b>B)</b> VC anódica <b>C)</b> VC catódica <b>D)</b> EIE.....	55
<b>Figura 4.11</b>	Pruebas electroquímicas de NiO Comercial en Ion Litio <b>A)</b> Voltamperometría Cíclica <b>B)</b> VC Anódica <b>C)</b> VC Catódica <b>D)</b> EIE.....	56
<b>Figura 4.12</b>	Pruebas electroquímicas de NiO a 400°C en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>A)</b> Voltamperometría Cíclica <b>B)</b> VC Anódica <b>C)</b> VC Catódica <b>D)</b> EIE.....	58
<b>Figura 4.13</b>	Pruebas electroquímicas de NiO a 500°C en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>A)</b> Voltamperometría Cíclica <b>B)</b> VC Anódica <b>C)</b> VC Catódica <b>D)</b> EIE.....	59
<b>Figura 4.14</b>	Pruebas electroquímicas de NiO Comercial en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	

<b>A) Voltamperometría Cíclica B) VC Anódica C) VC Catódica D) EIE.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 4.15 Pruebas electroquímicas de NiO 400°C en KOH</b>	
<b>A) Voltamperometría Cíclica B) EIE 0.11 C) EIE0.5.....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 4.16 Pruebas electroquímicas de NiO 500°C en KOH</b>	
<b>A) Voltamperometría Cíclica B) EIE 0.11 C) EIE0.42.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 4.17 Pruebas electroquímicas de NiO Comercial en KOH</b>	
<b>A) Voltamperometría Cíclica B) EIE 0.23 C) EIE 0.39.....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 4.18 Pruebas UV-Vis al Vidrio ITO/Ni.....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 4.19 Rangos de UV-Visible.....</b>	<b>68</b>

## RESUMEN

Se realizó la síntesis para obtener el nanomaterial de Óxido de Níquel para ser aplicado como material anódico en un prototipo de ventana electrocrómica por el método de Sol-gel. Se utilizó 0.1M de sal precursora de Cloruro de níquel hexahidratada ( $\text{NiCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 20 ml de butanol como solvente y 10% en peso de Ácido Cítrico como ligando. Se utilizaron dos temperaturas de calcinación, 400°C y 500°C respectivamente por una hora constante.

A las muestras obtenidas se les realizó caracterizaciones fisicoquímicas; DRX, MEB y EDS. Los resultados de la indización de los patrones obtenidos por DRX confirmaron que los picos de difracción corresponden a los picos característicos del Óxido de Níquel. Por medio de la fórmula de Scherrer se determinó el tamaño de cristalita que fue de 28.420nm y 23.865nm para 400°C y 500°C respectivamente obteniendo menor tamaño que la prueba realizada al NiO comercial (4817993-5G, Nickel (II) Oxide, Sigma Aldrich) de 39.965nm. Las pruebas por MEB revelaron una microestructura con una distribución del tamaño de partícula homogénea. Sin embargo, el análisis por EDS reveló que la muestra a 400°C no eliminó totalmente su residuo como lo hizo la muestra a 500°C.

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas al NiO calcinado a 400°C, el calcinado a 500°C y el NiO comercial en tres medios; Ion Litio, hidróxido de potasio (KOH) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). El mejor comportamiento de los tres electrolitos utilizados para ser aplicado en ventanas electrocrómicas es el electrolito KOH debido a que el electrolito Ion litio presentó capacitancia y el electrolito Ácido sulfúrico presentó una evolución de oxígeno. En el electrolito KOH se presentaron propiedades de oxidación y reducción y se requieren potenciales menores para un cambio de color.

Dentro del electrolito KOH las respuestas electroquímicas en el NiO calcinado a 500°C demostraron una superioridad del 51% con respecto al NiO calcinado a

400°C y una superioridad del 71% sobre el NiO comercial, con respecto a la resistencia a la transferencia de la carga.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las caracterizaciones, se realizó el depósito del NiO sintetizado a 500°C por el método de Hot Spray. Este depósito se realizó en un vidrio con ITO para formar la parte anódica de la ventana electrocrómica, a la cual se le realizaron pruebas de absorbancia con UV- VIS. Este último demostró que la parte anódica de la ventana tiene una mínima transferencia de calor.

## ABSTRACT

Sol-gel synthesis was performed to obtain nickel oxide nanomaterial to be used as anodic material in a electrochromic window prototype. Hexahydrate nickel chloride salt precursor 0.1M ( $\text{NiCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) was used, 20 ml of butanol as solvent and 10% in weight of citric acid as the ligand. Two, 400°C and 500°C, calcinated temperatures were respectively used for one hour constant time.

Physicochemical characterisations, XRD, SEM and EDS, where made to the obtained samples. The results of the indexing patterns obtained by XRD confirmed that the diffraction peaks correspond to the characteristic nickel oxide peaks. The crystallite size was determined by the Scherrer formula, the results were 28.420nm and 23.865nm to 400°C and 500°C respectively obtaining smaller crystallite than the commercial NiO (4817993 - 5G, Nickel (II) Oxide, Sigma Aldrich) of 39.965nm. SEM tests revealed a uniform distribution and microstructure particle size. However, the EDS analysis showed that at 400°C sample did not eliminate its residue completely the sample at 500° C.

Electrochemical tests were performed to NiO calcined at 400°C, NiO calcined at 500°C and the commercial NiO in three medias; Lithium ion, potassium hydroxide (KOH) and sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). The best electrolyte to be applied in electrochromic windows is KOH. Lithium Ion electrolyte presents capacitance and sulfuric acid electrolyte presented a oxygen evolution. KOH Electrolyte presented oxidation and reduction properties and its color change potential is less.

In KOH electrolyte electrochemical responses, the NiO calcined at 500°C showed a superiority of 51% within the NiO calcined at 400°C and a superiority of 71% over the commercial NiO, due to the load resistance transfer. According to the characterizations results, the NiO synthesized at 500°C was deposited by Hot Spray method. This deposit was made in a glass with ITO as the anodic part of the electrochromic window, to which UV – VIS tests were conducted.

## INTRODUCCIÓN

La demanda de energía en el mundo ha crecido como un resultado del crecimiento de la población. El efecto del calentamiento global debido a gases como el CO<sub>2</sub> se está agravando, debido al hecho que la mitad de la población vive en ciudades. El “boom” de las mega ciudades es rápido y está produciendo islas de calentamiento urbano (Claes G. Granqvist, 2014). Los seres humanos pasamos la mayor parte del tiempo en interiores por lo que aumenta la necesidad de confort en los lugares más utilizados. Es por esto la creciente implementación de tecnologías en los grandes edificios, donde se encuentra actualmente el mayor consumo energético (Arild Gustavsen, 2010).

La necesidad del arquitecto por adaptar las edificaciones al creciente cambio climático ha hecho que el electrocromismo sea considerado una tecnología clave para la sustentabilidad. La ventana es un elemento que forma parte fundamental de la envolvente y confort térmico de un edificio y las ventanas cuyas propiedades ópticas pueden ser reguladas se consideran como “High Technology” (F. Frontini 2014).

En este punto, es posible introducir un sinnúmero de propiedades de dispositivos electrocrómicos en la elaboración de ventanas inteligentes. Los dispositivos electrocrómicos tienen memoria de circuito abierto, como las baterías y pueden mantener sus propiedades ópticas y de carga por largos tiempos con poca energía (G. Granqvist 2012). La energía de la radiación solar disminuye la necesidad de calentamiento y al mismo tiempo aumenta la necesidad de sistemas de enfriamiento. Una parte sustancial de la radiación UV es bloqueada por el vidrio, no obstante una cantidad significativa de radiaciones UV pasa por la ventana al edificio generando calor. (Bjorn Petter Jelle, 2013).

Los nanomateriales constituyen un campo emergente de la ciencia con numerosas aplicaciones comerciales y tecnológicas. Brindan la posibilidad de abarcar un campo amplio de electrocromismo en una ventana. Disminuyendo el material utilizado se logra eficientar la ventana reduciendo el costo y la eficacia en comparación a los dispositivos ya existentes. En adición existen otras propiedades cruciales para la eficiente actuación de las ventanas como, eficiencia electrocrómica, consumo de energía, memoria de tiempo de cambio y durabilidad (Bjorn Petter Jelle, 2013).

Los materiales electrocrómicos generalmente se clasifican en dos grupos, orgánicos e inorgánicos. Incluyendo óxidos metálicos de transición como el  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$  (Chunye Xu, 2015). El óxido de níquel ha recibido recientemente atención intensiva debido a su aplicación en diversos campos, no solo dentro del electrocromismo, sino de la ciencia en general. Tiene grandes aplicaciones como electrodo en dispositivos electrocrómicos, como ventanas inteligentes y displays (Chunye Xu, 2015). Las películas basadas en óxido de níquel han tenido gran interés por su combinación entre bajo costo, buen efecto de memoria y excelentes propiedades crómicas. (Arild Gustavsen, 2010).

Se ha obtenido conocimiento en un tema sin precedentes en el país, con aplicaciones, principalmente en el diseño de fachadas. De acuerdo a trabajos anteriores, los beneficios energéticos que puede traer el empleo de una tecnología cromogénica en una ventana se encuentra dentro del rango del 27%-54% frente a sistemas convencionales, en climas donde predomina la refrigeración (Andrade Hernández Jairo Alberto, 2012).

Las ventanas electrocrómicas representan el futuro de los edificios inteligentes, brindándole al usuario el poder de transformar su entorno a través de la luz que penetra. Dándole libertad de adaptar la sensación térmica del edificio a sus necesidades.

**CAPITULO 1**  
**FUNDAMENTOS**

## 1. Fundamentos

### 1.1 Antecedentes

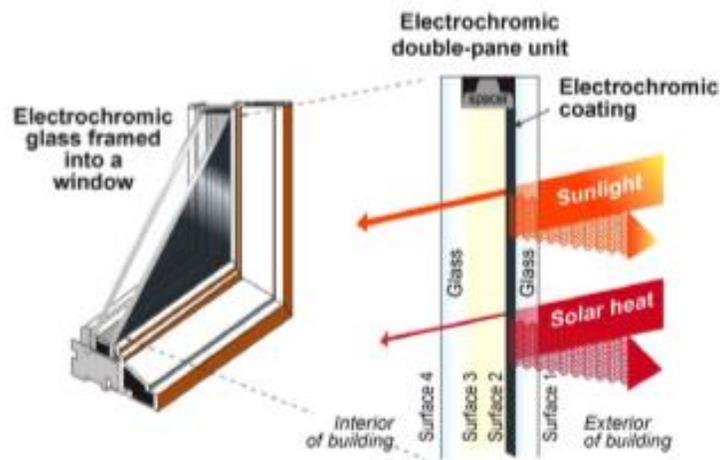
La tecnología del electrocromismo fue descubierta y hecha pública entre 1970 y 1980. (Arild Gustavsen, 2010). En los 70's una serie de investigaciones arduas de grandes compañías para pantallas informativas, tales como; IBM, RCA, Zenith Radio, Philips, Canon, entre otros (Claes G. Granqvist, 2014). Sin embargo, aun limitaban su aplicación en la industria de la construcción. Actualmente el electrocromismo se ha retomado, especialmente en ventanas.

Aunque existan varias manufactureras en el mundo, solo tres tienen productos comerciales disponibles: SAGE Electrochromics Inc. En Estados Unidos, Gesimat Gmslt en Alemania y E-Control Glass en Alemania (F Frontini 2014). Debido al campo que nos brindan las nanopartículas podremos alcanzar una mayor eficacia en la coloración, consumo de energía, memoria de tiempo de cambio y durabilidad (exposición climática, cíclica y tiempo transcurrido). Eficientando las ventanas electrocrómicas existentes en el mercado actual.

Un dispositivo monolítico de 5 capas respaldado por un vidrio simple fue elaborado por Sage Electrochromics Inc. En Estados Unidos. Saint- Gobain Recherche en Francia y algunos otros. Un diseño laminado con dos vidrios unidos por un electrolito polímero es producido por Flabeg/EControl Glass GmbH en Alemania. El electrolito es inyectado en forma de fluido en el hueco milimétrico vía relleno, el cual es un proceso lento. Un arreglo laminado alternativo ha sido creado por Gesimat GmbH en Alemania. Aquí el electrolito es basado en polyvinil (G. Granqvist 2012).

En Taiwán se realizó un dispositivo electrocrómico con partículas de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  fabricados con evaporación eléctrica donde el  $\text{MoO}_3$  es el cátodo, el polímero en Gel es el ion conductor y  $\text{NiO}$  el ánodo. Se concluyó que este dispositivo provee buena reversibilidad, bajo consumo energético de 1.5V en estado de coloración.

Alta variación en la transmisión de 51.9%, cambios en la densidad óptica de 0.754. Una coloración eficiente de 54.9 cm<sup>2</sup>/C y buen efecto de memoria en circuito abierto (Tai – Yu Shih, 2012). En china un dispositivo electrocrómico con NiO/WO<sub>3</sub> con Litio como ion conductor todo sólido, fue construido modulando la transmisión óptica. El área efectiva del dispositivo es de 5 x 5cm. Mostro una modulación óptica del 55% a 550nm y alcanzo una eficiencia al cambio de 87 cm<sup>2</sup>. El tiempo de coloración es de 10seg y 20seg para blanquear (J. Zhang, 2009).



**Figura 1.1** Funcionamiento térmico de un dispositivo electrocrómico.  
Fuente: Sbar, N.L., et al. 2012

El desarrollo e investigación de los materiales electrocrómicos y sus aplicaciones han estado surgiendo desde el descubrimiento del electrocromismo. La composición de los óxidos electrocrómicos y sus parámetros son de suma importancia. Existen dos tipos de óxidos. Los catódicos que cambian de color mediante la inserción de iones y los anódicos que cambian con la extracción de los iones. (C.G. Granvist, 2014)

**ELECTROCHROMIC OXIDES:**

H																			He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

	Cathodic coloration
	Anodic coloration

**Figura 1.2** Tabla periodica de elementos (exceptuando los lantanidos y actinidos) Los elementos sombreados representan los oxidos mostrando electrocromismos catodicos o anodicos. Fuente: C.G. Granvist, 2014.

El óxido de tungsteno es el material electrocrómico más estudiado, películas de este material catódico se han preparado por un desconcertado número de técnicas como deposición química de vapor, Sol-Gel, centrifugación, etc. El óxido de iridio es muy caro para para la mayoría de las aplicaciones, incluso diluido. Sin embargo el óxido de Níquel es una buena alternativa. Trabajo reciente ha reportado películas de óxido de Níquel aplicadas con diferentes técnicas y forma parte de las propiedades de diversas ventanas electrocrómicas hoy en día (C.G. Granvist, 2014).

Existen una variedad de métodos para sintetizar óxido de Níquel como calcinación, deposición física de vapor, deposición química de vapor y el proceso de Sol-Gel. Jiao et al. Preparo películas de NiO por medio del proceso de Sol-Gel en el que utilizó Cloruro de níquel como precursor. Wang et al. Sintetizo nanorods con una simple descomposición termal (Qing Yang et al. 2005). Nano partículas de óxido de Níquel de formas peculiares se han preparado con el método de Sol-Gel y su actividad eletrocatalitica es evaluada en diferentes condiciones y temperaturas de calcinación (Amgad S. Danial et al. 2015).

La ventana inteligente típica emplea dos películas electrocrómicas, es claramente ventajoso combinar un óxido catódico (por ejemplo basado en W, Mo, Ti o Nb) y otro óxido anódico (por ejemplo basado en Ni o Ir). Aplicando un voltaje para transportar iones entre las dos películas electrocrómicas en una dirección para hacer que ambas películas se tinen y transparenten utilizando terminología de la tecnología utilizada por las baterías de litio. Combinando estos óxidos en un dispositivo puede ser usado para su aplicación en la arquitectura. Los óxidos más usados comúnmente son los basados en Ni y W, de acuerdo a su reacción esquemática (C.G. Granvist, 2014).



and



**Figura 1.3** Reacción esquemática del W y NiO en su forma transparente y en su forma tintada. Fuente: C.G. Granvist, 2014

Los nanomateriales constituyen un campo emergente en la ciencia. Con las investigaciones científicas podemos determinar que los nanomateriales obtenidos tienen numerosas aplicaciones comerciales y tecnológicas.

Esta clase de tecnología se está empezando a incorporar a los edificios y es importante para los arquitectos y constructores entender este tipo de vidrios inteligentes con el fin de encontrar la solución óptima para cada proyecto. Así, para la arquitectura y construcción, el cromismo en una ventana permite el dinamismo, sin perder de vista el objetivo estético y al mismo tiempo brindar un confort térmico al usuario.

## **1.2 Planteamiento del problema**

La energía del Mundo se utiliza principalmente en edificios en un 30%-40% y en algunos países alcanza el 70% (G. Granqvist, 2012). Es por esto, la necesidad de implementar tecnologías en los grandes edificios, siendo esta industria una de las más contaminantes y generadoras del dióxido de carbono en el mundo.

La luz del día constituye uno de los mayores desafíos de diseño de los edificios en climas soleados, debido a la cantidad inmensa de iluminación recibida del cielo y a las largas horas de sol. La colocación, el área, y las características del cristal contribuyen decisivamente al aprovechamiento eficaz de la luz del día. Las ventanas representan normalmente cerca de 25-40% del área de la pared de los edificios eficazmente diseñados para aprovechar la luz diurna. En algunos edificios, alcanza hasta 80-100%. El uso de edificios completamente vidriados se ha convertido en una tendencia extendida. La mayoría de las ventanas dejan entrar demasiada luz que crean calor y fulgor innecesarios.

Las técnicas eficientes de aprovechamiento de la luz del día dependen de la exposición apropiada del cristal y de las ventanas, y de las características de funcionamiento tales como Transmitancia y coeficiente de ganancia del calor solar del vidrio. Las funciones primarias de aberturas vidriadas en edificios son, dejar entrar la luz natural en el edificio y permitir la vista al aire libre. Sin embargo, la entrada incontrolada de la energía solar por aberturas esmaltadas tiene ciertas desventajas. (Juan Bisquert, 2006)

Inicialmente los problemas de efectividad de energía en clima frío, se resolvieron con vidrios para ventanas aislantes con baja emisividad (baja-e) que se extendieron en los años 1980. Los recubrimientos de baja-e son importantes porque reducen las pérdidas de calor por radiación desde el interior a través del esmalte. Estos recubrimientos para climas fríos bloquean la radiación de infrarrojo lejano al visible

a partir de cuerpos fríos, y transmiten la mayor parte del visible y también el IR cercano al visible, por lo tanto no realizan un considerable filtrado del calor radiante que entra al edificio. En cambio los requerimientos de climas cálidos son diferentes. Se trata de proporcionar luz natural sin imponer una penalización excesiva en términos de calor no deseado. La solución a este problema consiste en desarrollar recubrimientos espectralmente selectivos que transmitan todo (o la mayor parte de) el espectro visible mientras reflejan todo el infrarrojo y el ultravioleta (Juan Bisquet, 2006).

Los vidrios que forman parte de la envolvente térmica de los edificios son responsables de que una cierta cantidad de calor atraviese dicha envolvente, en forma de conducción y convección. Para reducir la demanda de refrigeración, hasta ahora se había considerado la instalación de protecciones solares, tales como toldos y persianas exteriores. Sin embargo, estos elementos no siempre resultan aceptables desde el punto de vista del diseño estético del edificio. En ocasiones, con el fin de eliminar los problemas de deslumbramientos por iluminación natural se tiende a mantener las persianas bajadas durante el día, especialmente en edificios de uso administrativo, disparándose el consumo de energía eléctrica para alumbrado y climatización. (Renedo Estébanez, Carlos 2014). Recientemente, la necesidad de crear conciencia por la conservación ambiental global y la reducción del uso de energía eléctrica al igual que la disminución del CO<sub>2</sub> nos han llevado a crear nuevos sistemas de ahorro energético (Tai-Yu Shih, 2011). El sistema de ventanas electrocrómicas proporciona una solución eficiente y dinámica a la condición estática de los sistemas de vidrio convencionales.

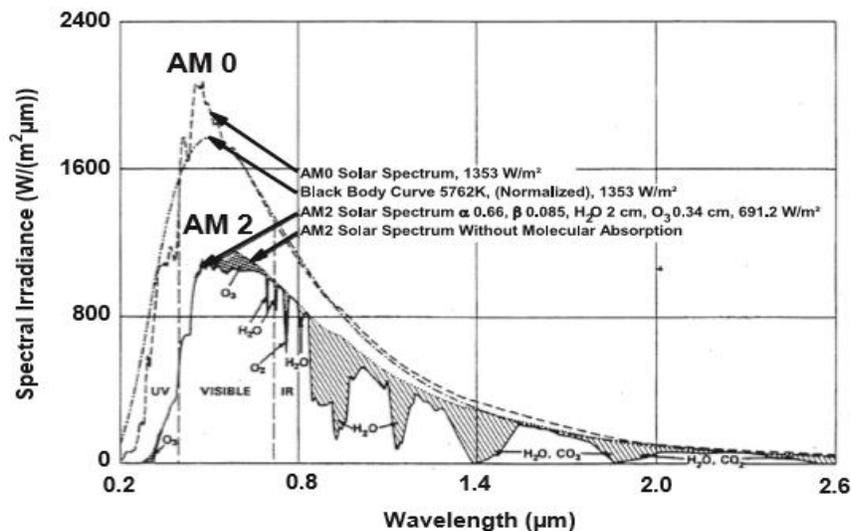
### 1.3 Marco teórico

- **Electrocromismo**

Electrocromismo (EC) es definido como un fenómeno en el cual un cambio de color aparece en la presencia de un voltaje aplicado, implica la inyección y extracción reversible de iones dentro de un anfitrión con la aplicación de un potencial eléctrico. Los dispositivos electrocrómicos tienen diversas aplicaciones como: espejos de automóvil, quemacocos de automóvil, lentes, etiquetas, papel y ventanas electrocrómicas. (Shinh-Yuan Lin et. al., 2012)

- **Radiación Solar**

La radiación solar en la superficie de la tierra está localizada aproximadamente entre los 300nm, donde la radiación visible (VIS) se encuentra entre los 389nm y 780nm. La radiación ultravioleta (UV) e infrarroja (NIR) están localizadas debajo y arriba de la región VIS respectivamente (B.P. Jelle, 2013).



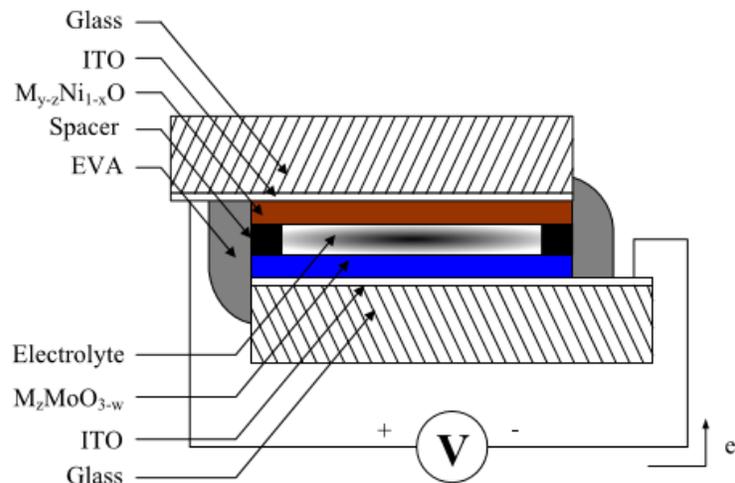
**Figura 1.4** Representación de la radiación solar en el espacio y en la superficie de la tierra, ambas con y sin absorción molecular en la atmósfera.

Fuente: B.P. Jelle, 2013

La radiación solar a través de un material tiene las propiedades de: trasmisión, la luz atraviesa directamente a través del material; absorción, la radiación solar es absorbida a través del material convertida en calor y reflexión, que no representa un efecto térmico en el material. La regularización de la reflectancia representa la mejor manera de modular la transmisión de radiación solar en los vidrios electrocrómicos (B.P. Jelle, 2013).

- **Estructura de un dispositivo electrocrómico**

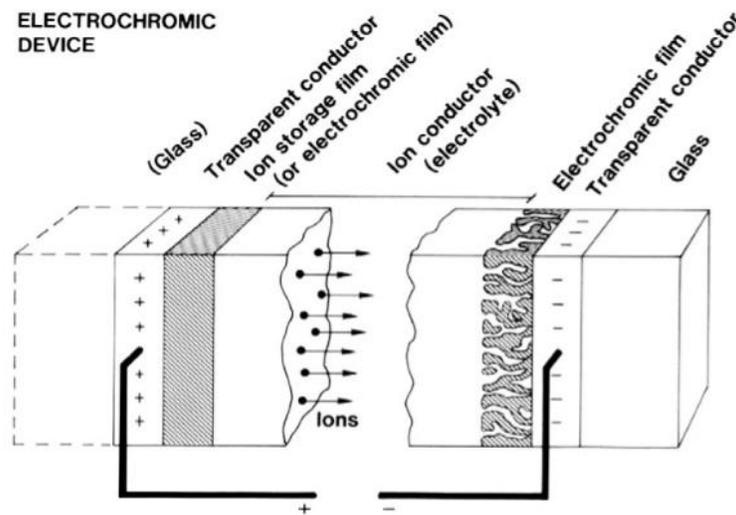
El dispositivo electrocrómico tiene una estructura de capas superpuestas en forma de “sándwich”, con los mismos elementos básicos de una celda electroquímica de corriente directa: un ánodo, un electrolito y un cátodo (Granqvist, 2002). Cada electrodo está formado por un sustrato de vidrio que le da soporte al arreglo electroquímico. El DE se realiza juntando ambos electrodos y colocando entre ellos una capa de electrolito (Georg y Col., 2009). En un dispositivo con doble capa electrocrómica, ambas películas se tintan y se blanquean juntas. Los dos materiales pueden ser cambiados simultáneamente para proveer de un contraste óptico y mayor eficiencia en la coloración.



**Figura 1.5:** Configuración esquemática de un dispositivo electrocrómico  
Fuente Shih-Yuan Lin et. al. 2014.

- **Funcionamiento de un dispositivo electrocrómico**

La variabilidad de la Transmitancia óptica resulta de las películas electrocrómicas, las cuales alteran su absorción óptica cuando los iones son insertados o extraídos a través de un electrolito céntricamente posicionado. La transportación de iones es más fácil para iones pequeños y protones ( $H^+$ ) o iones de litio ( $Li^+$ ) son usados en la mayoría de los dispositivos electrocrómicos (Granqvist, 2014).



**Figura 1.6:** Diseño de un dispositivo electrocrómico de cinco capas. Las flechas representan el movimiento de los iones con un voltaje aplicado.  
Fuente: Granqvist, 2014.

Los iones son movidos en el dispositivo electrocrómico cuando se le aplica un voltaje externo entre dos conductores transparentes. El voltaje requerido es solamente de 1 V dc, así que la alimentación es fácil y puede ser lograda en dispositivos fuera de la red con el uso de fotovoltaicos integrados. Otras implementaciones pueden tomar ventaja de nano generadores mecánicos trabajando con efectos piezoeléctricos, piroeléctricos o triboeléctricos. (Granqvist, 2014).

En dispositivos pequeños, el voltaje puede ser aplicado directamente a los conductores transparentes. Sin embargo en dispositivos grandes como ventanas inteligentes requieren de una barra colectora alrededor de la película conductora transparente a fin de lograr una buena eficiencia y distribución uniforme. (Granqvist, 2014).

- **Materiales**

Los vidrios hacen la función de soporte para la estructura, las películas de óxido de indio dopado con estaño (ITO) se utilizan como conductores transparentes, el óxido de Tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) y el óxido de Níquel (NiO) sirven como películas electrocrómicas (Granqvist, 2010). El ion litio es usado como electrolito en el centro del dispositivo.

**Óxido de Indio dopado con estaño (ITO):** Películas de óxidos conductores transparentes (TCO) han recibido atención debido a sus propiedades conductoras transparentes únicas. Han sido utilizadas ampliamente en displays, celdas solares, foto detectores y electroluminiscencia. Contactos TCO de alta movilidad con una resistencia de hoja de  $\leq 10 \Omega\text{sq}^{-1}$  y una transmisión óptica del  $\leq 80\%$  sobre la luz visible (NIR) le brinda una buena eficiencia en aplicaciones de celdas solares. Es sabido que uno de los TCOs más populares es el óxido de indio dopado con estaño (ITO), debido a sus excelentes propiedades ópticas cuando se deposita arriba de los  $250^\circ\text{C}$ . (Wenzuo Wei, Ruijin Hong, 2017)

**Óxido de níquel (NiO):** Entre todos los sistemas antiferromagnéticos óxidos, el Óxido de níquel es único y está extensivamente estudiado. Exhibe una estructura cúbica centrada ligeramente distorsionada (fcc) que aumenta estabilidad al adentrarse a la dirección (111) (Subhash Thota et. al. 2007). Películas de óxido de Níquel son un importante componente en catálisis y dispositivos electrocrómicos.

Las películas de NiO son comúnmente preparadas por evaporación, pulverización catódica, deposición electroquímica y sol gel (J.L. García Miquel et. al. 2003).

**Trióxido de Tungsteno ( $WO_3$ ):** El W es un óxido metálico semiconductor de gap indirecto con una energía de banda prohibida de 3.15 eV, valor que puede variar en dependencia de las condiciones de crecimiento. Tiene una estructura cristalina formada por octaedros unidos en sus esquinas y su estequiometría es responsable de muchas de las propiedades del material. Presenta al menos cinco modificaciones en sus fases cristalográficas, las cuales dependen de la temperatura a la cual sea sometida, siendo la fase monoclinica la más estable a temperatura ambiente (Garg et al., 2000).

- **Caracterización Físico - Química:**

**Voltamperometría Cíclica:** Experimento que involucra un cambio triangular del potencial interfacial con respecto al tiempo, a partir de un valor donde no ocurre la transferencia electrónica hasta otro llamado potencial de inversión donde si ocurre la transferencia electrónica y la pendiente de perturbación se invierte hasta un potencial final.

**XRD:** Difracción de rayos X es una herramienta utilizada para la identificación de la estructura atómica y molecular de un cristal, en la que los átomos causan un haz de rayos X y los difracta en muchas direcciones específicas. Mediante la medición de los ángulos e intensidades de estos haces difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen tridimensional de la densidad de electrones dentro del cristal. Nos sirve para medir el tamaño de la cristalita.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las

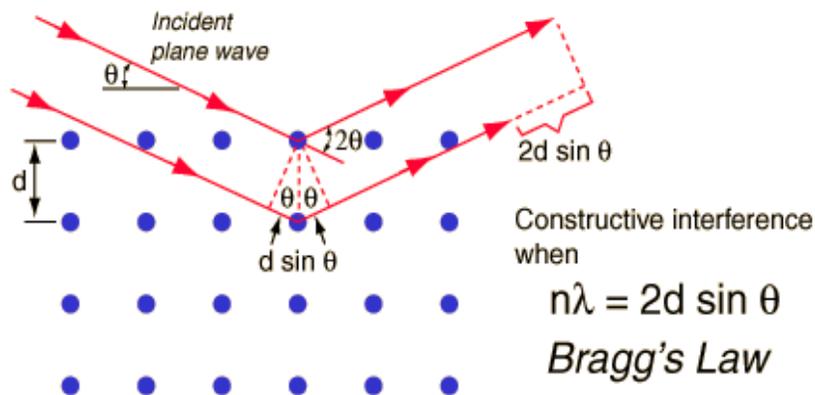
ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Los átomos de un cristal forman planos (agrupados en familias) que pueden ser más o menos densos. La estructura cristalina es una estructura simétrica y periódica. Los átomos forman unidades que se repiten periódicamente en todas las direcciones del espacio. Estos átomos también forman planos.

La difracción en sí es como una reflexión. La radiación "rebota" en el plano como si fuese un espejo y el ángulo de incidencia es el ángulo de reflexión.

Cuando se hace incidir la radiación sobre una muestra habrá planos con los que choque y planos con los que no. Si se hace girar la muestra respecto al ángulo de incidencia de la radiación se podrán abarcar todos los ángulos posibles. La DRX consiste precisamente en eso. Cada vez que la radiación choca con una familia de planos en el ángulo apropiado se produce una interferencia constructiva (ondas en fase), el detector la lee y aparece un pico en el difractograma. Los difractogramas son únicos para cada tipo de sustancia cristalina, como una huella dactilar, así que te permiten identificar la fase que tienes presente en la muestra.

Este fenómeno se resume en la Ley de Bragg (Figura 3.11):



**Figura 1.7** Diagrama de la Ley de Bragg

Fuente: <http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html>

**BET:** El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. El método BET nos permitirá obtener la porosidad y área superficial.

**TEM:** Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultra fina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Utilizada para obtener la forma de la partícula.

**SEM:** El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características micro estructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å). Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco. La gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas. Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección y, así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones.

**FTIR:** La espectroscopía infrarroja está basada en la interacción de luz infrarroja con la materia y permite la identificación de los enlaces químicos presentes.

Cuando la radiación infrarroja penetra en un material, puede ser absorbida por éste y estimular la vibración de los enlaces químicos presentes. Existe una correlación entre la frecuencia a la que una molécula absorbe radiación infrarroja y su estructura. Esta correlación permite identificar la estructura de moléculas desconocidas a partir de su espectro de infrarrojo, por lo que la espectroscopia infrarroja es una herramienta útil de análisis químico.

**EIE:** Espectroscopía de impedancia electroquímica se aplica un estímulo de potencial sinusoidal de baja amplitud, realizándose un barrido discreto de frecuencias. La respuesta de corriente será asimismo sinusoidal, pero desfasada y con amplitud proporcional al módulo de la impedancia

### **1.4 Justificación**

El departamento de Energía de los estados unidos afirma que su objetivo de “cero consumo energético” en los edificios en 2030 no puede conseguirse sin el uso de acristalamientos inteligentes. La característica de tinte variable del vidrio evita deslumbramiento, decoloración y ganancia de calor sin la pérdida de una visión. Sin duda la solución óptima para el tratamiento de la entrada de la luz diurna consiste en ventanas y fachadas de vidrio que permitan regular la luz y el calor que penetra, obteniendo de este modo un control por medio del usuario.

El vidrio se ha convertido en un material omnipresente en la arquitectura contemporánea, es por eso que hoy en día forma parte esencial en la construcción de edificios sustentables. Nuestro entorno cambia con el transcurso de las estaciones, los días y hasta las horas, sin embargo las fachadas tradicionales de los edificios no pueden responder a este cambio continuo. Los vidrios tintados electrónicamente o electrocrómicos ofrecen los medios para desarrollar fachadas dinámicas. La naturaleza estática del vidrio provoca importantes problemas en

relación con el control del calor y la luz, el confort de los ocupantes y el consumo de energía (H. Sanders y L. Podbelski, 2011).

Algunas tecnologías aplicadas al vidrio pueden ayudar a propietarios, diseñadores, arquitectos y usuarios a evitar estos inconvenientes. Esta clase de productos se está empezando a incorporar a los edificios y es importante para los arquitectos y diseñadores entender este tipo de vidrios inteligentes con el fin de encontrar la solución óptima para cada proyecto. Así, para la arquitectura y construcción, el cromismo en una ventana permite el dinamismo, sin perder de vista el objetivo estético y al mismo tiempo brindar un confort térmico al usuario.

### **1.5 Hipótesis o premisas**

La aplicación del material nanoparticulado NiO en el ánodo eficientará la ventana electrocrómica, obteniendo una reducción en las cargas térmicas que trasmite la luz solar a través de un prototipo.

### **1.6 Objetivos**

Objetivo General:

- Lograr la Implementación de un material nano estructurado basado en NiO aplicado como ánodo en una ventana electrocrómica y lograr la reducción de la carga térmica para su aplicación en edificios inteligentes.

Objetivos Específicos:

- Realizar el proceso de síntesis para obtener un nanomaterial de óxido de Níquel.
- Caracterizar el material físico-química y electroquímicamente para determinar sus propiedades elementales.
- Determinar la conductividad calorífica en un modelo experimental.

### **1.7 Metas**

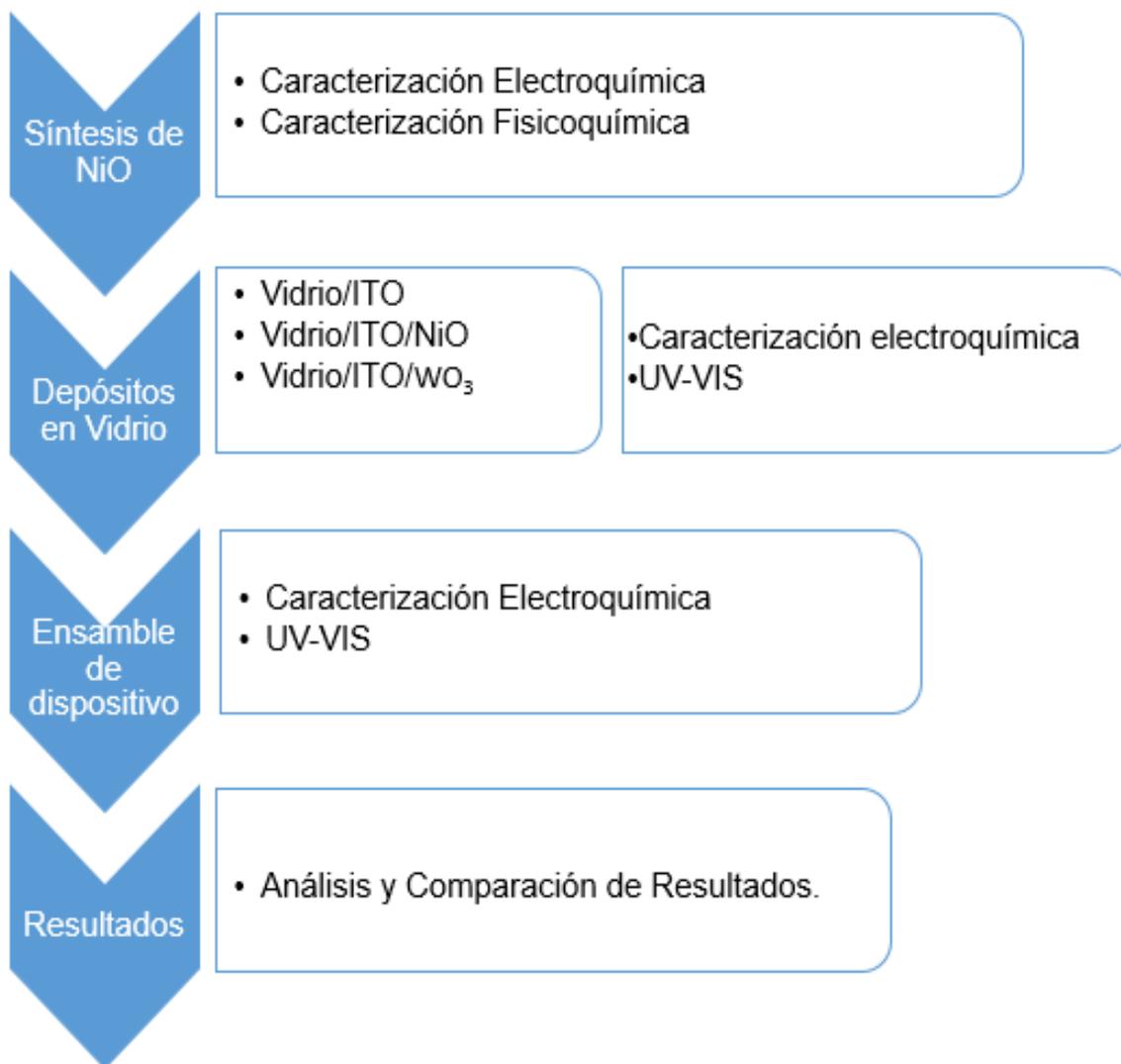
Esta investigación es un recurso para aportar al crecimiento tecnológico de ventanas inteligentes. Contribuir al avance en vidrios electrocrómicos, reportando los resultados obtenidos en la creación de un prototipo propio del Instituto Tecnológico de Chetumal.

**CAPITULO 2**  
**DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN**

## 2. Diseño de la investigación

### 2.1 Esquema metodológico

El diseño de la investigación consiste en un esquema de 4 procesos esenciales: Síntesis, depósito, ensamble y resultados. Sin embargo estos procesos se pueden repetir en cualquier momento del esquema. Teniendo la posibilidad de realizar más de una síntesis, diferentes depósitos o más de un dispositivo ensamblado.



## **2.2 Diseño experimental**

- **SÍNTESIS DE NANOMATERIAL**

Se obtendrá el nanomaterial óxido de níquel (NiO) mediante un proceso de síntesis realizado en laboratorio. Este proceso se realizará por el método de sol gel y se establecieron dos temperaturas de calcinación a 400°C y 500°C por una hora de permanencia. Para ser comparadas con un polvo de referencia de NiO comercial (Sigma Aldrich). El polvo sintetizado de NiO que presente mejores características será utilizado para su posterior aplicación en ventanas electrocrómicas.

- **CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DEL NANOMATERIAL**

La caracterización fisicoquímica de los polvos sintetizados de NiO y del comercial se realizará por medio de XRD, SEM y EDS, con la finalidad de obtener las fases del material en función de la temperatura de calcinación, el tamaño de cristal, la homogeneidad del material en polvo y su composición química elemental. Estos estudios fisicoquímicos nos permitirá conocer las propiedades elementales del material, mencionadas anteriormente, para su posterior aplicación como ánodo en un dispositivo electrocrómico.

- **CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL NANOMATERIAL**

Se realizarán pruebas electroquímicas de Voltamperometría Cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) para conocer sus respuestas electroquímicas a la corriente anódica y su comportamiento durante el proceso de oxidación y reducción. De este modo saber si el óxido de níquel tiene la propiedad de oxidar, cambiar de color y regresar a su estado inicial. Esencial en la aplicación de ventanas electrocrómicas por su constante cambio de coloración.

- DEPÓSITO EN VIDRIO

Una vez realizadas las caracterizaciones del material sintetizado de NiO a las diferentes condiciones se establecerá la muestra de óxido de níquel que será depositada en el Vidrio. Se realizaran tres depósitos:

-Primer depósito de ITO

-Segundo de ITO con el NiO sintetizado

-Tercero de ITO con WO<sub>3</sub>

El proceso será por medio de Hot spray a través de un aerógrafo depositándolo de forma manual sobre una plancha caliente. Al depósito de ITO con NiO e ITO con WO<sub>3</sub> se le realizaran pruebas UV-VIS para conocer sus propiedades individuales para su posterior ensamble de acuerdo al esquema de ventanas electrocrómicas de Granqvist.

- ENSAMBLE Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO

Se realizará el ensamble de un prototipo de ventana electrocrómica con cinco capas superpuestas respaldadas por un vidrio en cada costado, seguidos por un conductor transparente de ITO en cada vidrio, dos películas electrocrómicas de WO<sub>3</sub> y NiO respectivamente unidos por Ion Litio como ion conductor en el centro del prototipo. Realizándole posteriormente caracterización electroquímica y pruebas UV-VIS.

**CAPITULO 3**  
**METODOLOGÍA**

### 3. Metodología

#### 3.1. Proceso de Síntesis de nano partículas de NiO.

Se obtuvo el nanomaterial mediante un proceso de síntesis por sol-gel realizado en el laboratorio del Instituto Tecnológico de Chetumal. Para iniciar el proceso de síntesis del nanomaterial se utilizó sal precursora de Cloruro de níquel hexahidratada,  $\text{NiCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) a 1M. Se pesó el material obteniendo una cantidad de 0.9470g como se muestra en la Figura 3.1. A esta sal precursora se le agregó 20ml de 1-Butanol- $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  de J.T. Baker (Figura 3.2) como agente dispersante obteniendo una disolución como se muestra en la Figura 3.3. Esta disolución permaneció en agitación constante, por una hora en agitador Lab Companion HP3100 a 15 RPM (Figura 3.4), para obtener una mezcla homogénea de estos dos componentes. Las condiciones de este inicio de proceso se establecieron por el personal del laboratorio a Temperatura Ambiente.



**Figura 3.1** Peso de la sal precursora de Cloruro de Níquel Hexahidratada



**Figura 3.2** 20 ml de 1-Butanol agregado a la sal precursora



**Figura 3.3** Mezcla obtenida de la Sal Precursora Cloruro de Niquel con el 1-Butanol. Previo a la mezcla.



**Figura 3.4** Mezcla en Agitador Lab Companion a 15 RPM

Pasado el tiempo de agitación constante, se obtuvo una solución homogénea de color verde a la cual se le agregó el 10% en peso de Ácido Cítrico como ligando, una cantidad de 0.0947mg. El ácido cítrico previamente se molió mecánicamente en un mortero de ágata para obtener un polvo con mayor finura y libre de grumos como se muestra en la Figura 3.5. Una vez añadido el ácido cítrico se dejó en agitación constante por 24 horas a 15 RPM a temperatura ambiente, sin obtener alguna variación de color. Posteriormente, se sometió a un proceso de secado en un horno por 24 horas a la temperatura de 100°C como se muestra en la Figura 3.6, hasta alcanzar su estado de solidificación el cual finalmente obtuvo un polvo amarillento como se muestra en la Figura 3.7



**Figura 3.5** Ácido Cítrico molido mecánicamente en mortero de ágata



**Figura 3.6** Mezcla en horno a 100°C



**Figura 3.7** Polvo obtenido después de secado.

Para finalizar el proceso de síntesis se procedió a calcinar el polvo en la mufla TERLAB, a la temperatura de 400°C por una hora, como se muestra en la Figura 3.8. De este modo se eliminó el solvente y el residuo orgánico, obteniendo el polvo final de óxido de níquel (Figura 3.9). Se obtuvo una cantidad de 0.3456g de óxido de níquel (NiO).



**Figura 3.8** Mufla Terlab con NiO calcinado a 400°C



**Figura 3.9** Óxido de Níquel obtenido como resultado final

Este proceso de síntesis tiene una duración total aproximada de dos días y medio (60hrs). Este proceso se llevó a cabo en 3 ocasiones. La primera síntesis se realizó para asegurar y determinar si efectivamente se estaba obteniendo NiO como resultado de la síntesis. Esto se corroboró por medio del ensayo de Difracción de Rayos X (XRD). El proceso de síntesis se realizó una segunda vez, nuevamente a 400°C para obtener una mayor cantidad de material y una tercera síntesis variando la temperatura de calcinación a 500°C por una hora.

Para fines comparativos y de referencia se adquirió y caracterizó un óxido de níquel de referencia comercial: Nickel (II) Oxide 481793-5G de Aldrich. Por lo que se comparó este último con los polvos sintetizados en el laboratorio y sus respectivas

caracterizaciones, por medio de XRD, SEM, EDS y pruebas electroquímicas realizadas a los tres compuestos (Figura 3.10).



**Figura 3.10** Muestras a Caracterizar: Nickel (II) Oxide Aldrich y Oxido de Níquel realizado en el laboratorio a 400°C y 500°C

### 3.2. Pruebas de Difracción de Rayos X (DRX)

Para determinar los difractogramas de las muestras se colocaron en porta muestras con una profundidad aproximada de 1mm con ayuda de una espátula. Posteriormente se colocaron en el equipo de Rayos X D8 Advanced de Bruker (Figura 3.11), localizado en el Instituto Tecnológico de Cancún (ITC). Al iniciar el proceso se realizó un lavado del porta muestras con agua des ionizada y un secado al horno. Este procedimiento se realizó en cada cambio de Muestra: NiO 400°C, 500°C y NiO comercial.

Una vez colocadas las muestras se procedió a analizarlas, obteniendo los difractogramas correspondientes, que se interpretaron con el apoyo de tarjetas de la LCDD (International Centre for Diffraction Data) obtenidas por personal del laboratorio en el ITC. Estas tarjetas sirvieron para identificar las fases presentes en las muestras.

Para determinar el tamaño del cristal se utilizó la ecuación de Scherrer. Se utiliza en la determinación del tamaño de cristales en forma de polvo. Mediante los difractogramas obtenidos en el equipo de XRD. La fórmula relaciona el tamaño de las partículas submicrométricas o cristalitos en un sólido, con el ensanchamiento de un pico en el patrón de difracción.



**Figura 3.11** Equipo de Rayos X D8 Advanced de Bruker (ITC)

### **3.3. Pruebas de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)**

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM, por Scanning Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

Permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial que puede ir desde 50 hasta 30 000 voltios. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

La microscopia electrónica de barrido se realizó con un microscopio Tescan Vega 3 localizado en el Instituto Tecnológico de Cancún. Para la preparación de las muestras se realizó una limpieza del porta muestras hasta dejarlas libres sin ningún residuo de material anterior (Figura 3.12a). Una vez limpias se procedió a colocar cada una de las muestras en un porta muestras diferente: NiO 500°C, NiO 400° C y NiO Comercial en 7, 8 y 9 respectivamente; como se muestra en la Figura 3.12b. El depósito se realizó con ayuda de una espátula para lograr que el material se adhiriera al porta muestra.

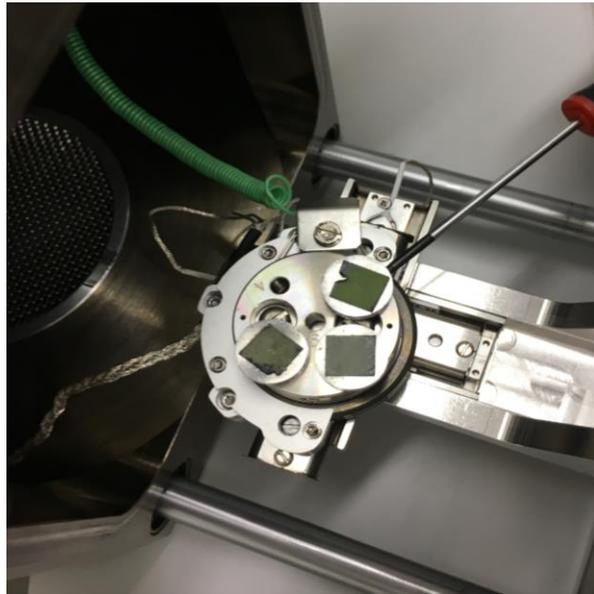


**Figura 3.12a** Porta muestras Libres de residuos



**Figura 3.12b** Porta muestras con NiO 500°C, 400°C y comercial

Una vez que los portamuestras se encontraron preparados con el óxido de níquel se procedió a colocar las tres muestras en el soporte circular del microscopio llamado platina (Figura 3.13). Este componente le da estabilidad a la muestra durante la incidencia del haz de electrones. Una vez establecidas las condiciones se prosiguió a visualizar las muestras con tres magnificaciones diferentes por cada muestra: 500X, 1000X y 5000X. Con la finalidad de observar la forma, estructura y características de una forma más precisa.



**Figura 3.13** Platina en microscopio MEB con muestras de NiO

#### **3.4. Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)**

A partir del ensayo por MEB se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Puede estar equipado con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), este permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. EDS es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada

rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie.

### 3.5. Pruebas Electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos. Que consiste en un electrodo de referencia de Plata Ag/AgCl, contra electrodo de carbón y el electrodo de trabajo. Para realizar el depósito de NiO en la celda, se disolvió el polvo de material en alcohol isopropílico y con ayuda de una micropipeta se depositó en la celda (Figura 3.14). Quedando el material adherido, una vez secado el alcohol como se muestra en la Figura 3.15.



**Figura 3.14** Micropipeta y celda utilizadas en las pruebas

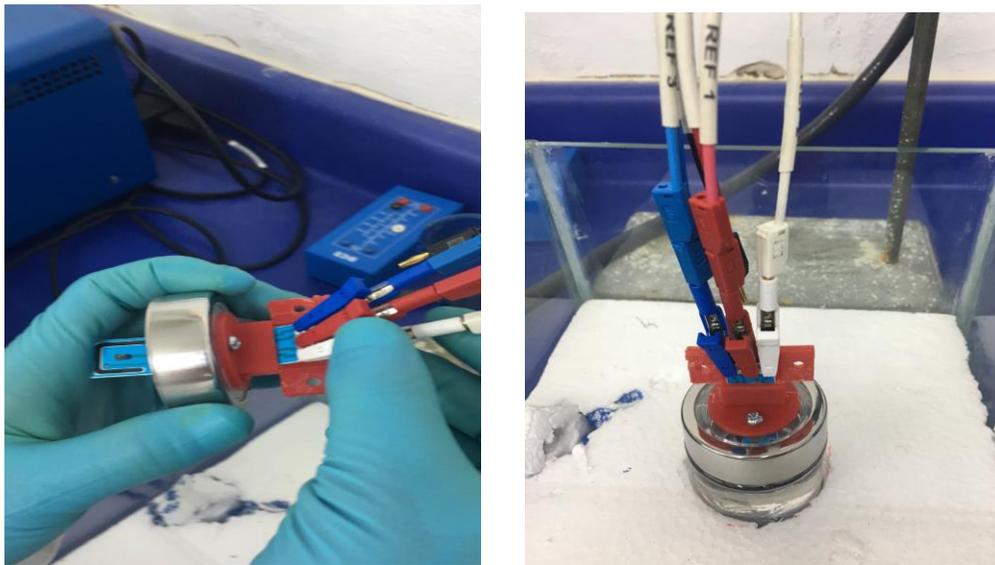


**Figura 3.15** Depósito de NiO en la Celda electroquímica

Este procedimiento se realizó en tres ocasiones: con el NiO calcinado a 400°C, NiO 500°C y NiO comercial. Se utilizó la misma celda en las tres ocasiones, con una limpieza de la celda electroquímica con agua desionizada antes de cada depósito.

Para la preparación de la celda electroquímica se requirió obtener previamente la solución electrolítica. En este caso se utilizaron tres diferentes soluciones: Hidróxido de Potasio (KOH), Ion Litio (Ion-Li) y Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Para

conocer el comportamiento del NiO en los distintos medios. Una vez obtenida la solución electrolítica se depositó en la celda electroquímica dentro de un recipiente elaborado en el Instituto Tecnológico de Chetumal junto con el electrodo de referencia, el contra electrodo y el electrodo de trabajo (Que se encontraban ya en conjunto en la celda electroquímica). Para finalizar el proceso, se realizaron las conexiones correspondientes como se muestra en la Figura 3.16. Una vez fijada la celda se procedió a realizar el análisis correspondiente.



**Figura 3.16** Montaje de la celda electroquímica

Los análisis se realizaron en un potenciostato BIOLOGIC SP 150 con ayuda del Software EC- Lab V11. 10, en el Instituto Tecnológico de Chetumal (Figura 3.17). Se realizaron pruebas de voltamperometría Cíclica (VC) Voltamperometría Lineal (VL) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), a una ventana de potencial de -6 hasta 1.2 dependiendo el electrolito utilizado. Se estableció una velocidad de barrido de 50mV/s a Temperatura ambiente. Después de analizar las tres muestras en los tres electrolitos correspondientes se obtuvieron las gráficas de VC, CL y EIE.



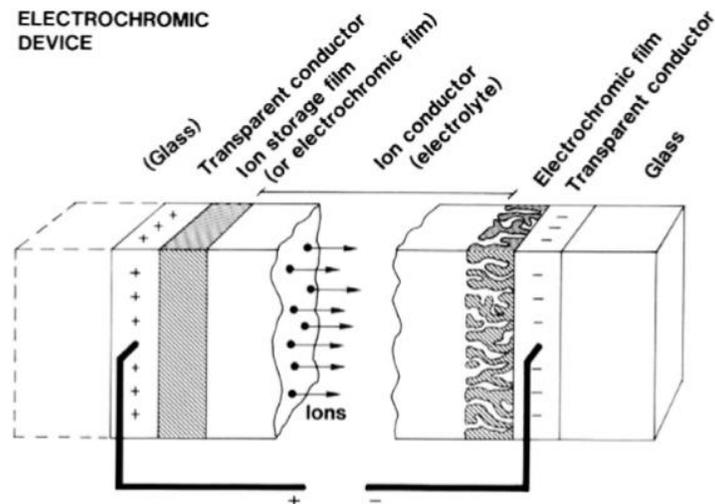
**Figura 3.17** Celda electroquímica conectada al potenciostato BIOLOGIC SP 150 con ayuda del Software EC- Lab V11. 10

### **3.6. Depósito de ITO en Vidrio**

Una vez realizadas las caracterizaciones de los polvos de óxido de Níquel se procedió a realizar los depósitos en el Vidrio. Para ello se siguió el esquema de Granqvist para dispositivos electrocrómicos (Figura 3.18). En el vidrio, que funciona como soporte del dispositivo, se procedió a depositar óxido de indio dopado con estaño (ITO) con la técnica Hot Spray. Este ITO funcionará como una película conductora transparente.

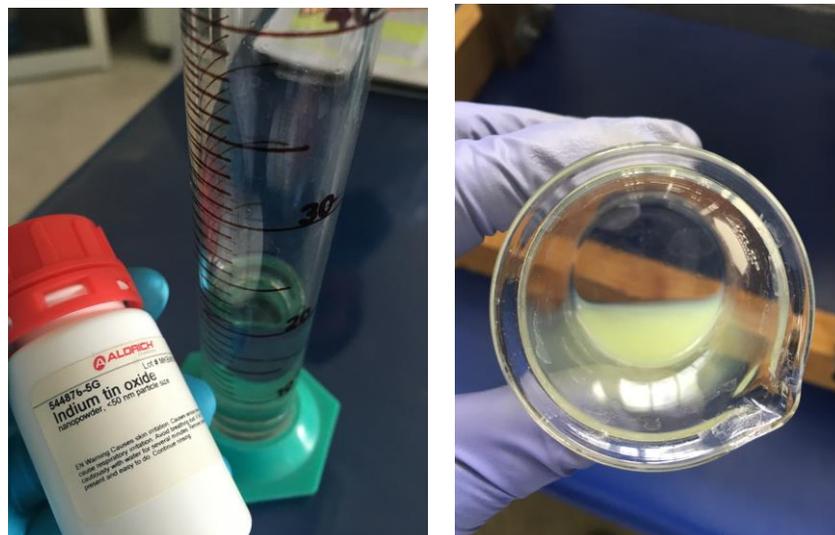
De acuerdo a las caracterizaciones, el óxido de níquel sintetizado que presentó mejores propiedades fue el calcinado a 500°C, es por eso que fue el material seleccionado para realizar el deposito en vidrio después de la capa de ITO en todos los depósitos realizados. Este funcionará como material electrocrómico.

Una vez realizado el depósito de ITO/NiO en el vidrio se tendrá formada la parte anódica de la ventana electrocrómica que posteriormente podrá unirse con la parte catódica para formar un prototipo.



**Figura 3.18** Estructura de un dispositivo electrocrómico  
Fuente: Claes G. Granqvist, 2014

El primer depósito se realizó en un vidrio de 10x10 cm. Para iniciar el proceso, el vidrio se fijó a la plancha. Posteriormente se calienta la plancha y se inicia el proceso de depósito manual por medio de un aerógrafo. Para iniciar se obtuvo ITO de Aldrich (indium tin oxide 544876-5G) y se mezclaron 10mg de este compuesto en 20ml de isopropanol (Figura 3.19), esta mezcla se mantuvo en agitación constante por 15 minutos a 20 RPM.

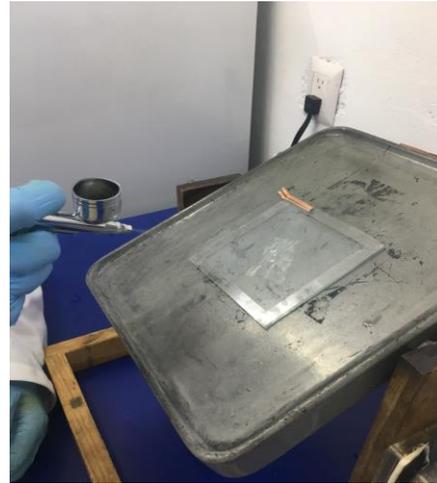


**Figura 3.19** Mezcla de isopropanol e ITO

Una vez homogeneizados estos componentes se agregaron al compartimiento del aerógrafo (Figura 3.20) y se procedió a realizar mecánicamente el depósito. Este proceso se realizó con movimientos aleatorios de izquierda a derecha, a una distancia aproximada de 10cm del vidrio (Figura 3.21).



**Figura 3.20** Vaciado de mezcla en el compartimiento de aerógrafo



**Figura 3.21** Depósito de ITO en Vidrio

Para finalizar el proceso, se añadieron pequeños pedazos de cobre en un extremo funcionando como conductores desde el ITO a la celda para la aplicación de Voltaje (Figura 3.22). Se realizó el mismo proceso de depósito en cuatro vidrios diferentes para poder hacer pruebas de voltaje y ensamblar dos dispositivos.



**Figura 3.22** Vidrios con depósito de ITO con cobre ya instalado

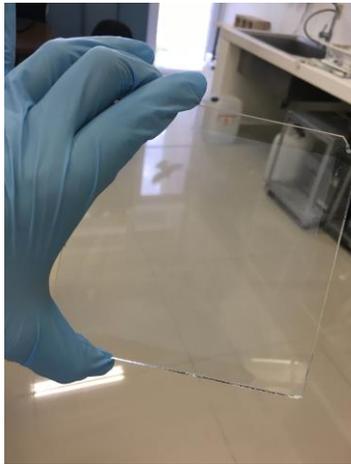
El segundo depósito se realizó con el mismo procedimiento de Hot Spray. Sin embargo en esta ocasión la variante fue el tamaño del cristal, reduciéndolo a 2x1cm para observar su funcionamiento en una menor superficie. En esta ocasión se depositó 0.2g de ITO. El procedimiento fue manualmente, con el ITO depositado en el compartimento del aerógrafo y en una plancha con temperatura como se muestra en la Figura 3.23.



**Figura 3.23** Depósito de ITO en Vidrio de 2x1cm por Hot Spray

### **3.7. Depósitos de NiO**

Siguiendo el esquema de Granqvist para dispositivos electrocrómicos se realizó el depósito de Óxido de Níquel seguido del ITO. Para el depósito se utilizó la misma técnica por Hot Spray, como se muestra en la Figura 3.24, utilizando vidrios previamente depositados con ITO. Para el depósito de NiO se disolvieron 30mg de NiO en polvo (0.3mg por  $\text{cm}^2$ ) en 10ml de alcohol. Estos componentes se dispersaron en baño ultrasónico por 15 minutos a temperatura ambiente para después vaciarlo en el dispositivo del aerógrafo como se muestra en la Figura 3.25.



**Figura 3.24** Vidrio depositado con ITO



**Figura 3.25** NiO con alcohol en aerógrafo para realizar el depósito

Para realizar el depósito se colocó el vidrio con ITO en una plancha, calentada a 30°C (Figura 3.26) y se procedió a depositar mecánicamente con el aerógrafo en movimientos aleatorios de izquierda a derecha a una distancia aproximada de 10cm del vidrio como se muestra en la Figura 3.27. Una vez terminado este proceso el vidrio se sometió a un secado en estufa por 24 horas. Hasta llegar al resultado final como el que se muestra en la Figura 3.28.



**Figura 3.26** Vidrio con ITO colocado en plancha a 30°C



**Figura 3.27** Depósito de NiO en Vidrio



**Figura 3.28** Proceso finalizado de vidrio depositado con ITO y Níquel

### 3.8. Ensamble del Dispositivo

Para el ensamble del dispositivo se utilizó el modelo de Granqvist que consiste en un dispositivo estándar está compuesto de cinco capas superpuestas respaldado por un sustrato transparente simple. Los materiales electrocrómicos utilizados en este prototipo son el óxido de Tungsteno y Níquel. Los vidrios hacen la función de soporte para la estructura, las películas de óxido de indio dopado con estaño (ITO) se utilizan como conductores transparentes, el óxido de Tungsteno ( $WO_3$ ) es la película electrocrómica catódica y el óxido de Níquel (NiO) funciona como película electrocrómica anódica. Con una distribución como se muestra en la Figura 3.29.



**Figura 3.29** Distribución de los componentes en el dispositivo electrocrómico a elaborar

Una vez terminados los depósitos se procedió a ensamblar el dispositivo. El vidrio depositado con ITO y NiO se unió con el segmento correspondiente a la parte catódica que consiste en el depósito de ITO con Trióxido de Tungsteno ( $WO_3$ ) previamente elaborado en el Instituto Tecnológico de Chetumal. Se unió por medio de silicón Sista para vidrio y aluminio (Figura 3.30), dejando un espacio en el medio para la posterior aplicación de Litio al centro del dispositivo. Una vez seco el silicón se procedió a aplicar el litio por medio de una aguja por un orificio previamente elaborado como se muestra en la Figura 3.31.

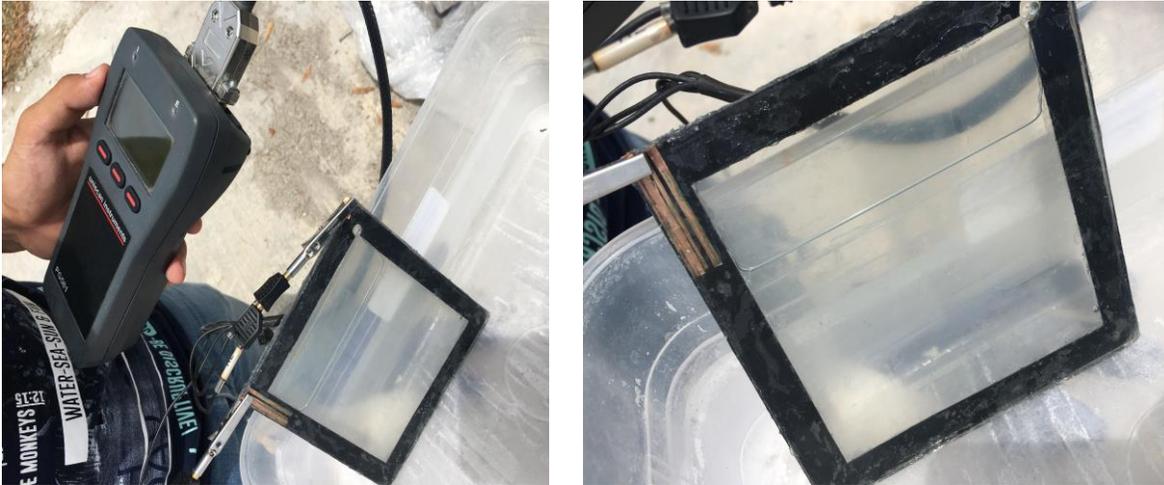


**Figura 3.30** Ensamblaje de dispositivo por medio de silicón para vidrio y aluminio



**Figura 3.31** Aplicación de Litio en el centro del dispositivo

Una vez ensamblados todos los componentes del prototipo de ventana se procedió a aplicarle un voltaje por medio de un Potenciostato galvanostato portátil como se muestra en el Figura 3.32. Sin embargo, al aplicarle voltaje el dispositivo no reacciono de la forma esperada. Se realizó por segunda ocasión el ensamblaje de todo un nuevo dispositivo siguiendo el mismo procedimiento, cuidando que no quedaran espacios vacíos en el pegamento. No obstante al aplicarle voltaje no se logró ver un cambio significativo en el color visible del dispositivo.



**Figura 3.32** Voltaje aplicado al prototipo de Ventana electrocrómica ensamblada, por medio de un potencióstato galvanostato portátil

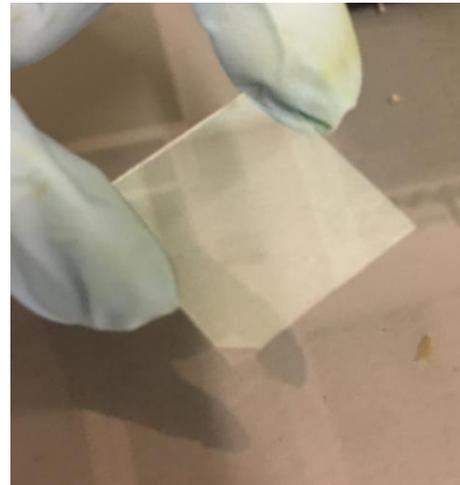
### **3.9. Pruebas UV-Vis a la parte anódica de la ventana**

Debido a que el ensamble del dispositivo no reaccionó de la forma esperada al aplicarle las pruebas, se procedió a regresar a un prototipo más pequeño. Se realizó el depósito de óxido de níquel en un vidrio de 2.5 x 2.5 cm que contaba con ITO ya acoplado al vidrio.

Teniendo en cuenta las caracterizaciones realizadas al NiO elaborado en el laboratorio se dedujo que el NiO a utilizar para el depósito final sería el NiO a 500°C. El depósito se realizó vía hot spray por medio de un aerógrafo en forma mecánica sobre una plancha calentada a 30°C (Figura 3.33). Con movimientos aleatorios cortos de izquierda a derecha buscando cubrir toda la superficie del vidrio de forma homogénea (Figura 3.34). El peso inicial del vidrio fue de 1.7358g y el peso con el NiO depositado fue de 1.7363g. De igual manera se realizó el depósito del NiO comercial con este mismo procedimiento, sin embargo hubo una nula adherencia al vidrio en el NiO Comercial.

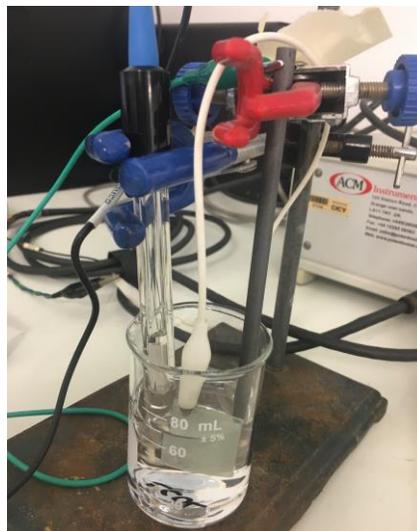


**Figura 3.33** Depósito de NiO en vidrio sobre plancha calentada a 30°C



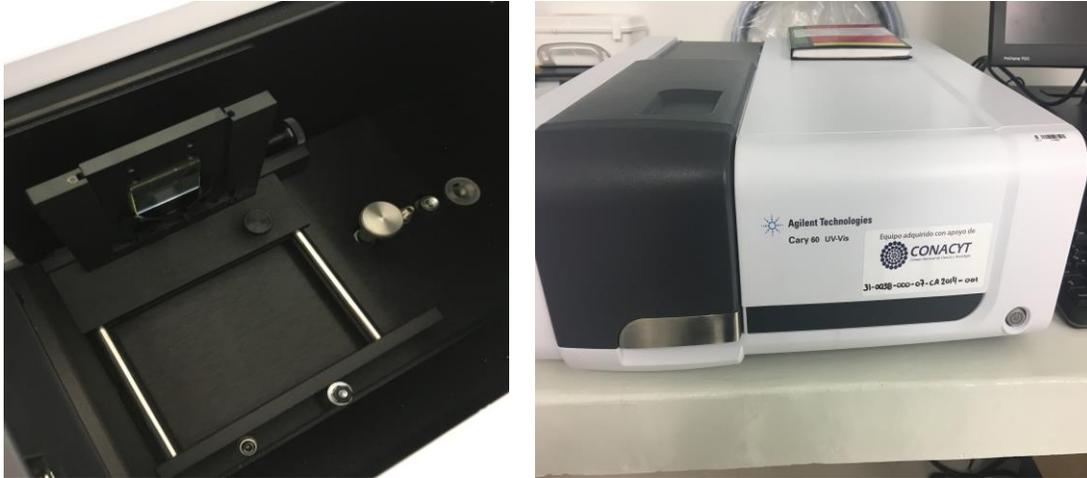
**Figura 3.34** NiO sobre Vidrio, con ITO ya depositado

Una vez depositado el NiO en el vidrio se realizó una celda de tres electrodos esto con la finalidad de aplicarle potenciales correspondientes de -200mv, 200mv y 500mv y posteriormente hacer las pruebas de UV visibles. El electrodo de referencia que se utilizó fue Cloruro de Mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) y como electrolito 0.5M de hidróxido de potasio ( $\text{NaOH}$ ). El vidrio fue puesto directamente conectado a un caimán como electrodo de trabajo. (Figura3.35)



**Figura 3.35** Celda electroquímica utilizada para la aplicación de potenciales.

Para finalizar el proceso la muestra se sometió a los diferentes potenciales. Por cada voltaje se le realizó una espectroscopia de UV visible. Utilizando el equipo de UV-VIS: Cary 60 de Agilent Technologies (Figura 3.36) con el complemento del programa EC-Lab, obteniendo así las gráficas correspondientes a las absorbancia y UV-visible del Vidrio con el NiO depositado.



**Figura 3.36** UV- Vis Cary 60 de Agilent Technologies

**CAPITULO 4**  
**RESULTADOS Y ANÁLISIS**

#### 4. Resultados y análisis

##### 4.1. Caracterización del nanomaterial mediante Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos por medio de Difracción de Rayos X de los polvos sintetizados de NiO a las diferentes temperaturas y el comercial son presentados a continuación.

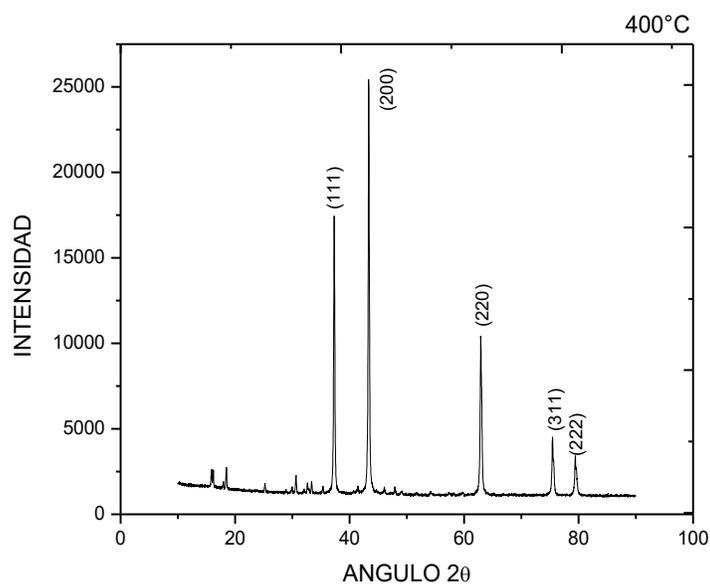
La Figura 4.1, corresponde al patrón de DRX de los polvos calcinados a 400°C (Figura 4.1) donde se observa que la indización de los picos corresponde a la estructura cúbica del NiO, de acuerdo a las tarjetas de la LCDD. El tamaño promedio de cristalita fue de 28.420nm.

El tamaño de cristalita en las tres muestras se calculó por medio de la fórmula Sherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

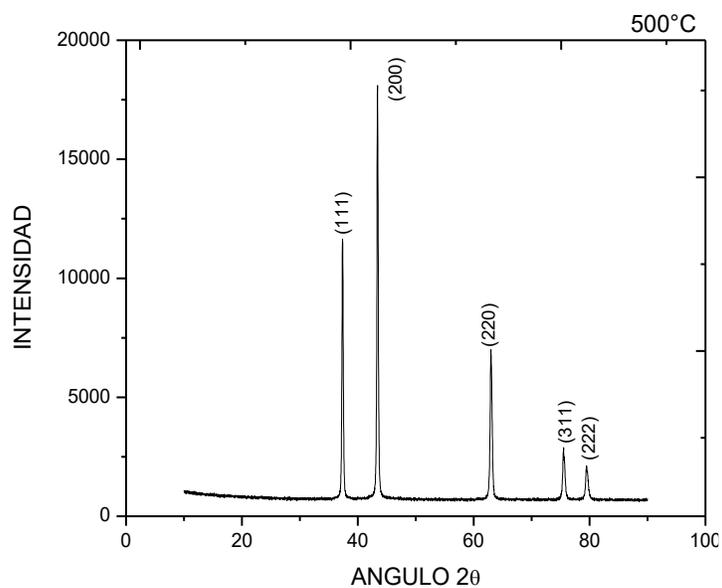
Dónde:

- $\tau$  es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos), que pueden ser más pequeños o iguales al tamaño del grano;
- $K$  es un factor de forma adimensional, con un valor cercano a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0,9, pero varía con la forma real del cristalito;
- $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X.
- $\beta$  es la línea que se amplía a la mitad de la intensidad máxima ( FWHM ), después de restar la línea instrumental que ensancha, en radianes . Esta cantidad también se denota a veces como  $\Delta (2 \theta )$ ;
- $\theta$  es el ángulo de Bragg (en grados).



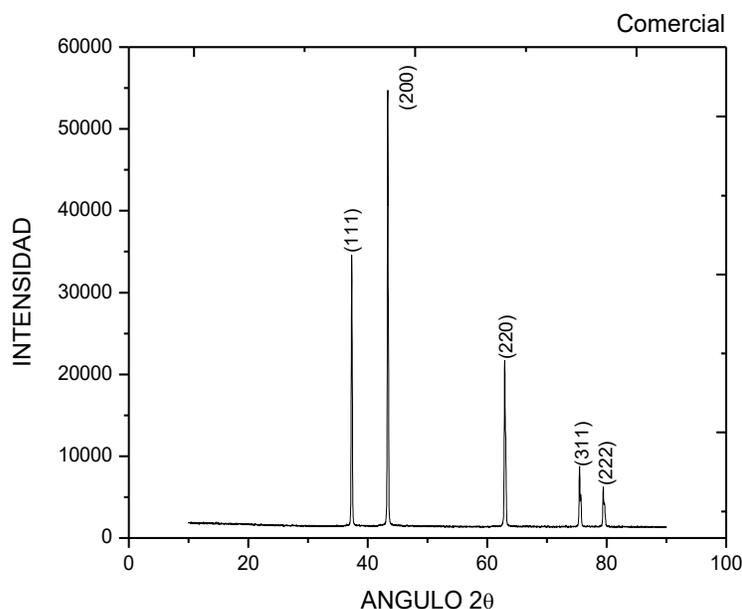
**Figura 4.1** Patrón de DRX de la muestra calcinada a 400°C

En la Figura 4.2 se puede observar el patrón de difracción de los polvos sintetizados y calcinados a 500°C. La indización de los picos de difracción correspondieron igualmente a la estructura cúbica del NiO. A diferencia de los polvos calcinados a 400°C, en estos no se presentó trazas de impurezas. Por otra parte, se obtuvo un tamaño promedio de cristalita de 23.865nm.



**Figura 4.2** Patrón de DRX de la muestra calcinada a 500°C

En la Figura 4.3 se muestra el patrón de difracción de la muestra de NiO Comercial (4817993-5G, Nickel (II) Oxide, Sigma Aldrich) obteniendo un tamaño de partícula de 39.965nm. De igual manera se observó la indización de los picos de difracción correspondientes a la estructura cúbica del NiO.



**Figura 4.3** Patrón de DRX de la muestra NiO Comercial

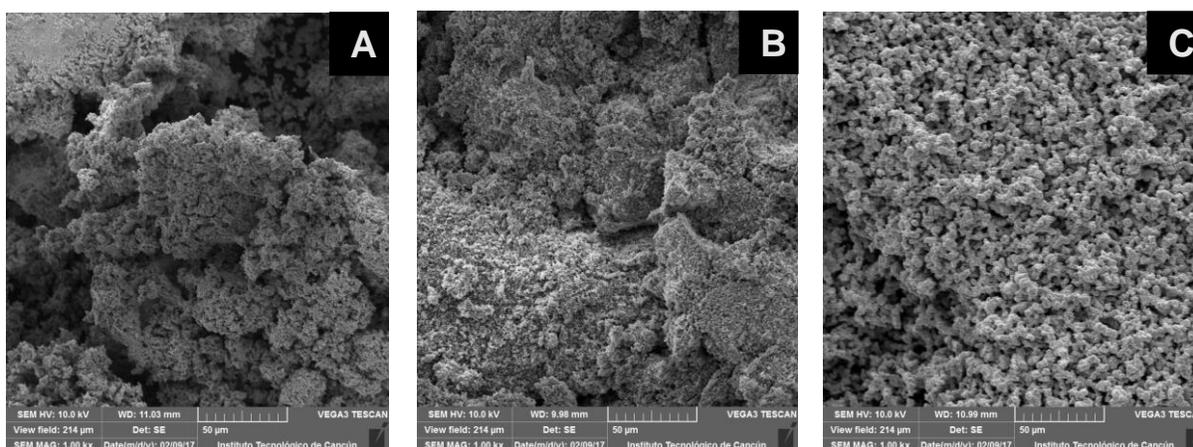
De acuerdo a los resultados de DRX se observó un tamaño mayor de cristallita en la muestra de NiO comercial (Sigma Aldrich) de 39.965nm en comparación a las muestras calcinadas en el laboratorio de 400°C y 500°C de 28.420nm y 23.865nm respectivamente. De estas dos muestras, la que presentó un menor tamaño fue la muestra calcinada a 500°C. Aunque el tamaño de cristallita no tiene una variación amplia entre muestras se puede inferir que la muestra a 500°C no presenta impurezas y demuestra mejores propiedades de movilidad de electrones debido a que la transportación de iones es más fácil en iones pequeños cuando son insertados o extraídos a través del electrolito. Se puede observar que en las tres muestras de NiO se observa el mismo plano preferencial (200) en su fase cúbica.

## 4.2. Caracterización del nanomaterial mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de Microscopía Electrónica de Barrido obtenidos con un microscopio marca Tescan Vega 3. Se eligieron las magnificaciones que revelaron mayores detalles superficiales, entre ellas las de 1000x y 5000x por cada muestra de NiO 400°C, NiO 500°C y NiO Comercial.

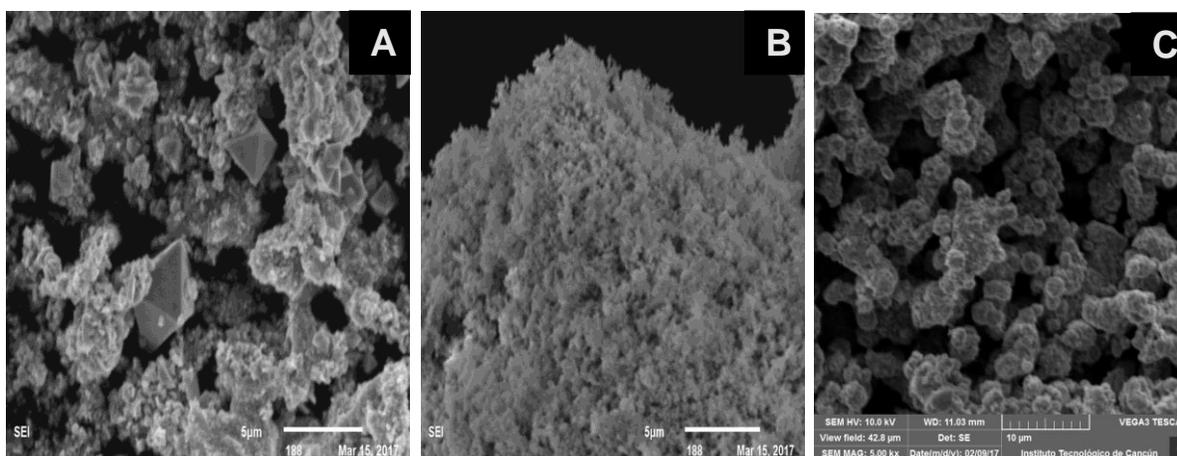
## 4.3. Imágenes de MEB

Las micrografías de la Figura 4.4, corresponden a los polvos de NiO a 1000X aumentos. En la Figura 4.4-C se logra observar la forma de las partículas homogéneas, sin embargo se encuentran dispersas en comparación a los materiales sintetizados. En la Figura 4.4-A se observa una mayor aglomeración en las partículas y una distribución homogénea en esta magnificación. En la Figura 4.4-B se observa homogeneidad en la forma de las partículas y una mayor aglomeración debido a que contienen menor tamaño de partícula, que se corrobora en las micrografías a mayores aumentos.



**Figura 4.4** Microscopia electrónica de barrido de NiO a 1000x con una calcinación de **A)** 400°C, **B)** 500°C, **C)** NiO comercial

En una mayor magnificación como lo es 5000x como se muestra en la Figura 4.5 se puede observar la proporción del tamaño de las partículas de NiO. En el polvo calcinado a 400°C (Figura 4.5-A) se puede observar una amplia distribución de tamaño desde un rango submicrónico hasta partículas alrededor de 5 micras en forma de poliedros, probablemente debido a la baja temperatura de calcinación. En la muestra calcinada a 500°C (Figura 4.5-B) se observó una distribución del tamaño de partícula más homogénea. También se observó un tamaño más pequeño en comparación a las dos muestras restantes ya que oscila los niveles submicrónicos. En la muestra de óxido de níquel comercial (Figura 4.5-C) Se logra ver de manera más precisa su aglomeración dispersa con una homogeneidad en el tamaño de sus partículas rondando las dos micras con forma de esfera.



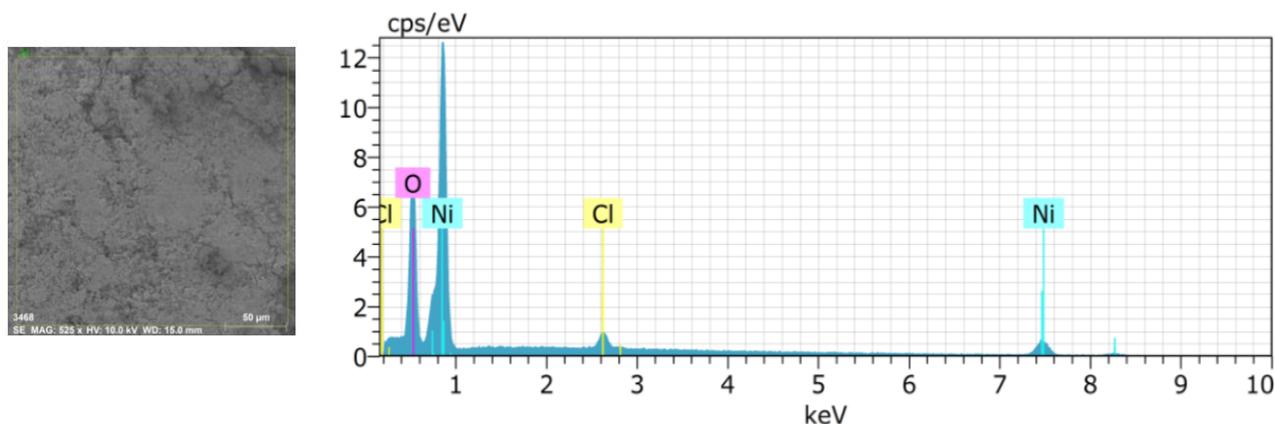
**Figura 4.5** Microscopía Electrónica de Barrido de NiO a 5000x con una calcinación de **A)** 400°C, **B)** 500°C, **C)** NiO comercial

En base a MEB los polvos sintetizados y calcinados a 500°C son los más óptimos para ser depositados en el vidrio ya que presentan la mejor distribución de tamaño de partícula del orden submicrónico y mayor cristalinidad de acuerdo con DRX. No contiene residuos de cloro como la muestra a 400°C (Que se corrobora con EDS). El tamaño de partícula presenta mayor homogeneidad sin embargo contiene mayor aglomeración de partículas debido a su tamaño, en comparación al NiO comercial.

#### 4.4. Caracterización del nanomaterial mediante Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

En el analisis por EDS del Óxido de Niquel comercial, sintestizado y calcinado a 400°C y 500°C es presentado a continuacion.

En el NiO calcinado a 400°C (Figura 4.6) podemos observar que la muestra cuenta con un residuo de Cloro que se hace presente en el patron de difracción de la Figura 4.5 y en la Tabla 4.1 donde se muestra el análisis químico semicuantitativo de los elementos. Lo que sugiere que a la temperatura de calcinación de 400°C no eliminó por completo los residuos de cloro. Sin embargo en la tabla podemos observar que es minimo el residuo con un 0.48%, aun asi podemos deducir que la calcinación a 400°C no fue suficiente para eliminarlo al 100%.



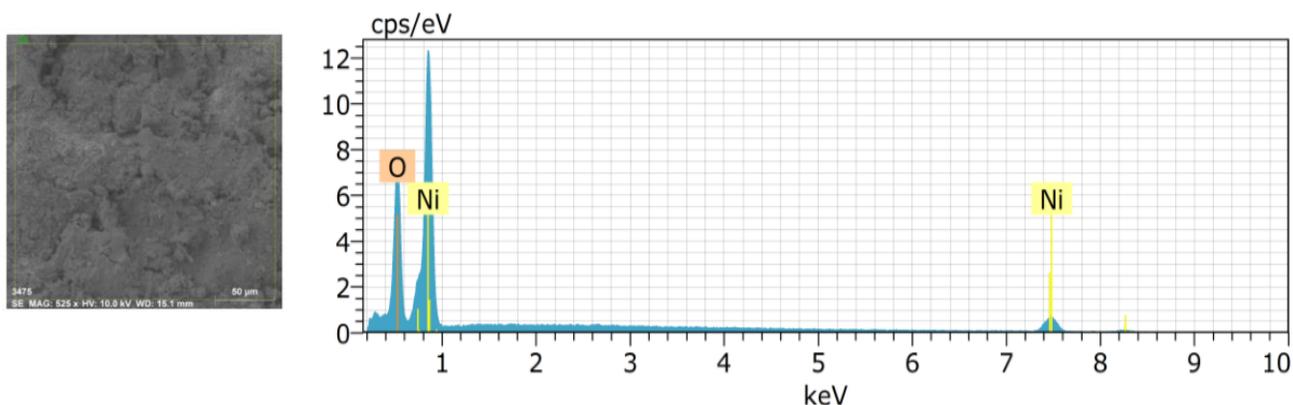
**Figura 4.6** Grafica EDS de NiO calcinado a 400°C

Tabla 4.1 Tabla EDS de NiO calcinado a 400°C

Spectrum: 24

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Nickel	L-series	67.70	67.70	37.80	23.18
Oxygen	K-series	28.78	28.78	58.95	10.48
Chlorine	K-series	3.52	3.52	3.26	0.48
Total:		100.00	100.00	100.00	

En el analisis por EDS presentado en la gráfica de análisis químico elemental (Figura 4.7), se muestra que el material calcinado a 500°C no presenta ningun residuo . Se presentan solo los elementos propios del NiO: Óxigeno y Niquel. Con una proporción del 24.22% de Ni y el 10.63% de Oxígeno. Siendo esta muestra la mejor para utilizar, en comparación a la calcinada a 400°C debido a que no contiene residuos.



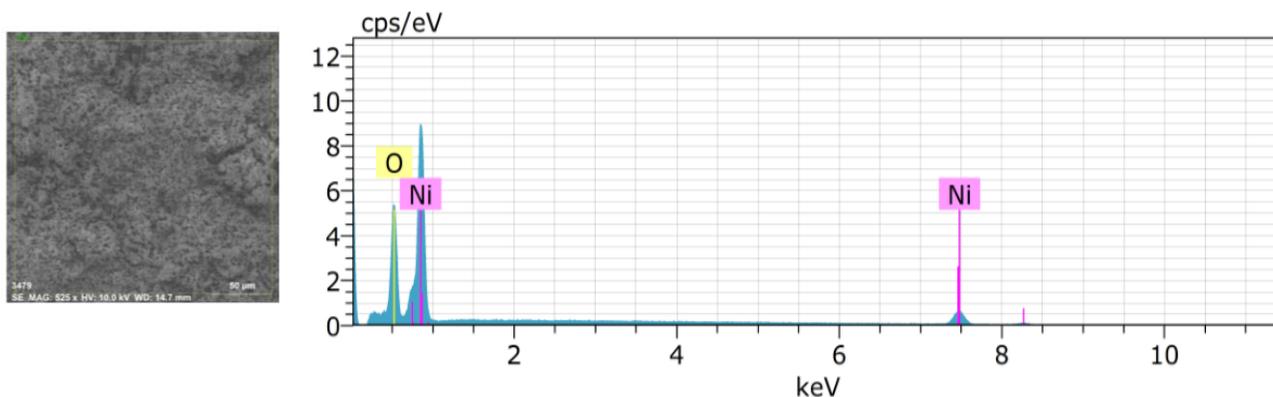
**Figura 4.7** Gráfica EDS de NiO calcinado a 500°C

**Tabla 4.2** Tabla EDS de NiO calcinado a 500°C

Spectrum: 24

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Nickel	L-series	70.77	70.77	39.76	24.22
Oxygen	K-series	29.23	29.23	60.24	10.63
Total:		100.00	100.00	100.00	

En el análisis EDS de la muestra de NiO comercial que se muestra en el Figura 4.8 podemos observar que las proporciones contenidas de Níquel y Oxígeno son muy similares a las contenidas en el NiO calcinado a 500°C, con níquel en 24.23% y Oxígeno 10.65%. Estando de igual manera en estado puro, sin residuos.



**Figura 4.8** Gráfica EDS de NiO Comercial

**Tabla 4.3** Tabla EDS de NiO comercial

Spectrum: 24

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Nickel	L-series	70.73	70.73	39.71	24.23
Oxygen	K-series	29.27	29.27	60.29	10.65
Total:		100.00	100.00	100.00	

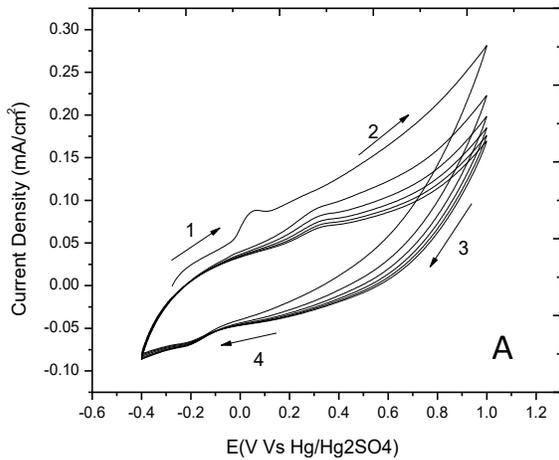
En este caso podemos deducir, de acuerdo a las Tablas de EDS que el NiO comercial y el NiO calcinado a 500°C tienen proporciones de elementos muy similares y ambos están en un estado puro. A diferencia del NiO calcinado a 400°C que presenta, aunque en poca proporción, residuos de cloro que no se lograron eliminar.

#### 4.5 Pruebas electroquímicas

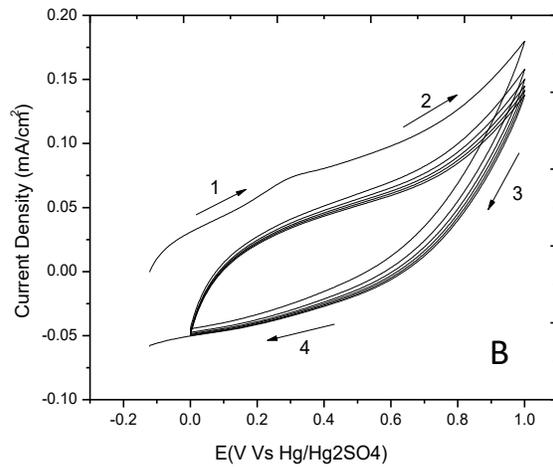
Se realizaron las pruebas electroquímicas al NiO calcinado a 400°C, al calcinado a 500°C y al NiO comercial. Estos se realizaron en 3 medios: Ion Litio, Ácido Sulfúrico e Hidróxido de Potasio. Obteniendo sus comportamientos en cada uno en las gráficas de Voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

En la voltamperometría Cíclica de NiO calcinada a 400°C en el electrolito Ion Litio (Figura 4.9-A). Se observa un pico de oxidación en crecimiento a un potencial de 0.3V en el lado anódico. Esto es atribuido al cambio de fase del Ni<sup>2+</sup> al Ni<sup>3+</sup>. En la Figura 4.9-B se puede observar con mayor precisión el comportamiento anódico del material teniendo como resultado una capacitancia, ya que la voltamperometría no presenta picos de oxidación definidos. Asimismo en la Figura 4.9-C el material

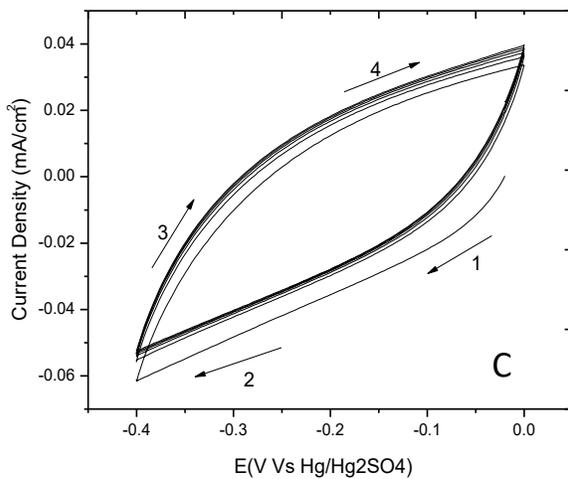
presenta una capacitancia en su lado catódico. Se realizó una espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.9-D) en 0.3V teniendo como resultado  $1,376.64\Omega\text{cm}^2$  de resistencia en la transferencia de carga. Obteniendo estos resultados deducimos que el Ion Litio Presenta una mayor resistencia, requiriendo concentraciones más elevadas para su uso en ventanas electrocrómicas.



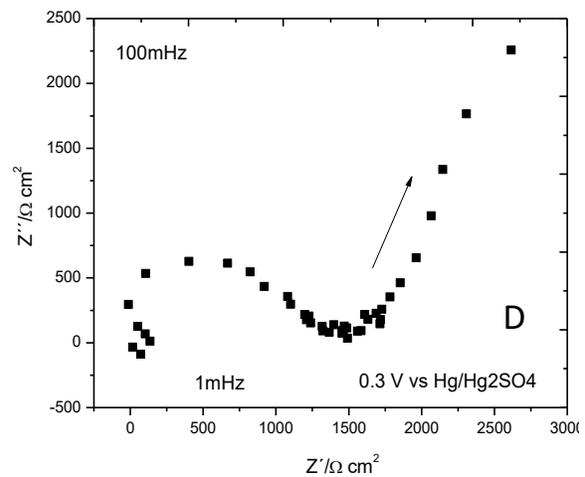
**Voltamperometría Cíclica de NiO 400°C en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb**



**Voltamperometría Cíclica anódica de NiO 400°C en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb**



**Voltamperometría Cíclica catódica de NiO 400°C en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb**

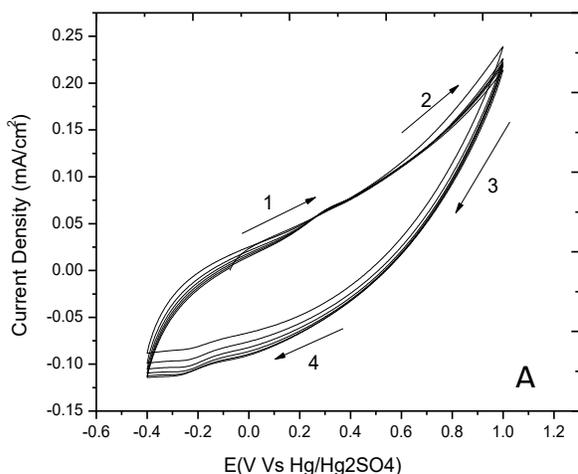


**Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO 400°C en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb en 0.3V**

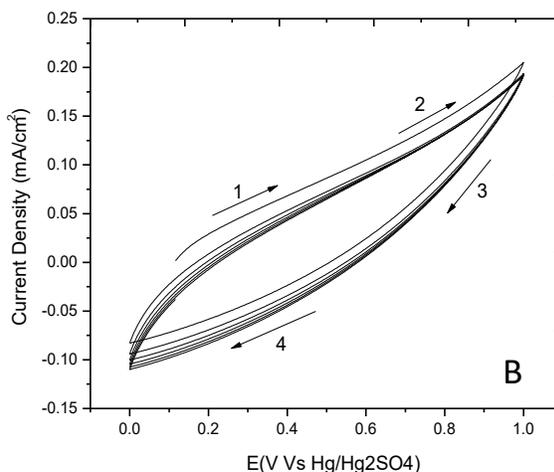
**Figura 4.9** Pruebas electroquímicas de NiO 400°C en Ion Litio  
**A) Voltamperometría Cíclica B) VC Anódica C) VC Catódica D) EIE**

En la voltamperometría cíclica de NiO 500°C en Ion-Litio (Figura 4.10-A) al igual que la muestra sintetizada calcinada a 400°C no se muestran picos de oxidación o reducción definidos. Las Figuras 4.10-B y 4.10-C muestran que tanto la parte catódica como anódica del material NiO presenta capacitancia, demostrando que requiere mayor energía para producir un cambio de color. En la espectroscopia de impedancia electroquímica realizada en 0.3V (Figura 4.8-D) se obtuvo  $1,269.69\Omega\text{cm}^2$  de resistencia a la transferencia de carga.

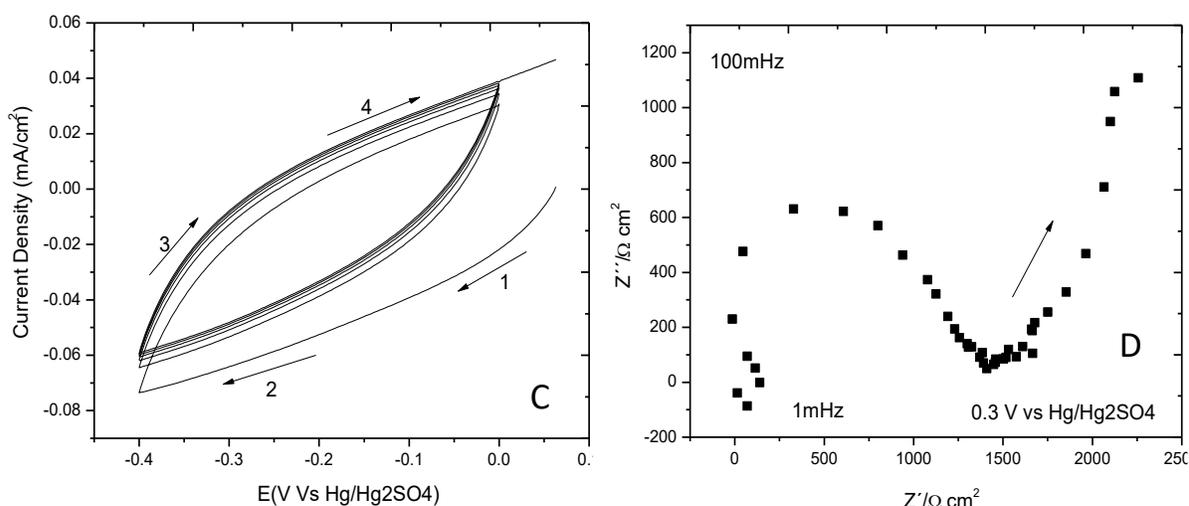
Las muestras calcinadas a 400°C y 500°C en el electrolito Ion Litio demostraron gráficas y comportamientos similares y se comprobó que en ambos se requiere la aplicación de una energía demasiado elevada para ser aplicado en ventanas electrocromáticas.



Voltamperometría Cíclica de NiO 500°C en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb



Voltamperometria Cíclica anódica de NiO 500°C en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb



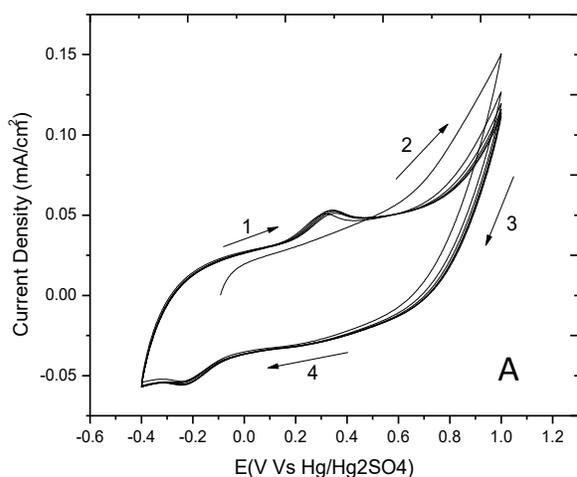
Voltamperometría Cíclica catódica de NiO 500°C en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb

Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO 500°C en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb en 0.3V

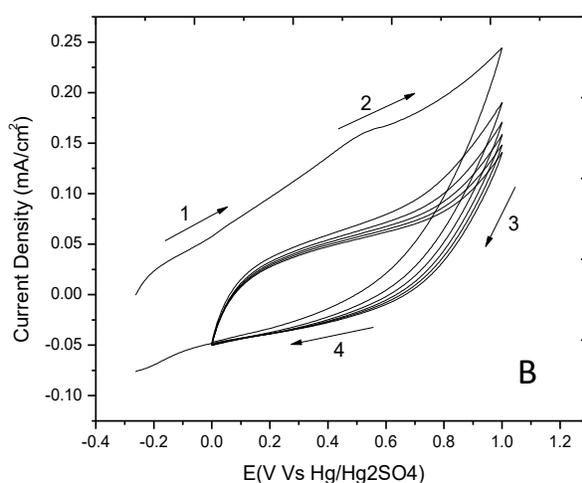
**Figura 4.10** Pruebas electroquímicas de NiO 500°C en Ion Litio  
**A)** Voltamperometría Cíclica **B)** VC anódica **C)** VC catódica **D)** EIE

Se realizó la voltamperometría cíclica al NiO comercial como se muestra en la Figura 4.11-A a modo de comparación con las muestras calcinadas a 400°C y 500°C. Esta muestra presenta picos de oxidación y reducción más definidos que los obtenidos en las muestras calcinadas. Sin embargo en el electrolito Ion Litio, como se muestra en las Figuras 4.11-B y 4.11-C, en la parte catódica y anódica los picos aún nos encontramos con capacitancia.

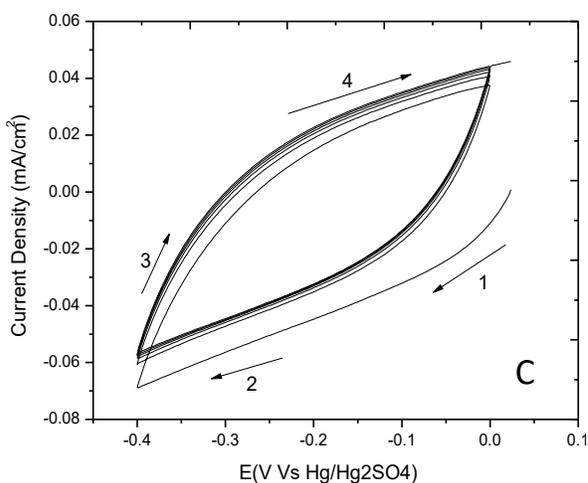
En la espectroscopia de impedancia electroquímica realizada en 0.3V (Figura 4.11-D) se obtuvo 1,120.68Ωcm<sup>2</sup> de resistencia a la transferencia de carga. Obteniendo comportamientos similares los obtenidos en las muestras sintetizadas. Requiriendo un mayor requerimiento de energía para su uso en ventanas electrocrómicas.



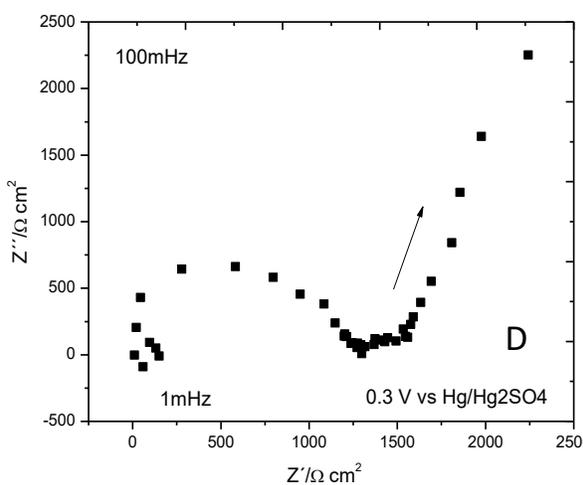
Voltamperometría Cíclica de NiO comercial en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb



Voltamperometría Cíclica anódica de NiO comercial en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb



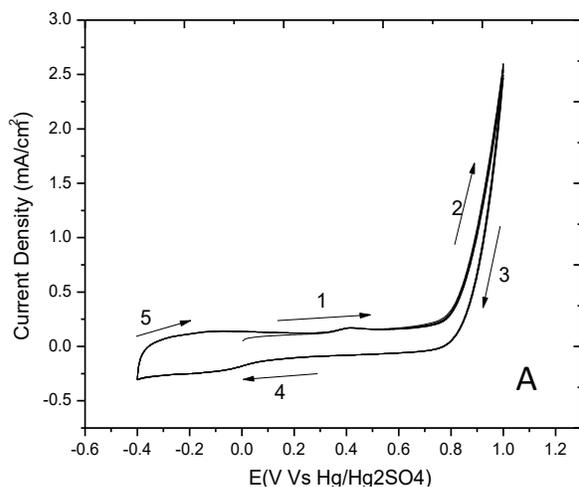
Voltamperometría Cíclica catódica de NiO comercial en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb



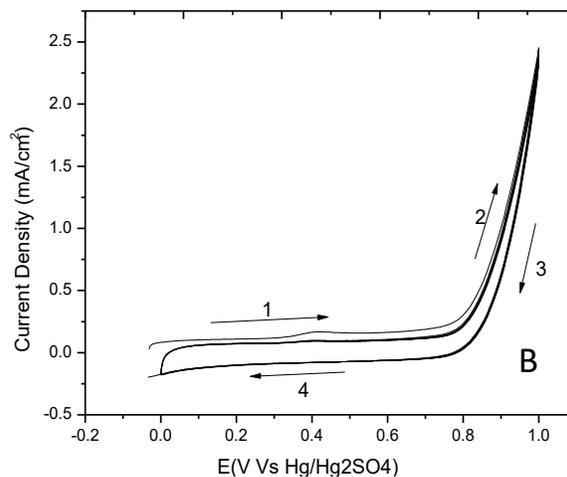
Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO comercial en Li-ion 1M a 50mV/s a Tamb en 0.3V

**Figura 4.11** Pruebas electroquímicas de NiO Comercial en Ion Litio  
**A)** Voltamperometría Cíclica **B)** VC Anódica **C)** VC Catódica **D)** EIE

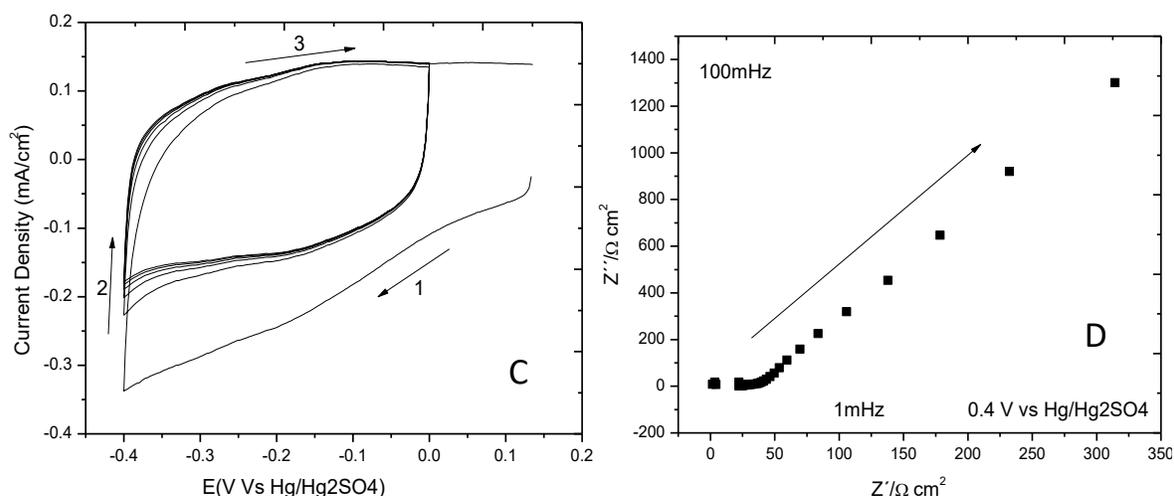
En la voltamperometría cíclica del NiO calcinado a 400°C (Figura 4.12-A) en el electrolito de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) se puede observar conductividad, a diferencia del comportamiento en el electrolito Ion Litio. En la voltamperometría cíclica anódica (Figura 4.12-B) se muestra conductividad en la ventana de potencial de 0.0V a 0.6V sin embargo, se observa un pico de evolución de oxígeno definido en 0.9V, donde se rompe una molécula de agua. Haciendo al NiO no apto para ser utilizado en ventanas electrocrómicas, sino para otros posibles usos en tratamientos de agua residuales. En la Voltamperometría cíclica catódica (Figura 4.12-C) se muestra que en la ventana de potencial de -0.4V a 0V el NiO es capacitor. Y en la espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.12-D) no se da una transferencia de carga, se observa una resistencia óhmica de  $6.82\Omega cm^2$ .



Voltamperometría Cíclica de NiO  
400°C en 0.5M de  $H_2SO_4$  a 50mV/s a  
Tamb



Voltamperometría Cíclica anódica de  
NiO 400°C en 0.5M de  $H_2SO_4$  a  
50mV/s a Tamb

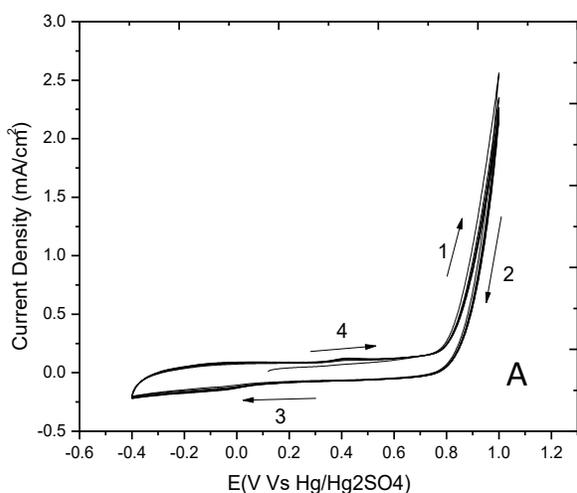


Voltamperometría Cíclica catódica de NiO 400°C en 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50mV/s a Tamb

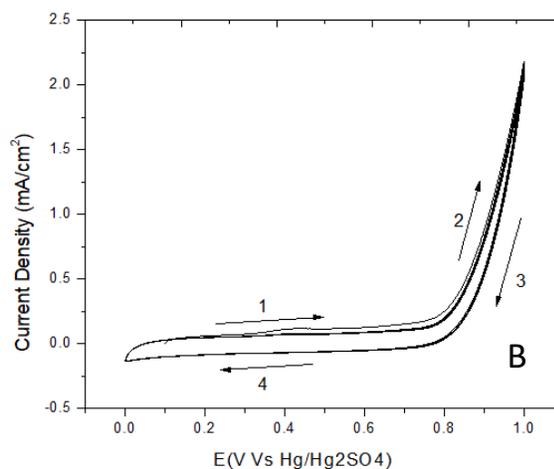
Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO 400°C en 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50mV/s a Tamb en 0.4V

**Figura 4.12** Pruebas electroquímicas de NiO a 400°C en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
**A)** Voltamperometría Cíclica **B)** VC Anódica **C)** VC Catódica **D)** EIE

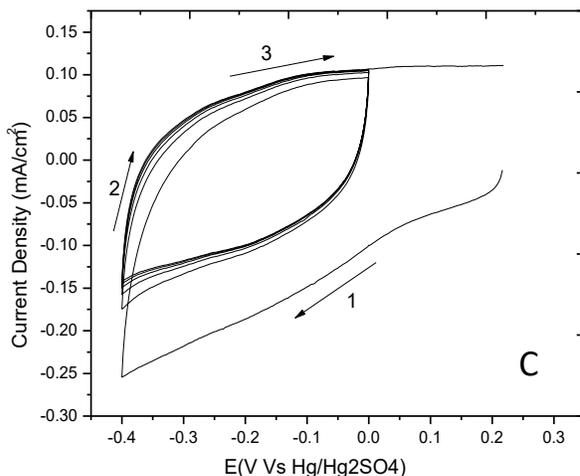
En la voltamperometría cíclica del NiO calcinado a 500°C (Figura 4.13-A) se puede observar un comportamiento similar al calcinado a 400°C. En la voltamperometría cíclica anódica (Figura 4.13-B) se muestra conductividad en la ventana de potencial de 0.0V a 0.6V y un pico de evolución de oxígeno en 0.9V. Donde de igual manera se rompe una molécula de agua. Haciendo al NiO no apto para ser utilizado en ventanas electrocrómicas en medios ácidos. En la Voltamperometría cíclica catódica (Figura 4.13-C) se muestra que en la ventana de potencial de -0.4V a 0V el NiO es capacitor. Y en la espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.13-D) no se da una transferencia de carga, se observa una resistencia óhmica de 6.14Ωcm<sup>2</sup>. La resistencia se incrementó a bajas frecuencias sin embargo tampoco presento una transferencia de carga.



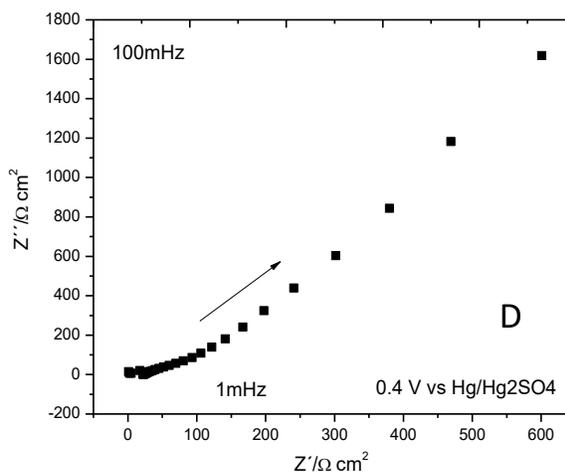
Voltamperometría Cíclica de NiO 500°C en 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50mV/s a Tamb



Voltamperometría Cíclica Anódica de NiO 500°C en 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50mV/s a Tamb



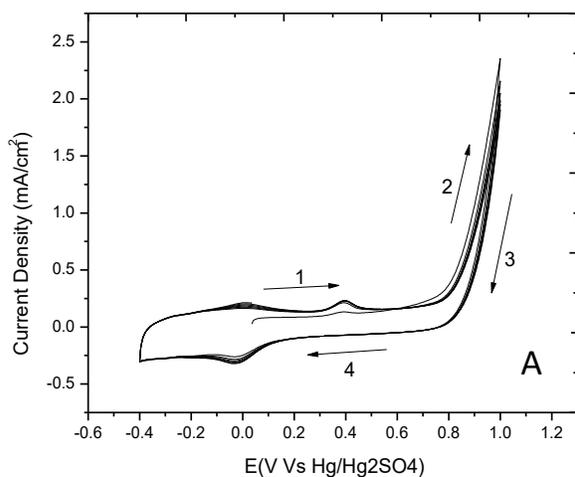
Voltamperometría Cíclica Catódica de NiO 500°C en 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50mV/s a Tamb



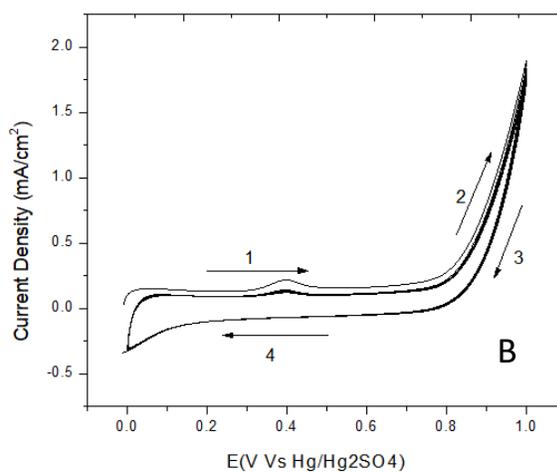
Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO 500°C en 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50mV/s a Tamb en 0.4V

**Figura 4.13** Pruebas electroquímicas de NiO a 500°C en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
**A)** Voltamperometría Cíclica **B)** VC Anódica **C)** VC Catódica **D)** EIE

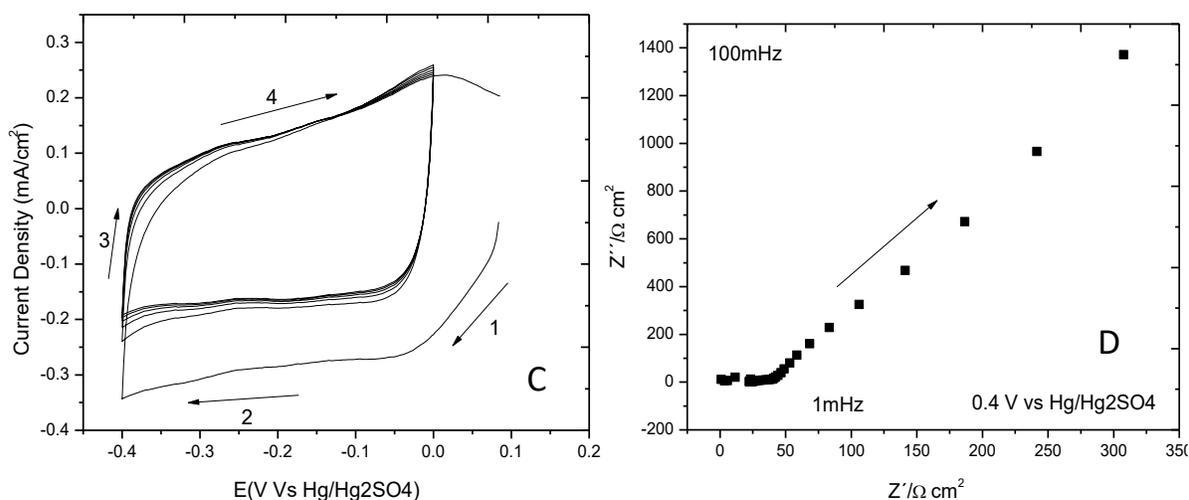
En la voltamperometría cíclica del NiO Comercial (Figura 4.14-A) se pueden observar unos picos de oxidación y reducción más definidos. En la voltamperometría cíclica anódica (Figura 4.14-B) se muestra conductividad en la ventana de potencial de 0.0V a 0.6V, un pico de oxidación en 0.4V y un pico de evolución de oxígeno en 0.9V. En la voltamperometría cíclica catódica (Figura 4.14-C) se muestra que en la ventana de potencial de -0.4V a 0V el NiO es capacitor. Y en la espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.14-D) no se da una transferencia de carga, se observa una resistencia óhmica de  $5.80\Omega\text{cm}^2$ . El NiO comercial se puede utilizar en medios ácidos, sin embargo debido al pico de evolución de oxígeno no es apto para ser utilizado en ventanas electrocromáticas.



Voltamperometría Cíclica de NiO comercial en 0.5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 50mV/s a Tamb



Voltamperometría Cíclica anódica de NiO comercial en 0.5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 50mV/s a Tamb

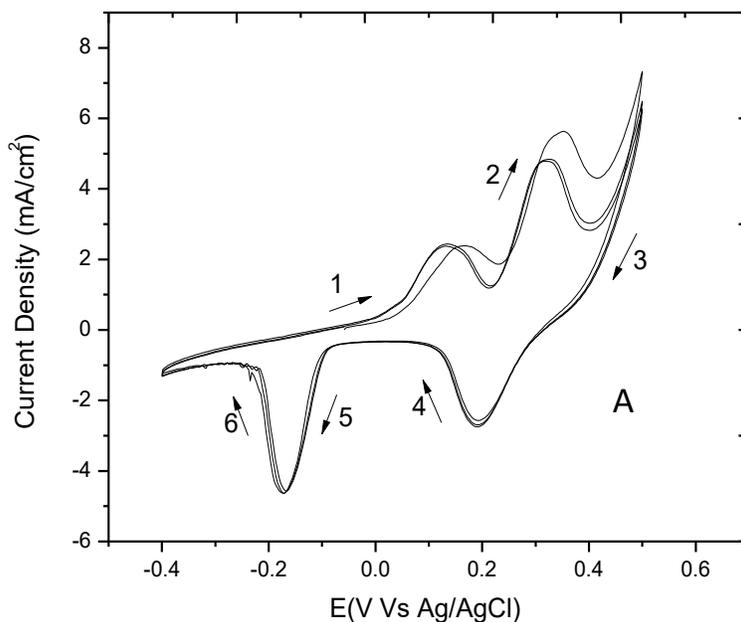


Voltamperometría Cíclica catódica de NiO comercial en 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50mV/s a Tamb

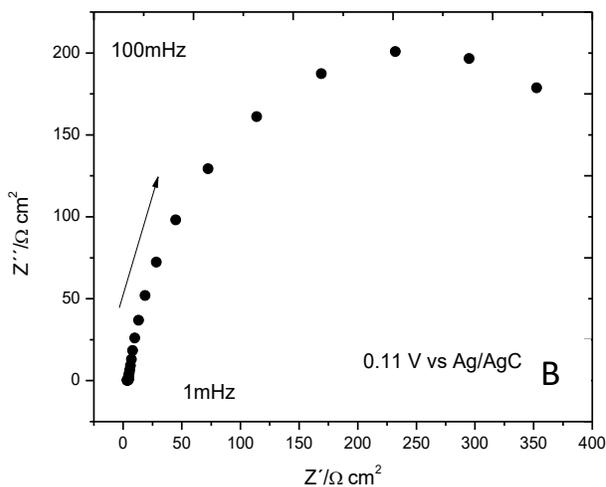
Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO comercial en 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50mV/s a Tamb en 0.4V

**Figura 4.14** Pruebas electroquímicas de NiO Comercial en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
**A)** Voltamperometría Cíclica **B)** VC Anódica **C)** VC Catódica **D)** EIE

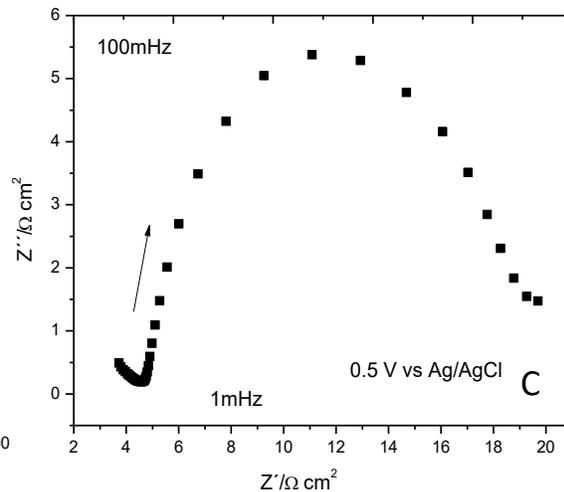
En el análisis por voltamperometría cíclica del NiO calcinado a 400°C (Figura 4.15-A) en el electrolito KOH se comprobó una reacción de oxidación y reducción, con un proceso reversible regresando a su estado natural a 50mV/s. Se observan dos picos de oxidación a 0.11V y 0.31V. Los picos de reducción se encuentran en 0.2V y -0.2V. En la espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.15-B) se obtuvo una resistencia en serie de 4.09 Ωcm<sup>2</sup> y en la EIE (Figura 4.15C) Se obtuvo una resistencia a la transferencia de la carga de 14.73 Ωcm<sup>2</sup>. Se observó una densidad de corriente límite de 4.9 mA/cm<sup>2</sup> en el segundo pico de oxidación. En este medio básico de hidróxido de potasio el material NiO 400°C se requiere menos potencial para el cambio de color. Por lo tanto es aplicable para ventanas electrocrómicas.



Voltamperometría Cíclica de NiO 400°C en KOH 6M a 50mV/s a Tamb



Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO 400°C en KOH 6M a 50mV/s a Tamb en 0.11V



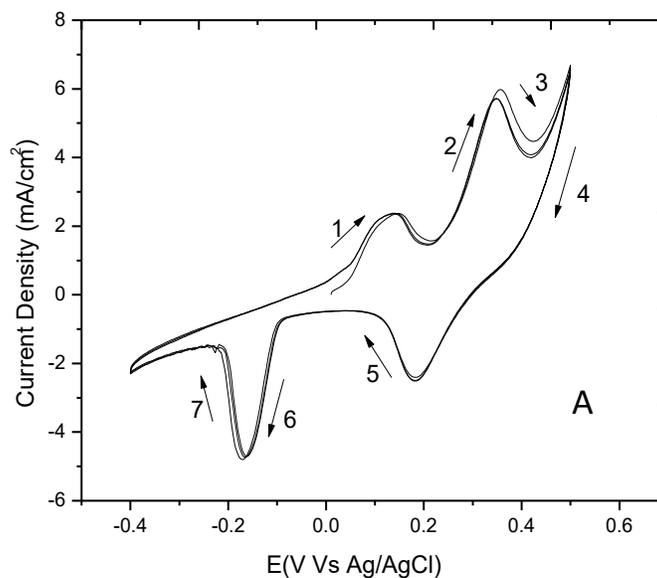
Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO 400°C en KOH 6M a 50mV/s a Tamb en 0.5V

**Figura 4.15** Pruebas electroquímicas de NiO 400°C en KOH

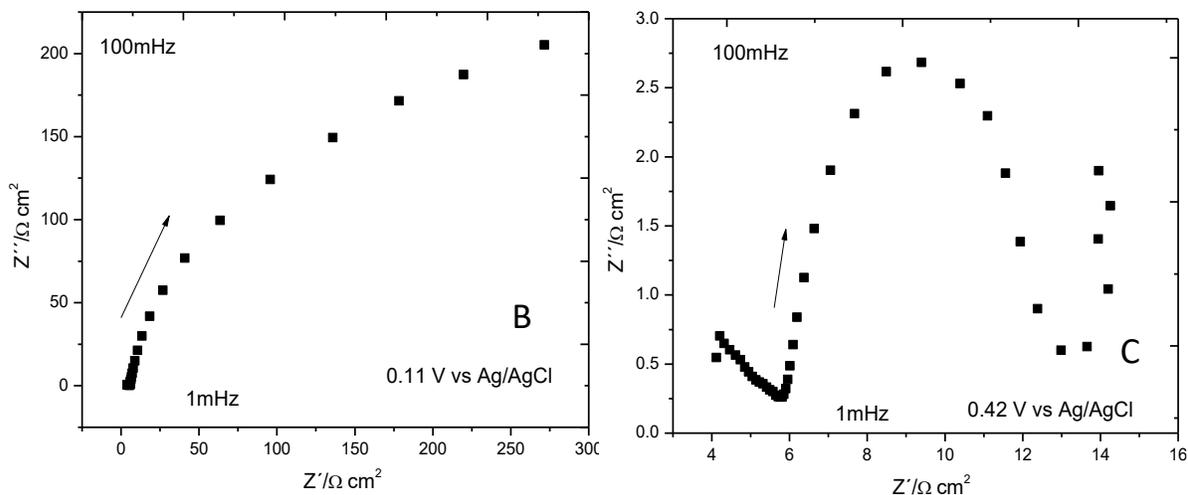
**A)** Voltamperometría Cíclica **B)** EIE 0.11 **C)** EIE0.5

La voltamperometría cíclica del NiO calcinado a 500°C (Figura 4.16-A) en el electrolito KOH obtuvo una reacción de oxidación y reducción, con un proceso reversible regresando a su estado natural a 50mV/s. Se observan dos picos de oxidación a 0.11V y 0.31V. Los picos de reducción se encuentran en 0.2V y -0.2V. En la espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.16-B) se obtuvo una resistencia en serie de 5.45  $\Omega\text{cm}^2$  y en la EIE (Figura 4.16C) Se obtuvo una resistencia a la transferencia de la carga de 14.73  $\Omega\text{cm}^2$ . Se observó una densidad de corriente límite de 5.70mA / $\text{cm}^2$  en el segundo pico de oxidación. En este medio básico de hidróxido de potasio el material NiO 500°C se requiere menos potencial para el cambio de color. Por lo tanto es aplicable para ventanas electrocrómicas.

El presente material de NiO calcinado a 500°C fue el que presentó mejor resistencia a la transferencia de la carga, ya que obtuvo la menor cantidad, siendo así el que requiere de menor potencial para cambiar de color. Esto le permite a este material tener más rapidez y menor potencial aplicado si se deposita en una ventana electrocrómica.



Voltamperometría Cíclica de NiO 500°C en KOH 6M a 50mV/s a Tamb



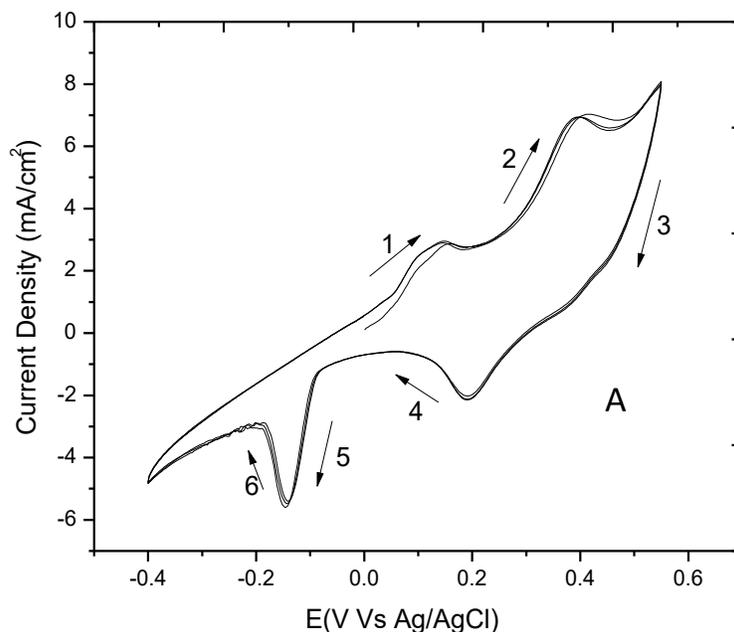
Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO 500°C en KOH 6M a 50mV/s a Tamb en 0.11V

Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO 500°C en KOH 6M a 50mV/s a Tamb en 0.42V

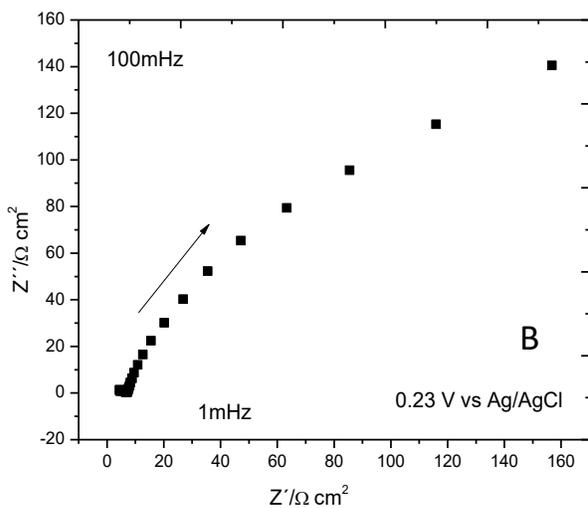
**Figura 4.16** Pruebas electroquímicas de NiO 500°C en KOH

**A) Voltamperometría Cíclica B) EIE 0.11 C) EIE0.42**

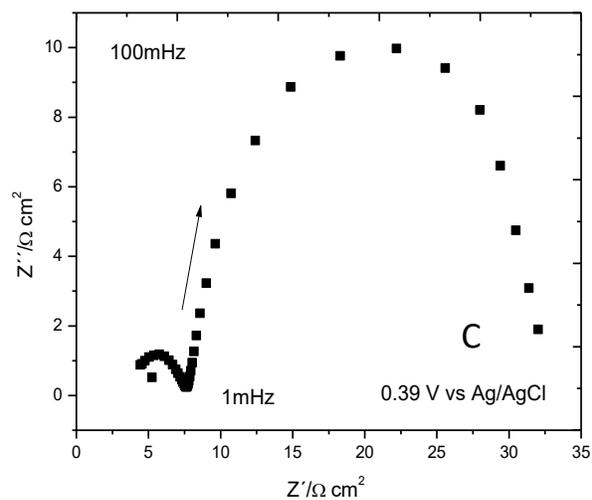
En el análisis por voltamperometría cíclica del NiO Comercial (Figura 4.17-A) en el electrolito KOH se comprobó una reacción de oxidación y reducción, con un proceso reversible regresando a su estado natural a 50mV/s. Se observan dos picos de oxidación a 0.13V y 0.36V. Los picos de reducción se encuentran en 0.2V y -0.17V. En la espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 4.17-B) se obtuvo una resistencia en serie de  $6.89 \Omega \text{ cm}^2$  y en la EIE (Figura 4.17C) Se obtuvo una resistencia a la transferencia de la carga de  $24.43 \Omega \text{ cm}^2$ . Se observó una densidad de corriente límite de  $6.9 \text{ mA/cm}^2$  en el segundo pico de oxidación. Aplicable para ventanas electrocrómicas.



Voltamperometría Cíclica de NiO comercial en KOH 6M a 50mV/s a Tamb



Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO comercial en KOH 6M a 50mV/s a Tamb en 0.23V



Espectroscopia de impedancia electroquímica de NiO comercial en KOH 6M a 50mV/s a Tamb en 0.39V

**Figura 4.17** Pruebas electroquímicas de NiO Comercial en KOH

**A)** Voltamperometría Cíclica **B)** EIE 0.23 **C)** EIE 0.39

Las pruebas electroquímicas nos dan como resultado que el mejor comportamiento de los tres electrolitos utilizados para ser aplicado en ventanas electrocrómicas es el electrolito KOH. El electrolito Ion litio presento capacitancia y el electrolito Ácido sulfúrico presentó una evolución de oxígeno. En ambos el tamaño de potencial es demasiado amplio para ser aplicado en ventanas electrocrómicas.

En el electrolito KOH se presentaron propiedades de oxidación y reducción regresando a su estado natural y se necesitan potenciales menores para un cambio de color. Dentro del electrolito KOH las respuestas electroquímicas en el NiO calcinado a 500°C demostraron una superioridad del 51% con respecto al NiO calcinado a 400°C y una superioridad del 71% sobre el NiO comercial, con respecto a la resistencia a la transferencia de la carga como se muestra en la Tabla 4.4.

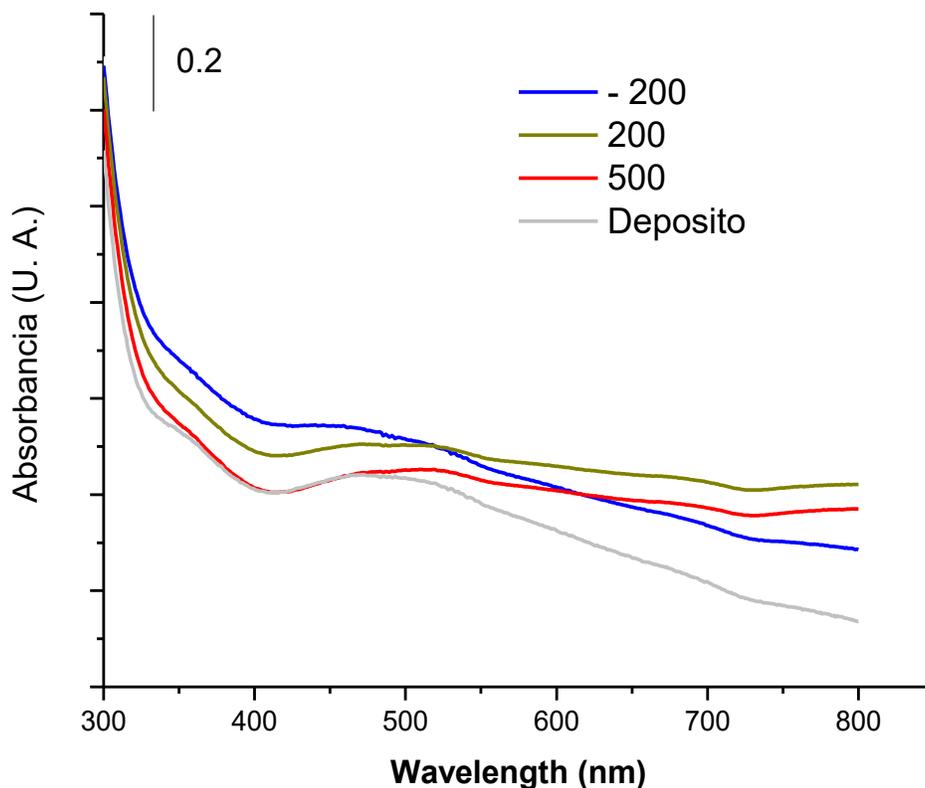
**Tabla 4.4** Tabla de Resistencias de NiO en electrolito KOH

	<b>400°C</b>	<b>500°C</b>	<b>Comercial</b>
<b>Resistencia a la transferencia de carga</b>	14.73Ωcm <sup>2</sup>	<u>7.22Ωcm<sup>2</sup></u>	24.43Ωcm <sup>2</sup>
<b>Resistencia en Serie</b>	4.09Ωcm <sup>2</sup>	5.45Ωcm <sup>2</sup>	6.89Ωcm <sup>2</sup>
<b>Corriente Límite</b>	4.9mAcm <sup>2</sup>	5.7mAcm <sup>2</sup>	6.9mAcm <sup>2</sup>

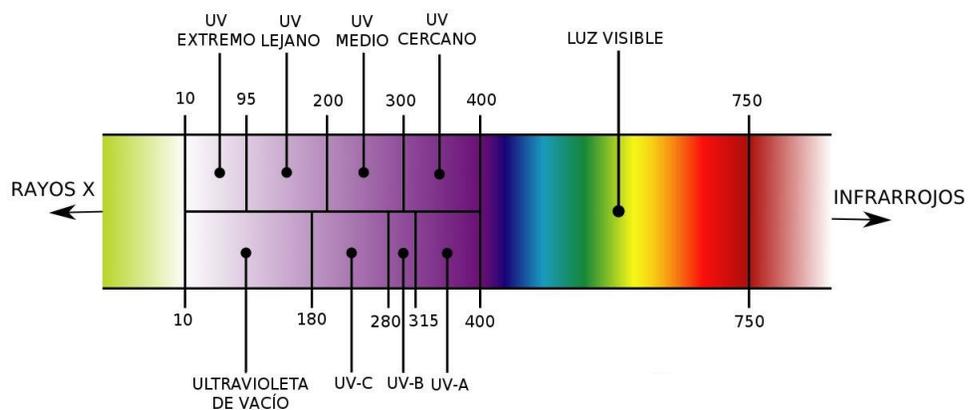
Los resultados electroquímicos demuestran que al ser utilizado el NiO en una ventana electrocrómica se comporta mejor en medios básicos que en medios ácidos, al ser aplicado de esta manera los voltajes utilizados serán los mínimos aproximadamente 0.4 Volts para producir un cambio de color y que el proceso será reversible consiguiendo así una ventana cambiante desde su estado natural hasta un color marrón y viceversa.

#### 4.6 Pruebas UV-Vis

Se realizaron las pruebas de UV-Visible al depósito de Vidrio con ITO/NiO 500°C, donde se le aplicaron tres Voltajes -200mv, 200mv y 500mv. La radiación solar que llega a la tierra es la radiación ultravioleta (UV), a continuación está la radiación visible (la única que podemos observar como color) y la radiación infrarroja (IR) que es la responsable del calor. En el espectro de UV-Vis (Figura 4.18), Se puede observar una admitancia en el rango de 200nm - 450nm donde se muestra el paso de la radiación visible. A diferencia del rango 700nm-800nm donde se encuentra la luz infrarroja responsable del calor como se muestra en la Figura 4.19. Se puede observar un pico cercano en el rango de infrarrojo el cual nos indica que existe una mínima transferencia de calor.



**Figura 4.18** Pruebas UV-Vis al Vidrio ITO/Ni



**Figura 4.19** Rangos de UV-Visible

Fuente: <http://dimetilsulfuro.es/2015/05/27/solares-con-filtros-quimicos-o-fisicos/>

## CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis para obtener el nanomaterial de óxido de níquel, donde se utilizaron dos temperaturas de calcinación: 400°C y 500°C. Los resultados de la indización de los patrones obtenidos por DRX confirmaron que los picos de difracción corresponden a los picos característicos del NiO en su fase cúbica observados en las tarjetas de la LCCD, con el mismo plano preferencial (200). Por medio de la fórmula de Scherrer se obtuvieron tamaños de cristalita de 28.420nm para 400°C y 23.865nm para 500°C obteniendo un menor tamaño para los polvos calcinados a 500°C. Estos resultados se compararon con los datos obtenidos de la fórmula de Scherrer realizada a un NiO comercial de 39.965nm. El tamaño de cristalita no tiene un rango amplio entre muestras, sin embargo se puede inferir que la muestra a 500°C presenta mejores propiedades de movilidad de electrones.

En base a MEB la muestra a 500°C es la más apta para ser depositada en el vidrio ya que presenta el menor tamaño de las tres muestras con menos de una micra y muestra que no contiene residuos de cloro como la muestra a 400°C. Se reveló una microestructura con una distribución del tamaño de partícula homogénea. Se puede observar que la muestra a 500°C contiene mayor aglomeración de partículas debido a menores tamaños de partícula, en comparación al NiO comercial y NiO calcinada a 400°C que muestran partículas más dispersas.

En el análisis químico elemental que presenta el ensayo EDS del NiO calcinado a 400°C observamos que la muestra cuenta con un residuo de Cloro que al momento de calcinar no se eliminó totalmente. Sin embargo en la tabla podemos observar que es mínimo el residuo con un 0.48%, aun así podemos deducir que la calcinación a 400°C no fue suficiente para eliminarlo al 100%. En el material calcinado a 500°C no presenta ningún residuo presentándose solo los elementos propios del NiO: Óxigeno y Níquel. Con una proporción del 24.22% de Ni y el 10.63% de Óxigeno. Siendo esta muestra la mejor para utilizar en comparación a la calcinada a 400°C.

En las pruebas electroquímicas el electrolito Ion litio presentó capacitancia y el electrolito Ácido sulfúrico presentó una evolución de oxígeno. En ambos el tamaño de potencial es demasiado amplio para ser aplicado en ventanas electrocrómicas. El mejor comportamiento de los tres electrolitos utilizados para ser aplicado en ventanas electrocrómicas lo obtuvo el electrolito KOH, donde se presentaron propiedades de oxidación y reducción regresando a su estado natural y se necesitan potenciales mínimos para un cambio de color. Dentro del electrolito KOH las respuestas electroquímicas en el NiO calcinado a 500°C demostraron una superioridad del 51% con respecto al NiO calcinado a 400°C y una superioridad del 71% sobre el NiO comercial, con respecto a la resistencia a la transferencia de la carga.

El NiO, al ser utilizado en una ventana electrocrómica se comporta mejor en medios básicos que en medios ácidos, al ser aplicado de esta manera los voltajes utilizados serán los mínimos, aproximadamente 0.4 Volts para producir un cambio de color y que el proceso será reversible consiguiendo así una ventana cambiante desde su estado natural hasta un color marrón y viceversa.

En el material calcinado a 500°C, presentó mejores propiedades debido a que tuvo mejor comportamiento electroquímico y la temperatura de calcinación a 400°C no fue suficiente para darle propiedades indispensables al NiO como la pureza del material, homogeneidad y tamaño, esto lo podemos corroborar en cada una de las caracterizaciones.

En conclusión, la síntesis del material de NiO calcinado a 500°C presentó propiedades esenciales para ser aplicado como ánodo en una ventana electrocrómica en un medio base. Sin embargo, al realizar los depósitos manualmente no se obtuvieron los resultados esperados debido a que, al realizar un proceso de este tipo de forma manual, el depósito no quedó totalmente homogéneo y la adherencia al vidrio no es durable. Al realizar la prueba

electroquímica el material se desprendía al entrar en contacto con el electrolito. La mayor adherencia la presentó el NiO calcinado a 500°C, la muestra calcinada a 400°C obtuvo una menor adherencia y con el NiO comercial no se logró realizar la prueba UV-Vis ya que presentó adherencia nula. Dentro de la Prueba UV- Visible se puede observar un pico cercano en el rango de infrarrojo el cual nos indica que existe una mínima transferencia de calor.

## **RECOMENDACIONES**

Para el posterior depósito en vidrio de ITO/NiO se recomienda utilizar un método diferente de depósito como el método Sputtering. Un método que cuenta con una eficacia evidenciada en artículos. En la presente tesis no se utilizó el método sputtering debido a la falta de equipo. Sin embargo, diversas instituciones cuentan con la facilidad de proporcionar a los investigadores dicho equipo.

Al mejorar el método de depósito, se podrá lograr una película de ITO/NiO homogénea. Controlando la cantidad de material depositado por  $\text{cm}^2$  y mejorando la adherencia al vidrio y la adherencia entre películas. Con un depósito más estable y definido el ensamble podrá mejorar significativamente sus resultados, obteniendo una ventana electrocrómica más eficiente.

## **BIBLIOGRAFÍA.**

1. Gamze Atak, Özlem Duyar Coşkun, Annealing effects of NiO thin films for all-solid-state electrochromic devices. 2017
2. Nancy Cliff, David Yale, Deanna Rodovsky, Jennifer Jankauskas, Electrochromic devices and polymer compositions, 2015
3. Robin Friedman, Sridhar Kailasam, Rao Mulpuri, Ron Powell, Dhairya Shrivastava, Multi-pane electrochromic Windows, 2012
4. Helen Sanders, Bryan D Greer, Dynamic façade system consisting of controllable windows, automated shades and dimmable electric lights, 2014
5. Waskett Ms, Ruth Kelly, Birgit Painter Dr, John Mardaljevic Prof, Katherine Irvine Dr, Retrofit electrochromic glazing in a UK office, 2014
6. Evan L Runnerstrom, Anna Llordés, Sebastien D Lounis, Delia J Milliron, Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals, 2014
7. Thomas F Guarr, David A Theiste, Kevin L Ash, David I Driscoll, Henry A Luten, Variable transmission electrochromic window and associated aircraft window system, 2014
8. Jongwook Kim, Gary K Ong, Yang Wang, Gabriel LeBlanc, Teresa E Williams, Tracy M Mattox, Brett A Helms, Delia J Milliron, Nanocomposite architecture for rapid, spectrally-selective electrochromic modulation of solar transmittance, 2015
9. Nicholas DeForest, Arman Shehabi, James O'Donnell, Guillermo Garcia, Jeffery Greenblatt, Eleanor S Lee, Stephen Selkowitz, Delia J Milliron, United States energy and CO<sub>2</sub> savings potential from deployment of near-infrared electrochromic window glazings, 2015
10. Olivia Bouvard, Marina A GONZÁLEZ LAZO, Anna Krammer, Andreas Schüler, In situ photoelectron spectroscopy: a powerful tool to develop electrochromic materials, 2015

11. Gamze Ongerer, Muhammet Sancak, Melek Kiristi, Aysegul Uygun Oksuz, Lutfi Oksuz, Radio Frequency Titanium Plasma Modified Vanadium Oxide for Electrochromic Applications, 2015
12. Antonio Piccolo, Francesca Simone, Performance requirements for electrochromic smart window, 2015
13. Peihua Yang, Peng Sun, Zhisheng Chai, Langhuan Huang, Xiang Cai, Shaozao Tan, Jinhui Song, Wenjie Mai, Large-Scale Fabrication of Pseudocapacitive Glass Windows that Combine Electrochromism and Energy Storage, 2014
14. Zhengrong Li, Junling Ju, Weipeng Xu, Daylighting Control Performance and Subject Responses to Electrochromic Windows in a Meeting Room, 2015
15. PF Tavares, AR Gaspar, AG Martins, F Frontini, Evaluation of electrochromic windows impact in the energy performance of buildings in Mediterranean climates, 2014
16. Carlos Javier Renedo Estébanez, Manuel Fernández, Juan Carcedo Haya, Inmaculada Fernández Diego, Fernando Blanco Silva, Alfonso López Díaz, Nuevos vidrios para reducir la demanda térmica de edificios, 2014
17. Sofiane Hassab, Victor Joaquín Rico Gavira, Agustín Rodríguez González-Elipe, Javier Padilla Martínez, Avances en la construcción de dispositivos electrocrómicos descompensados, 2014
18. Andrade Hernández, Jairo Alberto, Modelamiento y control de una ventana de material cromogénico, 2012
19. H. Sanders y L. Podbelski, Llegan los nuevos Vidrios Electrocrómicos, 2011
20. Jason Charalambides, Joseph Wright, Effect of Early Solar Energy Gain according to Building Size, Building Openings, Aspect Ratio, Solar Azimuth, and Latitude, 2013
21. N. Di Lalla, R. Tarulla, C. Arrieta, Propiedades del  $\text{SnO}_2$  como película reflectante de radiación infrarroja, 2010
22. Juan Bisquert, Eficiencia y ahorro energético en iluminación natural y artificial, 2006

23. Neil L. Sbara, Lou Podbelskib, Hong Mo Yangc, Brad Peased, Electrochromic dynamic windows for office buildings, 2012
24. C. Chananonwathorna, S. Pudwata, M. Horprathumb, P. Eiamchaib, P. Limnontakulc, C. Salawand, K. Aiempanakita, Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO<sub>3</sub> Films, 2011
25. Bjørn Petter Jelle, Solar radiation glazing factors for window panes, glass structures and electrochromic windows in buildings—Measurement and calculation, 2013
26. Yi Rena, c, Wai Kin Chimb, , Li Guob, Hendrix Tanotoc, Jisheng Panc, Sing Yang Chiam, The coloration and degradation mechanisms of electrochromic nickel oxide, 2013
27. Ruben Baetensa, b, Bjørn Petter Jellea, c, , , Arild Gustavsend, Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review, 2010
28. J. Zhanga, J.P. Tua, X.H. Xiaa, Y. Qiaob, Y. Lub, An all solid state electrochromic device based on NiO/WO<sub>3</sub> complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte, 2009
29. K.A. Gesheva, T.M Ivanova, G. Bodurov, transition metal oxide films: technology and Smart Windows electrochromic device performance, 2012
30. Junling Zhou, Gui Luo, Youxiu Wei, Jianming Zheng, Chunye Xu, Enhanced electrochromic performances and cycle stability of NiO-based thin films via Li–Ti co-doping prepared by sol–gel method, 2015
31. Claes G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices, 2014
32. K.K. Purushothaman S. Joseph Antony G. Muralidharan, Optical, structural and electrochromic properties of nickel oxide films produced by sol–gel technique, 2011

33. Yongjie Zhan, Changlin Zheng, Yingkai Liu, Guanghou Wang, Synthesis of NiO nanowires by an oxidation route, 2003
34. Clear, R.D; Inkarojrit, V; Lee, E.S, Subject responses to electrochromic Windows, 2006
35. Lili Wu, Youshi Wu, Huiying Wei, Yuanchang Shi, Chunxia Hu, Synthesis and characteristics of NiO nanowire by a solution method, 2004
36. Qing Yang, Jian Sha, Xiangyang Ma, Deren Yang, Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process, 2005
37. Dhanaji S. Dalavi, Rupesh S. Devan, Raghunath S. Patil, Yuan-Ron Ma, Pramod S. Patil, Electrochromic performance of sol-gel deposited NiO thin film, 2013
38. Yu Lin, Ting Xie, Baochang Cheng, Baoyou Geng, Lide Zhang, Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption properties, 2003
39. R. David Rauh, Electrochromic windows: an overview, 1998
40. David L. Poll, Kevin L. Ash, David A. Theiste, Thomas F. Guarr, William L. Tonar Electrochromic windows and method of making the same, 2003
41. Hong, Siang-Fu; Chen, Lin-Chi, Nano-Prussian blue analogue/PEDOT:PSS composites for electrochromic Windows, 2012
42. Del Castillo R. F., "Introducción a los Nanomateriales". Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM) Departamento de Ingeniería Laboratorio de Tecnología de Materiales., 2012.
43. D.R. Rosseinsky, R. J. Mortimer. "Electrochromic Systems and the Prospects for Devices", Adv. Mat., 13, 783-793 (2001).
44. Granqvist C. G. "Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998", Sol. En. Mat. Sol. Cells, 79, 409-423, 2003.
45. Lee E. S., D.L. DiBartolomeo. "Application issues for large-area electrochromic Windows in commercial buildings". Sol. En. Mat. Sol. Cells., 56,419 (1999).
46. Rodriguez T. J. L., Desarrollo de dispositivos electrocromicos para el control de la iluminación, Tesis de Doctorado, CICATA-IPN-QRO, México, 2013.

47. Sullivan R., Lee E. S., Papamichael K., Rubin M., Selkowitz S., Effect of Switching Control Strategies on the Energy Performance of Electrochromic Windows, Ed. Lawrence Berkeley Laboratory Energy and Environment Division, U.S.A., 1994.
48. Davar, Fatemeh; Fereshteh, Zeinab; Salavati-Niasari, Masoud, Nanoparticles Ni and NiO: Synthesis, characterization and magnetic properties, 2009
49. Thota, Subhash; Kumar, Jitendra, Sol-gel synthesis and anomalous magnetic behaviour of NiO nanoparticles, 2007
50. Yang, Deren; Yang, Qing; Sha, Jian; Ma, Xiangyang, Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process, 2005
51. Penin, N; Rougier, A; Laffont, L; Poizot, P; Tarascon, J.-M, Improved cyclability by tungsten addition in electrochromic NiO thin films, 2006
52. Anas A. Ahmed, Mutharasu Devarjan, Naveed Afzal, Fabrication and characterization of high performance MSM UV photodetector base don NIO film, 2017
53. Marijan Marcius, Mira Ristic, Mile Ivanda, Svetozar Music, Formation and microstructure of nickel oxide films, 2012
54. Sónia Pereiran, Alexandra Gonçalves, Nuno Correia, Joana Pinto, Luís Pereira, Rodrigo Martins, Elvira Fortunaton, Electrochromic behavior of NiO thin films deposited by e-beam evaporation at room temperatura, 2014
55. Dhanaji S. Dalavi, Rupesh S. Devan, Raghunath S. Patil, Yuan-Ron Ma, Pramod S. Patil, Electrochromic performance of Sol-Gel deposited NiO thin film, 2013
56. H. Huang, J. Tian, W.K. Zhang, Y.P. Gan, X.Y. Tao, X.H. Xia, J.P. Tu, Electrochromic properties of porous NiO thin films as a counter electrode for NiO/WO<sub>3</sub> complementary electrochromic window, 2011
57. Ynus Akaltun, Tuba Cayir, Fabrication and characterization od NiO thin films prepared by SILAR method, 2015

58. Kailing Zhou, Zhicheng Qi, Bowen Zhao, Shujuan Lu, Hao Wang, Jingbing Liu, Hui Yan, The influence of crystallinity on the electrochromic properties and durability of NiO thin films.
59. D.R. Sahu, Tzu-Jung Wu, Sheng-Chang Wang, Jow-Lay Huang, Electrochromic behavior of NiO film prepared by e-beam evaporation, 2017

## ANEXOS

- Presentación de cartel, Primer congreso de construcción sustentable, Chetumal, Quintana Roo.



### Aplicación de NiO como material anódico en ventanas electrocrómicas para reducción calorífica en edificios inteligentes

Estefanía Duarte Fernández, Julio C. Cruz Arguello, Danna L. Trejo Arroyo

#### RESUMEN

El estudio de Ventanas electrocrómicas ha tomado fuerza en los últimos años debido a la necesidad del arquitecto por adaptar la construcción al reciente cambio climático. Esto ha dado pauta a que el electrocromismo sea considerado una tecnología clave para la sustentabilidad. Contribuye a mantener el control térmico y luminoso en edificios reduciendo los rayos UV y radiación infrarroja, de este modo, disminuye la necesidad de enfriamiento dentro del edificio y las emisiones de CO<sub>2</sub> que brindan dichos sistemas.



#### INTRODUCCIÓN

Vidrio > ITO > WO<sub>3</sub> > LI > NiO > ITO > Vidrio

- Los beneficios energéticos que puede traer el empleo de una tecnología cromogénica en una fachada es hasta el 54% frente a sistemas convencionales. (Andrade Hernández Jairo Alberto, 2012).
- Las películas basadas en óxido de níquel han tenido gran interés por su combinación entre bajo costo, buen efecto de memoria y excelentes propiedades crómicas. (Arlid Gustavsen, 2010).

#### DESARROLLO

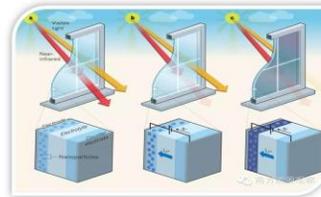


Imagen 1: <http://francis.naukas.com/nuevo-material-electrocromico-para-ventanas-inteligentes/>

#### CONCLUSIÓN

Los nanomateriales de Óxido de Níquel nos brindan la posibilidad de eficientar un prototipo de ventana electrocrómica, propio del Instituto Tecnológico de Chetumal, desarrollando un dispositivo más eficaz en su totalidad y contribuir al crecimiento de esta tecnología para edificios inteligentes.



Imagen 2: Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings Pagina 88

#### RESULTADOS

- Obtención de una mezcla homogénea y clara de NiO para su aplicación y ensamblaje en el dispositivo
- Tamaños de partícula menores a 15nm
- Voltajes para su funcionamiento, entre -2.5 y 3.5V
- Consumo energético aproximado de 0.2 W/m<sup>2</sup>
- Impedancia Electroquímica mayor a 61%
- Coloración en un área efectiva de 5x5cm cubriendo la totalidad del dispositivo
- Tiempo de coloración menor a 10 segundos al cambio

#### BIBLIOGRAFÍA

- Claes G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices, 2014
- Nancy Cliff, David Yale, Deanna Rodovsky, Jennifer Jankauskas, Electrochromic devices and polymer compositions, 2015



arq.estefaniaduarte@hotmail.com

- Presentación de Cartel en Congreso de Materiales, Cancún, Quintana Roo





## Synthesis and characterization of NiO as anode material for electrochromic window application

E.D. Fernández<sup>1</sup>, J.C. Cruz<sup>1</sup>, D.L. Trejo<sup>1\*</sup>, A.M. Valenzuela-Muñiz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Chetumal, Av. Insurgentes 330, David Gustavo Gtz., 77013 Chetumal, QROO, <sup>2</sup>CONACYT-TECNM/Instituto Tecnológico de Chetumal. <sup>\*</sup>CONACYT-TECNM/Instituto Tecnológico de Cancún, Avenida Kabah, Km. 3, Centro, 77515 Cancún, QROO

arq.estefaniaduarte@hotmail.com



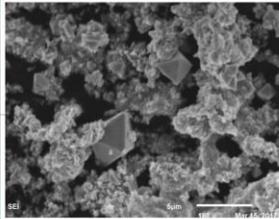
Image 1: <http://francis.uakras.com/ruvo-material-electrochromatico-para-ventanas-inteligentes/>

### EXPERIMENTAL DESING

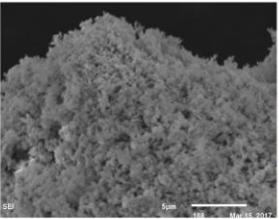
- 0.1M of a hexahydrate nickel chloride salt precursor (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 20 ml of butanol and 10% of citric acid
- Dry in oven 24hrs at 100°C to eliminate the residue
- Calcinate at 400°C and 500°C to obtain two samples of NiO for characterization

### ABSTRACT

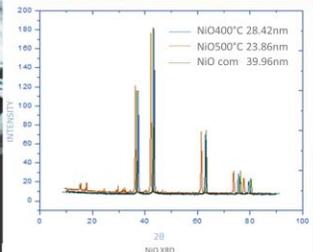
Nickel oxide nanomaterials have recently received intensive attention, due to its application as an electrode in electrochromic devices. In this work, synthesis was made to obtain a nickel oxide nanomaterial to be applied as an anodic material in an electrochromic window prototype. The synthesis was made by the Sol-gel method, starting with 0.1M of a hexahydrate nickel chloride salt precursor (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 20 ml of butanol were used as a solvent and 10% in weight of citric acid as tying was added. Two calcination temperatures were used, 400°C and 500°C for an hour. Physicochemical characterization was performed using XRD, SEM, EDS. The electrochemical analysis were made in two different media, Lithium ion and potassium hydroxide (KOH). The indexation results of the patterns obtained by XRD confirmed that the diffraction peaks correspond to the nickel oxide characteristic peaks. The crystal size was determined by the Scherrer formula obtaining 28.420 nm and 23.865 nm for 400°C and 500°C respectively. SEM micrographs revealed a uniform morphology with a homogenous distribution of the particle size. However, the EDS analysis showed that the 400°C sample did not eliminate the total residue. In the cyclic voltammetry analysis the oxidation and reduction reactions were proved, in which the process is reversible returning to its natural state. The electrochemical responses showed 6% superiority of the anodic current of the 500°C calcined material above the one in 400°C in the potassium hydroxide electrolyte (KOH) and a 10% in the lithium ion electrolyte. And a resistance answer of 22% in the 500°C sample above the one in 400°C.

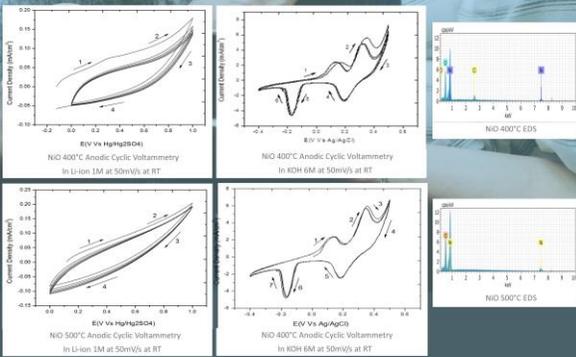


SEM NiO 400°C



SEM NiO 500°C





### RESULTS

### CONCLUSION

General superior properties were demonstrated in the sample calcined at 500°C. with 23.865 nm particle size, homogeneous microstructure, and superior electrochemical respond, therefore it's the most capable to be used in electrochromic windows.

Acknowledgments to

Conacyt projects Catedras 1125, 1071 and Laboratorio de Energía y Medio Ambiente of Instituto Tecnológico de Cancún and ECOSUR.

### REFERENCES

- Claes G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices, 2014
- Nancy Cliff, David Yale, Deanna Rodovsky, Jennifer Jankauskas, Electrochromic devices and polymer compositions, 2015
- Wen Guo, K.N. Hui, K.S. Hui, high conductivity nickel oxide thin films by a facile sol-gel method, 2013